

Otávio Rôvere Bittencourt

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS À BASE DE  
SÍLICA COM APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE METAIS QUE  
APRESENTAM ATIVIDADE DESREGULADORA DO SISTEMA  
ENDÓCRINO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hérica A. Magosso Volpato.

Florianópolis  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bittencourt, Otávio Rôvere

Desenvolvimento de novos materiais à base de sílica com aplicação na adsorção de metais que apresentam atividade desreguladora do sistema endócrino / Otávio Rôvere Bittencourt ; orientadora, Hérica Aparecida Magosso Volpato - Florianópolis, SC, 2015.

100 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Adsorção. 3. Sílica. 4. Metais. 5. Desregulador endócrino. I. Volpato, Hérica Aparecida Magosso. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Otávio Rôvere Bittencourt

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS À BASE DE  
SÍLICA COM APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE METAIS QUE  
APRESENTAM ATIVIDADE DESREGULADORA DO SISTEMA  
ENDÓCRINO**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de **mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 24 de julho de 2015

---

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado  
Coordenador do Programa

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hérica A. M. Volpato  
Orientadora

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane L. Jost  
(UFSC)

---

Prof. Dr. Daniel L G. Borges  
(UFSC)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leliz T. Arenas  
(UFRGS)

---

Prof. Dr. Marcos A. Brito  
(UFSC)



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ilto R. Bittencourt e Silvana G. Bittencourt, pelo apoio e confiança ao longo dos anos.

À minha orientadora, prof<sup>a</sup>. Hérica A. M. Volpato, por toda a ajuda e instrução no decorrer do mestrado, além dos ensinamentos e conselhos que transcendem a esfera deste trabalho.

Aos amigos Carlos A. V. Rosa, Daiana C. Figueredo, Juliano C. Ramos, Larissa M. Ferreira, Leidiane A. Müllich, Marília R. de Barros, Natália B. C. Branco, Patrícia P. Arcenio, Renata S. Heying, Salete de Aquino e Thebny T. Moro pela amizade construída, pelos conselhos e auxílio ao decorrer dos anos.

Aos colegas de trabalho Marília R. de Barros, Luiza P. F. de Andrade, João Paulo Winiarski e Thuany M. Ferreira pela ajuda ao decorrer do projeto, à troca de experiências e aos momentos no laboratório.

Aos grupos de pesquisa LABEQ, em especial ao prof. Bruno Szpoganicz por toda a ajuda concedida; ao GEPEEA, em especial a Lara M. Di Martos e a prof<sup>a</sup>. Cristiane L. Jost pela ajuda nas análises realizadas; ao LARES, em especial ao Juliano C. Ramos e ao prof. Daniel L. G. Borges pelo auxílio nas quantificações aqui apresentadas.

Aos professores Yoshitaka Gushiken, Yuriy Kholin, Leliz T. Arenas, Rosely A. Peralta e Maria da Graça Nascimento por todo suporte no desenvolvimento deste trabalho.

À prof<sup>a</sup>. Tereza C. R. de Souza, não só por todos os ensinamentos e conselhos dados ao decorrer dos últimos seis anos, mas pela pessoa e profissional que nesse tempo segue como minha inspiração.

Ao Daniel P. Volpato, pelo apoio nos momentos de apuro. Ao Miguel M. Volpato e ao Pedro M. Volpato por concederem, mesmo que inconscientemente, um pouco do seu limitado tempo com a mamãe, para que ela pudesse orientar esse trabalho.

Aos membros da banca pelo tempo dedicado na avaliação deste trabalho e as contribuições realizadas.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC.

À CAPES pela bolsa concedida.



*Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.*

Albert Einstein



## RESUMO

Na atualidade, uma das discussões de maior relevância na química ambiental é a qualidade das águas. A presença de micro poluentes no ambiente, dentre estes hormônios sexuais, agrotóxicos e metais pesados, está sendo detectada em vários mananciais pelo Brasil e por diversos outros países. Apesar das baixas concentrações desses compostos no ambiente aquático, estas podem ser consideradas bastante elevadas quando comparadas à concentração capaz de causar efeitos biológicos nos organismos aquáticos. Nesse sentido, dois novos materiais adsorventes foram sintetizados a partir da organofuncionalização de uma rede de sílica com os ligantes 2-(aminometil)piridina (2-AMPy) e 2-(2-aminoetil)piridina (2-AEPy). As técnicas de espectroscopia de infravermelho e de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e de  $^{29}\text{Si}$  indicaram que ambas as sínteses foram bem sucedidas. Através dos resultados de análise elementar (CHN) foi possível determinar que houve a incorporação de 2,65 mmol de 2-AMPy e 3,21 mmol de 2-AEPy por grama dos seus respectivos materiais. O material Si-AEPy mostrou-se estável até 130 °C enquanto que o material Si-AMPy até 242 °C. Os estudos morfológicos dos materiais obtidos mostram que os mesmos não são porosos e apresentam área superficial inferior a  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Quanto às propriedades adsorvedoras dos materiais frente aos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , foi determinado que o tempo de adsorção encontra-se na faixa de 4500 minutos (4 dias) a 12000 minutos (8 dias). Os parâmetros de ajuste das isotermas experimentais, capacidade de adsorção e constante de equilíbrio foram determinados utilizando o modelo de Langmuir e o método de regressão não linear por meio de critério de minimização via o *software* CLINP 2.1.

**Palavras-chave:** Sílica. Organofuncionalização. 2-(2-aminoetil)piridina. 2-(aminometil)piridina. Sol-gel. Cobre. Cádmio. Adsorção.



## ABSTRACT

Nowadays, one of the most relevant discussions in environmental chemistry concerns the quality of water. Micro pollutants in the environment, such as sex hormones, pesticides and trace elements, are being detected in several water sources in Brazil and in other countries. Although there are low concentrations of these compounds in aquatic environments, these can still be regarded as high when compared to the concentration capable of causing biological effects on aquatic organisms. In this sense, two new adsorbent materials were synthesized from organofunctionalization of a silica matrix with the binders 2-(aminomethyl)pyridine (2-AMPy) and 2-(2-aminoethyl)pyridine (2-AEPy). Infrared spectroscopy and  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance indicated that both syntheses were successful. Elemental analysis (CHN) determined the incorporation of 2.65 mmol of 2-AMPy and 3.21 mmol of 2-AEPy per gram of the respective materials. The material Si-AEPy is stable up to 403 K, whereas the material Si-AMPy is stable up to 515 K. Morphological studies of the materials showed that they are nonporous, presenting surface areas lower than  $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Regarding the adsorbent properties of the materials, relative to  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ , the adsorption time ranged between 4,500 minutes (4 days) and 12,000 minutes (8 days). Fitting parameters of the experimental isotherms, adsorption capacity and equilibrium constant were determined using Langmuir model and nonlinear regression method with the minimization criteria using the software CLINP 2.1.

**Keywords:** Silica. Organofunctionalization. 2-(2-aminoethyl)pyridine. 2-(aminomethyl)pyridine. Sol-gel. Copper. Cadmium. Adsorption.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Principais glândulas constituintes do sistema endócrino - masculinas na esquerda e femininas na direita - 1. Glândula pineal; 2. Hipófise; 3. Tireoide; 4. Timo; 5. Glândula suprarrenal; 6. Pâncreas; 7. Ovário; 8. Testículos .....	25
<b>Figura 2.</b> Representação da estrutura da sílica .....	35
<b>Figura 3.</b> Representação da estrutura da sílica com a presença de grupos silanóis.....	36
<b>Figura 4.</b> Representação da quebra de ligação da molécula $H_2$ numa superfície de níquel metálico.....	39
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática da natureza das adsorções física e química a partir de curvas de energia potencial .....	40
<b>Figura 6.</b> Estrutura dos possíveis produtos da hidrólise do TEOS. Pode ser observado a perda de (i) um grupo etoxi, (ii) dois grupos etoxi, (iii) três grupos etoxi e (iv) quatro grupos etoxi.....	53
<b>Figura 7.</b> Esquema referente à obtenção do xerogel a partir dos reagentes TEOS e CPTS em meio ácido .....	54
<b>Figura 8.</b> Espectro de infravermelho obtido para o xerogel .....	55
<b>Figura 9.</b> Espectro de NMR de $^{29}Si$ para o xerogel .....	56
<b>Figura 10.</b> Espectro de NMR de $^{13}C$ para o xerogel.....	57
<b>Figura 11.</b> Análise termogravimétrica para o xerogel .....	58
<b>Figura 12.</b> Imagens obtidas por SEM para o xerogel (a) aumento de 5.000 vezes; (b) aumento de 10.000 vezes e (c) aumento de 20.000 vezes.....	59
<b>Figura 13.</b> Espectro de infravermelho obtido para o material Si-AEPy60	
<b>Figura 14.</b> Espectro de NMR de $^{29}Si$ para o material Si-AEPy.....	61
<b>Figura 15.</b> Espectro de NMR de $^{13}C$ para o material Si-AEPy .....	62
<b>Figura 16.</b> Análise termogravimétrica para o Si-AEPy.....	63
<b>Figura 17.</b> Imagens obtidas por SEM para o Si-AEPy (a) aumento de 5.000 vezes; (b) aumento de 10.000 vezes e (c) aumento de 20.000 vezes.....	64
<b>Figura 18.</b> Espectro de infravermelho obtido para o material Si-AMPy .....	65
<b>Figura 19.</b> Espectro de NMR de $^{29}Si$ para o material Si-AMPy.....	65
<b>Figura 20.</b> Espectro de NMR de $^{13}C$ do material Si-AMPy .....	66
<b>Figura 21.</b> Análise termogravimétrica para o Si-AMPy.....	67

<b>Figura 22.</b> Imagens obtidas por SEM para o Si-AMPy (a) aumento de 5.000 vezes; (b) aumento de 10.000 vezes e (c) aumento de 20.000 vezes.....	68
<b>Figura 23.</b> Otimização do tempo para o processo de adsorção do material Si-AEPy empregando $\text{Cd}^{2+}$ como adsorvato a temperatura de 23 °C .....	69
<b>Figura 24.</b> Otimização do tempo para o processo de adsorção do material Si-AEPy empregando $\text{Cu}^{2+}$ como adsorvato a temperatura de 23 °C .....	70
<b>Figura 25.</b> Otimização do tempo para o processo de adsorção do material Si-AMPy empregando $\text{Cd}^{2+}$ como adsorvato a temperatura de 23 °C .....	71
<b>Figura 26.</b> Otimização do tempo para o processo de adsorção do material Si-AMPy empregando $\text{Cu}^{2+}$ como adsorvato a temperatura de 23 °C .....	71
<b>Figura 27.</b> Representação da estrutura do ciclo-hexano, em conformação cadeira. ....	72
<b>Figura 28.</b> Representação plana da estrutura do ciclo-hexano e da aproximação feita entre a estrutura do ciclo-hexano para um anel quelato de seis membros .....	73
<b>Figura 29.</b> Representação plana da estrutura do ciclo-hexano e da aproximação feita entre a estrutura do ciclo-hexano para um anel quelato de cinco membros.....	73
<b>Figura 30.</b> Isoterma de adsorção obtida experimentalmente para o processo de adsorção do material Si-AEPy empregando o íon $\text{Cu}^{2+}$ como adsorvato a temperatura de 23 °C .....	74
<b>Figura 31.</b> Ajuste da isoterma de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ pela equação de Langmuir linearizada.....	75
<b>Figura 32.</b> Ajuste da isoterma de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ pela equação de Langmuir .....	76
<b>Figura 33.</b> Representação do processo de adsorção do íon $\text{Cu}^{2+}$ sobre o material Si-AEPy .....	77
<b>Figura 34.</b> Resultado para o estudo do melhor valor de $t_0$ para o processo de adsorção do íon $\text{Cu}^{2+}$ pelo Si-AEPy .....	77
<b>Figura 35.</b> Ajuste da isoterma de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ pelo modelo de regressão não linear por meio de critério de minimização, utilizando o software CLINP 2.1.....	78

<b>Figura 36.</b> Fotografia do material Si-AEPy. (a) Antes do processo de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Depois do processo de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ e (c) Depois da lavagem com solução aquosa de EDTA com posterior adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ .....	79
<b>Figura 37.</b> Representação da estrutura do ligante 2-AEPy e dos seus dois possíveis subprodutos: (a) metilamina e (b) 2-picolil.....	93
<b>Figura 38.</b> Espectro de NMR de $^{13}\text{C}$ do precursor TEOS. Em (a) está apresentada a imagem dos espectros de NMR de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ e em (b) a ampliação do NMR de $^{13}\text{C}$ com os picos observados para o TEOS.....	97
<b>Figura 39.</b> Espectro de NMR de $^{13}\text{C}$ para o 2-AEPy.....	98
<b>Figura 40.</b> Espectro de NMR de $^{13}\text{C}$ para o 2-AMPy.....	99
<b>Figura 41.</b> Constantes de velocidade para troca aquosa em hidratos metálicos de fórmula $[\text{M}(\text{OH}_2)_n]^q$ , dados em $\text{s}^{-1}$ .....	100



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Características dos reagentes utilizados.....	47
<b>Tabela 2.</b> Atribuição das bandas observadas no espectro de NMR de $^{29}\text{Si}$ para o xerogel.....	56
<b>Tabela 3.</b> Atribuição das bandas observadas no espectro de NMR de $^{13}\text{C}$ para o xerogel.....	57
<b>Tabela 4.</b> Atribuição das bandas observadas no espectro de NMR de $^{13}\text{C}$ para o Si-AEPy.....	62
<b>Tabela 5.</b> Atribuição das bandas observadas no espectro de NMR de $^{13}\text{C}$ para o Si-AMPy.....	67
<b>Tabela 6.</b> Dados obtidos para a otimização do tempo referente ao processo de adsorção do material Si-AEPy empregando o íon $\text{Cd}^{2+}$ como adsorvato .....	94
<b>Tabela 7.</b> Dados obtidos para a otimização do tempo referente ao processo de adsorção do material Si-AEPy empregando o íon $\text{Cu}^{2+}$ como adsorvato .....	94
<b>Tabela 8.</b> Dados obtidos para a otimização do tempo referente ao processo de adsorção do material Si-AMPy empregando o íon $\text{Cd}^{2+}$ como adsorvato .....	95
<b>Tabela 9.</b> Dados obtidos para a otimização do tempo referente ao processo de adsorção do material Si-AMPy empregando o íon $\text{Cu}^{2+}$ como adsorvato .....	95
<b>Tabela 10.</b> Dados obtidos para a isoterma de adsorção referente ao material Si-AEPy empregando o íon $\text{Cu}^{2+}$ como adsorvato.....	96



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**2-AEPy** – 2-(2-aminoetil)piridina

**2-AMPy** – 2-(aminometil)piridina

**CHN** – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

**CPTS** – (3-cloropropil)trimetoxissilano

**IR** – Espectroscopia na região do infravermelho

**log  $\beta$**  - logaritmo da constante de equilíbrio

**NMR  $^{13}\text{C}$**  – Ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  em sólido

**NMR  $^{29}\text{Si}$**  – Ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  em sólido

**SDBS** – *Spectral database for organic compounds*

**SEM** – Microscopia eletrônica de varredura

**Si-AEPy** – n-propil-(2-(2-aminoetil)piridina)silsesquioxano

**Si-AMPy** – n-propil-(2-(aminometil)piridina)silsesquioxano

**TEOS** – Tetraetilortossilicato

**TGA** – Análise termogravimétrica

**$t_0$**  – Capacidade de adsorção



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
2.1 O SISTEMA ENDÓCRINO .....	25
2.2 COMPOSTOS COM ATIVIDADE DESREGULADORA DO SISTEMA ENDÓCRINO .....	27
2.2.1 Cobre .....	28
2.2.2 Cádmio .....	30
2.3 TRATAMENTO DE ÁGUA .....	31
2.3.1 Contaminação da água: um breve histórico .....	31
2.3.2 Tratamento de água contaminada por metais .....	32
2.4 MATERIAIS ADSORVENTES À BASE DE SÍLICA .....	35
2.4.1 A sílica como matriz sólida .....	35
2.4.2 Obtenção de materiais adsorventes à base de sílica .....	37
2.4.3 A escolha dos ligantes .....	38
2.5 O PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	39
2.5.1 Adsorção física vs adsorção química .....	39
2.5.2 Isotermas de adsorção .....	41
2.5.3 Obtenção das isotermas de adsorção para íons metálicos .....	42
2.5.4 O processo de regeneração do adsorvente .....	44
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>45</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	45
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	45
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
4.1 REAGENTES UTILIZADOS .....	47
4.2 SÍNTESE DA ESTRUTURA DE SÍLICA (XEROGEL) .....	47
4.3 OBTENÇÃO DOS ADSORVENTES .....	48
4.3.1 Síntese do n-propil-(2-(2-aminoetil)piridina)silsesquioxano (Si-AEPy) .....	48
4.3.2 Síntese do n-propil-(2-(aminometil)piridina)silsesquioxano (Si-AMPy) .....	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	48
4.4.1 Espectroscopia de infravermelho (IR) .....	48
4.4.2 Ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C (NMR <sup>13</sup> C) .....	49
4.4.3 Ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup> Si (NMR <sup>29</sup> Si) .....	49
4.4.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....	49
4.4.5 Análise elementar (CHN) .....	49
4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	49
4.4.7 Determinação da área superficial .....	50

4.5 ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS.....	50
4.5.1 Otimização do tempo de adsorção dos materiais sintetizados .....	50
4.5.2 Obtenção da isoterma de adsorção do material Si-AEPy..	50
4.5.3 Estudo de regeneração do material Si-AEPy.....	51
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	53
5.1.1 Síntese e caracterização da estrutura de sílica (xerogel) ...	53
5.1.2 Síntese e caracterização dos materiais Si-AEPy e Si-AMPy .....	59
5.2 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS .....	68
5.2.1 Otimização do tempo de adsorção do Si-AEPy .....	69
5.2.2 Otimização do tempo de adsorção do Si-AMPy .....	70
5.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO Si-AEPy EMPREGANDO Cu <sup>2+</sup> COMO ADSORVATO.....	74
5.4 TESTE DE REGERAÇÃO DO MATERIAL Si-AEPy .....	78
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>81</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>83</b>
<b>8 APÊNDICES.....</b>	<b>93</b>
8.1 APÊNDICE A: CÁLCULO DA PORCENTAGEM EM MASSA DE GRUPO 2-PICOLIL .....	93
8.2 APÊNDICE B: DADOS REFERENTES ÀS OTIMIZAÇÕES DO TEMPO DE ADSORÇÃO DOS MATERIAS.....	94
8.3 APÊNDICE C: DADOS REFERENTES À ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO Si-AEPy .....	96
<b>9 ANEXOS .....</b>	<b>97</b>
9.1 ANEXO A: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	97
9.2 ANEXO B: INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES .....	100

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, um dos grandes desafios que despertam interesse nos pesquisadores é a busca de novos materiais cujas superfícies, que num primeiro momento pareçam inertes, possam ter suas propriedades físicas e químicas modificadas com o intuito de torná-los úteis em aplicações tecnológicas, tais como adsorção de íons metálicos, de corantes, entre outros (GURGEL *et al.*, 2008; O'CONNELL *et al.*, 2008; XIE *et al.*, 2008, KUMAR & TELI, 2007; JAL *et al.*, 2004).

Dentre os vários materiais que podem ser utilizados, os de natureza polimérica tem se destacado, dentre os quais pode ser citada a sílica (PAVAN *et al.*, 2003), a alumina (GHAEDI *et al.*, 2008), as argilas (CARVALHO, *et al.*, 2008), os silicatos (CHANG & HOU, 2008), além de uma grande variedade de óxidos inorgânicos (CANEVARI *et al.*, 2007).

Estudos com relação a materiais que possam atuar como suportes têm sido realizados nos anos recentes. Dentre as matrizes sólidas, a sílica se destaca com grande potencialidade para ser utilizada como suporte. Isso está associado principalmente ao seu baixo custo de obtenção, alta resistência mecânica e tendência de não inchar quando imersa em solventes aquosos e não aquosos. Tanto as sílicas de alto ordenamento estrutural quanto as não ordenadas, como a sílica gel comercial, têm sido extensivamente utilizadas, principalmente no sentido de melhorar suas características de reatividade através de procedimentos químicos de modificação que resultam em uma nova superfície com características melhoradas (SARAIVA *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2005; WANG & LIU, 2005; CHIKER *et al.*, 2004; DIAS FILHO *et al.*, 2006; ATIA *et al.*, 2009; OHTA *et al.*, 2001; ZAITSEVT *et al.*, 1999).

