



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

Micro-extração em fase sólida de Cu(II) e Cd(II) em
meio aquoso utilizando sílica organicamente
modificada para quantificação por espectrometria de
absorção atômica

Adriano da Silva Pereira

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de
Castro

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia, UNESP -
Campus de Ilha Solteira, para
obtenção do título de mestre em
Ciências dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da
Matéria Condensada.

Ilha Solteira - SP

Abril – 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

P436m Pereira, Adriano da Silva.
Micro-extração em fase sólida de Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso utilizando sílica organicamente modificada para quantificação por espectrometria de absorção atômica / Adriano da Silva Pereira. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009.
80 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2009

Orientador: Gustavo Rocha de Castro
Bibliografia: p. 75-80

1. Espectroscopia de absorção atômica. 2. Sílica gel. 3. Metais - Absorção e adsorção. 4. Metais – Toxicologia.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Micro-extração em fase sólida de Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso utilizando sílica organicamente modificada para quantificação por espectrometria de absorção atômica

AUTOR: ADRIANO DA SILVA PEREIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO


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


Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

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


Prof. Dr. JEAN RICHARD-DASNOY MARINHO

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


Prof. Dr. PEDRO DE MAGALHAES PADILHA

Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências de Botucatu

Data da realização: 17 de abril de 2009.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pela saúde e disposição para enfrentar todos os obstáculos encontrados. Em segundo minha família, meus pais Carlos Roberto e Celina, que além de serem o alicerce do que sou hoje, são pontos de apoio nos momentos difíceis.

Minha querida mãe, durante toda minha vida e principalmente nesses seis anos sempre dedicou o amor incondicional de mãe. Sempre que eu ia embora chorava escondido na minha despedida,..é mamãe eu sei disso. Com ela buscava palavras aconchegantes para continuar minha caminhada. Te amo minha mãe.

Meu 'grande' pai, pessoa que sempre me espelho para alcançar meus ideais, pois ali encontrava uma pessoa honesta e trabalhadora. Com ele buscava palavras que me davam forças para enfrentar meus desafios, erguer a cabeça e não desanimar na minha caminhada. Te amo muito, tenho um orgulho enorme de ser seu filho...MEU Pai.

Minha Irma, pessoa que quando precisava estava ali disposta a ouvir, tantos meus problemas como minhas alegrias, uma amizade cheia de amor e sinceridade. Te amo maninha linda..rs.

Minha namorada Denise, que me ajudou muito na reta final do trabalho sendo atenciosa e prestativa. Te amo morzão..rs.

Vocês são minha maior riqueza.

AMO VOCÊS!!!

Agradecimento

Ao meu orientador Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro, pela amizade e orientação. Pessoa que quando era preciso fazia com que eu apertasse o passo. Obrigado por ajudar e fazer parte de mais uma conquista na minha vida.

Aos amigos inseparáveis de mestrado, Acelino (Popó), Dani Manfro, Anderson Felix (pesadelo) e meu irmão de orientação, Guilherme (floreál). Obrigado pela ajuda e companheirismo em todos os momentos.

Aos professores e amigos do departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira, professores: Marcos; Washington e Lizete; Hermes; Darcy; Jean; Keizo; Claudio; e outros. Amigos: Gilberto e Poli; Anderson Maurity (night); João (unesp); Michael (Pirica); Bruno; Lucas; Aline; Guilherme (Bives); Peta; Cícero; Banarde; Cornim; Giovana; Ângelo; Larissa e Ju (filhinhas do prof. Marcos..rs); Bruno, Daniel (goiano), Layciane e Maria Clara (irmãos por parte de orientação..rs); Salmo; Fabrícia; Milena; e outros. Obrigado pelos bons papos, descontração e pela convivência.

Aos grandes amigos de faculdade, Raí; Eliane; Silvia e Lê; Dani; Adriano e Mirian; Ana Alice; Josi e Dilu; Liliane e Antulho; Bago; Breno, Delicado e Fabim (irmãos de balada); Pesão, Adalto, Alex, Gabriel, Rola, Cocão (irmãos de republica); e outros. Obrigado pelos grandes momentos que tivemos, vão ser sempre lembrados.

A CAPES, pela bolsa de estudo.

RESUMO

O presente trabalho consistiu na organofuncionalização da superfície da sílica gel com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina (Si-AMP), a qual foi utilizada para estudo de sorção e pré-concentração de Cd(II) e Cu(II) em meio aquoso. A reação de modificação da sílica gel foi realizada em duas etapas, a primeira constituiu na sililação com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano e a última tratou-se do ancoramento da molécula do ligante. O produto final obtido, Si-AMP, foi caracterizado por espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), ressonância magnética nuclear (RMN), medida da área superficial específica, análise elementar de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os espectros de FT-IR apresentaram bandas na região de 3347 cm^{-1} e 1541 cm^{-1} , as quais foram atribuídas a vibrações de grupamentos amina existentes na molécula do ligante. Os espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si obtidos nas regiões entre 0 e 50 ppm e -65,560 ppm respectivamente, confirmaram que o grupo orgânico encontra-se covalentemente ligado na superfície da matriz sílica. O ancoramento do ligante na matriz também resultou em modificações na área superficial do material, a qual teve uma redução de $331,70$ para $289,74\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A análise elementar indicou a presença de $0,245$ mmoles do ligante por grama de Si-AMP. O material funcionalizado foi aplicado em estudo de sorção pelo método de batelada, onde investigou-se o tempo de equilíbrio (fixado em 10 minutos), influência do pH (ajustado em 5) no processo de sorção e a determinação da capacidade máxima de sorção da Si-AMP. As isotermas de adsorção foram ajustadas à equação modificada de Langmuir e os valores de N_s (capacidade máxima de sorção) encontrados foram $0,447\text{ mmoles g}^{-1}$ para o Cu(II) e $0,193\text{ mmoles g}^{-1}$ para o Cd(II). Os experimentos de pré-concentração, utilizando uma mini-coluna empacotada com 5mg de Si-AMP, apresentaram um fator de pré-concentração de 20 vezes. A sorção-desorção dos íons metálicos permitiu a aplicação do método na pré-concentração e quantificação segura de traços dos íons metálicos em amostras de água naturais por (FAAS).

Palavras-chaves: Organofuncionalização, sílica gel, 4-amino-2-mercaptopirimidina, sorção e pré-concentração.

ABSTRACT

The present work refers to the organofunctionalization of the silica gel surface with the 4-amino-2-mercaptopyrimidine ligand (Si-AMP), which was used to sorption and preconcentration of Cd (II) and Cu (II) in aqueous medium. The modification reaction of silica gel was performed in two steps, the first one was the silylation with the silylant agent (chloropropyltrimethoxysilane) and the second was the attachment of the molecule ligand. The characterization of the product obtained, Si-AMP, was done by the Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT-IR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), measurement of specific surface area, nitrogen elemental analysis and Scanning Electron Microscopy (SEM). The bands obtained by FT-IR spectra at 3347 cm^{-1} and 1541 cm^{-1} were attributed to amino groups vibrations in the ligand molecule. The NMR spectra, obtained between 0 and 50 ppm and -65.560 ppm for ^{13}C and ^{29}Si respectively, confirmed that the organic group is covalently attached to the silica matrix surface. The anchoring of the ligand in the matrix also resulted in changes in the area of the material surface, which was reduced from 331.70 to $289.74\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The elemental analysis indicated the presence of 0.245 mmols of ligand per gram of Si-AMP. The functionalized material was applied to sorption experiments by the batch method, where it was investigated the equilibrium time (fixed at 10 minutes), pH influence (adjusted to 5) in the sorption process and the determination of maximum adsorption capacity of Si-AMP. The adsorption isotherms were adjusted to the modified Langmuir equation, and the N_s values (maximum sorption capacity) were found to be 0.447 mmol g^{-1} for Cu (II) and 0.193 mmol g^{-1} for Cd(II). The preconcentration experiments, using a mini-column packed with 5 mg of Si-AMP, showed a preconcentration enrichment factor of 20 times. Sorption-desorption of metal ions allowed its application in a pre-concentration procedure ensuring a safe quantification of trace metal ions in natural water samples by (FAAS).

Keywords: Organofunctionalization, silica gel, 4-amino-2-mercaptopyrimidine, sorption e preconcentration.

Lista de Figuras

Figura 1: a) Absorção acompanhada da Fluorescência atômica de ressonância. b) Absorção acompanhada de emissões através dos subníveis.....	17
Figura 2: Esquema da lâmpada de “Catodo Oco” ⁸	18
Figura 3: Sistema atomizador/queimador: nebulizador (A), câmara de nebulização (B) e (C) queimador ⁸	19
Figura 4: Espectrometria de Absorção Atômica de Chama ⁽⁸⁾	20
Figura 5: Estrutura da sílica gel, ligações siloxanos no seu interior e grupos silanóis na superfície.....	22
Figura 6: Disposições dos grupos silanóis na superfície da sílica ¹⁵	23
Figura 7: Esquema da reação de sililação ³	26
Figura 8: Fórmula estrutural de uma molécula do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina.....	28
Figura 9: Esquema do sistema utilizado para realizar a pré-concentração dos íons metálicos. (1) seringa: recipiente para conter a amostra; (2) recipiente contendo eluente: HCl; (3) bomba peristáltica; (4) sistema injetor comutador; (5) coluna empacotada com Si-AMP; (6) recipiente de coleta do eluato.....	38
Figura 10: Representação da coluna depois de empacotada com 5 mg de Si-AMP.	38
Figura 11: Reação da sílica gel com agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano.....	44
Figura 12: Ancoramento do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina na sílica clorada.....	45
Figura 13: Esquema do espectrômetro de FT-IR ³⁵	47
Figura 14: Espectro na região do infravermelho da sílica pura (SiP).	48
Figura 15: Espectro na região do infravermelho do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina (AMP), da sílica gel funcionalizada com o ligante (Si-AMP) e da sílica clorada (SiCl).	49
Figura 16: Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³ C no estado sólido sílica funcionalizada com o ligante.....	52
Figura 17: Espectro de ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si no estado sólido da sílica funcionalizada (Si-AMP).....	52
Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura da sílica gel pura.	56

Figura 19: Influência do tempo de contato dinâmico na sorção de Cd(II) e Cu(II) utilizando uma massa de 50 mg de Si-AMP.....	57
Figura 20: Influência do pH na sorção de Cd(II) e Cu(II) utilizando uma massa de 50 mg de Si-AMP.....	58
Figura 21: Isoterma de adsorção de Cd(II) e Cu(II) em meio aquoso utilizando uma massa de 50 mg de Si-AMP.....	60
Figura 22: Linearização das isotermas de sorção de Cd(II) e Cu(II) pela Si-AMP em meio aquoso, utilizando-se o modelo de Langmuir.	61
Figura 23. Relação do processo de adsorção com a vazão da amostra (-■-) e do eluente (-▲-).	64
Figura 24: Efeito da concentração do eluente na eluição das espécies metálicas adsorvidas na coluna (Si-AMP).....	66
Figura 25. Efeito do aumento do volume da solução percolada no fator de pré-concentração.....	67
Figura 26: Curva analítica obtida para o elemento cobre por espectrometria de absorção atômica utilizando o módulo chama, operando com nebulizador de alta sensibilidade. Coeficiente angular: 0,05095; coeficiente de correlação linear (r^2): 0,99971.	69

Lista de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros utilizados na determinação de Cu e Cd por espectrometria de absorção atômica em módulo chama.....	37
Tabela 2: Parâmetros utilizados na determinação de Cu e Cd por espectrometria de absorção atômica utilizando atomização eletrotérmica em forno de grafite.	43
Tabela 3: Absorções características da sílica gel pura e organofuncionalizada.....	50
Tabela 4: Medidas e variação de área superficial específica da sílica gel pura e funcionalizada.	53
Tabela 5: Valores de $N_{\text{máx.}}$, N_s , θ e R dos íons Cu e Cd.....	62
Tabela 6. Fator de pré-concentração obtido para os íons Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso.	68
Tabela 7: Absorbâncias referentes às medidas do branco, para determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de Cu(II).....	70
Tabela 8. Valores do desvio padrão (D.P.) calculado para o branco das soluções padrão dos íons metálicos, coeficientes angulares e dos limites de detecção e para cada metal.....	71
Tabela 9: Dados da pré-concentração do padrão certificado.....	71
Tabela 10: Dados da pré-concentração da amostra de água natural.....	72

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS E JUSTIFICATIVAS.....	12
1.2. PROBLEMAS AMBIENTAIS (METAIS)	13
1.2.1. Características gerais do Cádmio.....	13
1.2.2. Características gerais do Cobre	15
1.3. DETERMINAÇÕES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)	16
1.3.1. Conceitos básicos em Espectrometria Atômica	16
1.3.2. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS).....	17
1.3.3. Análises Quantitativas em FAAS.....	20
1.4. UTILIZAÇÃO DE SUPORTE SÓLIDO.....	21
1.5. SORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	24
1.6. FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA GEL.....	25
1.7. LIGANTE 4-AMINO-2-MERCAPTOPYRIMIDINA	27
2. OBJETIVOS	29
3. EXPERIMENTAL.....	30
3.1. MATERIAIS.....	30
3.1.1. Vidraria	30
3.1.2. Solventes.....	30
3.1.3. Reagentes	31
3.1.4. Soluções.....	31
3.1.5. Equipamentos	31
3.2. MÉTODOS.....	32
3.2.1. Reação da sílica gel com o agente sililante (3-cloropropiltrimetoxissilano).....	32
3.2.2. Organofuncionalização da sílica sililizada	34
3.2.3. Caracterização da (Si-AMP)	35
3.2.4. Experimentos do tempo de equilíbrio dinâmico na sorção dos íons metálicos	35
3.2.5. Experimentos considerando o pH na sorção dos íons metálicos	36

3.2.6. Experimentos da capacidade máxima de sorção da Si-AMP	36
3.2.7. Determinação de íons metálicos por FAAS	37
3.2.8. Experimento de pré-concentração	37
3.2.9. Vazão de percolação da amostra	39
3.2.10. Vazão do eluente	39
3.2.11. Concentração do eluente	40
3.2.12. Volume de amostra	40
3.2.13. Pré-concentração de Cd(II) e Cu(II)	41
3.2.14. Aplicação do sistema em amostra de água natural	41
3.2.15. Pré-concentração em amostra de água natural e material certificado.	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. SÍNTESE DA SÍLICA FUNCIONALIZADA	44
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL	45
4.2.1. Espectrometria na região do infravermelho (FT-IR)	45
4.2.2. Espectrometria de ressonância magnética nuclear de ¹³ C e ²⁹ Si	51
4.2.3. Área superficial específica (S _{BET})	53
4.2.4. Análise elementar de nitrogênio	54
4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura	55
4.3. EXPERIMENTOS DE SORÇÃO DE CU(II) E CD(II) PELA (SI-AMP)	56
4.3.1. EXPERIMENTOS DE TEMPO DE EQUILÍBRIO DINÂMICO NA SORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS	57
4.3.2. Experimentos da variação do pH na sorção dos íons metálicos	58
4.3.3. Experimentos da capacidade máxima de sorção da Si-AMP	59
4.4. EXPERIMENTOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM COLUNA	63
4.4.1. Concentração do eluente	65
4.4.2. Variação do sinal com o volume da amostra percolada	66
4.4.3. Pré-concentração de íons Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso	67
4.4.4. Pré-concentração do material certificado e amostra de água natural	68
5. CONCLUSÕES	73
6. REFERÊNCIAS	75

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações gerais e justificativas

A poluição dos compartimentos ambientais, principalmente em relação as águas naturais, tornou-se assunto de interesse público e da comunidade científica em geral, em virtude da presença de vários elementos tóxicos nelas veiculadas. Dentre esses elementos os metais, potencialmente tóxicos, por serem espécies não degradáveis e biocumulativas na cadeia alimentar, têm sido considerados um dos contaminantes mais estudados devido aos seus efeitos deletérios sobre várias espécies de seres vivos principalmente ao homem. De forma que, nos últimos anos, com a grande liberação desses contaminantes no ambiente, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas para implementação de métodos de monitoramento de espécie metálicas em águas naturais e residuárias ^{1,2}.

Atualmente existem vários suportes sólidos capazes de sorver íons metálicos, tais como celulose, aguapé, entre outros. Contudo, a sílica gel apresenta propriedades importantes, como uma alta estabilidade térmica, química e mecânica, além de apresentar os grupos silanóis cobrindo toda a sua superfície, que confere a essa matriz uma alta reatividade a ser explorada ^{3,4}.

Muitos trabalhos relatam a utilização da sílica na pré-concentração e extração de íons metálicos em meio aquoso e não aquoso. Neste contexto, o presente trabalho buscou organofuncionalizar o suporte sólido sílica com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina. A possibilidade de extração e pré-concentração dos íons da matriz original utilizando o material organofuncionalizado irá possibilitar a análise segura de traços de elementos no espectrômetro de absorção atômica por chama (FAAS), uma vez que a determinação direta desses metais em águas naturais apresenta dificuldades devido aos baixos níveis de concentração e efeito de matriz. O procedimento conciliará sensibilidade e baixo custo na quantificação dessas espécies em meio aquoso.

1.2. Problemas Ambientais (metais)

A contaminação de águas naturais por agentes biológicos e químicos tornou-se assunto de interesse público mundial, devido á grande exploração dos recursos naturais e da deposição de subprodutos provenientes do desordenado crescimento industrial ².

Dentre as várias substâncias e/ou espécies tóxicas encontradas em recursos hídricos, os metais, principalmente os potencialmente tóxicos, merecem maior atenção por serem biocumulativos. Os metais permanecem por um longo período no ambiente onde são incorporados na cadeia alimentar manifestando assim sua toxicidade ².

Muitos desses metais são elementos químicos essenciais à manutenção da vida, pois participam das sínteses de várias proteínas ligadas ao metabolismo humano. No entanto, o seu excesso ocasiona a disfunção de enzimas ligadas a esses processos, podendo ocasionar até morte. Essa ação tóxica deriva da forte afinidade dos cátions metálicos pelo enxofre do grupo sulfidril,– SH, também encontrado nas enzimas ².

