

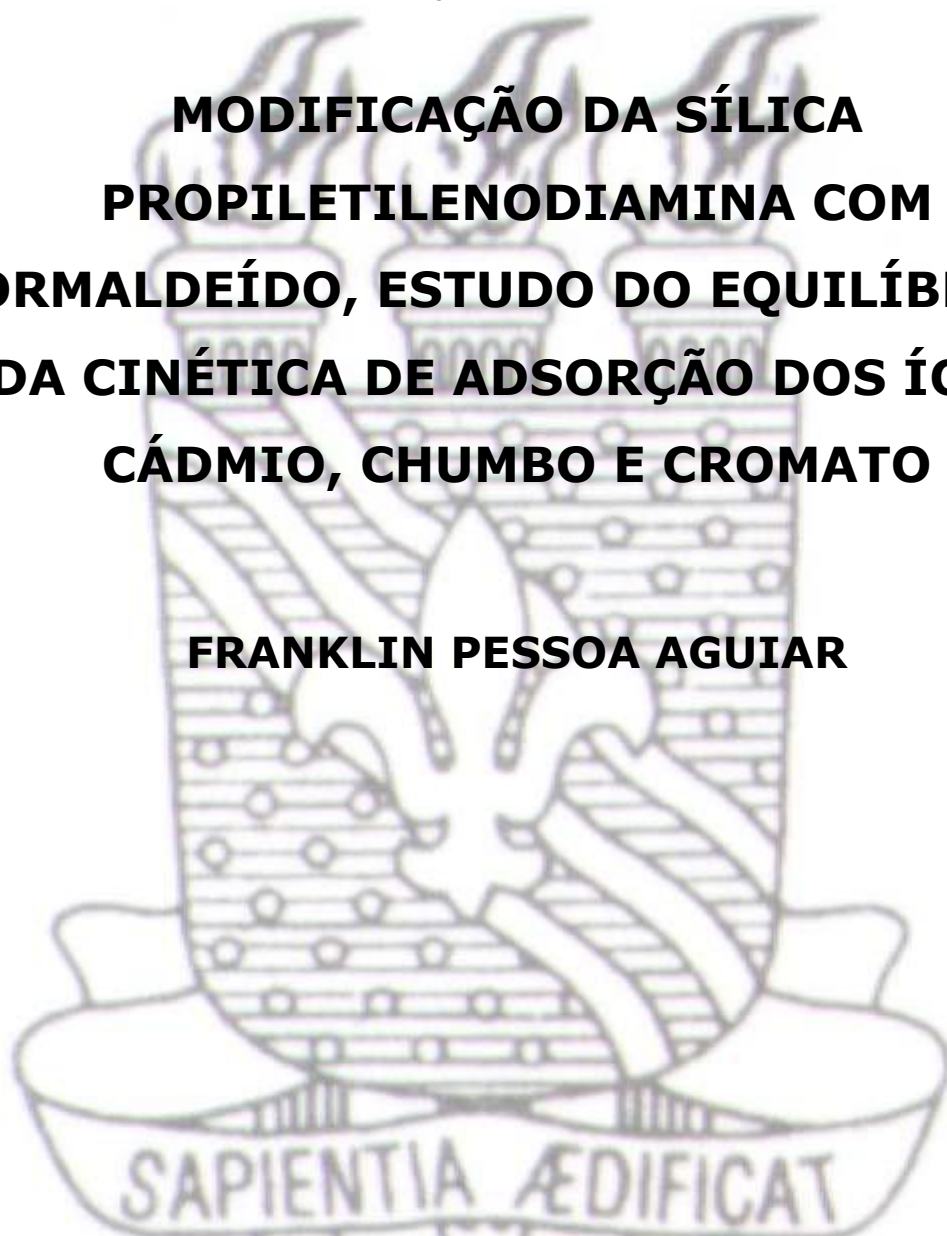


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MODIFICAÇÃO DA SÍLICA  
PROPILETENODIAMINA COM  
FORMALDEÍDO, ESTUDO DO EQUILÍBRIO E  
DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS  
CÁDMIO, CHUMBO E CROMATO**

**FRANKLIN PESSOA AGUIAR**



***João Pessoa - PB - Brasil***

***Novembro/2009***



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MODIFICAÇÃO DA SÍLICA  
PROPILETENODIAMINA COM  
FORMALDEÍDO, ESTUDO DO EQUILÍBRIO E  
DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS  
CÁDMIO, CHUMBO E CROMATO**

**FRANKLIN PESSOA AGUIAR\***

Dissertação apresentada como  
requisito para obtenção do título  
de Mestre em Química pela  
Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola  
Co-orientador: Profa. Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki  
\*Bolsista CAPES

***João Pessoa - PB – Brasil***

***Novembro/2009***

A282m Aguiar, Franklin Pessoa.

Modificação da sílica propiletlenodiamina com formaldeído, estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção dos íons cádmio, chumbo e cromato / Franklin Pessoa Aguiar.

-- João Pessoa: [s.n], 2009.

97f. : il.

*Orientador: José Geraldo de Paiva Espínola*

*Co-orientadora: Luiza Nobuko Hirota Arakaki.*

*Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN*

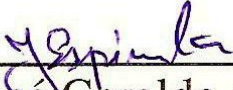
*1.Química Inorgânica . 2.Silica gel . 3.Quimissorção. 4.Cinética de degradação térmica.*

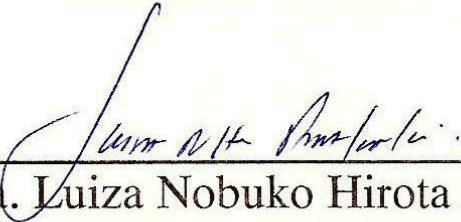
UFPB/BC

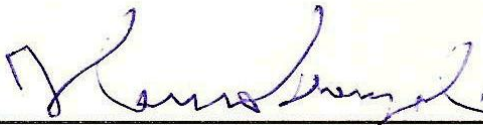
CDU:546(043)

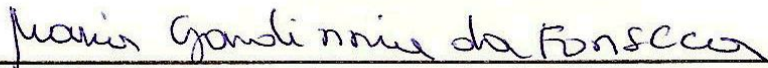
# **Modificação da Sílica Propiltenodiamina com Formaldeído, Estudo do Equilíbrio e da Cinética de Adsorção dos Íons Cádmio, Chumbo e Cromato**

Aprovada pela banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola  
Orientador/Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki  
2ª. Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Maria Gardênia da Fonseca  
Examinadora

# DEDICATÓRIA

A minha esposa Milana Nóbrega Camelo Aguiar, aos meus pais Valmirei e Gloriete Aguiar, a minha irmã Ariadne e aos meus sobrinhos Filipe e Samuel; pelo carinho, pela força, pela compreensão e pela paciência.

# AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir a minha existência, pela Sua maravilhosa graça e por ter me dado a oportunidade de conquistar esta grande vitória;

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho, meus sinceros agradecimentos, em particular;

Ao Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Jose Geraldo, pela orientação desde a iniciação científica, por sua confiança, amizade, paciência, incentivo, e pelo seu exemplo de competência e dedicação;

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luiza Arakaki, pela primeira oportunidade me dada desde o início na pesquisa de iniciação científica como aluno voluntário, pela amizade, confiança, respeito, paciência, simplicidade, consideração, dedicação e pela grande contribuição;

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gardênnia, ao Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Severino e ao Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Ercules, pela amizade, grande consideração e respeito, pelas sugestões, orientações e esclarecimento de dúvidas, que foram de grande contribuição para este trabalho;

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Conceição, pela amizade, incentivo e força;

À Universidade Federal da Paraíba, ao Departamento de Química, ao PPGQ (Programa de Pós Graduação em Química), seu corpo docente, secretaria e funcionários, pela contribuição na minha formação;

A Ramon e Vaeudo, pelo encaminhamento de amostras ao IQ/UNICAMP;

Ao Prof.<sup>o</sup> Dr. Cláudio Airoidi, por disponibilizar o LATEMAT e o IQ/UNICAMP para realização das análises;

A Marcos Pequeno e Glória, secretários da Pós-Graduação em Química, pela simpatia, apoio e paciência em atender;

Aos funcionários Lucia e Rogério pelo apoio oferecido;

A Vera pela amizade de longa data, pela paciência e grande contribuição neste trabalho e em minha vida;

A todos os amigos e colegas do LCCQS: Albaneide, Aline, Ana Fernanda, Ana Paula, André, Ane Josana, Camila, Dariston, Edson, Evandro, Francisco, Handerson, Haryane, Hundemberg, Israel, Jackeline, Josiane, Márcia, Michelle, Oberto, Ramon, Ricardo, Saloana, Ulysses, Vaeudo, Vera, Victor Hugo, pelas boas horas compartilhadas;

Aos amigos e colegas que fizeram parte da primeira formação do grupo de alunos do LCCQS no início da minha apresentação a pesquisa: Vera, Angélica, Antonio Nóbrega, Antonio Dantas, Claudia, Kaline, Ricardo e Shirley;

Aos meus amigos que de alguma forma contribuíram para este feito;

A minha amada esposa, amiga e eterna namorada Milana, por toda compreensão, paciência, força e carinho;

A CAPES, pela concessão de Bolsa concedida;

Enfim, a toda minha família, pelo apoio e incentivo. E a todos que ajudaram, direta ou indiretamente, a chegar aonde cheguei. Muito obrigado!

# ÍNDICE

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS .....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	VIII
1. INTRODUÇÃO.....	02
1.1. Objetivos.....	05
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	07
2.1. Sílica gel.....	07
2.2. Sílica-gel funcionalizada.....	10
2.2.1. Imobilização direta na superfície da sílica gel.....	13
2.3. Imobilização de cátions metálicos.....	14
2.4. Descrição de alguns aspectos relativos às espécies: cádmio, chumbo e cromato.....	15
2.4.1. Cádmio.....	15
2.4.2. Chumbo.....	17
2.4.3. Cromo.....	19
2.5. Considerações gerais.....	19
2.5.1. Isotermas de Adsorção.....	20
2.5.2. Cinética de Adsorção.....	23
2.5.2.1. Modelos teóricos.....	23
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
3.1. Reagentes e Solventes.....	30
3.2. Modificação da superfície da sílica gel.....	31



3.2.1. Limpeza e ativação da sílica gel.....	31
3.2.2. Funcionalização da superfície da sílica gel com N 3 – Trimetoxisilanopropiletenodiamina.....	31
3.2.3. Modificação da Sil2N com aldeído fórmico.....	32
3.3. Caracterização dos materiais.....	33
3.3.1. Análise elementar.....	34
3.3.2. Espectros na região do infravermelho.....	34
3.3.3. Determinação de área superficial.....	34
3.3.4. Ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C para sólidos.....	35
3.3.5. Termogravimetria.....	36
3.3.5.1. Determinação da energia de ativação da degradação da Sil2NCH <sub>2</sub> .....	36
3.4. Adsorção.....	38
3.4.1. Otimização do pH.....	38
3.4.2. Tempo de equilíbrio de adsorção.....	40
3.4.3. Levantamento das isotermas de adsorção.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1. Caracterização das matrizes Sil2N e Sil2NCH <sub>2</sub> .....	42
4.1.1. Análise Elementar.....	42
4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	43
4.1.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C para sólidos.....	45
4.1.4. Medidas de área das superfícies.....	47
4.1.5. Medidas termogravimétricas.....	48
4.1.6. Cinética da degradação térmica da matriz Sil2NCH <sub>2</sub> .....	50
4.2. Isotermas de adsorção.....	53
4.2.1. Otimização do pH.....	53

4.2.2. Otimização do tempo.....	54
4.2.3. Isoterma de concentração.....	55
4.3. Cinética de adsorção dos íons de Cádmio, Cromato e Chumbo....	58
5. CONCLUSÕES.....	64
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

## RESUMO

**Título: MODIFICAÇÃO DA SÍLICA PROPILETENODIAMINA COM FORMALDEÍDO - ESTUDO DO EQUILÍBRIO E DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS CÁDMIO, CHUMBO E CROMATO.**

**Autor:** Franklin Pessoa Aguiar

**1ª Orientador:** Profª. Drª. José Geraldo de Paiva Espínola

**2ª Orientador:** Profª. Drª. Luiza Nobuko Hirota Arakaki

*Palavras-chave:* sílica gel, cinética de degradação térmica, adsorção, cinética de adsorção.

Neste trabalho, sílica gel modificada com o grupo aminopropiletanoimina foi utilizada como adsorvente para os íons cádmio, chumbo e cromato. Os testes foram realizados em soluções aquosas sob diferentes condições de pH em temperatura constante de  $298 \pm 1$  K. O número de mol da cadeia orgânica ancorada à matriz foi de 0,97mmol /g. A análise das curvas TG, para o intervalo de degradação entre 0,12 e 0,4, mostra certa constância do valor da energia de ativação com o aumento do valor do grau de conversão, entretanto, a comparação das energias de ativação calculadas pelo método de FWO e pelo método de Coats-Redfern mostra resultados diferentes para todos os modelos de mecanismos simples, por isso, acredita-se que o processo em tal região de conversão não ocorre a través de um mecanismo simples, mas sim, através de um processo complexo onde mais de um mecanismo está atuando na dinâmica da reação de degradação. Com base no número de moles de cádmio, chumbo e cromato adsorvidos pode-se estabelecer a seguinte ordem: cádmio > cromato > chumbo. A análise da cinética da reação para os três íons mostra que os processos de adsorção seguem uma lei cinética de velocidade de pseudo-segunda ordem com as constantes de velocidade de cádmio > chumbo > cromato. O equilíbrio do processo de adsorção não é descrito pelo mesmo modelo de adsorção; o chumbo e o cromato são descritos razoavelmente bem pelo Langmuir, mas, para o cádmio não foi encontrado nenhum modelo que descrevesse o comportamento do processo de adsorção satisfatoriamente.

# ABSTRACT

**Title:** MODIFICATION OF SILICA PROPILETENODIAMINA WITH FORMALDEHYDE - A STUDY OF EQUILIBRIUM AND THE KINETICS OF ADSORPTION OF CADMIUM, LEAD AND CHROMATE IONS.

**Autor:** Franklin Pessoa Aguiar

**1<sup>a</sup> Supervisor:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. José Geraldo de Paíva Espínola

**2<sup>a</sup> Supervisor:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luiza Nobuko Hirota Arakaki

**Key words:** silica gel, kinetic of thermal degradation, adsorption, kinetic of adsorption.

In this work, modified silica gel with the group aminopropiletanoimina was used as retention capacity for the ions cadmium, lead and cromate. The tests were accomplished in aqueous solutions under different conditions of pH, in constant temperature of  $298 \pm 1$  K. The number of mol of the organic chain anchored to the matrix was 0,97mmol /g. The analysis of the curves TG, for the degradation interval between 0,12 and 0,4, shows certain constancy of the value of the activation energy with the increase of the value of the conversion degree, however, the comparison of the activation energies calculated by the method of FWO and by the method of Coats-Redfern shows different results for all the models of simple mechanisms, for that, it is believed that the process in such area conversion doesn't happen through a simple mechanism, but through a complex process where more than one mechanism is acting in the dynamics of the degradation reaction. Based in the number of mols of cadmium, lead and cromate adsorbed, it can settle down the following order: cadmium > cromate > lead. The analysis of the kinetics of the reaction for the three ions shows that the processes of adsorption follow a kinetic law of speed of pseudo-second order with the constants of speed cadmium > lead > cromate. The balance of the process of adsorption is not described by the same model of adsorption; the lead and the cromate are described reasonably well by Langmuir, but for the cadmium it was not found any model to describe the behavior of the process of adsorption satisfactorily.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases da sílica de acordo com a temperatura.....	07
Figura 2 - SiO <sub>2</sub> com configuração tetraédrica.....	08
Figura 3 - Estrutura da cristobalita.....	08
Figura 4 - Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanóis livres (1), silanóis geminais (2) e siloxanos (3).....	09
Figura 5 - Esquema da remoção da água de hidratação da sílica pelo tratamento térmico, desobstruindo os grupos silanóis.....	10
Figura 6 - Imobilização de um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica pelas rotas: A) heterogênea A e B) homogênea, onde X representa o grupo reativo da molécula orgânica e L substituinte nucleofílico.....	11
Figura 7 - Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado.....	12
Figura 8 - Síntese de sílica gel através do processo sol-gel.....	12
Figura 9 - Exemplos de materiais derivados por processamento sol-gel de sílica e organosilica.....	13

Figura 10 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Gilles.....	22
Figura 11 - Sistema usado na obtenção de Sil2N.....	32
Figura 12 - Reação de modificação da sílica gel com N-3, trimetoxisilanopropil-etilenodiamina.....	32
Figura 13 - Sistema usado para a modificação da superfície Sil2N com aldeído fórmico.....	33
Figura 14 - Reação de modificação Sil2N com aldeído fórmico.....	33
Figura 15 - Analisador de área superficial, da marca Micromeritics e modelo ASAP 2010.....	35
Figura 16 - TG/DTA simultâneas, termobalança, marca Shimadzu, modelo DTG60H.....	36
Figura 17- Incubadora da Tecnal, modelo TE – 420.....	39
Figura 18 - Espectrofotômetro de absorção atômica GBC modelo 908 AA.....	39
Figura 19 - Espectros de absorção na região do infravermelho da SIL, SIL2N e SIL2NCH <sub>2</sub> .....	44
Figura 20 - Espectro de RMN de <sup>13</sup> C da superfície SIL2N.....	46

Figura 21 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ da superfície $\text{SiL2NCH}_2$ .....	47
Figura 22 - Valores de área superficial das matrizes obtidas.....	48
Figura 23 - Curva termogravimétrica (TG) da sílica ativada (SIL) e das matrizes $\text{SiL2N}$ , $\text{SiL2NCH}_2$ com velocidade de aquecimento de 5K/min.....	49
Figura 24 - Curvas TG de $\text{SiL2NCH}_2$ (velocidade aquecimento de 15 e de 20K/min).....	51
Figura 25 - Energia de ativação para a matriz de $\text{SiL2NCH}_2$ em diferentes graus de conversão.....	52
Figura 26 - Isotermas de pH das espécies cádmio(II), chumbo(II) e cromato a 10,0 mmol/dm <sup>3</sup> em 0,050g de $\text{SiL2NCH}_2$ a 298±1 K.....	53
Figura 27 - Isotermas de tempo das espécies cádmio(II), chumbo(II) e cromato a 10,0 mmol/dm <sup>3</sup> em 0,050g de $\text{SiL2NCH}_2$ a 298±1 K.....	54
Figura 28 - Isotermas de concentração das espécies cádmio(II), chumbo(II) e cromato de 10,0 a 1,0 mmol/dm <sup>3</sup> em 0,050g de $\text{SiL2NCH}_2$ a 298±1 K.....	55
Figura 29 - Isoterma linearizada de acordo com modelo de Langmuir: a) chumbo...	56
Figura 30 - Isoterma linearizada de acordo com modelo de Langmuir: b) cromato...	57

- Figura 31 - Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção do cátion de  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{SiI2NCH}_2$ . Experimento de adsorção:  $C_i$ :  $2,0 \text{ mmol.dm}^{-3}$ ; dosagem da amostra:  $0,050\text{g}/0,025\text{dm}^3$ ; pH:4,0; T:  $298\pm 1 \text{ K}$ .....59
- Figura 32 - Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem do cátion de  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{SiI2NCH}_2$ .....59
- Figura 33 - Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção do cátion de  $\text{Pb}^{2+}$  em  $\text{SiI2NCH}_2$ . Experimento de adsorção:  $C_i$ :  $2,0 \text{ mmol.dm}^{-3}$ ; dosagem da amostra:  $0,050\text{g}/0,025\text{dm}^3$ ; pH:4,6; T:  $298\pm 1 \text{ K}$ .....60
- Figura 34 - Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem do cátion de  $\text{Pb}^{2+}$  em  $\text{SiI2NCH}_2$ .....60
- Figura 35 - Efeito do tempo de contacto na capacidade de adsorção do  $\text{CrO}_4^{2-}$  em  $\text{SiI2NCH}_2$ . Experimento de adsorção:  $C_i$ :  $10,0 \text{ mmol.dm}^{-3}$ ; dosagem da amostra:  $0,050\text{g}/0,025\text{dm}^3$ ; pH:1,3; T:  $298\pm 1 \text{ K}$ . .....61
- Figura 36 - Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem do  $\text{CrO}_4^{2-}$  em  $\text{SiI2NCH}_2$ .....61



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo de alguns efeitos sobre a saúde após longa exposição ao cádmio.....	16
Tabela 2 - Índices Biológicos de Exposição (IBE) ao Chumbo. U/L = micromoles de ALA (ácido delta-aminolevulínico ) utilizado/minuto/L de eritrócitos.....	18
Tabela 3 - Análise elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e relação molar C/N experimental (EXP) e teórico (TEOR) das sílicas modificadas SIL2N e SIL2NCH <sub>2</sub> em percentagens (%), através da análise elementar.....	42
Tabela 4 - Percentuais de perda de massa analisados através dos dados das curvas termogravimétricas da sílica gel e das sílicas modificadas.....	50
Tabela 5 - Número de mols adsorvidos e parâmetros da equação modificada de Langmuir aplicada aos processos de adsorção dos cátions de chumbo e cromato na matriz SIL2NCH <sub>2</sub> .....	57
Tabela 6 - Parâmetros obtidos na aplicação de modelos cinéticos para adsorção dos cátions metálicos de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> na matriz SIL2NCH <sub>2</sub> .....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>SIL</b>	<b>Sílica ativada</b>
<b>2N</b>	<b>Trimetoxilanoetilenodiamina</b>
<b>SIL2N</b>	<b>Sílica trimetoxilanoetilenodiamina</b>
<b>SIL2NCH<sub>2</sub></b>	<b>Sílica trimetoxilanoetilenodiamina com formaldeído</b>
<b>CLAE</b>	<b>Cromatografia líquida de alta eficiência</b>
<b>≡Si-O-Si≡</b>	<b>Grupos siloxanos</b>
<b>Si-OH</b>	<b>Grupos silanóis</b>
<b>HO-Si-OH</b>	<b>Silanóis geminais</b>
<b>≡Si-OH</b>	<b>Silanóis livres</b>
<b>LTB</b>	<b>Limites de tolerância biológicos</b>
<b>IPCh</b>	<b>Intoxicação profissional pelo metal chumbo</b>
<b>Pb-S</b>	<b>Níveis de chumbo no sangue</b>
<b>IBE</b>	<b>Índices biológicos de exposição</b>
<b>D-R</b>	<b>Dubinín-Raduskevich</b>
<b>BET</b>	<b>Brunauer, Emmett e Teiler</b>
<b>C<sub>s</sub></b>	<b>Concentração dos cátions remanescentes</b>
<b>N<sub>f</sub></b>	<b>Quantidade de cátions fixos na matriz por grama</b>
<b>N<sup>s</sup></b>	<b>Quantidade de cátions necessários para a formação da monocamada</b>
<b>b</b>	<b>Constante relacionada com o equilíbrio termodinâmico das reações</b>

