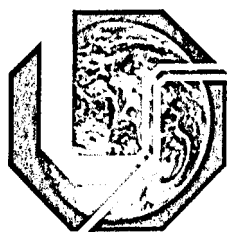


SISBI/UFU



1000220664



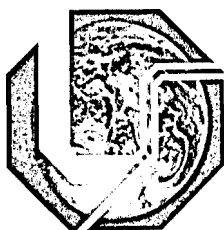
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA.
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MOV
54
118297e
TES / MEM

**ESTUDOS E PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE Pb(II), Cr(III) E
Hg(II) SOBRE A SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL E COM AS
SÍLICAS QUIMICAMENTE MODIFICADAS EM SOLUÇÃO
AQUOSA**

Daniela A. G. Moraes

Uberlândia 2005



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDOS E PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE Pb(II), Cr(III) E
Hg(II) SOBRE A SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL E COM AS
SÍLICAS QUIMICAMENTE MODIFICADAS EM SOLUÇÃO
AQUOSA**

DANIELA A. G. MORAES

**Dissertação apresentada como exigência do Programa
de Pós-Graduação em Química, do Instituto de
Química da Universidade Federal de Uberlândia,
para defesa de Mestrado.**

ORIENTADORA: Prof^ª. Dr^ª. MARGARIDA S. IAMAMOTO.



Programa de Pós Graduação em Química - MESTRADO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

e-mail: posgraduacao@ufu.br

Fone/Fax: 3235-4300

ALUNA: DANIELA APARECIDA GERARDI MORAES

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5022404-0

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Estudos e propriedades de adsorção de Pb(II), Cr(III) e Hg(II) sobre a superfície de sílica gel e com as sílicas quimicamente modificadas em solução aquosa”

ORIENTADORA: PROFA. DRA. MARGARIDA SATIE IAMAMOTO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica no dia 08 de março de 2005 às 9:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Profa. Dra. Margarida Satie Iamamoto
(Universidade Federal de Uberlândia)

Profa. Dra. Yaico D. T. Albuquerque
(Universidade Federal de Uberlândia)

Profa. Dra. Margarida de Moraes
(UFScar)

Uberlândia, 08 de março de 2005.

AGRADECIMENTOS

*A Deus pai todo poderoso, que sempre esteve ao meu
lado apesar de algumas vezes tê-lo esquecido,*

Que concebeu a graça de ter em minha vida,

Meus pais Raul e Eni,

Meus tios e tias, minha avó,

E meus amigos.

*À minha família, pelo amor, pelos conselhos nos
momentos de insegurança, pela compreensão diante de
minhas escolhas e pela alegria diante das minhas
realizações.*

Este trabalho é dedicado a vocês.

- A Profa. Dra. Margarida Satie Iamamoto, pela amizade e orientação, no desenvolvimento deste trabalho.
- A secretária da Pós –Graduação Isabel, pela amizade, apoio, companheirismo, otimismo, bom humor, por aquele sorriso que você sempre nos recebe.
- Às amigas Renata e Katyuscya, pelo companheirismo, pelas risadas, lágrimas, conversas, por sempre estarem ao meu lado em todas as situações.
- Ao amigo Thiago por sempre estar ao meu lado nos momentos tristes ou alegres, pelas brigas e broncas que eu nunca aceitava mesmo quando ele tinha razão.
- Em especial aos amigos Wagner (Batista Santos), Daniel, André (Casadinho), pela paciência em ensinar e ajudar, pelas risadas, por sempre estarem prontos em qualquer situação.
- Às amigas Carolina, Delaine, Daniela (Nabil), Madalena, Cleusa, Gláucia obrigada pela amizade e pelo companheirismo.
- Aos amigos Fernando, Rodrigo (Goiaba), Saulo, Lucas, Mauro, Helieder, Alex, Alison, obrigada pela amizade.
- À Profa. Dra. Yaico D. T. de Albuquerque por estar sempre disposta a ajudar, e por nos emprestar o laboratório e equipamentos.
- Ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero por sempre nos ajudar e emprestar o laboratório e equipamentos.
- E a todos os professores do Instituto de Química que sempre estiveram dispostos a ajudar.
- Obrigada Ângela, Otávio, Ildo, Edmar, Buiate, Liana, Ivan, Gentil, André, Marilda e Ricardo por sempre me ajudarem.

