

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese, caracterização e propriedades adsorventes de sílica organofuncionalizada com o
grupo
10-amino-4-azadecil

Dissertação de Mestrado

Camila Greff Passos

Porto Alegre, outubro de 2007

DECLARAÇÃO

Este trabalho foi realizado por Camila Greff Passos, no Laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS, sob orientação do Dr. Edilson Valmir Benvenuti e coorientação do Dr. Éder Cláudio Lima, entre outubro de 2005 e setembro de 2007.

Camila Greff Passos

Dr. Edilson Valmir Benvenuti

Dr. Éder Cláudio Lima

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Edilson Valmir Benvenuti e Éder Cláudio Lima por toda atenção e ensinamentos. Aos professores Celso Camilo Moro e Tania Maria Hass Costa pela colaboração ao trabalho.

Aos colegas de laboratório em especial a Dra. Leliz T. Arenas e a aluna de iniciação científica Fernanda da Silveira Ribaski, por todo carinho e companheirismo.

Aos meus pais Antonio e Maria pelo amor e dedicação integral, aos meus irmãos Bruno e Rodrigo pelo carinho e apoio. Ao meu noivo Átila Vanti Duarte por acreditar nos meus projetos e me apoiar com todo seu amor e sabedoria.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

Resumo: Síntese e características do xerogel híbrido 10-amino-4-azadecilsilica.

28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) – Poços de Caldas - **2005**

Resumo: Otimização da adsorção de Cu(II) pelo xerogel 10-amino-4-azadecilsilica utilizando planejamento estatístico de experimentos.

XIII Encontro de Química da Região Sul (SBQ-Sul) – Florianópolis - **2005**

Artigo: Passos, C.G.; Ribaski, F.S.; Simon, N.M.; dos Santos, A.A.; Vaghetti, J.C.P.; Benvenutti, E.V.; Lima, E.C.; *J. Colloid Interface Science*. **2006**, 302, 396.

Resumo Estendido: Uso de Planejamento Estatístico de Experimentos para Avaliar as Capacidades de Adsorção de Fe³⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺ utilizando-se 7-amino-4-azaheptilsilica e 10-amino-4-azadecilsilica como Adsorventes.

VI Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA) – Maringá - **2006**

Resumo: Comparação da capacidade de adsorção de sílicas organofuncionalizadas frente aos íons Fe³⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺.

XIV Encontro de Química da Região Sul (SBQ-SUL) – Erechim – **2006**

Artigo aceito: Passos, C.G.; Lima, E.C.; Arenas, L.T.; Simon, N.M.; Cunha, B.M.; Brasil, J.L.; Costa, T.M.H; Benvenutti, E.V. *Colloid Surf. A Physicochem. Engin. Aspects*. **2007**.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1- METAIS PESADOS.....	3
2.1.1- Chumbo.....	4
2.1.2- Cobre.....	5
2.1.3- Ferro.....	5
2.2- ADSORÇÃO.....	6
2.3- PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DE EXPERIMENTOS.....	8
2.3.1- Análise de Superfícies de Resposta.....	12
2.4- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	13
2.4.1- Isoterma de Langmuir.....	15
2.4.2- Isoterma de Freundlich.....	16
2.5- SÍLICAS ORGANOFUNCIONALIZADAS.....	16
2.5.1- Método Enxerto.....	17
2.5.2- Método Sol-Gel.....	18
2.6- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	21
2.6.1- Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	21
2.6.1.1- Bandas da Sílica e dos Grupos Orgânicos.....	22
2.6.2- Análise Elementar CHN.....	23
2.6.3- Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	23
2.6.3.1- Método BET.....	24
2.6.3.2- Método BJH.....	26

2.6.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
2.6.5- Espectrometria de Absorção Atômica de Chamas (FAAS).....	28
3- PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1- SÍNTESE DOS ADSORVENTES.....	29
3.1.1- Método Enxerto.....	29
3.1.1.1- Síntese do precursor orgânico 10-amino-4-azadeciltrimetoxisilano-1.....	29
3.1.1.2- Ativação da sílica e reação de enxerto.....	30
3.1.2- Método Sol-Gel.....	30
3.1.2.1- Síntese do precursor orgânico 10-amino-4-azadeciltrimetoxisilano-2.....	30
3.1.2.2- Síntese dos xerogeis.....	30
3.2- CARACTERIZAÇÃO.....	31
3.2.1- Análise Elementar.....	31
3.2.2- Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	32
3.2.3- Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	32
3.2.4-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
3.3- ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DAS SÍLICAS ORGANOFUNCIONALIZADAS 10-AMINO-4-AZADECIL-1 (AAD Si-1) E 7-AMINO-4-AZAHEPTIL (AAH Si) FRENTE AOS ÍONS METÁLICOS Fe ³⁺ , Cu ²⁺ e Pb ²⁺	33
3.3.1- Procedimento Geral para Adsorção em Batelada de Íons Metálicos.....	34
3.3.2- Planejamento fatorial completo com pseudo-ponto central.....	34
3.3.3- Análise de superfície de respostas com composto central.....	34
3.3.4- Obtenção das isotermas de adsorção.....	34
3.4- ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORVENTE DO XEROGEL SG5,0 FRENTE AO ÍON METÁLICO Pb ²⁺	35
3.4.1- Obtenção das isotermas de adsorção do íon Pb ²⁺	35
3.4.2- Procedimento de dessorção.....	35
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36

4.1- SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DA SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA 10-AMINO-4-AZADODECIL-1 COMO ADSORVENTE DOS ÍONS METÁLICOS Fe^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+}	36
4.2- SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO XEROGEL 10-AMINO-4-AZADODECIL-2 COMO ADSORVENTE DO ÍON METÁLICO Pb^{2+}	53
5- CONCLUSÃO.....	63
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Seqüência da multiplicação dos valores das linhas da matriz transposta (X^t) com os valores de resposta da matriz Y.....	10
Figura 2. Formas de Isotermas de adsorção.....	14
Figura 3. Classificação das isotermas de adsorção.....	14
Figura 4. Esquema das diferentes formas de ancoramento dos organosilanos na superfície da sílica: (a) monodentada, (b) bidentada e (c) tridentada.....	18
Figura 5. Esquema das reações da rota de síntese sol-gel.....	19
Figura 6. Representação do processo de gelificação: (a) sob condições básicas (b) sob condições ácidas.....	20
Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção-dessorção.....	24
Figura 8. Gráfico de obtenção de α e i	26
Figura 9. Aparato experimental usado na termoanálise no infravermelho.....	32
Figura 10. Aparato volumétrico usado para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	33
Figura 11. Esquema das equações químicas da síntese do precursor organosilano.....	36
Figura 12. Esquema das equações químicas da síntese do adsorvente AAD Si-1.....	36
Figura 13. Espectros na região do infravermelho da sílica pura e das sílicas organofuncionalizadas.....	38
Figura 14. Imagens da MEV da sílica pura e das sílicas organofuncionalizadas.....	39
Figura 15. Curvas de distribuição de diâmetro de partícula da sílica pura e das sílicas organofuncionalizadas.....	40
Figura 16. Curva de distribuição de poros.....	40
Figura 17. Efeitos principais para a adsorção dos íons metálicos utilizando-se os adsorventes A e B.....	46
Figura 18. Superfícies de resposta para a adsorção dos íons metálicos pelos materiais A e B.....	48

Figura 19. Isotermas de adsorção, com ajuste não-linear para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	51
Figura 20. Diagrama esquemático do mecanismo de adsorção para os adsorventes AAH Si e AAD Si-1.....	53
Figura 21. Representação da reação de policondensação do xerogel AAD Si-2.....	54
Figura 22. Termoanálise no infravermelho para o xerogel SG5,0.....	55
Figura 23. Espectro na região do infravermelho, dos xerogeis SG1,0, SG2,5 e SG5,0, após tratamento térmico a 200 °C.....	56
Figura 24. Imagens obtidas por MEV para SG1,0, SG2,5 e SG5,0.....	57
Figura 25. Isotermas de adsorção e dessorção dos xerogeis híbridos.....	58
Figura 26. Curva de distribuição de tamanho de poros das amostras SG1,0, SG2,5 e SG5,0..	59
Figura 27. Isotermas de adsorção de Pb^{2+} para o adsorvente SG5,0.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Planejamento fatorial completo 2^3	10
Tabela II. Matriz Identidade (X) do planejamento fatorial completo 2^3	10
Tabela III. Resultados da multiplicação das matrizes e efeito das variáveis e interações.....	11
Tabela IV. Valores dos reagentes usados na síntese do precursor AADTMS-2 <i>via</i> sol-gel.....	30
Tabela V. Volumes dos solventes usados na síntese dos xerogeis.....	31
Tabela VI. Dados da incorporação do conteúdo orgânico.....	31
Tabela VII. Dados da análise textural.....	38
Tabela VIII. Planejamento fatorial completo 2^3 com dois pseudo-pontos centrais.....	42
Tabela IX. Coeficientes do planejamento fatorial completo 2^3 : q versus adsorventes; pH; t; Os coeficientes estão apresentados em unidades codificadas.....	44
Tabela X. Dados da análise de superfície de resposta com composto central contendo 13 experimentos e 2 fatores (m, t).....	47
Tabela XI. Parâmetros das isotermas de adsorção. Onde Q é expresso em mg g^{-1} ; b em L mg^{-1} ; K_F em $\text{mg g}^{-1} \cdot (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ e n é adimensional.....	50
Tabela XII. Capacidades máximas de adsorção de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+}	52
Tabela XIII. Dados da síntese e da incorporação do precursor orgânico dos xerogeis.....	54
Tabela XIV. Área superficial específica dos xerogeis.....	59
Tabela XV. Parâmetros das isotermas de adsorção para o xerogel SG5,0.....	61
Tabela XVI. Dados texturais dos adsorventes.....	61

ABREVIATURAS

CPTMS: 3-cloropropiltrimetoxisilano

TEOS: tetraetilortosilicato

THF: tetrahidrofurano

AADTMS-1: 10-amino-4-azadeciltrimetoxisilano-1 – Organosilano usado no método enxerto.

AAD Si-1: Sílica organofuncionalizada obtida por método enxerto, contendo o grupo 10-amino-4-azadecil.

AAH Si: Sílica organofuncionalizada obtida por método enxerto, contendo o grupo 7-amino-azaheptil.

AADTMS-2: 10-amino-4-azadeciltrimetoxisilano-2 - Organosilano usado no método sol-gel.

AAD Si-2: Híbrido obtido *via* sol-gel, contendo o grupo 10-amino-4-azadecil.

SG1,0: híbrido obtido *via* sol-gel com a adição de 1,0 mmol do precursor orgânico 1,6-diaminohexano.

SG2,5: híbrido obtido *via* sol-gel com a adição de 2,5 mmol do precursor orgânico 1,6-diaminohexano.

SG5,0: híbrido obtido *via* sol-gel com a adição de 5,0 mmol do precursor orgânico 1,6-diaminohexano.

Exp.: experimentos.

Ads.: Adsorvente

t: tempo em minuto

m: massa do adsorvente em gramas

P. central: ponto central.

Const.: constante independente dos fatores.

Coef.: coeficientes do modelo.

SE Coef.: erro padrão de cada coeficiente.

P: probabilidade do planejamento fatorial completo 2^3 .

S: desvio padrão.

R^2 : coeficiente de correlação.

F_{erro} : fator de erro.

RESUMO

Neste trabalho foi sintetizada uma sílica organofuncionalizada com o grupo orgânico 10-amino-4-azadecil, usando-se o método de enxerto, a qual foi empregada como adsorvente dos íons Cu^{2+} , Fe^{3+} e Pb^{2+} , em meio aquoso. Com o intuito de estudar a influência do tamanho da cadeia orgânica na capacidade adsorptiva deste novo adsorvente, também foi obtida uma sílica organofuncionalizada com o grupo 7-amino-4-azaheptil, cuja cadeia orgânica apresenta três carbonos a menos. A otimização das melhores condições para a adsorção em sistema de batelada foi alcançada com o emprego de planejamentos estatísticos de experimentos, nestas condições foram obtidas isotermas de adsorção que se ajustaram ao modelo de Langmuir e Freundlich. A partir do grupo 10-amino-4-azadecil também foram obtidos três materiais híbridos usando-se o método sol-gel. A síntese dos híbridos foi feita variando-se a quantidade de precursor orgânico adicionado, o que permitiu estudar a influência do grupo orgânico nas suas propriedades morfológicas e texturais. O aumento da quantidade de precursor orgânico produziu diminuição no tamanho de poros e redução na área superficial específica. O híbrido que apresentou o maior grau de organofuncionalização foi usado como adsorvente de íons Pb^{2+} , nas condições otimizadas pelo planejamento estatístico de experimentos. De um modo geral, todos os materiais obtidos apresentaram capacidade adsorptiva satisfatória, compatível com adsorventes mesoporosos que apresentam grupos quelantes.

ABSTRACT

In this work, it was synthesized an organofunctionalized silica with the 10-amine-4-azadecyl group, using the grafting synthesis method, that was employed as adsorbent for Cu^{2+} , Fe^{3+} e Pb^{2+} , in aqueous medium. Aiming to study the influence of the organic chain size on the adsorption capacity of this new adsorbent, it was also obtained the organofunctionalized silica with the 7-amine-4-azaheptyl group, which presents an organic chain three carbon shorter than the other one. The optimization for the best adsorption conditions in the batch procedure was attained by using a statistical design of experiments. In these conditions, it was obtained adsorption isotherms that fitted with Langmuir and Freundlich models. Starting from the 10-amine-4-azadecyl group it was also obtained three hybrid materials using the sol-gel method. The synthesis was made varying the organic component amount, allowing to study the influence of the organic group in their morphological and textural properties. An increase in the organic component amount produces a decrease in the pore size and specific surface area. The hybrid with the large organic component amount was used as Pb^{2+} adsorbent, in the optimized experimental conditions. In general, all the obtained materials present a satisfactory adsorption capacity of the same order of mesoporous materials with chelating groups.

1- INTRODUÇÃO

O crescimento industrial de setores como a siderurgia, mineração, construção civil, entre outras áreas como a de algicidas e pesticidas, fez aumentar consideravelmente o volume de efluentes contendo metais pesados¹. A maioria destes metais é prejudicial a uma variedade de espécies vivas, incluindo os seres humanos²⁻⁴. Mesmo em baixos teores, causam sérias doenças, principalmente nos rins, ossos e sistema nervoso central. A contaminação ocorre através de inalação ou ingestão, esta última causada, principalmente, pela capacidade das plantas e animais em bioacumular metais em altas proporções⁵.

Os procedimentos de tratamento de efluentes industriais visando a remoção de metais pesados são processos químicos e físicos¹. O uso de adsorventes capazes de reter íons metálicos em sua superfície vem sendo cada vez mais utilizado, pois os processos de quelação, troca iônica e microprecipitação, são procedimentos aplicados geralmente no final do tratamento de efluentes permitindo reduzir a um valor mínimo o nível da espécie tóxica^{6,7}. Os adsorventes possuem a grande vantagem de serem regenerados ou mantidos num local seco sem contato direto com o ambiente, tornando o procedimento ecologicamente correto⁸⁻¹⁰.

Frente a esta realidade, o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de materiais com propriedades adsorventes têm recebido grande atenção há várias décadas, principalmente as sílicas organofuncionalizadas¹¹⁻¹³, pois esses materiais possuem grupos funcionais quelantes capazes de se ligarem aos cátions metálicos, além de apresentarem estabilidade térmica e acessibilidade apropriada à adsorção. Trabalhos recentes do grupo de Química do Estado Sólido e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS evidenciam a capacidade adsorvente das sílicas organofuncionalizadas contendo grupos amino frente aos íons metálicos em solução aquosa^{9,12,14,15}.

O método mais utilizado para a obtenção destes materiais adsorventes é a técnica de enxerto, onde um grupo orgânico é ancorado na superfície de uma matriz de sílica com características bem conhecidas, geralmente uma sílica comercial^{13,15}. A sílica organofuncionalizada obtida mantém as propriedades físicas da matriz, entretanto suas propriedades químicas serão decorrentes do grupo orgânico utilizado na reação de enxerto^{12,13}. Mais recentemente o método sol-gel de síntese tem se destacado como promissor para obtenção desses materiais. Nessa técnica de síntese tem-se a formação de uma suspensão coloidal (sol) que através do processo de policondensação forma uma matriz sólida (gel)¹⁴. Após secagem total, sob condições brandas, esse gel é chamado de xerogel. Qualquer

modificação experimental resulta em mudanças nas características morfológicas do xerogel, pois a matriz de sílica é gerada *in situ*. Assim é viável direcionar tais propriedades para o fim desejado¹²⁻¹⁴.

Neste trabalho foi sintetizada uma sílica organofuncionalizada, inédita, contendo o grupo orgânico 10-amino-4-azadecil, pelo método de enxerto, o qual teve sua capacidade adsorvente estudada frente aos íons Fe^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} , para análise de sua seletividade¹⁵. Também foi objetivo deste trabalho, sintetizar híbridos usando o mesmo grupo 10-amino-4-azadecil *via* sol-gel, assim foram obtidos três xerogéis com teor de matéria orgânica diferentes, sendo possível o estudo da interferência que esta variação trouxe às propriedades morfológicas e texturais dos materiais obtidos. O xerogel de maior grau de organofuncionalização foi usado como adsorvente de íons Pb^{2+} em solução aquosa. Para a otimização das melhores condições de adsorção em sistema em batelada, foram empregados planejamentos estatísticos de experimentos, utilizando para tratamento dos dados, obtenção dos efeitos, coeficientes e erros padrões dos coeficientes, e outros parâmetros estatísticos dos modelos ajustados o programa estatístico *Minitab Statistical Software* versão 14.20.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- METAIS PESADOS

A denominação de Metais Pesados deve-se ao fato destes metais apresentarem elevado peso atômico e não necessariamente por sua densidade. Esse termo engloba um grupo de elementos que, normalmente, encontram-se associados à poluição, à contaminação e à toxicidade como o Cd, Pb, Hg e As. Inclui também, alguns elementos essenciais aos seres vivos como o Cu, Mn, Zn, Co, Mo, V e Fe^{2,16}.

Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. Do ponto de vista toxicológico, estes metais possuem propriedades químicas que os distinguem em relação aos efeitos dentro do organismo. Quando lançados como resíduos, na água, no solo ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar, pois os metais pesados são altamente reativos e bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los. Normalmente se depositam no tecido ósseo e gorduroso e deslocam minerais nobres dos ossos e músculos para a circulação^{3,4,17}.

Muitos metais têm grande afinidade com o oxigênio formando os óxidos metálicos. Os metais pesados possuem também acentuada afinidade com o enxofre originando os sulfetos, forma na qual podem ser encontrados na natureza como minérios. Dentro do organismo o fato se repete, contudo na ausência de enxofre ou sulfetos livres, o metal pode encontrar o enxofre na forma de um radical sulfidril (-SH). O enxofre desempenha papel importante na estrutura das moléculas, mantendo, por exemplo, a estrutura tridimensional de proteínas, através das pontes de dissulfeto que podem ser alteradas em contato com um metal pesado, pois este pode deslocar o hidrogênio ligando-se ao enxofre. Sendo uma proteína plasmática ou um fio de cabelo, pouco problema pode ser originado, porém se for uma enzima, sua atividade metabólica pode ser diminuída ou até mesmo paralisada¹⁸.

No controle de qualidade das águas os metais pesados constituem contaminantes de grande relevância, pois além de trazerem efeitos adversos à saúde em pequenas concentrações, podem inviabilizar os sistemas públicos de água. A água potável deve estar em conformidade com o padrão de substâncias químicas que representam risco para a saúde.

Os metais pesados constituem-se em padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 1.469 do Ministério da Saúde, que informa os limites máximos aceitos para considerarmos a água como potável. Devido aos prejuízos que, na qualidade de tóxicos, podem causar aos ecossistemas aquáticos naturais ou de sistemas de tratamento biológico de esgotos, são também padrões de classificação das águas naturais e de emissão de esgotos, na legislação federal¹⁹.

A presença de metais pesados nos efluentes, ocorre sob a forma de íons dissolvidos, as funções bioquímicas e os efeitos dos metais são dependentes de seu estado de oxidação. Os íons metálicos usados como adsorvatos neste trabalho são Pb^{+2} , Cu^{+2} e Fe^{+3} . Estes estados de oxidação são os mais estáveis para os três metais^{20,21}.

2.1.1- Chumbo

O chumbo está presente no ar, no tabaco, nas bebidas e nos alimentos, nestes últimos, naturalmente, por contaminação e na embalagem. Está presente na água devido às descargas de efluentes industriais como, por exemplo, os efluentes das indústrias de acumuladores de carga elétrica, bem como o uso indevido de tintas e tubulações e materiais de construção². O chumbo e seus compostos também são utilizados em eletrodeposição e metalurgia. Constitui veneno cumulativo provocando um envenenamento crônico denominado saturnismo, que consiste em efeito sobre o sistema nervoso central com conseqüências bastante sérias. Experimentos em animais mostram que o chumbo é carcinogênico. Outros sintomas de uma exposição crônica ao chumbo, quando o efeito ocorre no sistema nervoso central, são: tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, entre outros⁴. Quando o efeito ocorre no sistema periférico o sintoma é a deficiência dos músculos extensores. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizada pela sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarréias.

O chumbo é padrão de potabilidade, sendo fixado o valor máximo permissível¹⁹ de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. É também padrão de emissão de esgotos e de classificação das águas naturais. Nestes, para as classes mais exigentes os valores estabelecidos são tão restritivos quanto os próprios padrões de potabilidade, prevendo-se que o tratamento convencional de água não remove metais pesados consideravelmente. Aos peixes, em geral, as doses fatais variam de $0,1$ a $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, embora em condições experimentais, alguns resistam até 10 mg L^{-1} .

2.1.2- Cobre

As fontes de cobre para o meio ambiente incluem corrosão de tubulações de latão por águas ácidas, efluentes de estações de tratamento de esgotos, uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento superficial e contaminação da água subterrânea a partir de usos agrícolas do cobre como fungicida e pesticida no tratamento de solos e efluentes, e precipitação atmosférica de fontes industriais². O Cobre aplicado em sua forma de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em dosagens de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ é um poderoso algicida. As principais fontes industriais incluem indústrias de mineração, fundição e refinação⁴.