$q_e$	Equilíbrio de concentração de soluto no adsorvente
$C_e$	Concentração de equilíbrio do soluto
$K_F$	Constante de Freundlich
$n$	Fator de heterogeneidade
Isotermas do tipo S	Sigmoidal
Isotermas do tipo L	Langmuir
Isotermas do tipo H	Alta afinidade
Isotermas do tipo C	Partição constante
$K_{S1}$	Constante de velocidade de adsorção de primeira ordem
$q_1$	Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio
$q_t$	Quantidade de soluto adsorvida na superfície do adsorvente
$t$	Tempo
$C_B$	Concentração de adsorbato no adsorvente em qualquer momento
$C_A$	Concentração de adsorbato em solução a qualquer momento
$C_{A^*}$	Concentrações iniciais do adsorbato no adsorvente
$C_{B^*}$	Concentrações iniciais do adsorbato em solução
$X_A$	Fração de conversão do adsorbato solubilizada
$K_1$ e $K_2$	Constantes de velocidade de primeira ordem
$X_{Ac}$	Fração de conversão do adsorbato solubilizado no estado de equilíbrio

<b>K<sub>c</sub></b>	<b>Constante de equilíbrio definido</b>
<b>C<sub>BC</sub></b>	<b>Concentrações de equilíbrio para adsorbato adsorvido no adsorvente</b>
<b>C<sub>AC</sub></b>	<b>Concentrações de equilíbrio para adsorbato adsorvido em solução</b>
<b>(P)<sub>t</sub> e (HP)<sub>t</sub></b>	<b>são o número de sítios ativos ocupados no adsorvente no tempo t</b>
<b>(P)<sub>o</sub> e (HP)<sub>o</sub></b>	<b>Número de sítios de equilíbrio disponíveis no adsorvente</b>
<b>k</b>	<b>Constante de velocidade de adsorção</b>
<b>q<sub>c</sub></b>	<b>Quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio</b>
<b>q<sub>t</sub></b>	<b>Quantidade de adsorbato adsorvida sobre a superfície do adsorvente em qualquer tempo t</b>
<b>S<sub>BET</sub></b>	<b>Área de superfície específica</b>
<b>RMN</b>	<b>Ressonância magnética nuclear</b>
<b>CPIMAS</b>	<b>Técnica da polarização cruzada e rotação do ângulo mágico</b>
<b>α</b>	<b>Grau de conversão</b>
<b>t</b>	<b>Tempo de conversão</b>
<b>f(α)</b>	<b>Alguma função de α</b>
<b>A</b>	<b>Fator pré-exponencial</b>
<b>E<sub>a</sub></b>	<b>Energia de ativação</b>
<b>β</b>	<b>Velocidade de aquecimento</b>
<b>FWO</b>	<b>Flynn–Wall–Ozawa</b>

<b><math>m_o</math></b>	<b>Massa inicial</b>
<b><math>m_t</math></b>	<b>Massa no tempo t</b>
<b><math>m_\phi</math></b>	<b>Massa no final de cada etapa de degradação</b>
<b><math>N_f</math></b>	<b>Quantidade de soluto adsorvido na matriz</b>
<b><math>N_i</math></b>	<b>Quantidade de cátions inicial por grama</b>
<b><math>N_s</math></b>	<b>Concentração dos cátions no equilíbrio em solução</b>
<b><math>m</math></b>	<b>Massa em grama da sílica modificada</b>
<b>EXP</b>	<b>Experimental</b>
<b>TEOR</b>	<b>Teórico</b>
<b>C</b>	<b>Carbono</b>
<b>H</b>	<b>Hidrogênio</b>
<b>N</b>	<b>Nitrogênio</b>
<b>IR</b>	<b>Infravermelho</b>
<b>TG</b>	<b>Termogravimetria</b>
<b>ICTAC</b>	<b>International confederation for thermal analysis and calorimetry</b>
<b><math>C_i</math></b>	<b>Concentração inicial</b>

*“Porque, onde estiver o vosso tesouro, ali  
estará também o vosso coração.”*

*Lucas 12:34*

# *CAPÍTULO 1*

## *INTRODUÇÃO*

# 1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas da humanidade, nos dias de hoje, diz respeito às questões que envolvem a poluição ambiental. Essas questões, infelizmente, são associadas principalmente ao aumento da demanda por bens de consumo que são dispostos em quantidades cada vez maiores, com vistas a saciar a vontade consumista da sociedade. A produção desses bens requer também um crescente número de indústrias, que, por sua vez, necessitam de quantidades de energia cada vez maiores, e que, em regra, é oriunda de fontes altamente poluidoras do meio ambiente. Atualmente, tanto a população quanto as autoridades públicas têm se preocupado com o problema, principalmente nas grandes cidades. Assim é que projetos e estudos têm sido realizados na tentativa de encontrar uma solução para eliminar os mecanismos que geram a poluição ou mesmo reduzi-la a níveis aceitáveis. Dentre as muitas fontes causadoras da poluição ambiental, os despejos residenciais e industriais em rios e mares não dispendo de instalações sanitárias apropriadas constituem uma das principais causas do aumento da poluição do planeta, tendo em vista que em sua composição encontram-se quantidades razoavelmente elevadas de substâncias poluentes como compostos orgânicos e sais de metais solúveis, em várias formas, que são altamente tóxicas ao seres vivos como benzeno, fenóis, cádmio, chumbo, cromato, entre outros. Atualmente, a poluição se dá de tal forma que já não se pode consumir água em seu estado natural. No começo deste século, a Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos da América, assim como outros países em todos os continentes, visando reduzir ainda mais os problemas ambientais, formularam normas mais rígidas que as anteriores, que obrigam os poluidores potencialmente grandes a reduzir os despejos no meio ambiente. Em resposta a tais exigências, vários estudos em várias partes do mundo vêm sendo desenvolvidos no sentido de melhorar a qualidade do meio ambiente. O Brasil é um país que também tem esta preocupação. Por isso, o principal objetivo neste projeto é dar uma contribuição a esses estudos que vêm sendo realizados principalmente nos países mais desenvolvidos como Estados Unidos da América, Canadá, países da Europa, Japão, entre outros,



buscando a preparação de novos materiais adsorventes que possam ser usados para a retirada de poluentes ambientais, tais como cádmio, chumbo, cromato, etc.

Nos últimos cinquenta anos, observamos um avanço marcante na técnica de processamento químico de superfícies poliméricas de natureza orgânica ou inorgânica, consideradas como suporte, visando à imobilização de moléculas orgânicas simples, bem como de caráter bem específicos como as enzimas e outros materiais biológicos. Muito empenho tem sido dedicado ao estudo das modificações físico-químicas desses suportes no sentido de se obter materiais com características bem específicas (ARAKAKI *et al.*, 2009). O sucesso destes novos materiais é, em geral, devido à associação de propriedades como estabilidade química do suporte modificado, capacidade da molécula orgânica imobilizada covalentemente no suporte e a interagir com agentes químicos existentes em meio líquido ou gasoso (ALVES *et al.*, 2007, UNGER, 1979).

O que se pretende com modificações de superfícies poliméricas é que o agente modificador tenha uma efetiva ligação com a superfície, de modo que, se este suporte se envolver em uma série de reações, com a formação de um composto de superfície, a estrutura polimérica deste material deve permanecer inalterada. Portanto, cuidados especiais devem ser tomados na escolha dos suportes para a imobilização. Na maioria das vezes, os métodos utilizados envolvem uma combinação de um ou mais tipos de ligações, visando à fixação do substrato na superfície. As aplicações mais relevantes desses suportes modificados quimicamente são em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (ZHONG *et al.*, 2008), como fase estacionária; em catálise (SUZUKI *et al.*, 2008, NAYDENOV *et al.*, 2008), como agente ativo ou como suporte para catalisadores que tenham atividade em fase homogênea; remoção de cátions de soluções aquosas ou não aquosas, (ISPIR *et al.*, 2008, ARAKAKI *et al.*, 2006b); na imobilização de componentes biologicamente ativos que são usados como sensores (NADZHAFOVA *et al.*, 2007); ente outros fins.

Suportes de natureza as mais variadas, quimicamente modificados, têm sido usados com a finalidade de remover espécies químicas, também de natureza das mais diversas, de meio líquido ou gasoso. Carvão ativado, oriundos de várias fontes, os polímeros inorgânicos como sílica gel, aluminossilicatos, argilominerais, fosfatos e uma variedade de outros óxidos inorgânicos têm sido usados com a finalidade de

remover impurezas do meio ambiente (SILVA *et al.*, 2007, AGUIAR *et al.*, 2002), como, por exemplo, a remoção de metais pesados de leitos e efluentes industriais (AUGUSTO FILHA *et al.*, 2007a, SOUSA *et al.*, 2007). Tais metais, poluentes da água potável e de mananciais, são prejudiciais aos organismos aquáticos e demais seres da cadeia alimentar, conseqüentemente podendo chegar até ao homem, pois estes metais têm alto grau de toxicidade, quando fora da faixa de concentração adequada a sua ingestão. Tendo em vista a alta estabilidade térmica e mecânica da sílica gel mesoporosa, esta tem sido um dos suportes mais utilizados para modificação química de sua superfície visando uma diversidade de aplicações tecnológicas.

Este trabalho estudará o processo de imobilização de dois grupos funcionais sobre a superfície da sílica gel, a caracterização da sílica gel modificada bem como aspectos relativos à sua aplicação em fenômenos de adsorção de espécies iônicas, como cádmio, chumbo e cromato, em soluções aquosas. A funcionalidade a ser imobilizada na superfície da sílica gel é o imino, o qual está ligado covalentemente à cadeia propiltilenodiamina, que, por sua vez, esta ancorada sobre a superfície da sílica. Vários estudos envolvendo a remoção dessa espécie iônica de soluções aquosas utilizando outros suportes são encontrados na literatura. As razões para utilização do suporte acima mencionado são: (I) a reação entre o precursor, sílica-propiltilenodiamina, e formaldeído é uma reação simples e de alto rendimento, igualmente pode ser dito sobre a reação entre o precursor sílica-propil-2, 1-metil, etanodiamina, garantindo que todos os grupos amino primário para a primeira reação, e secundário para segunda, serão transformados para a funcionalidade imina; (II) estes materiais ainda não foram usados para tal fim; (III) os grupos funcionais são ligantes fortes frente às espécies iônicas acima especificadas; (IV) estas funcionalidades apresentam alta estabilidade química em relação a processos químicos como oxidação, tendo como conseqüência disso uma vida útil mais longa que a de outros materiais semelhantes como, por exemplo, etilenodiamina ancorada à superfície da sílica gel, que também é um material potencialmente forte na remoção das espécies iônicas de soluções aquosas.

## 1.1. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral obtenção de matrizes de sílica gel organofuncionalizadas com o grupo funcional imina, bem como estudar os processos de equilíbrio e cinética da adsorção de cádmio (II), chumbo (II) e cromato nas matrizes de sílica, após ancorada às suas superfícies a funcionalidade imina.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Funcionalização da superfície da sílica gel com o agente sililante N-3, Trimetoxisilanopropilenoetilendiamina e sua modificação com aldeído fórmico;
- ✓ Caracterização das matrizes de sílica gel modificadas, através dos métodos de análise elementar de CNH, espectroscopia na região do infravermelho, área superficial, termogravimetria, ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e determinação da energia de ativação da degradação do material;
- ✓ Ensaio das isotermas de adsorção através da otimização do pH, tempo de equilíbrio de adsorção e variação de concentração, envolvendo os íons chumbo, cádmio e cromato, bem como, a seletividade dos adsorventes preparados frente a tais íons;
- ✓ Verificar se as isotermas obtidas experimentalmente podem ser descritas pelo modelo de adsorção de Langmuir e Freundlich;
- ✓ Determinação da lei de velocidade do processo de adsorção: ordem de reação e constante de velocidade.

*CAPÍTULO 2*  
*REVISÃO*  
*DA*  
*LITERATURA*

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Sílica-Gel

O nome sílica compõe uma vasta classe de produtos que tem em geral a fórmula  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . A natureza da sílica ocorre em materiais minerais e naturais desde o quartzo, em plantas de bambo e casca de arroz. Algumas fases dependem do tratamento térmico, pressão e grau de hidratação. Sob pressão atmosférica e temperaturas descritas abaixo na figura 1, a sílica anidra cristalina pode ser classificada nas seguintes formas: (VANSANT *et al.*, 1995)

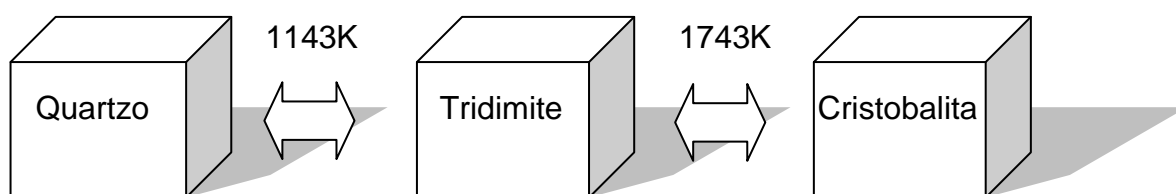


Figura 1 - Fases da sílica de acordo com a temperatura.

No antigo Egito, o cristal de rocha já era utilizado para a manufatura de vasos, córneas de estátuas e colares. Nos dias de hoje para o controle de frequências de rádio e televisão é utilizado o quartzo cristalizado.

O primeiro a isolar o silício foi Berzelius em 1823, contudo a primeira amostra cristalina deste elemento foi preparada por Henri Saint-Claire Deville em 1854. Atualmente para se obter o silício puro entre 96 e 99% é mais utilizado o método de ILER (ILER, 1979):



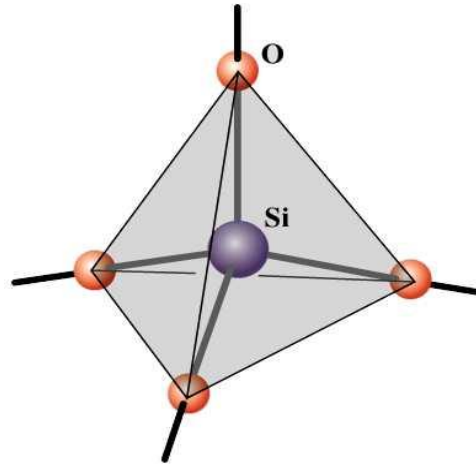


Figura 2 -  $\text{SiO}_2$  com configuração tetraédrica.

A sílica pura ocorre sob duas formas, quartzo e cristobalita. O silício, com configuração tetraédrica (Figura 2), é sempre ligado a quatro átomos de oxigênio, mas as ligações têm acentuado caráter iônico. A estrutura do quartzo é extremamente complicada com cadeias em forma de hélices interligadas onde a unidade básica é o  $\text{SiO}_4$ . Já o cristobalita tem a seguinte estrutura:

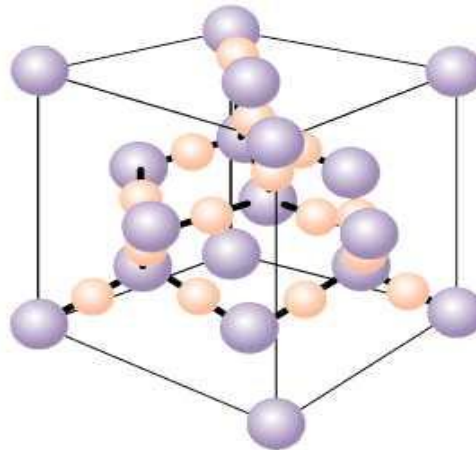


Figura 3 - Estrutura da cristobalita.

A desidratação por condensação dos grupos silanóis do ácido ortossilícico forma a sílica-gel,  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , que é um polímero inorgânico constituído em seu interior de grupos siloxanos (Si-O-Si) e em sua superfície de grupos silanóis (Si-OH) (DESCHLER *et al.*, 1986), podendo estes últimos grupos formar, facilmente, ligação de hidrogênio com moléculas polares, desde que o centro básico esteja disponível, e

é por conta disso e de outros fatores que, entre os adsorventes inorgânicos, a sílica gel é um dos mais utilizados (KUBOTA *et al.*, 1991, AIROLDI e FARIAS, 2000) em processos de adsorção. A vantagem do uso da sílica é ser térmica e mecanicamente estável, podendo ser submetida a altas pressões sem danificar sua estrutura. Outra vantagem é o fato de ser disponível comercialmente com alto grau de pureza, a custos relativamente baixos e ter dimensões de áreas e poros variados

A sílica gel apresenta-se em unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  distribuídas aleatoriamente (Figura 4) e unidas por pontes de siloxanos,  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  (3), em seu interior e contém grupos silanóis geminais,  $\text{HO-Si-OH}$  (2), e silanóis livres,  $\equiv\text{Si-OH}$  (1), dispersos na superfície, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz, (PRADO *et al.*, 2005).

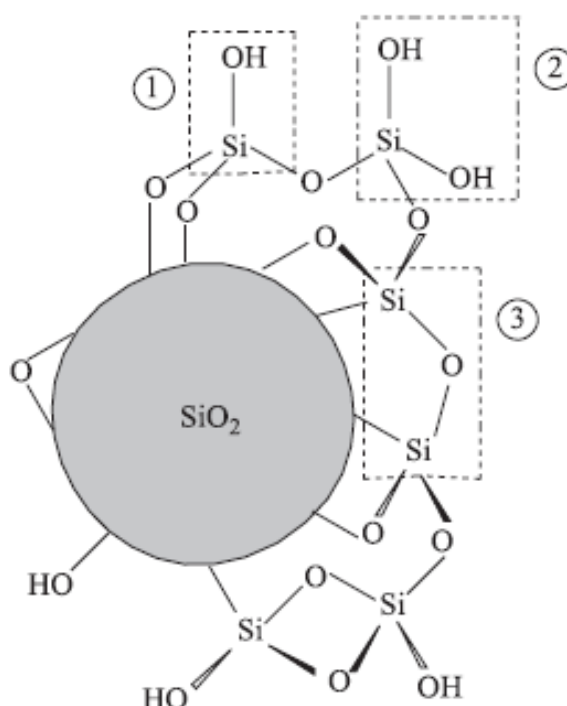


Figura 4 - Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanóis livres (1), silanóis geminais (2) e siloxanos (3). (PRADO *et al.*, 2005).

Para ser utilizada como adsorvente ou como um suporte para outras espécies químicas, a sílica gel deve ser tratada termicamente para a desobstrução dos grupos  $\text{Si-OH}$ , visto que a água de hidratação bloqueia os grupos silanóis, impedindo sua reatividade. Tal procedimento vem de certa forma facilitar a obtenção de sílicas

quimicamente modificadas com os mais variados grupos funcionais. O método mais comum de modificação da sílica gel com grupos orgânicos pendentes está baseado na reação dos grupos silanóis com agentes sililantes. Estes últimos são compostos que possuem uma estrutura representada por  $(RO)_3SiY$ , onde Y é a cadeia carbônica contendo o grupo funcional desejado (SALES *et al.*, 2002). Porém, estes reagentes são muito específicos e caros.

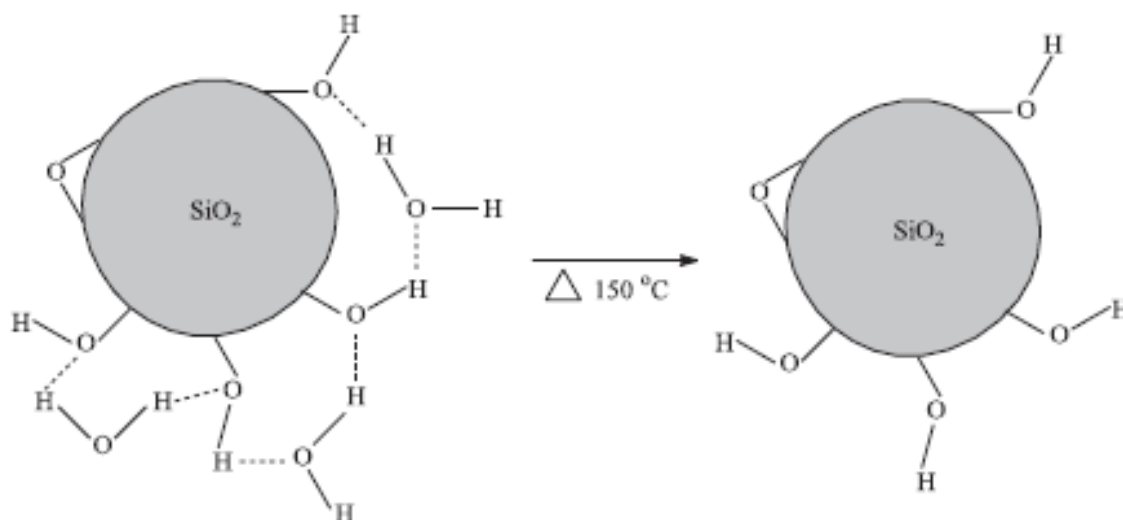


Figura 5 - Esquema da remoção da água de hidratação da sílica pelo tratamento térmico, desobstruindo os grupos silanóis (PRADO *et al.*, 2005).