Na atualidade, uma das discussões de maior relevância na química ambiental é a qualidade das águas. Com a evolução tecnológica ocorrida nos últimos anos a produção de diversos compostos químicos para uso humano tem levado a um aumento significativo da presença de micro poluentes (poluentes em concentração na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ ) no ambiente. Dentre estes compostos estão os hormônios sexuais, os agrotóxicos, os plastificantes, além de alguns metais, presentes nos efluentes de estações de tratamento de esgoto, devido à sua incompleta remoção no processo de tratamento, e em fontes de água potável (BILA, 2005).

Devido à importância de se desenvolver novas metodologias de remoção desses compostos presentes em solução, neste trabalho, explora-se a modificação química da superfície de matrizes de sílica, com arranjo não-ordenado da estrutura porosa, visando o ancoramento de moléculas que contenham grupos funcionais que possam interagir com os íons cobre e cádmio, uma vez que esses metais apresentam característica de desregulador do sistema endócrino.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

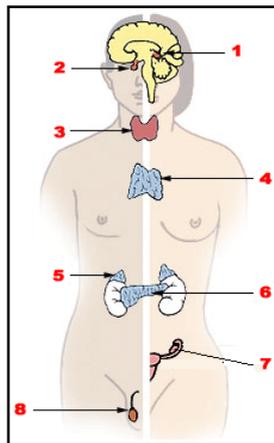
### 2.1 O SISTEMA ENDÓCRINO

O sistema endócrino diz respeito ao mecanismo que:

(...) coordena e regula a comunicação entre as células, constituído por combinações de glândulas<sup>1</sup> e hormônios, sendo responsáveis pelas funções biológicas normais, como reprodução, desenvolvimento embrionário, crescimento e metabolismo (RAPHAEL, 2002 apud FILHO *et al.*, 2006).

A figura 1 apresenta as principais glândulas constituintes do sistema endócrino, dentre elas a tireoide, o pâncreas e as gônadas.

**Figura 1.** Principais glândulas constituintes do sistema endócrino - masculinas na esquerda e femininas na direita - 1. Glândula pineal; 2. Hipófise; 3. Tireoide; 4. Timo; 5. Glândula suprarrenal; 6. Pâncreas; 7. Ovário; 8. Testículos



Disponível em <<http://goo.gl/IpCbQ2>>. Acesso em 28/02/2015 18:40

---

<sup>1</sup> Glândula: Conjunto de células especializadas, que fabrica(m) substância(s) destinada(s) a atuar no organismo (...) Glândula endócrina: a que libera hormônio(s) na corrente sanguínea (FERREIRA, 2008).

O sistema endócrino, juntamente ao sistema nervoso, são os responsáveis pelas respostas do organismo às alterações impostas pelo meio externo, como por exemplo, quando:

(...) os receptores nervosos localizados na pele identificam a redução da temperatura e imediatamente estimulam a glândula da tireoide, que libera hormônio para aquecer o organismo, evitando, assim, o resfriamento corporal (VALCAPELI & GASPARETTO, 2004).

A partir de vários documentos publicados no início da década de 1990, ampliaram-se as preocupações públicas, científicas e de regulamentação com relação às possibilidades de impactos adversos para a saúde da fauna, bem como dos seres humanos, devido à exposição a substâncias químicas endócrino desreguladoras (SAFE, 2004). A *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1998 apud FILHO *et al.*, 2006) define desreguladores endócrinos como:

(...) agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, recepção, ação, ou eliminação dos hormônios naturais do corpo, que são responsáveis pela manutenção da homeostase<sup>2</sup> (preservação da constância interna), reprodução, desenvolvimento e comportamento (USEPA, 1998 apud FILHO *et al.*, 2006).

Esses desreguladores agem de forma a interferir no funcionamento do sistema endócrino de três possíveis formas: (i) imitando a ação de um hormônio naturalmente produzido; (ii) agindo de forma antagonista ao hormônio, ao bloquear o acesso dos mesmos aos receptores em células alvo; (iii) ou alterando a rota de síntese e/ou de transporte dos hormônios, bem como do metabolismo e da excreção dos mesmos (HANET *et al.*, 2008; DEPLEDGE & BILLINGHURST, 1999).

Anualmente, a indústria química vem disponibilizando uma grande quantidade de novos compostos no mercado, porém, a

---

<sup>2</sup> Homeostase: estado de equilíbrio dos vários sistemas do organismo entre si e do organismo como um todo com o meio ambiente (FIAMONCINI & FIAMONCINI, 2003).

capacidade de realização de exames e pesquisas conclusivas com relação aos riscos desses compostos é relativamente baixa. Desta forma, poucos são os compostos dos quais são conhecidos os reais efeitos maléficos, como é o caso da atividade desreguladora do sistema endócrino (SANTAMARTA, 2001).

Porém, dessa pequena fração de compostos químicos que se conhece os efeitos maléficos, muitos são os produtos químicos que interagem com o sistema endócrino dos animais, dentre eles o dos seres humanos e, portanto, são considerados desreguladores endócrinos. Muitos desses apresentam atividade estrogênica e podem alterar as funções normais dos hormônios sexuais, provocando problemas como a feminização em todas as classes de vertebrados como peixes, répteis, aves e mamíferos (KLOAS *et al.*, 1999).

## 2.2 COMPOSTOS COM ATIVIDADE DESREGULADORA DO SISTEMA ENDÓCRINO

Na atualidade, muitos são os compostos descritos na literatura como desreguladores endócrinos, entre eles estão substâncias persistentes, bioacumulativas e organohalógenas que incluem pesticidas<sup>3</sup>, ftalatos, aquilfenóis, além de outros produtos industriais e alguns metais pesados (SANTAMARTA, 2001).

O período da Segunda Guerra Mundial, com a introdução do diclorodifeniltricloroetano (DDT), foi o marco inicial de um crescimento repentino no uso de pesticidas. O uso desses produtos, tanto em meio agrícola quanto em meio não agrícola, possibilitou a entrada dos mesmos no meio aquático. Esses produtos químicos podem ser carreados para o meio aquático de forma indireta, como no caso da aplicação de pesticidas nas lavouras, ou de forma direta, no caso do controle de organismos aquáticos (MANAHAN, 2001). Dentre os problemas endócrinos associados a esses compostos, um caso clássico que teve bastante repercussão, foram as anomalias detectadas no sistema reprodutivo de jacarés em lagos da Flórida contaminados com DDT (GUILLETTE *et al.*, 1996).

---

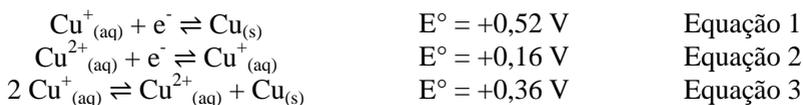
<sup>3</sup> Entende-se por pesticidas, neste trabalho, qualquer produto químico utilizado no controle de organismos vivos, ou seja, o conjunto de produtos químicos com característica de inseticidas (controle de insetos), moluscicidas (controle de moluscos), rodenticidas (controle de roedores), herbicidas (controle de plantas), entre outros.

Dentre os usos dos ftalatos pode ser destacado o seu empego como agente plastificante na produção de alguns plásticos, dentre eles o policloreto de vinila (PVC) podendo, dessa forma, ser encontrado em brinquedos infantis, embalagens de alimentos e equipamentos médicos. Esses compostos podem ser considerados persistentes no meio ambiente e são comumente encontrados tanto em águas superficiais quanto subterrâneas (HUTCHINS & WARD, 1984; FROMME *et al.*, 2002).

Outra classe de produtos químicos que atualmente está associada a problemas endócrinos são os íons de metais pesados<sup>4</sup>, dentre eles destaca-se o manganês ( $Mn^{2+}$ ), o cádmio ( $Cd^{2+}$ ), o mercúrio ( $Hg^{2+}$ ) e o chumbo ( $Pb^{2+}$ ). Nos anos recentes, outro metal bastante estudado é o cobre ( $Cu^{2+}$ ).

### 2.2.1 Cobre

Quanto aos metais da primeira série de transição, o cobre é o que apresenta a menor reatividade. Isso está associado a altos valores de entalpia de sublimação, uma vez que os elétrons presentes nos orbitais *d* participam da ligação metálica e a elevada entalpia de ionização decorrente da baixa blindagem dos elétrons do orbital *d* que acarreta a diminuição do raio atômico do metal (LEE, 1999). Esse é o único elemento da primeira série de transição que apresenta número de oxidação 1+, porém este, em solução aquosa, é instável ocorrendo rápido desproporcionamento dando origem a  $Cu^{2+}$  e cobre metálico. Isso pode ser explicado pelos valores de potencial padrão de redução para as espécies envolvidas (HOUSECROFT & SHARPE, 2013).




---

<sup>4</sup> Embora amplamente utilizado, o termo metal pesado não possui uma definição única, variando de acordo com o ramo da ciência que o aborda. (...). A ideia comum de metais pesados a estas diversas áreas é a de serem metais ou metalóides que estão associados com poluição e toxicidade, mas também incluem alguns elementos que são essenciais para os seres vivos em baixas concentrações (ALLOWAY, 1993 apud TAKAMATSU, 1995).

Como pode ser observado pela equação 3, a reação de desproporcionamento do  $\text{Cu}^+$  é bastante favorável, apresentando um potencial padrão de +0,36 V (ATKINS *et al.*, 2008).

Quanto à atividade biológica os íons cobre são bastante importante, podendo ser encontrado “em enzimas do grupo das oxidases, no transporte de oxigênio em certos invertebrados e no sistema fotossintético” (LEE, 1999). O principal papel está associado às reações de transferência de elétrons que ocorrem com  $\text{O}_2$ , podendo ser observado que tanto íons  $\text{Cu}^{2+}$  quanto íons  $\text{Cu}^+$  ligam-se fortemente a ligantes biológicos (ATKINS *et al.*, 2008).

Na área industrial, o cobre metálico é utilizado no setor elétrico devido à sua alta condutividade, e em tubulações de água, uma vez que o mesmo é pouco reativo. Outras aplicações do cobre são na produção de ligas, na qual, historicamente, destaca-se o bronze e também na agricultura, onde sais de cobre são utilizados como pesticidas. Além disso, os sais mistos contendo íons cobre vêm se destacando como supercondutores<sup>5</sup> (LEE, 1999).

Na atualidade, o estudo quanto à atividade desreguladora do sistema endócrino tem ênfase em contaminantes orgânicos, porém muitos são os íons metálicos que apresentam essa característica, dentre eles está o  $\text{Cu}^{2+}$ . Esse apresenta atividade fisiológica neuroendócrina em animais vertebrados, bem como na endocrinologia de peixes. Em mamíferos, estudos de exposição ao  $\text{Cu}^{2+}$  demonstram que o mesmo altera tanto o sistema neurológico quanto o sistema endócrino, bem como alterações bioquímicas e celulares em diversos outros sistemas do corpo (LINDER, 1991 apud HANDY, 2003). O fato desse íon metálico influenciar o sistema endócrino pode estar associado à necessidade do mesmo para o estímulo da prostaglandina<sup>6</sup> pela hipófise durante o período de ovulação (BARNEIA *et al.*, 1988 apud HANDY, 2003).

---

<sup>5</sup> Supercondutor: material que apresenta resistência elétrica zero ou quase zero. Por isso, ele pode transportar uma corrente elétrica sem perder energia e, em princípio, a corrente poderia fluir para sempre (LEE, 1999).

<sup>6</sup> Prostaglandina: são pequenas moléculas lipídicas que regulam numerosos processos no organismo, incluindo função renal, agregação plaquetária, liberação de neurotransmissores e modulação da função imune (HARRIS *et al.*, 2002 apud ABDALLA, 2009).

### 2.2.2 Cádmio

Quimicamente o cádmio é um metal reativo. Para esse metal, o estado de oxidação  $2+$  é o de maior relevância. Observa-se que a estabilidade dos compostos do íon  $\text{Cd}^{2+}$  aumenta do fluoreto (F) para o iodeto (I). Essa tendência é justificada pelo fato de o íon metálico ser um ácido macio. Os números de coordenação de 4 a 6 são geralmente observados, desta forma há uma grande variedade de geometrias envolvendo o íon cádmio, isso devido à energia de estabilização do campo ligante ser nula para o sistema  $d^{10}$  (HOUSECROFT & SHARPE, 2013).

Devido à configuração eletrônica  $d^{10}$  para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  não é possível a ocorrência de transições eletrônicas  $d-d$ . Desta forma, muitos dos compostos desse íon são brancos e quando apresentam coloração geralmente estão associadas à bandas de transferência de carga (LEE, 1999).

Na indústria, a maior parte do cádmio é utilizado na proteção do aço contra a corrosão, sendo empregado também em pilhas de Ni/Cd, como pigmento amarelo em tintas (CdS), na produção de fósforos e em semicondutores na forma de CdSe e CdTe (HOUSECROFT & SHARPE, 2013; LEE, 1999).

A introdução do cádmio no ambiente pode ocorrer, dentre outras maneiras, através da produção industrial de chumbo e cobre, dos resíduos municipais (devida à presença de pilhas e baterias, tinta e outros materiais) e de refinarias de petróleo. A inalação e a ingestão são as formas mais comuns de absorção desse metal pelo organismo. Estima-se que nos Estados Unidos da América a absorção de cádmio pela alimentação seja de aproximadamente  $18,9 \mu\text{g dia}^{-1}$  e que a maior fonte de inalação do mesmo seja através do consumo do tabaco (NCEH, 2005 apud DUARTE, 2008).

Atualmente o íon cádmio tem sido associado (i) à perturbação de processos bioquímicos que são dependentes do íon zinco, (ii) indução de *stress* oxidativo e (iii) a efeitos estrogênicos. Quanto ao sistema reprodutor, o íon cádmio pode provocar a destruição das células espermatogênicas (SLOWIKOWSKA-HILCZER, 2006 apud DUARTE, 2008). Esse ainda pode estar relacionado ao desenvolvimento de câncer de próstata (CARDOSO & CHASIN, 2001 apud GUIMARÃES, 2005), podendo acumular no pâncreas, rins, fígado, tireoide e glândulas salivares, bem como na placenta, testículos, ovários e mamas (DELLA ROSA & GOMES, 1988 apud GUIMARÃES, 2005; ATSDR, 1999).

apud SILVA *et al.*, 2006), o que pode levar à redução no volume de esperma, atrofia testicular e tumores nos testículos (PATNAIK, 2002 apud GUIMARÃES, 2005).

## 2.3 TRATAMENTO DE ÁGUA

O avanço econômico e a busca pela melhoria nos padrões de vida da sociedade promove o desenvolvimento de novos materiais que apresentam aplicação em setores como a agricultura, a indústria, o transporte e a saúde. Contudo, esse desenvolvimento leva à emissão de substâncias, tanto de ocorrência natural quanto manufaturada, como, por exemplo, compostos orgânicos voláteis, sólidos suspensos e metais potencialmente tóxicos no ar, no solo e na água, o que pode levar a uma diminuição da disponibilidade destes devido à sua contaminação. A escassez da água provoca uma série de situações de estresse aos ecossistemas terrestres, sendo vários os casos de disputas entre países que utilizam a mesma fonte de água. A problemática em torno da disponibilidade da mesma, quando em boas condições de consumo, pode levar, em poucos anos, a uma crise similar à enfrentada com relação ao petróleo (ROCHA *et al.*, 2009).

### 2.3.1 Contaminação da água: um breve histórico

Uma vez adquirida a capacidade de produzir alimentos, e não apenas coletá-los, os seres humanos passaram a se juntar em pequenos assentamentos, dando início, desta forma, ao sedentarismo. Para tanto, esses assentamentos foram fixados próximos aos rios e lagos devido à necessidade do emprego da água na agricultura, na higiene e na diluição dos dejetos produzidos. Durante séculos a qualidade da água não foi fator restritivo para seu consumo, sendo, historicamente, considerada pura quando apresentava coloração clara, bom sabor e ausência de odor. Nessa época os locais de captação de água e do lançamento dos dejetos eram desprezados, até que tais assentamentos começaram a aumentar tornando-se centros urbanos e a contaminação das águas passou a se acentuar (CEBALLOS *et al.*, 2009). Rocha e colaboradores (2009) descrevem um problema observado no Egito Antigo devido à poluição das águas do rio Nilo:

Hoje se sabe que o excesso de matéria orgânica aportada nos sedimentos do rio Nilo causou

rápido crescimento de um tipo de alga vermelha. Esse crescimento acelerado elevou o consumo de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica contida no rio (...) e provocou a consequente morte dos peixes (...) (ROCHA *et al.* 2009).

A poluição de rios caudalosos teve princípio com a introdução de sistemas de efluentes domésticos nas cidades, sendo que seu emprego aumentou consideravelmente no Império Romano. A situação foi agravada, no decorrer do século XVIII, isso porque, com o crescimento da população, as ruas encontravam-se acumuladas com lixo e excremento. Uma vez ocorrida a Revolução Industrial, a adoção de medidas que visassem o afastamento dos resíduos tornou-se necessária. Desta forma, novos sistemas de efluentes, tanto sanitários quanto industriais, foram construídos tendo, novamente, por destino os rios (MERTEN & MINELLA, 2002; CEBALLOS *et al.*, 2009; ROCHA *et al.* 2009). Nesse sentido, foi na Inglaterra, sede da Revolução Industrial, que “surgiram as primeiras tentativas de medir e caracterizar a poluição, os primeiros regulamentos visando à proteção dos corpos d’água e os primeiros tratamentos de águas residuais” (BRANCO, 1972 apud ROCHA *et al.* 2009).

### **2.3.2 Tratamento de água contaminada por metais**

A contaminação de águas com metais potencialmente tóxicos é resultado, principalmente, dos efluentes industriais. Uma vez que os diversos organismos apresentam capacidade de bioacumular esses metais, há uma exigência cada vez maior por parte dos órgãos públicos no sentido de promover a diminuição desses contaminantes. Para tanto há uma tendência crescente em se desenvolver uma legislação ambiental cada vez mais rigorosa. Nesse sentido, novas metodologias com relação ao tratamento de águas têm sido desenvolvidas, visando a diminuição do impacto ambiental provocado pelos efluentes contaminados com metais pesados (SAQUETO *et al.*, 2006).

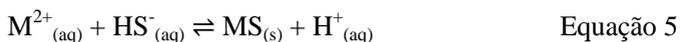
O tipo de tratamento e os processos a serem empregados no tratamento de efluentes são variados, sendo os mesmos dependentes tanto da natureza quanto das características do efluente final. Nesse sentido, as estações de tratamento de esgoto (ETEs) têm sido planejadas com base nos poluentes orgânicos presentes nos efluentes domésticos e

industriais, podendo ocorrer uma expansão na capacidade de tratamento pelas ETEs visando a eliminação de carbono orgânico, de nitrogênio, de fosfato e de íons metálicos potencialmente tóxicos, levando a um aumento da complexidade e do número de processos químicos, físicos e biológicos envolvidos no tratamento do efluente (ROCHA *et al.* 2009).

Essencialmente são três as etapas do tratamento de efluentes. A primeira consiste na remoção de material insolúvel presente no efluente. Esse, ao chegar as ETEs, é conduzido até grandes telas que barram a passagem desses sólidos insolúveis. Durante essa etapa serão removidos, além de areia e outros sólidos grosseiros, óleos, graxas e parte da matéria orgânica em suspensão. Essa, quando não removida no tratamento primário será retirada com a matéria orgânica dissolvida no tratamento secundário, empregando micro-organismos com o intuito de se realizar a oxidação da matéria orgânica (MANAHAN, 2001; ROCHA *et al.* 2009).

O lodo, precipitado formado no tratamento primário e secundário, pode ter como destino final a incineração, o aterro sanitário, a liberação em corpos d'água ou mesmo como fertilizante agrícola, porém, dependendo da disposição final desse lodo, torna-se necessária a realização de uma etapa complementar de tratamento, o tratamento terciário. Isso se faz necessário, pois essa matriz pode apresentar espécies orgânicas e inorgânicas potencialmente tóxicas (ROCHA *et al.* 2009). No tratamento de espécies metálicas, a remoção pode ocorrer empregando técnicas como: (i) a adição de íons como o hidróxido e o sulfeto; (ii) a osmose reversa; (iii) o processo de troca iônica e (iv) o processo de adsorção (CORTÉS, 2005; ROCHA *et al.* 2009).