O cobre é padrão de potabilidade¹⁹, sendo fixado o valor máximo permissível de 2 mg L^{-1} . Quando em concentrações elevadas, é prejudicial à saúde e confere sabor às águas, segundo pesquisas é necessário uma concentração de 20 mg L^{-1} de cobre ou um teor total de 100 mg por dia para produzirem intoxicações humanas como lesões no fígado. No entanto, concentrações de 5 mg L^{-1} tornam a água absolutamente impalatável, devido ao gosto produzido, todavia, em pequenas quantidades é até benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue humano, facilitando a cura de anemias.

Para os peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. Assim, trutas, carpas, bagres, peixes vermelhos de aquários ornamentais e outros, morrem em dosagens de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Os peixes morrem pela coagulação do muco das brânquias e conseqüente asfixia. Os microrganismos perecem em concentrações superiores a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

2.1.3- Ferro

O ferro aparece principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução do minério pelo gás carbônico da água. O sal de ferro formado é solúvel e freqüentemente é encontrado em águas de poços em elevados níveis de concentração². Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta nas estações chuvosas devido ao carregamento de solos e a ocorrência de processos de erosão das margens. Também é importante a contribuição devida a efluentes industriais, pois muitas indústrias metalúrgicas desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada das peças antes de seu uso, processo conhecido por decapagem, que normalmente é procedida através da passagem da peça em banho ácido⁴.

O ferro apesar de não se constituir em um elemento tóxico, reage com peróxido produzindo radicais livres. Além disso, o ferro em excesso se acumula no fígado e no

pâncreas provocando o envenenamento denominado hemocromatose. Nas águas tratadas para abastecimento público, o emprego de coagulantes a base de ferro provoca elevação em seu teor. O ferro traz diversos problemas para o abastecimento, pois confere cor e sabor à água, provocando manchas em roupas e utensílios sanitários. Também traz o problema do desenvolvimento de depósitos em canalizações e de ferro-bactéria, provocando a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição. Por estes motivos, o ferro constitui-se em padrão de potabilidade, tendo sido estabelecida à concentração limite de 0,3 mg L⁻¹. É também padrão de emissão de esgotos e de classificação das águas naturais¹⁹.

2.2- ADSORÇÃO

O desenvolvimento industrial trouxe vários benefícios para a humanidade, tais como o aumento da expectativa de vida, maior conforto, desenvolvimento tecnológico, entre outros¹. Contudo, junto com esses benefícios, surgiram também vários problemas, como os altos índices de poluição, degradação dos ecossistemas, esgotamento ou consumo desordenado dos recursos naturais, entre outros. A poluição hídrica gerada por metais pesados tem recebido uma especial atenção em função dos efeitos causados pela sua toxicidade^{4,5}.

Os métodos convencionais mais utilizados para a remoção de metais pesados, são processos químicos como a oxidação química, precipitação química e redução química e os processos de separação física como filtração e sedimentação. Estes métodos nem sempre são eficientes e geralmente apresentam custo elevado além de gerar resíduos sólidos, necessitando assim de uma nova etapa de tratamento. Assim, é interessante buscar tecnologias alternativas que sejam econômicas e tecnicamente mais viáveis do que as técnicas convencionais. Neste sentido, a adsorção é uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo metais pesados⁵⁻⁷. A fácil regeneração dos adsorventes aumenta a economia do processo tornando possível a sua reutilização. A otimização do ciclo adsorção/dessorção resulta em efluente livre de metal e pequeno volume de alta concentração em soluções dessorvidas, facilitando a recuperação do metal por processos convencionais⁸⁻¹⁰.

A adsorção tem recebido atenção especial visto que em muitos casos proporciona altas porcentagens de remoção para baixas concentrações de metal. Esta remoção da espécie tóxica a níveis mínimos, não vem sendo atendida adequadamente pelos métodos usuais, indicativo da crescente necessidade da utilização de adsorventes.

A aplicação do adsorvente ocorre na fase final do processo de tratamento, de forma a preservar os adsorventes do ataque de outros constituintes presentes nos efluentes, reduzindo-se assim os custos operacionais do sistema^{8,15}. Neste processo de separação, ocorre a interação entre reagentes (adsorvatos) e um sólido (adsorventes) resultante da existência de forças atrativas não compensadas na superfície. As moléculas adsorvidas por uma superfície vazia são mantidas por forças que provêm da superfície do sólido. Conforme as forças envolvidas, podemos distinguir dois tipos de adsorção, a física e a química^{22,23}:

- Física (fisissorção): envolve forças não específicas. Não há alteração química das moléculas e as energias envolvidas são pequenas, conhecidas por forças de van der Waals. Essas forças são relativamente fracas, sendo que a adsorção física é facilmente revertida.

A adsorção física pode comparar-se à condensação, onde o calor liberado, quando ela ocorre, fica entre 10 e 20 kcal mol⁻¹. Na adsorção física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Se for possível detectar o ponto em que se completa a primeira camada, o número e tamanho das moléculas fisicamente adsorvidas podem dar uma indicação da área de superfície disponível.

- Química (quimissorção): envolve a formação de ligações químicas e as energias envolvidas correspondem aos calores de uma reação química. O calor da quimissorção é da ordem de 40 kcal mol⁻¹ e a velocidade aumenta rapidamente com a temperatura. Na quimissorção as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira que uma pode não estar completamente coberta pelas moléculas adsorvidas. Esta adsorção se dá em uma única camada, mas após a formação desta, pode haver a formação de outras camadas por fisissorção.

O passo mais importante em qualquer processo de adsorção é encontrar o adsorvente apropriado, sendo que o mesmo deve ser extremamente seletivo para o componente que se deseja separar. De uma maneira geral, um bom adsorvente deve aliar características como baixo custo, seletividade, alta área superficial e resistência mecânica.

Os adsorventes comerciais estão divididos em quatro classes principais: zeólitas, alumina ativada, sílica e carvão ativado. A faixa típica de área superficial destes materiais é de 100 até 1200 m² g⁻¹ podendo chegar até 3000 m² g⁻¹ no caso do carvão ativado, que é o mais comumente utilizado, frente a sua considerável área superficial e distribuição de poros, que são propriedades que interferem diretamente na adsorção²⁴.

Outra etapa fundamental na adsorção é a otimização das melhores condições para a adsorção. Um tipo particular de planejamento estatístico de experimentos, conhecido como planejamento fatorial, tem se mostrado de grande utilidade em investigações preliminares quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta desejada²⁵.

2.3- PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DE EXPERIMENTOS

A adsorção de um íon metálico em meio aquoso por um adsorvente num sistema em batelada geralmente depende de vários fatores, tais como: natureza do adsorvente, acidez do meio (pH), tempo de contato entre o íon metálico e o adsorvente (t), massa do adsorvente (m), concentração inicial do íon metálico (C_0), velocidade de agitação, etc. A otimização de todas essas variáveis utilizando-se o procedimento univariado é muito exaustiva, porque para qualquer variável ou fator que é otimizado é necessário variar um por vez, fixando-se todos os demais. A maneira mais eficiente de realizar um experimento é utilizar Planejamento Estatístico de Experimentos, onde todas as variáveis são modificadas ao mesmo tempo, de forma cuidadosamente planejada, através de um planejamento experimental. A razão para isso é que as variáveis podem influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra^{25,26}. Além disso, o número total de experimentos a serem realizados no procedimento multivariado diminui significativamente, assim a otimização completa do sistema em estudo, é obtida com dados apropriados, coletados em tempo e a custos mínimos^{15,27}.

O planejamento experimental é uma ferramenta poderosa para estudar o efeito conjunto de vários fatores sobre uma resposta de interesse. Uma das técnicas mais conhecidas é o planejamento fatorial completo, no qual estão envolvidos k fatores (ou variáveis) cada um deles presente em diferentes níveis²⁸. O caso mais simples é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis. Na realização de um experimento com k fatores em dois níveis, são feitas 2^k observações da variável resposta e, portanto, este planejamento é denominado planejamento fatorial completo 2^k . Nesse tipo de planejamento, as possíveis combinações dos níveis dos fatores precisam ser testadas para se determinar o quanto o processo em estudo é afetado por cada variável^{28,29}.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores

ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento. As matrizes de planejamento são tabelas utilizadas para organizar as informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial. Estas matrizes são particularmente úteis quando mais de 2 variáveis são estudadas conjuntamente. Esta codificação de variáveis, embora pareça desnecessária, é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo³⁰.

Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+) e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação. O efeito freqüentemente chamado de efeito principal se refere aos fatores primários de interesse do experimento. Em alguns experimentos, é possível encontrar que a diferença na resposta entre os níveis de um fator não é igual a todos os níveis de outros fatores, quando isto ocorre, há uma possível interação entre os fatores^{29,30}.

Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, pode-se dizer que as duas variáveis interagem e é possível calcular o valor do efeito de interação entre elas. Muitos experimentos envolvem o estudo dos efeitos de dois ou mais fatores, em geral, planejamentos fatoriais são mais eficientes para este tipo de experimento. Através de um planejamento fatorial, nós dizemos que em cada repetição do experimento, todas as possíveis combinações dos níveis de fatores são investigadas. Informação sobre interações é uma pista importante na procura das condições ótimas, desde que sua existência implique que o valor assumido por um dos fatores tenha influência no efeito da resposta de outro fator³¹.

Para o cálculo dos efeitos, além da codificação das variáveis utilizando os sinais (+) e (-), é necessário incluir mais colunas na matriz identidade (X) do planejamento. O conteúdo destas colunas representa o efeito de interação entre as variáveis e é obtido levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação, conforme exemplos das Tabelas I e II.

Tabela I. Planejamento fatorial completo 2³.

Exp	a	b	c		Resposta
1	-1	-1	-1	I	54
2	1	-1	-1	a	86.5
3	-1	1	-1	b	48
4	1	1	-1	ab	63
5	-1	-1	1	c	63
6	1	-1	1	ac	93.5
7	-1	1	1	bc	58.5
8	1	1	1	abc	72

Tabela II. Matriz Identidade (X) do planejamento fatorial completo 2³.

I	a	b	c	ab	ac	bc	abc	Y
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	54
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	86.5
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	48
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	63
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	63
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	93.5
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	58.5
1	1	1	1	1	1	1	1	72

Y = vetor de resposta obtido experimentalmente

Isto significa que o efeito de interação é fornecido pela média da diferença entre as médias do efeito de uma variável em relação ao nível alto (+) e nível baixo (-) de outra³⁰. A primeira coluna da matriz identidade é composta pelos valores da constante independente dos fatores (I), que é um valor médio de adsorção. Desta matriz identidade é obtida a matriz transposta, onde o que era linha vira coluna e vice-versa, a qual tem seus valores multiplicados pelos valores da matriz Y, conforme esquema da Figura 1.

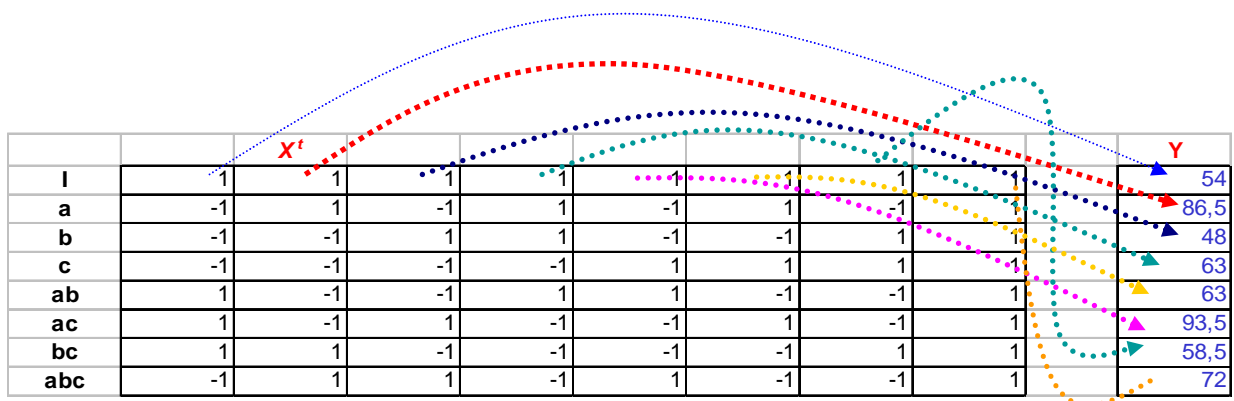


Figura 1. Seqüência da multiplicação dos valores das linhas da matriz transposta (X^t) com os valores de resposta da matriz Y.

Desta multiplicação são obtidos valores que correspondem ao efeito de cada variável e suas interações, após serem divididos por 4 (4 valores positivos e 4 valores negativos). A constante independente (I) é o primeiro valor e foi obtido pela divisão por 8 (número de experimentos), como podemos verificar nos valores da Tabela III. A influência na resposta do sistema em estudo é avaliado a partir destes valores ou dos de coeficiente, que são obtidos pela divisão do efeito por dois.

Tabela III. Resultados da multiplicação das matrizes e efeito das variáveis e interações.

X^t.y			Efeito
538,5		I	67,31
91,5		a	22,88
-55,5		b	-13,88
35,5		c	8,88
-34,5		ab	-8,63
-3,5		ac	-0,88
3,5		bc	0,88
0,5		abc	0,13

A interpretação do resultado pode ser facilitada com o auxílio das representações gráficas, que mostram as respostas obtidas para os experimentos realizados como função das variáveis estudadas. Este tipo de representação é bastante utilizado e tem como objetivo fornecer uma visão global de como as variáveis otimizadas atuam sobre a resposta do sistema em estudo. Analisando os valores dos efeitos (principal e de interação) e considerando-se o desvio padrão destes efeitos, podemos obter as melhores condições para a adsorção²⁹⁻³¹.

No planejamento fatorial completo 2^k com ponto central são examinados 3 níveis para cada variável, o que permite verificar se há ou não ajuste do modelo linear. Devem ser realizadas replicatas do ponto central para estimar o desvio padrão e erro padrão dos experimentos, evitando a realização do planejamento em duplicata e também tornando possível a verificação da curvatura da superfície de respostas. O planejamento fatorial não determina valores ótimos em uma única etapa, porém este procedimento indica satisfatoriamente o caminho a ser tomado para que se possa atingir o objetivo proposto³².

Os planejamentos fatoriais exigem após sua execução, cálculos simples, mas muitas vezes repetitivos devido à grande quantidade de dados a serem processados. Frente a esta necessidade o desenvolvimento de *softwares* como o *Minitab Statistical* vem se destacando³⁰,

pois além de processarem os resultados, geram gráficos que facilitam a interpretação dos dados.

2.3.1- Análise de Superfícies de Resposta

A metodologia para superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais introduzida em 1950 e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais³².

Após triagem com o planejamento fatorial completo, análises de superfícies de respostas podem ser realizadas para se obter a condição favorável à máxima adsorção. Uma superfície de resposta é um gráfico que mostra o comportamento da resposta como função de dois ou mais fatores. A superfície de resposta oferece uma conveniente maneira de visualizar como vários fatores afetam as medidas do sistema^{33,34}.

Métodos de superfícies de respostas são utilizados para examinar as relações entre uma ou mais variáveis e um conjunto quantitativo de fatores experimentais. Esse método estatístico é empregado com as condições apontadas pelo planejamento fatorial completo como fatores importantes, variando assim as demais variáveis para então chegar a melhor condição de adsorção^{15,33}.

No método de análises de superfície de resposta são realizados planejamentos fatoriais, para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos mais simples, como o linear e o quadrático. Por sua vez, o planejamento fatorial executado geralmente constitui-se de um número pequeno e pré-determinado de experimentos, que são determinados através do ajuste conseguido para o modelo que foi aplicado.

A aplicação de modelos empíricos para o caso de dois fatores é o mais simples e já possibilita a representação gráfica em três dimensões, como os casos onde é aplicado o modelo de segunda ordem³⁴, representado pelo polinômio da Equação 1:

$$y_1 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad \text{Equação 1}$$

Para o caso particular de um modelo de segunda ordem completo para três fatores, é representado na Equação 2:

$$y_1 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad \text{Equação 2}$$

Nos dois polinômios y_1 é o vetor resposta, b_0 é o valor populacional da média de todas as respostas obtidas e os b são os coeficientes relacionados com as x variáveis ou os coeficientes para as x interações.

Para obter os dados que devem ser empregados no modelo, os planejamentos com pontos centrais são muito convenientes para ajustar o modelo polinomial completo de segunda ordem³²⁻³⁴. Os cuidados na realização dos experimentos e das replicatas dos pontos centrais devem ser observados, para estimativa do erro experimental e para medir a possibilidade da não-linearidade nos valores de cada fator estudado em função dos demais fatores testados no experimento.

2.4.- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. A importância do estudo das isotermas de adsorção de metais pesados está no conhecimento que pode ser obtido sobre o comportamento adsorptivo desses elementos. Cada modelo de isoterma parte do diferente pressuposto que, nem sempre, se ajusta a uma determinada situação, dessa forma, é importante conhecer acerca da construção de diferentes modelos de isotermas e de suas limitações³⁵.

O procedimento experimental é bastante simples, pois basta colocar em contato soluções de concentrações crescentes do adsorvato, mantendo fixas as condições de adsorção otimizadas pelos planejamentos estatísticos de experimentos até atingir o equilíbrio. Após a separação da fase sólida (adsorvente) da fase líquida (solução do adsorvato em equilíbrio) pode-se realizar a determinação da concentração de equilíbrio do adsorvato remanescente em solução (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (q em mg g^{-1}). As isotermas assim obtidas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, mostrando a relação de quanto foi adsorvido por quanto resta em solução em uma determinada temperatura^{36,37}.

Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 2. A forma de isoterma que é favorável à adsorção é a côncava em relação à abscissa, pois elevado valor de q é obtido com baixas concentrações de C_e ³⁷.

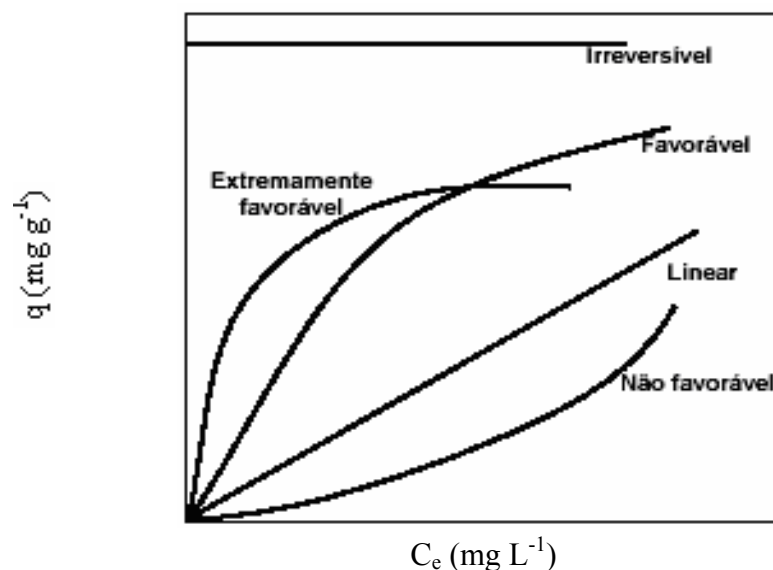


Figura 2. Formas de Isotermas de adsorção.

Giles e colaboradores³⁸ dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (*Spherical*), L (*Langmuir*), H (*High affinity*) e C (*Constant partition*), apresentadas na Figura 3.

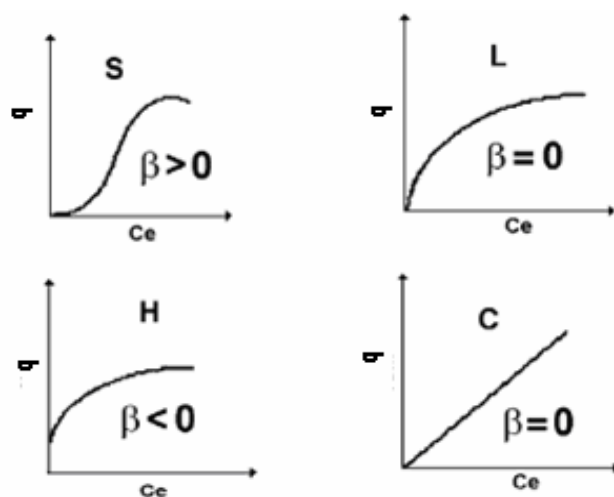


Figura 3. Classificação das isotermas de adsorção

As isotermas do tipo S têm inclinação inicial linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, dando formato côncavo à curva superior, isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamadas de adsorção cooperativa. A forma L possui inclinação não

linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. As do tipo H são casos especiais de curvas do tipo L e são observadas quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. As isotermas do tipo C correspondem a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isotermas do tipo C e L são freqüentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo^{38,39}.

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem freqüentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato. Os modelos de Langmuir e Freundlich vem sendo muito utilizados nestes estudos de adsorção^{40,41}.

2.4.1- Isoterma de Langmuir

Esta teoria considera que: - as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada e em superfície homogênea; - cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida; - a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas^{37,42}.

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção e o mais freqüentemente utilizado, podendo ser expresso de acordo com a Equação 3:

$$C_e = \frac{1}{q} + \frac{1}{b \cdot Q} \cdot \frac{C_e}{Q} \quad \text{Equação 3}$$

Na qual C_e é a concentração do íon metálico que não foi retido pelo adsorvente (mg L^{-1}); q é a quantidade de íon metálico adsorvido (mg g^{-1}); Q é a quantidade máxima adsorvida do íon metálico que completa o modelo da monocamada de Langmuir (mg g^{-1}); b é a constante de afinidade de Langmuir entre a superfície do adsorvente e o soluto (L mg^{-1}).

2.4.2- Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato⁴¹.

O modelo de isoterma de Freundlich assume o modelo de adsorção em multicamada, pois aplicando a Equação 4 uma quantia infinita de adsorção pode acontecer, pois esta é uma equação exponencial que pressupõe que a concentração de adsorvato retido na superfície do adsorvente, cresce com o aumento da concentração de adsorvato. A equação é extensamente aplicada em sistemas heterogêneos⁴³.