## 2.2. Sílica-gel funcionalizada

A organofuncionalização (modificação química) pode ser feita por vários métodos, a saber: rota heterogênea, homogênea, processo de síntese sol-gel, imobilização direta (ARAKAKI *et al.*, 1999).

Na primeira, chamada de rota heterogênea, o organossilano é ancorado à superfície, que é depois modificado pelo substituinte desejado. Na rota homogênea, o procedimento é inverso, isto é, primeiro ocorre reação do agente sililante com a molécula desejada, e em seguida ocorre a imobilização na superfície da sílica gel. A representação dessas duas rotas pode ser vista na Figura 6. A primeira rota é a mais utilizada, por facilidades de operação.



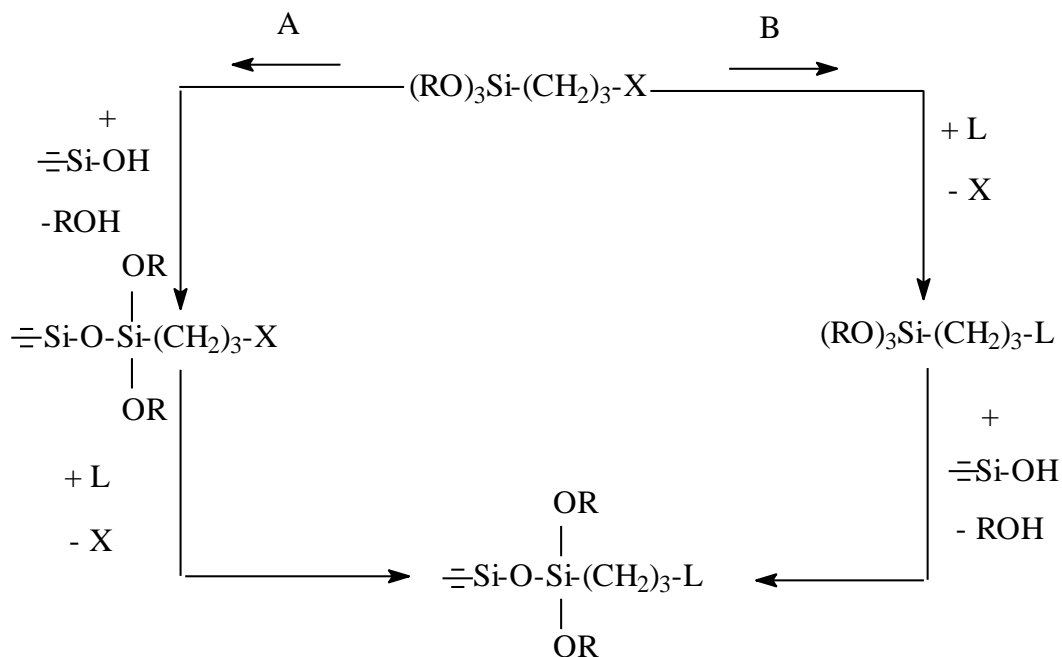


Figura 6 - Imobilização de um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica pelas rotas: A) heterogênea A e B) homogênea, onde X representa o grupo reativo da molécula orgânica e L substituinte nucleofílico. (ARAKAKI *et al.*, 1999)

A escolha da rota da síntese segue alguns critérios, como o custo do agente sililante, se tornando mais viável financeiramente pela rota homogênea, porém, necessariamente não terá o mesmo resultado, sendo assim objeto de estudo a comparação de caminhos a serem escolhidos para se obter um material com maior eficiência (ARAKAKI e AIROLDI, 2000, ALCÂNTARA *et al.*, 2007).

Durante o processo de imobilização, a nova superfície muda suas propriedades e geralmente é denominada organofuncionalizada. Para que ocorra a organofuncionalização é indispensável haver a ativação dos grupos silanóis. Isto facilita a ligação aos grupos Y dos compostos organossilanos. Como o grupo alcóxido é extremamente sensível à hidrólise, a imobilização do agente deve ser feita em meio não aquoso. O sucesso da reação depende da disponibilidade dos grupos silanóis em formar ligações covalentes com o agente sililante, podendo estas ocorrer de forma monodentada, bidentada ou tridentada (AIROLDI e FARIAS, 2000). No entanto, as formas mais comuns de ligação são do tipo mono e bidentadas, como mostra a figura 7.

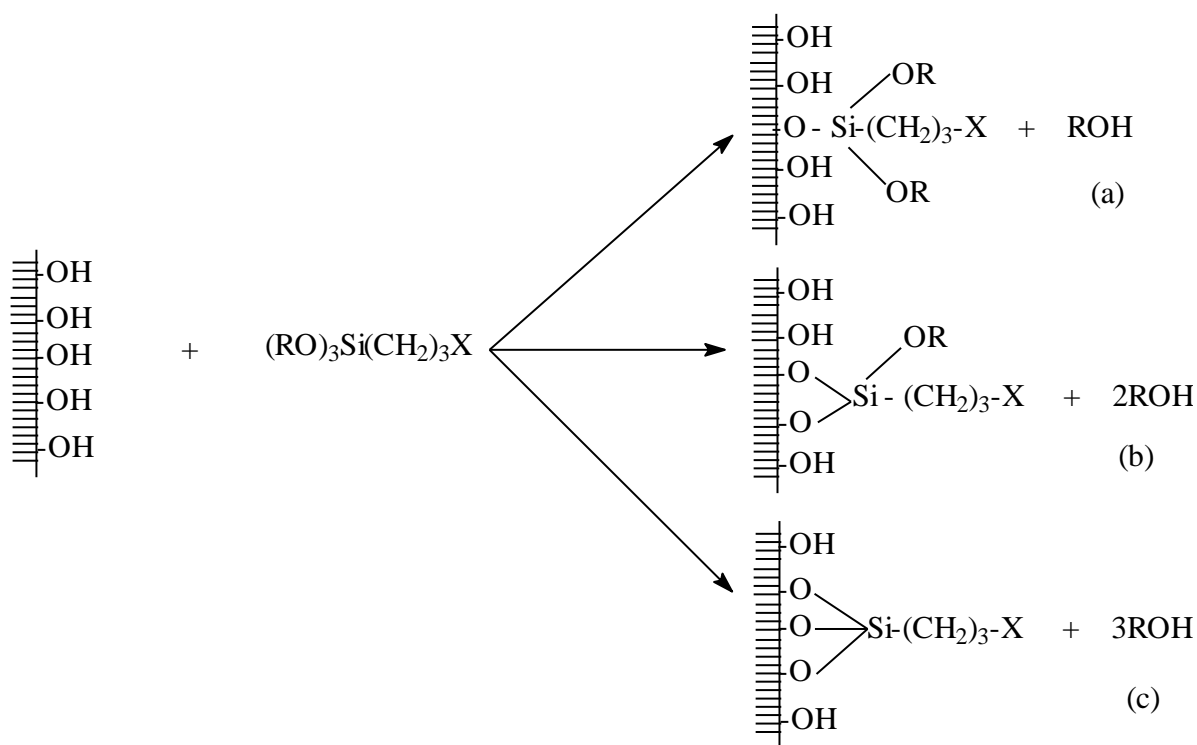


Figura 7 - Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado.

O processo sol-gel, como descrito na figura 8, é obtido primeiramente através da hidrólise do alcóxido que se liga aos grupos hidroxila, seguido de policondensação desses grupos com os alcóxidos remanescentes, podendo essas reações ocorrer tanto em meio ácido como básico (AIROLDI e ARAKAKI, 2001).

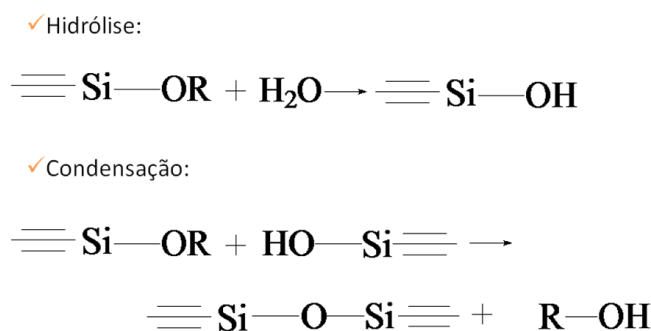


Figura 8 - Síntese de sílica gel através do processo sol-gel.

A versatilidade da química sol-gel nos permite gerar uma grande variedade de sílica e materiais organosilicatos controlado com estrutura, composição, morfologia e porosidade (figura 9).



Figura 9 – Exemplos de materiais derivados por processamento sol-gel de sílica e organosilica (WALCARIUS e COLLINSON, 2009)

A reação da molécula cíclica etilenosulfeto com 3-aminopropiltrimetoxissilano resultou em um novo agente sililante, o qual foi imobilizado na superfície da sílica por processo sol-gel utilizando catálise ácida e básica, originando duas superfícies diferentes e que foram utilizadas para adsorção de cátions divalentes em solução aquosa (ARAKAKI *et al.*, 2009).

### 2.2.1. Imobilização direta na superfície da sílica gel

Na modificação da superfície da sílica, usualmente, utiliza-se um agente sililante. Ligações covalentes são formadas entre a sílica e o agente sililante, obtendo-se assim uma nova superfície, a qual facilita a incorporação de outras novas moléculas, o que resulta na obtenção de novos materiais com maior potencial de interação com agentes a serem adsorvidos que na sílica original.

Os grupos silanóis são ácidos fracos de Bronsted e são capazes de adsorver espécies químicas simples ou complexas, tais como: moléculas cíclicas como etilenosulfeto, que foram ancoradas covalentemente na superfície da sílica gel ativada e utilizadas para adsorção de metais de transição (ARAKAKI e AIROLDI, 2000, ARAKAKI *et al.*, 2006b).

Os complexos metálicos de Co(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III), Mo(III) e Fe(III) com bis(acetilacetona)etilenodiamina foram imobilizados na superfície da sílica gel ativada por método de batelada (ARAKAKI *et al.*, 2009).

Em outro trabalho, foram utilizados compostos de  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{TiCl}_4$  para incorporação destes mesmos cátions metálicos na superfície da sílica gel (KUBOTA *et al.*, 1991). As sílicas modificadas com esses tipos de metais são vastamente aplicadas em catálise (PRICE *et al.*, 2000).

Para todas estas operações, a superfície original foi utilizada sem prévia modificação com um organomolécula. Este processo foi denominado de Método Direto de Imobilização (ARAKAKI e AIROLDI, 2000).

### 2.3. Imobilização de cátions metálicos

O número trabalhos sobre a funcionalização da sílica gel e seu emprego em processos de adsorção, catálise e como suporte é muito extenso, de modo que, neste trabalho, serão relatados apenas alguns trabalhos relacionados com o grupo propiletilenoimina, isto é,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}_2$  ancorado sobre a sílica gel e empregado como agente complexante em relação às espécies iônicas de cádmio(II), chumbo(II) e cromato, em solução aquosa. A escolha destes metais pesados e do cromato se deve ao fato destas espécies químicas terem propriedades tóxicas em relação às espécies aquáticas que são cotidianamente consumidas pelo homem.

Através de etapas da modificação da superfície da sílica gel com a imobilização de grupos orgânicos para melhorar a capacidade adsortiva de metais pesados é objeto de estudos de vários grupos de pesquisa observado pelo grande número de artigos publicados (AIROLDI, 2008).

A finalidade da escolha de bases de nitrogênios e enxofres como sítios é pela seletividade na adsorção de metais pesados como Pb(II), Cd(II) e Cr(IV), e para conferir mais especificidade à sílica gel (GRIGOROPOULOU *et al.*, 2008, ARAKAKI *et al.*, 2009).

A sílica modificada com 2-aminoetanotiol foi imobilizada na superfície da sílica gel, utilizando como precursor o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano pelo processo homogêneo, obtendo sílica modificada com centros básicos de enxofre e nitrogênio. Este material foi utilizado para adsorção de cátions divalentes de Zn, Cd e Hg, simulando extração de metais tóxicos em soluções aquosas, obtendo uma boa capacidade de adsorção (AUGUSTO FILHA *et al.*, 2007a).

Cloreto de manganês foi imobilizado na matriz da sílica gel através de uma reação de substituição nucleofílica, utilizando como precursor o agente sililante 3-bromopropilsilica. Este material foi utilizado como catalisador utilizando cis-cicloocteno como substrato e utilizando diferentes condições de reação, incluindo peróxido de hidrogênio e hidroperoxido de t-butil como oxidantes. Esse material apresentou alta eficiência catalítica e uma boa reciclagem foi observada para hidroperoxido de t-butil (PIRES *et al.*, 2009).

Outros materiais assim como, casca ou endocarpo de coco (AMUDA *et al.*, 2007; GRATUITO *et al.*, 2008), semente de dendê (GUO e LUA, 2003), fibra de coco e de fruta (PHAN *et al.*, 2006), grãos de café (NAMANE *et al.*, 2005), sabugo de milho (EL-HENDAWY, 2003), casca de arroz (CHAVES, 2008), e os polímeros inorgânicos como sílica gel, aluminossilicatos, argilominerais, fosfatos e uma variedade de óxidos inorgânicos (SILVA *et al.*, 2007, AGUIAR *et al.*, 2002, ARAKAKI e AIROLDI, 1999), têm sido estudadas como precursores potencial de superfícies adsorventes por causa de sua resistência mecânica e sua facilidade para gerar materiais porosos (ALVAREZ *et al.*, 2007).

## **2.4. Descrição de alguns aspectos relativos às espécies: cádmio, chumbo e cromato.**

### **2.4.1. Cádmio**

O cádmio foi descoberto por F. Stromeyer em 1817. Na natureza, é encontrada principalmente em depósitos de zinco. O mineral greenocktite (CdS) é encontrado associado com o minério de zinco esfalerita (ZnS). Da mesma forma

carbonato de zinco contém otavite ( $\text{CdCO}_3$ ) em pequenas quantidades. Cádmio tem várias aplicações em vários campos como, por exemplo, em galvanoplastia para revestimento de uma camada protetora em ferro e aço, provendo-os de uma resistência contra álcalis cáusticos. Ligas de cádmio têm amplas aplicações no rolamento de metais, soldas, metais fusíveis, condutores elétricos, fios de transmissão de energia, e jóias entre outros. Muitas combinações de cádmio têm várias aplicações comerciais (PATNAIK, 2003). Com esta vasta aplicabilidade é de se esperar o surgimento do cádmio em concentrações elevadas presentes nos efluentes industriais. O cádmio é altamente tóxico para os seres humanos tanto por inalação e ingestão. Os efeitos de intoxicação aguda são náuseas, vômitos, diarreia, dor de cabeça, dor abdominal, dor muscular, salivação e choque. Além inalação de poeiras ou seus vapores podem causar tosse, dificuldade respiratória, congestão dos pulmões, e broncopneumonia. Devido à exposição crônica ao cádmio alguns efeitos são citados na tabela 1.

Tabela 1 – Resumo de alguns efeitos sobre a saúde após longa exposição ao cádmio (CARDOSO e CHASIN, 2001).

SISTEMA	EFEITO
Respiratório	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Inalação por um período longo a baixas concentrações leva a decréscimo da função pulmonar e enfisema.</li> <li>➤ Bronquite crônica, fibrose progressiva e danos alveolares que levam a enfisema e doença pulmonar obstrutiva, manifestada por dispnéia e redução da capacidade vital.</li> <li>➤ Diminuição da função olfativa.</li> </ul>
Cardiovascular	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Aumento da pressão arterial. Há estudos conflitantes sobre o aumento da pressão ser apenas sistólica ou também diastólica.</li> <li>➤ Aumento de doenças cerebrovasculares.</li> </ul>
Hematológico	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Exposição oral e inalação causam anemia em animais e seres humanos, devido à redução da absorção do ferro.</li> </ul>
Sistema Esquelético	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Debilitação dos ossos, com aparecimento de osteoporose e/ou osteomalacia, dor óssea, principalmente em indivíduos com uma alimentação deficiente, provavelmente relacionada às perdas de cálcio.</li> </ul>
Hepático	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Exposição oral ou por inalação em seres humanos acumulam cádmio no fígado, mas não existem evidências sobre danos ao fígado a baixas concentrações.</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Em animais expostos a altas concentrações observam-se danos (necrose de hepatócitos, alterações metabólicas e peroxidação da membrana).</li> </ul>
Renal	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Danos aos túbulos proximais renais e, como consequência, não reabsorção por filtração de proteínas de baixo peso molecular, principalmente <math>\beta_2</math>-microglobulina e eliminação via urina. Há também excreção de proteínas de maior peso molecular.</li> <li>➤ Proteinúria, aminoacidúria, glicosúria e diminuição da reabsorção do fosfato.</li> <li>➤ Produção de cálculos renais.</li> </ul>

### 2.4.2. Chumbo

O chumbo ocorre como contaminante ambiental e as concentrações no meio ambiente cresceram de acordo com o aumento do seu uso industrial. Com o advento da Revolução Industrial, as concentrações de chumbo no meio ambiente elevaram-se de forma alarmante, principalmente devido à introdução de compostos orgânicos de chumbo (chumbo tetraetila) como aditivo para gasolina. A contaminação da água pelo chumbo tem sido objeto de várias pesquisas (ARAKAKI *et al.*, 2006a). Água potável com baixo pH e baixas concentrações de sais dissolvidos podem carrear quantidades de chumbo vindas de soldas, encanamentos e ferragens, cisternas e reservatórios. O valor de tolerância para chumbo em água potável que era de 50  $\mu\text{g/litro}$  em 1984 (WHO, 1984) foi revisto em 1993, passando para 10  $\mu\text{g/litro}$  (WHO, 1993). O chumbo é um elemento tóxico, não essencial, o qual se acumula no organismo e dependendo do nível e duração da exposição pode afetar vários sistemas orgânicos. Os níveis de chumbo no sangue (Pb-S) são utilizados na medida da carga corporal e das doses de chumbo absorvidas (internas). Já se conhecem técnicas para determinação da quantidade de chumbo presente em dentes e ossos, porém sua cinética não é ainda bem conhecida. As principais ações tóxicas são (IPCS, 1995): efeitos bioquímicos, efeitos no sistema nervoso central, efeitos no sistema renal, efeitos no sistema gastrointestinal e efeitos nos ossos.

Os limites de tolerância biológicos (LTB) propostos para a intoxicação profissional pelo metal chumbo (IPCh) variam historicamente de país a país. Os LTB são fixados de acordo com informações provenientes das indústrias e de

investigações científicas e devem estar relacionadas com a política de saúde ocupacional do país. Países que não desenvolveram seus próprios LTB costumam adotar critérios definidos por outras nações. Este é o caso do Brasil. Na tabela 2 estão relacionados os valores considerados normais e os limites de tolerância biológicos, regulamentados pela Portaria nº12, de 06/06/83, apresentada pela Secretaria de Segurança e Medicina do Trabalho:

Tabela 2 - Índices Biológicos de Exposição (IBE) ao Chumbo. U/L = micromoles de ALA (ácido delta-aminolevulínico) utilizado/minuto/L de eritrócitos (MAVROPOULOS E., 1999).

<b>IBE</b>	<b>Valor Normal</b>	<b>LTB</b>
Chumbo no sangue	Até 40 $\mu$ g/dL	60 $\mu$ g/dL
Chumbo na urina	Até 65 $\mu$ g/L	150 $\mu$ g/L
Ácido delta amino-levulínico desidratase	30-60 U/L	10 U/L
Protoporfirina zinco	Até 75 $\mu$ g/dL	200 $\mu$ g/dL
Protoporfirina livres	Até 60 $\mu$ g/dL	300 $\mu$ g/dL
Ácido delta amino-levulínico na urina	Até 4,5 mg/L	15 mg/L
Coproporfirina urinária	Até 150 $\mu$ g/L	200 $\mu$ g/L

Nitrato de chumbo, que é um dos sais que será usado neste trabalho, é utilizado como mordente em tinturaria e estamperia de algodão; como agente de flotação para remover titânio de argilas; para preparar diversos sais de chumbo; em refino eletrolítico, para a produção de chumbo; na fototermografia, como um estabilizador de calor em nylon; como um catalisador para a síntese de poliéster; na recuperação de metais preciosos de soluções de cianeto; em fazer misturas eletroluminescentes, e como um padrão de análise para o chumbo. Nitrato de



chumbo também é usado em fósforos, produtos pirotécnicos e em jogos, artigos de pirotecnia e explosivos, onde é uma fonte de oxigênio (PATNAIK, 2003).

### **2.4.3. Cromo**

O óxido de cromo na forma hexavalente Cr (VI) é comumente utilizado para cromagem; descascar cobre, como um agente oxidante para a conversão de alcoóis secundários em cetonas (oxidação Jones), como um inibidor de corrosão; na purificação do petróleo, em misturas crômicas para a limpeza de laboratórios, também como na preparação de uma grande variedade de produtos industriais, tais como pigmentos para a fabricação de tintas, borracha, cerâmica, inibidores de corrosão, fungicidas (PATNAIK, 2003). Por outro lado, o cromo hexavalente é conhecido por ser um poluente altamente tóxico. Exemplos de problemas de saúde causados pelo Cr (VI) são: a perfuração do septo nasal, câncer de pulmão e ulceração da pele. Mais recentemente, vários estudos médicos têm evidenciado a capacidade do Cr (VI) para produzir câncer em trabalhadores que manipulam cromatos. Por esta razão, a Organização Mundial da Saúde (OMS) determinou que Cr (VI) é um carcinógeno humano e, conseqüentemente, a sua presença nas atividades diárias (por exemplo, águas residuais) deve ser controlada e limitada de acordo com padrões definidos pelas organizações internacionais e as diretivas governamentais. Nos últimos anos, várias tentativas foram feitas para analisar e para reduzir a presença de Cr (VI) em água. Carvões ativados foram encontrados para ser um meio eficaz de recuperação de Cr (VI) de águas residuais. No entanto, comerciais carvões ativados são caros, o que levou à busca de novas estratégias para o desenvolvimento de materiais de baixo custo com uma boa capacidade de remoção Cr (VI).