Dos processos utilizados para o tratamento de água contendo íons metálicos, o mais utilizado é o processo de precipitação empregando a adição dos ânions hidróxido e sulfeto. A adição de leite de cal, uma suspensão aquosa de óxido de cálcio, a uma solução contendo íons metálicos leva à precipitação dos seus respectivos hidróxidos insolúveis, como pode ser observado pela equação química genérica apresentada na equação 4. A adição de óxido de cálcio não é suficiente para remoção de espécies químicas contendo íons mercúrio, cádmio e chumbo, sendo necessária a adição de íons sulfeto (geralmente na forma de íon hidrogenossulfeto) no meio, como pode ser observado na equação 5 (MANAHAN, 2001; CORTÉS, 2005), em que  $M^{2+}$  representa um cátion metálico bivalente.



O uso de sistemas constituídos por membranas no tratamento de água teve início na década de 1960, no processo de dessalinização da água do mar, através do processo de osmose reversa. A osmose reversa consiste na passagem do efluente, contendo os íons metálicos, por uma membrana semipermeável constituída por uma substância orgânica polimérica, como é o caso do acetato de celulose, fazendo uso da aplicação de alta pressão no sistema. Desta forma, a água contaminada, ao passar pelos poros da membrana, deixa retidos os íons metálicos, obtendo-se assim um efluente contendo menor concentração dos mesmos (BENETTI *et al.* 2009, ROCHA *et al.*, 2009).

Outro processo possível na remoção dos íons metálicos contidos no efluente consiste no uso de materiais trocadores de íons. A equação 6 apresenta a equação genérica para o processo de troca iônica, sendo R o grupo aniônico estacionário. Trocadores de íons empregando o íon sódio geralmente são utilizados devido à facilidade da troca do mesmo por íons bivalentes (MANAHAN, 2001; CORTÉS, 2005).



Uma grande quantidade de materiais, sintéticos e naturais, apresentam a propriedade de serem trocadores de íons, dentre estes estão os minerais de silicato de alumínio, ou zeólitas, como é o caso da glauconita,  $K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$  (MANAHAN, 2001).

Dentre os procedimentos mais utilizados no tratamento de efluentes destaca-se o processo de adsorção. O mesmo apresenta flexibilidade em termos de *design* e operação, além de, em muitos casos, resultar em alta qualidade no tratamento de efluentes. A técnica destaca-se ainda por apresentar natureza reversível, ou seja, os adsorventes podem ser regenerados e reutilizados. Nesse sentido, um grande número de materiais são objetos de estudo como potenciais adsorventes na remediação da poluição da água. Algumas das matrizes que se destacam para tal processo são: a sílica, a alumina, as zeólitas, o carvão ativado, entre outros (PAN *et al.*, 2012 apud NETO *et al.*, 2013).

## 2.4 MATERIAIS ADSORVENTES À BASE DE SÍLICA

Na segunda metade do século XX, cientistas de renome internacional como Iler (1979), Bergna (1994), entre outros realizaram contribuições substanciais quanto ao estudo das diversas formas de obtenção de sílica (precipitadas, coloidais, pirogênicas e xerogéis), com o objetivo da obtenção desses produtos com propriedades reprodutíveis de fabricação. Isso porque esses materiais apresentam ampla aplicação como agentes de preenchimentos, lubrificantes e adsorventes. Além disso, estudos também foram realizados com o escopo de caracterizar a superfície de sílica, com o intuito de avaliar o seu comportamento de adsorção e sua reatividade química, o que levou ao desenvolvimento de um grupo de derivados de sílica de superfície funcionalizada que podem apresentar superfícies com características hidrofóbicas até hidrofílicas (UNGER & KUMAR, 2000).

### 2.4.1 A sílica como matriz sólida

A sílica, representada na figura 2, consiste em uma estrutura amorfa onde cada átomo de silício está diretamente ligado a quatro átomos de oxigênio e, cada átomo de oxigênio a dois átomos de silício. Desta forma, cada átomo de silício está no centro de um tetraedro com os átomos de oxigênio ocupando cada um dos vértices do tetraedro (EL SHAFEI, 2000).

**Figura 2.** Representação da estrutura da sílica

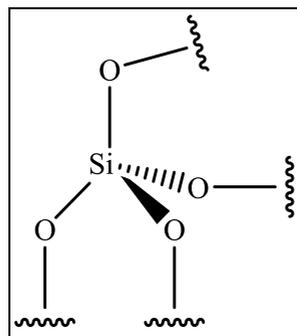


Figura fornecida pelo autor

Na superfície da estrutura de sílica são encontrados, em grandes quantidades, grupos silanóis (Si-OH), como representado na figura 3, que são resultado da condensação incompleta ocorrida durante a polimerização por meio da qual a rede é formada. Outra possibilidade é a dificuldade de os orbitais dos átomos de oxigênio em se sobrepor aos orbitais do átomo de silício para a formação de uma segunda ligação entre os mesmos (EL SHAFEI, 2000).

**Figura 3.** Representação da estrutura da sílica com a presença de grupos silanóis

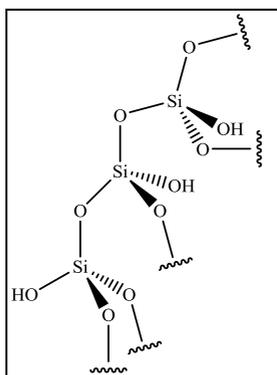


Figura fornecida pelo autor

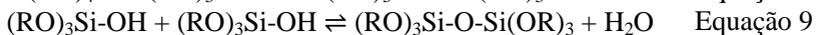
Os grupos silanóis presentes na estrutura da sílica têm por característica serem ácidos de Brønsted-Lowry, sendo esse o fator chave para que a mesma seja sensível ao ataque químico, possibilitando a ocorrência de diversas reações químicas. A sílica é uma das estruturas mais empregadas como matriz precursora na obtenção de novos materiais, apresentando propriedades peculiares como (i) ter baixo custo de obtenção; (ii) ser termicamente estável; (iii) suportar altas pressões e (iii) tendência de não inchar quando imersa em solventes aquosos e não aquosos. Essas características permitem a realização das reações de imobilização de moléculas orgânicas, produzindo materiais para as mais diversas aplicações como: fase estacionária em cromatografia, catalisador e sequestrante de metais tóxicos presentes em água e efluentes (OLIVEIRA, 2008; DIAS FILHO, 2006).

## 2.4.2 Obtenção de materiais adsorventes à base de sílica

Estruturas adsorventes organofuncionalizadas, cuja matriz sólida seja a sílica, têm sido obtidas através da imobilização de grupos orgânicos na superfície de sílica por processo de enxerto. Nesse sentido, uma forma de se obter novos materiais adsorventes é a modificação direta da superfície da sílica gel com os grupos funcionais de interesse. Porém, na atualidade, uma nova classe de materiais de sílica organofuncionalizada é obtida pelo método de síntese sol-gel (MAGOSSO, 2008).

O método de síntese sol-gel, inicialmente desenvolvido por Ebelmen (1846; 1847) e Graham (1864), é um processo que tem por base a obtenção de uma suspensão coloidal formada por sólidos em um líquido. Nesse sentido, em um primeiro momento tem-se que as partículas sólidas formadas possuem interações muito fracas, o que está associada à sua dispersão pela solução, porém, uma vez que essas partículas vão se agrupando, formando estruturas ramificadas e tridimensionais, a suspensão coloidal transforma-se em um gel<sup>7</sup>. O crescimento dessas partículas chega a tal ponto que o gel obtido passa a se comportar como se fosse um material elástico, que após a evaporação do solvente é denominada xerogel (PAVAN *et al.*, 2003).

A obtenção da sílica gel via processo sol-gel envolve duas reações químicas, a hidrólise e a policondensação de um alcóxido de silício, que será a fonte de sílica para a estrutura, na presença de água e um precursor organossilano. As equações químicas genéricas para as reações de hidrólise (equação 7), condensação alcoólica (equação 8) e condensação aquosa (equação 9) são apresentadas abaixo, onde R representa um grupo alquil ( $C_xH_{2x+1}$ ).



Em análise às equações químicas apresentadas anteriormente, observa-se que, em um primeiro momento, através da reação de

---

<sup>7</sup> Gel: é um sistema semi-rígido de um sol líofilo no qual todo o meio de dispersão penetrou nas partículas do sol, ou seja, um sólido disperso em um dado solvente em que este está presente dentro das partículas do sólido (ATKINS & DE PAULA, 2008).

hidrólise há a substituição dos grupos alcóxidos (-OR) por grupos hidroxilas (-OH) para posterior formação do gel. A partir das reações de condensação há a formação de ligações do tipo Si-O-Si, envolvendo a liberação de água ou álcool como subproduto, e consequente formação da rede de sílica gel (BRINKER & SCHERER, 1990 apud MAGOSSO, 2008).

Algumas são as vantagens observadas no uso do método sol-gel, dentre elas destaca-se: (i) a homogeneidade do material obtido; (ii) a maior pureza dos mesmos; (iii) a utilização de baixas temperaturas durante o processo de síntese; (iv) controle da estrutura e do tamanho de partículas dos materiais entre outros (GAURAV *et al.*, 2008).

### 2.4.3 A escolha dos ligantes

Devido à necessidade de se desenvolver metodologias mais eficientes para a remoção de íons metálicos presentes em solução, estudos tem sido conduzidos com relação a estruturas de sílica, tanto de alto ordenamento estrutural, como a SBA-15, quanto não ordenadas, como a sílica gel comercial, com o intuito de melhorar suas características de reatividade por meio de procedimentos químicos de modificação que levam à formação de uma nova superfície de características melhoradas (MAGOSSO *et al.*, 2006; DIAS FILHO *et al.*, 2006; MARONEZE *et al.*, 2011).

Para a modificação química da superfície da sílica, quando se trata do desenvolvimento de estruturas adsorventes de íons metálicos, é dada particular atenção a grupos funcionais que apresentem grupos básicos contendo, por exemplo, átomos de nitrogênio e enxofre. Esse fato está associado a duas possibilidades no processo de adsorção: (i) quando o grupo funcional está ancorado à estrutura de sílica pelo centro básico apresentando uma carga positiva, como é o caso de ligantes como a piridina, a picolina, entre outros, onde a mesma apresenta capacidade de interação, por atração eletrostática, com ânions complexos de íons metálicos (MAGOSSO *et al.*, 2006) ou (ii) quando o grupo funcional está ancorado à estrutura de sílica pelo centro básico sem que apresente uma carga associada à estrutura, como é o caso de ligantes como aminas primárias e secundárias, onde a mesma irá apresentar capacidade de adsorção pela interação ácido-base de Lewis com os íons metálicos (PISSETTI, 2007).

## 2.5 O PROCESSO DE ADSORÇÃO

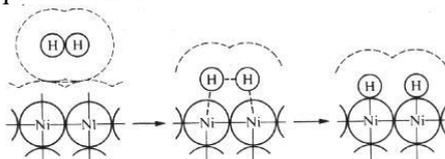
Adsorção é o termo que designa o tipo de interação que ocorre entre uma determinada substância (adsorvato) e a superfície de um sólido (adsorvente), seja essa superfície interna (poros) ou externa (AGUIAR *et al.*, 2002 apud ANDRADE JUNIOR, 2012). Esse processo pode ser classificado quanto ao tipo de interação envolvida na adsorção, nesse sentido pode se ter uma adsorção física (fisiossorção) ou uma adsorção química (quimiossorção) (LEEUW & PARKER, 1999 apud ANDRADE JUNIOR, 2012).

### 2.5.1 Adsorção física vs adsorção química

A adsorção física ocorre por interações de van der Waals ou eletrostáticas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Para esse tipo de processo, o equilíbrio do sistema geralmente ocorre de forma rápida e a reversão do processo (a dessorção) é facilmente realizada (SHAW, 1975).

A segunda forma de interação entre o adsorvato e o adsorvente está associada à formação de ligações químicas, desta forma, o processo é denominado de adsorção química. Este é um processo que pode ter associado uma energia de ativação o que leva a consequências como um processo relativamente lento e pouco reversível. Moléculas quimicamente adsorvidas podem sofrer decomposição sendo este o motivo pelo qual superfícies sólidas podem apresentar atividade catalítica (SHAW, 1975; ATKINS & DE PAULA, 2008). Por exemplo, um processo catalítico, como apresentado na figura 4, inicia-se por uma etapa de adsorção física do adsorvato (no caso a molécula de  $H_2$ ) na superfície do adsorvente (por exemplo, o níquel metálico). A segunda etapa é a adsorção química, que dará origem a ligação H-Ni, que resulta na quebra da ligação H-H (HOUSECROFT & SHARPE, 2013).

**Figura 4.** Representação da quebra de ligação da molécula  $H_2$  numa superfície de níquel metálico



Disponível em <<http://goo.gl/3sgBIJ>>. Acesso em 29/08/2015 16:18

A figura 5 apresenta um esquema da natureza das adsorções física e química a partir de curvas esquemáticas de energia potencial. A curva assinalada por F, diz respeito ao processo de adsorção física, entre a superfície de um sólido (R) e o adsorvato (X). Em um primeiro momento, a curva apresenta uma energia negativa devido à aproximação do adsorvato à superfície do adsorvente que ocorre devido à interação eletrostática ou de van der Waals. A partir do momento em que as nuvens eletrônicas das espécies envolvidas começam a se sobrepor, a curva tem o seu caráter negativo diminuído e o processo passa a ser dificultado (SHAW, 1975).

**Figura 5.** Representação esquemática da natureza das adsorções física e química a partir de curvas de energia potencial

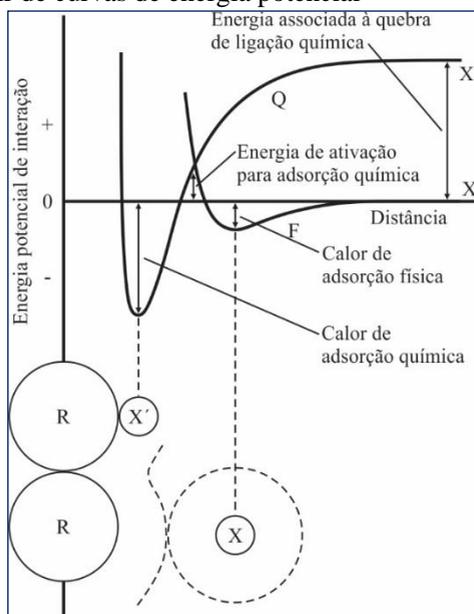


Figura adaptada de SHAW (1975)

Já com relação à curva Q, observa-se, primeiramente, a quebra de ligações do adsorvato e, conforme ocorre a aproximação desse intermediário à superfície, há a presença de um mínimo de energia associado à formação da ligação química. O processo de adsorção física inicial é de grande importância para ocorrência da adsorção química, isso porque se não houvesse o processo físico associado, a energia de

ativação do processo químico seria muito elevada dificultando a ocorrência de tal fenômeno (SHAW, 1975).

### 2.5.2. Isotermas de adsorção

O processo de adsorção sólido/líquido envolve uma fase sólida (o adsorvente) e uma fase líquida onde está contida a espécie a ser adsorvida. Para que o processo de adsorção ocorra e o adsorvato seja atraído pelo sólido, o adsorvente deve apresentar uma alta afinidade pelas espécies a serem adsorvidas. Esse processo ocorre até que o sistema atinja um equilíbrio dinâmico com relação às espécies em solução e àquelas contidas na interface sólido/solução, sendo esse processo caracterizado de equilíbrio de adsorção (LIMOUSIN *et al.*, 2007 apud CARONI, 2009).

A descrição do processo de adsorção pode ser realizada, de forma quantitativa, através de isotermas de adsorção. Essas têm base nos valores de concentração do analito presente em solução depois de se alcançar o estado de equilíbrio e da quantidade de analito adsorvido no material. Na tentativa de se descrever os fenômenos de adsorção sobre uma determinada superfície, vários são os modelos que foram desenvolvidos e que têm sido empregados (ANDRADE JUNIOR, 2012; OLIVEIRA, 2008).

Quando o processo de adsorção estudado é referente a um sistema sólido/líquido, a interpretação dos resultados se dá por equações matemáticas que foram inicialmente desenvolvidas para sistemas sólido/vapor, sendo o termo pressão, das expressões originais, substituídos pelo termo concentração (CARONI, 2007). Nesse sentido, dos modelos que descrevem os processos de adsorção de um gás em uma superfície sólida, o de Freundlich é o mais antigo, porém os modelos de maior aceitação dizem respeito aos modelos desenvolvidos por Langmuir e aquele desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como modelo BET (ARAKAKI, 2000 apud OLIVEIRA, 2008).

Langmuir, ao desenvolver seu modelo para o processo de adsorção, acreditava que as camadas adsorvidas dificilmente teriam espessura maior que uma molécula, estando esse fato associado à rapidez com que as forças intermoleculares se desfazem com o aumento da distância entre as espécies envolvidas. Nesse sentido, o modelo desenvolvido pelo mesmo tem por base as suposições de que: (i) no processo de adsorção só há formação de uma monocamada; (ii) a

adsorção ocorre de forma localizada e (iii) o calor envolvido no processo de adsorção não é dependente da extensão da superfície recoberta, sendo este o ponto mais crítico de seu modelo (SHAW, 1975).

Segundo Shaw (1975) o modelo inicial de adsorção proposto por Freundlich teve uma base puramente empírica. Porém, a equação que descreve o processo de adsorção pode ser obtida teoricamente a partir da consideração de que a magnitude do calor de adsorção varia de forma exponencial com a fração coberta da superfície, sendo, desta forma, a equação de Freundlich resultado da somatória de uma distribuição de equações de Langmuir.

O modelo BET baseia-se na premissa de que as forças operantes na adsorção física são semelhantes àquelas manifestadas no processo de liquefação de um vapor. Nesse sentido, esse modelo é uma ampliação do modelo desenvolvido por Langmuir, onde a adsorção física não estaria mais limitada à formação de uma monocamada, mas sim uma multicamada cobrindo a superfície do adsorvente (SHAW, 1975).

### 2.5.3 Obtenção das isotermas de adsorção para íons metálicos

A quantidade de matéria de íon metálico adsorvido é dependente da carga do ânion complexo formado e da afinidade dos mesmos com a fase sólida. Os seguintes parâmetros são necessários para se descrever, de forma quantitativa, o equilíbrio estabelecido no processo de adsorção: (i) a concentração específica dos centros de adsorção; (ii) a composição estequiométrica dos complexos imobilizados; (iii) as constantes de equilíbrio de adsorção (PISSETTI, 2007).

Inicialmente algumas simplificações são necessárias: (i) todos os centros de adsorção são energeticamente homogêneos; (ii) não há interações laterais; (iii) a dissociação e a autocomplexação do haleto metálico em solução pode ser negligenciada. Desta forma, a reação entre uma entidade de sorção (S) e um centro ativo de sorção (Q) pode ser dada pela equação 10:



onde S é o haleto metálico, QS o complexo fixado na fase sólida e  $\beta$  a constante de equilíbrio para o processo. Se tais proposições são satisfeitas a equação de Langmuir (equação 11) pode ser utilizada para simulação da isoterma de adsorção (PISSETTI, 2007).

$$N_f \equiv [QS] = t_Q \frac{\beta [S]}{1 + \beta [S]} \quad \text{Equação 11}$$

onde  $N_f \equiv [QS]$  refere-se à concentração da espécie adsorvida,  $t_Q$  é a capacidade de adsorção do material com respeito a espécie S e  $[S]$  a concentração em equilíbrio de S na solução. A equação 11 pode, ainda, ser transformada em uma equação linear (equação 12):

$$\frac{1}{D} = \frac{[S]}{N_f} = \frac{1}{\beta t_Q} + \frac{1}{t_Q} [S] = a_0 + a_1 [S] \quad \text{Equação 12}$$

onde D é o coeficiente de distribuição. Se o gráfico de  $\frac{1}{D}$  em função de  $[S]$  é linear, os coeficientes  $a_0$  e  $a_1$  podem ser estimados (ADAMSON, 1990 apud PISSETTI, 2007). Quando o referido método gera resultados duvidosos outros métodos de simulação tornam-se necessários.