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 4}$$

Onde K_F é a constante de Freundlich e n o expoente de Freundlich. Se n variar de 1 a 10, o processo de adsorção é favorável^{37,43,44}.

2.5- SÍLICAS ORGANOFUNCIONALIZADAS

A sílica é um polímero inorgânico que tem grande destaque por sua principal aplicação como suporte na imobilização de diferentes espécies químicas⁴³. Esta característica possibilita a obtenção de materiais de interesse em diversas áreas de pesquisa. As sílicas modificadas são utilizadas como catalisadores, sensores, eletrodos, membranas, sorventes, etc⁴⁶⁻⁴⁹.

O uso da sílica como suporte para imobilização de compostos orgânicos, é significativamente referenciado pela comunidade científica devido à sua grande área superficial, propriedades físicas bem definidas e habilidade para adsorver uma enorme quantidade de compostos orgânicos⁵⁰⁻⁵³. Estas características são consequência das propriedades químicas da sua superfície que é coberta com grupos silanóis (Si-OH) e siloxanos (Si-O-Si), os quais podem interagir com grupos orgânicos. Os grupos silanóis são os mais importantes porque além da adsorção física de inúmeras substâncias, podem reagir quimicamente com alguns grupos químicos, modificando inteiramente as suas propriedades originais¹³. Os principais tipos de ligações que podem ser formados na superfície da sílica são Si - O - C, Si - N e Si - C⁵⁴⁻⁵⁶.

O uso das sílicas organofuncionalizadas ganha ênfase na literatura por seu uso como material adsorvente em processos de extração em fase sólida (*SPE*) e como fase estacionária em cromatografia líquida (*HPLC*)⁵⁷⁻⁶⁰. A boa estabilidade térmica e a resistência à lixiviação por solventes orgânicos são as características que potencializam o seu uso em processos de separação^{61,62}. Na utilização como fase estacionária para pré-concentração de cátions metálicos em solução e para poluentes orgânicos, como os ésteres ftálicos, as sílicas organofuncionalizadas são citadas com destaque por apresentarem grande habilidade na adsorção^{62,63}. Esta capacidade adsortiva mais uma vez é referendada no uso destas sílicas na remoção de cátions metálicos divalentes e trivalentes em solução aquosa e alcoólica^{46,50-52}, devido à boa acessibilidade aos sítios ativos e a vantagem que alguns destes materiais apresentam de serem reutilizáveis^{8,28}.

2.5.1- Método Enxerto

O método mais tradicional de obtenção de sílicas organofuncionalizadas tem sido através da técnica de enxerto, usado também em escala industrial⁵¹, onde é comum usar um organosilano de fórmula $R-Si(OCH_3)_3$ como reagente precursor, sendo R um grupo orgânico alifático, aromático ou ainda cadeia orgânica contendo outros grupos funcionais⁵².

Neste processo ocorre ligação covalente entre o grupo orgânico que será imobilizado e os grupos silanóis presentes na superfície da sílica, que passa a ter a denominação de organofuncionalizada. Como o ancoramento dos grupos orgânicos ocorre na superfície, a sílica organofuncionalizada mantém as propriedades físicas da matriz sílica, entretanto suas propriedades químicas serão decorrentes do grupo orgânico utilizado na reação de enxerto⁶³⁻⁶⁷.

Para que este processo ocorra é indispensável haver a ativação dos grupos silanóis, no sentido de facilitar a ligação ao organosilano. A ativação consiste em eliminar as moléculas de água residuais, através de vácuo com aquecimento, pois elas formam ligações de hidrogênio com os grupos silanóis da superfície^{11,12}. O sucesso da reação em meio não aquoso, depende da disponibilidade dos grupos silanóis em formar covalentemente ligação com o organosilano de maneira monodentada, bidentada ou tridentada, como mostra a Figura 4 nos esquemas (a), (b) e (c) respectivamente. As formas mais comuns de ligação são do tipo mono e bidentadas⁴⁵.

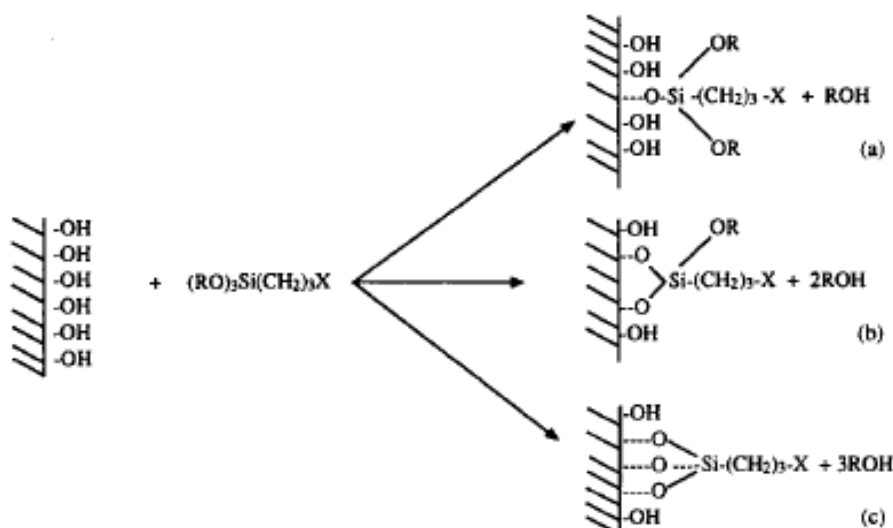


Figura 4. Esquema das diferentes formas de ancoramento dos organosilanos na superfície da sílica: (a) monodentada, (b) bidentada e (c) tridentada.

O método enxerto é bastante indicado na síntese de sílicas organofuncionalizadas a serem usadas em processos de adsorção, como no presente trabalho, pois proporciona algumas características interessantes ao sólido final, visto que o grupo orgânico imobilizado está fortemente ligado à superfície na forma de uma monocamada, ou seja, a substância imobilizada está homoganeamente e altamente dispersa na superfície. Adicionalmente as sílicas organofuncionalizadas apresentam grande estabilidade térmica^{11,12}, acessibilidade aos grupos quelantes e podem ser reutilizadas nos processos de adsorção, uma vez que os processos de retenção (adsorção e dessorção) são reversíveis^{9,33}. Podem ainda ser empregadas na extração em fase sólida utilizando soluções aquosas bem como solventes orgânicos (etanol e acetona), pois não são solúveis e não apresentam inchamento em solventes orgânicos^{11,33}.

2.5.2- Método Sol-Gel

O método sol-gel é citado na literatura como a principal rota de obtenção de xerogéis híbridos, pois traz a vantagem de ser um processo onde as propriedades morfológicas e texturais, tais como área superficial, tamanho e forma de partículas, tamanho de poros e grau de incorporação orgânica podem ser planejadas. Como a matriz de sílica é gerada *in situ*, com algumas alterações nas condições de síntese como pH do meio, concentração de precursor orgânico, temperatura de policondensação, catalisador, tipo de precursor alcóxido e quantidade de água, torna-se viável a obtenção de materiais com as características desejadas⁶⁸⁻

Nesse método tem-se a obtenção de xerogéis híbridos onde a dispersão dos componentes orgânico e inorgânico, ligados quimicamente ou misturados fisicamente, resulta em um novo material com propriedades diferentes dos componentes puros individuais^{47,48,71-73}. O processo sol-gel consiste na formação de uma suspensão coloidal (sol) que através do processo de policondensação forma uma matriz sólida (gel). Após secagem total dos solventes, sob condições brandas, esse gel é chamado de xerogel⁷⁵. O termo sol refere-se a uma suspensão onde pequenas partículas (1 a 100 nm) estão dispersas em um líquido e que com o passar do tempo vai formando uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), devido às ligações estabelecidas entre as partículas ou entre as espécies moleculares, gerando uma rede sólida tridimensional^{10,76-80}.

Na rota de preparação sol-gel de materiais híbridos à base de sílica, os precursores mais usados são os alcóxidos de silício do tipo R-Si(OR)₃ juntamente com precursores inorgânicos como tetraetilortosilicato (TEOS) ou tetrametilortosilicato (TMOS), devido a alta funcionalidade. O método pode ser descrito por duas etapas, que estão apresentadas nas reações da Figura 5. Na hidrólise (reação 1), ocorre a substituição de grupos alcóxidos por grupos silanóis (Si-OH), resultando na condensação de água (reação 2a) ou de álcool (reação 2b), onde ocorre a formação de grupos siloxanos (Si-O-Si)^{46,49,75}.

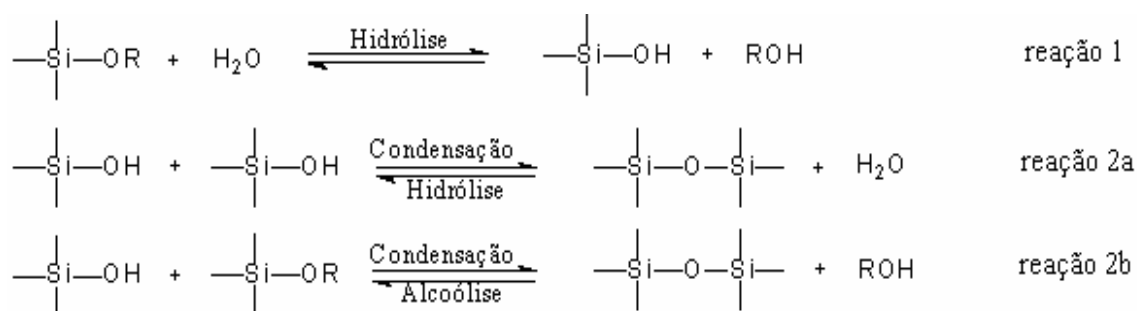


Figura 5. Esquema das reações da rota de síntese sol-gel.

As reações de hidrólise e condensação ocorrem por mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). Somente a etapa de hidrólise é bem conhecida, pois as reações de condensação iniciam antes do término da hidrólise e são numerosas e simultâneas. Na etapa de condensação as partículas formadas se agregam formando pequenas cadeias, os microgéis, que crescem formando uma rede contínua por todo o sistema que é chamado de xerogel. Este processo é conhecido por gelificação⁸¹. Vale destacar que estas reações são

lentas, pois os alcóxidos de silício apresentam baixa reatividade se comparados aos metálicos, sendo necessário o uso de catalisadores, que podem ser ácidos, básicos ou nucleofílicos⁸².

As propriedades texturais de um xerogel, isto é, área superficial específica, tamanho médio dos poros e sua distribuição, dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo de sol-gel. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos^{46,75}.

A reação de hidrólise sob condições ácidas envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário pentacoordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele um caráter de um melhor grupo de saída. Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas^{46,74,75}. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro, conforme ilustrado na Figura 6 (b). A velocidade da reação é proporcional à concentração de H_3O^+ .

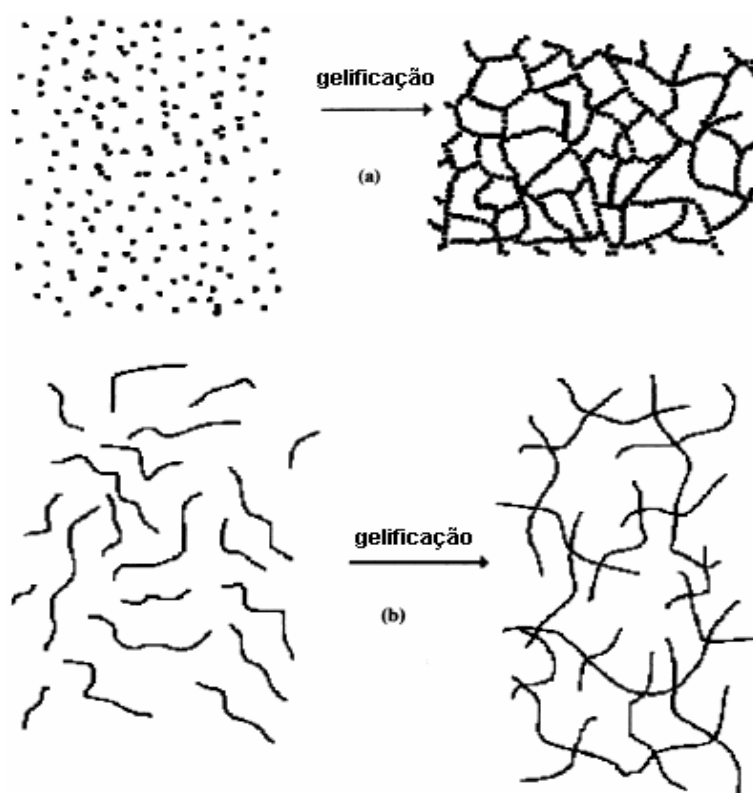


Figura 6. Representação do processo de gelificação: (a) sob condições básicas (b) sob condições ácidas.

Sob condições básicas, acredita-se que o mecanismo de hidrólise envolva o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário pentacoordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido^{74,75}. A condensação sob condições básicas ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais, levam à formação de géis com partículas esféricas que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade^{46,74-76}, como demonstrado na Figura 6 (a). Ocorrendo de forma mais lenta que a ácida.

A razão molar água:silano é outro parâmetro que afeta fortemente a velocidade destas reações. Quanto maior a razão molar, mais rápida a reação de hidrólise e maior o número de grupos silanóis que se formam, aumentando o número de centros ativos às reações de condensação⁸³.

A velocidade das reações de hidrólise e condensação também é muito influenciada pelo tamanho do grupo alcóxido, devido a fatores estéricos. O aumento no tamanho do grupo alcóxido e o maior número de ramificações diminuem a velocidade de hidrólise^{46,84}. Como o mecanismo das reações envolve a formação de estados de transição carregados positiva e negativamente, a reatividade química do precursor organoalcóxido silano é de grande importância na formação do material híbrido, e suas propriedades ácidas ou básicas influenciam no processo de hidrólise e condensação, tornando a polimerização mais complexa⁸⁴. Em relatos da literatura sobre a obtenção de xerogéis híbridos onde os precursores orgânicos apresentam o grupo amino, tem se destacado a utilização do hidreto de sódio que proporciona uma considerável redução no tempo de reação, pois ativa a basicidade das aminas, tornando desnecessário o uso de catalisadores^{81,82}.

As principais vantagens das sílicas organofuncionalizadas obtidas *via* sol-gel, em comparação com as obtidas pelo método de enxerto, está na versatilidade de obtenção de materiais com porosidade e área de superfície controlada pelas condições de síntese e na possibilidade de obter materiais com maior grau de funcionalização orgânica.

2.6- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.6.1- Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica amplamente utilizada para determinação estrutural de substâncias, determinação da pureza, quantificação e acompanhamento de reações. A espectroscopia no infravermelho é um método que se baseia

na propriedade que determinadas moléculas têm de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho, que compreende as radiações com comprimento de onda na faixa de 0,75 a 1000 μm ⁸⁵.

Para que uma molécula absorva radiação na região do infravermelho, ela precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional, apenas nessas condições o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Se a amostra absorve radiação no infravermelho, o espectro apresenta bandas devidas aos modos de vibrações de estiramentos e de deformações das ligações moleculares resultantes da excitação causada pela radiação incidente.

A frequência de absorção é dada pela relação $E = h\nu$, onde E é a energia absorvida, ν é a frequência da radiação eletromagnética e h é a constante de Planck ($6,6262 \times 10^{-34}$ J s). Como a frequência e o comprimento de onda da radiação absorvida são relacionados na fórmula $\nu = c/\lambda$, onde c é a velocidade da luz ($2,997925 \times 10^8$ m s⁻¹), então a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, expressa por $E = hc/\lambda$. O inverso do comprimento de onda é definido como número de onda n , que é normalmente usado para indicar as posições das bandas no espectro infravermelho, pois expressa valores numéricos na magnitude de cm^{-1} . O número de onda é o número de ciclos da onda em cada centímetro da trajetória do feixe de luz.

Os instrumentos mais usados são os espectrofotômetros com transformada de *Fourier* (*FTIR – Fourier transform infrared*), que ao invés de usarem grades de difração para seleção de frequência, são dotados de interferômetro de *Michelson*. Esses equipamentos possibilitam a aquisição simultânea de espectro em todas as frequências, tornando a aquisição de dados mais rápida, eficiente, confiável e com melhor resolução espectral devido à possibilidade de acumulação de dados.

2.6.1.1- Bandas da Sílica e dos Grupos Orgânicos

Como as bandas na região do infravermelho da sílica e dos grupos orgânicos utilizados neste trabalho não se sobrepõem, esta técnica é apropriada para verificação da efetivação das reações de enxerto e de sol-gel, assim como, para o estudo da estabilidade térmica dos materiais^{86,87}.

As principais bandas de absorção da sílica são: vibrações de estiramento Si-O-Si com máximo em 1100 cm^{-1} ; deformação angular Si-O-Si em 450 cm^{-1} ; bandas overtones em torno

de 1870 cm^{-1} ; estiramento Si-OH em 950 cm^{-1} e SiO-H entre 3740 e 3300 cm^{-1} . Já o componente orgânico pode ser identificado com bandas de estiramento C-H em torno de 2950 cm^{-1} ; deformação angular CH_2 entre 1500 e 1400 cm^{-1} ; estiramento N-H entre 3500 e 3300 cm^{-1} e deformação angular NH_2 entre 1700 e 1600 cm^{-1} .

2.6.2- Análise Elementar CHN

O método CHN consiste na combustão completa da amostra de um material e determinação da massa de gás carbônico, óxidos de nitrogênio e água formados. A amostra é pesada com precisão de um milionésimo de grama e colocada dentro de uma cápsula de estanho a qual é submetida a elevadas temperaturas, promovendo assim a combustão completa da amostra e formação de CO_2 , N_2 , N_xO_y e H_2O . Posteriormente, os gases da amostra fluem por um tubo de redução, conduzidos por um gás de arraste, geralmente hélio, que remove todo o oxigênio não utilizado e converte os óxidos de nitrogênio em N_2 . Essa mistura é conduzida a um detector onde as quantidades de gases de CO_2 , H_2O e N_2 são registradas. Sabendo-se com precisão o peso inicial da amostra e através das leituras registradas no detector é possível calcular as porcentagens de C, H e N presentes na composição do material⁸⁸.

2.6.3- Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. A determinação experimental das isotermas pode ser feita por métodos estáticos ou dinâmicos. Sua representação gráfica mostra o volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0), onde P_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida na temperatura do ensaio e P a pressão de equilíbrio. Quando a relação P/P_0 atinge o valor 1, iniciasse a dessorção²³.

As isotermas de adsorção-dessorção são classificadas em seis grupos característicos, conforme mostra a Figura 7. A isoterma do tipo I é obtida para sólidos microporosos como carvão ativo e peneiras moleculares. Já as do tipo II e III para sólidos não porosos ou macroporosos, onde a adsorção ocorre em camadas múltiplas sobrepostas. As isotermas do tipo IV e V são típicas de sólidos mesoporosos onde a quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondendo ao enchimento completo dos capilares. Elas apresentam histerese, pois a curva de dessorção não coincide com a de adsorção, ocorrendo paralela à

curva, indicando que na mesma pressão relativa, o sólido desorve uma quantidade de gás menor do que adsorveu. O formato do poro interfere diretamente neste fenômeno, pois por ter a abertura mais estreita do que seu corpo, leva à condensação capilar do gás sonda que liquefeito se adere às paredes dos poros e desorve menos. A histerese está associada à condensação capilar nas estruturas mesoporosas. A do tipo VI ocorre para materiais com superfícies uniformes não porosas, apresentando degraus que representam adsorção do gás por múltiplas camadas^{23,89}.

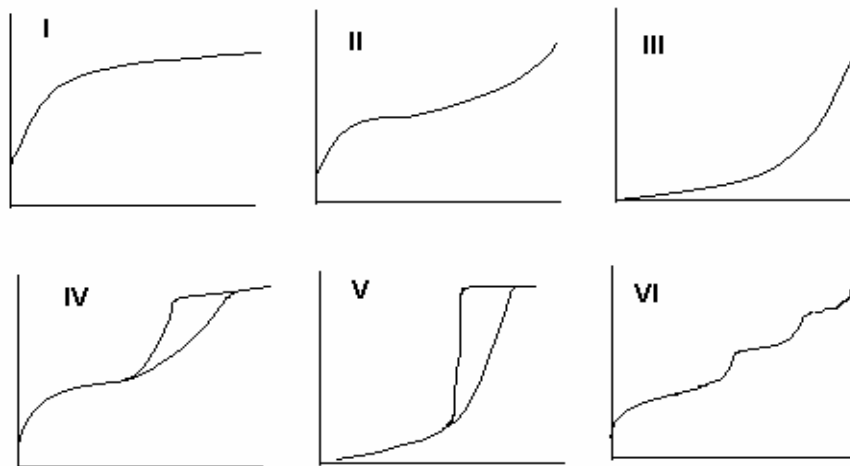


Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção-dessorção.

2.6.3.1 - Método BET

A determinação da área superficial total de um sólido por unidade de massa, pode ser obtida pelo método BET. A equação BET foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller em 1938 com este objetivo⁹⁰. Para tal, obtém-se o volume da monocamada através do volume de gás adsorvido a uma determinada pressão. De um modo geral, pode-se explicar o método, através da teoria das multicamadas, segundo o qual o equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida conduz a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero ao infinito, sendo esta distribuição uma função da pressão de equilíbrio. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorvato líquido sobre a superfície⁹¹. As quantidades do gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio. Embora gases como Ar e Kr sejam eventualmente utilizados, o gás mais empregado é o N₂.

A equação BET traduz a adsorção física de vapores, usada inicialmente para descrever as isotermas do tipo II, contudo com valores apropriados dos parâmetros, ela pode representar outros tipos de isotermas.

Este método admite que: - exista equilíbrio dinâmico entre adsorção e dessorção, mas inclui a possibilidade de se formarem múltiplas camadas adsorvidas; - em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção; - o calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação; - quando $P = P_0$ o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas são infinitos.