## **2.5. Considerações gerais**

Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente); o grau de adsorção depende da temperatura, da

pressão, tempo de contato, pH do meio e da área da superfície. Os processos de adsorção podem ser classificados de acordo com as fases que constituem a interface líquido/gás, líquido/sólido, sólido/gás, levando-se em consideração as interações existentes entre elas.

Podemos citar duas formas de adsorção:

- A adsorção química, que também pode ser chamada de quimissorção, onde o analito uni-se a superfície do adsorvente através de ligações químicas covalentes em sítios para maior coordenação, onde há interação química e troca iônica. A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química. Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução (ADAMSON e GAST, 1997).
- A adsorção física, também chamada de fisissorção, é utilizada em filtros de máscaras contra gases e na purificação e descoloração de líquidos. Nesta forma de adsorção, a interação do analito com a superfície ocorre por interações de van der Waals, que apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas, mas mantêm a sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície (SIMONI *et al.*, 2000). Os baixos valores de entalpia para esse tipo de adsorção é insuficiente em proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorvato, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisissorvidas (ADAMSON e GAST, 1997).

### 2.5.1. Isotermas de Adsorção

Em alguns modelos propostos resultantes de expressões matemáticas para os fenômenos de adsorção em sistemas de sólido/gás são utilizados as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Raduskevich (D–R) e BET (Brunauer, Emmett e Teller) (GERRA *et al.*, 2008). Para sistemas tipo sólido/líquido, as isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas para interpretação dos dados de adsorção (GUBBUK *et al.*, 2009).

A teoria de Langmuir é baseada na suposição da completa cobertura da superfície, sendo a camada de adsorção monomolecular não excedendo o número de moléculas adsorvidas, o número de sítios ativos, impedindo a formação de outra camada através das forças de adsorção, formando apenas monocamada de adsorção (ADAMSON e GAST, 1997).

O modelo monomolecular de Langmuir tem sido bastante utilizado para os sistemas sólido/líquido servindo como base para estudos mais detalhados (AUGUSTO FILHA, 2007b; SEREDYCH & BANDOSZ, 2007).

A equação modificada de Langmuir é dada através da seguinte equação:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^s} + \frac{1}{b \cdot N^s} \quad (1)$$

Em que  $C_s$  é a concentração dos cátions remanescentes em solução ( $\text{mol/dm}^3$ ) após o equilíbrio da reação,  $N_f$  é a quantidade adsorvida pela matriz,  $N^s$  é a quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama de matriz ( $\text{mol/g}$ ), que depende do número de centros básicos de adsorção e o parâmetro  $b$  que depende da intensidade do processo associado à interação adsorbato-adsorvente. Os valores desconhecidos da equação ( $N^s$  e  $b$ ) podem ser determinados a partir dos coeficientes angulares e lineares seguido da linearização das isotermas (AIROLDI *et al.*, 2001).

A equação para a isoterma de Freundlich é

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Uma forma linear da equação de Freundlich é;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Onde  $q_e$  é o equilíbrio de concentração de soluto no adsorvente ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto ( $\text{mmol dm}^{-3}$ ),  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) que indica a capacidade de sorção e representa a força do vínculo de absorção e  $n$  é o fator de heterogeneidade que representa a distribuição de sítios.

De acordo com a Eq. (3) o gráfico  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$  resulta em uma linha e  $K_F$  e  $n$  pode ser calculado a partir da interceptção da inclinação dessa linha reta. Equação de Freundlich é derivada para a adsorção em superfícies heterogêneas (GUBBUK *et al.*, 2009).

Os modelos de isotermas de adsorção para sistemas sólido/líquido podem ser agrupados em quatro classes características e quatro subgrupos, conforme a figura 10, de modo que a identificação é feita com base no formato da parte inicial da isoterma. Os subgrupos estão relacionados ao comportamento para concentrações superiores.

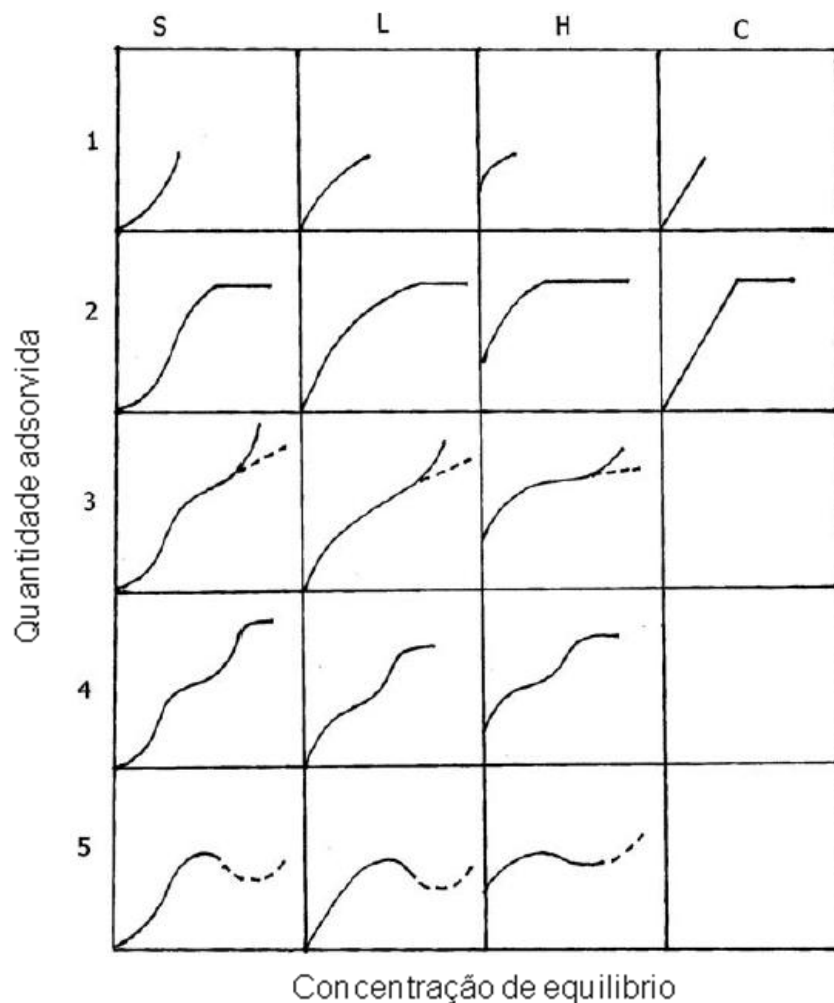


Figura 10 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Gilles. (GILLES *et al.*, 1970, PARIDA *et al.*, 2006).

Descrevendo abaixo as isotermas com seus formatos, conforme figura 10:

- ✓ As isotermas do tipo S (sigmoidal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, convexa, pois as interações adsorvente/adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato/adsorbato e solvente/adsorvente.
- ✓ As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo, côncava, devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos, sendo este tipo mais comum representando adsorção de monocamada;
- ✓ As isotermas do tipo H (alta afinidade) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A adsorção é muito forte em concentrações baixas;
- ✓ As isotermas do tipo C (partição constante) possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante, e ocorre com adsorventes microporosos.
- ✓ A linha 2 indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.
- ✓ A linha 3 é caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão.
- ✓ Na linha 4, as curvas são indicativas da formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido.
- ✓ Na linha 5, as curvas apresentam um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato/adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato/adsorvente.

## **2.5.2. Cinética de Adsorção**

### **2.5.2.1. Modelos teóricos**

Vários modelos podem ser usados para expressar o mecanismo de adsorção do soluto sobre um adsorvente (HO *et al.*, 1999). A fim de investigar o mecanismo de adsorção, constantes características são determinadas através das equações de pseudo-primeira ordem de Lagergren (LAGERGREN, 1898), a qual é baseada na

capacidade adsorviva do sólido, uma equação de primeira ordem de Bhattacharya e Venkobachar (BHATTACHARYA e VENKOBACHAR, 1984), que é baseada na concentração da solução e uma equação de pseudo- segunda ordem baseada na adsorção em fase sólida, respectivamente.

Um modelo cinético para análise de adsorção é a expressão da velocidade de reação de pseudo-ordem de Lagergren (LAGERGREN, 1898) sob a forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{S1}(q_1 - q_t) \quad (4)$$

Integrando a Eq.(4) para as condições de contorno de  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , Eq. (4) pode ser rearranjada para linearizar dados como mostrado pela Eq. (5):

$$\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) + k_{S1} / 2.303(t) \quad (5)$$

onde  $K_{S1}$  é a constante de velocidade de adsorção de primeira ordem (1/min),  $q_1$  é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $q_t$  é a quantidade de soluto adsorvida na superfície do adsorvente, em qualquer tempo  $t$  (mg/g).

Uma expressão da velocidade de primeira ordem reversível com base na concentração da solução pode ser representada (BHATTACHARYA e VENKOBACHAR, 1984), através da eq. (6):

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} &= -\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{A^*}dX_A}{dt} = k_1C_A - k_2C_B \\ &= k_1(C_{A^*} - C_{A^*}X_A) - k_2(C_{B^*} - C_{A^*}X_A) \end{aligned} \quad (6)$$

Desde  $C_B = C_{B^*}X_B = -C_{A^*}X_A$  onde  $C_B$  é a concentração de adsorbato no adsorvente em qualquer momento,  $C_A$  é a concentração de adsorbato em solução a qualquer momento.  $C_{A^*}$  e  $C_{B^*}$  são as concentrações iniciais do adsorbato no adsorvente e em solução, respectivamente,  $X_A$  é a fração de conversão do adsorbato solubilizada,  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de velocidade de primeira ordem.

Sob condição de equilíbrio tem-se:

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = 0 \quad (7)$$

e

$$X_{Ac} = \frac{(K_C - C_{B^*}/C_{A^*})}{K_C + 1} \quad (8)$$

Onde  $X_{Ac}$  é a fração de conversão do adsorbato solubilizado no estado de equilíbrio,  $K_C$  é a constante de equilíbrio definido pela Eq. (10). Rearranjando Eq. (8), obtém-se uma expressão para  $K_C$  em termos de  $X_{Ac}$

$$K_C = \frac{(C_{B^*}/C_{A^*} + X_{Ac})}{(1 - X_{Ac})} \quad (9)$$

$$K_C = \frac{C_{BC}}{C_{AC}} = \frac{(C_{B^*} + C_{A^*}X_{Ac})}{(C_{A^*} - C_{A^*}X_{Ac})} = \frac{k_1}{k_2} \quad (10)$$

Onde  $C_{BC}$  e  $C_{AC}$  são as concentrações de equilíbrio para adsorbato adsorvido no adsorvente e em solução, respectivamente.

A equação de velocidade, em termos de concentrações de conversão em equilíbrio, pode ser obtida das equações Eqs. (6), (8) e (9) como segue:

1. Substituindo-se  $k_2 = k_1/k_c$  na Eq. (6);

2. Substituindo-se  $K_c$  pela Eq. (9).

Agora, Eq. (6) torna-se:

$$= k_1 (C_{B^*} / C_{A^*} + X_{Ac} - C_{B^*} X_A / C_{A^*} - X_A X_{Ac})$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 \frac{(C_{B^*} / C_{A^*} - C_{B^*} X_{Ac} / C_{A^*} + X_A - X_A X_{Ac})}{(C_{B^*} / C_{A^*} - X_{Ac})} \quad (11)$$

Por eliminação e fatoração, Eq. (11) reduz-se a:

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 \frac{(C_{B^*} / C_{A^*} + 1)(X_{Ac} - X_A)}{(C_{B^*} / C_{A^*} - X_{Ac})} \quad (12)$$

Integração de Eq. (12) temos:

$$-\ln \left( \frac{1 - X_A}{X_{Ac}} \right) = \frac{(C_{B^*} / C_{A^*} + 1)k_1 t}{(C_{B^*} / C_{A^*} - X_{Ac})} \quad (13)$$

Por conseguinte, um gráfico de  $-\ln(1-X_A/X_{Ac})$  versus o tempo vai dar uma linha reta e  $k_1$  pode ser obtido da inclinação da reta. Com efeito, Eq. (13) pode ser considerada como uma reação de pseudo-ordem irreversível e, a este respeito é análoga à eq. (5), a fim de obter a constante de velocidade para o mecanismo de



adsorção de pseudo-segunda ordem: A reação do adsorvente com um íon em solução pode ser representada de duas maneiras (COLEMAN *et al.*, 1956):



ou



Uma expressão de pseudo-segunda ordem baseada na capacidade de equilíbrio de adsorção pode ser derivada de Eqs. (14) e (15). Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é verdadeiro, a lei de velocidade para a reação é expressa como:

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k[(P)_0 - (P)_t]^2 \quad (16)$$

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k[(HP)_0 - (HP)_t]^2 \quad (17)$$

onde  $(P)_t$  e  $(HP)_t$  são o número de sítios ativos ocupados no adsorvente no tempo  $t$ ,  $(P)_0$  e  $(HP)_0$  é o número de sítios de equilíbrio disponíveis no adsorvente. Supõe-se que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupado no adsorvente, então a lei de velocidade pode ser re-escrita como segue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_c - q_t)^2 \quad (18)$$

onde  $k$  é constante de velocidade de adsorção (g / min mg),  $q_c$  é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg/g)  $q_t$  é quantidade de adsorbato adsorvida sobre a superfície do adsorvente, em qualquer tempo  $t$  (mg / g ). Separando as variáveis na Eq. (17) dá:

$$\frac{dq_t}{(q_c - q_t)^2} = k dt \quad (19)$$

Integrando esta para as condições de contorno  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=0$  a  $q_t=q_t$ , tem-se:

$$\frac{1}{(q_c - q_t)} = \frac{1}{q_c} + k.t \quad (20)$$

que é a lei de velocidade integrada para uma para uma reação de pseudo-segunda ordem. Eq. (20) pode ser rearranjada para se obter:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_c} .(t) \quad (21)$$

As constantes podem ser determinadas plotando-se  $t/q_t$  versus  $t$ .

*CAPÍTULO 3*  
*PROCEDIMIENTO*  
*EXPERIMENTAL*

## 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1. Reagentes e Solventes

O agente sililante N 3-Trimetoxisilanopropilietilenodiamina (Acros, 97,0%),  $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , foi utilizado sem tratamento prévio e manuseado sob atmosfera de nitrogênio para evitar o contato com o ar e a conseqüente hidrólise dos grupos alcóxidos e oxidação dos grupos amino.

O etilenossulfeto (Aldrich, 98,0%),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ , e formaldeído (Aldrich, 37%),  $\text{HCHO}$ , foram manuseados também sob atmosfera de nitrogênio e utilizados sem tratamento prévio.

O solvente xileno (Vetec, 98,0%), Borohidreto de sódio  $\text{H}_4\text{BNa}$  (Acros, 98%), Ácido bórico (Aldrich, 99%)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e álcool etílico (Vetec, 99,0%), todos de grau analítico, não receberam tratamento prévio.

Éter etílico (Vetec, 99%) foi seco com fita de sódio.

Sílica gel (Aldrich), de granulação entre 70-230 mesh, diâmetro médio de poros de 60 Å, volume de poros de  $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e área superficial de  $500 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , foi submetida a tratamento de remoção de impurezas e ativação.

Os sais de nitrato de chumbo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , nitrato de cádmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e cromato de potássio  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Vetec, com pureza de 99,0, 99,0 e 99,5 %, respectivamente), destinados aos ensaios de adsorção foram utilizados sem purificação prévia. Todas as soluções dos cátions metálicos foram preparadas em solução de nitrato de potássio (QUIMIBRAS)  $\text{KNO}_3$  a  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ , que foi preparada com água deionizada.

O controle de pH das soluções utilizadas em todos os processos envolvendo adsorção foi realizado com soluções diluídas de ácido nítrico (Vetec, com pureza de 65%) e hidróxido de sódio (Vetec, com pureza de 97%).

## 3.2. Modificação da superfície da sílica gel

### 3.2.1. Limpeza e ativação da sílica gel

A sílica gel foi tratada para remover algumas impurezas em suspensão e traços de metais. O tratamento foi feito com agitação em solução  $200,0 \text{ mmol/dm}^3$  de uma mistura dos ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na proporção de 9:1, na qual uma quantidade apropriada de sílica gel foi adicionada, tendo a suspensão sido deixada em repouso por 24 horas. Este procedimento foi repetido por mais uma vez. Após o tratamento ácido, a sílica foi filtrada em funil de placa porosa e foi lavada sucessivas vezes com água deionizada até a confirmação de pH neutro. A sílica foi ativada à temperatura de 423 K sob vácuo, por 12 horas com a finalidade de remover a água adsorvida (ARAKAKI *et. al.*, 2006b).

### 3.2.2. Funcionalização da superfície da sílica gel com N 3–Trimetoxisilanopropiletlenodiamina

Sob agitação mecânica constante foram colocados 41,0g de sílica gel ativada num balão de três bocas de  $0,5 \text{ dm}^3$ , no qual continham  $0,2 \text{ dm}^3$  de xileno e  $0,012 \text{ dm}^3$  ( $48,0 \text{ mmol}$ ) de agente sililante N 3–Trimetoxisilanopropiletlenodiamina (2N). A suspensão reagente foi mantida sob atmosfera de nitrogênio seco e aquecida à temperatura de refluxo do xileno durante 72 horas. O produto desta reação, denominado Sil2N, foi lavado com xileno e etanol e depois seco em linha de vácuo durante 24h. A figura 11 mostra o sistema utilizado na síntese. No figura 12, é mostrada a reação entre a sílica gel e o agente sililante N-3, trimetoxisilanopropiletlenodiamina.



Figura 11 - Sistema usado na obtenção de Sil2N.

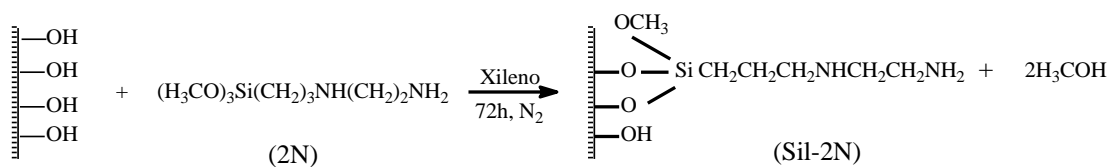


Figura 12 - Reação de modificação da sílica gel com N-3, trimetoxisilanopropil-etilenodiamina.

### 3.2.3. Modificação da Sil2N com aldeído fórmico.

Com o objetivo de retirar os hidrogênios ligados ao nitrogênio da extremidade do grupo etilenodiamina, foram adicionados num balão de 0,250 dm<sup>3</sup> 11,1g de Sil2N e 0,006 dm<sup>3</sup> (80 mmol) de formaldeído em 0,2 dm<sup>3</sup> de etanol. A mistura reagente foi mantida por 2 horas sob agitação mecânica constante. O produto desta reação foi lavado com xileno e etanol e depois seco em linha de vácuo durante 24h e

denominado SiI2NCH<sub>2</sub>. Na figura 13 é mostrado o sistema para a síntese de SiI2NCH<sub>2</sub>. A reação entre SiI2N e aldeído fórmico está representada na figura 14.



Figura 13 - Sistema usado para a modificação da superfície SiI2N com aldeído fórmico.

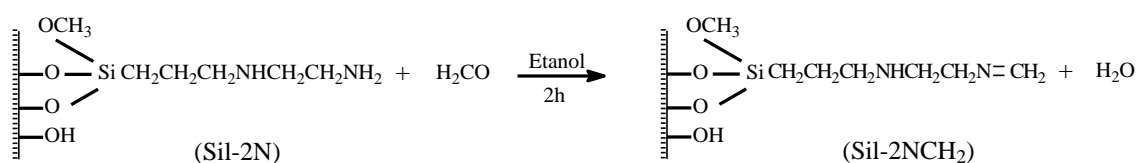


Figura 14 - Reação de modificação SiI2N com aldeído fórmico.

### 3.3. Caracterização dos materiais

### 3.3.1. Análise elementar

Nas análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio, para as matrizes Si12N e Si12NCH<sub>2</sub>, foi utilizado um analisador Elementar Fisons Instruments, modelo EA-1 110 CHNS-O, do Instituto de Química de USP - São Paulo.

### 3.3.2. Espectros na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> dos compostos, foram obtidos no espectrofotômetro Bomem – Hartmann & Braun, Série MB, com transformadas de Fourier. Foram utilizadas janelas de KBr na forma de pastilha em KBr para amostras sólidas. Os espectros foram coletados com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 acumulações. As leituras foram feitas no laboratório da Polícia Federal de João Pessoa.

### 3.3.3. Determinação de área superficial

As medidas de área de superfície específica ( $S_{BET}$ ) da sílica gel e sílicas modificadas foram determinadas através do modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como modelo de BET (Brunauer *et al*, 1938), em um analisador (figura 15) Flowsorb II 300 da Micromeritics. Inicialmente, todas as superfícies foram tratadas previamente a 373 K por um período de 2h. Nessas medidas, um volume de gás nitrogênio é adsorvido a diversas pressões, recobrando inteiramente a superfície do sólido com uma camada monomolecular a 77 K. Realizadas no laboratório de Carvão Ativado no Centro de Tecnologia - CT da UFPB.





Figura 15 - Analisador de área superficial, da marca Micromeritics e modelo ASAP 2010.

### **3.3.4. Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ para sólidos**

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN) foram obtidos nos espectrômetros Gemini-300 Varian e AC 300/P Bruker. Para amostras sólidas de carbono, os sinais foram obtidos em espectrômetro ACI300P Bruker, utilizando a técnica da polarização cruzada e rotação do ângulo mágico (CPIMAS). Os parâmetros utilizados para amostras sólidas foram: 75,47 MHz de frequência; tempo de aquisição variando entre 0,11 a 0,17 s; intervalo entre pulso, sendo 2 s para  $^{13}\text{C}$ ; tempo de contato entre 1 a 2 ms e número de varredura variando de 12500 a 26000 para  $^{13}\text{C}$ .