A toxicidade dos metais, potencialmente tóxicos, depende consideravelmente da forma química do elemento, ou seja, de sua especiação. Por exemplo, elementos na forma metálica, iônica e fórmula covalente diferem sua toxicidade substancialmente. As formas mais devastadoras são as que causam doenças imediatas ou a morte, como aquelas que podem passar através das membranas protetoras sangue/celebro ou a que protege o feto em desenvolvimento ².

1.2.1. Características gerais do Cádmio

O cádmio é um elemento químico raro na crosta terrestre, sendo seu principal minério fonte a greenockita, rica em sulfeto de cádmio que ocorre associado ao sulfeto de zinco. O elemento está presente em baterias recarregáveis 'nicad', em

pigmentos para plásticos coloridos, entre outros. As principais áreas de contaminação e emissão ambiental ocorrem em locais adjacentes à fundição de chumbo, zinco e cobre. Sendo que sua liberação para o ambiente também ocorre, como outros metais potencialmente tóxicos, pela combustão do carvão e incineração de materiais residuais que contêm o elemento ².

O uso no campo agrícola de fertilizantes a base de fósforo, que contêm a espécie iônica Cd^{+2} , e a eliminação deste elemento através das indústrias pode levar à contaminação crônica dos solos e águas fluviais. A absorção desta espécie pelas plantas, através de águas contaminadas ou do solo contaminado, ocorre devido sua similaridade em tamanho e valência com o zinco ², sendo que tais plantas podem funcionar como um meio de contaminação para espécies animais.

Fumantes também estão expostos ao cádmio, eles podem ingerir aproximadamente o dobro deste elemento do que os não fumantes. As plantas do tabaco absorvem cádmio do solo e da água das quais são irrigadas, de modo que este elemento é liberado através da fumaça, quando ocorre a queima do cigarro.

O Cádmio apresenta toxicidade aguda, sendo que a dose letal é de aproximadamente de 1g. Em quantidades pequenas o cádmio é complexado e eliminado pelo organismo através da urina, se essa quantidade exceder a capacidade de complexação do organismo, o excesso pode ser armazenado no fígado e nos rins, aumentando a probabilidade de doenças renais.

Um dos casos mais conhecidos com envenenamento por cádmio ocorreu no Japão em 1947, na cidade de Toyama. Onde a população local utilizava as águas do rio Jintsu, contaminado cronicamente por cádmio proveniente de operações extrativistas, para irrigação das plantações de arroz. Centenas de pessoas contraíram uma doença degenerativa, onde os íons de $Ca(II)$ eram substituídos por $Cd(II)$ nos osso, conhecida popularmente como itai-itai ou ai-ai. Essa doença causava fortes dores nas articulações, pernas, costas, e dependendo o grau da evolução da doença osteoporose levando a fraturas dos ossos ².

1.2.2. Características gerais do Cobre

O cobre é um dos poucos metais que ocorrem na natureza em estado puro, é bastante usada na nossa sociedade desde a antiguidade. O elemento pode ser encontrado na natureza em diferentes formas de compostos minerais, tais como CuS , CuS_2 , CuFeS_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dentre outros. Esse elemento é freqüentemente utilizado na fabricação de tubulações de água, como componente de ligas metálicas, na indústria de equipamentos elétricos, devido a sua boa condutividade, e também em vários utensílios utilizados no cotidiano ⁴.

Tal elemento químico é essencial para diversas funções do organismo, como na mobilização do ferro para a síntese da hemoglobina, síntese dos hormônios da adrenalina e a formação dos tecidos conjuntivos. A ingestão média diária de cobre dos adultos é cerca de 1mg, sendo a dieta alimentar como ostras, fígado, chocolate, nozes, leguminosas secas, cereais, frutas secas, aves e mariscos a principal fonte.

A deficiência de cobre, embora não seja comum, está associada à anemia, redução de neutrófilos nos leucócitos e a anormalidades ósseas. A doença de Menkes é um caso raro e hereditário de deficiência de cobre no organismo, ligado ao cromossomo X. A mutação leva à produção de uma forma não funcional da principal proteína encarregada da absorção do cobre no intestino e sua distribuição para o organismo, tornando-o não disponível para as funções das enzimas dependentes de cobre ⁵.

O excesso de cobre pode causar vários distúrbios no organismo, tais como vômito, diarreia, hepatite, alterações comportamentais, entre outros ⁴. Um transtorno hereditário pouco comum, conhecido como doença de Wilson, faz com que o excesso de cobre não seja eliminado pelo organismo, sendo depositado no fígado, cérebro, rins e nos olhos ⁵.

A intoxicação aguda por este elemento ocorre freqüentemente após a ingestão de sulfato de cobre, comumente encontrado em corantes industriais, na conservação de alimentos, inseticidas, germicidas, na indústria para preservação de madeiras, tinturas de cabelo, etc ⁵.

1.3. Determinações por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

1.3.1. Conceitos básicos em Espectrometria Atômica

A espectrometria atômica surgiu em 1826, com testes simples de chama, com desenvolvimento da técnica em meados da década de 50, devido os cientistas Alan Walsh que propôs o primeiro protótipo de absorção atômica em chama, e Boris L'vov que propôs um tubo de grafite como atomizador no lugar da chama ⁶.

A técnica está relacionada com a estrutura eletrônica de cada elemento químico. O movimento dos elétrons entre os níveis energéticos requer absorção ou emissão de energia com intensidades bem definidas, ou seja, os fótons da radiação incidente devem ter a mesma energia da diferença do espaçamento entre níveis de energia. Lei estabelecida por Planck em 1900, que pode ser definida segundo a equação:

$$E_n - E_{n-1} = h \times v = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 1}$$

Onde, $(E_n - E_{n-1})$ é a diferença de energia entre um nível de maior energia potencial e um de menor energia potencial, h a constante de Planck, v a frequência da radiação, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda da radiação ⁶.

Assim, quando os átomos são excitados por meio de uma fonte que emita radiações com esses respectivos pacotes de energia ($E = h \times v$), seus elétrons irão absorver essa energia deslocando-se para níveis de maior energia, passando de um “estado fundamental” para o “estado excitado” ⁷.

Os elétrons no “estado excitado” são muito instáveis, e assim imediatamente voltam para o “estado fundamental”. Esse retorno é acompanhado pela emissão de fótons cuja energia está relacionada com dois processos diferentes de emissões. O primeiro é conhecido como fluorescência atômica de ressonância no qual a energia emitida é correspondente á diferença entre o nível excitado e o fundamental ($E_1 - E_0$). O outro tipo de emissão é equivalente a emissões parciais através dos subníveis de energia. A Figura 1 ilustra os processos de absorção e emissão de fótons ⁷.

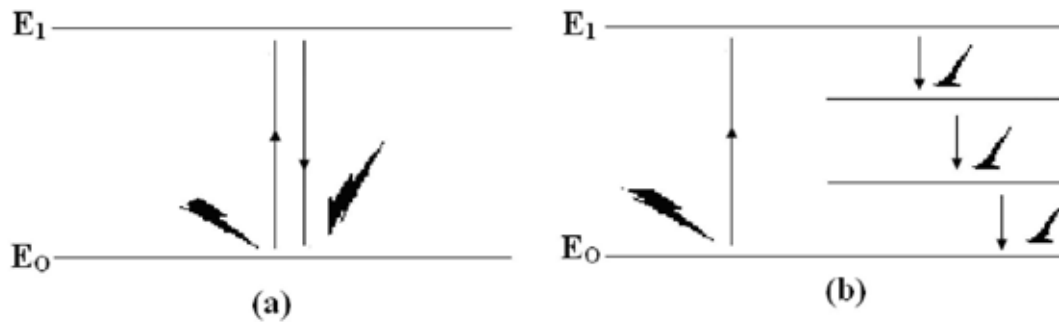


Figura 1: a) Absorção acompanhada da Fluorescência atômica de ressonância. b) Absorção acompanhada de emissões através dos subníveis.

A espectrometria baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Sabendo-se que todos os elementos possuem uma estrutura eletrônica única e que o comprimento de onda da radiação absorvida e emitida é uma propriedade individual de cada elemento, é possível com essa técnica quantificar e identificar íons metálicos em diversos tipos de amostras como solos, águas, alimentos e outros ⁷.

1.3.2. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS)

A técnica de espectrometria por absorção atômica de chama (FAAS) baseia-se na absorção da radiação pelas espécies atômicas neutras no “estado fundamental” em estado gasoso. Onde uma solução da amostra é transformada em aerossol e introduzida em uma chama apropriada. A quantidade de radiação absorvida da fonte de radiação, a custa de transições eletrônicas, é proporcional ao número de átomos que estão no “estado fundamental” presentes na chama, portanto fornecendo a concentração do elemento na amostra ^{7, 8}.

Um espectrômetro de absorção atômica de chama pode ser dividido em três componentes básicos:

a) Fonte de radiação: são encontradas as “lâmpadas de descarga de eletrodo” (EDL) e as “lâmpadas de cátodo oco” (HCL), sendo essas as mais utilizadas. Esse tipo de fonte contém um gás inerte no seu interior, geralmente

neônio ou argônio, e por apresentar um cátodo emissor feito do elemento que está sendo quantificado, a aplicação de um elevado potencial entre os eletrodos faz com que íons do gás inerte sejam acelerados, colidindo contra o cátodo. A colisão provoca a retirada de átomos do elemento, que por sua vez são excitados devido a colisões com os elétrons do gás de preenchimento. Quando estes átomos retornam ao estado fundamental fornecem a linha de emissão do comprimento de onda que o analito (metal) irá absorver ^{7, 8}. A Figura 2 ilustra uma lâmpada de 'cátodo oco' (HCL).

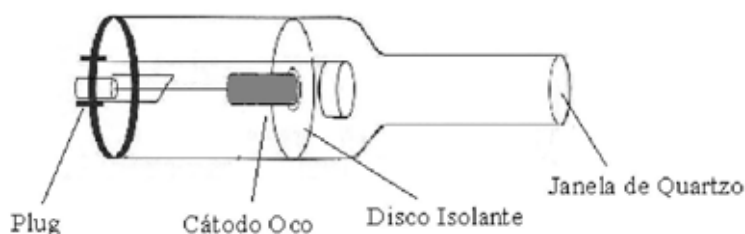


Figura 2: Esquema da lâmpada de "Cátodo Oco" ⁸.

b) Sistema atomizador/queimador: o propósito do sistema atomizador/queimador é converter a solução teste em átomos gasosos no caminho da radiação. Para isso ocorrem três etapas principais. A primeira etapa é a conversão da solução teste em névoa ou aerossol pelo nebulizador (A). Posteriormente a câmara de nebulização (B), onde as gotas maiores da névoa são eliminadas através de obstáculos chamados de "flow spoiler" e no qual ocorre a mistura do gás combustível e do gás de arraste (oxidante) com a névoa. E por último o queimador (C), onde ocorrerão os processos de evaporação do solvente e dissociação da molécula em seus átomos. A eficiência dessas três etapas garante a presença de um maior número de átomos no caminho da radiação, garantindo assim uma melhor quantificação da espécie metálica ^{7, 8}. A Figura 3 ilustra os três componentes do sistema atomizador/queimador.

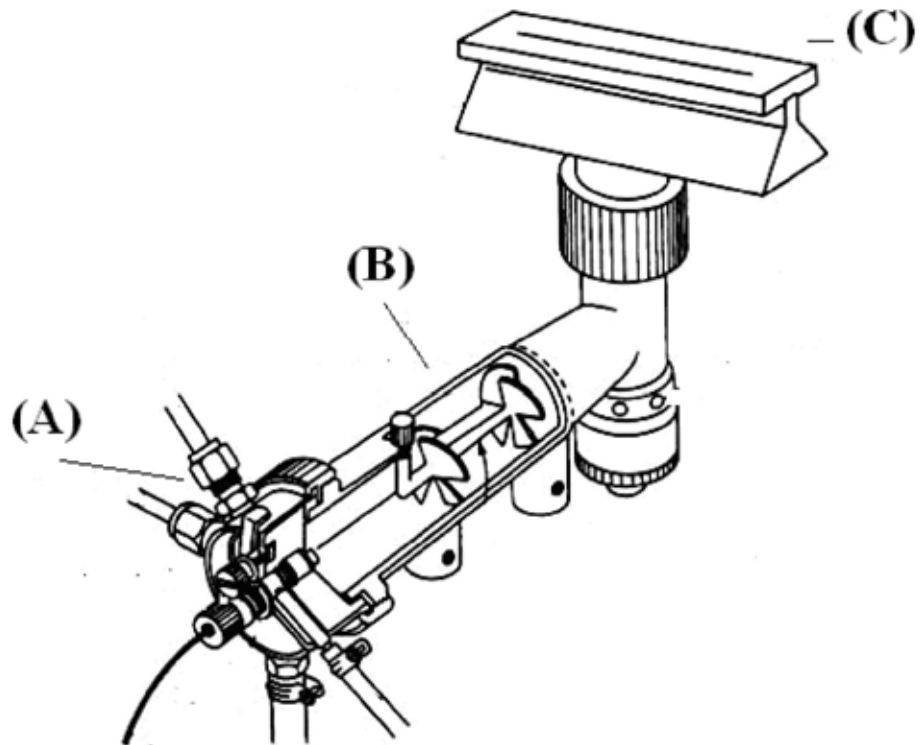


Figura 3: Sistema atomizador/queimador: nebulizador (A), câmara de nebulização (B) e (C) queimador⁸.

c) Sistema óptico: relacionada à parte óptica do sistema, inclui aqui um monocromador, responsável por isolar o comprimento de onda de interesse e dispositivos que transformarão o sinal recebido em sinal elétrico, posteriormente convertendo-os em dados de leituras^{7, 8}.

Pode-se visualizar as relações gerais desta técnica com auxílio da Figura 4.

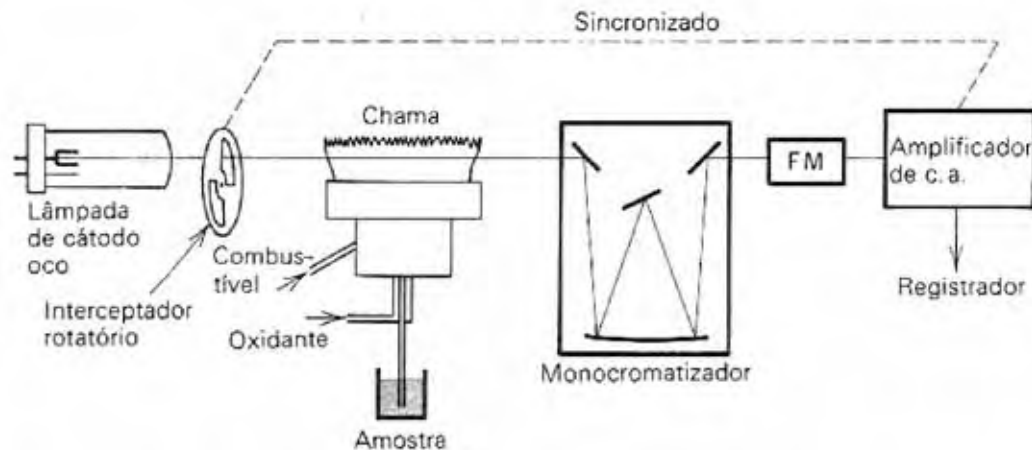


Figura 4: Espectrometria de Absorção Atômica de Chama⁽⁸⁾.

1.3.3. Análises Quantitativas em FAAS

O uso de fontes especiais de radiação (HCL) em comprimentos de onda selecionados permite a quantificação individual de elemento na presença de outros (seletividade). A quantidade de interesse nas determinações é a quantidade de radiação que é absorvida durante a passagem da radiação proveniente da fonte pelo interior da nuvem de átomos.

Quando o número de átomos no caminho do feixe da radiação aumenta, a quantidade de radiação absorvida aumenta proporcionalmente. A diferença entre a quantidade da radiação emitida pela fonte (I_0) e a quantidade da radiação que passou pelo interior da nuvem de átomos e foi absorvida no processo de excitação (I) corresponde à concentração de átomos do analito na amostra^{7,8}.

Entre os vários termos que podem relacionar (I_0) e I a "Absorbância", $A = \log(I_0/I) = KLN_0$, onde K é uma constante relacionada com o coeficiente de absorção, L comprimento da trajetória da radiação através da chama e N_0 a concentração dos átomos na chama, é o termo mais utilizado. Para uma certa taxa de concentração, o aumento da absorbância é diretamente proporcional ao aumento da concentração dos átomos, com esse comportamento linear entre concentração e absorbância é

possível a construção das “curvas de calibração”, com o uso de soluções com concentrações conhecidas (padrão) sendo possível determinar a concentração dos analitos nas amostras por interpolação, ou por extrapolação dos valores obtidos nestas curvas ⁷.

1.4. Utilização de suporte sólido sólidos

O uso de alguns suportes sólidos na sorção de íons metálicos tem se mostrado um método alternativo e viável economicamente no tratamento e eliminação de metais em recursos hídricos ⁹.

Um exemplo disso é a produção de carbono ativado através de matérias primas que apresentam carbonos em sua constituição, por exemplo “casca de amendoim”. Tais materiais após serem submetidos a tratamentos térmicos mostram-se eficientes na sorção de alguns íons metálicos, indicando que a capacidade de sorção esta relacionada com grupos funcionais, tais como aldeídos, cetonas, fenóis dentre outros, encontrados em suas estruturas e/ou também ao diâmetro dos poros ¹⁰.

Macrófitas, plantas aquáticas herbáceas, apresentam grande capacidade de remoção de substâncias dissolvidas na água. A espécie *Eichornia crassipes*, conhecida popularmente como “aguapé”, é uma das mais empregadas em estudos de biossorção de íons metálicos. Sua capacidade em sorver íons metálicos está associada à porosidade e as ligações dos íons às cargas negativas das paredes celulares do sistema radicular ¹¹. Outro material que destaca-se por sua capacidade de sorção são as argilas. Este material apresenta uma grande área superficial, característica que favorece a sorção, e uma capacidade de troca iônica dos seus respectivos cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, por outros cátions contidos em solução ^{12, 13}.