- À Pós-Graduação em Química por sempre estar do lado dos seus alunos tentando ajudá-los.

- A CAPES, meu muito obrigada, pela bolsa de estudos.

- Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo espaço físico concedido.

LISTA DE ABREVIATURAS

SF-3-APTS = sílica funcionalizada 3-aminopropiltrimetoxissilano

SF-3-CIPTS = sílica funcionalizada 3-cloropropiltrimetoxissilano

FT-IR = espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

RPE = ressonância paramagnética eletrônica

RMN = ressonância magnética nuclear

ESCA = espectroscopia eletrônica de análises químicas

$N_{m(i)}$ = nº de mols do íon metálico adicionado

$N_{m(f)}$ = nº de mols do íon metálico presente no sobrenadante.

$N_{m(ads)}$ = nº de mols do íon metálico adsorvido

PAN = 1, (2Piridilazo) 2 Naftol, ($C_{15}H_{11}N_3O$), PA 99%

EDTA = Ácido Etileno Diamino Tetra Acético, $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$, PA

n.a = não adsorve.

V_{tit} = volume do titulante

C_{tit} = concentração do titulante

m = massa

CN = quantidade de nitrogênio por grama de sílica

M_{HCl}^i e M_{HCl}^f = as concentrações da solução do ácido antes e depois da adição da sílica em mol/L

V_{HCl} = volume da solução de ácido clorídrico utilizado

V_{sq} = volume total da solução do íon metálico no frasco de agitação

V_{al} = volume da alíquota da solução sobrenadante utilizada na titulação

Deformação O.O.P = deformação angular fora do plano

RESUMO

No presente trabalho foi investigada a adsorção de ânions complexos de Cr(III), Pb(II) e Hg(II) em solução aquosa na ausência e presença de eletrólitos sobre a superfície da sílica gel, sílica gel quimicamente modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano (SF-3-APTS) e sílica gel quimicamente modificada 3-cloropropiltrimetoxissilano (SF-3-CIPTS).

Observou-se que a adsorção de Cr(III) acontece de forma gradativa sobre a sílica gel e sobre a SF-3-CIPTS, mas com a SF-3-APTS não foi observada nenhuma adsorção. A presença dos eletrólitos (HCl, KCl e LiCl) contribui para o aumento da adsorção de Cr(III) sobre a sílica gel provavelmente devido ao excesso de Cl^- no meio facilitando a formação do complexo $[\text{Cr}(\text{Cl}_6)]^{3-}$. A adsorção de Cr(III) sobre a superfície de SF-3-APTS parece também envolver o íon complexo, sendo maior na presença de LiCl provavelmente devido ao pequeno tamanho do íon Li^+ . Observou-se um efeito de adsorção exatamente ao contrário com a SF-3-CIPTS, ou seja uma diminuição na presença de LiCl devido a formação de pares iônicos do tipo $\text{Li}_m\text{CrCl}_n^{z-n+m}$ onde $m(\leq |z-n|)$.

O Pb(II) na superfície de sílica gel e a SF-3-CIPTS, a adsorção também acontece de forma gradativa, mas é maior na sílica gel devido aos grupos silanóis livres, e para a SF-3-APTS só existe adsorção de Pb(II) em concentrações mais elevadas deste metal. Na presença dos eletrólitos HCl, KCl e LiCl a adsorção aumenta devido a formação dos íons complexos PbCl_n^{z-n} .

No caso do Hg(II) ocorre adsorção sobre todos os materiais investigados, sendo maior sobre superfície da sílica gel devido aos grupos silanóis livres, e na presença dos eletrólitos a adsorção diminui, o mesmo acontece com a SF-3-CIPTS provavelmente devido a formação de pares iônicos do tipo $\text{Y}_m\text{MCl}_n^{z-n+m}$, onde $\text{Y}(\text{H}^+, \text{K}^+ \text{ e } \text{Li}^+)$ $m(\leq |z-n|)$, e na SF-3-APTS não houve influência de nenhum dos eletrólitos.