### 3.3.5. Termogravimetria

Foram obtidas curvas simultâneas TG/DTA da sílica gel e sílicas modificadas numa termobalança (figura 16), marca Shimadzu, modelo DTG – 60H, sob atmosfera de nitrogênio e com as velocidades de aquecimento de **5, 10, 15 e 20° K / min**, utilizando aproximadamente 10mg. A termogravimetria é uma técnica que permite avaliar a perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, verificando assim a estabilidade térmica dos materiais degradados termicamente. Tais medidas foram realizadas no LACOM do Departamento de Química no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPB.



Figura 16 - TG/DTA simultâneas, termobalança, marca Shimadzu, modelo DTG60H.

#### 3.3.5.1. Determinação da energia de ativação da degradação da $\text{Si}_2\text{NCH}_2$

Em geral, a lei de velocidade de uma reação de decomposição no estado sólido é expressa como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (22)$$

onde  $\alpha$  representa a extensão de reação ou grau de conversão,  $t$  é tempo de conversão e  $f(\alpha)$  é alguma função de  $\alpha$ .  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação (BROWN *et al.*, 1980). Os métodos utilizados na reação de decomposição em estudos de cinética de estado sólido são geralmente isotérmico, semi-isotérmico, não-isotérmico, isotérmica mais não-isotérmica. No entanto, o mais utilizado é método não-isotérmico, onde o grau de conversão é obtido em função da temperatura, ou seja, para cada temperatura tem apenas um valor para o grau de conversão. Neste caso, os dados relativos ao grau de conversão são obtidos a partir de uma taxa de aquecimento linear ou não com a temperatura. O projeto ICTAC, análise cinética (BROWN *et al.*, 2000), recomenda que os parâmetros a energia de ativação e fator pré-exponencial da reação de decomposição em condições não-isotérmicas sejam inicialmente calculados através de modelos livre; o método iso-conversional tem a vantagem de reduzir a necessidade de selecionar um modelo específico de cinética e, portanto, qualquer dependência quanto a esta escolha. Os métodos iso-conversionais calculam a constante de velocidade instantânea de uma reação em função do grau de conversão ou extensão da reação e, então, determinam a energia de ativação a partir de gráficos de Arrhenius num grau de conversão constante. Neste caso, é necessário duas ou mais experiências em geral, com diferentes velocidades de aquecimento linear. Em acordo com a literatura (XU *et al.*, 2005, LOGVINENKO *et al.*, 2003), a importância da análise do modelo livre reside em sua função como uma fase preliminar a uma fase onde se aplica aos dados, grau de conversão e temperatura, um método de regressão não-linear para a determinação da energia de ativação. Além disso, ela também permite distinguir as características multi-etapas de um processo que muitas vezes só podem ser detectadas a partir da dependência da energia de ativação com o grau de conversão da reação.

Os dados termogravimétricos em diferentes velocidades de aquecimento linear são tratados de acordo com o modelo livre sem a informação sobre equação que rege a cinética da reação. O programa de análises de Ozawa-Flynn-Wall (OZAWA *et al.*, 1965, FLYNN e WALL, 1966), que adota a dependência de  $\ln(\beta)$  versus  $1/T$ , onde  $\beta$  é velocidade de aquecimento, será usado para a determinação da energia de ativação, permitindo calcular a energia de ativação em cada ponto da

curva experimental de grau de conversão VS temperatura (no intervalo de  $0,02 < \alpha < 0,98$ ). A fração  $\alpha$  é definida como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\Phi} \quad (23)$$

onde  $m_0$ ,  $m_t$  e  $m_\Phi$  são, respectivamente, massa inicial, massa no tempo  $t$  e massa no final de cada etapa de degradação do processo de decomposição da amostra sólida.

### 3.4. Adsorção

#### 3.4.1. Otimização do pH

O estudo da otimização do pH foi efetuado dentro do intervalo de 1,0-7,0, ajustado com NaOH ou HNO<sub>3</sub>, nas concentrações de 10,0 mmol dm<sup>-3</sup>, através do método de batelada, agitando 0,050g de Si<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub> em 0,025 dm<sup>3</sup> de soluções distintas dos sais das espécies iônicas de chumbo, cádmio e cromato, com concentração constante igual 10,0 mmol dm<sup>-3</sup> e na temperatura de 298 ± 1 K durante 3 horas num erlermeyer de vidro de 0,125 dm<sup>3</sup> imerso na incubadora da Tecnal, modelo TE – 420 (figura 17). O controle do pH foi feito antes e durante a adsorção, isto é, a cada 30 minutos o pH era medido e corrigido, quando necessário, com soluções diluídas de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, utilizando um pH-metro digital GEHAKA modelo PG 1800. Em seguida, após a filtração, foram extraídas alíquotas da solução sobrenadante, cuja quantidade de metal remanescente foi determinada por espectroscopia de absorção atômica em um aparelho (figura 18) da marca GBC modelo 908 AA. As quantidades adsorvidas  $N_f$  foram calculadas aplicando a expressão:

$$N_f = \frac{N_i - N_s}{m} \quad (24)$$

onde  $N_i$  e  $N_s$  é a concentração dos cátions no início e no equilíbrio em solução, respectivamente e  $m$  é a massa em grama da sílica modificada.



Figura 17- Incubadora da Tecnal, modelo TE – 420.

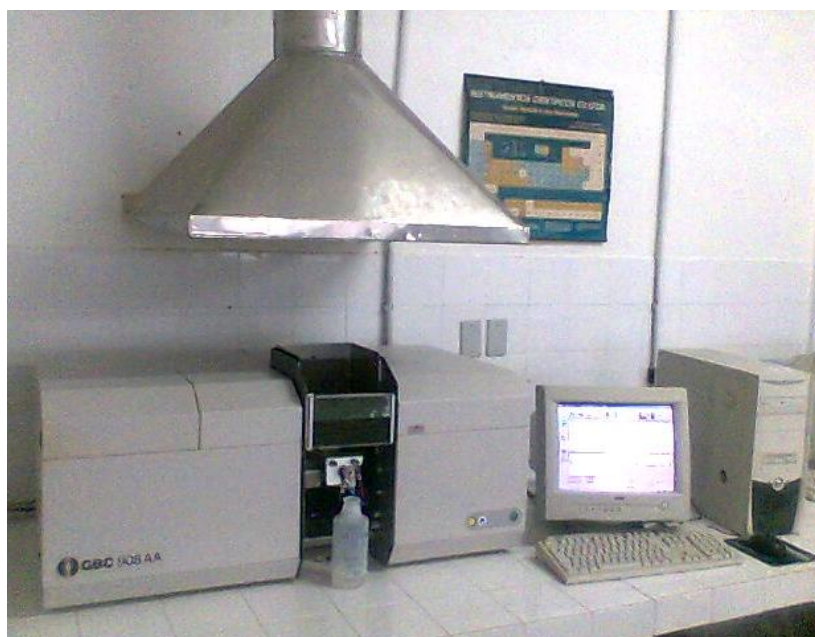


Figura 18 - Espectrofotômetro de absorção atômica GBC modelo 908 AA.

### 3.4.2. Tempo de equilíbrio de adsorção

Através do levantamento da isoterma de adsorção em função do pH, determinou o pH onde ocorreu maior adsorção. Neste pH, levantou-se a isoterma de tempo com a finalidade de encontrar o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio. Foram levantadas isotermas de tempo obtidas pelo método de batelada a partir da agitação de 50,0 mg da matriz  $\text{Si}2\text{NCH}_2$  com  $0,025 \text{ dm}^3$  de soluções das espécies iônicas, mencionadas anteriormente, em concentração constante de  $10,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ , pH constante e temperatura de  $298 \pm 1 \text{ K}$ , num erlermeyer de vidro de  $0,125 \text{ dm}^3$  imerso numa incubadora da Tecnal, modelo TE – 420. O tempo nas medidas de adsorção variou de 0 e 420 minutos. Em seguida, após a filtração, foram extraídas alíquotas da solução sobrenadante em intervalos de 10 e 30 minutos de diferentes frascos; 10 minutos para o primeiro frasco, 30 para o segundo e de hora em hora para os demais. A quantidade de metal remanescente foi diluída para a faixa de detecção no aparelho de absorção atômica da marca GBC, modelo 908 AA. As quantidades adsorvidas  $N_f$  foram calculadas aplicando a expressão (24). Através do condutivímetro da Micronal modelo B330, foram levantadas as isotermas de tempo de 0 a 9,5 min. Para isso, levantou-se uma curva de calibração e a partir da qual obteve-se a variação da concentração dos sais em solução com o tempo.

### 3.4.3. Levantamento das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção dos cátions divalentes foram obtidas pelo método de batelada a partir da agitação de 0,050 g do sólido suspensa em  $0,025 \text{ dm}^3$  de soluções dos sais já mencionados anteriormente, num erlermeyer de vidro de  $0,125 \text{ dm}^3$  imerso na incubadora da Tecnal, modelo TE – 420, por um período de 3 h, com concentrações crescentes variando entre  $1,0$  e  $10,0 \text{ mmol.dm}^{-3}$  e à temperatura de  $298 \pm 1 \text{ K}$ . Em seguida, após a filtração, foram extraídas alíquotas da solução sobrenadante, as quais foram diluídas para a faixa de detecção do aparelho de espectroscopia de absorção atômica, marca GBC e modelo 908 AA. As quantidades adsorvidas  $N_f$  foram calculadas aplicando a expressão (24).

*CAPÍTULO 4*  
*RESULTADOS E*  
*DISCUSSÃO*

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização das matrizes Sil2N e Sil2NCH<sub>2</sub>

#### 4.1.1. Análise Elementar

As matrizes Sil<sub>2</sub>N e Sil<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub> que foram submetidas à análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio para a quantificação do número de funcionalidade ancorada à superfície das matrizes têm os resultados mostrados na Tabela 3. A quantidade máxima de cadeia ancorada, de acordo com os cálculos baseados nos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, foi para ambas as matrizes de 0,97 mmol/g, indicando que todos os grupos amino primários da matriz Sil<sub>2</sub>N foram convertidos para os respectivos grupos imina pela reação com o formaldeído. Para a obtenção do valor de 0,97 mmol/g, considerou-se a existência de um grupo metoxissilano ainda presente após a reação da sílica gel com o agente sililante N-3, propiltrimetoxissilanoetilenodiamina.

Tabela 3 - Análise elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e relação molar C/N experimental (EXP) e teórico (TEOR) das sílicas modificadas SIL<sub>2</sub>N e SIL<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub> em percentagens (%), através da análise elementar.

SUPERFÍCIE	% C Carbono		% N Nitrogênio		% H Hidrogênio	C/N	
	TEOR	EXP	TEOR	EXP	EXP	TEOR	EXP
SIL <sub>2</sub> N	5,94	6,75	2,28	2,95	2,13	3,00	2,67
SIL <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub>	6,36	8,37	2,12	2,64	2,19	3,50	3,70

Os resultados obtidos, descritos na Tabela 3, correspondem com a estrutura proposta para a imobilização do agente sililante 2N na superfície da sílica formando



a superfície SIL2N e posteriormente a sua modificação com formaldeído gerando a SIL2NCH<sub>2</sub> mostrando o aumento da relação C/N com a modificação e o aumento da percentagem de carbono.

#### 4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho da sílica gel ativada, SIL2N e SIL2NCH<sub>2</sub> estão descritos na Figura 19. Podemos descrever estes espectros como a banda na região de 1100 cm<sup>-1</sup> que é correspondente a  $\nu$  axial dos grupos estiramento dos grupos siloxanos (Si-O-Si) que formam o esqueleto inorgânico. Para sílica pura a banda larga na região de 3500 cm<sup>-1</sup> e em 972 cm<sup>-1</sup> refere-se ao  $\nu$  dos grupos Si-OH presentes na superfície da matriz, além de moléculas de água adsorvida (ARAKAKI *et al.*, 2000). A banda em 972 cm<sup>-1</sup> é devida a  $\delta$  dos grupos silanóis livres, sendo esta bastante sensível a imobilização (RAO *et al.*, 1997).

A imobilização do agente sililante 2N na superfície da sílica gel observa-se o surgimento de novas absorções com a diminuição das bandas 3500 cm<sup>-1</sup> e 972 de Si-OH devido a modificação da superfície, aparecimento da banda 1734 cm<sup>-1</sup> referente a  $\nu$  N-H do agente sililante, apresentam também bandas na região de 2980 cm<sup>-1</sup> referente ao  $\nu$  simétrico e assimétrico de C-H dos grupos metilênicos (CH<sub>2</sub>) do agente sililante e Si-O-Si em 1100 cm<sup>-1</sup>. (SILVERSTEIN e WEBMASTER, 2000). O mesmo perfil anterior foi mantido no espectro após a modificação do SIL2N com formaldeído, havendo o apenas o desaparecimento da banda N-H como era previsto.

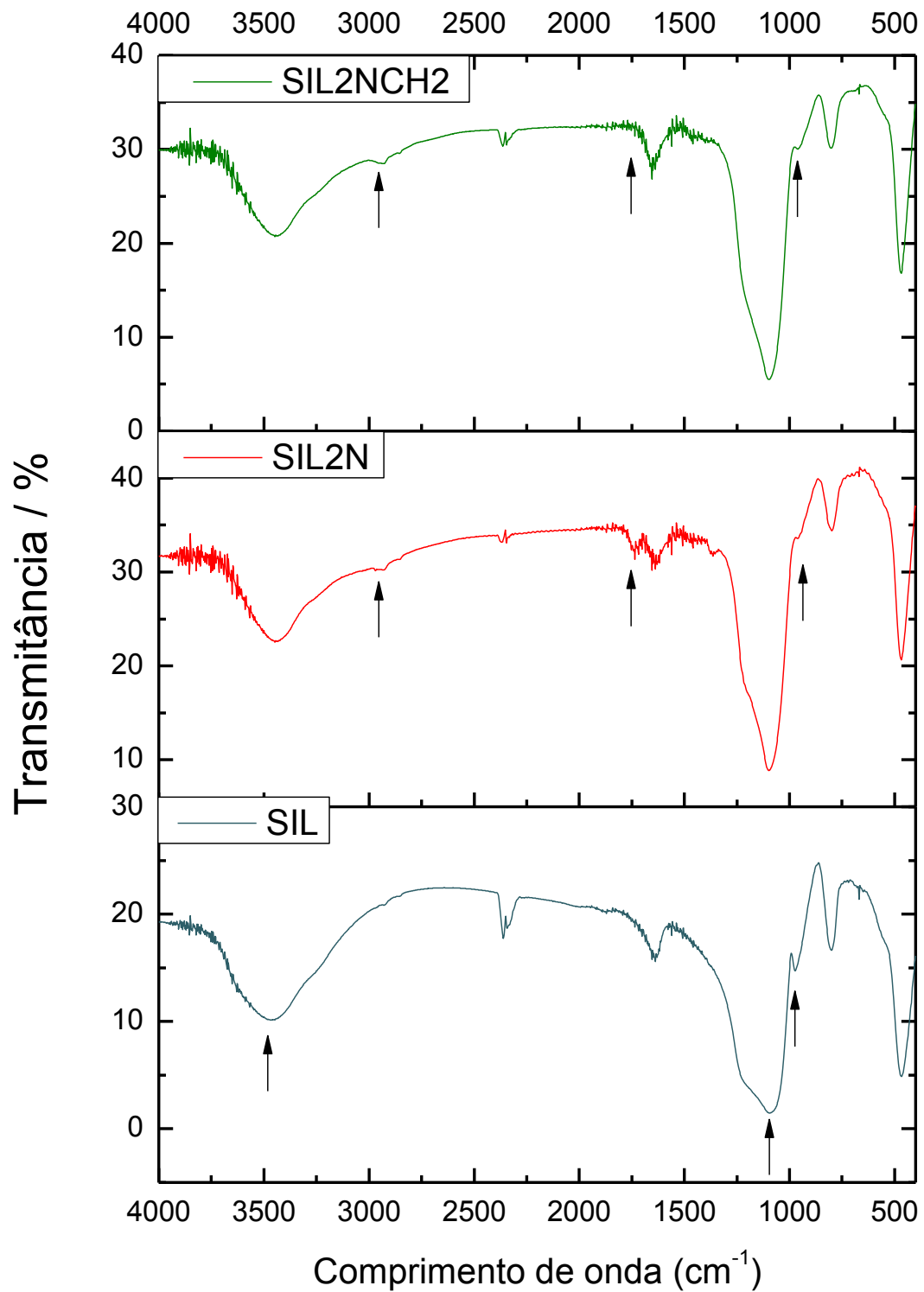


Figura 19 - Espectros de absorção na região do infravermelho da SIL, SIL2N e SIL2NCH<sub>2</sub>.

### 4.1.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ para sólidos

Com a técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, podemos caracterizar as estruturas dos agentes sililantes ancorados na superfície da sílica gel e a confirmar a ligação covalente entre o agente sililante e os grupos silanóis dispersos na superfície da sílica gel, fornecendo dados importantes que indicam a estrutura e forma da cadeia orgânica do agente sililante que está ancorada na superfície da sílica.

Na figura 20 e na figura 21 foram atribuídos os sinais de deslocamento químico conforme ilustrado, indicando que não ocorreu comprometimento da estrutura da cadeia orgânica do agente sililante nas condições de sínteses a que foram submetidos. No espectro que obtivemos da superfície SIL2N, detectou-se um sinal em 51,7 ppm referente ao grupo metoxila não hidrolisável, originado do agente sililante, como pode ser observado, pois este sinal de  $\text{O-CH}_3$  é esperado em torno de 50 ppm. Portanto, foram registrados sinais de 5 picos de carbonos quimicamente diferentes, conforme ilustra o esquema apresentado na Figura 19, em -0,5; 10,0; 23,1; 40,9; 40,9 e 51,7 ppm atribuídos, respectivamente, para os carbonos 1, 2, 5, 3, 4 e 6.

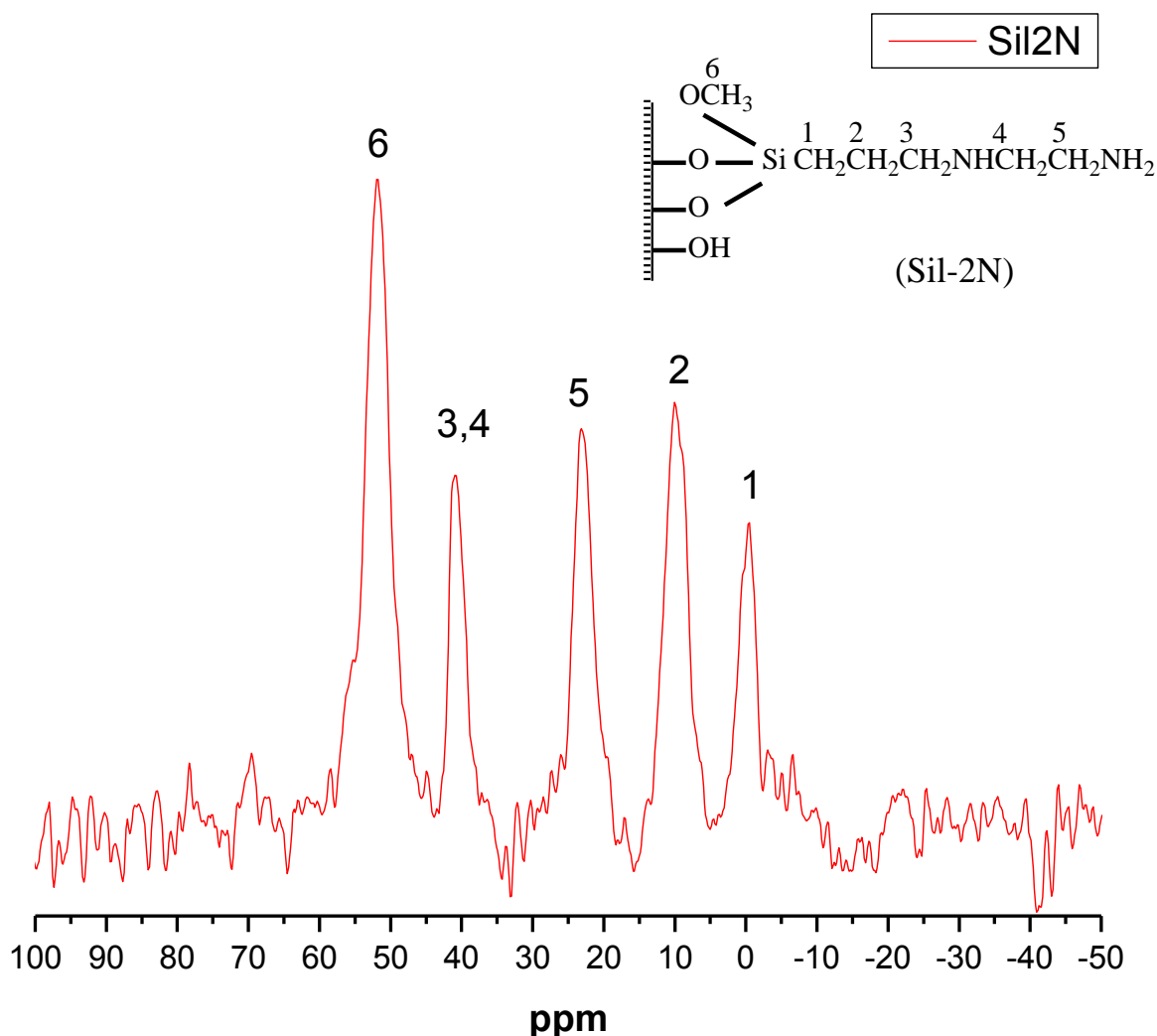


Figura 20 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da superfície SIL2N.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a superfície SIL2NCH<sub>2</sub>, observou-se a presença de 6 picos referentes aos carbonos quimicamente diferentes, conforme ilustra o esquema apresentado na figura 21, em 1,2; 11,8; 28,0; 52,8; 52,8; 76,9 e 165,5 ppm atribuídos respectivamente para os carbonos 1, 2, 5, 3, 4, 7 e 6. O surgimento do pico em 165,5 caracteriza a mudança da superfície, pois nesta região representamos o sinal referente à ligação C=N, caracterizando a modificação proposta do SIL2N em SIL2NCH<sub>2</sub>.