A partir destas premissas chega-se a equação BET:

$$\frac{P}{n^a (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C - 1}{n_m^a C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

P = pressão de equilíbrio

P_0 = pressão de saturação

n^a = nº de moles do gás adsorvido

n_m^a = nº de moles do gás adsorvido numa monocamada

$C = \exp [(E_L - E_1)/RT]$

E_L = energia de adsorção a partir da 2ª camada

E_1 = energia de adsorção da 1ª camada

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

O método BET consiste em determinar n_m^a a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente. Utilizando-se N_2 líquido a 77 K, normalmente faz-se medidas em 4 ou 5 pontos da isoterma na faixa. Se $C > 100$ um único ponto pode ser usado, pois com as simplificações a equação se reduz a uma reta que passa pela origem cuja inclinação é $1/n_m^a$.

A Figura 8, mostra o gráfico que representa $P/n^a(P_0 - P)$ em função de P/P_0 , obtendo uma reta de inclinação $\alpha = (C - 1)/n_m^a C$ e a ordenada da origem $i = 1/(n_m^a C)$. Sendo assim $n_m^a = 1/(\alpha + i)$.

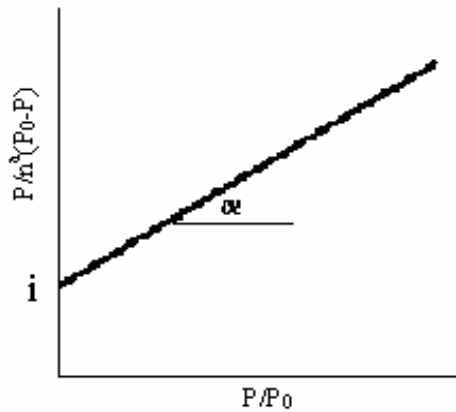


Figura 8. Gráfico de obtenção de α e i .

Como n_m^a representa a quantidade de gás adsorvido para cobrir a superfície com uma monocamada, a área superficial do sólido ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) será obtida com a seguinte relação:

$$S = n_m^a N a_m$$

Onde:

N = n° de Avogadro

a_m = área ocupada por uma molécula do gás adsorvido ($N_2 = 0,162 \text{ nm}^2$)

n_m^a = capacidade da monocamada (mol/g)

Observou-se através de tratamentos matemáticos, que a equação só é válida para valores de pressão relativa entre 0,05 e 0,30. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato, nesta faixa de valores.

2.6.3.2 – Método BJH

A caracterização da textura do sólido é um parâmetro importante no estudo de sua capacidade adsorvativa. Os sólidos são classificados de acordo com o diâmetro médio dos poros como^{23,89}: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2 a 50 nm) e macroporosos (> 50 nm). Os dois métodos mais usados na determinação da distribuição de tamanho de poros são a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, que usa mercúrio líquido e o método de adsorção de nitrogênio que foi utilizado nesse trabalho. A adsorção de nitrogênio é indicada para a

determinação da distribuição de tamanho e de volume de poro em materiais mesoporosos, isso pode ser feito a partir de isotermas de adsorção e dessorção.

Em 1951, Barret, Joyner e Halenda, propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro⁹². O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Para cada decréscimo de pressão, pode-se então relacionar o volume de gás dessorvido com o diâmetro obtendo-se um diagrama de volume de gás verso diâmetro de poro, que caracteriza a distribuição de tamanhos de poro.

A relação mais utilizada para esse fim é a equação de Kelvin:

$$\ln (P/P_0) = - (2\gamma M_v \cos\theta / R T r_m) \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

P = pressão crítica de condensação;

γ = tensão superficial do líquido;

M_v = volume molar do adsorvato;

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta

θ = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada;

r_m = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

O valor mínimo de diâmetro de poro em que pode-se considerar condensação capilar pelo equilíbrio $N_{2 \text{ liq}} / N_{2 \text{ gás}}$ está em torno de 10 Å e o limite máximo de aplicação da equação de Kelvin é em torno de 250 Å, determinado pela dificuldade em se medir experimentalmente decréscimos muito pequenos da pressão relativa⁹².

2.6.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura tem sido amplamente empregada na caracterização morfológica de sólidos. O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução, mostrando o formato das partículas primárias. O princípio de funcionamento do microscópio consiste em varrer a

amostra com um feixe de elétrons altamente energético. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra retira entre outros os elétrons chamados de secundários. A cada ponto da amostra, dentro da resolução desejada, a energia desses elétrons é transformada num sinal e amplificada por um tubo fotomultiplicador e o sinal correspondente ao ponto escolhido da amostra é aplicado na tela de raios⁹³.

Nos materiais não condutores ou semi-condutores, é depositado um fino filme de ouro ou grafite, para evitar o acúmulo de cargas elétrica, que passam a repelir o feixe eletrônico. Essa camada sobre a amostra deve ter espessura da ordem de 100 Å e deve estar ligada ao material metálico do porta-amostra para possibilitar passagem da corrente elétrica.

2.6.5- Espectrometria de Absorção Atômica de Chamas (FAAS)

A análise por espectrometria de absorção atômica de chamas é uma técnica largamente empregada para a determinação de elementos traço nas mais diversas amostras. A técnica utiliza o princípio de que átomos livres no estado gasoso, gerados em um atomizador, são capazes de absorver radiação de comprimento de onda específico, emitida por uma fonte espectral (ultra violeta ou raio X). A intensidade de energia absorvida é proporcional à concentração da espécie em solução, fato que matematicamente pode ser evidenciado pela lei de Lambert-Beer: $A = \log(I_0/I) = \epsilon bc$, onde A é a absorbância, I_0 é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra, I é a intensidade da radiação que emerge da amostra, ϵ é a absorvidade molar, que caracteriza a espécie absorvente, b é a distância percorrida pela radiação através da amostra (caminho óptico) e c é a concentração do analito na amostra⁹⁴.

As fontes de radiação utilizadas para absorção atômica são comumente fontes de linha, ou seja, emitem linhas espectrais estreitas. As lâmpadas de cátodo oco são as fontes de radiação mais utilizadas para a maioria dos elementos. Estas lâmpadas emitem um feixe de luz com comprimento de onda específico para o elemento a ser analisado. O feixe de luz atravessa a chama, que atomiza o analito, os átomos gerados absorvem parte desta energia. A luz que chega ao detector é usada para quantificar o elemento em estudo⁹⁵.

Para atomizar as amostras na chama, são usados gases combustíveis como o acetileno e o hidrogênio, ou gases comburentes como o óxido nítrico e ar sintético. Cada metal tem uma temperatura específica de atomização e esta temperatura deve ser respeitada para não haver formação de óxidos ou íons da espécie em estudo, o que gera interferência na leitura, fornecendo raias largas, de difícil interpretação.

3- PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais para a síntese da sílica organofuncionalizada por método enxerto, contendo o grupo orgânico 10-amino-4-azadecil e dos três xerogeis obtidos *via* sol-gel, com o mesmo grupo. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. A sílica organofuncionalizada obtida por enxerto foi usada como adsorvente dos íons Pb^{+2} , Cu^{+2} e Fe^{+3} em solução aquosa, por procedimento de adsorção em batelada utilizando planejamento estatístico de experimentos para otimização das melhores condições de adsorção. A sílica organofuncionalizada com o grupo 7-amino-4-azaheptil, foi sintetizada de acordo com procedimentos experimentais já relatados da literatura¹³. Este material foi caracterizado e também foi usado como adsorvente para estudo comparativo com o 10-amino-4-azadecil obtido neste trabalho. Dos três xerogeis obtidos *via* sol-gel, o de maior teor de componente orgânico foi utilizado como adsorvente de Pb^{+2} nas condições otimizadas nos experimentos realizados com as sílicas organofuncionalizadas.

3.1- SÍNTESE DOS ADSORVENTES

3.1.1- Método Enxerto

3.1.1.1- Síntese do precursor orgânico 10-amino-4-azadeciltrimetoxisilano-1

Inicialmente 1,74 g (15 mmol) do 1,6-diaminohexano (Merck) foram dissolvidos em uma mistura de solventes apróticos, composta de 15 mL de tetrahidrofurano (THF, Merck) e 15 mL de tolueno (Merck), posteriormente a mistura foi aquecida a 90 °C em um banho de óleo, em constante agitação magnética e sob atmosfera de argônio. Nessas mesmas condições foi adicionado 0,6g (15 mmol) de hidreto de sódio (60 %, disperso em parafina, Acros). Após 30 minutos de reação adicionou-se 2,78 mL (15 mmol) de 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS, Merck), a mistura reacional foi mantida sob atmosfera de argônio durante cinco horas a 75 °C em um banho de óleo em constante agitação magnética. A mistura resultante foi então centrifugada por 15 minutos em rotação de 6000 rpm, para separar o subproduto $NaCl_{(s)}$ do sobrenadante contendo o organosilano denominado 10-amino-4-azadeciltrimetoxisilano-1 (AADTMS-1) que foi usado na reação de enxerto na sílica gel.

3.1.1.2- Ativação da sílica e reação de enxerto

15 g de sílica gel comercial (Merck) foram ativadas a 200° C por 6 h, sob vácuo. Os 20 mL da solução contendo o precursor orgânico AADTMS-1 foram diluídos em 300 mL de tolueno e então adicionados sobre a sílica ativada. A mistura foi agitada por 48 horas sob atmosfera de argônio a 75 °C. A sílica modificada foi filtrada e lavada sob vácuo, com tolueno, hexano, etanol, água destilada, etanol e éter etílico. O produto foi seco por duas horas a 100 °C sob vácuo, sendo denominado 10-amino-4-azadecil-1 (AAD Si-1). Foram obtidos 14,2 g desta sílica organofuncionalizada.

3.1.2- Método Sol-Gel

3.1.2.1- Síntese do precursor orgânico 10-amino-4-azadeciltrimetoxisilano-2

De acordo com o procedimento 3.1.1.1, foram sintetizadas três amostras do precursor orgânico 10-amino-4-azadeciltrimetoxisilano-2 (AADTMS-2), usadas para a síntese dos xerogeis denominados SG1,0, SG2,5 e SG5,0, onde o número especifica a quantidade de precursor orgânico adicionado. As quantidades usadas de 1,6-diaminohexano, hidreto de sódio e CPTMS foram estequiométricas de 1,0, 2,5 e 5,0 mmol, conforme os valores da Tabela IV. A mistura de solventes apróticos continha 8 mL de THF e 4 mL de tolueno para cada amostra.

Tabela IV. Valores dos reagentes usados na síntese do precursor AADTMS-2 *via* sol-gel.

Xerogel	1,6-diaminohexano (mg)	Hidreto de sódio (mg)	CPTMS (mL)
SG1,0	116,21	40,0	0,2
SG2,5	290,53	100,0	0,2
SG5,0	581,05	200,0	0,9

3.1.2.2- Síntese dos xerogeis

Aos 10 mL de cada solução contendo o precursor orgânico AADTMS-2, foram adicionados 4,0 mL de etanol e uma solução pré-hidrolisada de tetraetilortosilicato (TEOS, Merck) conforme valores da Tabela V, mantendo uma relação molar água/TEOS de 4:1.

Tabela V. Volumes dos solventes usados na síntese dos xerogeis.

Xerogel	TEOS (mL)	Etanol (mL)	Água (mL)
SG1,0	5,0	1,6	1,6
SG2,5	5,0	1,6	1,7
SG5,0	5,0	1,6	1,9

Após 15 minutos de homogeneização, em constante agitação, as amostras foram deixadas para gelificação durante 15 dias num recipiente fechado sem vedação e em condições ambiente. Os materiais obtidos foram triturados, lavados com tolueno, THF, etanol, água, etanol e éter etílico, e finalmente secos em estufa a 100 °C. Obteve-se 2,0 g do SG1,0, 2,2 g do SG2,5 e 2,5 g do SG5,0.

3.2- CARACTERIZAÇÃO

3.2.1- Análise Elementar

O teor de matéria orgânica foi determinado por análise elementar CHN, na qual utilizou-se o equipamento Perkin-Elmer M CHNS/O, modelo 2400. As análises foram realizadas em triplicata após o aquecimento dos materiais a 100 °C, sob vácuo por 1 h. Os valores experimentais apresentados na Tabela VI, são a média do percentual (p/p) de carbono.

Tabela VI. Dados da incorporação do conteúdo orgânico

Sílica organofuncionalizada	Média % C	Número de C na molécula	Massa molar referente ao n° de C (g mol ⁻¹)
AAH-Si	5,21	6	72,066
AAD Si-1	5,67	9	108,099

De posse destes valores e conhecendo a estrutura molecular do componente orgânico, foi possível calcular a incorporação do conteúdo orgânico nas sílicas organofuncionalizadas, em mmol g⁻¹. O percentual de C obtido experimentalmente é dividido pela massa molar

referente ao número de carbonos que compõem a sílica organofuncionalizada. Este resultado é dividido por 100, para obtermos em mol g⁻¹ e multiplicado por 1000, gerando o teor conteúdo de orgânico incorporado em mmol g⁻¹.

3.2.2- Espectroscopia na Região do Infravermelho

Para a termoanálise no infravermelho foram preparados discos de 5 cm² de área, com 100 mg de cada sílica organofuncionalizada. Os discos foram tratados a 100, 200, 300 e 450°C, em um forno elétrico sob vácuo (10⁻² Torr), por uma hora para cada temperatura, em uma cela de quartzo com janelas de KBr⁶⁵, conforme a ilustração apresentada na Figura 9. Para a análise na região do infravermelho, realizada à temperatura ambiente, utilizou-se o espectrofotômetro Shimadzu FTIR, modelo 8300. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹, com 100 varreduras.



Figura 9. Aparato experimental usado na termoanálise no infravermelho.

3.2.3- Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram determinadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, em um aparato volumétrico desenvolvido no LSS, Figura 10, acoplado em um sistema de alto vácuo (Edward turbomolecular). As amostras foram previamente desgaseificadas à temperatura de 110 °C em vácuo, durante 1 hora. As medidas de pressão foram feitas usando um manômetro de capilar de Hg. A área superficial das amostras foi determinada utilizando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)⁹⁰ e a distribuição do tamanho de poros foi obtida usando o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH)⁹².

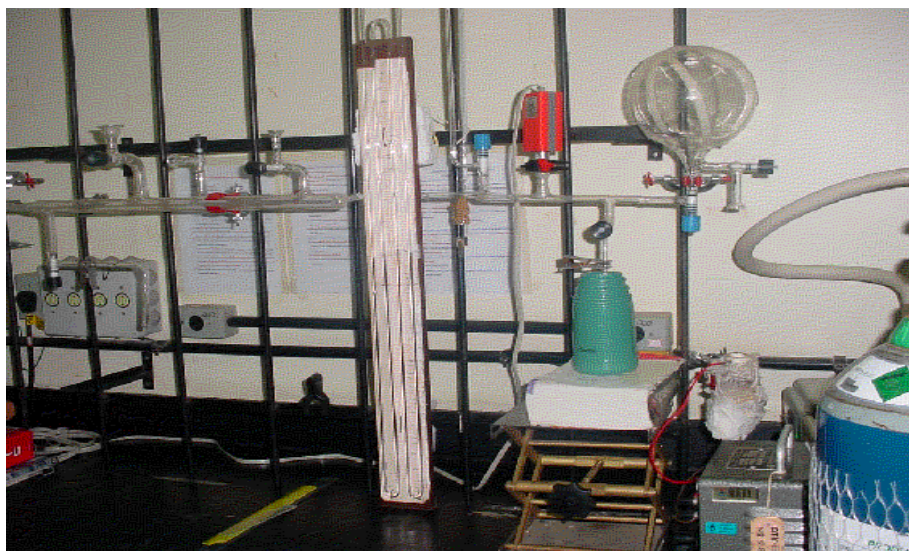


Figura 10. Aparato volumétrico usado para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

3.2.4-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As sílicas organofuncionalizadas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060, usando-se 20 kV, com aumento de 20000 e 40000 vezes. As imagens foram processadas usando o *software* de análise microestrutural Quantikov⁹⁶, para o cálculo do tamanho das partículas primárias.

3.3- ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DAS SÍLICAS ORGANOFUNCIONALIZADAS 10-AMINO-4-AZADECIL-1 (AAD Si-1) E 7-AMINO-4-AZAHEPTIL (AAH Si) FRENTE AOS ÍONS METÁLICOS Fe³⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺

3.3.1- Procedimento Geral para Adsorção em Batelada de Íons Metálicos

Em frascos plásticos cilíndricos (117 mm altura, 30 mm diâmetro) contendo de 30,0 - 50,0 mg do adsorvente (AAD Si-1 ou AAH Si) foram adicionadas alíquotas de 20 mL de solução de sulfato de cobre II, sulfato de ferro III e nitrato de chumbo II, separadamente, com concentrações variando entre 10,0 – 1000,0 mg L⁻¹. Os frascos devidamente tampados foram agitados num agitador horizontal (Tecnal), por um período entre 30 a 180 min. Em seguida a fase líquida foi separada por centrifugação utilizando-se uma centrífuga FANEM modelo Baby II. As concentrações finais dos íons metálicos foram determinadas empregando

espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica da Perkin Elmer modelo Analyst 200.

3.3.2- Planejamento fatorial completo com pseudo-ponto central

Os materiais AAD Si-1 e AAH Si foram utilizados como adsorventes de íons Fe^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} fazendo-se o uso de um planejamento fatorial completo 2^3 com dois pseudopontos centrais, o qual gerou doze experimentos que foram realizados conforme o procedimento descrito no item 3.3.1. As variáveis estudadas foram: o tipo de adsorvente, a acidez do meio (pH) e o tempo de contato (t) entre o íon metálico e o adsorvente. Mantiveram-se fixas as variáveis: velocidade de agitação em 120 rpm, temperatura em 25°C , massa dos adsorventes em 30,0 mg e a concentração inicial do íon metálico em $100,0 \text{ mg L}^{-1}$. Para tratamento dos dados, o programa estatístico *Minitab Statistical Software* versão 14.20 foi empregado para a obtenção dos efeitos, coeficientes, erro padrão dos coeficientes e os outros parâmetros estatísticos dos modelos ajustados.

3.3.3- Análise de superfície de respostas com composto central

Após realizar uma triagem dos fatores com o planejamento fatorial, duas análises estatísticas de superfície de resposta independentes foram empregadas para cada íon. Nos planejamentos contendo 13 experimentos para ambos os adsorventes, o fator massa do adsorvente variou em 30, 40 e 50,0 mg, e o tempo de contato entre o íon metálico e o adsorvente variou em 30, 105 e 180 minutos. A concentração inicial da solução foi fixada em $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ para os três íons metálicos, o pH em 4,0 para Fe^{3+} e em 6,0 para Pb^{2+} e Cu^{2+} . Os experimentos foram realizados de acordo com procedimento geral descrito no item 3.3.1.

3.3.4- Obtenção das isotermas de adsorção

Nas condições otimizadas pelos dois planejamentos estatísticos de experimentos, foram realizadas isotermas de adsorção para os três íons metálicos. Para a obtenção das isotermas foi seguido o procedimento experimental citado no item 3.3.1, usando como massa dos adsorventes 30,0 mg, tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato de 180 min, pH 6,0 para Cu^{2+} e Pb^{2+} e pH 4,0 para Fe^{3+} . A velocidade de agitação e a temperatura foram de 120 rpm e 25°C , respectivamente. Os ajustes dos dados experimentais de adsorção foram obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

3.4- ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORVENTE DO XEROGEL SG5,0 FRENTE AO ÍON METÁLICO Pb²⁺

O procedimento de adsorção em batelada do xerogel SG5,0 foi realizado nas condições otimizadas pelos planejamentos estatísticos de experimentos das sílicas organofuncionalizadas AAD Si-1 e AAH Si.

3.4.1- Obtenção das isotermas de adsorção do íon Pb²⁺.

Para a obtenção das isotermas foram realizados 12 experimentos de acordo com o procedimento do item 3.3.1, nos quais o pH da solução de Pb²⁺ foi fixado em 6,0 e as concentrações variaram em 12 pontos na faixa de 10,0 – 1000,0 mg L⁻¹. Alíquotas de 1-5 mL do sobrenadante foram diluídas entre 25,0 – 100,0 mL em balões volumétricos utilizando água. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

3.4.2- Procedimento de dessorção

Em 30,0 mg dos materiais obtidos com o adsorvente carregado com o cátion Pb²⁺, foram adicionados 20 mL de HNO₃ 1 M. A mistura permaneceu sob agitação durante 15 minutos. As concentrações finais dos íons metálicos foram determinadas empregando FAAS.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DA SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA 10-AMINO-4-AZADDECIL-1 COMO ADSORVENTE DOS ÍONS METÁLICOS Fe^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+}

O adsorvente 10-amino-4-azadecil-1 foi designado por AAD Si-1. Para a síntese desta sílica organofuncionalizada pelo processo de enxerto, primeiramente foi sintetizado o precursor orgânico 10-amino-4-azadeciltrimetoxissilano-1, a partir da reação do 1,6-diaminohexano, com hidreto de sódio e cloropropiltrimetoxissilano. O esquema da reação está representado na Figura 11. Com o uso do hidreto de sódio a amina teve seu caráter nucleofílico acentuado, facilitando a reação com o CPTMS, que ocorre por mecanismo de S_N2 ⁸¹. Adicionalmente o uso do NaH gera como subproduto NaCl que não é solúvel no meio reacional, sendo facilmente removido por centrifugação.

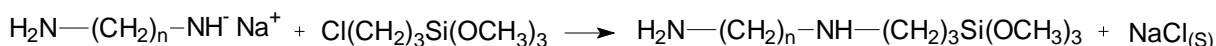
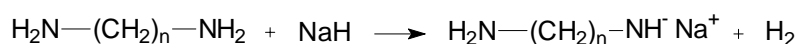


Figura 11. Esquema das equações químicas da síntese do precursor organossilano, onde n é igual a 6.

Posteriormente este organossilano foi usado na reação de enxerto na sílica gel, conforme esquema da Figura 12. Para que o ancoramento ocorresse de forma eficiente, a sílica foi aquecida a 200 °C por 6 h sob vácuo para ativar os grupos silanóis e para que a água residual fosse eliminada.