Os biopolímeros também apresentam grande destaque como materiais adsorventes de cátions indesejáveis existentes no ambiente. Tais materiais após sofrerem imobilizações de cadeias, contendo centros básicos, se tornam excelentes

adsorventes. Dentro desse grupo, a celulose e a quitina destacam-se por serem abundantes na natureza, podendo ser encontradas respectivamente em vegetais e pequenos animais, tais como crustáceos, moluscos, insetos e outros organismos⁹. A quitina após sofrer desacetilação formando a 'quitosana', que por apresentar o grupo amino livre torna-se muito mais atrativa reacionalmente, podendo reagir com várias moléculas orgânicas a fim de obter uma estrutura com propriedade adsorvente de metais⁹. A presença de três grupos hidroxila por unidade de carboidratos, na celulose atuam como centros reativos, sendo sensíveis a modificações químicas que aumentam sua capacidade de sorção de íons metálicos¹⁴.

Dentre esses e vários outros suportes utilizados como sorventes de íons metálicos, a sílica gel merece especial atenção por ser uma matriz que apresenta alta estabilidade térmica, química e mecânica. A sílica gel é um polímero inorgânico e amorfo, produto da condensação do ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$), que apresenta em sua constituição grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e grupos silanóis (Si-OH) cobrindo toda a sua superfície³, como ilustra a Figura 5.

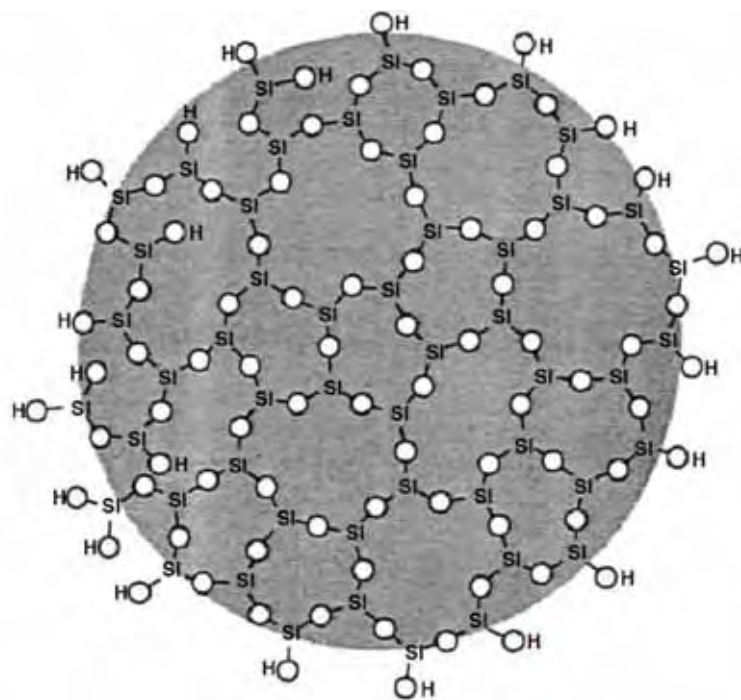


Figura 5: Estrutura da sílica gel, ligações siloxanos no seu interior e grupos silanóis na superfície¹⁵.

Atualmente o modo mais convencional de obtenção da sílica é a adição de ácido sulfúrico ou clorídrico a uma solução de silicato, formando as moléculas

monoméricas de ácido silícico, $(\text{Si}(\text{OH})_4)$, que se polimerizam por condensação, conforme esquematizado a seguir ¹⁶:



A presença dos grupos hidroxil residuais do processo de condensação do ácido silícico, faz com o material apresente elevada constante dielétrica. Do ponto de vista reacional, são os grupos silanóis os responsáveis pela reatividade da superfície da sílica. Os grupos silanóis podem ser encontrados na superfície da sílica em três diferentes tipos, como ilustra a Figura 6.

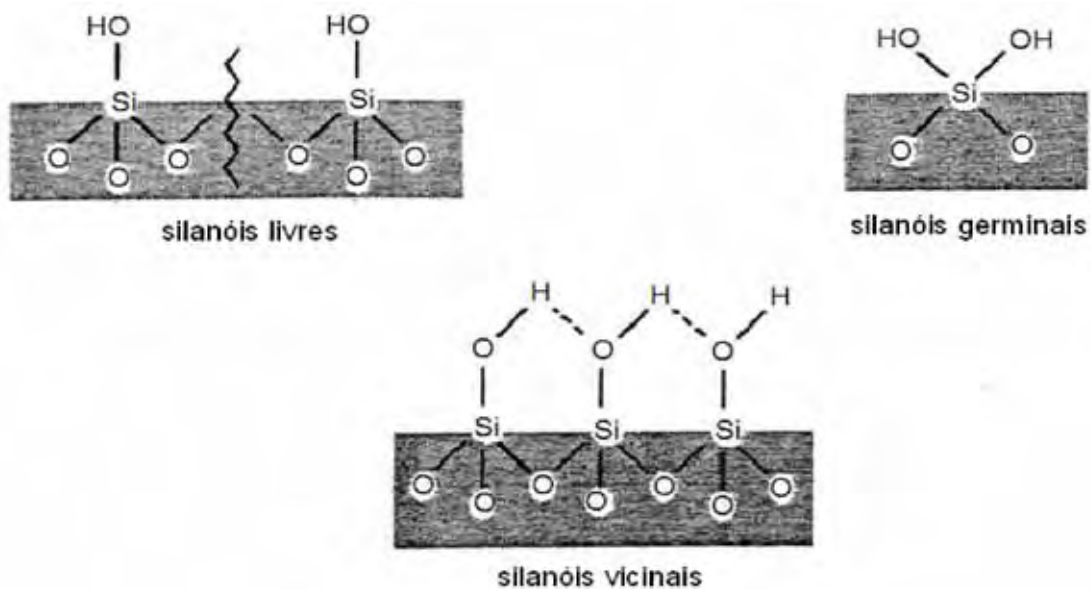


Figura 6: Disposições dos grupos silanóis na superfície da sílica ¹⁵.

Os silanóis livres ou isolados consistem em apenas um grupo hidroxil ligado a um átomo de silício da superfície. Grupos silanóis germinais, aqueles formados por dois grupos hidroxil ligados ao mesmo átomo de silício da superfície. Grupos silanóis vicinais, que são formados por um grupo hidroxil ligado a um átomo de silício, perto o bastante para formar ligações de hidrogênio. Os grupos silanóis associados à insolubilidade e o não inchamento da matriz sílica em meios orgânicos confere ao material a possibilidade de imobilização de moléculas quelantes ^{17, 18}.

A sílica funcionalizada pode sofrer alterações químicas que resultam em matrizes com alta capacidade de sorção, devido aos átomos do ligante que coordenam-se aos íons metálicos ¹⁹.

1.5. Sorção de íons metálicos

O enriquecimento de uma substância na superfície de um sólido é denominada de sorção ²⁰. As interações entre o substrato e o adsorbato dependem fortemente de fatores tais como:

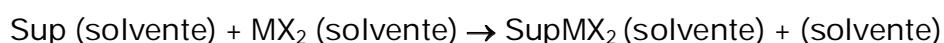
- Efeitos atrativos que atuam entre as moléculas do adsorbato e a superfície do substrato. Na qual existem dois tipos de efeitos atrativos: os físicos e os químicos. Atrações físicas, ou fisissorção, são interações nas quais não ocorrem formações de ligações químicas neste processo, a sorção ocorre devido a forças de menores intensidades entre o adsorbato e o substrato, tipo forças de Van der Waals. Contudo, nas atrações químicas, ou quimissorção, as interações entre o adsorbato e o substrato ocorrem através das formações de ligações químicas fortes (iônicas ou covalentes) e também através da troca iônica na qual ocorre a troca de íons entre a superfície do substrato e a solução que contém os adsorbatos ^{20, 3}.

- Interações entre adsorbatos e solventes e também entre substratos e solventes. A sorção em solução está intimamente relacionada com as constantes dielétricas dos solventes. Solventes com menores constantes dielétricas solvatam menos o íon metálico e interagem mais fracamente com a superfície do substrato, proporcionando uma melhor sorção ²¹. Como exemplo o etanol, por ter menor constante dielétrica que a água, solvata menos o íon metálico e interage menos com os sítios de ligação do substrato, permitindo que haja uma maior interação do adsorbato (íon metálico) com a superfície do substrato ²². Como também há uma melhor sorção em meio acetônico do que em meio etanólico, devido a acetona ter menor constante dielétrica em relação ao etanol ²³. Assim em relação a esses três solventes, há maior sorção do íon metálico em solução acetônica do que em solução etanólica ou aquosa ²¹.

Entretanto, diversos estudos mostram que existem outros fatores que também influenciam na sorção de íons metálicos em solução. Dentre os quais estão: o tempo de contato dinâmico entre o adsorbato e o substrato, o pH do meio, o tipo e a concentração dos íons (adsorbatos) a serem sorvidos e o número de sítios de coordenação disponíveis no substrato, que também influenciam neste tipo de processo^{18, 19}.

1.6. Funcionalização da Sílica gel

Diversos estudos são realizados em cima das modificações químicas de polímeros (naturais ou não), a fim de se obterem centros quimicamente ativos que propiciem uma melhor eficiência na adsorção de cátions metálicos⁹. A reação do cátion metálico, na forma MX_2 com os polímeros modificados em suspensão, Sup, em um determinado solvente, pode ser escrita³:



Um complexo metálico é a união de um íon metálico central ligado a um grupo de moléculas ou íons, como exemplos, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+1}$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-1}$. Os ligantes devem apresentar no mínimo um par de elétrons de valência não-compartilhados, comportando-se como base de Lewis, e os íons metálicos devem apresentar a capacidade de receber esses pares de elétrons, comportam-se como ácidos de Lewis²⁴.

Os ligantes podem ser monodentados ou polidentados. Os monodentados possuem apenas um átomo doador o qual ocupa apenas um sítio de ligação na esfera de coordenação. Já os polidentados possuem dois ou mais átomos doadores podendo com os íons metálicos coordenar-se simultaneamente a dois ou mais sítios de coordenação. Tais compostos são conhecidos como agentes quelantes²⁴.

Com o desenvolvimento de vários agentes alcoxissilanos com diferentes grupos orgânicos, disponibilizando vários centros básicos de Lewis, como oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo, etc., é possível efetuar modificações químicas na superfície da sílica gel que acentuem sua habilidade como material adsorvente de íons metálicos^{25, 3}.

A organofuncionalização da sílica gel consiste em uma ligação química entre um agente alcoxissilano, estrutura que possui um átomo de silício, e a superfície da sílica gel, tal reação é denominada sililação. Essa reação é possível devido à presença dos grupos silanóis que se comportam como ácidos de Bronsted, fato associado à diferença de eletronegatividade do grupo (OH), fazendo com que os mesmos sejam bastante reativos³.

Antes de qualquer reação com a superfície da sílica é desejável retirar-se as moléculas de água fisissorvidas nos grupos silanóis através de um tratamento térmico a vácuo em uma temperatura entre 100 a 200 C°, esse processo é conhecido como ativação da superfície^{9, 26}. A Figura 7 apresenta uma reação de um agente sililante genérico, $(RO)_3Si(CH_2)_3-X$, com a sílica-gel. Sendo R um radical alquila e X um grupo substituínte do tipo Cl, SH, NH₂, NCO, NH(CH₂)₂NH₂, etc³.

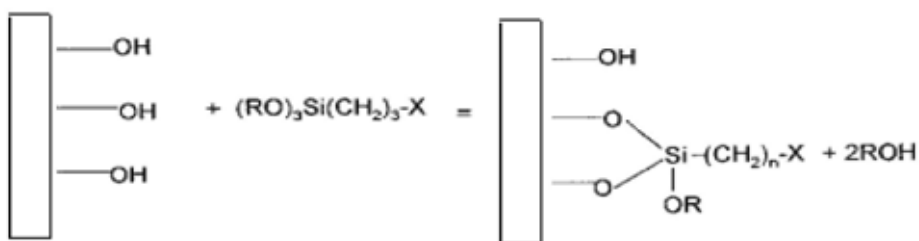


Figura 7: Esquema da reação de sililação³.

A fim de se obter a molécula desejada para sorção de íons, a partir da organofuncionalização são empregados na literatura agentes sililantes como 3-aminopropiltrióxissilano e 3-cloropropiltrimetoxissilano. Esses agentes sililantes propiciam extensão e flexibilidade da cadeia orgânica e uma possível reação com os ligantes que apresentam centros básicos. Quando, primeiramente, é realizada a

ligação química da sílica com o agente sililante e em seguida realizada a funcionalização com o ligante, essa seqüência de reações é conhecida como “rota heterogênea”. Quando primeiramente ocorre a reação entre o agente sililante e o ligante e na seqüência o ancoramento na sílica, a reação é conhecida como “rota homogênea”²⁷.

1.7. Ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina

O ligante apresenta em sua estrutura, um anel de seis membros, dois átomos de nitrogênio e ligados ao anel os grupamentos tiol e amina, como pode ser observado na Figura 8.

Na estrutura os átomos de nitrogênio e enxofre apresentam respectivamente um e dois pares de elétrons livres, se comportando como base de Lewis (doadores de pares de elétrons), sendo possíveis ligações de coordenação com íons metálicos, que se comportam como ácidos de Lewis (receptores de pares de elétrons)²⁸.

O ligante pode apresentar uma possível seleção no processo de sorção dos íons metálicos, devido à classificação de Pearson. Segundo Pearson, as bases e ácidos de Lewis podem ser classificados em ácidos/base duros, moles e intermediário conforme as características físico-químicas dos elementos envolvidos, como eletronegatividade, facilidade de polarização das nuvens eletrônicas, etc.

Bases duras apresentam uma alta eletronegatividade e nuvem eletrônicas não polarizáveis, tendo uma afinidade na formação de complexos com ácidos duros, que também possuem uma alta eletronegatividade e nuvens eletrônicas pouco polarizáveis. Enquanto que tanto as bases e ácidos moles têm uma eletronegatividade baixa e nuvens eletrônicas facilmente polarizáveis, formando complexos com alta estabilidade. Já a relação ácido/base intermediária são características de elementos que podem apresentar características tanto de ácidos/bases moles e duros²⁹.

Assim o nitrogênio se comporta como base intermediária de Pearson, tendo afinidade por ácidos como Ni(II), Cu(II), Pb(II) e outros, enquanto o enxofre como base mole de Pearson, tendo afinidades por ácidos moles como Hg(II), Cd(II), etc.

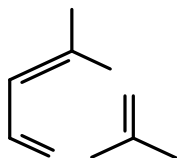


Figura 8: Fórmula estrutural de uma molécula do ligante 4-amino-2-mercaptopyrimidina.

2. OBJETIVOS

Considerando as diversas aplicações das sílicas e as possibilidades de serem modificadas quimicamente e aplicadas na pré-concentração de íons metálicos em meio aquoso e não aquoso, os objetivos desse trabalho são:

- Ancorar o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina na superfície da sílica gel;
- Caracterizar o material sintetizado e realizar experimentos de adsorção, onde serão investigados o tempo de equilíbrio dinâmico, a influência do pH e a capacidade máxima de adsorção;
- Aplicar o material organofuncionalizado na pré-concentração de Cd(II) e Cu(II) em amostras de água natural para posterior quantificação por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS);

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. Vidraria

Além de todos os tipos de vidraria que se usa em um de laboratório de Química Analítica, como pipeta, becker, erlenmeyer, balões volumétricos etc, foram utilizados vidrarias específicas para a funcionalização da sílica gel.

3.1.2. Solventes

- Etanol p.a. (Synth);
- Acetona p.a. (Synth);
- N,N-dimetilformamida p.a. (Aldrich);
- Ácido Nítrico destilado (sub-ebulição) p.a. (Synth);
- Ácido Clorídrico destilado (sub-ebulição) p.a. (Synth);
- Água purificada (osmose reversa);

3.1.3. Reagentes

- Sílica gel 60 p.a (MERCK), com tamanho das partículas entre 38 a 45 μm ;
- 3-cloropropiltrimetoxissilano p.a.(Aldrich);
- 4-amino-2-mercaptopirimidina p.a. (Aldrich);
- Sais de metais (MERCK) CuCl_2 e $\text{Cd}(\text{NO})_2$;

3.1.4. Soluções

Soluções estoques de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos íons $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Cd}(\text{II})$ foram preparadas dissolvendo quantidades conhecidas dos sais $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em água, a partir das quais foram preparadas soluções de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons metálicos para estudo de pré-concentração. Solução de 1 mol L^{-1} de ácido nítrico foi preparada para acidificar as soluções dos íons metálicos para estudo de sorção em função da variação do pH. Soluções ácidas de HCl com concentração de 2 mol L^{-1} também foram preparadas para eluição dos íons metálicos na coluna empacotada. Soluções padrão dos íons metálicos foram preparadas para utilização no espectrômetro de absorção atômica em meio ácido (3% de ácido nítrico) por diluição de solução tritisol MERCK(1000 mg L^{-1}).

3.1.5. Equipamentos

- Espectrômetro de Absorção Atômica “PERKIN ELMER” modelo Analyst- 700.

- Espectrômetro no Infravermelho "NICOLET" NEXUS 670 FT-IR.
- Analisador elementar Thermo Finigan Flash, modelo EA 1112.
- Medidor de Área Superficial "MICROMERITICS", modelo ASAP – 2010.
- Microscópio eletrônico de varredura, Digital Scanning, DSM 960.
- Espectrômetro INOVA 300- "multi64".
- Bomba peristáltica.
- Sistema purificador de água (Direct-Q Millipore).
- Outros equipamentos como pHmetro, bomba de vácuo, balança analítica, agitador magnético e peneiras, foram utilizados durante os experimentos.