Recentemente, o *software* CLINP 2.1 tem sido utilizado para determinação das isotermas de adsorção. Esse utiliza o método de regressão não linear por meio de critério de minimização, sendo possível, dessa forma, determinar o valor teórico da constante de equilíbrio do processo estudado (PISSETTI, 2007; FATTORI *et al.*, 2012; TKACHENKO *et al.*, 2014). A determinação computacional da constante de equilíbrio desconhecida  $\beta$  é realizada pela regressão não linear, aplicando o critério de minimização (equação 13).

$$\chi_{\text{exp}}^2 = \sum_{k=1}^n W_k \Delta_k^2 \quad \text{Equação 13}$$

onde k é o número de pontos experimentais,  $\Delta = N_f^{\text{calc}} - N_f^{\text{exp}}$  e  $W_k$  é o peso estatístico do k-ésima medida, esse é estabelecido como  $W_k = \frac{1}{\sigma_k^2}$ , onde  $\sigma_k$  é o erro randômico da k-ésima medida. Assumindo-se que as medidas têm erro relativo igual a  $\sigma_r$ , pode-se obter:

$$W_k = \frac{1}{N_f^2} \cdot \frac{1}{\sigma_r^2} \quad \text{Equação 14}$$

com  $\sigma_r$  sendo o erro relativo na determinação de  $N_f$ . O *software* CLINP 2.1 é empregado para a realização destes cálculos, sendo a adequação do

modelo testada utilizando o critério  $\chi^2$ . O modelo é considerado adequado quando (MAGOSSO, 2008):

$$\chi_{\text{exp}}^2 < \chi_f^2 \quad \text{Equação 17}$$

#### 2.5.4 O processo de regeneração do adsorvente

Uma vez que o material adsorvente, aplicado no processo de adsorção, alcança sua capacidade de adsorção, ou seja, quando os sítios ativos e a solução com o adsorvato estão em equilíbrio, considera-se que tal material está saturado. Nesse sentido, é comum a realização de algum processo de regeneração (MACHADO, 2013; VACLAVIK, 2010).

Tal processo nada mais é do que realizar a remoção das moléculas de soluto que estão adsorvidas, isto é, promover a dessorção do adsorvato, levando o adsorvente ao seu estado inicial, com seus sítios ativos livres para que o mesmo possa realizar um novo processo de adsorção (MACHADO, 2013).

Vários são os métodos que podem ser utilizados no processo de regeneração, sendo esses divididos em três diferentes grupos: (i) regeneração térmica; (ii) regeneração química e (iii) regeneração biológica (MURANAKA, 2010). Nesse sentido, diversos estudos com relação a estruturas adsorventes tem sido conduzidos, onde para realização do processo de regeneração são empregadas soluções ditas regenerantes que normalmente são constituídas por ácidos ou bases (VACLAVIK, 2010).

Ao decorrer dos anos, algumas formas de regeneração química foram descritas na literatura. Quando o material a ser regenerado apresenta carga associada, duas técnicas são geralmente utilizadas: (i) A simples lavagem com água, proposta para sílica modificada com ligantes como a 4,4'-bipiridina (FATTORI, 2011) e o 1,4-diazobiclico[2.2.2]octano (MARONEZE *et al.*, 2011) ou (ii) o uso de uma solução de ácido clorídrico diluído, proposta para regeneração da sílica modificada com a piridina (IAMAMOTO, 1989). Em uma revisão realizada por Bresolin e colaboradores (2009), estão relatados alguns estudos com ligantes polidentados neutros onde o processo de regeneração é realizado utilizando-se uma solução de íons etilenodiaminotetraacetato (EDTA).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a funcionalização da superfície de sílica gel obtida pelo método sol-gel com diferentes grupos orgânicos que detenham centro básico e estudar as suas propriedades estruturais e adsorventes.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar uma estrutura de sílica gel pelo método sol-gel (xerogel);
- ✓ Realizar a funcionalização da superfície de sílica com os grupos orgânicos 2-(aminometil)piridina e 2-(2-aminoetil)piridina;
- ✓ Caracterizar os materiais obtidos utilizando as técnicas de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  em estado sólido, espectroscopia de infravermelho, análise elementar, análise termogravimétrica;
- ✓ Determinar a área superficial e o volume de poros;
- ✓ Realizar as otimizações de tempo para os adsorventes obtidos na presença dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- ✓ Obter as curvas de adsorção para os adsorventes obtidos na presença dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- ✓ Relacionar a capacidade de adsorção dos materiais obtidos às características dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ .



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES UTILIZADOS

A tabela 1 apresenta as características dos reagentes utilizados neste trabalho.

**Tabela 1.** Características dos reagentes utilizados

Reagente	Procedência	Pureza
(3-cloropropil)trimetoxissilano	Sigma Aldrich	97%
2-(2-aminoetil)piridina	Sigma Aldrich	95%
2-(aminometil)piridina	Sigma Aldrich	99%
Acetileno	White Martins	99,8%
Ácido clorídrico P.A.	Vetec	37%*
Álcool etílico absoluto P.A.	Synth	99,5%
Brometo de potássio	Sigma Aldrich	99%
Cloreto de cádmio (II)	Vetec	99%
Cloreto de cobre (II)	Vetec	99%
Etilenodiaminotetraacetato de sódio	Merck	99%
Tetraetilortossilicato	Acros Organics	98%
Tolueno (Toluol) P.A.	Synth	99,5%

\* Teor dissolvido em água

### 4.2 SÍNTESE DA ESTRUTURA DE SÍLICA (XEROGEL)

A síntese da estrutura de sílica se deu via o processo sol-gel, segundo o procedimento previamente descrito na literatura (MAGOSSO *et al.*, 2006).

A um balão de fundo redondo foram adicionados 27,0 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) juntamente com 50 mL de etanol e 11,0 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A solução formada foi mantida sob agitação à temperatura ambiente. Decorrido o tempo de três horas foram adicionados 35,0 mL de (3-cloropropil)trimetoxissilano (CPTS), mantendo a mistura reacional sob agitação magnética por duas horas. Após esse período cessou-se a agitação e elevou-se a temperatura a 55-60 °C por 85 horas. Ao final desse processo o conteúdo do balão foi transferido para um copo béquer e a temperatura aumentada até que o solvente fosse evaporado e, por consequência, o gel passasse a sólido. Posteriormente, o xerogel foi macerado para se obter um sólido finamente dividido.

### 4.3 OBTENÇÃO DOS ADSORVENTES

Duas foram as estruturas adsorventes sintetizadas para este trabalho, sendo que utilizou-se o xerogel como rede de sílica em todas as estruturas obtidas.

#### 4.3.1 Síntese do n-propil-(2-(2-aminoetil)piridina)silsesquioxano (Si-AEPy)

Para a realização da síntese do Si-AEPy foram adicionados a um balão de fundo redondo 5,0 g de xerogel, 10,0 mL de 2-AEPy e 30 mL de tolueno. O meio reacional foi mantido à temperatura de 85 °C, sob agitação mecânica, por 6 horas. Uma vez transcorrido esse tempo, o solvente foi extraído e, posteriormente, lavado com etanol. Após a lavagem, o material foi seco à temperatura de aproximadamente 90 °C.

#### 4.3.2 Síntese do n-propil-(2-(aminometil)piridina)silsesquioxano (Si-AMPy)

Para a realização da síntese do Si-AMPy foram adicionados a um balão de fundo redondo 5,0 g de xerogel, 9,0 mL de 2-AMPy e 30 mL de tolueno. O meio reacional foi mantido à temperatura de 85 °C, sob agitação mecânica, por 6 horas. Uma vez transcorrido esse tempo, o solvente foi extraído e, posteriormente, lavado com etanol. Após a lavagem, o material foi seco à temperatura de aproximadamente 90 °C.

### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A caracterização morfológica e estrutural dos materiais obtidos foi realizada pelos seguintes métodos:

#### 4.4.1 Espectroscopia de infravermelho (IR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrofotômetro Perkin Elmer. Foram utilizadas pastilhas dos materiais sintetizados em KBr seco. A faixa de leitura foi de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com incremento de 5  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.4.2 Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ (NMR $^{13}\text{C}$ )**

Os espectros de NMR  $^{13}\text{C}$  foram obtidos através de um espectrômetro Bruker AC 300P utilizando a técnica de CP-MAS. Foi aplicada uma sequência de pulso, com tempo de contato de 1 ms, intervalo de pulso de 2 s e tempo de aquisição de 133 ms.

#### **4.4.3 Ressonância magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$ (NMR $^{29}\text{Si}$ )**

Os espectros de NMR  $^{29}\text{Si}$  foram obtidos através de um espectrômetro Bruker AC 300P utilizando a técnica de CP-MAS. Foi aplicada uma sequência de pulso, com tempo de contato de 1 ms, intervalo de pulso de 2 s e tempo de aquisição de 133 ms.

#### **4.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)**

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um aparelho Shimadzu TGA-50, aquecendo-se cada uma das amostras em um intervalo de 20 a 700 °C a uma taxa de aquecimento de 5,0 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de ar. Utilizou-se um cadinho de platina como suporte de amostra.

#### **4.4.5 Análise elementar (CHN)**

A determinação das quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente nos materiais sintetizados foi realizada em um analisador elementar Perkin Elmer modelo 2400 CHN.

#### **4.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pela dispersão das amostras sobre um suporte de alumínio usando uma fita condutora de dupla face recoberta com um filme de ouro com o auxílio de um metalizador. O microscópio eletrônico utilizado foi o JEOL JSM-6060, empregando-se 20 kV, com um aumento variando de 5000 a 20000 vezes.

#### 4.4.7 Determinação da área superficial

Para a determinação da área superficial, o equipamento utilizado foi um Tristar Kripton 3020 Micromeritics. Cerca de 50 mg das amostras foram tratadas a temperatura de 120 °C, sob vácuo durante 8 horas. Após foram obtidas as isotermas de adsorção na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C), sendo a área superficial dos materiais calculada pelo modelo BET.

### 4.5 ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

Nesta seção serão descritos os métodos aplicados na determinação das propriedades dos materiais obtidos.

#### 4.5.1 Otimização do tempo de adsorção dos materiais sintetizados

As otimizações de tempo foram obtidas adicionando-se a um tubo de plástico uma massa aproximada de 0,030 g do material sintetizado, imerso a 25,0 mL de solução contendo aproximadamente  $3,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> do íon metálico de interesse e, posteriormente, conduzido a um agitador rotativo (Marconi – MA160) a 60 rpm. O tempo de adsorção das amostras variou de 15 minutos a 10 dias. Uma vez concluída a etapa de adsorção, os tubos foram conduzidos a uma centrífuga (Quimis), onde os mesmos foram centrifugados por 2 minutos a 2500 rpm, após esse tempo o sobrenadante foi transferido para outro tubo e o sólido conduzido a secagem. O sobrenadante foi analisado utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica (Analyst 100), com atomização em chama empregando ar/acetileno (vazão de ar comprimido de 10 L min<sup>-1</sup> e de acetileno de 3 L min<sup>-1</sup>), como fonte de radiação empregou-se uma lâmpada de cátodo oco (Perkin Elmer) com comprimento de onda de 324,8 nm para o cobre e comprimento de onda de 228,8 nm para o cádmio e fenda espectral de 0,7 nm.

#### 4.5.2 Obtenção da isoterma de adsorção do material Si-AEPy

A isoterma de adsorção foi obtida adicionando-se a um tubo de plástico uma massa aproximada de 0,030 g do material Si-AEPy, imerso a 25,0 mL de solução, cujas concentrações variam de aproximadamente  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> a  $5,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, de Cu<sup>2+</sup> e, posteriormente,

conduzido a um agitador rotativo (Marconi – MA160) a 60 rpm. O tempo de adsorção foi de 4 dias. Uma vez concluída a etapa de adsorção, os tubos foram conduzidos a uma centrífuga (Quimis), onde os mesmos foram centrifugados por 2 minutos a 2500 rpm, após esse tempo o sobrenadante foi transferido para outro tubo e o sólido conduzido a secagem. O sobrenadante foi analisado utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica (Analyst 100), com atomização em chama empregando ar/acetileno (vazão de ar comprimido de  $10 \text{ L min}^{-1}$  e de acetileno de  $3 \text{ L min}^{-1}$ ), como fonte de radiação empregou-se uma lâmpada de cátodo oco (Perkin Elmer) com comprimento de onda de 324,8 nm e fenda espectral de 0,7 nm.

#### 4.5.3 Estudo de regeneração do material Si-AEPy

O estudo de regeneração foi conduzido adicionando-se a um tubo de plástico uma massa aproximada de 0,90 g do Si-AEPy, imerso a 25,0 mL de solução de  $\text{Cu}^{2+}$  de concentração de  $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e, posteriormente, conduzido a um agitador rotativo (Marconi – MA160) a 60 rpm. O tempo de adsorção foi de 4 dias. Uma vez concluída a etapa de adsorção, os tubos foram conduzidos a uma centrífuga (Quimis), onde os mesmos foram centrifugados por 2 minutos a 2500 rpm, após esse tempo o sobrenadante foi transferido para outro tubo. Foram testadas três condições de regeneração: a imersão do sólido em 25,0 mL de: (i) solução de EDTA  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ; (ii) solução de EDTA  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  e (iii) solução de HCl  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  e novamente realizado a agitação por 2 dias. Após esta etapa, os tubos foram conduzidos à centrífuga, onde os mesmos foram centrifugados por 2 minutos a 2500 rpm, após esse tempo o sobrenadante foi descartado e o sólido imerso em 25,0 mL de solução de solução de  $\text{Cu}^{2+}$  de concentração de  $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e, posteriormente, conduzido a agitação por mais 4 dias. Depois de transcorrido esse tempo, o procedimento de lavagem foi realizado e a etapa de adsorção foi repetida. Após a adsorção, os tubos foram conduzidos a centrífuga, onde os mesmos foram centrifugados por 2 minutos a 2500 rpm, após esse tempo o sobrenadante foi transferido para outro tubo e o sólido conduzido a secagem. Os sobrenadantes foram analisados utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica (Analyst 100), com atomização em chama empregando ar/acetileno (vazão de ar comprimido de  $10 \text{ L min}^{-1}$  e de acetileno de  $3 \text{ L min}^{-1}$ ), como fonte de radiação empregou-se uma lâmpada de cátodo oco

(Perkin Elmer) com comprimento de onda de 324,8 nm. e fenda espectral de 0,7 nm

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Neste trabalho foram sintetizadas duas novas estruturas adsorventes à base de sílica empregando o método sol-gel. Na sequência são apresentados os resultados, bem como a discussão quanto às estruturas obtidas.

#### 5.1.1 Síntese e caracterização da estrutura de sílica (xerogel)

Para se obter o xerogel empregou-se, para a formação inicial da rede de sílica, o precursor TEOS, que foi colocado na presença de ácido clorídrico com o intuito de catalisar o processo de hidrólise do precursor. Tal processo pode provocar a quebra de um até quatro dos grupos etoxi presentes na estrutura do TEOS. A estrutura dos quatro possíveis produtos para a hidrólise do TEOS são apresentados na figura 6.

**Figura 6.** Estrutura dos possíveis produtos da hidrólise do TEOS. Pode ser observado a perda de (i) um grupo etoxi, (ii) dois grupos etoxi, (iii) três grupos etoxi e (iv) quatro grupos etoxi

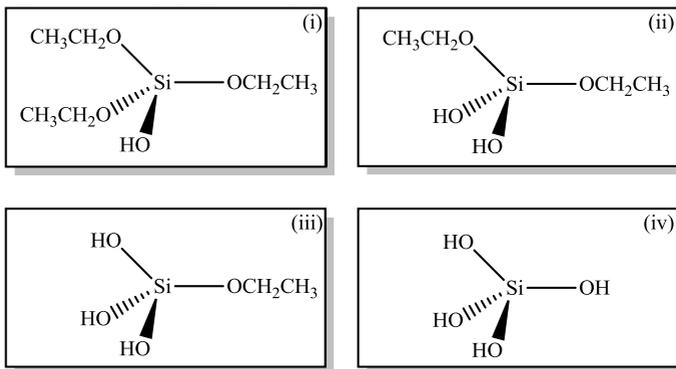


Figura fornecida pelo autor

Uma vez que o precursor é hidrolisado, inicia-se o processo de condensação levando à formação de ligações Si-O-Si, dando início à formação da rede de sílica. Como se tem por intuito realizar a organofuncionalização dessa estrutura, adicionou-se no meio reacional o

CPTS, que uma vez hidrolisado também passa pelo processo de condensação permitindo, desta forma, que grupos 3-cloropropil fiquem pendentos na estrutura do xerogel. A figura 7 apresenta o esquema para o processo acima descrito.

**Figura 7.** Esquema referente à obtenção do xerogel a partir dos reagentes TEOS e CPTS em meio ácido

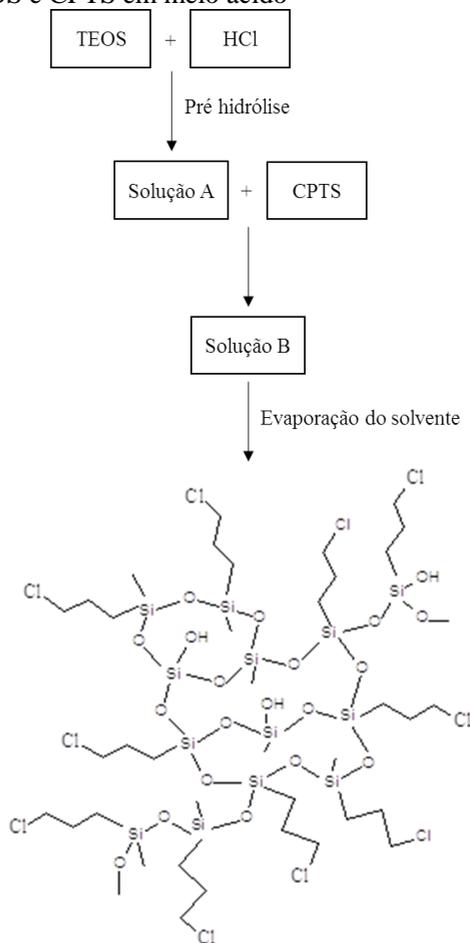
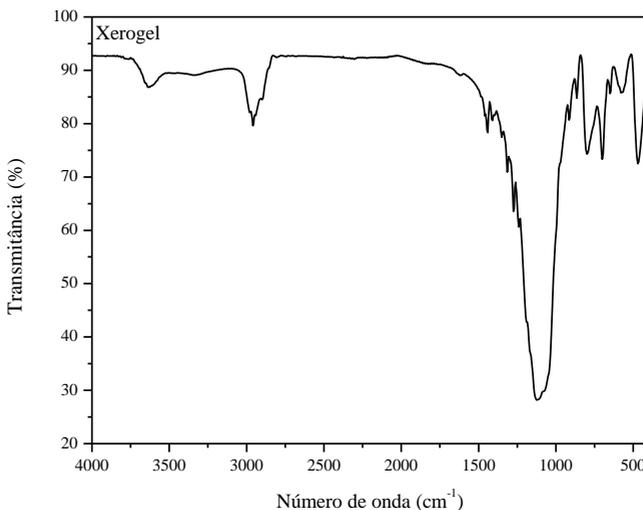


Figura fornecida pelo autor

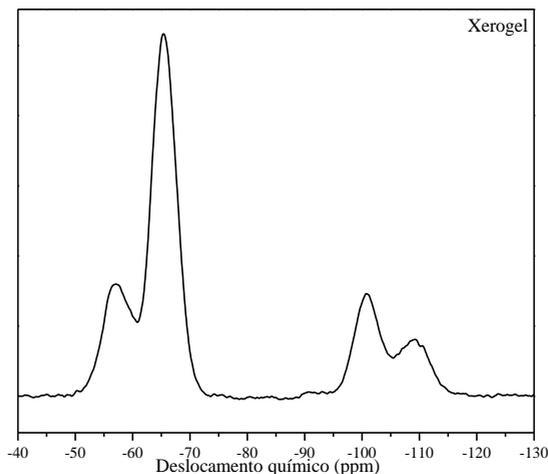
A presença de grupos 3-cloropropil no material é de fundamental importância, uma vez que esses serão os responsáveis por possibilitar a funcionalização do xerogel.

Uma vez obtido o xerogel, algumas técnicas de caracterização foram realizadas para se determinar as características estruturais desse material. A partir da espectroscopia no infravermelho puderam ser obtidas algumas informações gerais para a identificação desse tipo de material. A banda observada em  $470\text{ cm}^{-1}$ , presente no espectro apresentado na figura 8, está associada à deformação do ângulo formado pelo grupo siloxano (Si-O-Si) e aquela observada em  $1100\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação Si-O. A banda em  $912\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação Si-O dos grupos silanóis. A banda observada em  $2555\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento de ligação C-H. Já a banda observada em  $3636\text{ cm}^{-1}$  diz respeito ao estiramento de ligações O-H dos grupos silanóis e de possíveis moléculas de água presentes no material no momento da análise (KAWANO *et al.*, 1994; BERTOLLUZA, 1982).

**Figura 8.** Espectro de infravermelho obtido para o xerogel



Pela técnica de NMR de  $^{29}\text{Si}$ , apresentado na figura 9, pode ser determinado o ambiente em que os diversos átomos de Si se encontram.