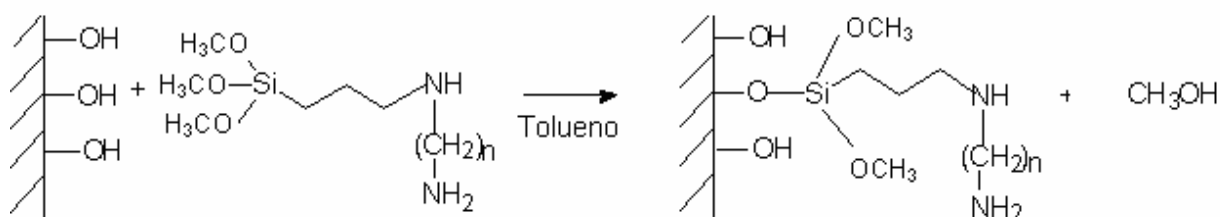


Figura 12. Esquema das equações químicas da síntese do adsorvente AAD Si-1, onde $n = 6$.

A lavagem do material iniciou com tolueno e seguiu com hexano, para remoção dos solventes apolares e da parafina que era o veículo suporte do NaH, em seguida utilizamos os solventes polares, etanol e água, para remover o resíduo de NaCl e posteriormente o material foi lavado com éter etílico, para facilitar a secagem.

A sílica organofuncionalizada 7-amino-4-azaheptil (AAH-Si) foi sintetizada por método de enxerto¹³, para um estudo comparativo com a 10-amino-4-azadecil-1. As sílicas organofuncionalizadas diferem quanto ao tamanho da cadeia orgânica, pois a AAH-Si ($n = 3$) apresenta três carbonos a menos que a AAD Si-1 ($n = 6$). Os materiais foram caracterizados nas mesmas condições, para estudo de suas propriedades físicas, químicas e adsorventes.

A incorporação do conteúdo orgânico foi verificada por análise elementar (CHN), de acordo com o procedimento descrito na página 31, sendo de $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ para a AAH Si e $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ para a AAD Si-1 com incerteza de 5 %. Como a cadeia do precursor orgânico da AAD Si-1 é maior que o da AAH Si, a menor incorporação do conteúdo orgânico desta sílica, pode ser explicada devido ao impedimento estérico de seu precursor.

A imobilização dos grupos orgânicos na superfície da sílica, também pode ser observada pela análise no infravermelho. Os espectros são mostrados na Figura 13. As bandas dos componentes orgânico e inorgânico não são sobreponíveis, possibilitando assim uma análise sobre a efetivação da reação de enxerto a partir da interpretação dos espectros da sílica pura e das sílicas organofuncionalizadas^{86,87}.

Comparando os espectros, verifica-se a presença do componente inorgânico pela banda de estiramento SiO-H em torno de 3740 cm^{-1} e também pela banda sobretons típicas de sílica, com máximo em 1870 cm^{-1} . A banda larga com máximo em torno de 3550 cm^{-1} observada no espectro da sílica pura, aquecida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ é decorrente do estiramento O-H da água fisicamente adsorvida. No caso das sílicas organofuncionalizadas ocorre um pequeno deslocamento da banda de estiramento SiO-H para 3660 cm^{-1} , devido à interação dos grupos silanóis com os grupos orgânicos. O componente orgânico pode ser identificado pelas bandas de deformação angular CH_2 e NH_2 em 1456 e 1630 cm^{-1} , respectivamente, e estiramento N-H que aparece em torno de 3300 cm^{-1} nos espectros onde elas foram aquecidas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pode-se observar ainda que as bandas referentes ao componente orgânico diminuem de intensidade com a elevação da temperatura de análise, mas permanecem no espectro mesmo após as sílicas organofuncionalizadas terem sido aquecidas à temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo. Esse resultado é um indicativo de que a interface entre os componentes orgânico e inorgânico é de natureza covalente.

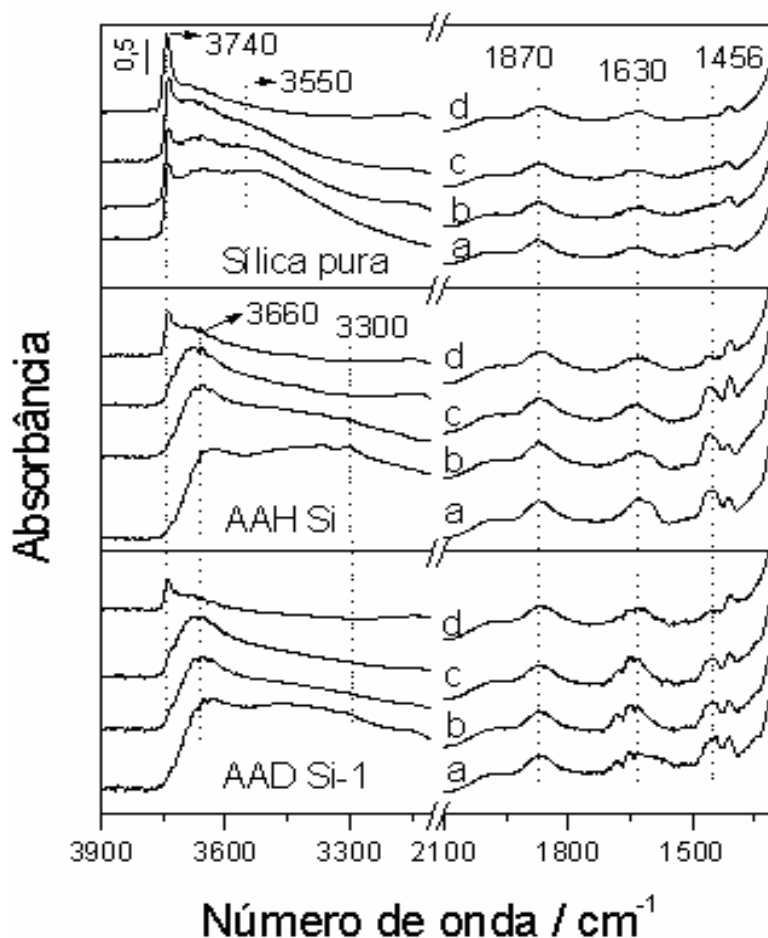


Figura 13. Espectros na região do infravermelho da sílica pura e das sílicas organofuncionalizadas, após tratamento térmico a (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C e (d) 450°C.

Como pode ser observado pelos valores da Tabela VII, temos a tendência a um pequeno decréscimo na área superficial das sílicas organofuncionalizadas e o não fechamento de poros pelo grupo orgânico, pois o volume de poro permaneceu constante.

Tabela VII. Dados da análise textural.

Amostra	Área superficial BET / $\pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	Volume de poro / $\pm 0,02 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$
Silica Pura	280	0,68
AAH Si	270	0,68
AAD Si-1	240	0,68

As imagens da Figura 14, obtidas na MEV confirmam que não houve diferenças morfológicas significativas entre a sílica pura e as sílicas organofuncionalizadas, pois o formato das partículas primárias permaneceu inalterado, indicativo da formação de uma monocamada homogênea na superfície das sílicas.

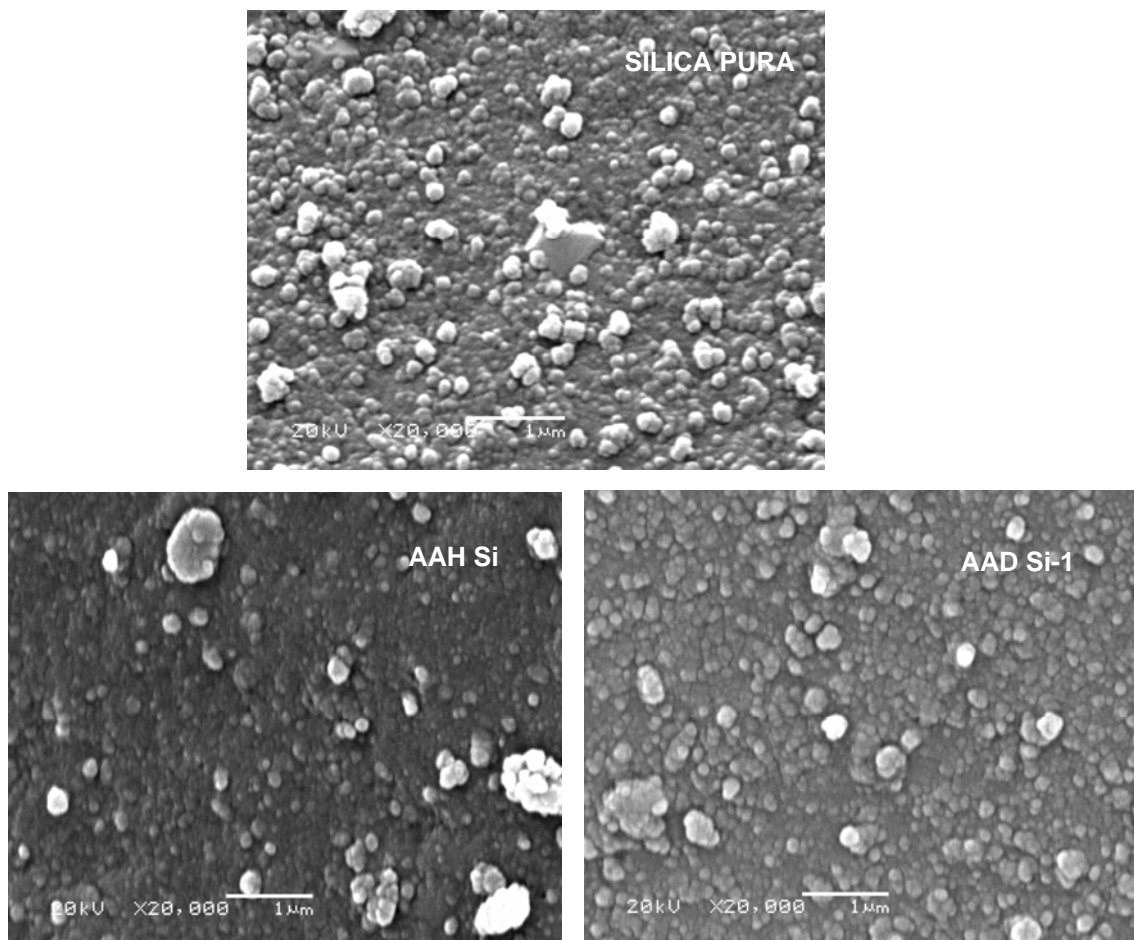


Figura 14. Imagens da MEV da sílica pura e das sílicas organofuncionalizadas.

A análise microestrutural realizada pelo *software* Quantikov confirma esta informação, pois este analisador gera o valor médio do diâmetro das partículas primárias⁹⁶, a partir da escolha manual e aleatória, de aproximadamente 100 partículas presentes em cada imagem. As curvas de distribuição de diâmetro de partícula, Figura 15, evidenciam que o maior número de partículas primárias apresenta diâmetro na faixa de 109 a 118 nm, com desvio padrão de 33 nm, para a sílica pura, assim como para as sílicas organofuncionalizadas.

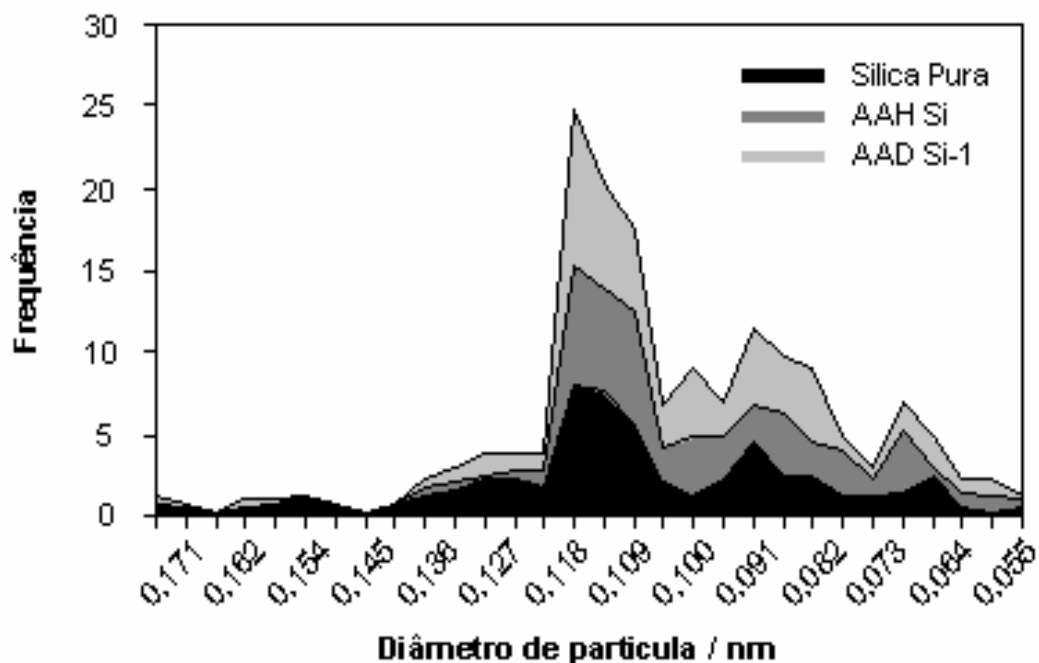


Figura 15. Curvas de distribuição de diâmetro de partícula da sílica pura e das sílicas organofuncionalizadas.

Na Figura 16 são apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas pelo método BJH. Observa-se que tanto a sílica pura como as sílicas organofuncionalizadas apresentam mesoporos com diâmetro em torno de 7 nm. A manutenção dos valores de área superficial e tamanho de poros, mesmo após a imobilização de grupos orgânicos na superfície é uma evidência de que os grupos orgânicos estão distribuídos de forma altamente dispersa.

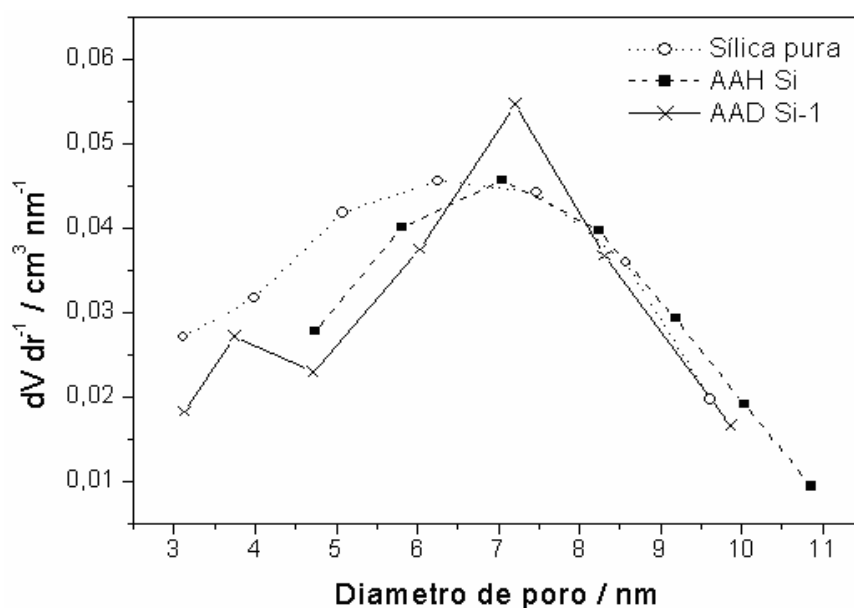


Figura 16. Curva de distribuição de poros.

Considerando uma distribuição homogênea, foi possível estimar a densidade (d) de grupos orgânicos enxertados à superfície da sílica, segundo a relação: $d = (N_F \cdot N)/S_{BET}$, onde N_F é o teor de conteúdo orgânico incorporado, N é o número de Avogadro e S_{BET} a área superficial específica⁴⁹. Também conseguimos estimar a distância intermolecular (l) definida pela relação $l = (1/d)^{1/2}$.

Os valores encontrados são de 1,56 grupos/nm² para AAH Si e 1,25 grupos/nm² para AAD Si-1. As distâncias intermoleculares são de 0,80 e 0,89 nm, para AAH Si e AAD Si-1, respectivamente. Estes valores, associados com as evidências já relatadas nos indicam a efetividade da reação de enxerto, pois confirmam a formação de uma monocamada homogênea.

Como as sílicas organofuncionalizadas apresentam características desejáveis a um adsorvente como presença de mesoporos, grupos quelantes bidentados e considerável área superficial, elas tiveram sua capacidade adsortiva testada frente a três íons metálicos em solução aquosa: Fe³⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺. Estes íons foram escolhidos devido ao grande interesse na sua identificação e remoção de ambientes aquáticos²⁻⁴.

Para otimização do procedimento de adsorção em batelada foram empregados Planejamentos Estatísticos de Experimentos gerados pelo programa estatístico *Minitab Statistical Software* versão 14.20, nos quais as sílicas organofuncionalizadas AAH Si e AAD Si-1 foram designadas por material A e material B, respectivamente.

Primeiramente um planejamento fatorial completo 2³ com dois pseudos-pontos centrais foi elaborado. Este planejamento de 2 níveis e 3 fatores gerou 8 experimentos. Os outros 4 são chamados de pseudos-pontos centrais, pois o fator tipo de material não é quantitativo, logo não teve experimento com o valor médio como os fatores pH e tempo. O ponto central foi realizado em duplicata para calcular o desvio padrão (S) e coeficiente de correlação (R²), evitando assim de se fazer todo o planejamento em duplicata.

As respostas q (mg g⁻¹) e os fatores que foram analisados são apresentados na Tabela VIII. Os níveis dos fatores foram codificados como -1 (baixo), 0 (ponto central) e 1 (alto).

Tabela VIII. Planejamento fatorial completo 2³ com dois pseudo-pontos centrais.

Exp	Adsorvente	pH	t	q (mg g ⁻¹)		
				Cu ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺
1	A	-1	-1	0,07170	0,60490	2,42270
2	B	-1	-1	0,37950	32,42360	2,17950
3	A	1	-1	6,38800	35,50940	17,10960
4	B	1	-1	18,94440	34,36320	18,20040
5	A	-1	1	0,23650	1,29360	0,88330
6	B	-1	1	0,25080	1,97280	3,29440
7	A	1	1	17,91940	34,03430	22,03460
8	B	1	1	24,90650	35,97280	15,36850
9	A	0	0	15,82780	24,39290	18,48280
10	B	0	0	24,55000	30,69910	18,04440
11	A	0	0	16,38060	24,14480	17,97460
12	B	0	0	23,78040	31,77940	18,70000

	níveis		
	-1	0	1
Adsorvente	A		B
pH	2,0	4,0	6,0
t (min)	30	75	120

A quantidade de íon metálico adsorvido pelo material foi calculada pela Equação 7:

$$q = \frac{(C_o - C_e)}{m} \cdot V \quad \text{Equação 7}$$

Onde q é a quantidade adsorvida do íon metálico pelo adsorvente (mg g⁻¹); C_o é a concentração inicial do íon metálico colocado em contato com o adsorvente (mg L⁻¹), C_e é a concentração final do íon metálico (mg L⁻¹) após o procedimento de adsorção em batelada, m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução do íon metálico colocado em contato com o adsorvente (L). Os valores de C_e foram obtidos por FAAS, após multiplicar o valor da concentração do íon metálico presente na solução, pelo fator de diluição adequado.

Com a análise dos valores de q, verificamos um destaque na adsorção de Cu²⁺ pelo material B, quando os dois fatores em estudo encontram-se nos níveis altos. O material B também apresenta considerável adsorção de Cu²⁺ quando ambos os fatores estão no ponto

central. Na adsorção de Pb^{2+} , o material B destaca-se quando os dois fatores estão no nível alto. Podemos observar a considerável capacidade de adsorção de Pb^{2+} pelo material A, no nível alto de pH e baixo de tempo de contato. O material A apresentou destaque na adsorção de Fe^{3+} quando ambos os fatores estão nos níveis altos. Já o material B apresenta considerável capacidade de adsorção de Fe^{3+} quando os dois níveis estão no ponto central.

Os efeitos principais, os de interação, os coeficientes do modelo (Coef), o erro padrão de cada coeficiente (SE Coef), a probabilidade do planejamento fatorial completo 2^3 (P), assim como o desvio padrão (S) e o coeficiente de correlação (R^2), foram apresentados na Tabela IX.

Para obtenção destes valores, primeiramente obtém-se o valor da constante independente (Const) dos fatores, que é um valor médio de adsorção. Com o valor de constante independente é gerada uma matriz identidade, onde estes valores estão na primeira coluna e nas demais é colocado o resultado da multiplicação dos fatores individuais, referentes aos fatores t, pH Ads e de suas possíveis combinações. Na seqüência é gerada uma matriz transposta, onde o que era linha vira coluna e vice-versa, a qual tem seus valores de constante independente multiplicados com a resposta q, gerando assim o valor do efeito. O coeficiente (Coef) é obtido pela divisão dos valores do efeito por dois, para estudo da influência de cada fator e de suas interações na resposta q.

O erro padrão de cada coeficiente (SE Coef) foi obtido pela divisão do desvio padrão (S) pela raiz quadrada do número de experimentos que o fator ou combinação de fatores foi realizado.

A análise da Tabela IX indica que a importância dos fatores foi diferente para cada íon metálico. Todos os fatores e suas interações que apresentam probabilidade menor que 5% de nível de confiabilidade ($P \leq 0,05$) foram significativos. O valor positivo de um coeficiente significa que ao passar do nível baixo (-1) para o nível alto (+1) a resposta aumentou; e o valor negativo de um coeficiente significa que ao se aumentar o nível de um fator, ocasiona uma diminuição na resposta.

De acordo com os valores de probabilidade, foi possível verificar que para o Cu^{2+} , somente não são significativos às interações Ads.t e Ads.pH.t. Já para o Pb^{2+} todos os fatores são significativos, mas nem todos os fatores aumentam a adsorção, destacando-se a interação Ads.pH.t que apresenta um maior valor de coeficiente, o que significa maior contribuição na adsorção do íon metálico, que somente os fatores Ads e t individuais e também maior que a

interação pH.t. Para o Fe^{3+} não são significativos os fatores Ads, t e as interações Ads.t e pH.t, novamente uma interação (pH.t) apresenta maior coeficiente do que um fator (t) individual.

Os valores de coeficientes indicam o fator pH como o mais significativo no processo de adsorção dos três íons metálicos. O ponto central (P. central) também é fator significativo para os três, apresentando considerável valor de coeficiente, isto nos indica que há a presença de uma curvatura na resposta q^{34} .