3.2. Métodos

3.2.1. Reação da sílica gel com o agente sililante (3-cloropropiltrimetoxisilano)

A sílica gel 60 foi fracionada com o auxílio de uma peneira e separou-se 18 gramas com diâmetro entre 38 a 45 μm . Toda a sílica selecionada foi mantida em agitação durante 8 horas em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl a temperatura ambiente (25 °C). Em seguida a sílica foi filtrada e lavada com água desionizada.

Antes da reação de funcionalização a sílica gel foi ativada através de aquecimento em estufa a vácuo na temperatura de 150 °C por 24 horas para eliminar as moléculas de água fisissorvidas nos grupamentos silanóis^{9, 26}.

Uma massa de 18 gramas de sílica gel previamente ativada foi suspensa em 70 mL de N,N-Dimetilformamida (DMF), juntamente com 18 mL de 3-cloropropiltrimetoxisilano. A mistura foi agitada mecanicamente sob refluxo em banho de glicerina durante 72 horas, sob temperatura de aproximadamente 150°C em atmosfera de nitrogênio. Nesta reação foi obtido como produto a sílica gel

sililizada, a qual em seguida foi filtrada e lavada exaustivamente com etanol e acetona, a fim de retirar todo agente sililante que não reagiu com a superfície da sílica, e seca sobre papel de filtro em estufa.

- Cálculo da quantidade de agente sililante:

Sabendo que em uma área de 1 nm^2 de sílica existem 5 sítios ativos $(\text{OH})^3$ e que a sílica gel depois de peneirada, apresentou área superficial específica calculada pelo método B.E.T. $331,70 \text{ m}^2/\text{g}$, logo:

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

$$X \leftrightarrow 331,70 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$X = 1,65 \cdot 10^{21} \text{ grupos OH por grama de sílica.}$$

Uma molécula de agente sililante, 3-cloropropiltrimetoxisilano, pode reagir com um, dois e três grupos OH, formando ligações estáveis, Si-O-Si. Nos cálculos foi levado em consideração que a reação entre o agente sililante e os grupos silanóis da sílica ocorra na proporção 1:1, sendo necessário então $1,65 \cdot 10^{21}$ moléculas do agente sililante, correspondendo aproximadamente a $3 \cdot 10^{-3}$ moles por grama da sílica.

Portanto, para 18g de sílica foram necessários 0,054 moles de agente sililante. Como a massa molecular do agente sililante é $198,72 \text{ g/mol}$ e sua densidade $1,081 \text{ g/cm}^3$, desta maneira:

- $n = \frac{m}{\text{PM}} \rightarrow m = n \times \text{PM} \rightarrow m = 0,054 \text{ mol} \times 198,72 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 10,73 \text{ g}$

- $d = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{d} \rightarrow V = \frac{10,73 \text{ g}}{1,081 \text{ g/mL}} = 9,92 \text{ mL}$

Na tentativa de aumentar a eficiência da reação foram adicionados 18 mL de agente sililante (3-cloropropiltrimetoxisilano), um excesso de aproximadamente o dobro do volume calculado.

3.2.2. Organofuncionalização da sílica sililizada

Na primeira etapa da reação a sílica gel previamente ativada reagiu com o agente sililante (3-cloropropiltrimetoxisilano) obtendo-se a sílica gel sililizada. Após o término dessa reação, houve o tratamento com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina. A sílica gel sililizada juntamente com o ligante foi suspensa em 70 mL de DMF. A mistura foi mantida sob agitação mecânica e refluxo durante 72 horas a uma temperatura de aproximadamente 150°C. O produto final obtido foi filtrado e lavado com etanol, acetona e seco em estufa sobre filtro de papel, sendo transferido após a secagem para um recipiente adequado e armazenado no dessecador.

- Cálculo da quantidade de ligante:

Na segunda etapa da reação, a sílica gel sililizada reagiu com 0,054 moles do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina. Como a molécula do ligante tem uma massa molecular de 127,17 g/mol, assim:

- $$n = \frac{m}{M} \rightarrow m = n \times M \rightarrow m = 0,054 \text{ mol} \times 127,17 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6,86 \text{ g}$$

Portanto, uma massa de 6,86g do ligante (4-amino-2-mercaptopirimidina) foi utilizada na funcionalização da sílica sililizada.

3.2.3. Caracterização da (Si-AMP)

A sílica modificada (Si-AMP) foi caracterizada por espectrometria na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear, medida da área superficial específica e análise elementar de nitrogênio para determinação da quantidade de ligante ancorado na sílica.

3.2.4. Experimentos do tempo de equilíbrio dinâmico na sorção dos íons metálicos

Utilizando o método em batelada³⁰ foram realizados estudos de sorção dos íons metálicos. Para isso, pesou-se uma massa de 50 mg de Si-AMP, utilizando uma balança analítica, a qual foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL, logo após foram adicionados 20 mL da solução $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos íons metálicos e 30 mL de água desionizada, utilizando pipetador automático. A mistura foi mantida em agitação sob temperatura de 25 °C com o auxílio de agitadores magnéticos.

Após atingir o tempo de agitação pré-determinado a mistura foi filtrada em membranas de filtração (0,45 µm) utilizando bomba de vácuo, e o sobrenadante armazenado para posterior quantificação dos cátions metálicos por espectrometria de absorção atômica. Esses procedimentos foram realizados para os dois íons metálicos estudados considerando os tempos de 1, 3, 5, 10, 20, 30 e 40 minutos.

3.2.5. Experimentos considerando o pH na sorção dos íons metálicos

Para verificar a influência do pH na sorção dos íons metálicos pela Si-AMP foi adicionado, em um erlenmeyer de 250 mL, 20 mL da solução $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos íons metálicos e o volume necessário da solução de ácido nítrico (1 mol L^{-1}) para obter o pH desejado e água desionizada para completar o volume de 50 mL. Em seguida foram adicionados 50 mg de Si-AMP, e a mistura foi mantida sob agitação durante 20 minutos sob temperatura de 25°C sendo filtrada após esse tempo. Esses procedimentos foram realizados para os dois íons metálicos estudados, ajustando o pH a 1, 2, 3, 4 e 5.

3.2.6. Experimentos da capacidade máxima de sorção da Si-AMP

Os experimentos para a determinação da capacidade máxima de sorção dos íons metálicos pela Si-AMP também foram feitos de maneira similar ao descrito no item 3.2.4. As alíquotas das soluções de concentração $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos íons metálicos que foram adicionadas aos erlenmeyer variaram de 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 mL, sendo completado o volume a 50 mL com água desionizada. Todas as soluções permaneceram sob agitação por 20 minutos.

3.2.7. Determinação de íons metálicos por FAAS

A determinação dos cátions metálicos, presente na solução sobrenadante, foi realizada por espectrometria de absorção atômica utilizando o método de chama (FAAS). As curvas de calibração foram preparadas em meio ácido (3% de ácido nítrico) por diluição de solução tritisol MERCK(1000 mg L⁻¹) nas seguintes concentrações 1, 3, 5, 7 mg⁻¹L para o Cu e 1, 2, 3, e 4 mg⁻¹L para o Cd. As condições utilizadas na determinação dos elementos foram as mesmas descritas no manual do fabricante e encontram-se listadas na Tabela 1³¹.

Tabela 1. Parâmetros utilizados na determinação de Cu e Cd por espectrometria de absorção atômica em módulo chama.

Fonte	Cobre	Cádmio
Corrente da lâmpada	15 mA (HCL)	420 mA (EDL)
Estequiometria da chama	Oxidante	Oxidante
	Ar-Acet	Ar-Acet.
Resolução espectral	0,7 nm	0,7 nm
Comprimento de onda	324,8 nm	228,8 nm
Fluxo de gás combinado	2,00 L min ⁻¹	2,00 Lmin ⁻¹
Unidade de concentração	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹

3.2.8. Experimento de pré-concentração

Os parâmetros envolvendo o sistema de pré-concentração foram otimizados utilizando o método univariado, no qual todos os parâmetros investigados foram fixados, menos um deles. O parâmetro não fixado foi variado até que a melhor

resposta fosse encontrada, assim o procedimento foi repetido para a otimização dos outros parâmetros.

O sistema de pré-concentração dos íons metálicos em solução aquosa foi realizada utilizando uma bomba peristáltica. O esquema do aparato experimental utilizado encontra-se ilustrado na Figura 9.

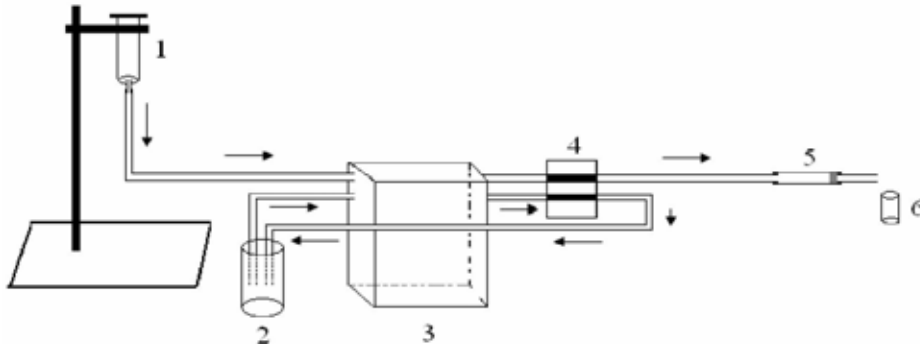


Figura 9: Esquema do sistema utilizado para realizar a pré-concentração dos íons metálicos. (1) seringa: recipiente para conter a amostra; (2) recipiente contendo eluente: HCl; (3) bomba peristáltica; (4) sistema injetor comutador; (5) coluna empacotada com Si-AMP; (6) recipiente de coleta do eluato.

Em um béquer de 50 mL foi colocado 5,0 mg de Si-AMP juntamente com 25 mL de água desionizada e a mistura resultante foi agitada e transferida para a seringa acoplada ao sistema de pré-concentração. Após o acionamento da bomba peristáltica (3) a mistura foi percolada no sistema e teve início o empacotamento da coluna (5). Na outra extremidade do tubo tygon ($\varnothing = 1,14$ mm) colocou-se um segmento de 2 cm de um outro tubo ($\varnothing = 2,86$ mm), conforme ilustrado na Figura 10, assim foi possível garantir que o algodão não fosse arrastado pelo fluxo e que a sílica modificada ficasse retida.



Figura 10: Representação da coluna depois de empacotada com 5 mg de Si-AMP.

A otimização do sistema foi realizada percolando-se 20 mL de uma solução 0,05 mg L⁻¹ de cobre. Depois de percolada a solução padrão de cobre o sistema foi

lavado com 10 mL de água desionizada para garantir a remoção de íons não ligados efetivamente na Si-AMP e para eluição dos íons foi utilizado 1,0 mL de solução 2 mol L⁻¹ de HCl. Este procedimento foi aplicado em todos os experimentos de otimização e posteriormente os parâmetros adotados foram utilizados na pré-concentração dos íons Cd(II).

3.2.9. Vazão de percolação da amostra

Neste experimento três alíquotas de 20 mL de solução 0,05 mg L⁻¹ de cobre foram percoladas nas seguintes vazões: 0,5; 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0 mL min⁻¹. Após a percolação o sistema foi lavado, como mencionado no item 3.2.8, e os íons foram eluídos com 1,0 mL de solução de HCl 2,0 mol L⁻¹ percolado a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. Percolou-se 10 mL de água desionizada após cada eluição para remover o excesso de ácido na coluna e tornar possível a repetição do ciclo. Os eluatos recolhidos foram estocados em frascos de polietileno até a realização da leitura.

3.2.10. Vazão do eluente

Alíquotas de 20 mL da solução de cobre foram percoladas e variou-se a vazão de percolação do eluente: 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0 mL min⁻¹. Como as vazões são diferentes, os eluatos também foram coletados em tempos diferentes, assim os tempos de coleta dos eluatos foram: 56, 25, 18, 13 e 10 segundos. Após cada percolação da solução contendo os metais o sistema foi lavado com água e após a eluição o excesso de ácido foi removido, como descrito nos itens 3.2.8 e 3.2.9.

3.2.11. Concentração do eluente

Muitos trabalhos na literatura relatam a influencia da concentração do eluente no processo de eluição de espécies metálicas adsorvidas em um material ³², assim, neste experimento foi estuda a eficiência de eluição variando-se a concentração de ácido clorídrico: 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mol L⁻¹. Neste experimento foram percoladas alíquotas de 20 mL da solução padrão contendo 0,05 mg L⁻¹ de íons Cu(II) com a vazão de 1,0 mL min⁻¹. A vazão de eluição também foi de 1,0 mL min⁻¹ e o procedimento de limpeza e reutilização da coluna foi realizado conforme os itens anteriores.

3.2.12. Volume de amostra

Para verificar o potencial de pré-concentração da coluna foram percoladas alíquotas de 5, 10, 15 e 20 mL da solução padrão de íons Cu(II) a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. A eluição foi realizada utilizando-se 1,0 mL de solução 2,0 mol L⁻¹ de HCl, percolada a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ e o fator de pré-concentração (Fp) foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$Fp = \frac{C_e}{C_{sp}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, C_e representa a concentração do eluato e C_{sp} a concentração da solução padrão percolada.

3.2.13. Pré-concentração de Cd(II) e Cu(II)

Foram preparadas soluções estoques dos íons metálicos na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ a partir de soluções $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As soluções $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, utilizadas nos experimentos foram preparadas por diluição da solução estoque de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Após a determinação do volume de amostra percolada, concentração do eluente e vazão de percolação do eluente e da amostra, o sistema foi aplicado na pré-concentração de íons Cu(II) e Cd(II) a partir de soluções $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. As alíquotas dos eluatos foram recolhidas e analisadas por espectrometria de absorção atômica utilizando o módulo chama e o fator de pré-concentração calculado segundo a Equação 2.

3.2.14. Aplicação do sistema em amostra de água natural

Uma amostra de 500 mL de água foi coletada na represa da Usina Hidrelétrica de Ilha Solteira, rio Paraná, e filtrada em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ para eliminar o material particulado. Após a filtração, três alíquotas de 50 mL da amostra foram transferidas para três erlenmeyers de 125 mL, os quais foram colocados sobre uma chapa de aquecimento e aquecidos a 80°C até que toda água fosse evaporada.

Depois de seco, o resíduo foi solubilizado com 5 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e 500 μL de H_2O_2 , a mistura foi mantida em aquecimento a 100°C por 30 minutos na chapa de aquecimento para que ocorresse a oxidação da matéria orgânica^{33, 32}. Nesta etapa foi utilizado vidro de relógio para evitar a perda excessiva de ácido por evaporação, e o mesmo foi feito para o erlenmeyer contendo a solução do branco, que continha somente 5 mL de ácido HNO_3 e 500 μL de H_2O_2 . O pH das soluções foi ajustado para aproximadamente 5 com NaOH e o volume ajustado para 50 mL em balões volumétricos.

3.2.15. Pré-concentração em amostra de água natural e material certificado

Alíquotas de 20 mL da amostra de água natural digerida e não digeridas foram percoladas na coluna com a vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, em seguida os íons não adsorvidos foram removidos da coluna através da percolação de água desionizada e posteriormente eluídos com 1 mL de solução de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os eluatos foram recolhidos e analisados por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS).

Uma alíquota de 20 mL de padrão certificado de água (SRM1643e) foi diluído com água desionizada para balão de 100 mL e o pH ajustado para próximo de 5 com solução de NaOH. Alíquotas de 20 mL do padrão, já diluído, foram pré-concentradas com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e eluídas na mesma vazão com 1 mL de solução de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, os eluatos foram então recolhidos e as espécies metálicas determinadas por espectrometria de absorção atômica utilizando atomização por chama (FAAS). As análises diretas da amostra de água natural foram determinadas por espectrometria de absorção atômica utilizando atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS). As condições operacionais utilizadas foram as mesmas descritas pelo manual do fabricante³¹ e encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros utilizados na determinação de Cu e Cd por espectrometria de absorção atômica utilizando atomização eletrotérmica em forno de grafite.

Cobre				
Passos	Temperatura/°C	Rampa/s	Tempo	Fluxo de Ar (mL min ⁻¹)
1	100	5	20	250
2	140	15	15	250
3	1000	10	20	250
4	2300	0	5	0
5	2600	1	3	250

Cádmio				
Passos	Temperatura/°C	Rampa/s	Tempo	Fluxo de Ar (mL min ⁻¹)
1	100	5	20	250
2	140	15	15	250
3	850	10	20	250
4	1650	0	5	0
5	2600	1	3	250

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese da sílica funcionalizada

Com intuito de aumentar a capacidade de sorção do suporte sólido (sílica gel)^{25, 19}, imobilizou-se o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina na superfície da sílica gel previamente ativada. A funcionalização foi realizada em duas etapas, seguindo a rota heterogênea²⁷. Na primeira ocorreu a reação dos grupos silanóis da superfície da sílica gel com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano, formando ligações estáveis Si-O-Si, conforme ilustrado na Figura 11.

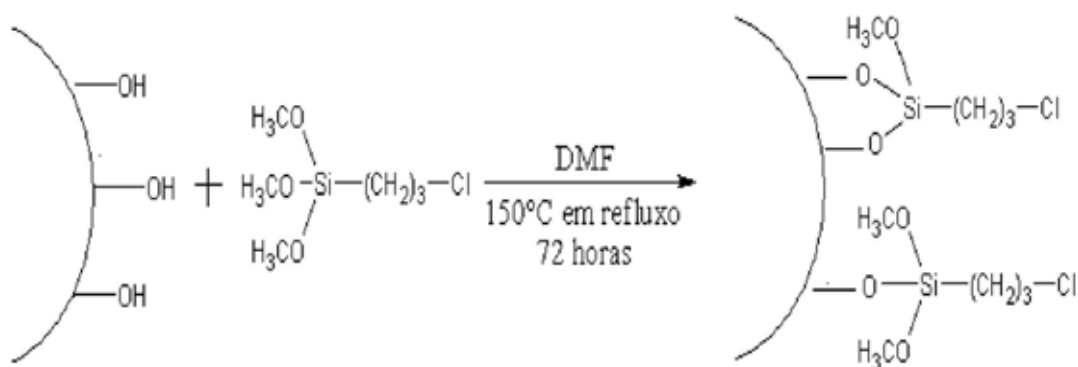


Figura 11: Reação da sílica gel com agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano.