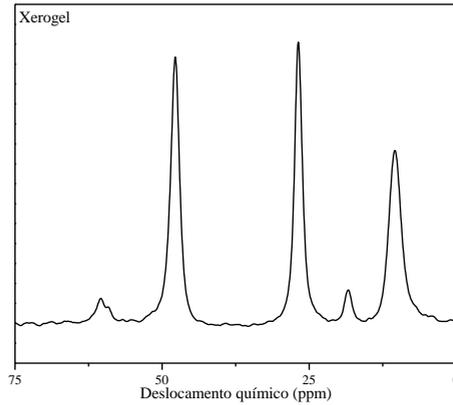
**Figura 9.** Espectro de NMR de  $^{29}\text{Si}$  para o xerogel

No espectro obtido para o material sintetizado, podem ser observados dois grupos de bandas bastante distintos, sendo o primeiro referente aos átomos de silício ligados diretamente aos grupos orgânicos e siloxano, identificados como T, e o segundo referente aos átomos de silício ligados aos grupos silanol e siloxano, identificados como Q. A tabela 2 apresenta a atribuição das quatro bandas observadas na análise, sendo R o grupo 3-cloropropil e R' o grupo etil.

**Tabela 2.** Atribuição das bandas observadas no espectro de NMR de  $^{29}\text{Si}$  para o xerogel

Atribuições	Deslocamento químico
$\text{T}^2 \rightarrow \text{R}-\text{Si}(\text{OR}')(\text{SiO}\equiv)_2$	-57 ppm
$\text{T}^3 \rightarrow \text{R}-\text{Si}(\text{SiO}\equiv)_3$	-65 ppm
$\text{Q}^3 \rightarrow (\equiv\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$	-101 ppm
$\text{Q}^4 \rightarrow (\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$	-110 ppm

O espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  obtido para o xerogel está apresentado na figura 10.

**Figura 10.** Espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  para o xerogel

Foram observadas cinco bandas bem definidas cujas atribuições estão apresentadas na tabela 3.

**Tabela 3.** Atribuição das bandas observadas no espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  para o xerogel

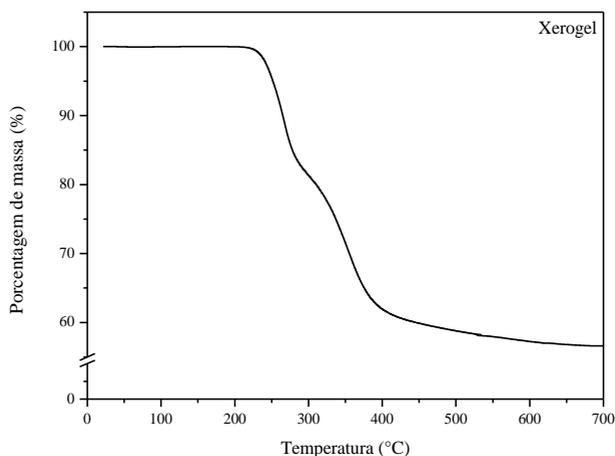
Atribuições	Deslocamento químico	Estrutura
$\text{C}_1 \rightarrow \text{CH}_2$	10 ppm	
$\text{C}_2 \rightarrow \text{CH}_2$	27 ppm	
$\text{C}_3 \rightarrow \text{CH}_2$	48 ppm	
$\text{C}_4 \rightarrow \text{CH}_3$	18 ppm	
$\text{C}_5 \rightarrow \text{CH}_2$	60 ppm	

As bandas identificadas como  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  e  $\text{C}_3$  dizem respeito aos carbonos do grupo 3-cloropropil ligados diretamente ao átomo de silício (MAGOSSO, 2008), o que está de acordo com a banda de atribuição  $\text{T}^3$  observada no espectro de NMR de  $^{29}\text{Si}$ . De forma similar, as bandas identificadas como  $\text{C}_4$  e  $\text{C}_5$  são referentes ao grupo etoxi ligado ao grupamento Si-O, o que está de acordo com a banda de atribuição  $\text{T}^2$

também presente no espectro de NMR de  $^{29}\text{Si}$ , sendo esse grupo proveniente do precursor TEOS que não sofreu hidrólise completa. Tal proposição está de acordo com o espectro do precursor TEOS (figura 38, anexo A).

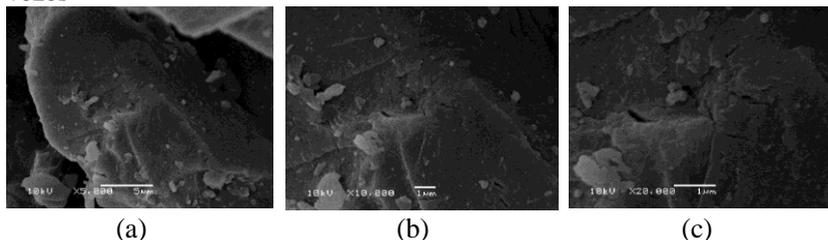
Quanto à estabilidade térmica do xerogel, podem ser observados, através do TGA (figura 11), dois estágios bem definidos de perda de massa. No primeiro estágio, que ocorre na faixa de 220 – 286 °C houve a diminuição de aproximadamente 17% da amostra devido à perda do grupo etil presente no precursor TEOS que não foi completamente hidrolisado e ao processo de dehidroxilação do xerogel. Já no segundo estágio, na faixa em torno de 286 – 428 °C, houve a perda de aproximadamente 23% da massa da amostra, referente à perda do grupo 3-cloropropil.

**Figura 11.** Análise termogravimétrica para o xerogel



Pelo SEM, apresentado na figura 12, na magnitude utilizada, pode ser observado que o material apresenta uma superfície lisa e homogênea. A análise de área superficial para o xerogel apresentou valores abaixo de  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o que é indicativo da ausência de poros na estrutura do mesmo.

**Figura 12.** Imagens obtidas por SEM para o xerogel (a) aumento de 5.000 vezes; (b) aumento de 10.000 vezes e (c) aumento de 20.000 vezes



A baixa porosidade do material pode ser justificada com base no catalisador empregado na síntese do xerogel, o emprego de ácido como catalisador proporciona um ataque preferencial ao oxigênio do alcóxido, que está presente em maior quantidade nas extremidades do material, desta forma, ao final do processo de síntese se observará uma matriz compacta com baixo volume de poros (BENVENUTTI *et al.*, 2009).

### 5.1.2 Síntese e caracterização dos materiais Si-AEPy e Si-AMPy

Dois novas estruturas foram obtidas a partir da modificação química do xerogel, a primeira com o composto 2-AEPy e a segunda com o composto 2-AMPy. Estes foram escolhidos por serem ligantes bidentados, que ao se ligar ao íon metálico de interesse origina um anel quelato de cinco e seis membros, respectivamente, o que leva a uma maior estabilidade do composto formado (HUHEEY, 1993).

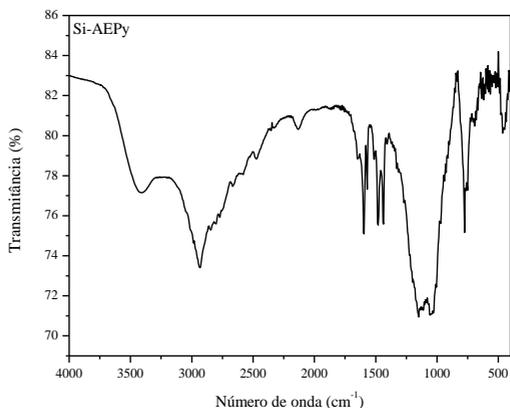
Para obtenção dos materiais Si-AMPy e Si-AEPy, colocou-se, respectivamente, o 2-AMPy e o 2-AEPy juntamente com o xerogel na presença de tolueno como solvente. O grupo a ser trocado pelo ligante orgânico de interesse é o cloro presente na cadeia do 3-cloropropil. Dessa forma, o mecanismo de reação envolvido é o de substituição nucleofílica.

#### 5.1.2.1 Caracterização do material Si-AEPy

Em análise ao espectro de infravermelho do Si-AEPy, apresentado na figura 13, observam-se duas bandas associadas ao precursor do material sintetizado, a primeira em  $1134\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao

estiramento de ligação Si-O do siloxano, e a segunda em  $496\text{ cm}^{-1}$ , decorrente da deformação angular do Si-O-Si desse mesmo grupo.

**Figura 13.** Espectro de infravermelho obtido para o material Si-AEPy



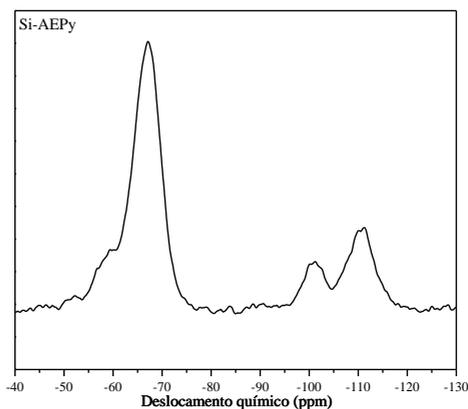
As bandas presentes em  $1598\text{ cm}^{-1}$ ,  $1569\text{ cm}^{-1}$ ,  $1482\text{ cm}^{-1}$  e  $1437\text{ cm}^{-1}$  são devido ao estiramento da ligação C=C do sistema aromático. A banda observada em  $2937\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação C-H. Com relação ao grupo 2-etilamina, ligada à piridina, era esperado o aparecimento de uma banda em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento de ligação C-N, porém, de forma similar ao observado para o material Si-AMPy, como a banda atribuída ao estiramento de ligação Si-O aparece próximo a este valor, a visualização da referida banda fica comprometida. Além dessa, era esperada uma banda devido ao estiramento de ligação N-H em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , porém tal banda não foi evidenciada, pois há uma banda referente ao estiramento da ligação O-H do silanol que aparece bastante alargada devido à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos -OH, -NH e possíveis moléculas de água adsorvidas (MAGOSSO, 2008).

Pelo NMR de  $^{29}\text{Si}$  (figura 14), foram observadas as bandas já atribuídas à estrutura do xerogel.

O silício presente em  $\text{R-Si(OR')}_2(\text{SiO}\equiv)_2$  apresentando um deslocamento químico de  $-59\text{ ppm}$  e aquele presente em  $\text{R-Si(SiO}\equiv)_3$  (onde R é o grupo n-propil-(2-(2-aminoetil)piridina)) apresentando um deslocamento químico de  $-69\text{ ppm}$ . As referidas bandas aparecem no espectro sobrepostas, uma vez que a mudança do grupo R ligante pode

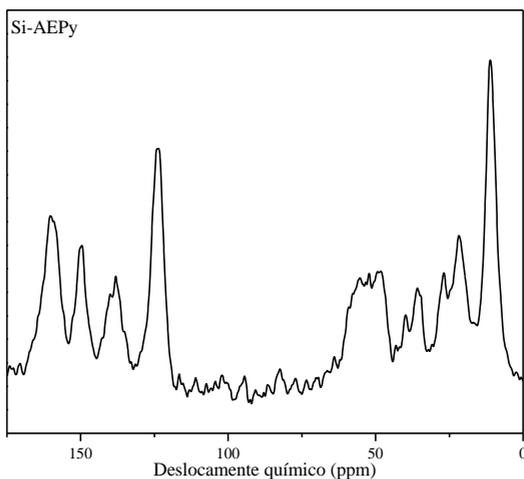
alterar o ambiente químico dos referidos átomos de silício provocando uma aproximação nos valores de deslocamento químico das mesmas. Em contrapartida, as bandas referentes ao silício nos ambientes  $(\equiv\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$ , -101 ppm, e  $(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$ , -110 ppm, não sofrem alteração por não apresentarem o grupo R associado.

**Figura 14.** Espectro de NMR de  $^{29}\text{Si}$  para o material Si-AEPy

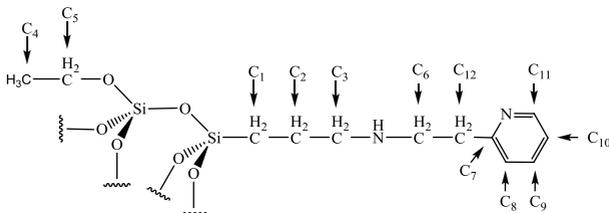


O espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$ , apresentado na figura 15, evidencia as bandas já observadas para a estrutura do xerogel. Da mesma forma que nas análises previamente discutidas, além de apresentarem ainda as bandas devido ao 2-(2-aminoetil)piridina, sugerindo a ocorrência da incorporação da mesma à estrutura de sílica.

As atribuições das referidas bandas estão apresentadas na tabela 4. Tais atribuições foram realizadas com base nos dados obtidos para o xerogel e nas informações fornecidas pelo banco de dados *Spectral Database for Organic Compounds* (SDBS) para o ligante 2-AEPy (figura 39, anexo A).

**Figura 15.** Espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  para o material Si-AEPy**Tabela 4.** Atribuição das bandas observadas no espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  para o Si-AEPy

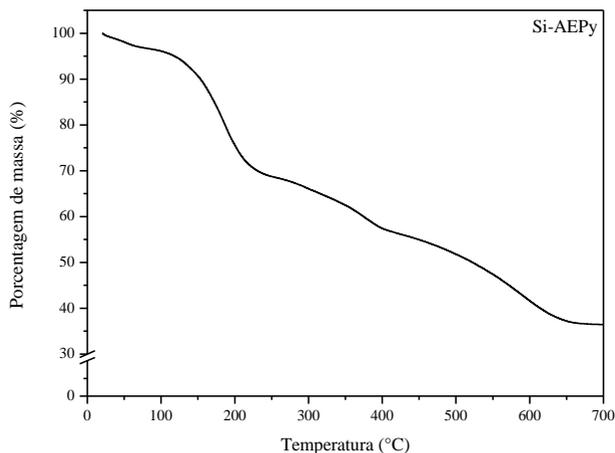
Atribuições	Deslocamento químico	Atribuições	Deslocamento químico
$\text{C}_1 \rightarrow \text{CH}_2$	11 ppm	$\text{C}_7 \rightarrow \text{CH}_2$	160 ppm
$\text{C}_2 \rightarrow \text{CH}_2$	27 ppm	$\text{C}_8 \rightarrow \text{C}$	138 ppm
$\text{C}_3 \rightarrow \text{CH}_2$	48 ppm	$\text{C}_9 \rightarrow \text{CH}$	140 ppm
$\text{C}_4 \rightarrow \text{CH}_3$	22 ppm	$\text{C}_{10} \rightarrow \text{CH}$	124 ppm
$\text{C}_5 \rightarrow \text{CH}_2$	59 ppm	$\text{C}_{11} \rightarrow \text{CH}$	150 ppm
$\text{C}_6 \rightarrow \text{CH}_2$	41 ppm	$\text{C}_{12} \rightarrow \text{CH}$	35 ppm



A estabilidade térmica do material, obtido através do TGA (figura 16), indica a existência de solvente na estrutura do Si-AEPy que está associado à perda de 3% da massa na de 21 – 70 °C. Observa-se ainda, a na faixa 106 – 231, a perda de aproximadamente 27% da massa da amostra, que pode estar associada à saída do grupo 2-picolil, que neste caso é parte do ligante 2-(2-aminoetil)piridina. Tal proposição tem por base que, no material sintetizado há cerca de 30% em massa do grupo 2-picolil por grama de material (os cálculos estão apresentados no apêndice A). Desta forma, permaneceria na estrutura o grupo metilamina que é o restante do ligante 2-AEPy.

Da mesma forma que o xerogel, propõe-se que na faixa de 231 – 395 °C há perda de aproximadamente 12% da massa da amostra, referente à saída do grupo etil do precursor TEOS que não foi completamente hidrolisado e ao processo de dehidroxilação da rede de sílica. Observa-se também a perda do n-propil(aminometil), que é a parte restante do ligante orgânico, que compõem aproximadamente 21% da massa da amostra em uma faixa de temperatura de 395 – 650 °C.

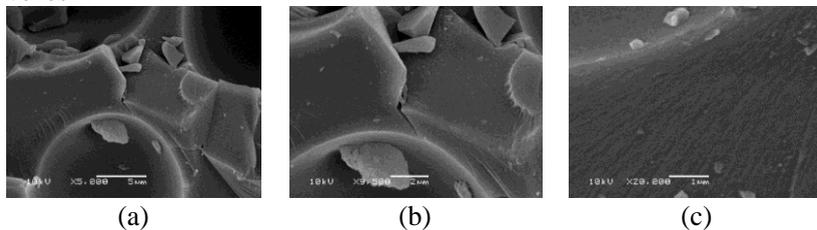
**Figura 16.** Análise termogravimétrica para o Si-AEPy



O CHN para o material Si-AEPy indica a presença de 31,5 mmol g<sup>-1</sup> de carbono, 64,8 mmol g<sup>-1</sup> de hidrogênio e 6,42 mmol g<sup>-1</sup> de nitrogênio, isso indica que há incorporado 3,21 mmol do ligante por grama do material.

Pela microscopia eletrônica de varredura (figura 17), na magnitude utilizada, para o Si-AEPy pode ser observado que o material apresenta uma superfície homogênea.

**Figura 17.** Imagens obtidas por SEM para o Si-AEPy (a) aumento de 5.000 vezes; (b) aumento de 10.000 vezes e (c) aumento de 20.000 vezes



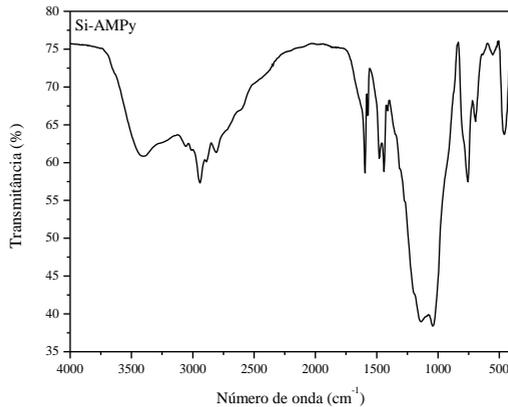
Da mesma forma que o xerogel, a análise de área superficial para o Si-AEPy apresentou valores abaixo de  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o que é indicativo da ausência de poros na estrutura do mesmo.

### 5.1.2.2 Caracterização do material Si-AMPy

Em análise ao espectro de infravermelho do Si-AMPy, apresentado na figura 18, observam-se duas bandas associadas ao precursor do material sintetizado, uma banda em  $1130 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento de ligação Si-O do grupo siloxano, e outra banda em  $451 \text{ cm}^{-1}$  decorrente da deformação angular do Si-O-Si desse mesmo grupo.

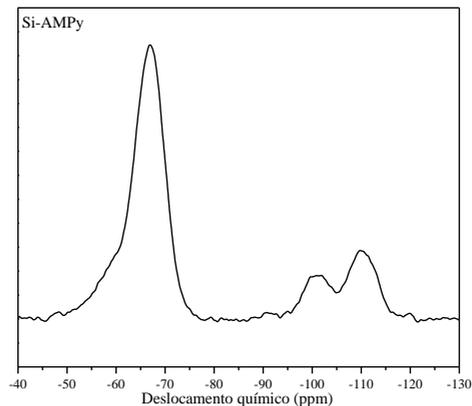
As bandas presentes em  $1595 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1573 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1480 \text{ cm}^{-1}$  e  $1438 \text{ cm}^{-1}$  são devido ao estiramento da ligação C=C do sistema aromático. A banda observada em  $2945 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação C-H. Com relação ao grupo metilamina, ligada à piridina, era esperado o aparecimento de uma banda em torno de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento de ligação C-N, porém, como a banda atribuída ao estiramento de ligação Si-O aparece próximo a este valor, a visualização da referida banda fica comprometida. Além dessa, era esperada uma banda devido ao estiramento de ligação N-H em torno de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , porem tal banda não foi evidenciada, pois há uma banda referente ao estiramento da ligação O-H do silanol que aparece bastante alargada devido à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos -OH, -NH e possíveis moléculas de água adsorvidas (MAGOSSO, 2008).

**Figura 18.** Espectro de infravermelho obtido para o material Si-AMPy



Pelo espectro de NMR de  $^{29}\text{Si}$  (figura 19), foram observadas as bandas já atribuídas à estrutura do xerogel.