Tabela IX. Coeficientes do planejamento fatorial completo 2^3 : q versus adsorventes; pH; t; Os coeficientes estão apresentados em unidades codificadas.

Termo	Cu^{2+}			Pb^{2+}			Fe^{3+}		
	Coef	SE Coef	P	Coef	SE Coef	P	Coef	SE Coef	P
Const	8,6371	0,5336	0,001	22,022	0,2764	0,000	10,187	0,2046	0,000
Ads	2,9990	0,4357	0,006	3,936	0,2257	0,000	-0,260	0,1670	0,217
pH	8,4025	0,5336	0,001	12,948	0,2764	0,000	7,992	0,2046	0,000
t	2,1912	0,5336	0,026	-3,703	0,2764	0,001	0,209	0,2046	0,383
Ads.pH	2,4027	0,5336	0,020	-3,963	0,2764	0,001	-0,968	0,2046	0,018
Ads.t	-0,7329	0,5336	0,263	-3,507	0,2764	0,001	-0,638	0,2046	0,053
pH.t	2,1822	0,5336	0,026	3,737	0,2764	0,001	0,315	0,2046	0,222
Ads.pH.t	-0,6595	0,5336	0,304	4,278	0,2764	0,001	-1,301	0,2046	0,008
P.central	11,4976	0,9242	0,001	5,732	0,4787	0,001	8,114	0,3543	0,000
S	1,50921			0,781696			0,578643		
R^2	0,9941			0,9992			0,9986		

Considerando os níveis dos fatores descritos na Tabela IX, podemos escrever as Equações 8, 9 e 10, para a adsorção dos íons metálicos. Estas equações representam os fatores e interações que são significativos na resposta q.

$$q_{(\text{Cu}^{2+})} = 8,6371 + 2,9990.(\text{Ads}) + 8,4025.(\text{pH}) + 2,1912.(\text{t}) + 2,4027.(\text{Ads}).(\text{pH}) + 2,1822.(\text{pH}).(\text{t}) \quad R^2 = 0,9941 \quad \text{Equação 8}$$

$$q_{(\text{Pb}^{2+})} = 22,022 + 3,936.(\text{Ads}) + 12,948.(\text{pH}) - 3,703.(\text{t}) - 3,963.(\text{Ads}).(\text{pH}) - 3,507.(\text{Ads}).(\text{t}) + 3,737.(\text{pH}).(\text{t}) + 4,278.(\text{Ads}).(\text{pH}).(\text{t}) \quad R^2 = 0,9992 \quad \text{Equação 9}$$

$$q_{(Fe^{3+})} = 10,187 + 7,992.(pH) - 0,968.(Ads).(pH) - 1,301.(Ads).(pH).(t)$$

$$R^2 = 0,9986$$

Equação 10

A ordem de importância no processo global da otimização do sistema de adsorção em batelada irá depender do valor numérico do coeficiente do fator ou de suas interações em módulo³³. Observando esses valores numéricos em módulo observa-se que algumas interações de dois ou três fatores são mais significativas que até mesmo os fatores individuais. Essa informação somente é obtida através do uso de planejamentos estatísticos de experimentos^{27,30}.

A Figura 17 mostra as mudanças médias que os efeitos principais causam na resposta (q), quando os níveis dos fatores são mudados de seu valor do nível baixo (-) indo para o seu valor do nível alto (+), passando pelo ponto central, em vermelho, para todos os íons metálicos. Esta média é realizada, pois dentre os 12 experimentos, 4 estão no nível baixo, 4 no nível alto e 4 no ponto central.

Desta figura, pode-se observar que para Cu^{2+} e Pb^{2+} o adsorvente B foi mais eficaz que o A e para Fe^{3+} os adsorventes não tiveram diferenças significativas. Nas colunas que comparam a média de q para os materiais A e B, encontramos duas retas, a superior com pontos em vermelho é referente à média dos pontos centrais (0) dos fatores t e pH usando os materiais A e B e a reta com pontos pretos, indica o comportamento destes materiais quando pH e t passam do nível baixo (-) para o alto (+). Pois o fator tipo de adsorvente é qualitativo, logo, não tem valor médio.

Observa-se também que o pH que favoreceu a maior adsorção foi de 6 para Cu^{2+} e Pb^{2+} e de 4 para Fe^{3+} . O tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato levou a resultados dúbios, pois para Pb^{2+} os dados indicam que o aumento do tempo de contato produz uma menor resposta q e para Fe^{3+} não indicava mudança significativa. Isso pode ser explicado porque as medidas realizadas em pH 2,0 no levaram a uma baixíssima quantidade adsorvida dos íons metálicos, de tal forma que o tempo de contato entre 30 e 120 minutos não produzia efeito significativo na resposta. Desta forma foi necessário explorar novamente o efeito do tempo de contato na análise de superfície de resposta.

O ponto central, em vermelho, não se localiza exatamente no ponto médio entre os valores mínimos e máximos da resposta (q) quando os fatores foram mudados de seus níveis menores para os maiores, indicando que há uma curvatura na resposta. Esta curvatura também foi verificada na análise da Tabela IX, nos valores de P.central, os quais são significativos

para os três íons. Logo, para uma completa otimização das condições do sistema, uma análise de superfície de resposta é requerida.

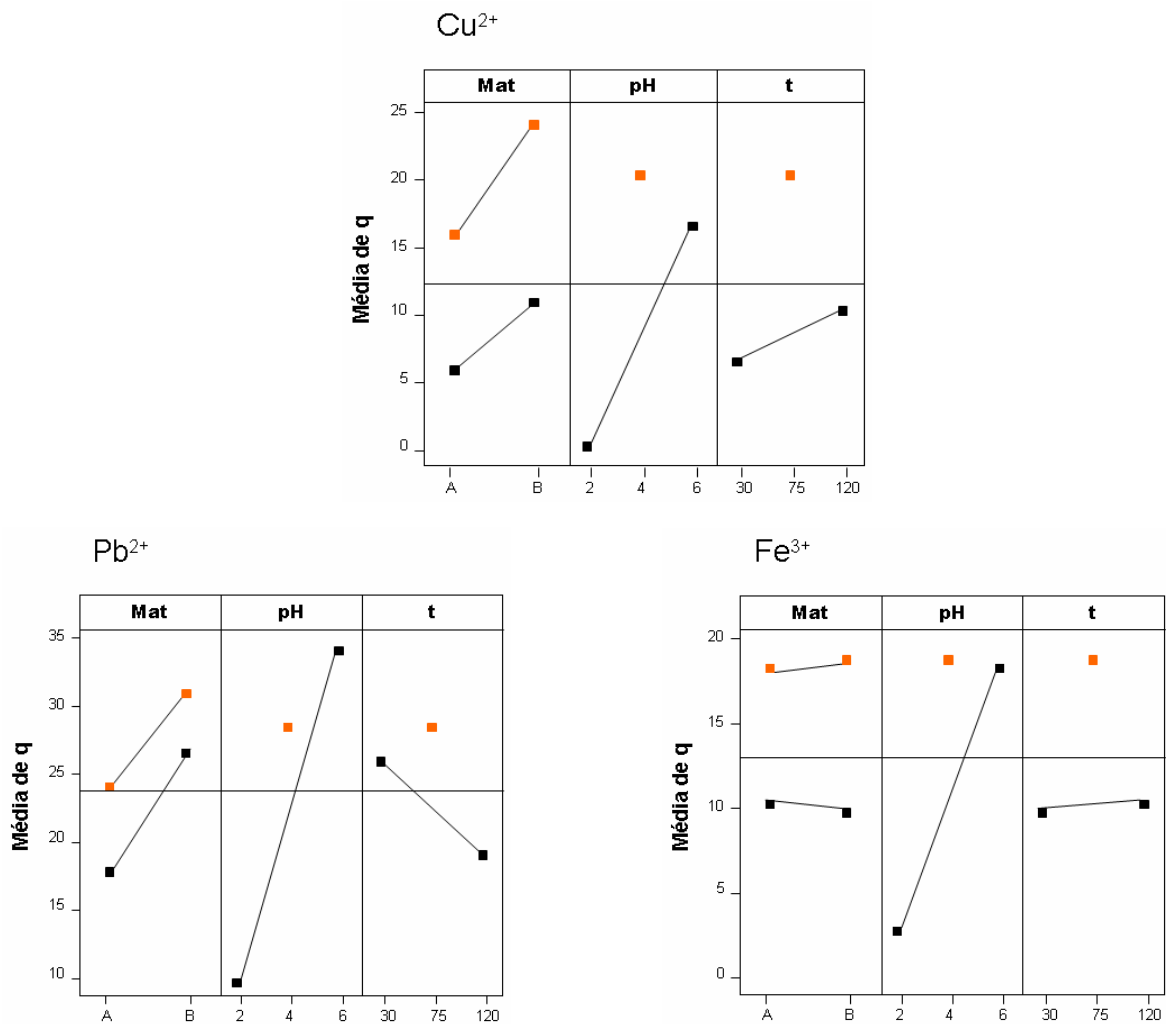


Figura 17. Efeitos principais para a adsorção dos íons metálicos utilizando-se os adsorventes A e B. O fator tempo está expresso em minutos.

Após realizar uma triagem dos fatores utilizando o planejamento fatorial completo 2^3 , análises de superfícies de respostas com compostos centrais foram realizadas, para se obter a máxima adsorção. Os níveis dos fatores escolhidos foram ajustados, para cada elemento, baseando-se nas condições estabelecidas nos experimentos prévios do planejamento fatorial.

A análise de superfície de resposta usada foi a do tipo cubo de face centrada, que gerou 13 experimentos para cada material e cada íon, pois além dos 4 gerados pelo planejamento de dois níveis e dois fatores (2^2), temos 4 para os pontos axiais e 5 pontos centrais. No ponto axial é usado um dos fatores no seu ponto central e o outro no nível baixo (-) ou no alto (+). Este tipo de planejamento foi escolhido para facilitar os cálculos, pois torna

possível o uso de números inteiros no polinômio a ser aplicado. Como já ficou evidenciado a resposta q apresenta uma curvatura, logo o modelo polinomial que será usado é o quadrático e não o linear. O ponto central foi repetido 5 vezes para obtenção de um desvio padrão bem confiável.

Na Tabela X estão descritos os experimentos, onde a concentração inicial das soluções foi fixada em $100,0 \text{ mg L}^{-1}$, assim com os valores de pH, em 6 para Cu^{2+} e Pb^{2+} e em 4 para Fe^{3+} , os quais foram otimizados no planejamento anterior.

Tabela X. Dados da análise de superfície de resposta com composto central contendo 13 experimentos e 2 fatores (m, t).

Exp	m	t	q (mg g ⁻¹)					
			Cu ²⁺		Pb ²⁺		Fe ³⁺	
			A	B	A	B	A	B
1	-1	-1	11,72090	6,96110	27,77040	32,46110	38,85560	43,75700
2	1	-1	10,14340	2,48840	21,08570	25,18960	23,06670	25,38260
3	-1	1	16,10600	24,60690	31,98020	35,40150	44,13070	46,13890
4	1	1	14,68530	17,95930	24,85670	27,30080	25,94480	27,45510
5	-1	0	16,65570	23,82610	32,07920	32,43670	37,21110	44,01770
6	1	0	10,91680	21,74010	25,40410	28,02730	23,02000	25,37590
7	0	-1	11,78110	4,80100	21,62110	27,56890	28,37490	31,65840
8	0	1	16,28000	24,51250	29,03400	31,77890	32,38810	33,38740
9	0	0	15,32670	22,26100	25,55000	30,19950	29,99160	32,91560
10	0	0	15,76510	22,00660	27,30100	29,35670	29,97510	32,25980
11	0	0	15,34840	22,01080	28,72210	28,66580	33,12140	34,44860
12	0	0	15,55220	21,23240	25,70590	31,30420	29,82500	32,89390
13	0	0	15,59870	21,61680	26,86100	30,68920	29,43330	29,60710
			Níveis					
			-1	0	1			
m (mg)	30,0	40,0	50,0					
t (min)	30	105	180					

As informações da Tabela X mostram que o material B, apresentou maior capacidade adsorptiva com os fatores massa no nível baixo e tempo de contato no nível alto, para os três íons metálicos. Já o material A atingiu os maiores valores de q , com os fatores massa no nível

baixo e tempo de contato no nível central para os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} , enquanto que para Fe^{3+} com o nível baixo de massa e alto de tempo de contato.

Na Figura 18 estão ilustradas as superfícies de resposta da quantidade dos íons metálicos adsorvidos (q) em função da massa do adsorvente (m) e do tempo de contato (t). Com os gráficos fica visível que predominantemente os melhores resultados de q são obtidos com o nível baixo (-) de massa e com nível alto de tempo de contato.

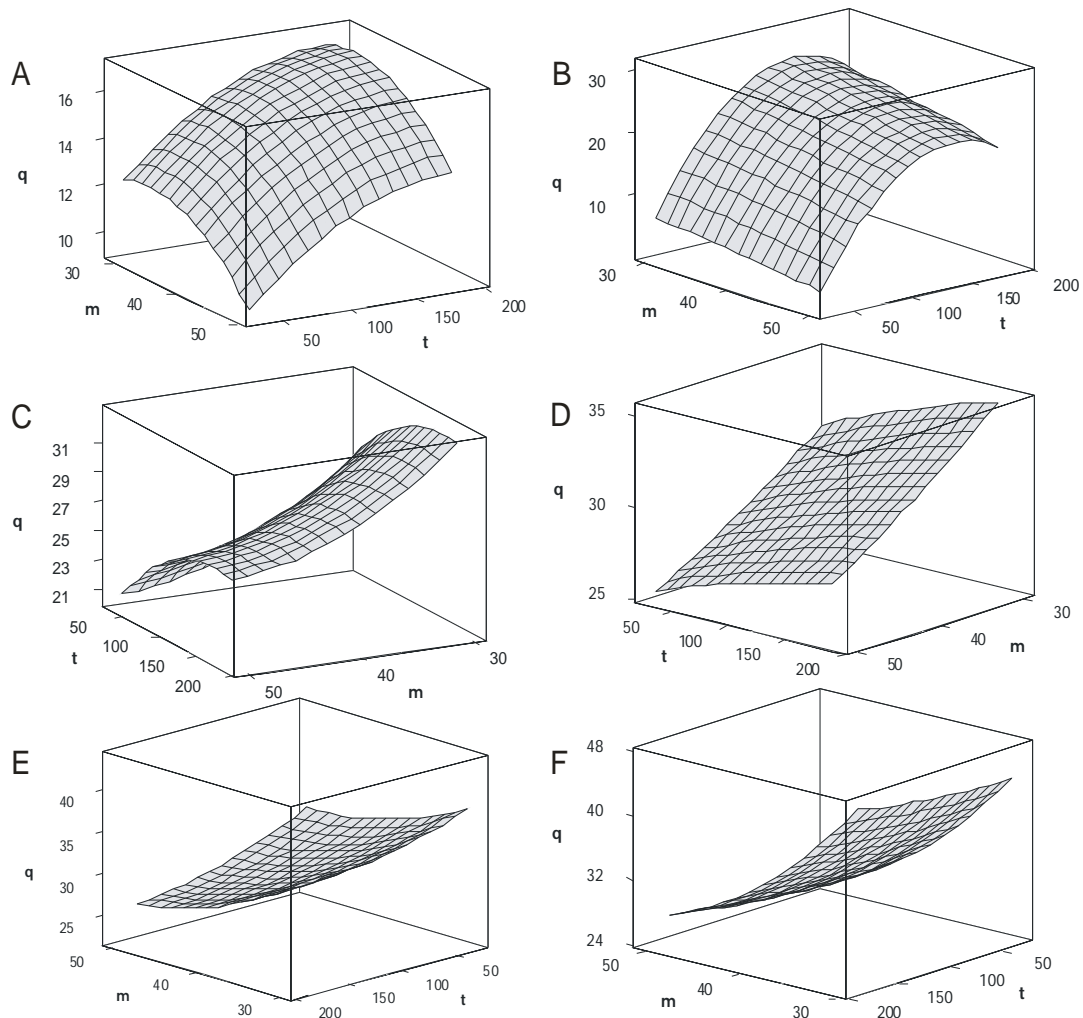


Figura 18. Superfícies de resposta para a adsorção dos íons metálicos pelos materiais A e B.

A- Cu^{2+} em material A; B- Cu^{2+} em material B;

C- Pb^{2+} em material A; D- Pb^{2+} em material B;

E- Fe^{3+} em material A; F- Fe^{3+} em material B.

Com base nos dois planejamentos estatísticos de experimentos, as melhores condições de adsorção são: massa do adsorvente de 30,0 mg; tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato de 180 min; pH de 6,0 para Cu^{2+} e Pb^{2+} e pH 4,0 para Fe^{3+} . Também foi observado que o adsorvente B foi mais eficaz que o adsorvente A, para a adsorção dos três íons metálicos.

Nas condições otimizadas nos planejamentos estatísticos de experimentos, foram realizadas isotermas de adsorção para os íons metálicos Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} .

As isotermas obtidas se adequaram ao modelo de Langmuir, conforme Equação 3, apresentada na página 15. Esta teoria é aplicável para adsorção em monocamada sobre a superfície do sólido de forma homogênea, desprezando forças moleculares, ou seja, adsorção em diversas camadas. Trata-se de um modelo ideal⁴³. Também foi possível adequar os valores ao modelo de isoterma de Freundlich, que assume o modelo de adsorção em multicamada, pois aplicando a Equação 4, página 16, uma quantidade infinita de adsorção pode acontecer, pois esta é uma equação exponencial que pressupõe que a concentração de adsorvato retido na superfície do adsorvente cresce com o aumento da concentração de adsorvato⁴³.

Na Tabela XI são apresentados os valores dos parâmetros de adsorção do modelo de Langmuir e Freundlich para os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} com os adsorventes A e B. Como pode ser visto, todos os coeficientes de correlação (R^2) avaliados apresentam como valor mínimo 0,85, indicando uma significativa adequação ao modelo, pois uma isoterma com R^2 de pelo menos 0,85 já apresenta seu valor de q bem ajustado ao modelo teórico⁴¹.

O fator de erro (F_{erro}) que relaciona a quantidade máxima de adsorvato retido com os valores previstos por cada modelo de isoterma, foi calculado de acordo com a Equação 11:

$$F_{\text{erro}} = \sum_i^p \left(\frac{q_i^{\text{modelo}} - q_i^{\text{experimental}}}{q_i^{\text{experimental}}} \right)^2 \quad \text{Equação 11}$$

Onde q_i^{modelo} é o valor de q teórico; $q_i^{\text{experimental}}$ é o valor de q máximo obtido experimentalmente e p o número de experimentos realizados.

Tabela XI. Parâmetros das isotermas de adsorção. Onde Q é expresso em mg g⁻¹; b em L mg⁻¹; K_F em mg g⁻¹.(mg L⁻¹)^{-1/n} e n é adimensional.

	Cu²⁺		Pb²⁺		Fe³⁺	
LANGMUIR	Ads A	Ads B	Ads A	Ads B	Ads A	Ads B
Q ± CV (%)	29,93 ± 3,25	34,53 ± 2,56	36,53 ± 1,29	52,71 ± 1,37	39,65 ± 0,41	57,22 ± 2,87
b ± CV (%)	0,00624 ± 12,0	0,00724 ± 10,1	0,0289 ± 8,81	0,01089 ± 6,52	0,00667 ± 1,50	0,00339 ± 7,96
R ²	0,9829	0,9712	0,9381	0,9384	0,9861	0,9920
F _{erro}	0,07666	0,2994	0,4098	0,5331	0,2812	0,04686
FREUNDLICH	Ads A	Ads B	Ads A	Ads B	Ads A	Ads B
K _F ± CV (%)	2,00 ± 13,5	2,70 ± 10,9	9,61 ± 5,83	6,39 ± 5,85	2,68 ± 1,70	1,69 ± 9,91
n ± CV (%)	2,62 ± 5,63	2,76 ± 4,82	5,00 ± 4,82	3,27 ± 3,10	2,61 ± 0,71	20,07 ± 7,96
R ²	0,9092	0,8880	0,8552	0,9551	0,9486	0,9704
F _{erro}	2,2166	1,9265	0,2894	0,1189	3,9539	1,1047

Os valores encontrados para os dois modelos de isotermas são satisfatórios, considerando os pequenos valores de F_{erro}, que também permite avaliar a adequação do sistema em estudo com os modelos teóricos. Pode ser observado que os dados gerados pelo modelo de isoterma de Langmuir foram melhores para Cu²⁺ e Fe³⁺, devido à combinação de um R² mais alto e F_{erro} mais baixo para ambos adsorventes. Para Pb²⁺ o modelo de Freundlich apresentou melhores resultados, devido às mesmas condições, para o adsorvente B e para o A por apresentar F_{erro} bem menor que o do modelo de Langmuir, mesmo que o seu R² seja menor, mas 0,8552 já está na faixa de valores desejada⁴³.

Na Figura 19 são apresentadas as curvas das isotermas obtidas. Como pode ser visto, os pontos experimentais são apropriados para ambos os modelos, pois apresentam um formato côncavo a abscissa, indicando que o processo de adsorção é favorável para ambos os adsorventes frente aos três íons metálicos^{36,57}. Também, pode ser observado que o modelo de Freundlich se ajusta melhor em concentrações mais altas dos três adsorvatos para os dois materiais adsorventes.