O produto dessa reação foi filtrado e lavado com etanol, acetona e seca em estufa. Na segunda etapa foi realizado o ancoramento do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina na matriz previamente sililizada. Para isso a sílica gel sililizada foi suspensa em solvente DMF junto com o ligante. A mistura foi submetida à agitação e temperatura de 150 °C durante 72 horas em atmosfera de nitrogênio, obtendo-se no final a sílica gel funcionalizada com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina (Si-AMP), conforme representado na Figura 12.

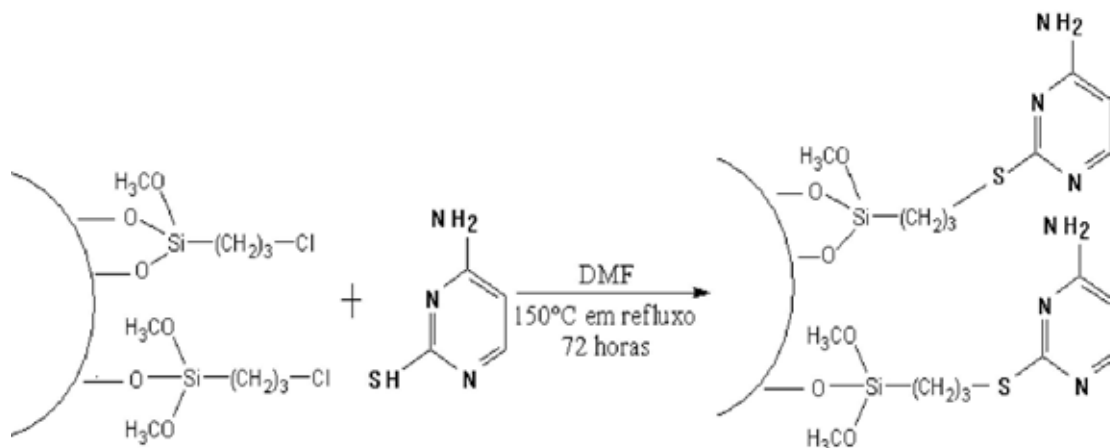


Figura 12: Ancoramento do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina na sílica clorada.

Nessa reação ocorreu um ataque nucleofílico, onde uma base de Lewis deslocou o átomo de cloro, conforme representado na Figura 12. O composto final (Si-AMP) possui centros básicos como o nitrogênio e o enxofre que têm afinidade pelos íons metálicos.

4.2. Caracterização da sílica gel

4.2.1. Espectrometria na região do infravermelho (FT-IR)

A espectrometria na região do infravermelho consiste em uma técnica onde ocorre a interação da radiação na região do infravermelho com a matéria. O infravermelho consiste na região do espectro eletromagnético que se estende aproximadamente de 14000 a 4 cm⁻¹, mas o seguimento mais frequentemente usado é o infravermelho médio (4000 a 400 cm⁻¹), pois é a faixa onde a maioria das moléculas do universo absorvem energia. Devido a essa propriedade, a técnica é de grande importância na análise química, pois sabe-se que todas as substâncias do

universo são constituídas de átomos e esses, por sua vez, encontram-se unidos através de ligações químicas. A união dos átomos dá origem a várias moléculas com diferentes estruturas, portanto, com diferentes vibrações entre os átomos constituintes, resultando na absorção de energia ³⁴.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico oscilante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente é absorvida pelo composto, correspondendo a uma transição entre dois níveis vibracionais ³⁴.

Assim a identificação de ligações e grupos funcionais em uma molécula é possível, pois tanto os tipos de vibrações quanto os átomos envolvidos, possuem absorção seletiva nessa faixa de radiação e através da atribuição das bandas de absorção de um espectro no infravermelho uma substância pode ser identificada ³⁴.

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

Os espectrômetros de FT-IR (Fourier Transform Infra-Red), utilizam interferômetro de Michelson conforme ilustra a Figura 13. Onde a radiação de uma fonte monocromática é dividida em dois feixes no "beamsplitter", cada um correspondendo a 50% da original. Um dos feixes segue em direção ao espelho de posição fixa, o qual é refletido de volta para o "beamsplitter", voltando parte para a fonte e parte em direção ao detector. O outro feixe parte em direção ao espelho móvel onde também é refletido de volta para o "beamsplitter", parte do feixe vai para a fonte e parte para o detector ³⁵.

A recombinação da radiação realizada pela reflexão do espelho fixo e pelo posicionamento do espelho móvel produz um padrão de interferência com sucessivas interferências construtivas e destrutivas, que em seguida passa pela amostra antes de chegar ao detector. A modulação do comprimento de onda da radiação de infravermelho com a frequência característica senoidal, correspondente às sucessivas interferências construtivas e destrutivas, são analisadas pelo detector utilizando-se de um programa do computador acoplado ao equipamento, fornecendo

assim o espectro da amostra, devido a transformada de Fourier realizada pelo programa ³⁵.

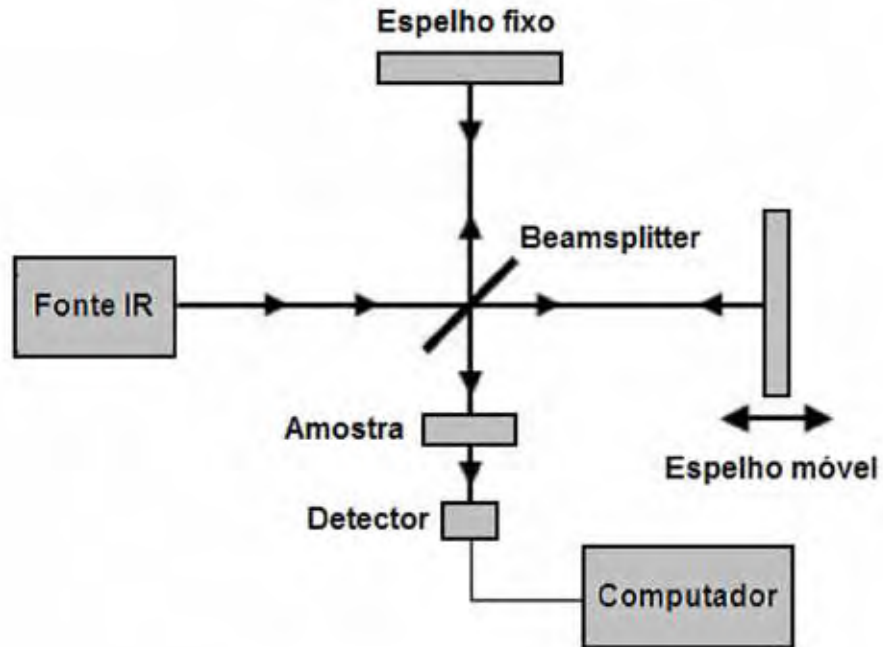


Figura 13: Esquema do espectrômetro de FT-IR ³⁵.

A Figura 14 ilustra o espectro no infravermelho da sílica gel pura (SiP), enquanto que a Figura 15 ilustra os espectros do ligante (AMP), da sílica gel funcionalizada com a molécula do ligante (Si-AMP) e sílica gel com agente sililante (SiCl).

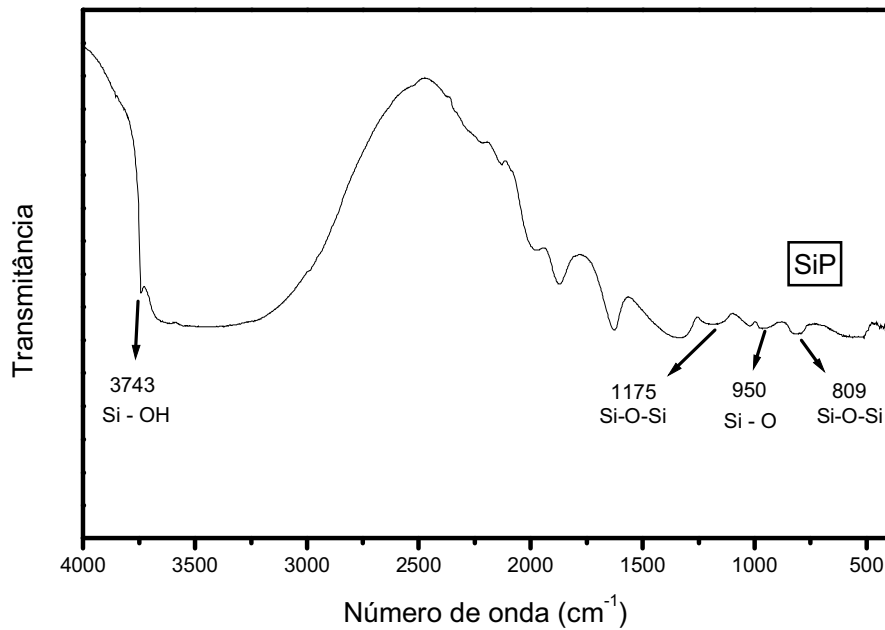


Figura 14: Espectro na região do infravermelho da sílica pura (SiP).

Em relação ao espectro da sílica pura é possível observar algumas bandas características, como uma larga banda em 3750 a 2750 cm⁻¹, relacionadas aos estiramentos (O – H) dos grupamentos silanóis (Si – OH), absorção próxima a 3743 cm⁻¹ atribuída aos estiramentos dos grupamentos silanóis da superfície. E uma banda em torno de 950 cm⁻¹ atribuídas ao (Si – O) também dos grupos silanóis. Outras bandas também puderam ser observadas na região de 1175 e 809 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos siloxanos (Si – O – Si) e banda ao redor de 1625 cm⁻¹ característica da molécula de água ^{34, 36}.

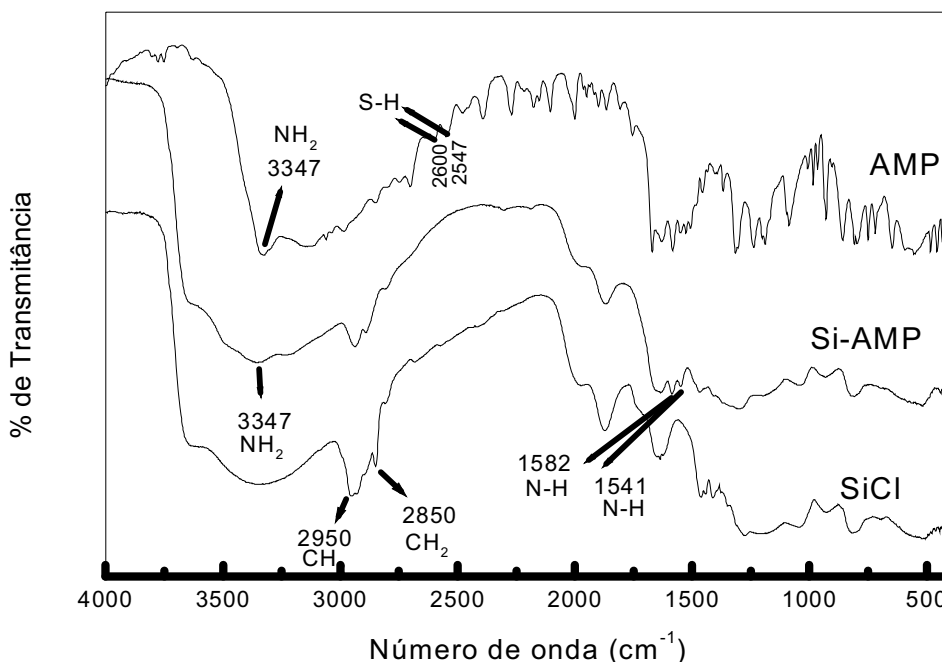


Figura 15: Espectro na região do infravermelho do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina (AMP), da sílica gel funcionalizada com o ligante (Si-AMP) e da sílica clorada (SiCl).

As informações dos espectros dos grupos orgânicos ancorados na superfície da sílica gel são limitadas devido à grande absorção da matriz, que se sobrepõem às absorções dos grupos funcionais. Mesmo assim foi possível verificar algumas bandas importantes de absorção dos grupos orgânicos ancorados no suporte. As principais são:

- O espectro da (SiCl) apresenta uma banda de absorção na região de 2950 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , proveniente do estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH_2). Absorções em torno de 1459 e 1409 cm^{-1} , atribuídas respectivamente a deformações angulares dos grupos ($\text{CH}_2\text{-Cl}$) e (Si-CH_2) do agente sililante (3-cloropropiltrimetoxissilano).
- No espectro (Si-AMP), próxima a região 3347 cm^{-1} há a absorção do estiramento simétrico da amina primária. Como os grupamentos amina e tiol são bons agentes nucleofílicos, a presença dessa absorção trás a informação que o ancoramento do ligante no agente sililante não ocorre pelo grupamento amina e sim através do átomo de enxofre de grupo SH.

- Uma outra banda importante que mostra a funcionalização está na região de 1.582 cm^{-1} e 1.541 cm^{-1} designada à amina aromática.

A Tabela 3 apresenta uma relação das bandas de absorção da sílica gel pura e após sua organofuncionalização.

Tabela 3: Absorções características da sílica gel pura e organofuncionalizada.

Absorções características			
Sílica gel pura		Sílica gel organofuncionalizada (Si-MP)	
Estiramento do grupo (Si – OH)	3743 cm^{-1}	NH ₂	3347 cm^{-1}
Estiramento da ligação (O-H) dos grupos silanóis	$3750\text{ a }2750\text{ cm}^{-1}$	Estiramento assimétrico do grupo CH ₂	2950 cm^{-1}
Estiramento assimétrico de (Si – O – Si)	1175 cm^{-1}	Estiramento simétrico do grupo CH ₂	2850 cm^{-1}
H ₂ O (deformação angular)	1625 cm^{-1}	NH ₂ aromática deformação angular	$1582\text{ e }1541\text{ cm}^{-1}$
(Si – O)	950 cm^{-1}	Deformação angular do grupo (CH ₂ -Cl)	1459 cm^{-1}
Estiramento simétrico do (Si – O – Si)	809 cm^{-1}	Deformação angular do grupo (Si-CH ₂)	1409 cm^{-1}

4.2.2. Espectrometria de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si

A ressonância magnética nuclear é uma técnica espectroscópica, onde ocorre a interação entre matéria e onda eletromagnética. A técnica baseia na absorção de energia pela natureza magnética rotacional dos núcleos dos átomos. Quando os átomos da amostra são submetidos a um campo magnético externo, os núcleos desses átomos, que estão em rotação e se assemelham a pequenos ímãs, interagem de maneira única com o campo, sofrendo transições nos seus níveis de energia rotacional³⁷.

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma importante técnica para identificação de compostos orgânicos, fornecendo propriedades importantes da substância como relações quantitativas, qualitativas e suas composições.

Os espectros de ressonância magnética de ^{13}C e ^{29}Si foram obtidos em um espectrômetro INOVA 300- “multi64”. Importantes informações sobre a imobilização do grupo funcional (agente sililante + 4-amino-2-mercaptopirimidina) podem ser obtidas através dos espectros de ressonância magnética nuclear do ^{13}C no estado sólido, como ilustrado a Figura 16.

No espectro apresentado na Figura 16, podem ser observados três picos localizados entre 0 e 50 ppm. O primeiro pico carbono (1) localizado em 10633 ppm esta relacionado com o carbono ligado ao átomo de silício do agente sililante (Si-CH₂) (Figura 16 A), na região próximo de 25 ppm o carbono (2) (-CH₂) e em 33 ppm o carbono (3) ligado ao átomo de enxofre, após a funcionalização com o ligante¹⁹. Os demais picos observados, com deslocamentos nas regiões de 112,944 e 164,099 ppm são atribuídos aos carbonos existentes na molécula do ligante (4-amino-2-mercaptopirimidina), como mostrado na Figura 16 B.

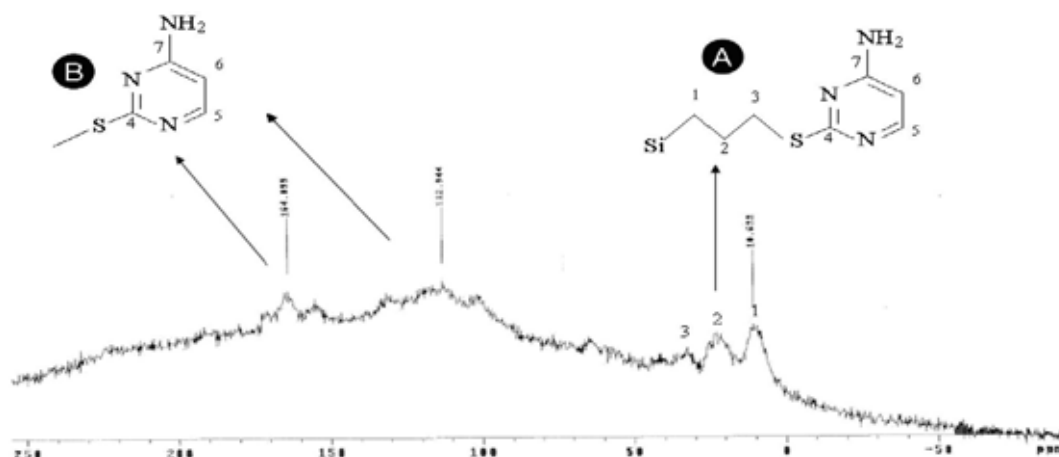


Figura 16: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido da sílica funcionalizada com o ligante.