**Figura 19.** Espectro de NMR de  $^{29}\text{Si}$  para o material Si-AMPy

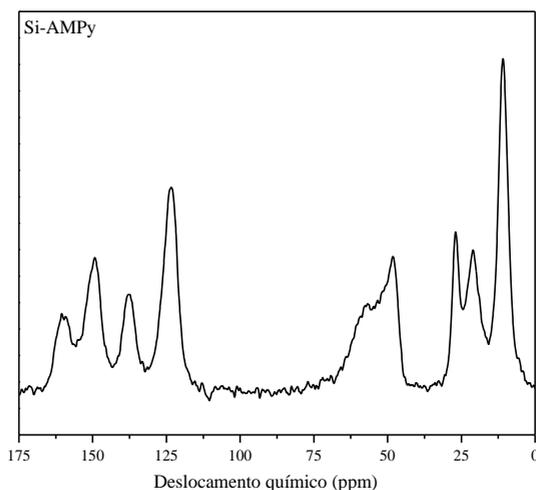


O silício presente em  $\text{R-Si(OR')(\text{SiO}\equiv)_2}$  apresentando um deslocamento químico de -57 ppm e aquele presente em  $\text{R-Si(\text{SiO}\equiv)_3}$  (onde R é o grupo n-propil-(2-(aminometil)piridina)) apresentando um deslocamento químico de -67 ppm. As referidas bandas aparecem no

espectro sobrepostas, uma vez que a mudança do grupo R ligante pode alterar o ambiente químico dos referidos átomos de silício provocando uma aproximação nos valores de deslocamento químico das mesmas. Em contrapartida, as bandas referentes ao silício nos ambientes  $(\equiv\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$ , -101 ppm e  $(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$ , -110 ppm, não sofrem alteração por não apresentarem o grupo R associado.

O espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$ , apresentado na figura 20, evidencia as bandas já observadas para a estrutura do xerogel, da mesma forma que nas análises previamente discutidas, além de apresentarem ainda as bandas devido ao grupo 2-(aminometil)piridina, sugerindo a ocorrência da incorporação da mesma na estrutura de sílica.

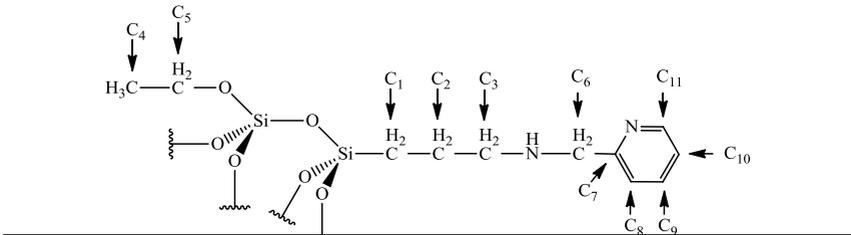
**Figura 20.** Espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  do material Si-AMPy



As atribuições das referidas bandas são apresentadas na tabela 5. Tais atribuições foram realizadas com base nos dados obtidos para o xerogel e nas informações fornecidas pelo banco de dados SDBS para o ligante 2-AMPy (figura 40, anexo A).

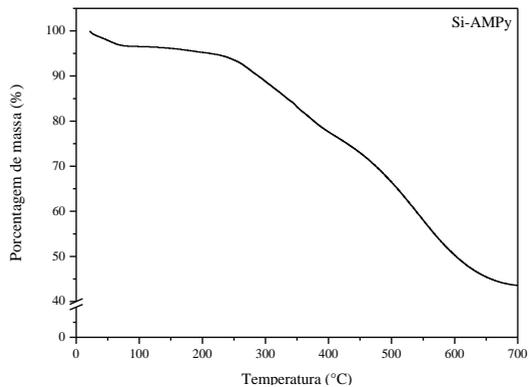
**Tabela 5.** Atribuição das bandas observadas no espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  para o Si-AMPy

Atribuições	Deslocamento químico	Atribuições	Deslocamento químico
$\text{C}_1 \rightarrow \text{CH}_2$	11 ppm	$\text{C}_7 \rightarrow \text{C}$	160 ppm
$\text{C}_2 \rightarrow \text{CH}_2$	28 ppm	$\text{C}_8 \rightarrow \text{CH}$	138 ppm
$\text{C}_3 \rightarrow \text{CH}_2$	48 ppm	$\text{C}_9 \rightarrow \text{CH}$	149 ppm
$\text{C}_4 \rightarrow \text{CH}_3$	20 ppm	$\text{C}_{10} \rightarrow \text{CH}$	123 ppm
$\text{C}_5 \rightarrow \text{CH}_2$	59 ppm	$\text{C}_{11} \rightarrow \text{CH}$	159 ppm
$\text{C}_6 \rightarrow \text{CH}_2$	56 ppm		



O TGA para o material Si-AMPy está apresentado na figura 21.

**Figura 21.** Análise termogravimétrica para o Si-AMPy



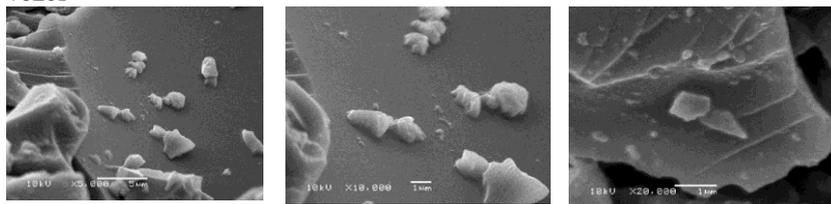
O mesmo indica a existência de solvente na estrutura do material que está associada à perda de aproximadamente 3% da massa na faixa de 21 – 70 °C.

De forma semelhante à observada para o xerogel, a perda de 18% da massa observada na faixa de 210 – 400 °C deve ser referente à perda do grupo etil do precursor TEOS que não foi completamente hidrolisado e ao processo de dehidroxilação da rede de sílica. A perda do grupo n-propil-(2-(aminometil)piridina) está associado à faixa aproximadamente 400 – 655 °C com a diminuição de aproximadamente 33% da massa da amostra.

O CHN para o material Si-AMPy indica a presença de 26,6 mmol g<sup>-1</sup> de carbono, 55,0 mmol g<sup>-1</sup> de hidrogênio e 5,30 mmol g<sup>-1</sup> de nitrogênio, isso indica que há incorporado 2,65 mmol do ligante por grama do material.

Pela microscopia eletrônica de varredura (figura 22), na magnitude utilizada, para o Si-AMPy pode ser observado que o material apresenta uma superfície homogênea, com a presença de pequenas cavidades ao longo do material.

**Figura 22.** Imagens obtidas por SEM para o Si-AMPy (a) aumento de 5.000 vezes; (b) aumento de 10.000 vezes e (c) aumento de 20.000 vezes



(a)

(b)

(c)

Da mesma forma que o xerogel, a análise de área superficial para o Si-AMPy apresentou valores abaixo de 1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, o que é indicativo da ausência de poros na estrutura do mesmo.

## 5.2 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

Com o intuito de determinar o tempo para alcançar o estado de equilíbrio do processo de adsorção dos materiais sintetizados, apresentam-se nas próximas subseções os resultados das otimizações do

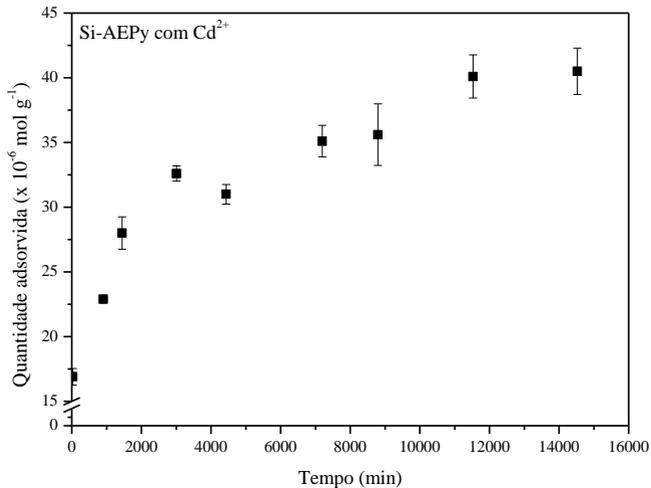
tempo para ambos os materiais sintetizados na presença tanto do íon  $\text{Cu}^{2+}$  quanto do íon  $\text{Cd}^{2+}$ .

### 5.2.1 Otimização do tempo de adsorção do Si-AEPy

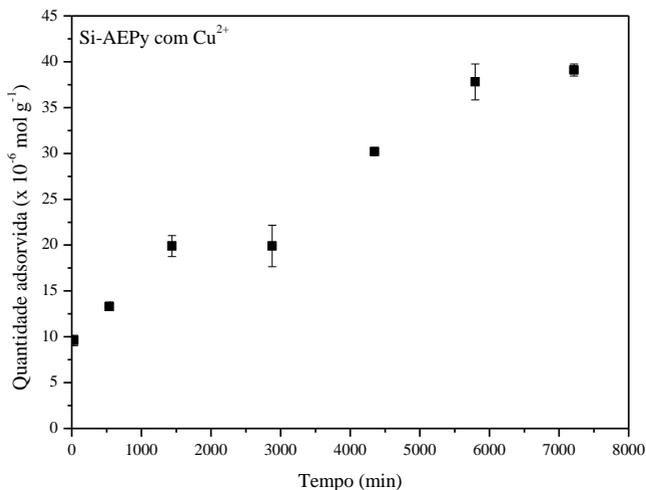
Os primeiros estudos realizados para o material Si-AEPy dizem respeito às otimizações do tempo de adsorção para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  (figura 23) e  $\text{Cu}^{2+}$  (figura 24).

Os valores de capacidade de adsorção obtidos para a otimizações de tempo do  $\text{Cd}^{2+}$  são apresentados na tabela 6 e do  $\text{Cu}^{2+}$  na tabela 7, ambos presentes no apêndice B.

**Figura 23.** Otimização do tempo para o processo de adsorção do material Si-AEPy empregando  $\text{Cd}^{2+}$  como adsorvato a temperatura de 23 °C



**Figura 24.** Otimização do tempo para o processo de adsorção do material Si-AEPy empregando  $\text{Cu}^{2+}$  como adsorvato a temperatura de 23 °C



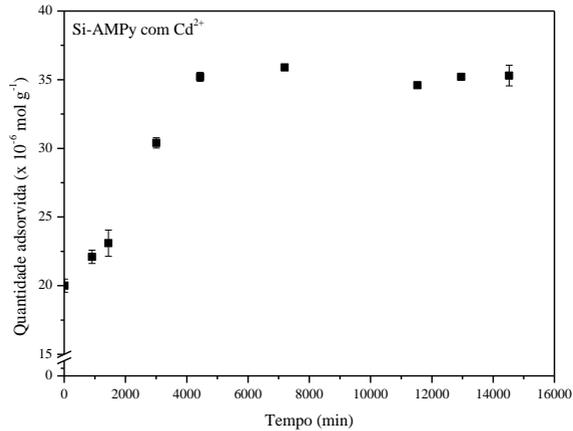
Em análise aos dados obtidos para as otimizações do tempo de adsorção, observa-se que o processo de adsorção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  pelo Si-AEPy chega ao equilíbrio em um tempo de aproximadamente 12.000 minutos (8 dias). Em contrapartida, o tempo para que se alcance o equilíbrio do processo de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , pelo mesmo material, é de aproximadamente 6.000 minutos (4 dias).

A tendência observada nos tempos de adsorção pode ser explicada pela labilidade do  $\text{Cd}^{2+}$  e do  $\text{Cu}^{2+}$  (figura 41, anexo B). A labilidade do íon  $\text{Cu}^{2+}$  está próximo a  $10^{-9}$  segundos, enquanto que para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  este valor está próximo a  $10^{-8}$  segundos. Desta forma, espera-se que o tempo de contato do material com o  $\text{Cu}^{2+}$  seja inferior ao do  $\text{Cd}^{2+}$ , como observado nas isotermas obtidas.

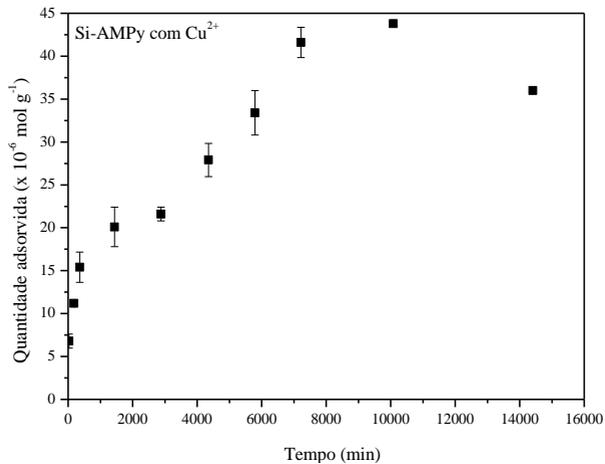
### 5.2.2 Otimização do tempo de adsorção do Si-AMPy

Os primeiros estudos realizados para o material Si-AMPy dizem respeito às otimizações do tempo de adsorção para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  (figura 25) e  $\text{Cu}^{2+}$  (figura 26).

**Figura 25.** Otimização do tempo para o processo de adsorção do material Si-AMPy empregando  $\text{Cd}^{2+}$  como adsorvato a temperatura de  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Figura 26.** Otimização do tempo para o processo de adsorção do material Si-AMPy empregando  $\text{Cu}^{2+}$  como adsorvato a temperatura de  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$

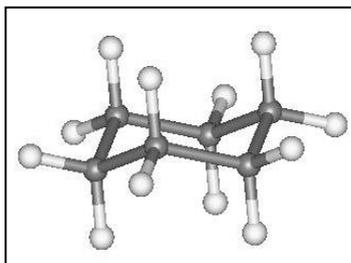


Os valores de capacidade de adsorção obtidos para a otimização do tempo de adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  são apresentados na tabela 8 e do  $\text{Cu}^{2+}$  na tabela 9, ambos presentes no apêndice B.

Em análise aos dados obtidos para as otimizações do tempo de adsorção, observa-se que o processo de adsorção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  pelo Si-AMPy chega ao equilíbrio em um tempo de aproximadamente 4.500 minutos (3 dias). Em contrapartida, o tempo para que se alcance o equilíbrio do processo de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  pelo mesmo material é de aproximadamente 7.000 minutos (5 dias).

Diferentemente do observado para o material Si-AEPy, o tempo para que se alcance o equilíbrio de adsorção do Si-AMPy observado para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  é inferior ao tempo observado para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , apesar de a labilidade do  $\text{Cu}^{2+}$  ser superior a labilidade do  $\text{Cd}^{2+}$ . A mudança do número de membros do anel quelato interfere no tempo de adsorção, isso por que íons de maior raio iônico têm preferência em formar anéis quelatos de cinco membros, enquanto que os íons de menor raio iônico preferem a formação de anéis quelatos de seis membros. Tal preferência pode ser justificada com base no ciclo-hexano em conformação cadeira (figura 27).

**Figura 27.** Representação da estrutura do ciclo-hexano, em conformação cadeira.



Disponível em <<http://goo.gl/8r8UKk>>. Acesso em 29/08/2015 18:13

O ciclo-hexano em conformação cadeira apresenta a menor energia de tensão possível para um cicloalcano, apresentando os ângulos de ligação C-C-C no valor ideal de  $109,5^\circ$ . Ao se analisar o anel quelato de seis membros envolvendo dois nitrogênios e um íon metálico, em substituição a três átomos de carbono (figura 28), a condição de mais baixa energia de deformação também será mantida, desde que o íon metálico apresente tamanho e ângulos de ligação próximos ao átomo de

carbono, devido à distância entre os centros de nitrogênio na estrutura formada e ao pequeno comprimento de ligação metal-nitrogênio necessário para satisfazer tal estrutura (MARTELL & HANCOCK, 1996).

**Figura 28.** Representação plana da estrutura do ciclo-hexano e da aproximação feita entre a estrutura do ciclo-hexano para um anel quelato de seis membros

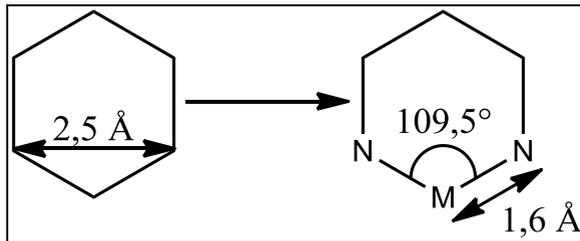


Figura adaptada de MARTELL & HANCOCK, 1996

O anel quelato de cinco membros pode ser analisado também com base no ciclo-hexano, ao se eliminar um átomo de carbono e trocar os dois átomos de carbonos adjacentes por átomos de nitrogênio, com os dois pares eletrônicos mantidos em um plano (figura 29). A preferência por íons de maior raio iônico tem por base a maior distância entre os dois centros de complexação e a necessidade de uma maior ligação química entre metal-ligante, implicando em um ângulo de ligação L-M-L em torno de  $70^\circ$  (MARTELL & HANCOCK, 1996).

**Figura 29.** Representação plana da estrutura do ciclo-hexano e da aproximação feita entre a estrutura do ciclo-hexano para um anel quelato de cinco membros

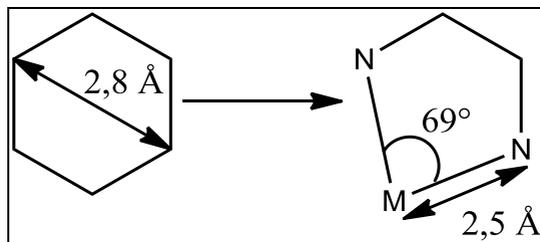
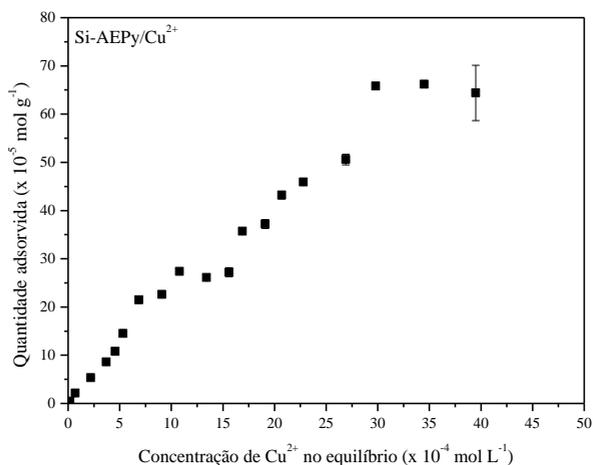


Figura adaptada de MARTELL & HANCOCK, 1996

### 5.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO Si-AEPy EMPREGANDO $\text{Cu}^{2+}$ COMO ADSORVATO

A figura 30 refere-se ao processo de adsorção do material Si-AEPy para a remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa. Os valores de capacidade de adsorção obtidos experimentalmente são apresentados na tabela 10 (apêndice B).

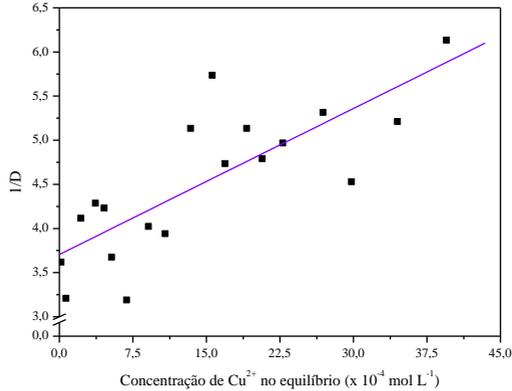
**Figura 30.** Isoterma de adsorção obtida experimentalmente para o processo de adsorção do material Si-AEPy empregando o íon  $\text{Cu}^{2+}$  como adsorvato a temperatura de 23 °C



A figura 31 apresenta o resultado obtido pelo ajuste dos dados experimentais utilizando o modelo ideal de adsorção, ou seja, a forma linearizada da equação de Langmuir, apresentada na equação 12.

Com base nesse modelo obteve-se o valor de capacidade de adsorção ( $t_0$ ) de  $1,81 \pm 0,000341 \text{ mmol g}^{-1}$ , o logaritmo da constante de equilíbrio ( $\log \beta$ ) é de  $2,1728 \pm 0,449$  e o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) 0,7902, que descrevem o equilíbrio de quimissorção.