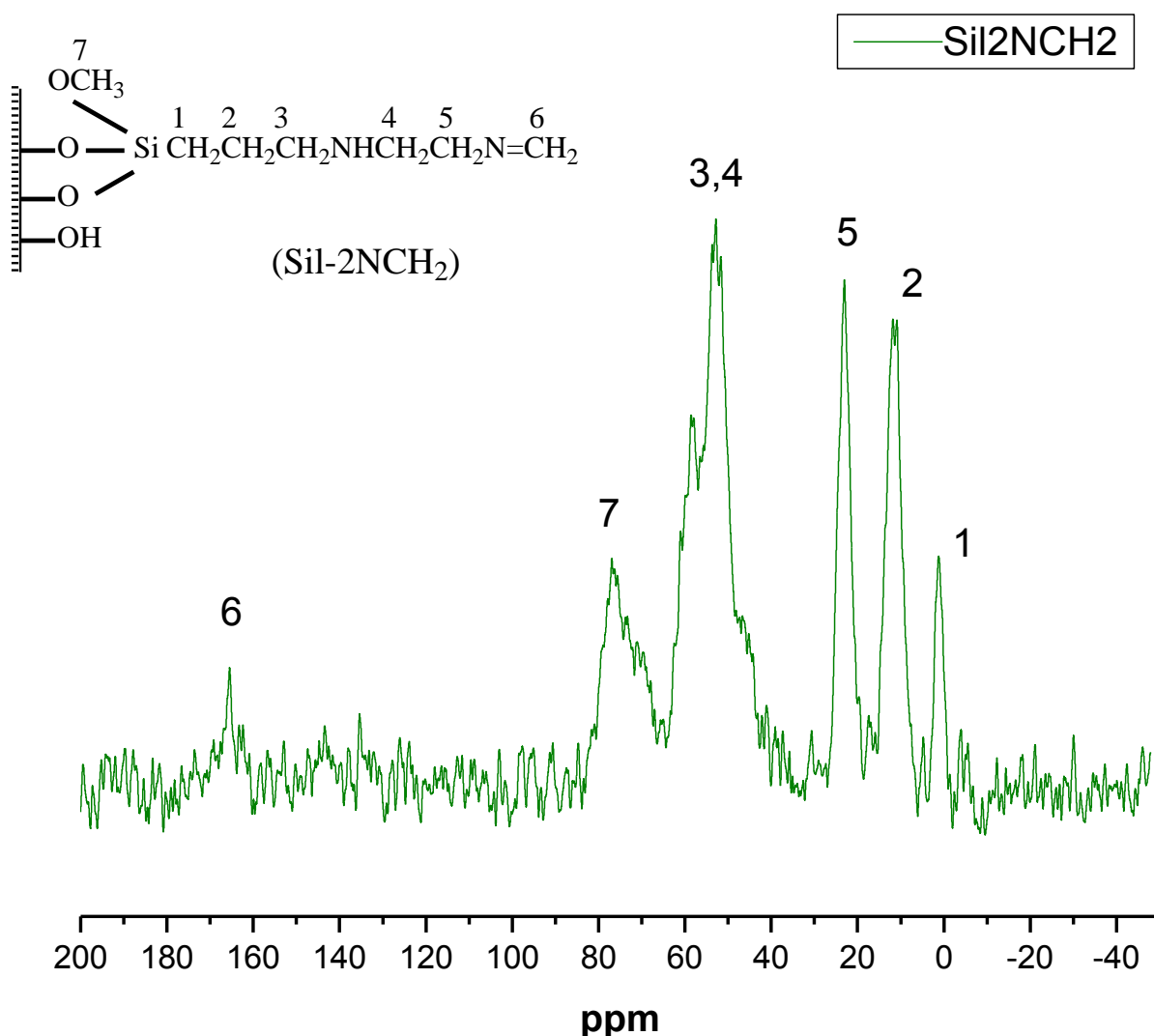


Figura 21 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da superfície  $\text{SiI}_2\text{NCH}_2$ .

#### 4.1.4. Medidas de área das superfícies

Através da medida da área superficial de  $S_{\text{BET}}$  (BRUNAUER *et al.*, 1938) que esta baseada na determinação de nitrogênio gasoso adsorvido, a pressões variadas a 77K podemos observar que após as subseqüentes modificações da superfície da sílica gel houve uma diminuição da área superficial, podendo ter havido um recobrimento de parte dos poros da superfície pelo ancoramento do agente sililante 2N impedindo o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso nesses poros.

Portanto, a diminuição da área superficial da sílica gel ativada de  $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para  $316 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  caracteriza o sucesso do ancoramento do agente sililante 2N, mantendo-se uma área aproximada de  $328 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  com a modificação de SIL2N para SIL2NCH<sub>2</sub>. Este decaimento da área superficial com a imobilização e modificação destas matrizes estão descritos na figura 22.

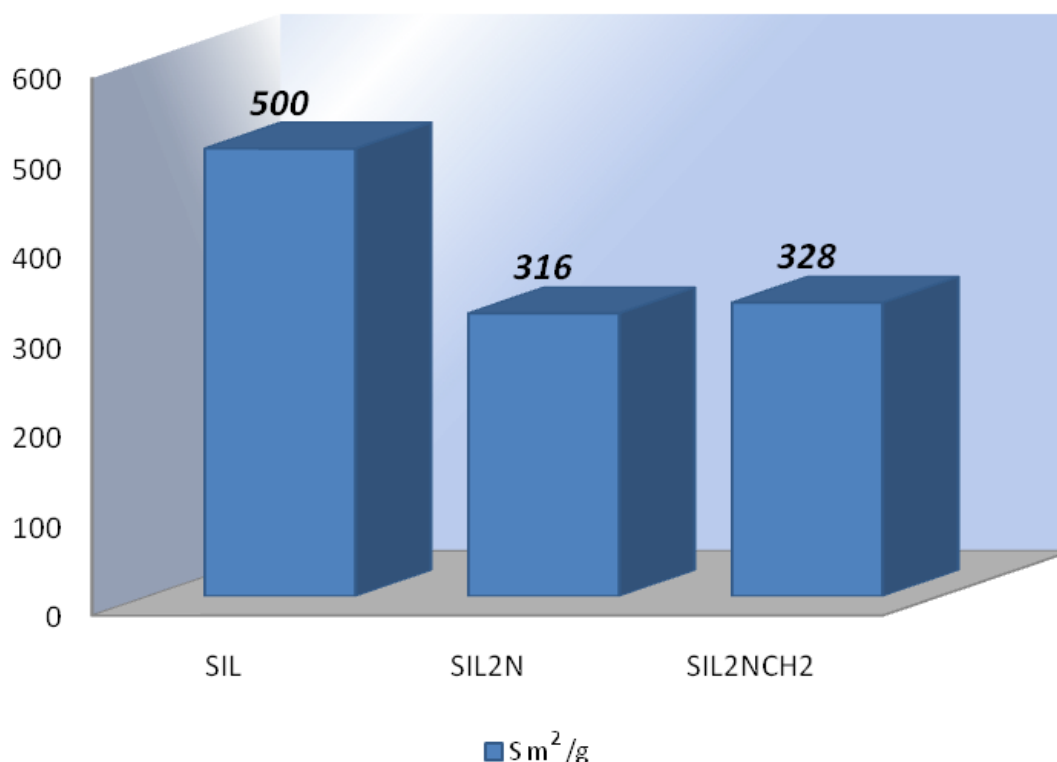


Figura 22 - Valores de área superficial das matrizes obtidas.

#### 4.1.5. Medidas termogravimétricas

A análise termogravimétrica nos fornece informações sobre a estabilidade térmica após as silanizações quando relacionados com a análise elementar desses materiais, mostram uma relação direta entre a perda de massa e a quantidade de moléculas ancoradas na superfície da sílica.

As curvas termogravimétricas tiveram velocidades de aquecimentos diferentes para todas as matrizes, que foram de 5, 10, 15 e 20K / min para a realização do estudo de degradação térmica das matrizes.

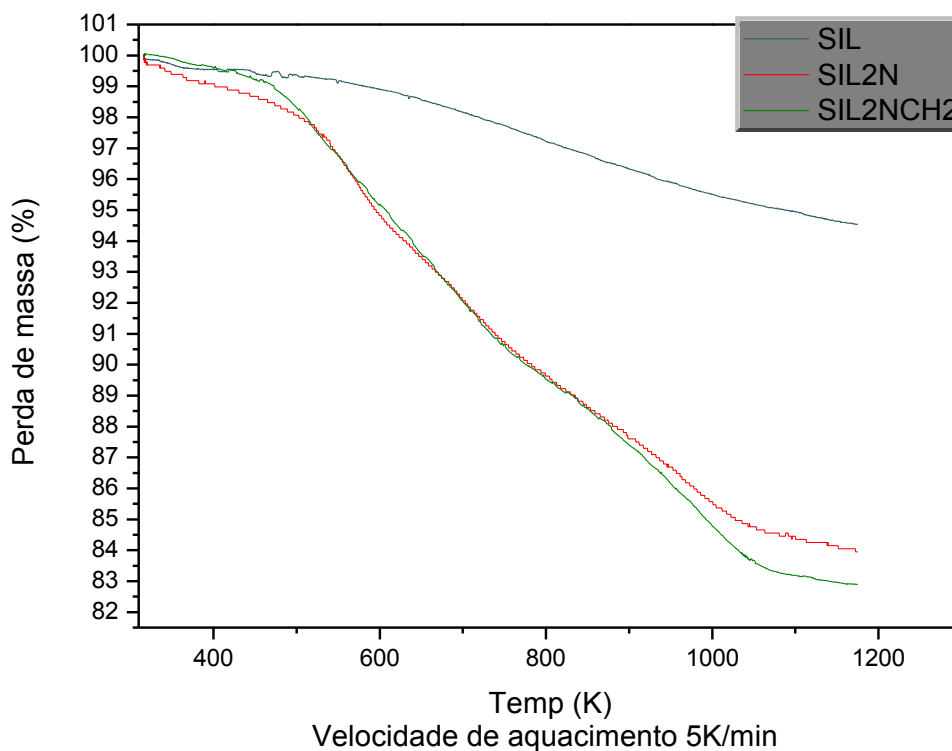


Figura 23 - Curva termogravimétrica (TG) da sílica ativada (SIL) e das matrizes SIL2N, SIL2NCH<sub>2</sub> com velocidade de aquecimento de 5K / min.

Conforme pode ser observado na figura 23, para velocidade de aquecimento de 5K/min, a perda de massa inicial referente à saída da água fisicamente adsorvida é muito pouca devido ao prévio tratamento na secagem das matrizes e à programação específica no aparelho de termogravimetria, sendo que, para a sílica gel ativada, essa perda de massa é de 0,7% até 511K; o material apresenta uma segunda perda de massa de 1,5%, de 511 a 1165K, devido à condensação dos grupos silanóis da superfície da sílica (SALES *et al.*, 2005). Para a matriz SIL2N, observamos uma segunda perda da massa 5,6%, no intervalo de 488 a 690K, relativa à decomposição dos grupos orgânicos ancorados juntamente a matriz, e na terceira perda de massa de 8,2%, no intervalo de temperatura 690 e 1118 K, houve a saída total do grupo orgânico e a condensação dos grupos hidroxilas. Para a matriz SIL2NCH<sub>2</sub>, observamos uma segunda perda da massa de 8,0%, no intervalo de 460K a 694K, relativa à decomposição dos grupos orgânicos ancorados juntamente a matriz, e na terceira perda de massa de 7,2%, no intervalo de

temperatura 694 e 1130 K, houve a saída total do grupo orgânico e a condensação dos grupos hidroxilas.

Tabela 4 - Percentuais de perda de massa analisados através dos dados das curvas termogravimétricas da sílica gel e das sílicas modificadas.

Superfície	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (K)
Sílica gel	0,7	315 - 511
	4,7	511 - 1165
SIL2N	0,3	315 - 334
	5,6	488 - 690
	8,2	690 - 1118
SIL2NCH <sub>2</sub>	0,3	315 - 374
	8,0	460 - 694
	7,2	694 - 1130

#### 4.1.6. Cinética da degradação térmica da matriz Sil<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>

A figura 24 ilustra as curvas TG para Sil<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub> a 15<sup>o</sup> e a 20<sup>o</sup> C / min. Pode-se observar que a temperatura desloca-se para valores mais elevados com o aumento da velocidade de aquecimento.



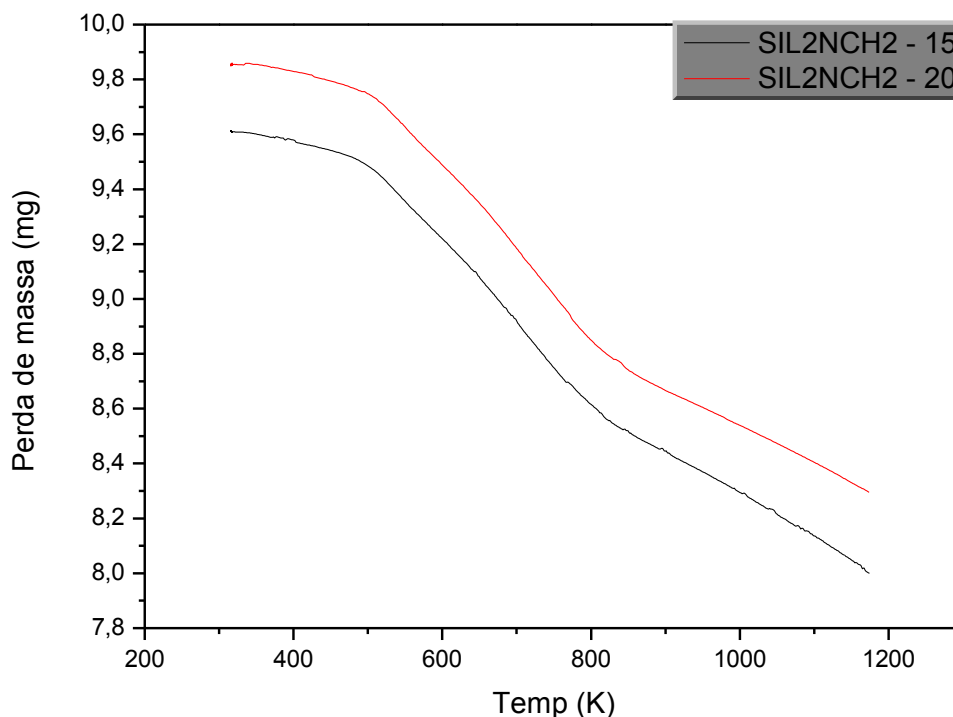


Figura 24 - Curvas TG de  $\text{SiI}_2\text{NCH}_2$  obtidas nas velocidades de aquecimento de 15 e de 20K / min.

A Energia de ativação -  $E_a$  - do processo de degradação pode ser determinada usando o método FWO de um ajuste linear de  $\log(\beta)$  versus  $1/T$  em graus diferentes de conversão. A figura 25 mostra a energia de ativação em diferentes graus de conversão. A energia de ativação da degradação térmica varia ao longo do processo. Assim, a degradação térmica de  $\text{SiI}_2\text{NCH}_2$  não poderia prosseguir através de um processo simples. A  $E_a$  calculada a partir do método FWO foi de  $95,6 \pm 7,2$  kJ / mol. No intervalo de  $\alpha$  de 0,01 a 0,9 foi observada uma variação no valor de  $E_a$  de 101 a 440 kJ/mol. No início da degradação ocorre um aumento da  $E_a$  com o aumento do valor de  $\alpha$  até próximo de 0,12, depois o valor da  $E_a$  é mantido mais ou menos constante até 0,4 e a partir daí  $E_a$  aumenta com o aumento de  $\alpha$  até 0,66. Depois a  $E_a$  começa a decrescer com o aumento de  $\alpha$ , caindo até o valor de 72,32 kJ / mol em torno de  $\alpha$  igual a 0,9. Como os valores da  $E_a$  variarão com o valor de  $\alpha$ , obviamente, os parâmetros cinéticos devem ser considerados como valores aparentes.

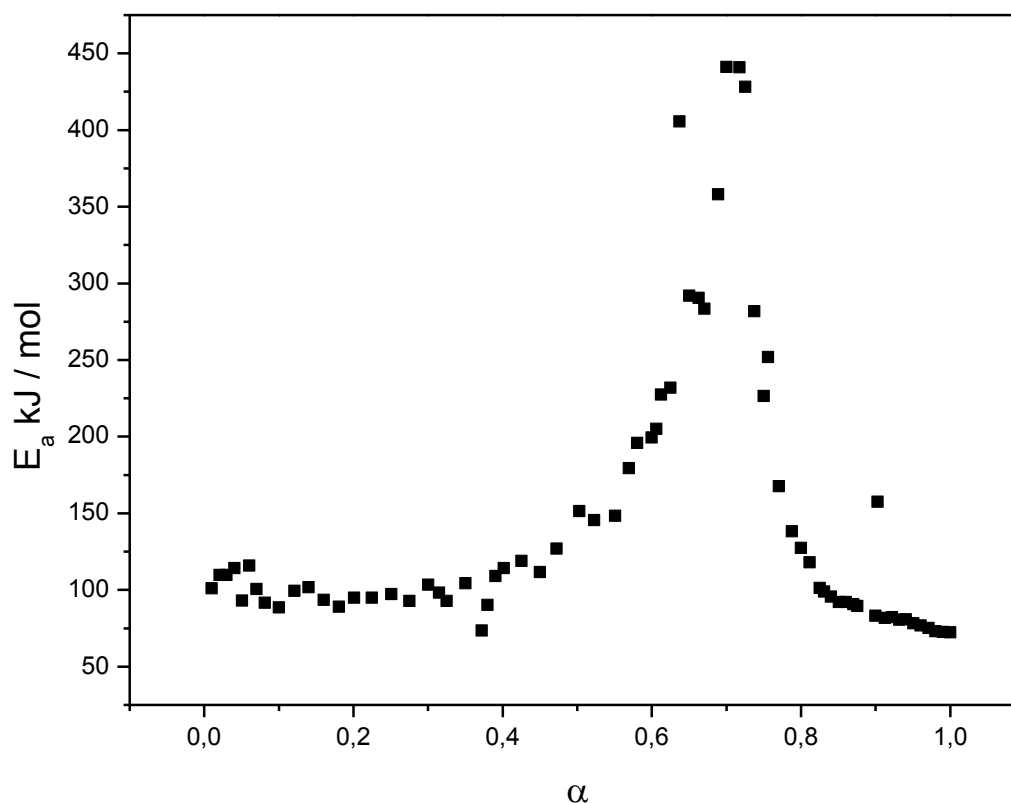


Figura 25 – Energia de ativação para a matriz de  $\text{SiI}_2\text{NCH}_2$  em diferentes graus de conversão.

Para o intervalo de  $\alpha$  entre 0,12 e 0,4, foram feitos cálculos da energia de ativação usando o método de Coats-Redfern para a comparação das energias de ativação determinadas pelos dois métodos. Para isso, foram considerados oito modelos de decomposição diferentes e a energia de ativação calculada a partir de cada modelo foi comparada com a energia obtida pelo método de FWO. Como nenhum modelo produziu uma energia de ativação próxima da energia determinada pelo método de FWO, conclui-se que a degradação de um material no referido intervalo não pode ser representada por uma única função, mas por um conjunto de funções, por causa de diferentes processos que podem ocorrer durante a degradação do material.

## 4.2. Isotermas de adsorção

### 4.2.1. Otimização do pH

A figura 26 mostra a curva de adsorção das três espécies iônicas cádmio(II), chumbo(II) e cromato em SIL2NCH<sub>2</sub> mantendo a força iônica a 0,1 mol/dm<sup>3</sup> de KNO<sub>3</sub> e variando o pH, vista que o numero de moles fixos dessas espécies varia com o pH. Como pode ser observado, para as curvas de cádmio e chumbo, à medida que o pH aumenta, aumenta a quantidade de cátions adsorvida até que um valor máximo seja alcançado, e a partir do qual o processo de adsorção começa a decrescer, isto é, a quantidade de cátions adsorvida diminui. Por outro lado, a curva de adsorção do cromato mostra que, quando o pH da solução aumenta, a quantidade de íon cromato diminui. O pH ótimo para os processos de adsorção do chumbo e cádmio é em torno de 4,4 e do cromato nas proximidades de 1,3.