O espectro apresentado na Figura 17 confirma a ligação covalente formada entre o agente sililante e os grupos silanóis dispersos na superfície da sílica gel. Neste espectro podem ser observados três picos, dos quais, aquele localizado em -55 ppm que esta relacionado com o átomo de silício do agente sililante ligado a grupos OH e formando duas ligações do tipo siloxano com átomos de silício na estrutura, geralmente designado por T^2 . E o pico localizado em -65,560 ppm (T^3) referindo-se as ligações $\text{RSi}(\text{OSi})_3$, confirmando assim, que o grupo orgânico encontra-se covalentemente ligado na superfície da matriz sílica³⁸.

O outro pico, localizado em -111,552 ppm pode ser atribuído a sílica gel pura e esta relacionado com ligações do tipo $\text{Si}(\text{OSi})_4$, e usualmente é designado por Q_4 .

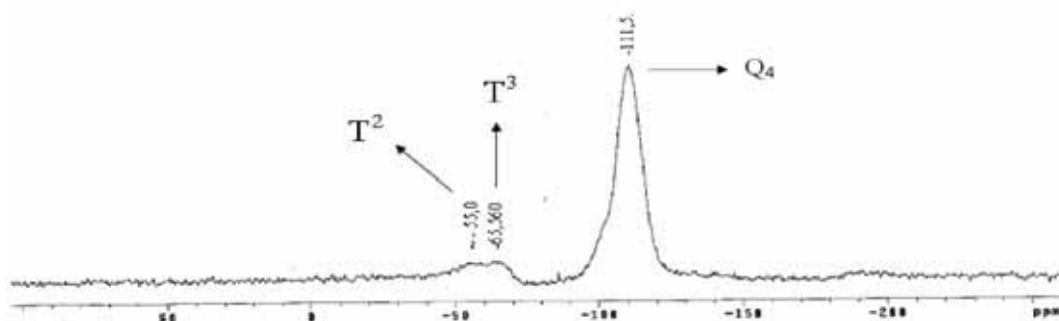


Figura 17: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido da sílica funcionalizada (Si-AMP).

4.2.3. Área superficial específica (S_{BET} .)

Uma das maneiras de determinar a área superficial de sistemas porosos é através da utilização do método de adsorção gasosa de nitrogênio. O modelo que recebe maior destaque no tratamento do fenômeno de adsorção é o modelo de Braunaeur, Emmett e Teller (BET). Basicamente a técnica consiste na quantidade de gás necessária para formar uma monocamada na superfície do material analisado. Conhecendo o volume do gás necessário na formação da monocamada, (V_m), no processo de adsorção é possível calcular a área superficial específica S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) usando a relação ¹⁰:

$$S_{BET} = \frac{N_A \cdot V_m \cdot S_m}{V_M}$$

Na qual, N_A é o número de Avogrado, S_m área preenchida de moléculas adsorvidas na superfície e V_m o volume molar do gás.

Os dados da área superficial específica da sílica gel pura e da (Si-AMP) estão apresentados na Tabela 4. A redução em $41,96 m^2 g^{-1}$ da área superficial em relação a sílica gel pura pode ser explicada pelo recobrimento dos poros, como resultado do ancoramento das moléculas do ligante 4-amino-2-mercaptopyrimidina na superfície da sílica, impedindo que ocorra a adsorção de moléculas de N_2 ^{3, 19}.

Tabela 4: Medidas e variação de área superficial específica da sílica gel pura e funcionalizada.

Material	Área superficial S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)
Sílica gel pura	$331,70 \pm 0,45$
Sílica gel funcionalizada (Si-AMP)	$289,74 \pm 1,60$
Variação S_{BET}	$41,96 \pm 2,05$

4.2.4. Análise elementar de nitrogênio

Após a imobilização do ligante 4-amino-2mercaptopirimidina, foi possível calcular o grau de funcionalização a partir da análise elementar baseado na porcentagem de nitrogênio dos grupos orgânicos ancorados na superfície da sílica gel.

- Determinação dos grupos orgânicos ancorados na superfície da sílica gel.

A análise elementar apresentou 1,03% (m/m) de nitrogênio. Como o ligante apresenta três átomos de nitrogênio é possível estimar a quantidade de grupos orgânicos ligados na sílica gel, conforme os cálculos através da Equação 3³⁹.

$$\frac{\% N}{n \times M} = \text{moles ancorados} \quad \text{Equação 3}$$

No qual, %N é a porcentagem de nitrogênio encontrado na análise elementar, M a massa atômica do nitrogênio e n o número de átomos de nitrogênio na molécula do ligante.

Portanto:

$\frac{0,0103}{3 \times 14 \text{ g/mol}} = 2,45 \cdot 10^{-4}$ ou 0,245 mmoles do grupo orgânico ancorado por grama do material.

Com os valores da Área superficial específica (S_{BET}) e da Análise elementar de nitrogênio foi calculado o grau de funcionalização da superfície da sílica gel pelo ligante 4-amino-2mercaptopirimidina, através da quantidade de grupos funcionais ligados à superfície, por unidade de área (densidade superficial de moléculas), a qual pode ser determinada pela Equação 4³⁹:

$$d = \frac{N_0 \times N}{S_0} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo:

d= densidade superficial de moléculas (moléculas/ nm²)

N₀= quantidade de moléculas do ligante imobilizadas (mol g⁻¹)

N_A= número de Avogrado (6,02 x 10²³ moléculas)

S₀= área superficial específica (S_{B.E.T.} - m² g⁻¹).

Com base nos dados acima, foi determinada a densidade de moléculas do ligante imobilizadas na superfície da sílica gel, sendo N₀ = 2,45 x 10⁻⁴ mol g⁻¹ e S_{BET} = 289,74 m² g⁻¹ o valor calculado para densidade superficial de moléculas é de 0,509 moléculas/nm².

4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura

O estudo da morfologia da sílica gel foi realizado utilizando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta técnica consiste em uma interação entre elétrons, altamente acelerados por uma diferença de potencial, e a amostra. Como resultado da interação uma série de radiações é emitida. Essas radiações, quando corretamente captadas, irão fornecer as mais diversas e específicas informações sobre a amostra, tais como topografia, composição, etc ⁴⁰.

A medida que o feixe de elétrons vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com a superfície e natureza da amostra, atingindo profundidade que pode varia de 1 a 6 µm. Os elétrons emitidos da interação do feixe de elétrons primários e os átomos da amostra fornecem a imagem da topografia da amostra, e são os responsáveis pela obtenção de imagens de alta resolução ⁴⁰.

Para obter a microscopia eletrônica de varredura da sílica gel pura, uma pequena quantidade da amostra foi depositada em um suporte, em seguida

metalizada com uma fina camada de ouro. As análises foram realizadas sob tensão de 20 KV e ampliação de 500 X.

A Figura 18 ilustra o MEV da sílica gel pura, onde é possível visualizar microparticulas dispersas com tamanhos que variam de 40 a 50 µm . Tamanhos esses que se apresentam na faixa esperada. Devido ao processo de fracionamento.

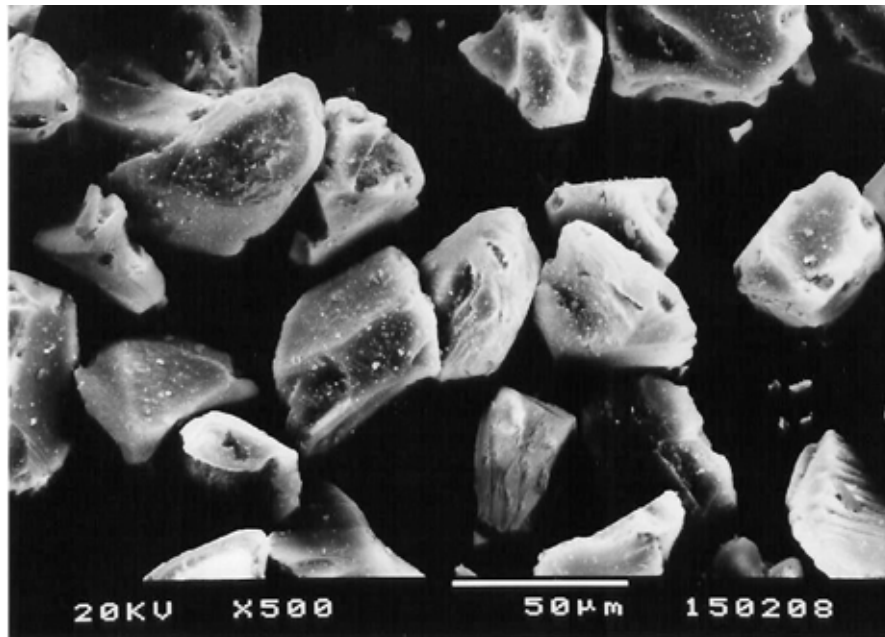


Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura da sílica gel pura.

4.3. Experimentos de sorção de Cu(II) e Cd(II) pela (Si-AMP)

Nos experimentos de sorção dos íons metálicos foi utilizada a Equação 5 para calcular a quantidade de íons metálicos (mmol) retidos por grama de Si-AMP (N_f).

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

Onde, n_i é a quantidade inicial (mmol) do íon metálico presente na solução, n_s é a quantidade final (mmol) do íon metálico na solução em equilíbrio com a fase sólida, e m é a massa de Si-AMP utilizada no experimento.

4.3.1. Experimentos de tempo de equilíbrio dinâmico na sorção dos íons metálicos

Terminadas as filtrações de todas as misturas para os intervalos de 1, 3, 5, 10, 20, 30 e 40 minutos, as soluções coletadas dos íons metálicos em 3.2.4 foram diluídas com água desionizada conforme a necessidade em função da curva de calibração utilizada para a quantificação dos íons metálicos no espectrômetro de absorção atômica.

A quantidade de íons sorvida por grama de Si-AMP (N_f) foi calculada utilizando a Equação 5, os resultados obtidos foram “plotados” em função dos tempos de agitação, como apresentado na Figura 19.

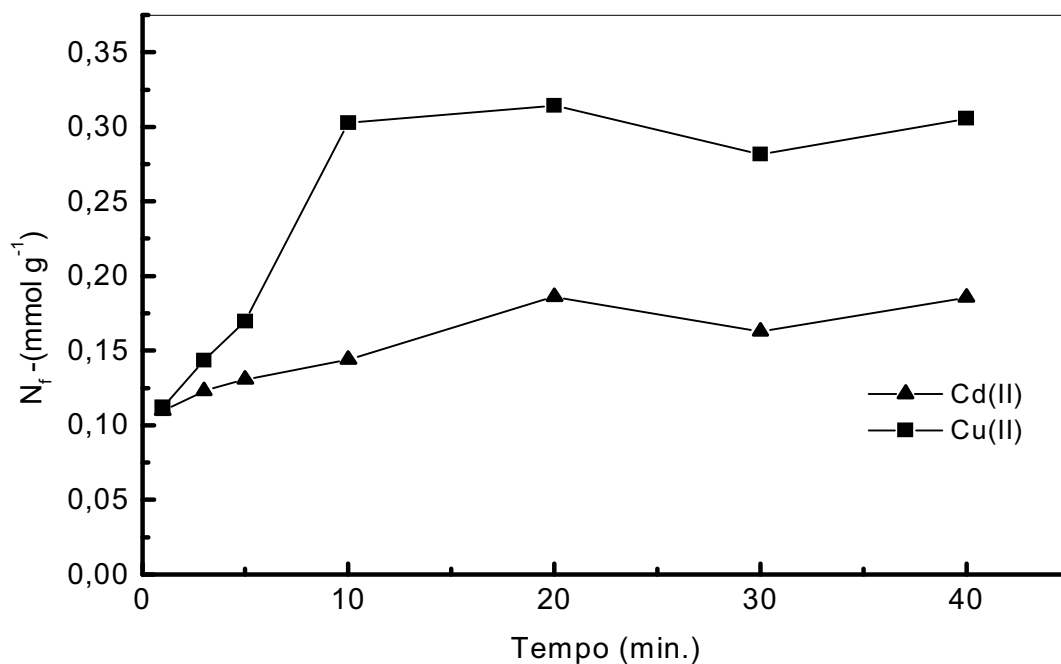


Figura 19: Influência do tempo de contato dinâmico na sorção de Cd(II) e Cu(II) utilizando uma massa de 50 mg de Si-AMP.

Com base no gráfico da Figura 19 verifica-se que são necessários aproximadamente 10 minutos de agitação mecânica para que seja atingido o

equilíbrio de sorção dos íons metálicos. Pode-se afirmar que a cinética de sorção dos íons em Si-AMP é relativamente rápida, com isso sugerindo alto potencial para ser aplicado em experimentos de pré-concentração em fluxo.

4.3.2. Experimentos da variação do pH na sorção dos íons metálicos

Para verificar a influência do pH na sorção dos íons metálicos pela Si-AMP as soluções coletadas em 3.2.5, após filtração, também foram diluídas, conforme a necessidade em função da curva de calibração utilizada para a quantificação dos íons metálicos no espectrômetro de absorção atômica.

Através da Equação 5 foi calculado a quantidade de íons sorvido por grama de Si-AMP, os resultados obtidos foram plotados em função do pH como ilustra a Figura 20.

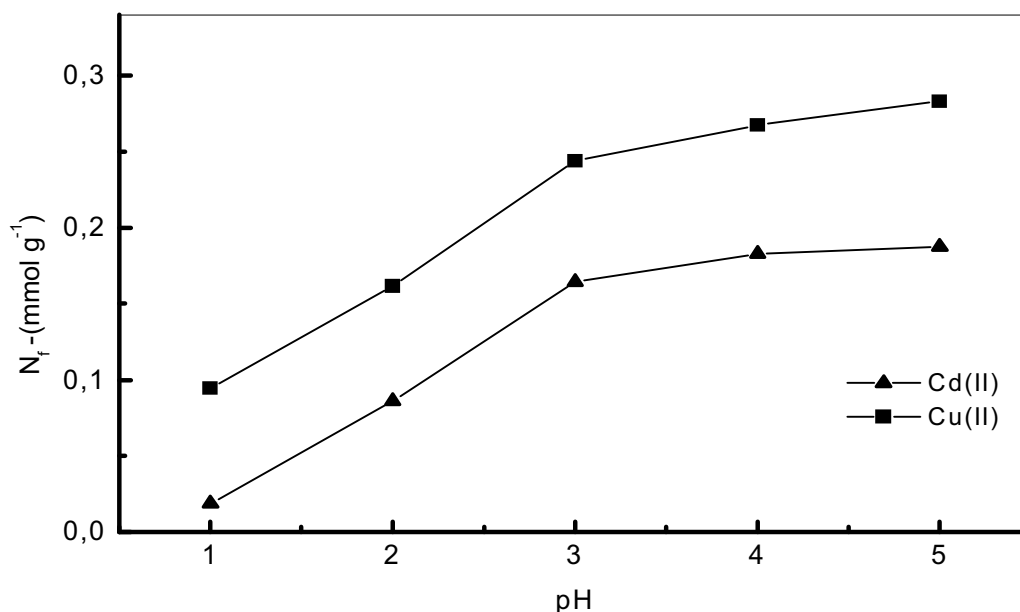


Figura 20: Influência do pH na sorção de Cd(II) e Cu(II) utilizando uma massa de 50 mg de Si-AMP.

Pode ser observado que a retenção dos íons metálicos é altamente influenciada pelo pH da solução. A maior retenção dos íons metálicos na Si-AMP ocorre em pH 5, verifica-se também que abaixo desse valor observa-se uma menor capacidade de sorção da Si-AMP, a qual pode ser explicado pelo aumento da concentração dos íons H_3O^+ acarretando na protonação dos sítios de ligação do ligante ancorado ³⁰.

Não se trabalhou com valores de pH acima de 5 para garantir a não ocorrência de hidrólise, a qual aumenta a probabilidade de formação de hidróxidos dos respectivos metais ⁴.

4.3.3. Experimentos da capacidade máxima de sorção da Si-AMP

Para verificar a capacidade máxima de sorção dos íons metálicos pela Si-AMP foram preparadas soluções de 50 mL, adicionando aos erlenmeyers alíquotas de 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 mL dos íons metálicos de concentrações $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ conforme descrito em 3.2.6. Todas as soluções permaneceram sob agitação magnética por 20 minutos, e após esse tempo foram filtradas e coletadas.

As soluções coletadas após a filtração foram diluídas, conforme a necessidade em função da curva de calibração utilizada para a quantificação dos íons metálicos no espectrômetro de absorção atômica. Com auxílio da Equação 5 foi plotado o gráfico da quantidade de íons sorvida por grama de Si-AMP em função das concentrações das soluções (Figura 21).

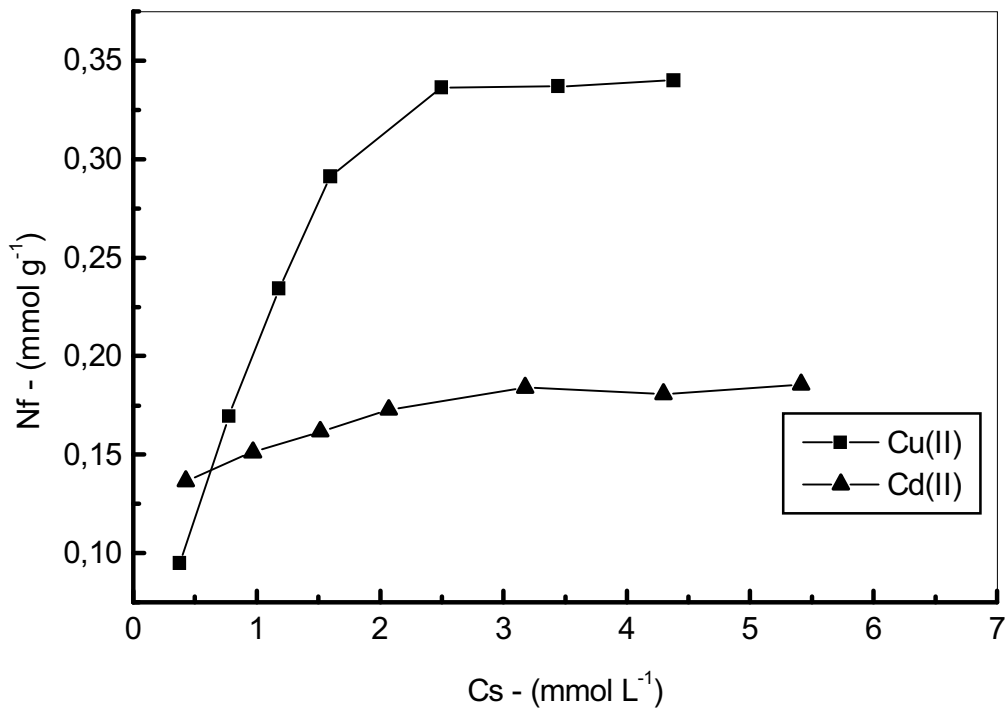


Figura 21: Isoterma de adsorção de Cd(II) e Cu(II) em meio aquoso utilizando uma massa de 50 mg de Si-AMP.