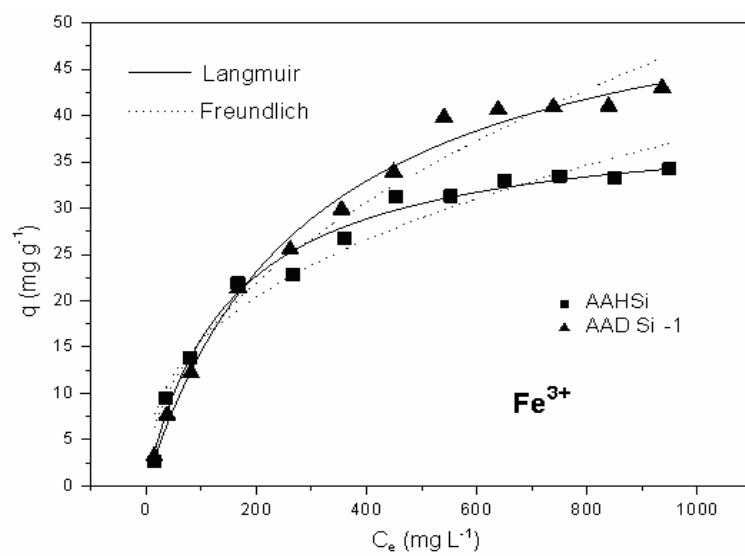
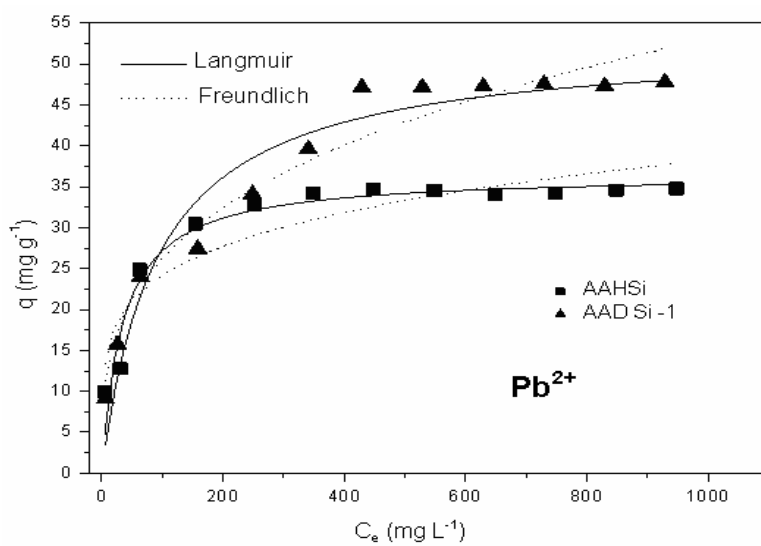
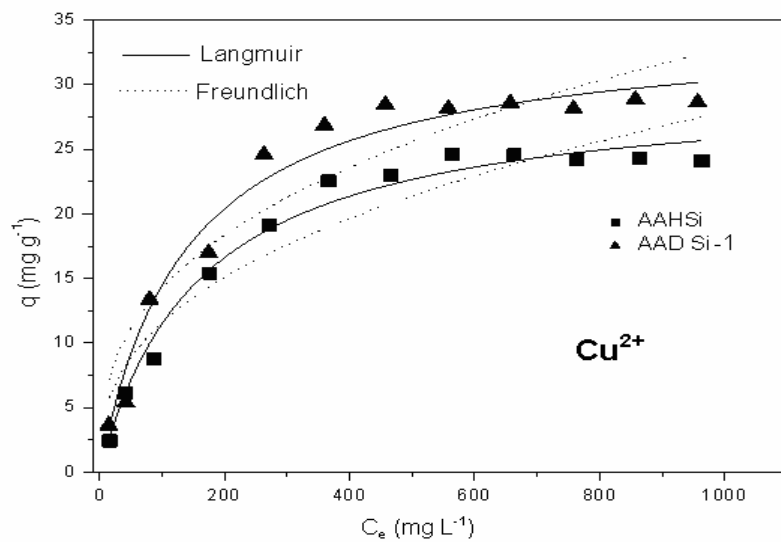


Figura 19. Isothermas de adsorção, com ajuste não-linear para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Na Tabela XII são apresentados os valores de adsorção máxima de alguns materiais empregados¹⁵ na remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} . Com a análise destes valores, podemos verificar a considerável capacidade adsorvente das sílicas organofuncionalizadas AAH-Si e AAD-Si-1 frente aos três íons metálicos.

Tabela XII. Capacidades máximas de adsorção de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} .

Adsorventes	Q mg g ⁻¹		
	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺
8-hidroxiquinolina celulose	40,00	19,40	14,30
8-hidroxiquinolina sílica	24,50	32,70	21,55
dietiltriamina salicilaldeído sílica	59,70	51,20	37,80
dietiltriamina bis-naftaldeído sílica	27,30	58,00	35,90
3-aminopropil sílica	-	-	25,20
zeolita comercial	53,45	-	-
fibras de polietileno tereftalato	-	39,57	-
AAH-Si	29,93	36,53	39,65
AAD-Si-1	34,53	52,71	57,22

Como já citado, os dois adsorventes sintetizados apresentam características texturais e morfológicas semelhantes, logo a diferença dos valores de capacidade adsorvente, apresentados na Tabela XII, se dá por sua diferenciação no tamanho da cadeia.

O AAH Si apresentou menor capacidade adsorvente, mesmo possuindo uma cadeia de maior mobilidade, por ter seus dois grupos quelantes mais próximos, pois sua cadeia apresenta três carbonos, formando um anel de seis membros com o cátion, conforme representação da Figura 20. Os anéis de seis membros são mais estáveis por não apresentarem nenhuma tensão transanular⁹⁷. Por outro lado à formação de um anel com nove membros como é o caso do AAD Si-1, apresenta considerável tensão transanular, 54 kJ mol⁻¹, pois em sua cadeia existem seis carbonos entre os grupos amino, logo a mobilidade para a formação de um ciclo é menor⁹⁷. Portanto é plausível que ocorra a complexação de dois cátions por grupo, explicando assim a maior capacidade de adsorção para o AAD Si-1.

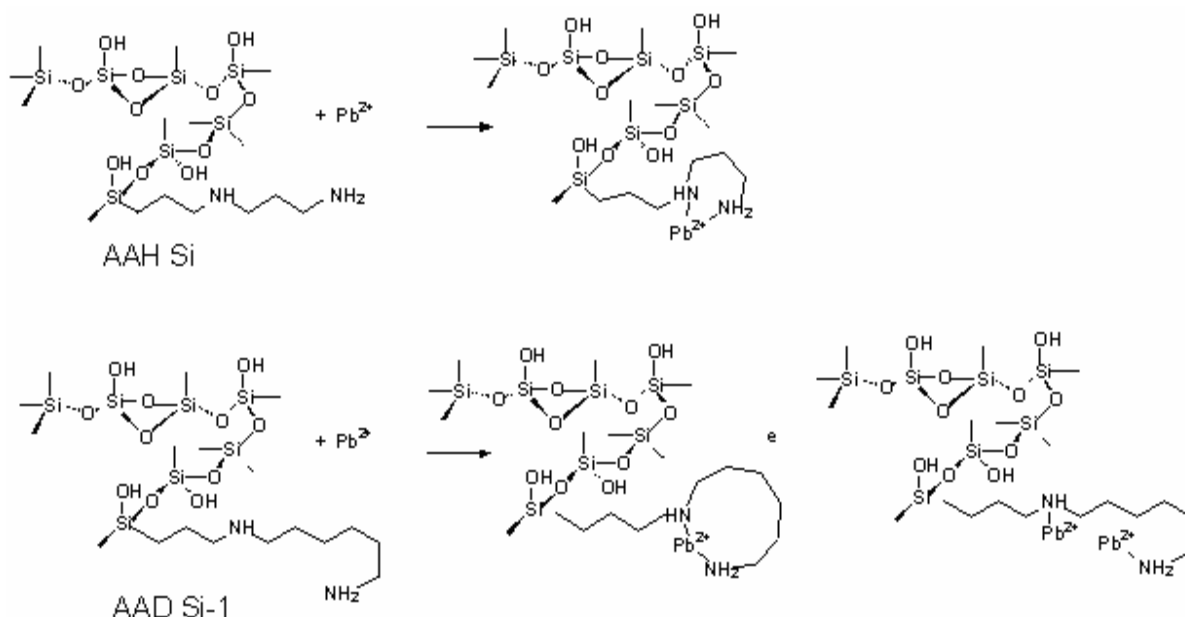


Figura 20. Diagrama esquemático do mecanismo de adsorção para os adsorventes AAH Si e AAD Si-1.

4.2- SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO XEROGEL 10-AMINO-4-AZADecil-2 COMO ADSORVENTE DO ÍON METÁLICO Pb^{2+}

Neste trabalho foram sintetizadas três amostras do xerogel 10-amino-4-azadecil-2 que foi chamado de AAD Si-2, contendo três diferentes quantidades do componente orgânico. Inicialmente foi sintetizado o precursor orgânico 10-amino-4-azadeciltrimetoxisilano-2 (AADTMS-2), a partir da reação do 1,6-diaminohexano com hidreto de sódio e cloropropiltrimetoxisilano, conforme esquema da Figura 11, página 36.

O uso do hidreto de sódio proporciona uma considerável redução no tempo das reações expressas na Figura 11, pois o caráter nucleofílico da amina é enfatizado, assim o ataque nucleofílico do nitrogênio ao carbono α do CPTMS é facilitado aumentando a velocidade da reação^{81,82}.

Na seqüência foram preparadas três amostras usando-se o precursor orgânico AADTMS-2 e TEOS pré-hidrolisado na relação molar água/TEOS de 4:1. A policondensação está representado na Figura 21. Como o pH resultante das três amostras foi 12, sugere-se que a formação dos xerogéis tenha ocorrido por hidrólise e condensação básica.

bandas em 3365 e 3304 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos NH do grupo amino, além das bandas com máximo em 1460 e 1600 cm^{-1} , respectivamente, atribuídas à deformação angular do CH_2 e NH_2 .

Com a termoanálise pode-se observar que os xerogeis têm comportamento semelhante quanto à resistência térmica, mantendo as bandas referentes ao grupo orgânico mesmo quando aquecidas à temperatura de 300 °C, indicando que a síntese ocorreu com a formação de ligação covalente entre os componentes orgânico e inorgânico.

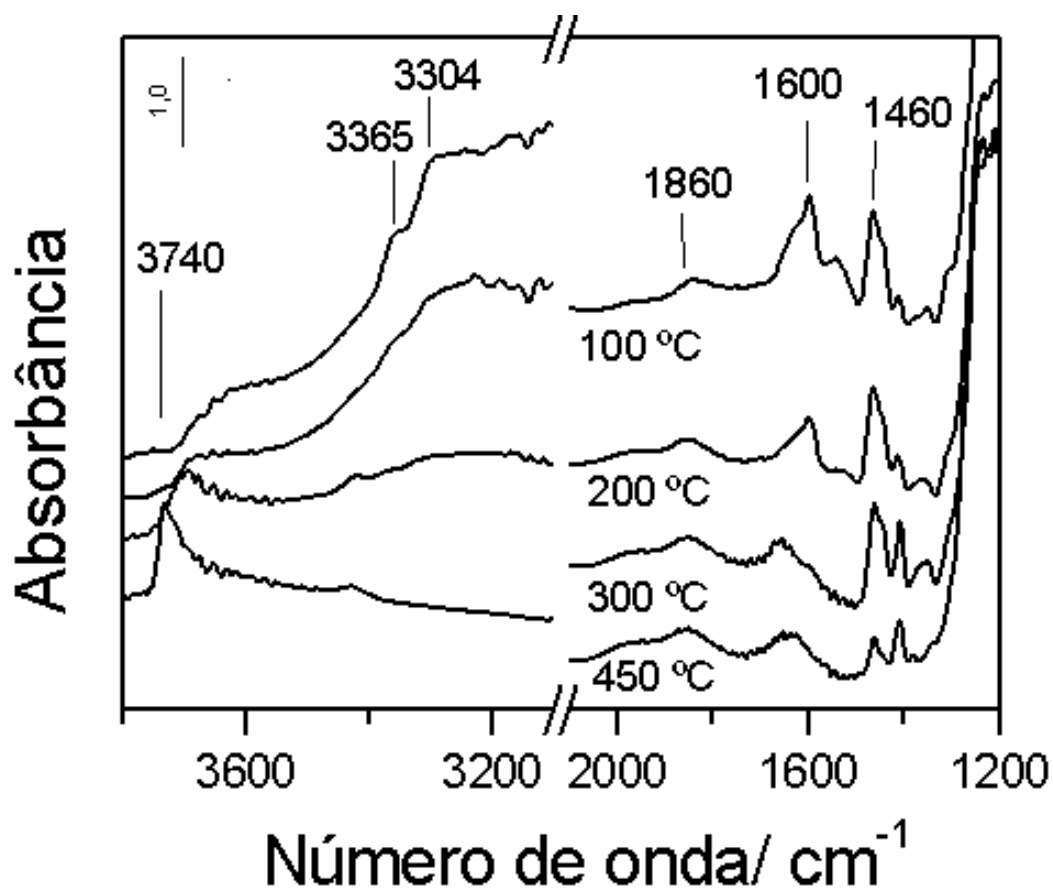


Figura 22. Termoanálise no infravermelho para o xerogel SG5,0.

Na Figura 23, são apresentados os espectros dos três xerogeis após tratamento térmico a 200 °C. Pode-se observar que a área sob a banda referente ao componente orgânico aumenta com o aumento da quantidade do precursor adicionado, concordando com os resultados obtidos na análise de CHN.

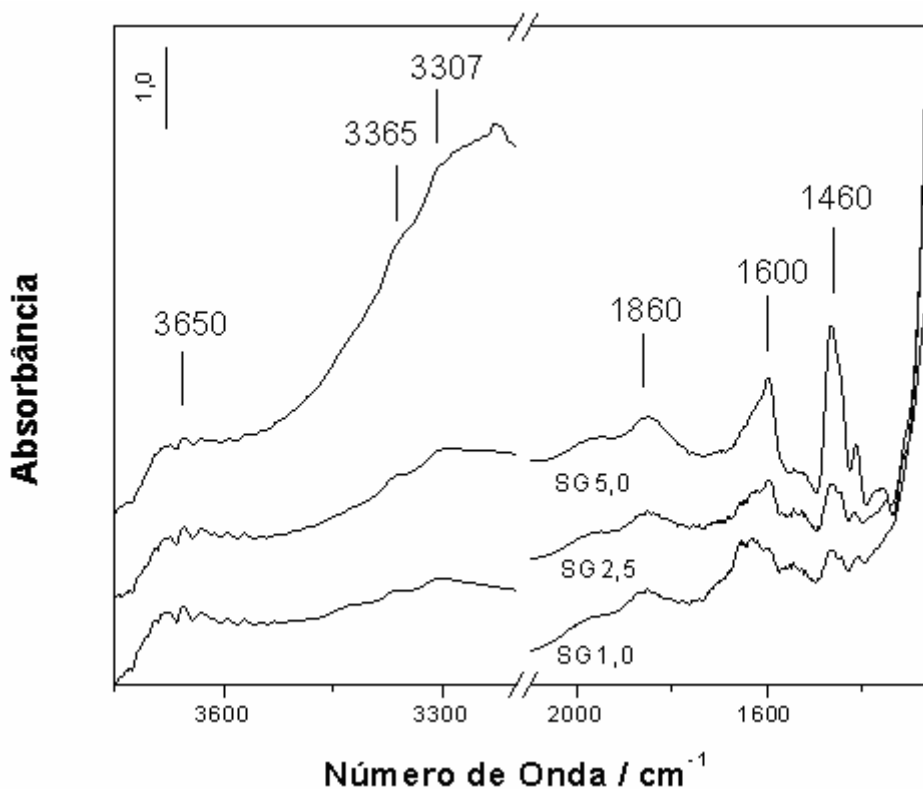


Figura 23. Espectros na região do infravermelho, dos xerogeis SG1,0, SG2,5 e SG5,0, obtidos após tratamento térmico a 200 °C,

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na Figura 24, foram calculados os valores médios de diâmetro das partículas primárias com o uso do *software* de análise microestrutural Quantikov⁹⁶. As amostras com menor conteúdo orgânico SG1,0 e SG2,5 estão constituídas por aglomerados de partículas esféricas, com diâmetros de aproximadamente 64 nm, com desvio padrão de 18 nm. O aparecimento de partículas esféricas é típico de uma condensação sob condições básicas, pois ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais, levam à formação de géis com partículas esféricas que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade^{46,74-76}. Já a amostra com maior conteúdo orgânico, SG5,0, possui a superfície rugosa, mais compacta, sem a presença dos espaçamentos observados nas amostras SG1,0 e SG2,5. Assim verifica-se que além do tamanho e reatividade do grupo alcóxido^{46,84}, o teor do componente orgânico incorporado é uma condição de síntese determinante das propriedades morfológicas dos xerogeis obtidos *via* sol-gel.

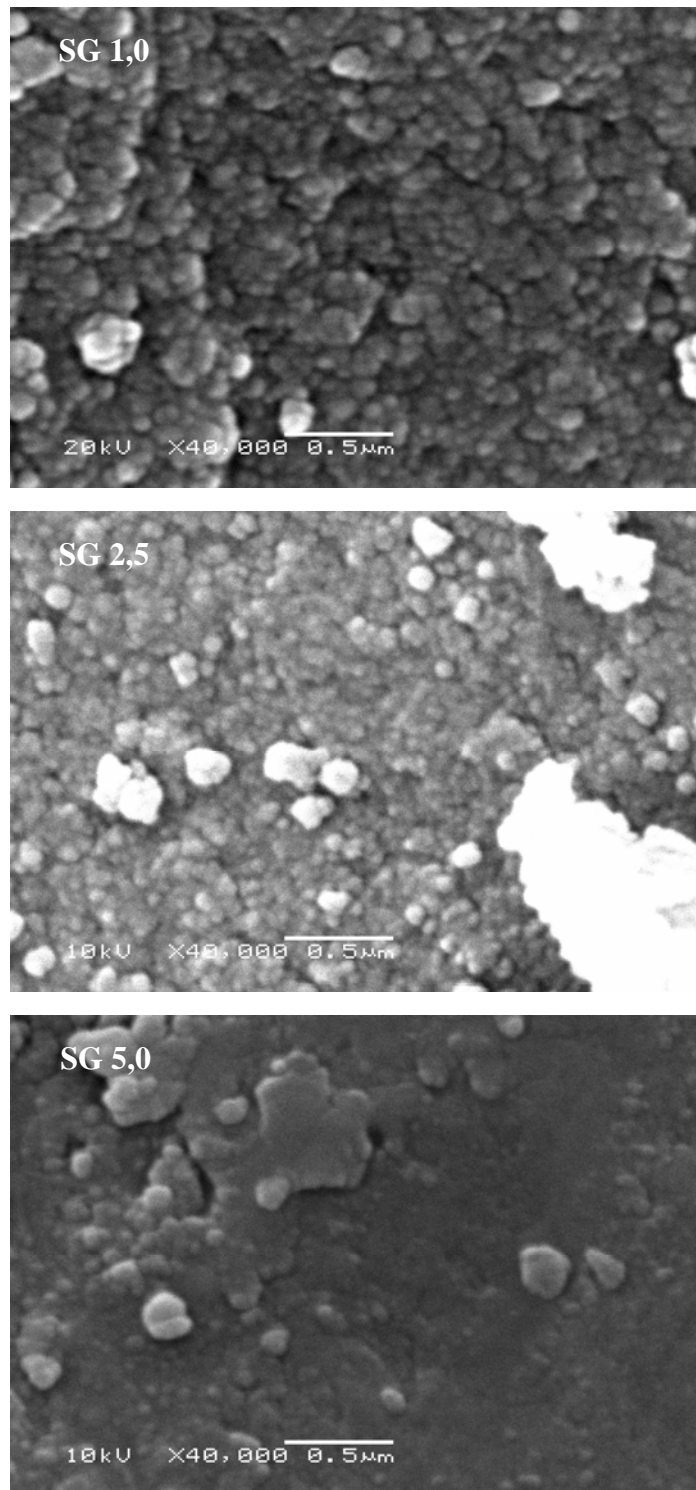


Figura 24. Imagens obtidas por MEV para SG1,0, SG2,5 e SG5,0.

A Figura 25 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os xerogéis SG1,0, SG2,5 e SG5,0. Pode-se observar que nestas isotermas a curva de adsorção não coincide com a de dessorção, sinal de que o sólido dessorveu uma quantidade de gás

menor do que adsorveu, em uma mesma pressão, formando a chamada histerese. Segundo a classificação da IUPAC, elas podem ser classificadas como do tipo IV, característico de um material mesoporoso^{23,89}, pois a histerese está associada à condensação capilar nas estruturas mesoporosas.

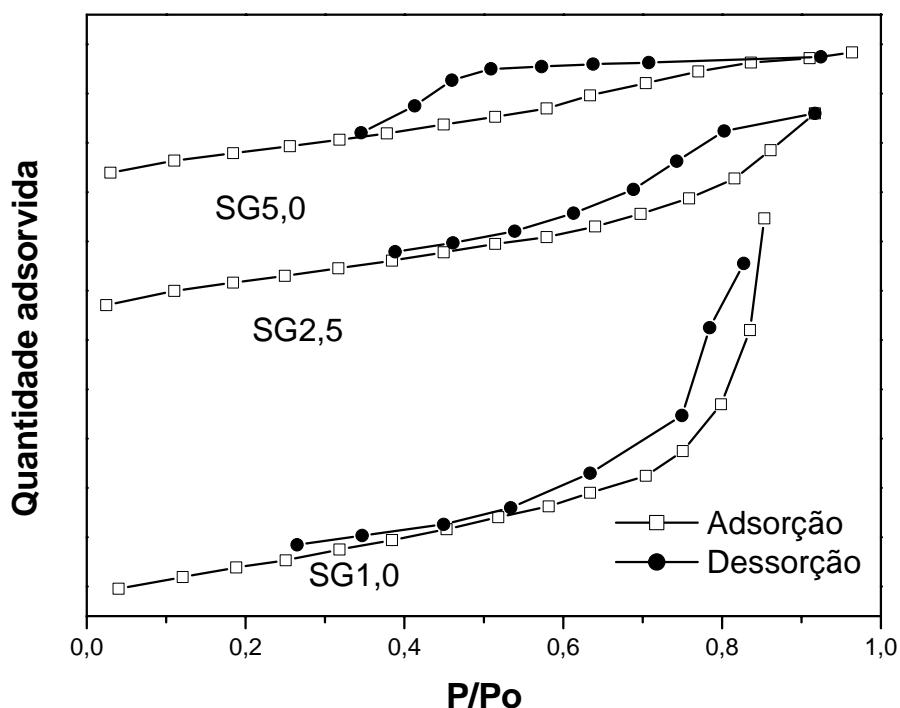


Figura 25. Isotermas de adsorção e dessorção dos xerogéis híbridos.