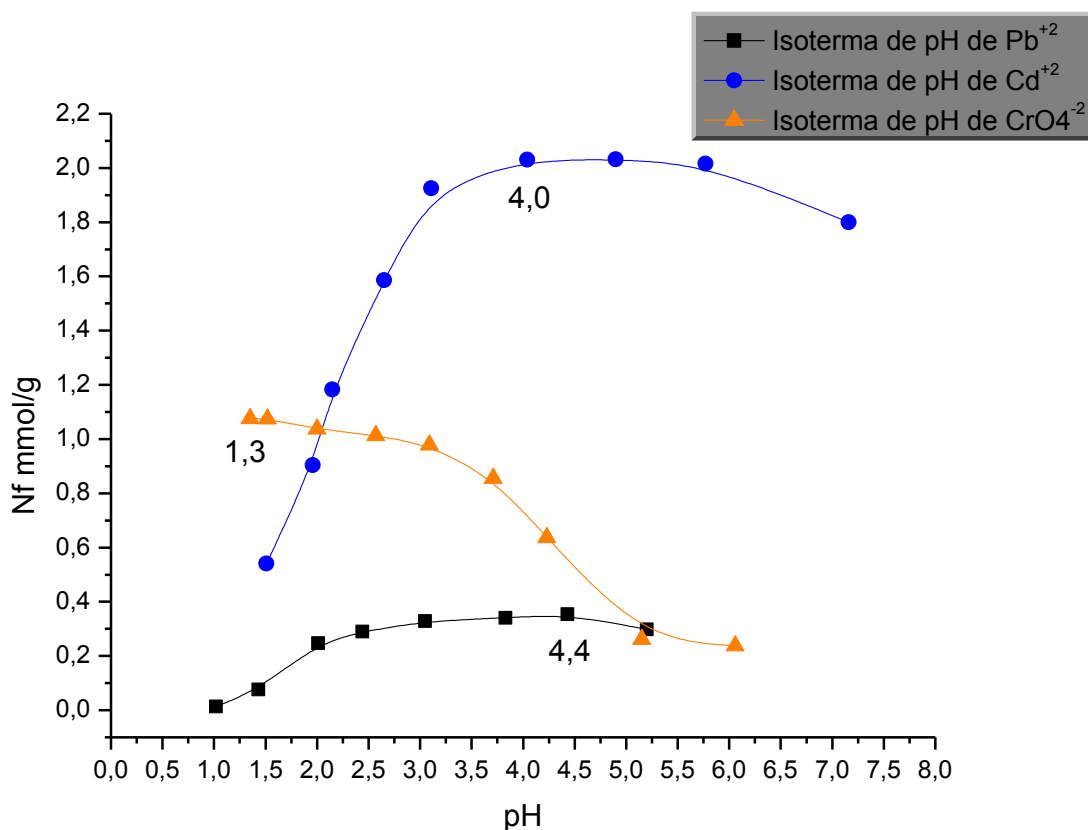


Figura 26 - Isotermas de pH das espécies cádmio(II), chumbo(II) e cromato a 10,0 mmol/dm<sup>3</sup> em 0,050g de Sil2NCH<sub>2</sub> a 298±1 K.

#### 4.2.2. Otimização do tempo

A figura 27 apresenta as curvas de adsorção das três espécies iônicas cádmio(II), chumbo(II) e cromato em  $\text{Si}2\text{NCH}_2$  com o tempo, no valor do pH otimizado, mantendo a força iônica da solução constante e igual a  $0,1\text{mol}/\text{dm}^3$ . É observado que o tempo de saturação é relativamente baixo, menos de 30 minutos para íons cádmio e cromato e duas horas para o chumbo.

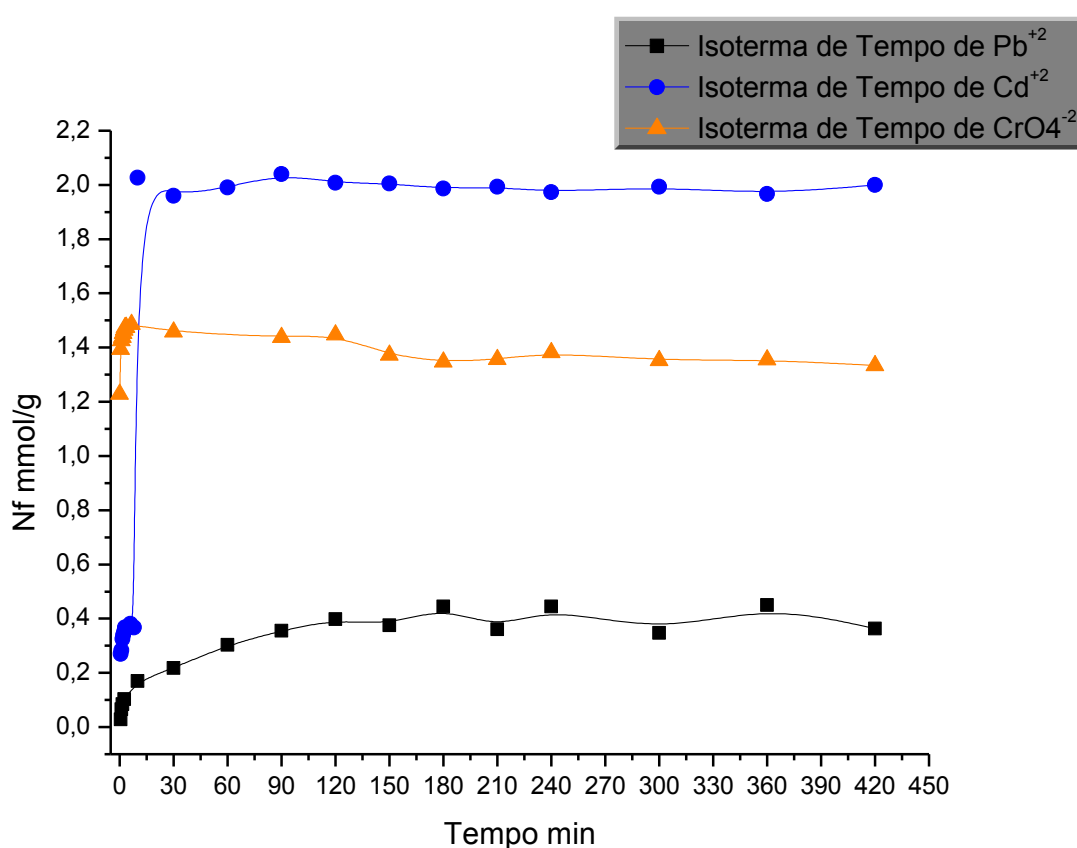


Figura 27 - Isotermas de tempo das espécies cádmio(II), chumbo(II) e cromato a  $10,0\text{ mmol}/\text{dm}^3$  em  $0,050\text{g}$  de  $\text{Si}2\text{NCH}_2$  a  $298\pm 1\text{ K}$ .

### 4.2.3. Isoterma de concentração

Na figura 28, são mostradas as curvas de adsorção de cádmio, cromato e chumbo em 0,050g de  $\text{Si}2\text{NCH}_2$  em função da concentração, a qual variou de 10,0 a 1,0  $\text{mmol/dm}^3$ . Os patamares das curvas mostram que foram atingidos em 2,0; 1,3 e 0,3  $\text{mmol/dm}^3$ , respectivamente.

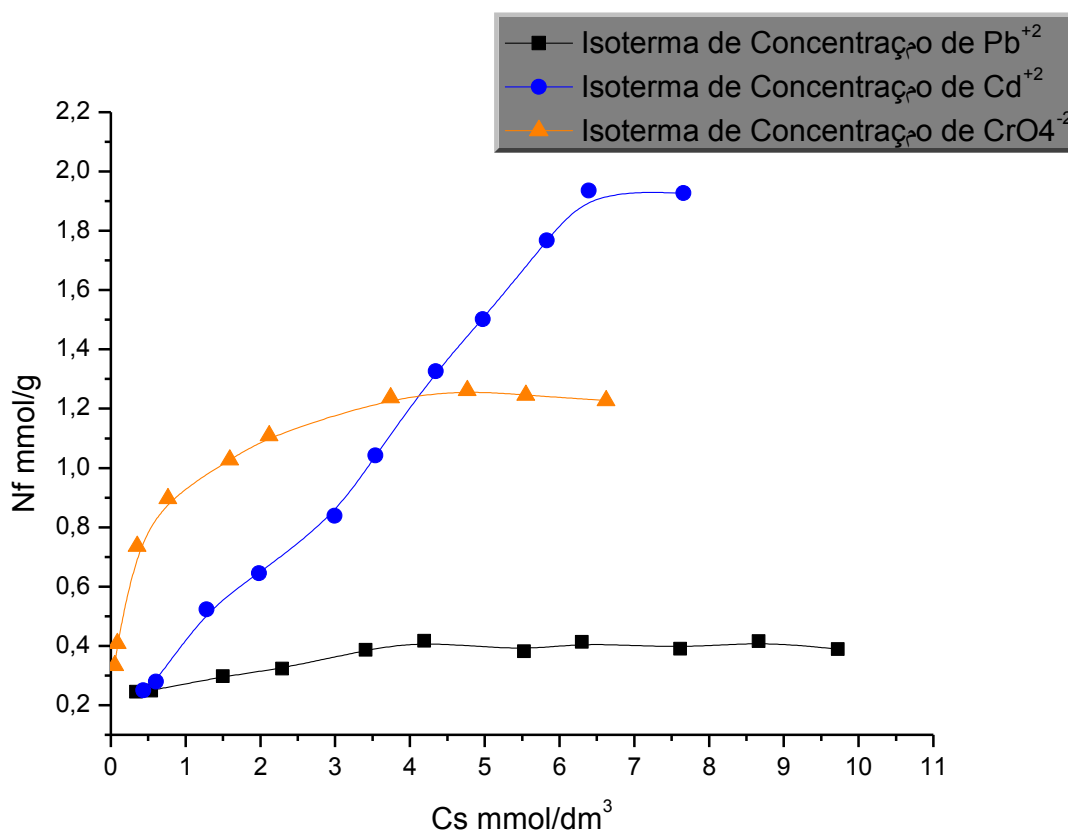


Figura 28 - Isotermas de concentração das espécies cádmio(II), chumbo(II) e cromato de 10,0 a 1,0  $\text{mmol/dm}^3$  em 0,050g de  $\text{Si}2\text{NCH}_2$  a  $298\pm 1$  K.

A figura 29 e figura 30 apresentam as curvas de adsorção linearizadas de acordo com o modelo de Langmuir descrita pela equação 1 para o chumbo e cromato. Os parâmetros obtidos da análise da linha reta pelo método dos mínimos quadrados são mostrados na tabela 5. Os coeficientes de correlação lineares para os íons de chumbo e de cromato são razoavelmente bons, podendo-se afirmar que com base no critério de que quanto mais próximo o valor de r (coeficiente de

correlação linear) ao quadrado se aproxima de 1, maior é a probabilidade dos dados experimentais representarem ao comportamento do processo em questão, no presente caso, do processo de adsorção pode ser descrito pelo modelo de Langmuir. Entretanto, para o processo de adsorção do cádmio, o valor do coeficiente de correlação linear estar muito distante de 1, indicando que neste caso, o modelo de Langmuir não pode ser usado para descrever o comportamento do sistema de adsorção em questão.

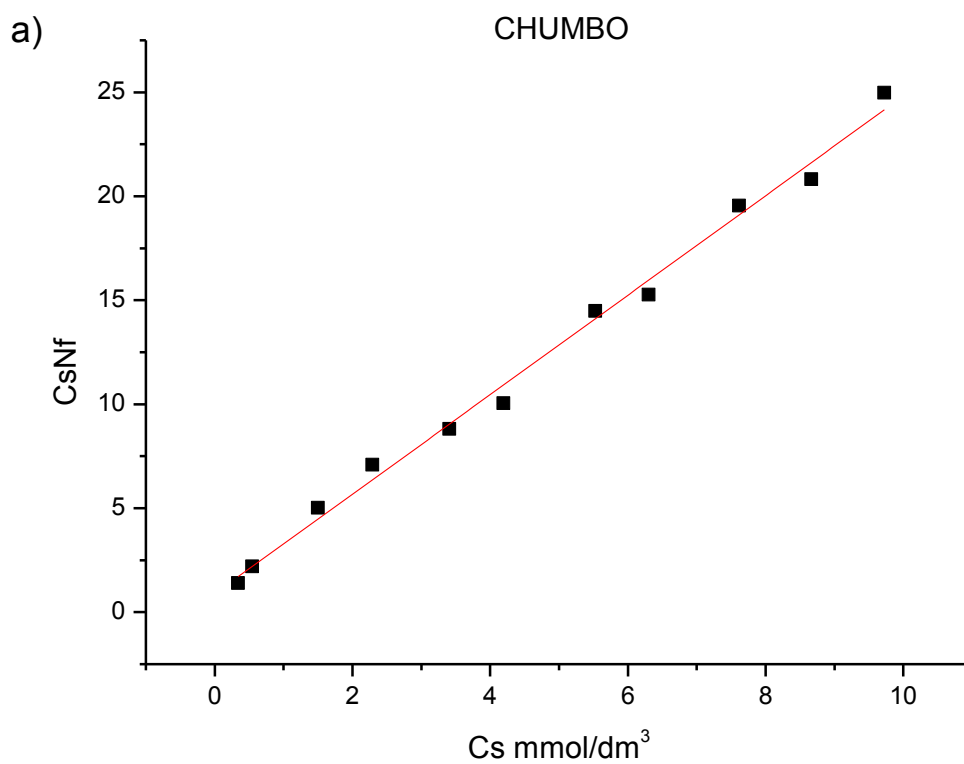


Figura 29 - Isoterma linearizada de acordo com modelo de Langmuir: a) chumbo

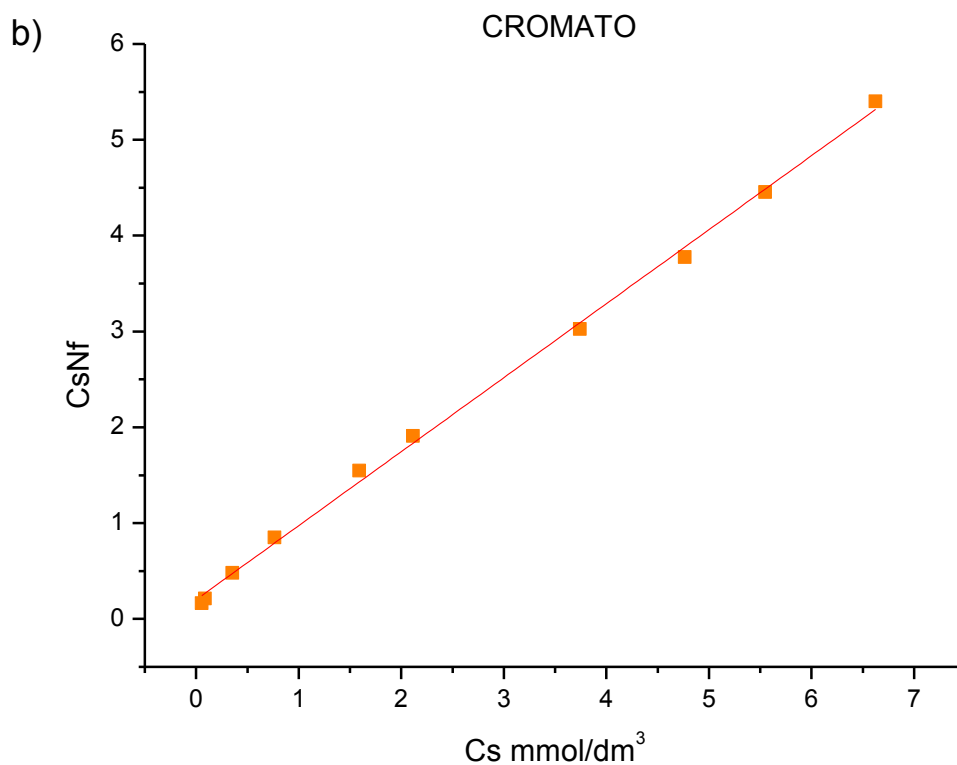


Figura 30 - Isotermas linearizadas de acordo com modelo de Langmuir: b)cromato.

Os resultados de adsorção dos cátions na matriz SIL2NCH<sub>2</sub> e a adequação dos dados à equação modificada de Langmuir estão descritos na tabela 5.

Tabela 5 - Número de mols adsorvidos e parâmetros da equação modificada de Langmuir aplicada aos processos de adsorção dos cátions de chumbo e cromato na matriz SIL2NCH<sub>2</sub>.

Matriz	Cátion	Ns(mmol/g)	b(mmol)	R
SIL2NCH <sub>2</sub>	Pb <sup>2+</sup>	0,4179	155,3298	0,99301
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,2951	2123,357	0,99803
	Cd <sup>2+</sup>	4,4188	504,084	0,66153

### 4.3. Cinética de adsorção dos íons de Cádmio, Chumbo e Cromato

As figuras 32, 34, 36, mostram gráficos na forma linearizada do modelo de reação de pseudo-segunda ordem, com base em Eq.(21), para a adsorção dos íons de cádmio, chumbo e cromato, para as concentrações iniciais mais baixas no caso de cádmio e chumbo, e concentração mais alta para o íon cromato, no intervalo de tempo inicial entre 0 e 12 minutos. Os coeficientes de correlação lineares para os gráficos de  $t/n_f$  contra o tempo a partir da lei de velocidade de pseudo-segunda ordem são superiores a 0,999 para todos os três sistemas de adsorção estudados. Os valores dos coeficientes de correlação lineares para os gráficos, a partir da lei de velocidade de pseudo-primeira ordem baseada na Eq. (5), são da ordem de 0,96. Isto sugere que este sistema de adsorção não é uma reação de primeira ordem e que o modelo de pseudo-segunda ordem, baseado na premissa de que a etapa limitante da velocidade de adsorção pode ser adsorção química ou quimissorção, envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato, produz a melhor correlação dos dados. Panday e colaboradores (PANDAY *et al.*, 1984) constataram que a adsorção de cromo (VI), utilizando uma mistura homogênea de cinzas e wollastonites, é regida primeiro por difusão e depois pela formação de compostos de superfície. Todos os parâmetros obtidos das linhas retas dos gráficos de  $t/n_f$  versus  $t$  estão listados na tabela 6.



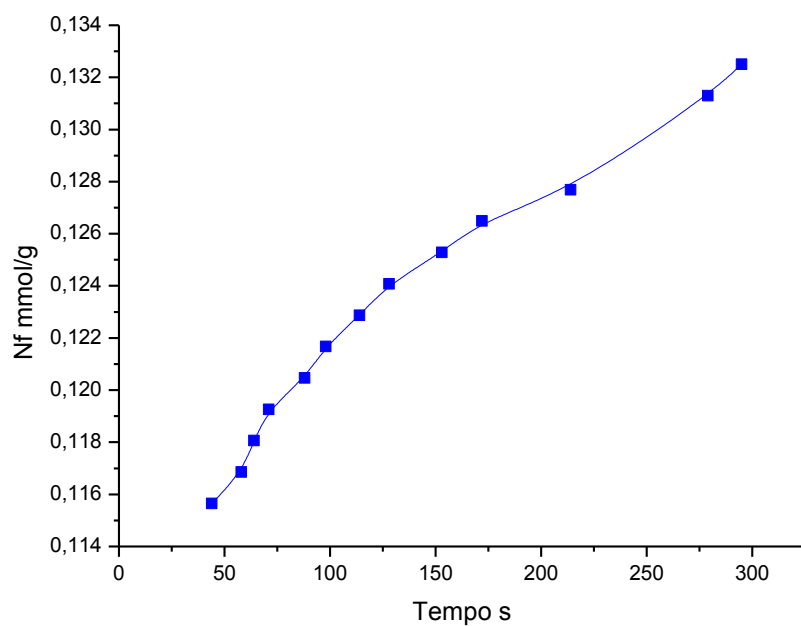


Figura 31 - Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção do cátion de  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{SiI}_2\text{NCH}_2$ . Experimento de adsorção:  $C_i$ :  $2,0 \text{ mmol.dm}^{-3}$ ; dosagem da amostra:  $0,050\text{g}/0,025\text{dm}^3$ ; pH:4,0; T:  $298 \pm 1 \text{ K}$ .

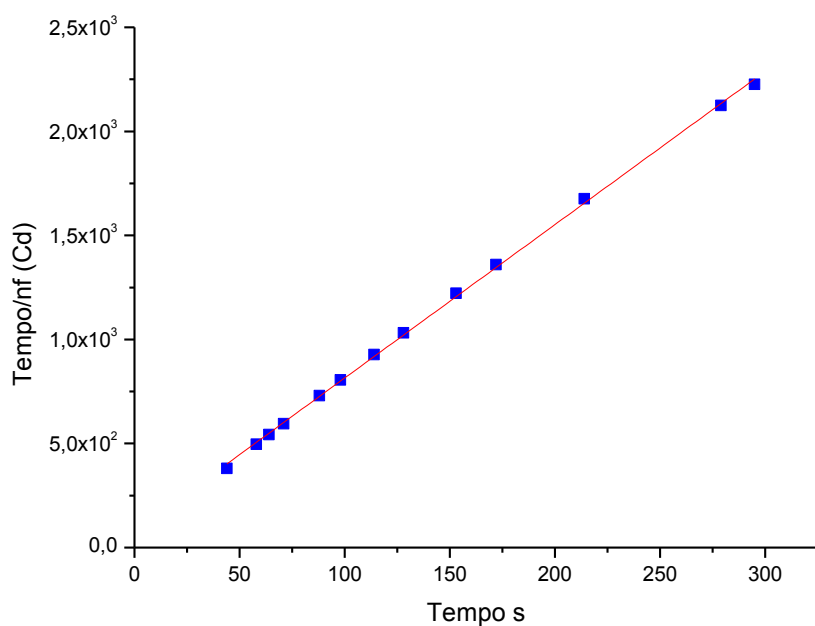


Figura 32 - Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem do cátion de  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{SiI}_2\text{NCH}_2$ .

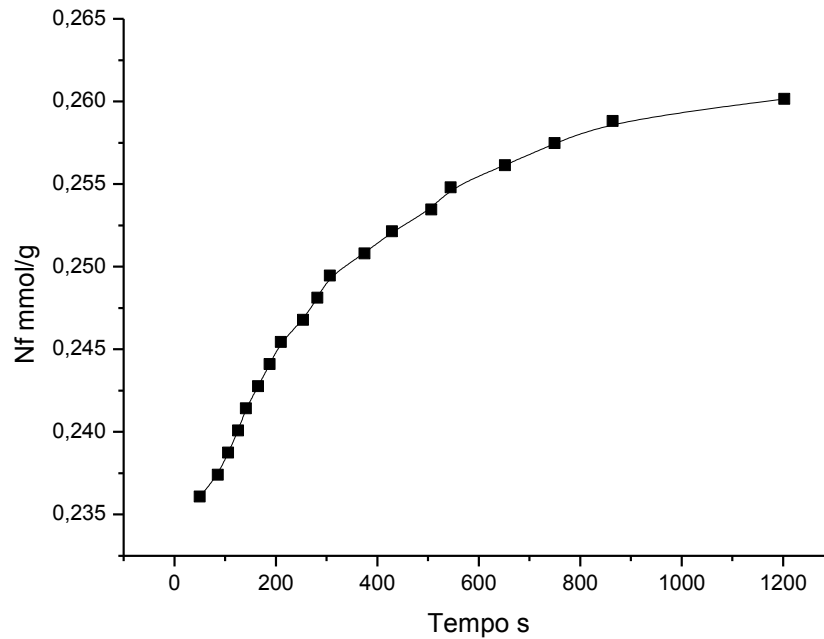


Figura 33 - Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção do cátion de  $Pb^{2+}$  em  $Sil_2NCH_2$ . Experimento de adsorção:  $C_i$ :  $2,0 \text{ mmol.dm}^{-3}$ ; dosagem da amostra:  $0,050\text{g}/0,025\text{dm}^3$ ; pH:4,6; T:  $298 \pm 1 \text{ K}$ .