Através dos gráficos verifica-se que com o aumento da concentração dos adsorbatos (íons metálicos) o valor (N_f) torna-se maior até atingir valores próximos a Cu(II) = 0,339 e Cd(II) = 0,185 mmol g⁻¹, o qual a partir desses valores o (N_f) tende a ficar independente das concentrações dos íons metálicos.

Um modelo bastante utilizado para estudo de sorção de cátions metálicos sobre sólidos adsorventes é o modelo de adsorção de Langmuir, modelo que considera que as moléculas adsorvidas fixam-se na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, formando assim uma monocamada sobre a superfície. Logo, aplicando a equação modificada de Langmuir (Equação 6) foi possível linearizar as isotermas de sorção e dessa forma, obter os valores de N_s, que é a capacidade máxima de sorção dos íons metálicos³⁰.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_s b} \quad \text{Equação 6}$$

Plotando-se um gráfico C_s/N_f em função de C_s , Figura 22, foi possível linearizar o comportamento dos dados experimentais de adsorção. Com a Equação 5 foi possível calcular os valores de N_s e das constantes de equilíbrio b através dos coeficientes angular ($1/N_s$) e linear ($1/(bN_s)$).

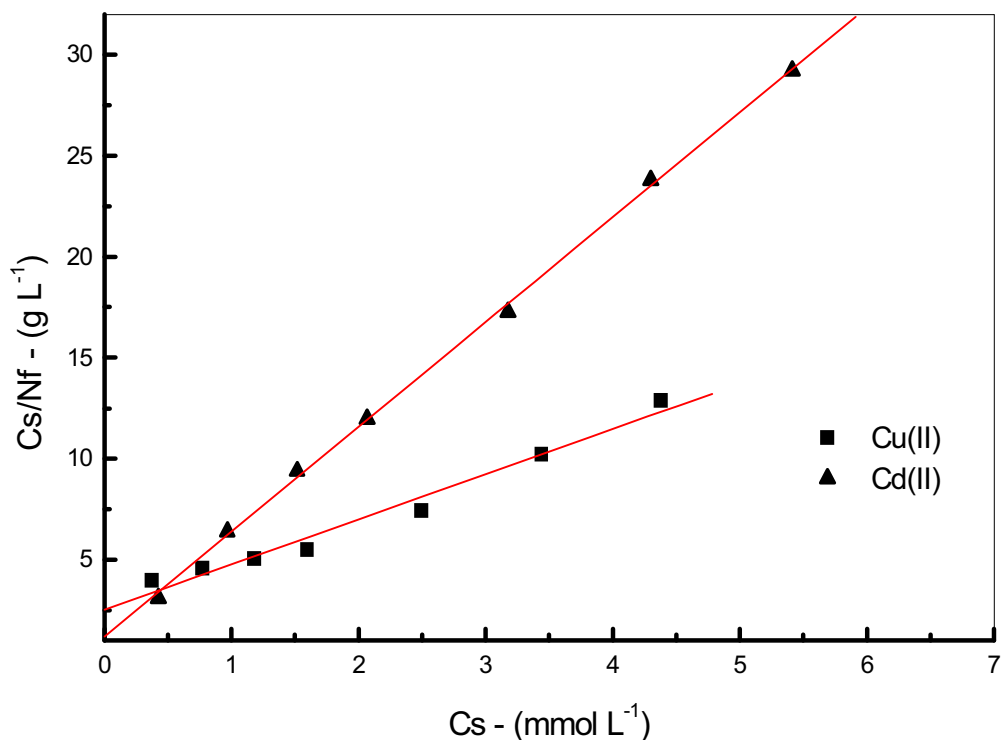


Figura 22: Linearização das isotermas de sorção de Cd(II) e Cu(II) pela Si-AMP em meio aquoso, utilizando-se o modelo de Langmuir.

Através da linearização foram obtidos os coeficientes angulares do Cu(II) e Cd(II) que são respectivamente, 2,5365 e 5,1841 e também seus coeficientes lineares $Cu(II) = 2,5365$ e $Cd(II) = 1,2111$. Os valores de N_s e da constante b dos íons metálicos Cu e Cd obtidos através desses coeficientes são respectivamente: $N_s = 0,447 \text{ mmol g}^{-1}$ e $0,193 \text{ mmol g}^{-1}$; $b = 0,394$ e $0,826$.

A partir da saturação de sorção dos íons metálicos na superfície da Si-AMP foi possível estimar a relação metal/ligante calculando a fração de cobertura (θ), de acordo com a Equação 7⁴¹.

$$\theta = \frac{N_s}{N_0} \quad \text{Equação 7}$$

Na qual N_0 é a quantidade de grupos orgânicos ancorados na sílica gel, que pela análise elementar apresentou $0,245 \text{ mmol g}^{-1}$ e N_s representa a quantidade máxima de sorção dos íons metálicos (mmol g^{-1}) por grama da Si-AMP. Os valores de θ para Si-AMP são: $\text{Cu} = 1,82$ e $\text{Cd} = 0,79$. Pode-se estimar aproximadamente para o Cu(II) uma relação metal/ligante 2:1, ou seja 2 íons de Cobre para 1 molécula do ligante e para o Cd(II) uma relação 1:1. A Tabela 5 apresenta os valores de $N_{f\text{máx.}}$, N_s , θ e R dos íons Cu e Cd .

Tabela 5: Valores de $N_{f\text{máx.}}$, N_s , θ e R dos íons Cu e Cd .

Íons metálicos	$N_{f\text{máx.}}$ (mmol g^{-1})	N_s (mmol g^{-1})	θ	R
Cu(II)	0,339	0,447	1,82	0,987
Cd(II)	0,185	0,193	0,79	0,999

Com os valores dos coeficientes de correlação (R) e a proximidade dos valores de $N_{f\text{máx.}}$ e N_s , pode-se sugerir que o processo de sorção dos íons metálicos na superfície da Si-AMP se aproxima do ponto de saturação, o que é previsto pelo modelo de Langmuir.

O ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina apresenta, em sua estrutura, agentes nucleofílicos como três átomos de nitrogênio que se comportam como base intermediária e um átomo de enxofre que apresenta característica de base mole. Assim, pode-se dizer que o ligante apresenta maior característica de base intermediária, tendo maior afinidade na formação de complexos com ácidos intermediários (duros/moles) como Cu (II) . Isso pode explicar a maior sorção desses

metais em comparação com o Cd (II), que sendo um ácido mole forma complexo com enxofre por afinidade ácido/base de Lewis ²⁹.

A solvatação é um fenômeno muito importante no processo de adsorção de cátions metálicos, e esta ligada diretamente ao solvente usado. Para que ocorra a dissolução das moléculas ou íons, deve haver a separação uns dos outros e, para que isso aconteça, é necessário fornecer energia.

A energia requerida para vencer a energia da rede (energia reticular) e as atrações intermoleculares ou interiônicas é a energia liberada da formação de novas forças atrativas entre o soluto e o solvente, quando o solvente é a água essa energia é conhecida como energia de hidratação. Assim, quando as forças de atração entre íons e as moléculas do solvente suplantarem aquela força responsável pela união dos íons, ocorre a solubilização do composto e será tanto mais fácil a solubilização quanto maior for a diferença entre as duas forças ^{24, 18}.

Portanto uma plausível explicação para a diferença de adsorção entre os íons metálicos pela Si-AMP, também pode ser explicada pela energia de solvatação ou hidratação. A água por ter uma elevada polaridade, ou em termos de constante dielétrica (ϵ) igual a 80,04 ⁴², favorece sua interação com a superfície do adsorvente e também uma maior solvatação com os cátions metálicos, inibindo a interação entre o cátion e a superfície, assim é possível que o grau de hidratação de íons de cádmio seja maior que íons de cobre, inibindo sua adsorção na superfície da Si-AMP.

4.4. Experimentos de Pré-concentração em coluna

No experimento dois parâmetros importantes, quando se trabalha com pré-concentração em coluna, foram otimizados: a vazão de percolação da amostra e do eluente. Para isso foram percoladas alíquotas de 20 mL da solução 0,05 mg L⁻¹ de Cu(II), depois da percolação a coluna foi lavada com água e os íons eluidos com HCl 2,0 mol L⁻¹.

Para a determinação da melhor vazão de percolação da amostra, diferentes vazões foram avaliadas em função do maior sinal (absorbância) e os resultados

encontram-se apresentados na Figura 23. O gráfico ilustrado na Figura 23 apresenta o comprometimento do sinal em função de um aumento na vazão. Esse comportamento é verificado, pois quando a vazão é menor os íons Cu(II) ficam mais tempo em contato com os sítios de adsorção da molécula do ligante e favorece a coordenação com os pares de elétrons livres. Quando a vazão aumenta, o tempo de contato é menor e a coordenação dos íons é menor, resultando em uma queda no sinal de absorbância.

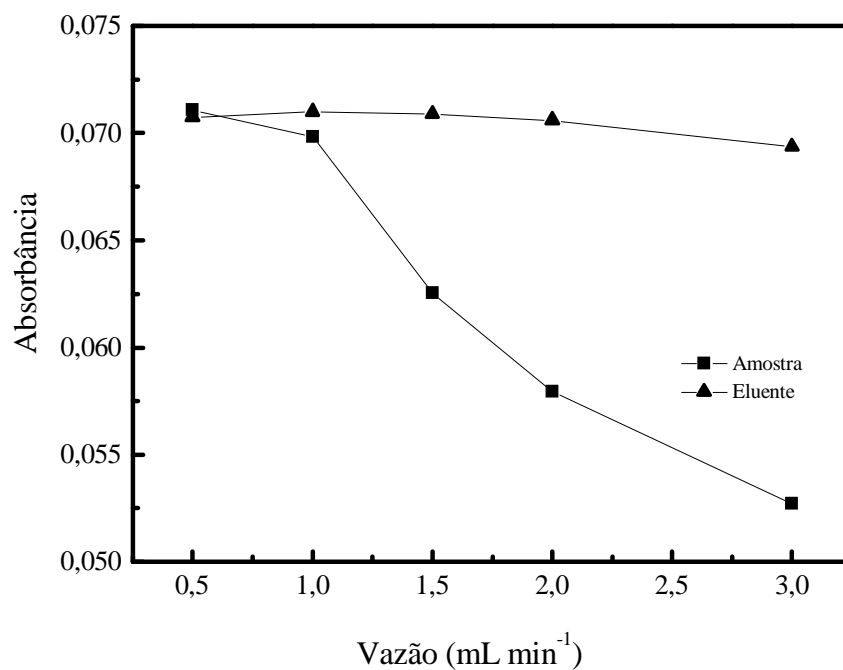


Figura 23. Relação do processo de adsorção com a vazão da amostra (-■-) e do eluente (-▲-).

Uma queda significativa do sinal foi observada a partir de 1,0 mL min⁻¹ e uma pequena diferença entre a vazão de 0,5 e 1,0 mL min⁻¹ (1,74%), desta forma a vazão de 1,0 mL min⁻¹ foi adotada para os próximos experimentos por garantir maior agilidade ao sistema.

A vazão do eluente também foi estudada em um intervalo de 0,5 a 3,0 mL min⁻¹ e, conforme ilustrado na Figura 23, observa-se que na utilização da vazão de 3,0 mL min⁻¹ houve uma pequena queda no sinal, a qual pode ser atribuída a uma eluição menos eficiente. Pois com uma vazão maior há um menor tempo para que ocorra o deslocamento de equilíbrio das espécies metálicas com os íons hidrônio (H⁺) provenientes do ácido. Mesmo não havendo diferença no sinal comparando as vazões de 0,5 a 2,0 mL min⁻¹, a vazão de 1,0 mL min⁻¹ foi adotada para os próximos experimentos.

4.4.1. Concentração do eluente

A concentração do eluente foi estudada com soluções de HCl em diferentes concentrações, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mol L⁻¹. Neste experimento as alíquotas foram pré-concentradas e eluídas a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ com as soluções do eluente, previamente preparadas. De acordo com o gráfico, apresentado na Figura 24, verifica-se que há um aumento do sinal com o aumento na concentração do eluente.

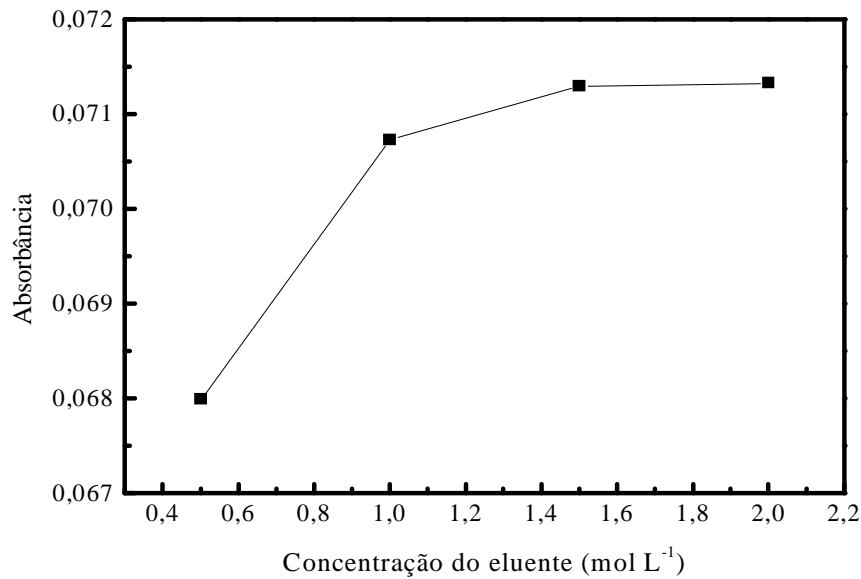


Figura 24: Efeito da concentração do eluente na eluição das espécies metálicas adsorvidas na coluna (Si-AMP).

Para os próximos experimentos foi utilizada a concentração de 2,0 mol L⁻¹ do eluente por garantir a completa remoção dos íons metálicos. As soluções de 1,5 e 2,0 possuem em 1 mL (volume do eluente) quantidade suficiente de espécies H⁺ para garantir a protonação dos sítios de adsorção e provocar a liberação dos íons metálicos.

4.4.2. Variação do sinal com o volume da amostra percolada

Diferentes volumes de solução 0,05 mg L⁻¹ de íons Cu(II) foram percoladas e eluídas a 1,0 mL min⁻¹. Os resultados, ilustrados no gráfico da Figura 25, mostram que há um aumento considerável no fator de pré-concentração em função do aumento do volume percolado. Os valores de Fp encontrados foram 5,98, 9,2, 13,5 e

19,9 vezes para os volumes de 5, 10, 15 e 20, respectivamente. Com base no comportamento do gráfico verifica-se que volumes maiores poderiam ser utilizados resultando em um aumento no fator de pré-concentração, no entanto experimentos com volumes acima de 20 mL não foram realizados devido ao grande tempo consumido durante a percolação, uma vez que a vazão adotada foi de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

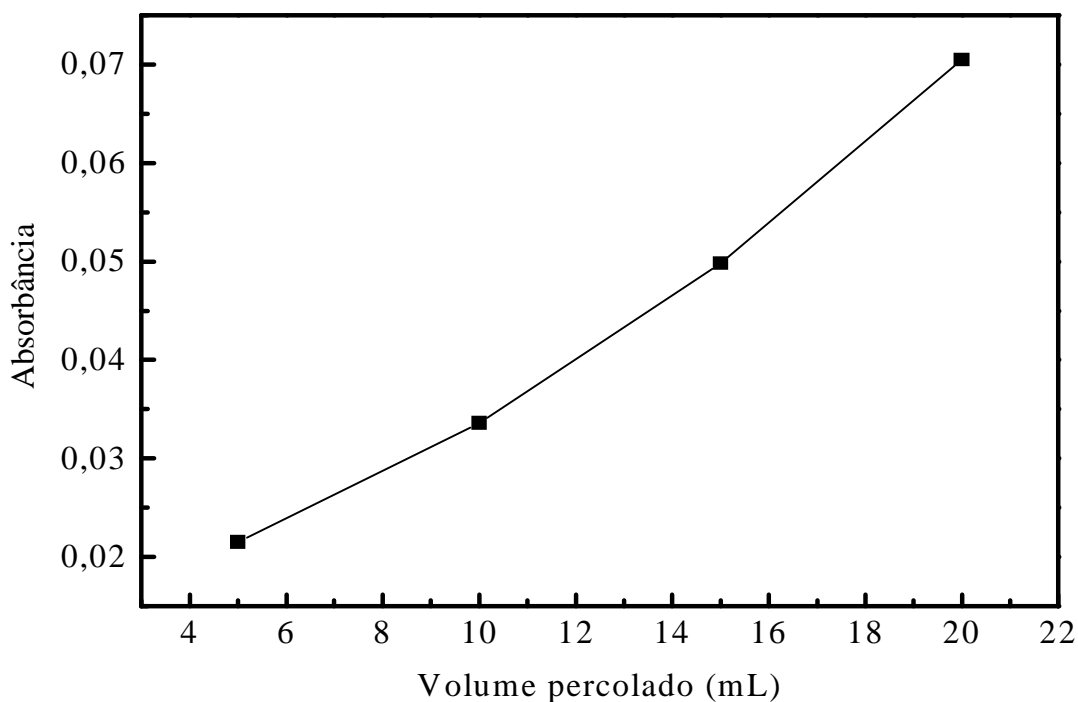


Figura 25. Efeito do aumento do volume da solução percolada no fator de pré-concentração.