Através das curvas de distribuição de tamanho de poros, obtidas pelo método BJH, apresentadas na Figura 26, pode-se observar que todas as amostras são mesoporosas, a amostra com menor incorporação do componente orgânico, SG1,0, tem distribuição em torno de 9,0 nm, enquanto que a amostra SG2,5 não apresenta uma região predominante. Já na amostra com maior incorporação do componente orgânico, SG5,0, observa-se uma distribuição mais estreita com máximo em torno de 3,5 nm.

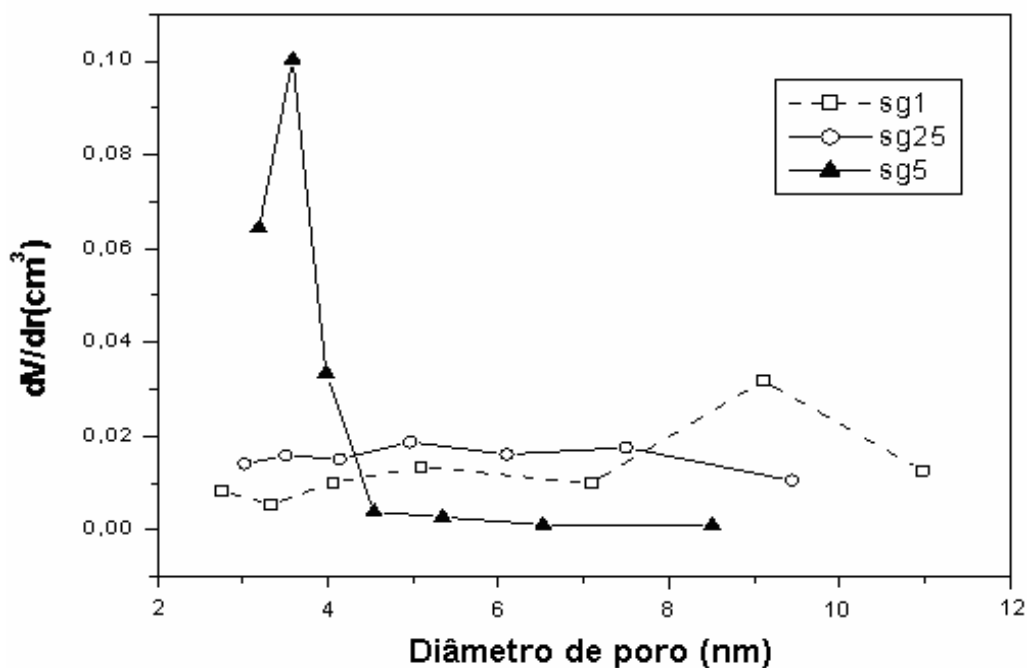


Figura 26. Curva de distribuição de tamanho de poros das amostras SG1,0, SG2,5 e SG5,0.

Na Tabela XIV, são apresentados os valores de área superficial específica, obtidos pelo método BET. Verificou-se que a área superficial tende a diminuir com o aumento da quantidade de componente orgânico, evidenciando que o teor de componente orgânico incorporado, também é um fator importante na textura dos xerogeis híbridos. Resultados similares já haviam sido reportados anteriormente⁴⁹.

Tabela XIV. Área superficial específica dos xerogeis.

Amostra	Área superficial BET / $\pm 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
SG1,0	200
SG2,5	190
SG5,0	164

O SG5,0 por apresentar maior teor de incorporação do componente orgânico que os demais xerogeis, teve sua capacidade adsorptiva testada, frente ao adsorvato Pb^{2+} em solução aquosa. Este metal foi escolhido devido a seu grande interesse ambiental. O estudo foi

realizado nas condições otimizadas com os adsorventes AAD Si-1 e AAH Si, para podermos comparar as duas rotas de síntese na obtenção de materiais adsorventes.

Foram realizadas isotermas de adsorção usando como massa do adsorvente 30,0 mg, tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato de 120 min e pH 6,0 para a solução de Pb^{2+} , a velocidade de agitação e a temperatura foram de 120 rpm e 25 °C, respectivamente. As isotermas obtidas se adequaram aos modelos de Langmuir e Freundlich, como pode ser observado na Figura 27.

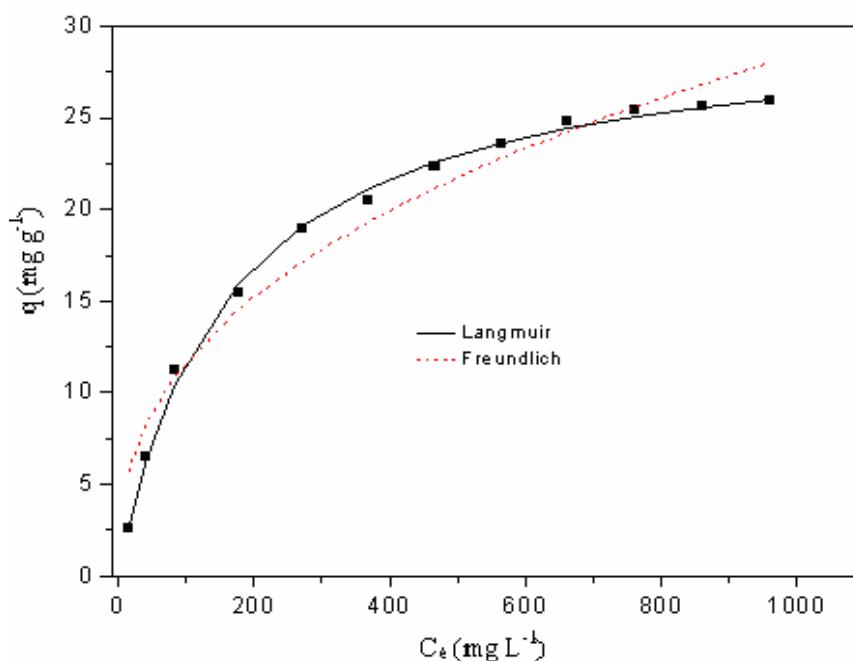


Figura 27. Isotermas de adsorção de Pb^{2+} para o adsorvente SG5,0.

Os valores experimentais são satisfatórios aos dois modelos de isotermas de adsorção, como podemos verificar na Tabela XV. Adequando-se melhor ao de Langmuir, pois além de apresentar um maior valor de R^2 e um menor F_{erro} , a curva é mais côncava à abscissa do que a obtida para Freundlich^{36,43,57}. Entretanto, o modelo de Freundlich apresenta melhores valores de q nas soluções de maior concentração do adsorvato.

Tabela XV. Parâmetros das isotermas de adsorção para o xerogel SG5,0.

ISOTERMA	
LANGMUIR	
Q (mg g ⁻¹)	30,27
b (L mg ⁻¹)	0,0063
R ²	0,9973
<i>F</i> _{erro}	0,01506
FREUNDLICH	
<i>K_f</i> (mg g ⁻¹ .(mg L ⁻¹) ^{-1/n})	1,967
<i>n</i>	2,568
R ²	0,9623
<i>F</i> _{erro}	1,496

O xerogel SG5,0 (AAD Si-2) apresentou poder adsorptivo menor do que a sílica organofuncionalizada AAD Si-1 obtida por método enxerto com o mesmo precursor orgânico. Este resultado pode ser explicado se compararmos as propriedades texturais dos dois materiais, pois mesmo que o xerogel tenha um teor de incorporação de precursor orgânico maior, apresenta um volume de poro e área superficial bem menor como mostra a Tabela XVI. Também temos que considerar que o material obtido pelo método sol-gel apresenta o grupo quelante presente em toda a sua estrutura, já o obtido por enxerto apresenta este grupo em sua superfície, facilitando assim a processo de adsorção.

Tabela XVI. Dados texturais dos adsorventes.

Adsorvente	Análise elementar (mmol g ⁻¹)	Volume de poro / ± 0,02 cm ³ g ⁻¹	Área superficial / ± 15 m ² g ⁻¹	Q (mg g ⁻¹)
AAD Si-1	0,5	0,68	240	52,71
AAD Si-2	1,30	0,23	164	30,27

Estudos complementares de dessorção foram realizados para confirmar o mecanismo de adsorção por quimissorção. Os materiais adsorventes carregados com o cátion Pb²⁺, foram colocados em contato com alíquotas de HNO₃ e cerca de 85% das quantidades adsorvidas foram recuperadas. Assim pode-se supor que o H⁺ do ácido compete com o Pb²⁺ pelo par de

elétrons isolado do grupo amino dos adsorventes, confirmando assim, que na adsorção tem-se a formação de ligação química do cátion metálico com o nitrogênio, formando um quelato quando ocorreu entre os dois nitrogênios presentes ou um complexo quando o adsorvente reteu dois cátions por grupo.

5- CONCLUSÃO

O método enxerto é adequado para sintetizar a sílica organofuncionalizada 10-amino-4-azadecil-1, pois o material se mostrou termicamente estável, indicando que a interface orgânica-inorgânica é de natureza covalente. A sílica organofuncionalizada manteve as características de diâmetro de poro e área superficial próximas às da matriz, indicativo de que o componente orgânico encontra-se altamente disperso na superfície da sílica.

As sílicas organofuncionalizadas apresentaram considerável capacidade adsorvente, principalmente por apresentarem quelantes bidentados e porosidade apropriada, com destaque a 10-amino-4-azadecil-1 que apresentou valores de adsorção máxima maiores que a 7-amino-4-azaheptil, para os três íons metálicos em estudo. Este resultado deve-se a provável formação de um complexo acíclico do adsorvente 10-amino-4-azadecil-1 com os cátions metálicos, podendo assim, reter dois cátions por grupo orgânico. Já o adsorvente 7-amino-4-azaheptil forma um complexo cíclico estável retendo apenas um cátion por grupo orgânico.

A síntese *via* sol-gel mostrou-se uma rota versátil para busca de materiais com propriedades morfológicas e texturais desejadas, pois alterando as condições de síntese é possível alterar tais características dos xerogeis. Com o aumento da incorporação do componente orgânico, há uma tendência de diminuição da área superficial específica e a compactação da superfície dos xerogeis, o que leva também a redução do diâmetro dos poros.

O estudo comparativo das duas rotas de síntese mostrou que o adsorvente obtido por método enxerto, nas condições otimizadas, apresenta maior capacidade adsorvente frente ao íon Pb^{+2} . A maior acessibilidade do componente orgânico e o maior volume de poro são os responsáveis pela maior capacidade adsorvente desta sílica organofuncionalizada, mesmo apresentando menor incorporação do componente orgânico.

O uso de planejamento estatístico de experimentos mostrou-se uma ferramenta de fundamental importância para a otimização das melhores condições de adsorção, pois faz um estudo completo sobre as variáveis interferentes e suas possíveis combinações, o que reduz o número de experimentos consideravelmente. Para o estudo realizado neste trabalho fazendo o uso de um planejamento completo 2^3 com dois pseudo-ponto central, duas análises de superfície de resposta e também das isotermas de adsorção, foram necessários apenas 19 experimentos para cada íon e cada adsorvente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Manaham, S.E.; *Environmental Chemistry*; CRC Press: Boca Raton, 2000.
2. Yu, M.H.; *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*; CRC Press: Boca Raton, 2005.
3. Fernandez, Y.; Maranon, E.; Castrillon, L.; Vazquez, I.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *126*, 169.
4. Matis, K.A.; Zouboulis, A.I.; Lazaridis, N.K.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2003**, *3*, 143.
5. Yalçinkaya, Y. *et al.* *Hydrometallurgy*, **2002**, *63*, 31.
6. Molinari, R.; Argurio, P.; Poerio, T.; *Desalination.* **2004**, *162*, 217.
7. Lima, E.C.; Royer, B.; Vaghetti, J.C.P.; Brasil, J.L.; Simon, N.M.; dos Santos Jr., A.A.; Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Benvenuti, E.V.; da Silva, E.A.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *140*, 211.
8. Vaghetti, J.C.P.; Brasil, J.L.; Costa, T.M.H.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; *Eclética Química.* **2005**, *30*, 43.
9. Moraes, S.V.M.; Brasil, J.L.; Milcharek, C.D.; Martins, L.C.; Laranjo, M.T.; Gallas, M.R.; Benvenuti, E.V.; Lima, E.C.; *Spectrochim. Acta, Part A.* **2005**, *62*, 398.
10. Mohapatra, M.; Sahoo, S.K.; Anand, S.; Das, R.P.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 6.
11. Airoidi, C.; Farias, R.F.; *Quím. Nova.* **2000**, *23*, 4.
12. Arenas, L. T.; Vaghetti, J.C.P.; Moro, C.C.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *Mater. Let.* **2004**, *58*, 895.
13. Moraes, S.V.M.; Tisott, M. M.; Milcharek, C.D.; Brasil, J.L.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenuti, E. V.; Lima, E.C.; *Analytical Sciences.* **2005**, *21*, 573.
14. Gay, D. S. F.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *34*, 189.
15. Passos, C.G.; Ribaski, F.S.; Simon, N.M.; dos Santos, A.A.; Vaghetti, J.C.P.; Benvenuti, E.V.; Lima, E.C.; *J. Colloid Interface Science.* **2006**, *302*, 396.
16. Alloway, B.J.; *Heavy metals in soils*; Jonh Wiley: New York, 1995.
17. Larson, K.A.; Wiencek, J.M.; *Environ. Progr.* **1994**, *13*, 253.
18. Colacioppo, S.; *Avaliação da exposição ocupacional a agentes químicos*; ANAMT: Florianópolis, 2001.

19. Brasil. Fundação Nacional de Saúde. Portaria nº 1.469/2000, de 29 de dezembro de 2000.
20. Lee, J.D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*; Edgard Blücher: São Paulo, 1999.
21. Vogel, A.I.; *Química Analítica Qualitativa*; Mestre Jou: São Paulo, 1981.
22. Coulson, J.M.; Richardson, J.F. *Tecnologia química*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1982.
23. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F.R.; *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.
24. Namasivayam C., Kavitha D.; *Dyes Pig.* **2002**, *54*, 47.
25. Tarley, C.R.T.; Arruda, M.A.Z.; *Rev. Anal. Chem.* **2003**, *4*, 25.
26. Pavan, F.A.; Gushikem, Y.; Mazzocato, A.C.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; *Dyes Pigm.* **2007**, *72*, 256.
27. Montgomery, D.C.; *Design and analysis of experiments*; John Wiley & Sons: New York, 2001.
28. Neves, C.F.C.; Schwartzman, M.M.A.M.; Jordão, E.; *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 327.
29. Pereira, E.R.F.; Poppi, R.J.; Arruda, M.A.Z.; *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 246.
30. Teófilo, R.F.; Ferreira M.M.C.; *Quim. Nova*, **2006**, *29*, 338.
31. Lundstedt, T.; Seifert, E.; Abramo, L.; Theilin, B.; Nyström, A.; Pettersen, J.; Bergman, R.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1998**, *42*, 3.
32. Neto, B.B., Scarminio, I.S. e Bruns, R.E., *Planejamento e otimização de experimentos*; UNICAMP: Campinas, 1995.
33. Brasil, J.L.; Martins, L.C.; Ev, R.R.; Dupont, J.; Dias, S.L.P.; Sales, J.A.A.; Airoidi, C.; Lima, E.C.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2005**, *85*, 475.
34. Myers, R. H., Montgomery, D. C., *Response surface methodology*, John Wiley: New York, 1995.
35. Araújo, W. S. **Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos das principais classes de solo do Brasil**. *Tese de mestrado*, UFRRJ, Seropédica, 1998.
36. Keane, M.A.; *Colloids Surf., A.* **1998**, *138*, 11.
37. Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*, Ed. Moderna, São Paulo, 1981.
38. Giles, C. H.; Macewan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D.; *J. Chem. Soc.* 1960, 3973.
39. Falone S.Z.; Vieira E.M.; *Quim. Nova*, **2004**, *25*, 849.
40. Rupp, M.T.C.; **Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos**, *Tese de doutorado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.

41. Khan, A.R.; Atallah, R.; Al-Haddad, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *194*, 154.
42. Ho, Y.S.; McKay, G.; *Chem. Eng. J.* **1998**, *70*, 115.
43. Volesky, B.; *Hydrometallurgy.* **2003**, *71*, 179.
44. Ho, Y.S.; McKay, G.; *Water Res.* **2000**, *34*, 735.
45. Arakaki, L.N.H.; Airoidi, C.; *Quím. Nova.* **1999**, *22*, 246.
46. Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *22*, 1420.
47. Lev, O.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Glazer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I.; Gun, J.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 23.
48. Collinson, M.M.; *Anal. Chem.* **1999**, *29*, 289.
49. Pavan, F.A.; Magalhães, W.F.; Luca, M.A.; Moro, C.C.; Costa, T.M.A.; Benvenuti, E.V.; *J. Non-Crys. Solids.* **2002**, *311*, 54.
50. Iler, R.K.; *The Chemistry of Silica*; John Wiley: New York, 1979.
51. Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 236.
52. Nassar, J.E.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S.J.L.; *Quím. Nova.* **2002**, *25*, 27.
53. Burleigh, M.C.; Daí, S.; Barnes, C. E.; Xue, Z. L.; *Sep. Sci. Technol.* **2001**, *36*, 3395.
54. Snyder, L. R.; *Introduction to Modern Liquid Chromatography*; John Wiley: New York, 1979.
55. Brust, O. E.; Sebastian, I.; Halasz, I.; *J. Chromatogr. Sci.* **1973**, *83*, 15.
56. Magidman, P.; Saunders, D. H.; Barford, R. A.; Olszewski, L. T.; Rothbart, H. L.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 834.
57. Shintani, H. J.; *Liq. Chromatogr.* **1992**, *15*, 8.
58. Kiseleva, M. G.; Nesterenko, P. N.; *J. Chromatogr. A.* **2000**, *898*, 23.
59. Neue, U. D.; Walter, T. H.; Alden, B. A.; Jiang, Z. P.; Fisk, R. P.; Cook, J. T.; Glose, K. H.; Carmody, J. L.; Grassi, J. M.; Cheng, Y. F.; Lu, Z. L.; Crowley, R. J.; *Am. Lab.* **1999**, *31*, 36.
60. Maldonado, J.; *Membranas e Processos de Separação*, INT: Rio de Janeiro, 1991.
61. Silva, C. R.; Jardim, I. C. S.; Collins, C. H.; Airoidi, C.; *J. Chromatogr., A.* **2003**, *987*, 139.
62. Franken, L.; Santos, L.S.; Caramão, E.B.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *Quím. Nova.* **2002**, *25*, 563.
63. Yost, T.L.Jr.; Fagan, B.C.; Allain, L.R.; Barnes, C.E.; Dai, S.; Sepaniak, M.J.; Xue, Z.L.; *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5516.
64. Gambero, A.; Kubota, L.T.; Gushikem, Y.; Airoidi, C.; Granjeiro, J.M.; Taga, E.M.; Alcantara, E.F.C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 313.

65. Silberzan, P.; Léger, L.; Ausserré, D.; Benattar, J. J.; *Langmuir* **1991**, *7*, 1647.
Foschiera, J. L.; Pizzolato, T.M.; Benvenuti, E.V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 159.
66. Perruchot, C.; Chehimi, M. M.; Modernti, D.D.; Briand, M.; Delamar, M.; *J. Chem. Mater.* **1998**, *8*, 2185.
67. Jo, H.; Blum, F.D.; *Langmuir*, **1999**, *15*, 2444.
68. Im, H.J.; Yang, Y.W.; Allain, L.R.; Barnes, C.E.; Dai, S.; Xue, Z.L.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2209.
69. Shea, K.J.; Loy, D.A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306.
70. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.
71. Seneviratne, J.; Cox, J.A.; *Talanta*, **2000**, *52*, 801.
72. Chong, S.L.; Wang, D.; Hayes, J.D.; Wilhite, B.W.; A. Malik; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 3889.
73. Hayes, J.D.; Malik, A.; *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4090.
74. Alfaya, A.A.S.; Kubota L.T.; *Quím. Nova*, **2002**, *5*, 835.
75. Brinker, C. J.; Scherer, G.W.; *Sol-Gel Science*; Academic Press: London, **1990**.
76. Larry, L. Hench; Jon, K.W.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
77. Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *Quím. Nova*, **1995**, *18*, 171.
78. Pohl, E.R., Osterholts, F.D.; *Molecular Characterization of Composite Interf*; H. Ishida, G. Kumar: New York, 1985, p 157.
79. Pavan, F.A.; Costa, T.M.A.; Benvenuti, E.V.; *Colloids Surf., A.* **2003**, *226*, 95.
80. Arenas, L.T.; Aguirre, T.A.S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M H.; *Polymer.* **2003**, *44*, 5521.
81. Pavan, F.A.; Leal, S.; Costa, T.M.A.; Benvenuti, E.V.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, *23*, 129.
82. Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Vioux, A.; Pauthe, M.; Phalipou, J.; in *Ultrastructure Processing of Advanced of Ceramic*; Mackenzie J.D. (Edt); Ulrich Wiley: New York, **1988**, p 113.
83. Lindberg, R.; Sjöflom, J.; Sundholm, G.; *Colloids Surf.* **1995**, *99*, 79.
84. José, N. M.; Prado, L. A. S. de A.; *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 281.
85. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*; John Wiley: New York, 1997.
86. Perry, C.C.; Li, X.; Waters, D.N.; *Spectrochim. Acta, Part A*, **1991**, *47*, 1487.
87. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Spectrometric identification of organic compounds*; John Wiley: New York, 1991.

88. Index of School of Engineering e Physical Sciences
<<http://www.che.hw.ac.uk/research/services/theory.html>> Acesso em Set. 2007.
89. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press: London, **1982**, 41.
90. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309
91. Farias, R.F.de.; Souza, A.G.de.; Nunes, L.M.; Cardoso, V.A.; *Colloids Surf., A.* **2002**, *211*, 295.
92. Barret, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
93. Joy, D.C.; Roming, A.D.; Goldstein Jr., J.I.; *Principles of analytical Electron Microscopy*; Plenum Press: New York, 1989.
94. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Principles of Instrumental Analysis*; Saunders College: Philadelphia, 1998.
95. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*; Verlag: Weinheim, 1997.
96. Pinto, L.C.M.; *PhD Thesis*, Universidade de São Paulo, IPEN, 1996.
97. March, J.; *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*; John Wiley & Sons: New York, 1985.