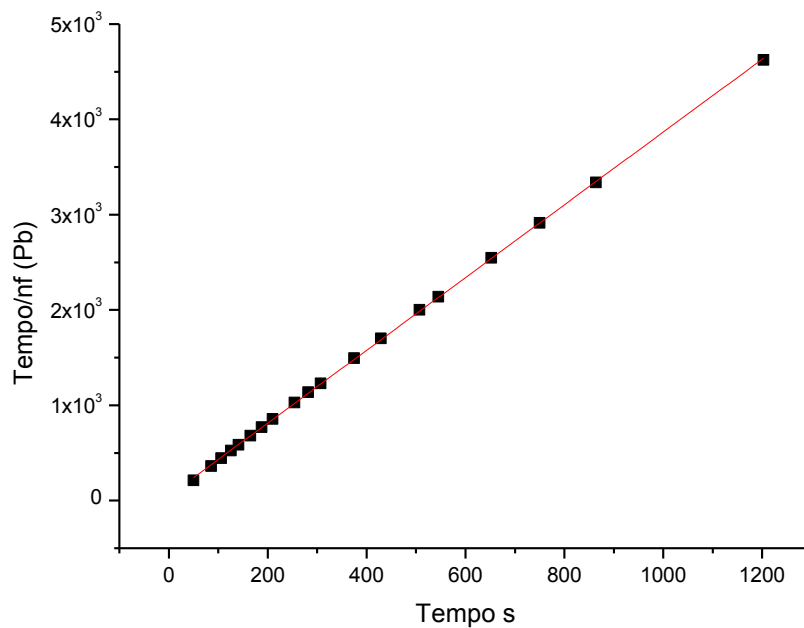


Figura 34 - Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem do cátion de  $Pb^{2+}$  em  $Sil_2NCH_2$ .

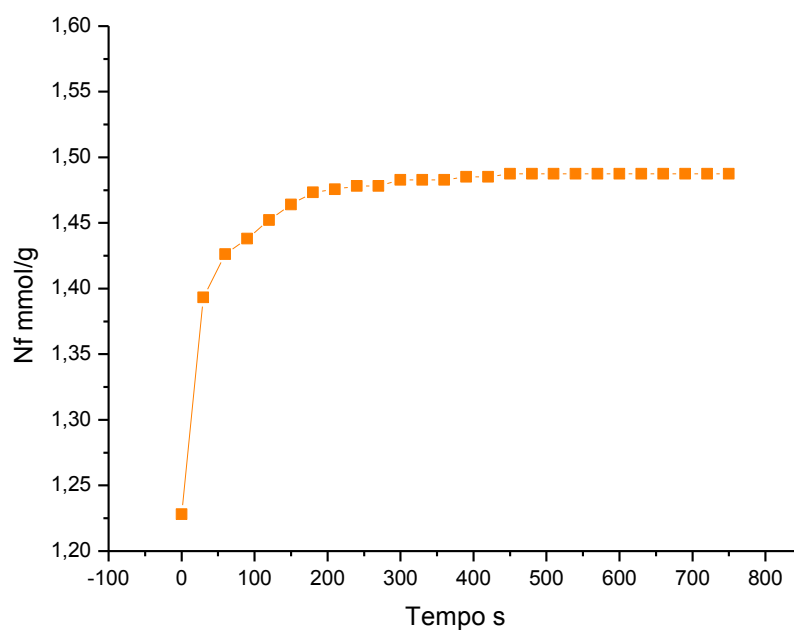


Figura 35 - Efeito do tempo de contacto na capacidade de adsorção do  $\text{CrO}_4^{2-}$  em  $\text{Si12NCH}_2$ . Experimento de adsorção:  $C_i$ :  $10,0 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; dosagem da amostra:  $0,050\text{g}/0,025\text{dm}^3$ ; pH:1,3; T:  $298\pm 1 \text{ K}$ .

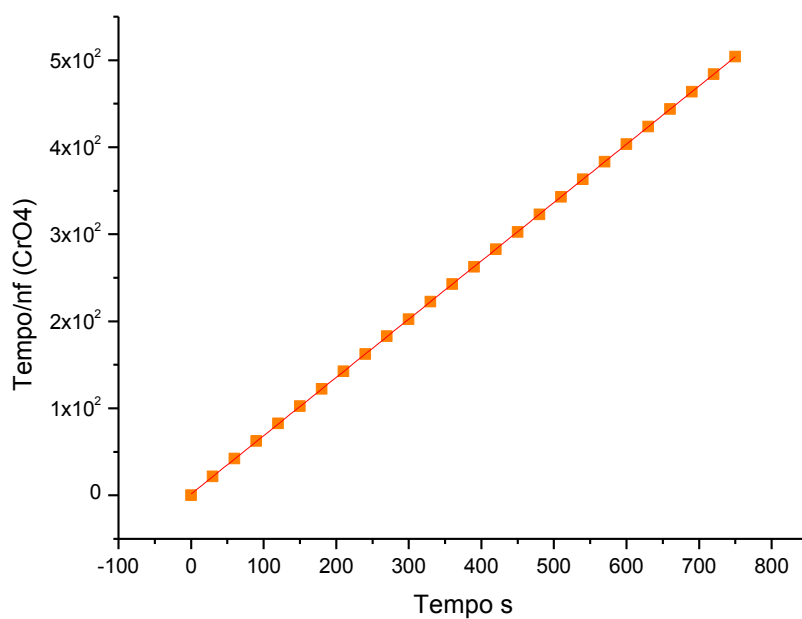


Figura 36 - Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem do  $\text{CrO}_4^{2-}$  em  $\text{Si12NCH}_2$ .

Tabela 6 - Parâmetros obtidos na aplicação de modelos cinéticos para adsorção dos cátions metálicos de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  na  $\text{SIL2NCH}_2$ .

$N_f(\text{mol.g}^{-1})$	Modelo de pseudo-segunda ordem		
	$N_f(\text{mol.g}^{-1})$	$K_2(\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1})$	$R^2$
<b>SIL2NCH<sub>2</sub> Cd<sup>2+</sup></b>	$1,32 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{12}$	0,9990
<b>SIL2NCH<sub>2</sub> Pb<sup>2+</sup></b>	$2,60 \times 10^{-4}$	$7,8 \times 10^{11}$	0,9999
<b>SIL2NCH<sub>2</sub> CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	$1,49 \times 10^{-3}$	$6,97 \times 10^8$	0,9999

*CAPITULO 5*  
*CONCLUSÕES*

## 5. CONCLUSÕES

Dos resultados analíticos apresentados e discutidos pode-se inferir que:

a) Considerando os resultados das medidas de análise elementar, a reação entre formaldeído e sílica gel funcionalizada com N 3–Trimetoxisilanopropiletenodiamina, produz sílica-propilaminoetano-imina com aproximadamente 100%.

b) Das medidas de área superficial, tanto o precursor como nova matriz têm áreas superficiais próximas entre si e são bem menores que a da sílica gel original, o que constitui um indício forte da modificação da superfície da sílica gel.

c) A análise das curvas TG, para o intervalo de degradação entre 0,12 e 0,4, mostra certa constância do valor da energia de ativação com o aumento do valor do grau de conversão, entretanto, a comparação das energias de ativação calculadas pelo método de FWO e pelo método de Coats-Redfern mostram resultados diferentes para todos os modelos de mecanismos simples. Deste modo, acredita-se que o processo em tal região de conversão não ocorre através de um mecanismo simples, mas sim, através de um processo complexo onde mais de um mecanismo está atuando na dinâmica da reação de degradação.

d) A nova matriz adsorve cádmio, chumbo e cromato de soluções aquosas de acordo com a ordem seguinte: cádmio > cromato > chumbo, nos pHs de 4,0 > 1,3 > 4,4, respectivamente.

e) O tempo de saturação é relativamente baixo para os íons cádmio e cromato, sendo estes menos de 30 minutos, e para o chumbo 120 minutos.

f) Os processos de adsorção dos três íons na superfície da matriz  $\text{Si}2\text{NCH}_2$ , considerados neste estudo, seguem uma lei cinética de pseudo-segunda ordem. Isto sugere que a quimissorção possa ser o principal mecanismo responsável pela adsorção dos íons em  $\text{Si}2\text{NCH}_2$ .

g) O equilíbrio do processo de adsorção não é descrito pelo mesmo modelo de adsorção; o chumbo e o cromato são descritos razoavelmente bem pelo modelo de Langmuir, mas, para o cádmio não foi encontrado nenhum modelo que descrevesse o comportamento do processo de adsorção satisfatoriamente.

*CAPÍTULO 6*  
*REFERÊNCIAS*  
*BIBLIOGRÁFICAS*



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adamson, A. W. and Gast, A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 6th ed., 1997.

Aguiar, M. R. M. P. de; Novaes, A. C. and Guarino, A. W. S., **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**, *Quím. Nova*, 25:1145, 2002.

Airoldi C., **A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica**, *Quim. Nova*, 31:144, 2008.

Airoldi, C.; Arakaki, L. N. H., **Immobilization of ethylenesulfide on silica surface through sol-gel process and some thermodynamic data of divalent cation interactions**, *Polyhedron*, 20: 929, 2001.

Airoldi, C. and Farias, R. F., **O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais**, *Quím. Nova*, 23:496, 2000.

Alcântara, E. F. C.; Faria E. A.; Rodrigues, D. V.; Evangelista, S. M.; Oliveira E.; Zara L. F.; Rabelo D. and Prado A. G. S., **Modification of silica gel by attachment of 2-mercaptobenzimidazole for use in removing Hg(II) from aqueous media: A thermodynamic approach**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311:1, 2007.

Alvarez P., Blanco C., Granda M., **The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues**, *Journal of Hazardous Materials*, 144:400, 2007.

Alves, A.P.M; Silva, A.L.P.; Silva, O.G.; Fonseca, M.G.; Arakaki, L.N.H.; Espínola, J.G.P., **Synthesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines**, *J. Therm. Anal. Cal.*, 87:771, 2007.

Amuda, O.S.; Giwa, A.A.; Bello, I.A, **Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon**, *Biochemical Engineering Journal*, 36:174, 2007.

Arakaki, L. N. H.; Fonseca, M. G.; Espínola, J. G. P.; Wanderley, A. F.; Martins, E. P. S.; Arakaki, T. and Airoldi, C., **Immobilization of ethylenesulfide on silica surface using acid and base catalysts**, *J. Therm. Anal. Cal.*, 97:383, 2009.

Arakaki, L. N.H.; Augusto Filha V. L. S.; Sousa K. S.; Aguiar F. P.; Fonseca M. G. and Espínola J. G.P.; **Silica gel ethyleneimine and its adsorption capacity for divalent Pb, Cd, and Hg**, *Thermochimica Acta*, 440:176 2006b.

Arakaki, L. N. H.; Fonseca, M. G.; Silva Filho, E. C.; Alves, A. P. M.; Sousa, K. S. and Silva, A. L. P., **Extraction of Pb(II), Cd(II), and Hg(II) from aqueous solution by nitrogen and thiol functionality grafted to silica gel measured by calorimetry**, *Thermochim. Acta*, 450:12, 2006a.

Arakaki, L. N. H.; Airoldi C., **Ethylenimine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel**, *Polyhedron*, 19:367,2000.

Arakaki, L. N. H.; Airoldi, C.; **O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros**, *Quim. Nova*, 22:246, 1999.

Augusto Filha, V. L. da S., **Sílicas modificadas com centros básicos de nitrogênio, enxofre e oxigênio como adsorventes para cátions metálicos**, *Franklin Pessoa Aguiar*

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN, 2007b.

Augusto Filha, V. L. S.; Silva, O. G.; Costa, J. R.; Wanderley, A. F.; Fonseca, M. G. and Arakaki, L. N. H., **Interaction of divalent cations Zn, Cd and Hg on surface of silica gel with aminoethanethiol as evaluated by calorimetric titration**, *J. Therm. Anal. Cal.*, 87:621, 2007a.

Bhattacharya, A.K. and Venkobachar C., **Removal of cadmium(II) by low cost adsorption**, *J Env Eng ASCE* , 110:110, 1984.

Brown, M. E.; Maciejewski, M.; Vyazovkin, S.; Nomen, R.; Sempere, J.; Burnham, A.; Opfermann, J.; Strey, R.; Anderson, H. L.; Kemmler, A.; Keuleers, R.; Janssens, J.; Desseyne, H. O.; Li, C.-R.; Tang, T. B.; Roduit, B.; Malek, J.; Mitsuhashi, T., **Computational aspects of kinetic analysis: Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results**, *Thermochimica Acta*, 355:125, 2000.

Brown, M.E.; Dollimore, D. and Galwey, A. K., **Reactions in the Solid State**, *Comprehensive Chemical Kinetics*, 22, 1980.

Brunauer, S., Emmet, P., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, 309

Cardoso, L. M. N.; Chasin, A. A. M., **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**, Salvador: CRA, caderno de referencia ambiental; 6:81, 2001.

Chaves, M. R. M., **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**, Tese Doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008.

Coleman, N.T., McClung, A.C.; Moore, D.P., **Formation constants for Cu(II)-peat complexes**, *Science*, 123:330, 1956.

Deschler, U.; Kleinschit, P. and Panster, P., **3-Chloropropyltrialkoxysilanes - Key Intermediates for the Commercial Production of Organofunctionalized Silanes and Polysiloxanes**, *Angew. Chem. Inst. Ed. Engl.*, 25:236, 1986.

El-Hendawy, A. N. A., **Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon**, *Carbon*, 41: 713, 2003.

Flynn, J. H. and Wall, L. A., **A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data**, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters*, 4:323, 1966.

Giles C. H.; Silva, A. P. D.; Trivedi, A. S., **Surface area determination**, London: Butterworth; 135:47, 1970.

Gratuito, M. K. B.; Panyathanmaporn, T.; Chumnanklang, R. A.; Sirinuntawittaya, N.; Dutta, A., **Production of activated carbon from coconut Shell: Optimization using response surface methodology**, *Bioresource Technology*, 99:4887, 2008.

Grigoropoulou, G.; Stathi, P.; Karakassides, M. A.; Louloudi, M. and Deligiannakis, Y., **Functionalized SiO<sub>2</sub> with N-, S-containing ligands for Pb(II) and Cd(II) adsorption**, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 320:25, 2008.

Gubbuk, I. H.; Gup, R.; Kar,a H.; Ersoz, M., **Adsorption of Cu(II) onto silica gel-immobilized Schiff base derivative**, *Desalination*, 2009, doi:10 .1016 / j. desal. 2009. 01. 032.

Guerra, D. L.; Airoidi, C.; Lemos, V. P.; Angélica, R. S.; Viana, R. R., **Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo**, *Quím. Nova*, 31:353, 2008.

Guo, J.; Lua, A. C., **Adsorption of sulphur dioxide onto activated carbon prepared from oil-palm shells with and without pre-impregnation**, *Separation and Purification Technology*, 30: 265, 2003.

Iler, R. K., **The Chemistry of Sílica**, John Wiley & Son, New York, 1979.

IPCS, *International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria*, 165 for Inorganic Lead, 1995.

Ispir E. and Serin S., **New immobilized Schiff bases**, *J. Therm. Anal. Cal.*, 94:281, 2008.

Kubota L. T., Gushiken Y., Castro S. e Moreira J. C., **Preparation and characterization of Ti (IV) oxide grafted onto silica on a silica gel surface**, *Colloids and Surfaces*, 57:11, 1991.

Lagergren, S., **Zur theorie der sogenannten adsorption gelo aster stoffe**. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24:1, 1898.

Logvinenko, V.; Chingina, T.; Sokolova, N.; Semyannikov, P., **Thermal decomposition processes of lanthanide trifluoroacetates trihydrates**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 74: 401, 2003.

Mavropoulos, E., **A hidroxiapatita como removedora de metais**. *Dissertação de Mestrado*, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, 105, 1999.

Nadzhafova, O.; Etienne, M. and Walcarius, A.; **Direct electrochemistry of hemoglobin and glucose oxidase in electrodeposited sol-gel silica thin films on glassy carbon**, *Electrochem. Commun.*, 9:1189, 2007.

Namane, A.; Mekarzia, A.; Benrachedi, K.; Belhaneche-Bensemra, N.; Hellal, A., **Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**, *Journal of Hazardous Materials*, B119: 189, 2005.

Naydenov, A.; Konova, P.; Nikolov, Pen.; Klingstedt, F.; Kumar, N.; Kovacheva, D.; Stefanov, P.; Stoyanova, R. and Mehandjiev D., **Decomposition of ozone on Ag/SiO<sub>2</sub> catalyst for abatement of waste gases emissions**, *Catalysis Today*, 137:471, 2008.

Ozawa, T., **A new method of analyzing thermogravimetric data**, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38:1881, 1965.

Panday, K.K., Prasad, G.; Singh, V.N., **Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption on fly ash wollastonite**, *J.Chem.Techol Biotechnol A—Chemical Technology*, 34:367, 1984.

Parida, S. K., Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K., **Adsorption of organic molecules on silica surface**, *Advances in colloid and Interface Science*, 121: 77, 2006.

Patnaik P., **Handbook of Inorganic Chemicals**, McGraw-Hill, 2003.

Phan, N.H.; Rio, S.; Faur, C.; Le Coq, L.; LE Cloirec, P.; Nguyen, T. H., **Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jut, coconut) fibers for water treatment applications**, *Carbon*, 44: 2569, 2006.

Pires, S. M. G.; Paula R., Simões, M. M. Q.; Neves, M. G. P. M. S.; Santos, I. C. M. S.; Tomé A. C.; Cavaleiro, J. A. S., **A new silica-supported manganese chlorin as a biomimetic oxidation catalyst**, *Catalysis Communications*, 11:24, 2009.

Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; Padilha, P. M.; **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia**, *Quím. Nova*, 28:544, 2005.

Price, P. M.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; **Modified silicas for clean technology**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 101, 2000.

Rao, Y. V. S.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A., **1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene Immobilized in MCM-41: A Strongly Basic Porous Catalyst**, *Angew. Chem. Int.*, 36:2661, 1997.

Sales, J. A. A.; Airoidi, C., **Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3- diamine immobilized on silica gel**, *Thermochimica acta*, 427: 77, 2005

Sales, J. A. A.; Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; **The incorporation of propane-1,3-diamine into silylant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes**, *Polyhedron*, 21:2647, 2002.

Seredych, M. and Bandoz T. J., **Template-Derived Mesoporous Carbons with Highly Dispersed Transition Metals as Media for the Reactive Adsorption of Dibenzothiophene**, *Langmuir*, 23:6033, 2007.

Silva, O.G.; Fonseca, M.G.; Arakaki, L.N.H., **Silylated calcium phosphates and their new behaviour for copper retention from aqueous solution**, *Colloids and surfaces*, 301:376, 2007.

Silverstein, R. M. and Webster, F. X., “**Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**”, 6ª Ed, LTC, Rio de Janeiro, 2000.

Simoni, J. A.; Airoldi, C.; Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., **Energetics of the interaction of ethylamine and acidic sites of immobilized complexes on SH-modified silica gel**, *Colloids Surf. A*, 166:109, 2000.

Sousa, K. S.; Augusto, Filha V. L. S.; Pinto, V. H. A.; Fonseca, M. G.; Espínola, J. G. P. and Arakaki L. N. H., **Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico: a influência do pH e força iônica**, *Quim. Nova*, 30:528, 2007.

Suzuki, K.; Aoyagi, Y.; Katada, N.; Choi, M.; Ryoo, R. and Niwa, M., **Acidity and catalytic activity of mesoporous ZSM-5 in comparison with zeolite ZSM-5, Al-MCM-41 and silica–alumina**, *Catalysis Today*, 132:38, 2008.

Unger, K., **Porous Sílica, Its Properties and Use as a Support in Column Liquid Chromatography**, *Elsevier Scientific Co.*, 1979.

Vansant, E. F.; Voort, V. D.; Vrancken, K.C., **Characterization and chemical modification of the silica surface**, *Elsevier Science*, 93, 1995.

Walcarius, A. and Collinson, M. M., **Analytical chemistry with silica sol-gels: traditional routes to new materials for chemical analysis**, *Annual Review of*



*Analytical Chemistry*, 2:121, 2009.

Who, **Guidelines for drinking-water quality. Recommendations.** Geneva, World Health Organization, 2nd ed, 1, 1993.

Who, **Guidelines for drinking-water quality. Recommendations.** Geneva, World Health Organization, 1:55, 1984.

Xu, G.-C.; Zhang, L.; Liu, L.; Liu, G.-F.; Jia, D.-Z., **Thermal kinetic TG-analysis of the mixed-ligand copper(II) and nickel(II) complexes of N-(1-phenyl-3-methyl-4-benzylidene-5-pyrazolone) p-nitrobenzoylhydrazide and pyridine,** *Thermochimica Acta*, 429:31, 2005.

Zhong, H.; Zhu, G.; Wang, P.; Liu, J.; Yang, J. and Yang, Q., , **Direct synthesis of hierarchical monolithic silica for high performance liquid chromatography,** *J. Chromatogr. A*, 232:1190, 2008.