4.4.3. Pré-concentração de íons Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso

O estudo de pré-concentração de íon Cu(II) e Cd(II) foi realizado percolando-se alíquotas de 20 mL das soluções dos metais separadamente a uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e a eluição foi realizada com 1,0 mL de uma solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl a

uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Os resultados obtidos juntamente com o fator de pré-concentração alcançado encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Fator de pré-concentração obtido para os íons Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso.

	Vol.percolado (mL)	Concentração da solução (mg L^{-1})	Vol. eluyente (mL)	Concentração do eluyente (mg L^{-1})	Fp
Cu(II)	20	0,05	1,00	$1,01 \pm 0,04$	20,12
Cd(II)				$0,96 \pm 0,05$	19,14

4.4.4. Pré-concentração do material certificado e amostra de água natural

Antes de serem realizados os experimentos de pré-concentração do material certificado e da amostra de água natural foram calculados o Limite de detecção (LD) e o Limite de quantificação (LQ).

O limite de detecção pode ser definido como a concentração mínima de um elemento que pode ser diferenciada de zero e produz um sinal ($S = \text{absorbância, emissão ou fluorescência}$) igual a três vezes o ruído da linha base, podendo ser calculado com auxílio da Equação 8. Esse ruído da linha base pode ser quantificado estatisticamente mediante o cálculo do desvio padrão (dp) de quinze ou mais medidas do sinal observado para o branco da curva de calibração (Concentração = 0), conforme mostrado na Equação 9⁴³.

O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração determinável com certo grau de confiança ($LOQ > LOD$), igual a dez vezes o ruído da linha base, podendo ser calculado com auxílio da Equação 10⁴³.

$$\text{LOD} = \frac{3\text{dp}(\text{branco})}{K} \quad \text{Equação 8}$$

$$\text{dp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{S} - S_i)^2}{n-1}} \quad \text{Equação 9}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10\text{dp}(\text{branco})}{K} \quad \text{Equação 10}$$

A Figura 26 ilustra a curva analítica de calibração para a determinação de Cu(II) utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 1 em um intervalo de concentração de 1,0 a 7,0 mg L⁻¹.

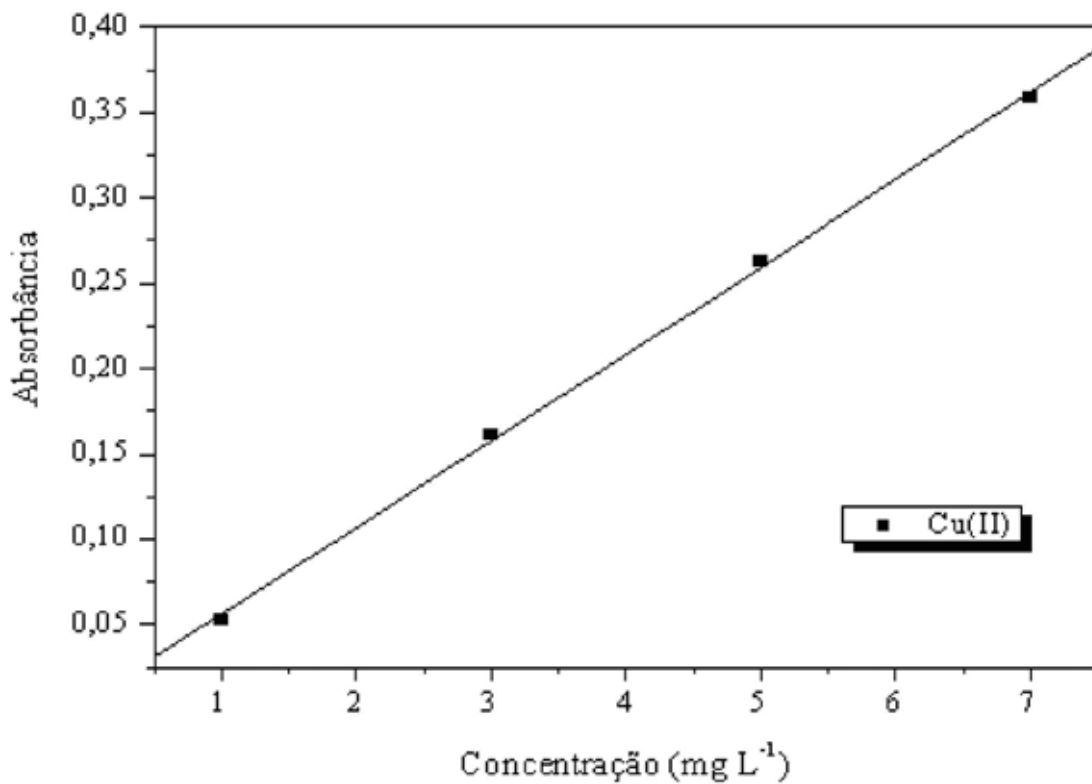


Figura 26: Curva analítica obtida para o elemento cobre por espectrometria de absorção atômica utilizando o módulo chama, operando com nebulizador de alta sensibilidade. Coeficiente angular: 0,05095; coeficiente de correlação linear (r^2): 0,99971.

A Tabela 7 apresenta as replicatas (n= 15) dos sinais de absorvância da solução do branco, preparada com água desionizada a 3 % de HNO₃ concentrado, visando a determinação do limite de detecção e quantificação (LOQ) das curvas analíticas, para os íons Cu(II).

Tabela 7: Absorbâncias referentes às medidas do branco, para determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de Cu(II).

Absorbância – Branco do Cu(II)	
0,0004	0,0007
0,0005	0,0007
0,0003	0,0008
0,0006	0,0007
0,0005	0,0006
0,0005	0,0006
0,0006	0,0007
0,0007	

Com base nos valores apresentados na Tabela 7 e através do cálculo do desvio padrão foi possível calcular os limites de detecção e quantificação para o íon Cu(II). A Tabela 8 apresenta os dados referentes ao LD e LQ para os íons Cu(II), onde foi utilizado o método de chama, FAAS.

Tabela 8. Valores do desvio padrão (D.P.) calculado para o branco das soluções padrão dos íons metálicos, coeficientes angulares e dos limites ópticos de detecção e quantificação para cada metal.

Metal	Desvio	Coeficiente angular	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Padrão (branco)			
Cobre	0,00013	0,05095	7,86	26,19

Alíquotas de 20 mL do padrão certificado, que após diluição apresentaram concentração de $4,55 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Cu(II) e $1,31 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd(II), foram pré-concentradas com vazão de $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ e eluídas na mesma vazão com 1 mL de solução de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, os eluatos foram então recolhidos e as espécies metálicas determinadas por espectrometria de absorção atômica utilizando atomização por chama (FAAS), a Tabela 9 apresenta os dados da pré-concentração do padrão certificado.

Tabela 9: dados da pré-concentração do padrão certificado.

	MRP s/ pré-concentração (g L^{-1})	MRP pré-concentrado (g L^{-1}) [*]
Cobre	$4,55 \pm 0,06$	$92,76 \pm 3,72$
Cádmio	$1,31 \pm 0,01$	< LD

* Determinação realizada por FAAS.

Os valores da leitura do padrão certificado no FAAS indicaram realmente um fator de pré-concentração de 20 vezes para o Cobre, validando o método. Já para o Cádmio, não obteve sinal, provavelmente devido ao fato de que a concentração de Cd(II) nos eluatos estarem abaixo do limite de detecção.

Alíquotas de 20 mL dos balões de 50 mL da água natural digerida, inclusive o branco e água natural não digerida foram percoladas na coluna com a vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, em seguida os eluatos foram recolhidos e analisados por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), a Tabela 10 apresenta os dados da pré-concentração da amostra de água natural.

Tabela 10: Dados da pré-concentração da amostra de água natural.

Metais	Amostra s/ pré-concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) **	Amostra digerida pré-concentrada ($\mu\text{g L}^{-1}$) *	Amostra não digerida pré-concentrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)*
Cobre	4,45 \pm 0,32	97,0 \pm 4,2	38,0 \pm 2,0
Cádmio	—	< LD	< LD

**Determinação realizada por GFAAS

* Determinação realizada por FAAS

As análise direta de cobre dos eluatos de água natural não digerida, realizado por GFAAS, apresentou uma concentração de 4,45 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que as análise por FAAS da amostra de água natural digerida e pré-concentrada apresentou uma concentração de 97,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, um fator de pré-concentração de aproximadamente 20 vezes, comprovando a eficiência e aplicabilidade do método.

Na amostra pré-concentrada sem digestão, a concentração encontrada foi de 38 $\mu\text{g L}^{-1}$. Essa diferença com o valor com a amostra digerida, 97,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, pode ser devido à influência da matéria orgânica, que por apresentar sítios de sorção inibi a interação dos íons metálicos com os sítios de coordenação da Si-AMP.

5. CONCLUSÕES

A funcionalização da sílica gel foi realizada seguindo a rota heterogênea, na qual na primeira etapa ocorreu a reação do agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano e na segunda o ancoramento do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina obtendo a Si-AMP. A organofuncionalização do material foi caracterizada por FT-IR, ressonância magnética nuclear, medidas da área superficial específica e análise elementar.

Nos espectros no infravermelho foram observadas as presenças de bandas de absorção dos grupos orgânicos como: 3347, 1582 e 1541 cm^{-1} atribuídas ao grupamento amina (NH_2) e bandas próximas a 2950 e 2850 cm^{-1} relacionadas ao grupo (CH_2). Os espectros de ressonância magnética apresentaram importantes informações sobre a imobilização do grupo funcional (agente sililante + 4-amino-2-mercaptopirimidina), como picos nas regiões entre 0 e 50 ppm para os espectros de ^{13}C e -65,560 ppm para ^{29}Si . Outra evidência da funcionalização foi o decréscimo nas medidas da área superficial específica de 331,70 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ da sílica gel pura para 289,74 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Si-AMP) e a quantidade de molécula (AMP) ancorada na matriz foi de 0,245 mmol g^{-1} .

Nos estudos de sorção dos íons Cu e Cd em meio aquoso com a superfície da Si-AMP observaram-se um tempo de equilíbrio dinâmico no processo de sorção para os íons de aproximadamente 10 minutos, o que caracteriza um rápido equilíbrio cinético de sorção da Si-AMP, potencializando-a futuramente para ser aplicada experimentalmente em sistema em fluxo. Os resultados indicaram uma quantidade máxima de íons metálicos Cu e Cd sorvidos pela Si-AMP ($N_{f_{\max}}$) de respectivamente: 0,339 e 0,185 mmol g^{-1} , esses valores são próximos aos seus respectivos valores de N_s - 0,447 e 0,193 mmol g^{-1} , sugerindo saturação no processo de sorção na superfície da Si-AMP.

Os experimentos de pré-concentração utilizando-se coluna empacotada com 5 mg de Si-AMP, possibilitou o enriquecimento em torno de 20 vezes nas concentrações dos íons Cd(II) e Cu(II) presentes em soluções aquosas. A sorção-dessorção quantitativa dos íons metálicos e o fator de enriquecimento permitiram a aplicação do método na pré-concentração e quantificação segura de traços de íons

metálicos em amostras de água natural por FAAS. Desde que se elimine a matéria orgânica das amostras, para não haver influências de substâncias húmicas, que pode inibir a interação dos íons metálicos com os sítios de coordenação da Si-AMP. Com isso a técnica apresenta ser eficiente, além de menor custo se comparado com as análises por GF-AAS.

6. REFERÊNCIAS

1 GARCÍA, F. P.; VARGAS, M. A. L.; MARZO, M. A. M.; ESTEBAN, E. B.; OYARZÚN, J. C. G. Daños tóxicos em tejidos vegetales, producidos por águas contaminadas com arsênico em Zimapán, Hidalgo, México. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 26, n. 1, p. 94 – 97, 2006.

2 BAIRD, C. *Química ambiental*. 2. ed. Porto Alegre: Bookmam, 2002. p. 408 – 439.

3 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente seqüestrante para metais. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 496 – 503, 2000.

4 MATOSO, E.; KUBOTA, L. T.; CADORE, S. Uso da sílica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, London, v. 60, n. 6, p. 1105 – 1111, 2003.

5 LEBRE, R.; RUIZ, V.; LEITÃO, S.; SANTOS, A.; SANTOS, R.; PORTO, A. Intoxicação aguda por sulfato de cobre: caso clínico. *Medicina Interna*, Bucuresti, v. 12, n. 4, p. 220 – 224, 2005.

6 WELZ, B.; VALE, M. G. R. Atomic Absorption Spectrometry and Related Techniques. In: EWING, S. *Analytical instrumentation Handbook*. 3th ed. Florida: Marcel Dekker, 2005. p. 76 – 126.

7 MENHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. *Vogel análise química quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 1 – 659.

8 EWING, G. W. *Métodos instrumentais de análise química*. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. v.1, p. 150 – 164.

9 AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros e biopolímeros na remoção catiônica. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n.1, p. 144 – 153, 2008.

10 RICORDEL, S.; TAHA, S.; CISSE, I.; DORANGE, G. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Separation and Purification Technology*, United Kingdom, v. 24, n. 3, p. 389 – 401, 2001.

11 OLIVEIRA, J. A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. O.; JORDÃO, P. C. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvinia. *Revista Brasileira Fisiologia Vegetal*, Londrina, v.13, n.3, p. 329 – 341. 2001.

12 AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química nova*, São Paulo, v. 25, n. 6b, p.1145-1154, 2002.

13 SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, São Paulo, v. 48, n. 308, p.178 – 182, 2002.

14 CASTRO, G. R.; ALCÂNTARAA, I. L.; ROLDAN, P. S.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; ROCHA, J. C. Synthesis, characterization and determination of the metal ions adsorption capacity of cellulose modified with P-aminobenzoic groups. *Materials Research*, São Carlos, v.7, n. 2, p. 329 – 334, 2004.

15 BERGNA, H. E. Silicic Acids and Colloidal Silica. In:_____. *COLLOIDAL SILICA fundamentals and applications*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. p. 9 – 45.

16 ILLER, R. K. The chemistry of sílica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. New York: John Wiley & Sons, 1979. p. 1 – 787.

17 NASSAR, E. J.; MESSADDEP, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 27 – 31, 2002.

18 CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; NASCIMENTO, A. J. P.; OLIVEIRA, F. J. R.; BRUNS, R. E.; AIROLDI, C. New Factorial Designs to Evaluate Chemisorption of Divalent Metals on Aminated Sílicas. Journal of Colloid and Interface Science, New York, v. 241, n. 1, p. 45–51, 2001.

19 GOSWAMI, A.; SINGH, A. K. Silica gel functionalized with resacetophenome: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, v. 454, n. 2, p. 229 – 240, 2002.

20 CIOLA, R. Fundamentos de catálise. São Paulo: EDUSP, 1981. p. 125 – 127.

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

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

23 MENEZES, M. L.; MOREIRA, J. C. CAMPOS, J. T. S. Adsorption of Various Ions from Acetone and Ethanol on Silica Gel modified with 2-, 3-, and 4-Aminobenzoate. Journal of colloid and interface science, New York, v. 179, n. 0204, p. 207–210, 1996.

24 BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. JR; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. Química e Ciência Central. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. p. 884 – 910.

25 XIE, F.; LIN, X.; WU, X.; XIE, Z. Solid phase extraction of lead (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, London, v.74, n. 4, p. 836 – 843, 2008.

26 SILVA, C. R.; AIROLDI, C. Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol-Gel Process. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 195, p. 381–387, 1997.

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

28 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; Química inorgânica. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 1999. p. 189 – 198.

29 PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemistry Society*, Easton, v. 85, n. 22, p. 3533 – 3539, 1963.

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

31 Atomic absorption spectroscopy *Analytical Methods*. United States of America: Perkin Elmer, 1996. p. 1 – 299.

32 CASTRO, G. R.; CRISTANTE, V. M.; PADILHA, C. C. F.; JORGE, S. M. A.; FLORENTINO, A. O.; PRADO, A. G. S.; PADILHA, P. M. Determination of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) in aqueous samples by ICP-OES after on-line preconcentration in

column packed with silica modified with 2-aminothiazole. *Microchim Acta*, Austria, v.160, n. 1/2, p. 203–209, 2008.

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

34 SMITH, B. C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999. p. 1 – 265.

35 STUART, B. GEORGE, B. MCINTYRE, P. *Modern infrared spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 1998. p. 1 – 180.

36 EVANGELISTA, S. M.; OLIVEIRA, E.; CASTRO, G. R.; ZARA, L. F.; PRADO, A. G. S. Hexagonal mesoporous silica modified with 2-mercaptothiazoline for removing mercury from water solution. *Surface Science*, Amsterdam, v. 601, n. 10, p. 2194 – 2202, 2007.

37 EWING, G. W. *Métodos instrumentais de análise química*. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. v. 2, p. 337 – 150.

38 QUINTANILLA, D. P.; SANCHEZ, A.; HIERRO, I.; FAJARDO, M; SIERRA, I. Functionalized HMS mesoporous silica as solid phase extractant for Pb(II) prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Separation Science*, Weinheim, v.30, n. 10, p.1556 – 1567, 2007.

39 PAIM, L. L. *Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel*. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

40 LAWES, G. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. London: John Wiley & Sons, 1987. p. 1 – 103.

41 ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; CASTRO, G. R.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. *Anal Bioanal Chemistry*, Heidelberg, v. 375, n. 4, p. 574–577, 2003.

42 MACEDO, O. *Dicionário de física*. Rio de Janeiro: Editora Nova Fronteira, 1976. p. 74 – 75.

43 CASTRO, G. R. Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com o ligante p-aminobenzóico em pré-concentração de íons metálicos. 2003. 74 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.