**Figura 31.** Ajuste da isoterma de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela equação de Langmuir linearizada

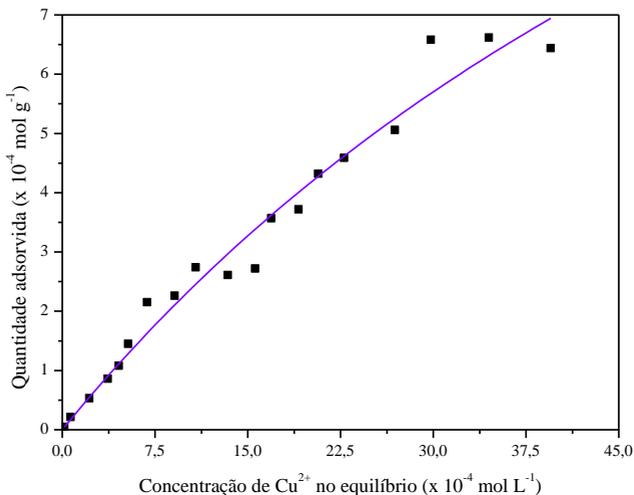


Outros modelos foram utilizados com o intuito de se obter valores mais confiáveis dos referidos parâmetros. Isso porque o desvio da linearidade, evidenciado pelo coeficiente de correlação, indica que o modelo descrito pela equação de Langmuir linearizada não é o mais apropriado para a descrição do equilíbrio de quimissorção, o que pode levar a aproximações grosseiras dos valores de  $t_Q$  e de  $\log \beta$ .

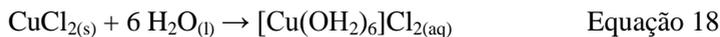
Esse erro observado na utilização da forma linearizada da equação de Langmuir pode estar associado ao fato de se utilizar a correlação  $\frac{C_e}{q_e}$  vs  $C_e$ . Isso porque a concentração de soluto em solução é muito maior do que a capacidade de troca do material sintetizado, ou seja, quando  $C_e \rightarrow \infty$ , a quantidade de material adsorvido é igual à capacidade de adsorção do material, levando, inevitavelmente, a forma linearizada da equação de Langmuir a algum grau de linearidade. O que induzirá à conclusão de que o modelo se “ajusta” aos dados experimentais.

A figura 32 mostra o resultado obtido pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir. Por esse modelo obteve-se um valor de  $t_Q$  de  $2,22 \pm 0,59 \text{ mmol g}^{-1}$ , o  $\log \beta$  é de  $2,0625 \pm 0,7906$  e o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) 0,97229. Levando em consideração o coeficiente de correlação, o resultado obtido pela equação de Langmuir descreve de forma mais apropriada o equilíbrio de quimissorção do  $\text{Cu}^{2+}$  sobre o material do que a equação linearizada de Langmuir.

**Figura 32.** Ajuste da isoterma de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pela equação de Langmuir



Os dados experimentais também foram tratados utilizando o método de regressão não linear por meio de critério de minimização, utilizando o *software* CLINP 2.1. Para tanto é necessário considerar o complexo de  $\text{Cu}^{2+}$  formado em solução aquosa, apresentado na equação 18.



Desta forma, o processo de adsorção pode ser representado pelo esquema da figura 33. Na estrutura não está representada a esfera de coordenação completa do íon  $\text{Cu}^{2+}$ . As outras quatro ligações podem ser constituídas tanto pelo ligantes cloro quanto pelo ligante aquo.

**Figura 33.** Representação do processo de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  sobre o material Si-AEPy

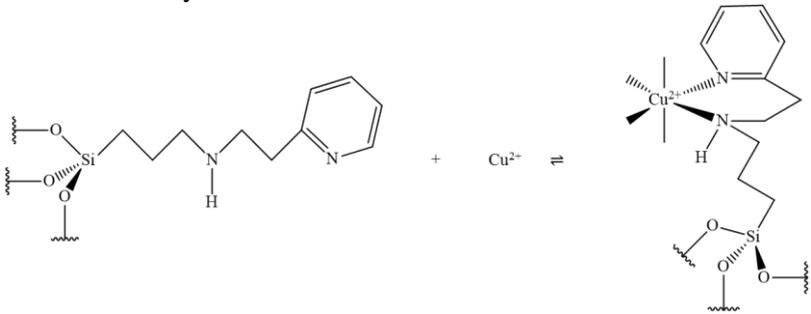
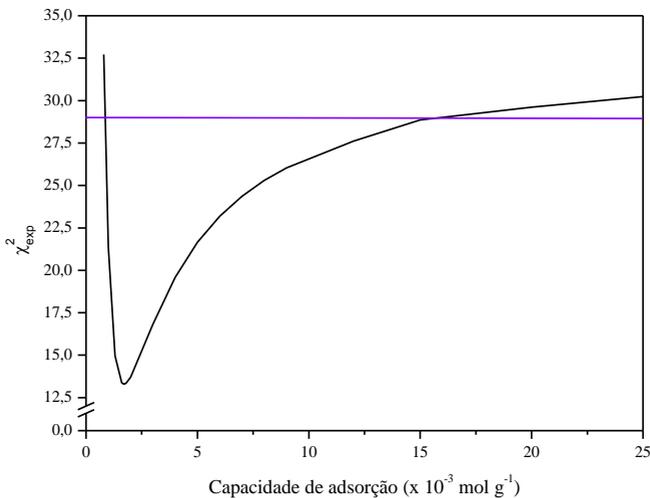


Figura fornecida pelo autor

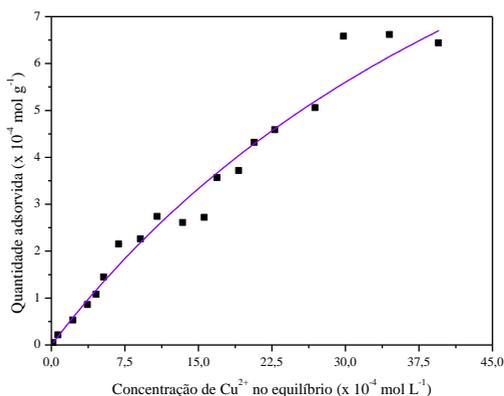
A figura 34 apresenta o resultado para o estudo do melhor valor de  $t_Q$  para o processo em questão. Os possíveis valores de  $t_Q$  para o modelo estudado são os valores contidos na curva que está abaixo de  $\chi^2_{\text{exp}}$  que, neste caso, tem valor de 28,86. Porém, a melhor estimativa de  $t_Q$  ( $1,70 \text{ mmol g}^{-1}$ ) é o valor observado para o menor valor de  $\chi^2_{\text{exp}}$ . Para esse valor de  $t_Q$  o  $\log \beta$  é de  $2,21 \pm 0,0135$ .

**Figura 34.** Resultado para o estudo do melhor valor de  $t_Q$  para o processo de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  pelo Si-AEPy



A figura 35 mostra o resultado obtido pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo de regressão não linear por meio de critério de minimização, utilizando o *software* CLINP 2.1.

**Figura 35.** Ajuste da isoterma de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pelo modelo de regressão não linear por meio de critério de minimização, utilizando o *software* CLINP 2.1



#### 5.4 TESTE DE REGERAÇÃO DO MATERIAL Si-AEPy

Para se determinar a possibilidade de reuso do material sintetizado, avaliou-se a possibilidade dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvidos no Si-AEPy serem dessorvidos.

O teste de regeneração do Si-AEPy foi realizado utilizando uma solução aquosa de HCl como solução regenerante. Isso se deve ao fato de que o  $\text{H}^+$ , quando na presença de uma amina, tem capacidade de protonar a mesma, dando origem a um cátion.

Porém, o meio ácido não se mostrou eficaz uma vez que, após a lavagem com a solução ácida, a capacidade de adsorção do material reduziu em cerca de quatro vezes. Uma das possíveis explicações para esse resultado é que o  $\text{H}^+$  não tenha apresentado capacidade de protonar a amina, uma vez que o par de elétrons isolado do nitrogênio encontra-se ligado ao íon metálico com estabilidade alta o suficiente para o próton não conseguir deslocar o íon metálico.

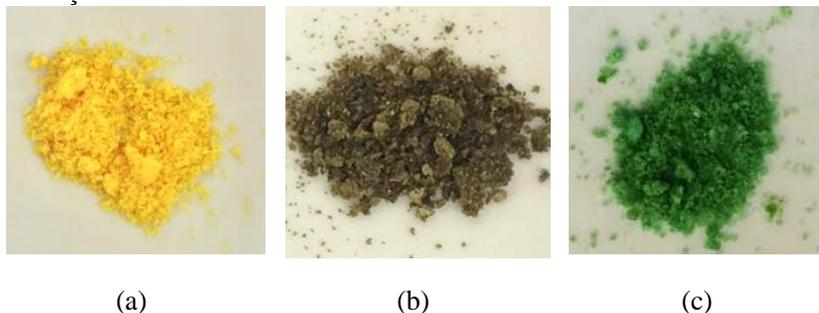
As outras soluções regenerantes foram EDTA em diferentes concentrações. O uso dessas soluções foi realizado, pois o EDTA é um

ligante polidentado que possibilita a formação de cinco anéis quelatos. Esse fato leva a formação de um composto mais estável quando o íon metálico está ligado ao EDTA do que quando ligado ao material em estudo, que forma apenas um anel quelato.

Diferentemente do observado com a solução ácida, após a lavagem do material, observou-se um aumento na capacidade de adsorção de aproximadamente quatorze vezes para a solução de EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e de dezessete vezes para a solução de EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Tal fato pode estar associado a possíveis interações entre o Si-AEPy e o EDTA, que acaba por manter o último na estrutura do sólido. Tal proposta é feita porque, após a lavagem com EDTA, o sólido volta à cor amarela inicial, porém ao colocar o sólido em contato com a solução de  $\text{Cu}^{2+}$ , o mesmo adquire uma coloração verde, que inicialmente não era observada. A figura 36 apresenta as colorações observadas em cada uma das etapas descritas.

**Figura 36.** Fotografia do material Si-AEPy. (a) Antes do processo de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Depois do processo de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e (c) Depois da lavagem com solução aquosa de EDTA com posterior adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$



Desta forma, para estudos futuros, o método empregado na lavagem das estruturas deve ser revisto.



## 6 CONCLUSÃO

Dois novos materiais adsorventes foram preparados a partir da reação entre uma rede de sílica (xerogel) e os ligantes 2-(aminometil)piridina e 2-(2-aminoetil)piridina. Os materiais sintetizados foram caracterizados empregando técnicas como espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e de  $^{29}\text{Si}$  que indicam sucesso de ambas as sínteses.

As otimizações do tempo de adsorção para ambos os materiais com os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  foram obtidas, porém os tempos não foram muito adequados para processos rotineiros de trabalho, pois os mesmos ficaram na faixa de 4 a 8 dias. A isoterma de adsorção do material Si-AEPy com o íon  $\text{Cu}^{2+}$  também foi obtida, sendo o valor obtido para capacidade de adsorção do material, pelo método do critério de minimização, é considerado alto.

Testes de regeneração foram realizados, sendo que o meio ácido não apresentou o resultado desejado. Quanto ao uso do EDTA, o estudo deve ser retomado no sentido de promover a retirada completa do mesmo da estrutura do sólido utilizado.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, G. K. **Papel da prostaglandina E2 e sua relação com o óxido nítrico nas lesões cardíacas durante as fases aguda e crônica da infecção experimental com a cepa Y do *Trypanosoma cruzi*.** Uberaba: UFTM, 2009. Disponível em: <<http://goo.gl/K283W5>> Acesso em: 22 de junho de 2014, 22:38.

ANDRADE JUNIOR, M. A. S. **Síntese e caracterização de um novo adsorvente a base de sílica-epóxi-quitosana para remoção de Hg(II) em meio aquoso.** São Cristóvão: UFSE, 2012. Disponível em: <<http://goo.gl/3e4pKA>> Acesso em: 06 de junho de 2014, 07:26.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**, Tradução: SILVA, E. C. *et al.*, v. 2, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

ATKINS, P.; SHRIVER, D. F. **Química inorgânica**. Tradução: Faria, R. B.; Santos, C. M. P. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

ATIA, A. A.; DONIA, A. M.; AL-AMRANI, W. A. Adsorption/desorption behavior of acid orange II on magnetic silica modified with amine groups. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 55-62, 2009.

BENETTI, A. D.; DE LUCA, S. J.; CYBIS, L. F. **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**, DE PÁDUA, V. L. (Coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2009.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, p. 1926-1933, 2009.

BERGERON, C. M.; HOPKINS, W. A.; BODINOF, C. M.; BUDISCHAK, S. A.; WADA, H.; UNRINE, J. M. Counterbalancing effects of maternal mercury exposure during different stages of early ontogeny in American toads. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4746-4752, 2011.

BERGNA, H. E. The Colloid Chemistry of Silica in **Advances in Chemistry Series**. Washington D. C.: American Chemical Society, 1994.

BERTOLLUZA, A.; FAGNANO, G.; MORELLI, M. A.; GOTTARDI, V.; GUGLIELMI, M. Raman and infrared spectra on sílica gel evolving toqward glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, p. 117-128, 1982.

BILA, D. M. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 $\beta$ -estradiol pelo processo de ozonização**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2005. Disponível em: <<http://goo.gl/7qPHc2>> Acesso em: 22 de junho de 2014, 22:28.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BRESOLIN, I. T.; MIRANDA, E. A.; BUENO, S. M. A. Cromatografia de afinidade por íons imobilizados (IMAC) de biomoléculas: aspectos fundamentais e aplicações tecnológicas. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1288-1296, 2009.

CANEVARI, T. I.; ARGUELLO, J.; FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y. Cobalt phthalocyanane prepared *in situ* on a sol-gel derived SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> mixed oxide: application in electrocatalytic oxidation of oxalic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 209, p. 61-67, 2007.

CARONI, A. L. P. F. **Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana**. Natal: UFRN, 2009. Disponível em: <<http://goo.gl/Xgt2PK>> Acesso em: 22 de junho de 2014, 22:20

CARVALHO, W. A.; VIGNADO, C.; FONTANA, J. Ni(II) removal from aqueous effluents by silylated clays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 1240-1247, 2008.

CEBALLOS, B. S. O.; DANIEL, L. A.; BASTOS, R. K. X. In: **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes**

**orgânicos no tratamento de água para consumo humano**, PÁDUA, V. L. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

CHANG, C. C.; HOU, S. S. Intercalation of poly(methylmethacrylate) into tyramine-modified layered silicates through hydrogen-bonding interaction, **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1337-1345, 2008.

CHEN, L.; LIANG, J.; LIN, H.; WENG, W.; WAN, H.; VÉDRINE, J. C. MCM41 and silica supported MoVTe mixed oxide catalysts for direct oxidation of propane to acrolein. **Applied Catalysis A: General**, v. 293, p. 49-55, 2005.

CHIKER, F.; NOGIER, J. P.; LAUNAY, F.; BONARDET, J. L. Optimisation of gas phase deposition of titanium on mesoporous silica SBA15: active site counting and catalytic activity in cyclohexeno epoxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 259, p. 153-162, 2004.

CORTÉS, O. E. J. **Avaliação técnica da utilização de H<sub>2</sub>S no tratamento de efluentes líquidos ácidos contendo metais pesados**. Salvador: UFBA, 2005. Disponível em: <<http://goo.gl/vIT9CL>> Acesso em: 22 de junho de 2014, 20:23.

DEPLEDGE, M. H.; BILLINGHURST, Z. Ecological significance of endocrine disruption in marine invertebrate. **Marine Pollution Bulletin**. v. 39, p. 32-38, 1999.

DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R.; ROSA, A. H. An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solutions. **Eletrochimical Acta**, v. 52, p. 965-972, 2006.

DUARTE, P. A. F. **Novos poluentes. Principais impactes de compostos desreguladores endócrinos na saúde pública**. Lisboa: UNL, 2008. Disponível em: <<http://goo.gl/3ZgQiE>> Acesso em: 22 de junho de 2014, 20:22.

EL SHAFEI, G. M. S. In: **Adsorption on silica surfaces**, PAPIRER, E. New York: Marcel Dekker, 2000.

ELBEMEN, M. Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. **Annales de Chemie et de Physique**, v. 16 p. 129-166, 1846. Disponível em: <<http://goo.gl/Yq4oa>> Acesso em: 16 de abril de 2015, 09:27.

ELBEMEN, M. Sur l'hyalite artificielle et l'hydrophane. **Compte Rendu des Séances de L'Académie des Sciences**, v. 25 p. 854-856, 1847. Disponível em: <<http://goo.gl/6VRPlp>> Acesso em: 16 de abril de 2015, 09:41.

FATTORI, N. **Síntese, caracterização e aplicação de novos adsorventes obtidos a partir da modificação de sílicas modificadas**. Campinas: UNICAMP, 2011. Disponível em: <<http://goo.gl/yZUh5G>> Acesso em: 09 de maio de 2015, 10:30.

FATTORI, N.; MARONEZE, C. M.; MAGOSSO, H. A.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Hight-controlled grafting of mono and decationic 4,4'-bipyridine derivatives on SBA-15 for potential application as adsorbent of CuCl<sub>2</sub> from ethanol solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 384, p. 137-142, 2012.

FERREIRA, A. B. H. **Minidicionário: o minidicionário da língua portuguesa**, 7ª ed., Curitiba: Editora Positivo, 2008.

FIAMONCINI, R. L.; FIAMONCINI, R. E. O stress e a fadiga muscular: fatores que afetam a qualidade de vida dos indivíduos. **EFDEPORTES** (Revista digital), n. 66, 2003. Disponível em: <<http://goo.gl/t0ou4k>> Acesso em: 25 de janeiro de 2014, 18:48 h.

FILHO, R. W. R.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

FROMME, H.; KÜCHLER, T.; OTTO, T.; PILZ, K.; MÜLLE, J.; WENZEL, A. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. **Water Research**, v. 36, p. 1429-1438, 2002.

GAURAV, A. K.; MALIK, A. K.; TEWARY, D. K.; SINGH, B. A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel

methods and their applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 610, p. 1-14, 2008.

GHAEDI, M.; NIKMAN, K.; SHOKROLLAHI, A.; NIKNAM, E.; KAJABI, H. R.; SOYLAK, M. Flame atomic adsorption spectrometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction using modified sodium dodecyl sulfate coated on alumina. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 121-127, 2008.

GRAHAM, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. **Journal of the Chemical Society**, v. 17 p. 318-327, 1864. Disponível em: <<http://goo.gl/eg6o0Q>> Acesso em: 16 de abril de 2015, 09:46.

GUILLETTE, L. J. Jr.; PECKFORD, D. B.; CRAIN, D. A.; ROONEY, A. A.; PERCIVAL, H. F. Reduction in penis size and plasma testosterone concentration in juvenili alligators living in a contaminated environment. **General and Comparative Endocrinology**, v. 101, p. 32-42, 1996.

GUIMARÃES, J. R. P. F. In: Y, C.; TRAVERS, P.; WALPORT, M.; SHLOMCHIK, M. J. **Imunobiologia**. O sistema imunológico na saúde e na doença. 6ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2007.

GURGEL, L. V.; JÚNIOR, O. K.; GIL, R. P. F.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemical modified with succinic anhydride. **Bioresource Technology**, v. 99, O. 3011-3083, 2008.

HANDY, R. D. Chronic effects of copper exposure versus endocrine toxicity: two sides of the some toxicological process? **Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology**, v. 135, p. 25-38, 2003.

HANET, N.; LANCON, A.; DELMAS, D.; JANNIN, B.; CHAGNON, M. C.; CHERKAOUI-MALKI, M.; LATRUFFE, N.; ARTUR, Y.; HEYDEL, J. M. Effects of endocorines disruptors on genes associated with 17 $\beta$ -estradiol metabolism and excretion. **Steroids**, v. 73, p. 1242-1251, 2008.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Química inorgânica**. Tradução: SILVA, E. C.; AFONSO, J. C.; BARCIA, O. E. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry Principles of structure and reactivity**. 4ª ed. New York: Haper Collins College Publishers, 1993.

HUNTCHINS, S. R.; WARD, C. H. A predictive laboratory study of trace organic contamination of groundwater: Preliminary results. **Journal of Hydrology**, v. 67, p. 223-233, 1984.

IAMAMOTO, M. S. **Adsorção de ânions complexos sobre a superfície de sílica quimicamente modificada com o íon piridínio**. Campinas: UNICAMP, 1989. Disponível em: <<http://goo.gl/1I2jVW>> Acesso em: 09 de maio de 2015, 11:33.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica**. New York: Wiley Interscience, 1979.

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

KAWANO, Y.; DENOFRE, S.; GUSHIKEM, Y. Raman and infrared spectra of sílica gel and niobium(V) oxide grafted on silica gel surface and their dependence on pretreatment temperatures. **Vibrational Spectroscopy**, v. 7, p. 293-302, 1994.

KLOAS, W.; LUTZ, I.; EINSPANIER, Amphibians as a model to study endocrine disruption: II. Estrogenic activity of environmental chemicals in vitro and in vivo. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 59-68, 1999.

KUMAR, A. R.; TELI, M. D. Electrokinetic studies of modified cellulose fibres. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, p. 462-468, 2007.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**, Tradução TOMA, H. R.; ARAKI, K; ROCHA, R. C. 5ª ed. São Paulo: Blucher, 1999.

MACHADO, L. M. **O Estudo da regeneração com NaOH em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.** Rio de Janeiro: UFRJ, 2013. Disponível em: <<http://goo.gl/yUBrxu>> Acesso em: 17 de junho de 2014, 19:55.

MAGOSSO, H. A. **Preparação e propriedades de novos polímeros ânion-trocadores cloreto de n-propil(metilpiridínio)silsesquioxano.** Campinas: UNICAMP, 2008. Disponível em: <<http://goo.gl/Ffklc3>> Acesso em: 09 de maio de 2015, 11:44.

MAGOSSO, H. A.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V.; PANTELEIMONOV, A. V. Synthesis, characterization and adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium)silsequioxane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, p. 18-24, 2006.

MANAHAN, S. E., **Fundamentals of environmental chemistry.** Florida: CRC Press LLC, 2001.

MARONEZE C. M.; MAGOSSO, H. A.; PANTELEIMONOV, A. V.; KHOLIN, Y. V. Surface functionalization of SBA-15 and a nonordered mesoporous silica with a 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane derivative: study of  $\text{CuCl}_2$  adsorption from ethanol solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 248-256, 2011.

MARTELL, A. E.; HANCOCK, R. D. **Metal Complexes in Aqueous Solutions.** New York: Springer, 1996.

MERTEM, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v. 3, n. 4, p. 33-38, 2002.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol.** São Paulo: USP, 2010. Disponível em: <<http://goo.gl/Hwb1Z8>> Acesso em: 17 de junho de 2014, 20:04.

NETO, R. R. M. SANTOS, F. K. G. LEITE, R. H. L. NOBREGA, G. A. S. RIOS, R. B. Remoção de nitrato de água utilizando bagaço de caju

quimicamente modificado. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 8, n. 4, p. 8-16, 2013.

O'CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, C.; O'DWYER, T. F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6709-6724, 2008.

OHTA, K. MORIKAWA, H.; SANDO, M. Ion chromatographic separation of common mono- and divalent cations on silica gel modified with zirconium using tartaric-15-crown-5 as eluent. **Analytical Chimica Acta**, v. 439, p. 255-263, 2001.

OLIVEIRA, V. V. **Novos adsorventes derivados de sílica gel modificada com aminas e glutaraldeído**, João Pessoa: UFPB, 2008. Disponível em: <<http://goo.gl/WGfBHy>> Acesso em 01 de junho de 2014, 16:46.

OLIVEIRA, O. A.; SILVA, A. O. **Diversidade química do ambiente**. Natal: EDUFRN, 2006.

PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Adsorption of  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{CdCl}_2$  on aniline/silica hybrid material obtained by sol-gel method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 226, p. 95-100, 2003;

PISSETTI, F. L. **Preparação de redes modificadas de poli(dimetilsiloxano) com íon piridínio ou etilenodiamino: estudo da adsorção de íons metálicos em meio etanólico**. Campinas: UNICAMP, 2007. Disponível em: <<http://goo.gl/ff093F>> Acesso em: 09 de maio de 2015, 17:52.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**, 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SAFE, S. Endocrine disruptors and human health: is there a problem. **Toxicology**, v. 205, p. 3-10, 2004.

SANTAMARTA, J.; A ameaça dos disruptores endócrinos. Tradução CAPORAL, F. R. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v. 2, n. 3 p. 18, 2001.

SAQUETO, K. C.; MACHADO, A. M. R.; SALVADOR, N. N. B. Aplicação de zeólita natural escolecita na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  de soluções aquosas em diferentes valores de pH. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v.5 p. 27-33, 2006.

SARAIVA, M. S.; DIAS FILHO, N. L.; NUNES, C. D.; VAZ, P. D.; NUNES, T. G. CALHORDA, M. J. Activity of Mo(II) allylic complexes supported in MVM-41 as oxidation catalysts precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 670-677, 2009.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**, Tradução: Maar, J. H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975

SILVA, E.; LOPEZ-ESPINDOLA, M. J.; MOLINA-MOLINA, J. M.; FERNÁNDEZ, M.; OLEA, N.; KORTENKAMP, A. Lack of activity of cadimium in in vitro estrogenicity assays. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 216, p. 20-28, 2006.

TAKAMATSU, A. A. **Avaliação da biolixiviação de metais pesados por bactérias do gênero *thiobagillus* em lodos biológicos para utilização agrícola como fertilizantes**, Curitiba: UFPR, 1995. Disponível em: <<http://goo.gl/mXrLLM>> Acesso em: 27 de abril de 2015, 19:44.

TKACHENKO, O.; PANTELEIMONOV, A.; PADALCO, I.; KOROBV, A.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. Silica functionalized with 1-propyl-3-methylimidazolium chloride as an efficient adsorbent for the removal of eosin yellow and reactive blue 4. **Chemical Engineering Journal**, v 254. p. 324-332, 2014.

UNGER, K. KUMAR, D. In: **Adsorption on silica surfaces**, PAPIRER, E. New York: Marcel Dekker, 2000.

VACLAVIK, F. D. **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais**. Porto Alegre: UFRGS, 2010. Disponível em: <<http://goo.gl/gGs97D>> Acesso em: 17 de junho de 2014, 20:20.

VALCAPELLI; GASPARETTO, L. A. **Metafísica da saúde**: Sistema endócrino (incluindo obesidade) e muscular. 1ª ed. São Paulo: Vida & Consciência Editora, 2004.

WANG, J.; LIU, Q. Structural change and characterization in nitrogen-incorporated SBA15 oxynitrite mesoporous materials via diferente thermal history. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 83, p. 225-232, 2005.

XIE, K.; HOU, A.; WANG, X. Dyeing and diffusion properties of modified novel cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 646-661, 2008.

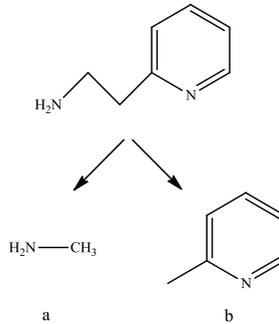
ZAITSEV, V. N.; KHOLINB, Y. V.; GORLOVAA, E. Y.; KHRISTENKO, I. V. Silica chemically modified with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine in chemisorption of hydrogen and metal ions. **Analytical Chimica Acta**, v. 379, p. 11-21, 1999.

## 8 APÊNDICES

### 8.1 APÊNDICE A: CÁLCULO DA PORCENTAGEM EM MASSA DE GRUPO 2-PICOLIL

Considerando a estrutura do 2-AEPy, apresentada na figura 37, esta pode ser observada como a junção do grupo metilamina ao grupo metila do 2-picolil.

**Figura 37.** Representação da estrutura do ligante 2-AEPy e dos seus dois possíveis subprodutos: (a) metilamina e (b) 2-picolil



Com base na estrutura do 2-picolil obtém-se a massa molar do referido grupo, que é de 92,13 g mol<sup>-1</sup>, outra informação relevante é a quantidade de matéria de 2-picolil presente na rede do Si-AEPy. Essa informação é obtida via análise elemental (CHN). Sabe-se que o material tem 3,21 mmol g<sup>-1</sup> de 2-AEPy, como a relação estequiométrica entre 2-AEPy e 2-picolil é de 1:1 é possível inferir que há 3,21 mmol g<sup>-1</sup> do grupo 2-picolil. Desta forma, a massa do grupo 2-picolil presente em 1 g de material pode ser determinada da seguinte forma:

$$n = \frac{m}{M} \therefore m = n \cdot M$$

$$m = 3,21 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g de material}} \cdot 92,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \boxed{0,296 \frac{\text{g}}{\text{g de material}}}$$

Considerando-se a massa de 100 g de material, retira-se a porcentagem, em massa, de 2-picolil no Si-AEPy.

1 g do material → 0,296 g de 2-picolil  
 100 g do material → x g de 2-picolil

Por resultado obtém-se que há aproximadamente 29,6% de 2-picolil no material.

## 8.2 APÊNDICE B: DADOS REFERENTES ÀS OTIMIZAÇÕES DO TEMPO DE ADSORÇÃO DOS MATERIAS

**Tabela 6.** Dados obtidos para a otimização do tempo referente ao processo de adsorção do material Si-AEPy empregando o íon  $\text{Cd}^{2+}$  como adsorvato

Tempo (min)	Capacidade de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ )	Desvio padrão ( $\text{mol g}^{-1}$ )
30	$1,69 \times 10^{-5}$	$6,45 \times 10^{-7}$
906	$2,29 \times 10^{-5}$	$8,85 \times 10^{-8}$
1443	$2,80 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-6}$
3007	$3,26 \times 10^{-5}$	$5,82 \times 10^{-7}$
4439	$3,10 \times 10^{-5}$	$7,57 \times 10^{-7}$
7200	$3,51 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-6}$
8796	$3,56 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-6}$
11528	$4,01 \times 10^{-5}$	$1,67 \times 10^{-6}$
14523	$4,05 \times 10^{-5}$	$1,79 \times 10^{-6}$

**Tabela 7.** Dados obtidos para a otimização do tempo referente ao processo de adsorção do material Si-AEPy empregando o íon  $\text{Cu}^{2+}$  como adsorvato

Tempo (min)	Capacidade de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ )	Desvio padrão ( $\text{mol g}^{-1}$ )
30	$9,60 \times 10^{-6}$	$5,66 \times 10^{-7}$
540	$1,33 \times 10^{-5}$	$4,62 \times 10^{-7}$
1440	$1,99 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-6}$
2880	$1,99 \times 10^{-5}$	$2,27 \times 10^{-7}$
4350	$3,02 \times 10^{-5}$	$7,95 \times 10^{-8}$
5795	$3,78 \times 10^{-5}$	$1,96 \times 10^{-6}$
7215	$49,1 \times 10^{-5}$	$6,58 \times 10^{-7}$

**Tabela 8.** Dados obtidos para a otimização do tempo referente ao processo de adsorção do material Si-AMPy empregando o íon  $\text{Cu}^{2+}$  como adsorvato

Tempo (min)	Capacidade de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ )	Desvio padrão ( $\text{mol g}^{-1}$ )
30	$2,00 \times 10^{-5}$	$4,75 \times 10^{-7}$
906	$2,21 \times 10^{-5}$	$4,80 \times 10^{-7}$
1443	$2,31 \times 10^{-5}$	$9,57 \times 10^{-7}$
3007	$3,04 \times 10^{-5}$	$3,71 \times 10^{-7}$
4439	$3,52 \times 10^{-5}$	$3,28 \times 10^{-7}$
7200	$3,59 \times 10^{-5}$	-
12960	$3,52 \times 10^{-5}$	$1,67 \times 10^{-7}$
11528	$3,46 \times 10^{-5}$	-
14523	$3,53 \times 10^{-5}$	$7,52 \times 10^{-7}$

**Tabela 9.** Dados obtidos para a otimização do tempo referente ao processo de adsorção do material Si-AMPy empregando o íon  $\text{Cu}^{2+}$  como adsorvato

Tempo (min)	Capacidade de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ )	Desvio padrão ( $\text{mol g}^{-1}$ )
30	$6,76 \times 10^{-6}$	$8,13 \times 10^{-7}$
180	$1,12 \times 10^{-5}$	$1,99 \times 10^{-7}$
360	$1,54 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-6}$
1440	$2,01 \times 10^{-5}$	$2,30 \times 10^{-6}$
2880	$2,16 \times 10^{-5}$	$7,98 \times 10^{-7}$
4350	$2,79 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^{-6}$
5795	$3,34 \times 10^{-5}$	$2,59 \times 10^{-6}$
7215	$4,16 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-6}$
10080	$4,38 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-7}$
14410	$3,60 \times 10^{-5}$	$9,18 \times 10^{-8}$

### 8.3 APÊNDICE C: DADOS REFERENTES À ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO Si-AEPy

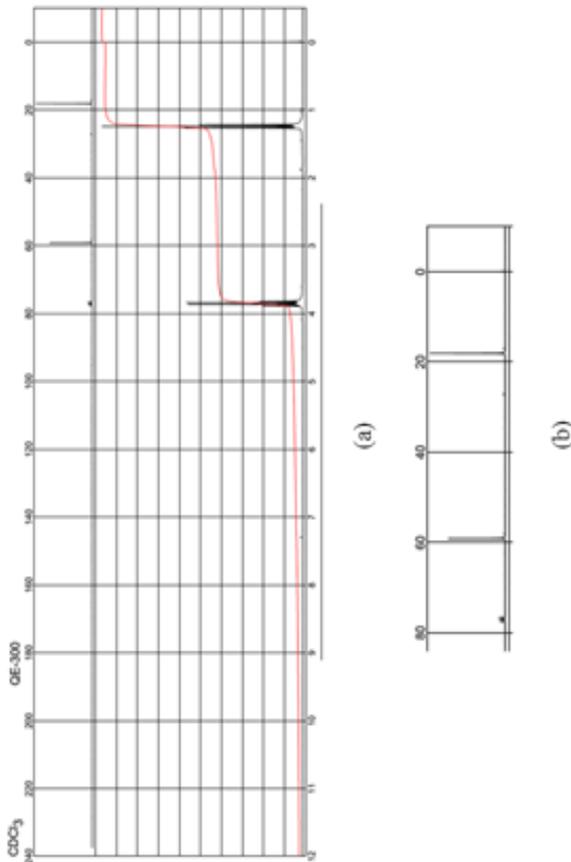
**Tabela 10.** Dados obtidos para a isoterma de adsorção referente ao material Si-AEPy empregando o íon  $\text{Cu}^{2+}$  como adsorvato

Concentração no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Capacidade de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ )	Desvio padrão ( $\text{mol g}^{-1}$ )
$2,36 \times 10^{-5}$	$4,89 \times 10^{-6}$	$4,01 \times 10^{-7}$
$9,42 \times 10^{-5}$	$2,14 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^{-7}$
$2,83 \times 10^{-4}$	$5,32 \times 10^{-5}$	$4,63 \times 10^{-7}$
$4,71 \times 10^{-4}$	$8,61 \times 10^{-5}$	$2,79 \times 10^{-6}$
$5,89 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$	$2,73 \times 10^{-6}$
$7,07 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-4}$	$4,75 \times 10^{-6}$
$9,42 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^{-4}$	$2,45 \times 10^{-6}$
$1,18 \times 10^{-3}$	$2,26 \times 10^{-4}$	$3,03 \times 10^{-6}$
$1,41 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-4}$	$3,71 \times 10^{-7}$
$1,65 \times 10^{-3}$	$2,61 \times 10^{-4}$	$3,48 \times 10^{-6}$
$1,88 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-4}$	$9,49 \times 10^{-6}$
$2,12 \times 10^{-3}$	$3,57 \times 10^{-4}$	$5,44 \times 10^{-7}$
$2,36 \times 10^{-3}$	$3,72 \times 10^{-4}$	$9,20 \times 10^{-6}$
$2,59 \times 10^{-3}$	$4,32 \times 10^{-4}$	$8,12 \times 10^{-6}$
$2,83 \times 10^{-3}$	$4,59 \times 10^{-4}$	$5,07 \times 10^{-6}$
$3,30 \times 10^{-3}$	$5,06 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-5}$
$3,77 \times 10^{-3}$	$6,58 \times 10^{-4}$	$6,71 \times 10^{-6}$
$4,24 \times 10^{-3}$	$6,62 \times 10^{-4}$	$7,10 \times 10^{-6}$
$4,71 \times 10^{-3}$	$6,44 \times 10^{-4}$	$5,73 \times 10^{-5}$

## 9 ANEXOS

### 9.1 ANEXO A: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

**Figura 38.** Espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  do precursor TEOS. Em (a) está apresentada a imagem dos espectros de NMR de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e em (b) a ampliação do NMR de  $^{13}\text{C}$  com os picos observados para o TEOS

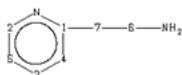
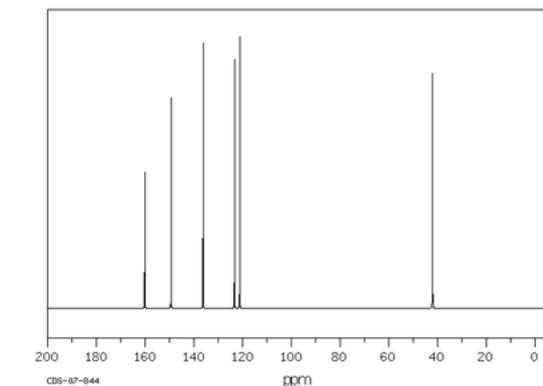


Espectros retirados do banco de dados da Sigma Aldrich®  
Disponível em: <<http://goo.gl/j8G1vn>> Acesso em: 11/05/15, 15:55h

**Figura 39.** Espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  para o 2-AEPySDBS- $^{13}\text{C}$  NMRSDBS No. 12162CDS-07-844 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ 

2-(2-aminoethyl)pyridine

25.16 MHz

0.5 ml : 1.5 ml  $\text{CDCl}_3$ 

ppm	Int.	Assign.
160.15	500	1
149.34	775	2
136.24	975	3
123.33	915	4
121.17	1000	5
42.16	820	6 *
42.02	845	7 *

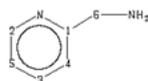
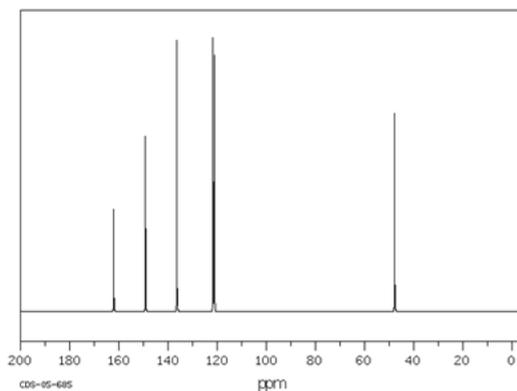
SDBS No. 12162CDS-07-844

Espectro retirado da base de dados SDDBS – código do composto 12162  
Disponível em: <<http://goo.gl/LksIDZ>> Acesso em: 09/05/15 10:02h

**Figura 40.** Espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  para o 2-AMPySDBS- $^{13}\text{C}$  NMRSDBS No. 12195CDS-05-685 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ 

2-(aminomethyl)pyridine

15.09 MHz

0.25 ml : 0.75 ml  $\text{CDCl}_3$ 

ppm	Int.	Assign.
162.07	372	1
149.14	638	2
136.39	989	3
121.64	1000	4 *
121.09	936	5 *
47.76	723	6

SDBS No. 12195CDS-05-685

Espectro retirado da base de dados SDDBS – código do composto 12195  
Disponível em: <<http://goo.gl/LksIDZ>> Acesso em: 09/05/15 09:57h

9.2 ANEXO B: INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

**Figura 41.** Constantes de velocidade para troca aquosa em hidratos metálicos de fórmula  $[M(OH_2)_n]^q$ , dados em  $s^{-1}$

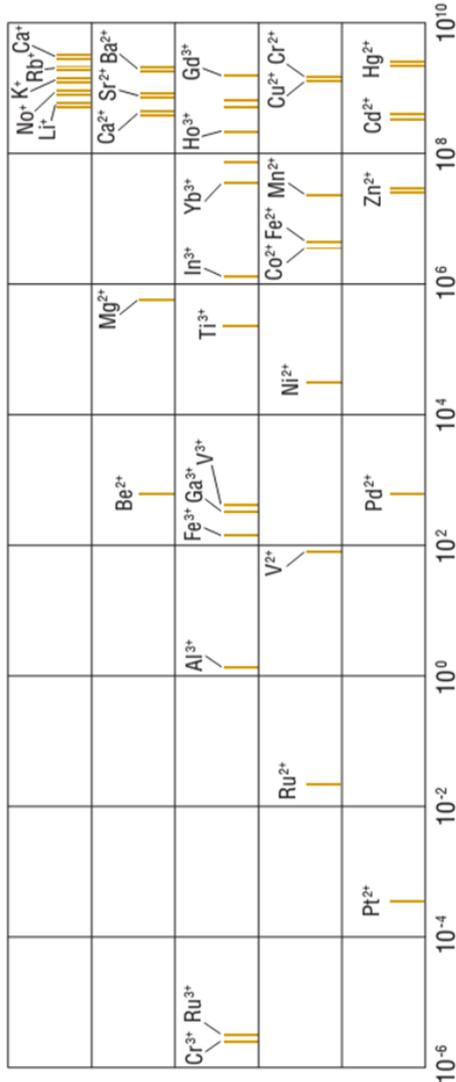


Imagem retirada de OLIVEIRA & SILVA (2006)