ABSTRACT

In this work we investigated the adsorption at silica gel, SF-3-APTS and SF-3-CIPTS surfaces of Cr(III), Pb(II) and Hg(II) complex anions from aqueous solution, in the presence and absence of several electrolytes.

It was observed the absorption of Cr(III) occurs continually in the case of silica gel and SF-3-CIPTS supports, but not with SF-3-APTS. The presence of HCl, KCl and LiCl in the electrolyte increases the adsorption of Cr(III) on silica gel, probably due the excess of Cl^- , which favours $[\text{Cr}(\text{Cl}_6)]^{3-}$ complex formation. The adsorption of Cr(III) on SF-3-APTS appears to involve the same complex ion, but due the relatively small size of Li^+ , is more effective in the presence of LiCl. On the other hand a decrease of absorption of Cr(III) on SF-3-CIPTS was observed in the presence of LiCl, attributed to ionic pair formation such as $\text{Li}_m\text{CrCl}_n^{z-n+m}$ where $m(\leq |z-n|)$.

Pb(II) also adsorbs on silica gel and SF-3-CIPTS continuously, but more on silica gel attributed which is to the presence of free silanes. On SF-3-APTS this ion adsorbs only at high Pb(II) concentrations. In presence of HCl, KCl and LiCl adsorption increases due the formation of complexes such as PbCl_n^{z-n} .

Hg(II) adsorption takes place at the three supports, but more efficiently at silica gel again due to the presence of free silanes, however, in the presence of the three electrolytes its adsorption decreases. In the case of SF-3-CIPTS the decrease in adsorption is attributed to formation of ionic pairs such as $\text{Y}_m\text{MCl}_n^{z-n+m}$, where Y (H^+ , K^+ or Li^+) $m(\leq |z-n|)$. On SF-3-APTS no electrolyte influence was detected for these cations.

SUMÁRIO

I.INTRODUÇÃO.....	1
I.1.Considerações gerais.....	1
I.2. Propriedades da sílica gel.....	2
I.3. Modificação da superfície da sílica gel.....	4
I.4. Considerações sobre os processos de adsorção em solução.....	5
I.5. Caracterização da superfície do material adsorvente.....	6
I.6 Métodos usados na caracterização da sílica funcionalizada.....	7
II.JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS.....	9
III.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	10
III.1. Ativação da sílica gel.....	10
III.1.1 Preparação do 3-cloropropil- sílica gel.....	10
III.1.2 Preparação do 3-aminopropil- sílica gel	11
III.2 Caracterização da sílica gel funcionalizada.....	11
III.2.1.Determinação do Cl^- ionizado presente na SF-3-APTS.....	11
III.2.2. Determinação de N na SF-3-APTS.....	12
III.3.Espectro Infravermelho.....	12
III.4 Isotermas de adsorção dos íons metálicos pela sílica pura ativada e da sílica funcionalizada (SF-3-CIPTs e SF-3-APTS).....	13
III.4.1 Determinação dos íons metálicos.....	14
III.4.2 Determinação do Hg(II)	14
III.4.3 Determinação do Pb(II)	14
III.4.4 Determinação do Cr(III)	14

III.4.1.Regeneração da sílica funcionalizada	16
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
IV.1 Caracterização da sílica gel, SF-3-APTS e SF-3-CIPTS.....	17
IV.1.1 Determinação do grau aparente de funcionalização.....	17
IV.1.2. Espectro de absorção dos materiais na região do infravermelho.....	17
IV.2 Considerações gerais sobre adsorção de analítos (íons e moléculas)	19
IV.3. Isotermas de adsorção dos metais Cr(III), Pb(II) e Hg(II) sobre os materiais adsorventes.....	20
IV.3.1. Isoterma de adsorção de Cr(III).....	20
IV.3.2. Isoterma de adsorção de Pb(II).....	28
IV.3.3. Isoterma de adsorção de Hg(II).....	44
V. CONCLUSÕES.....	56
IV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Tabela: 1 Determinação de N na SF-3-APTS e Cl ⁻ ionizado na SF-3-CIPTS....	17
Tabela 2 Espectro qualitativo dos principais picos de absorção na região de Infravermelho em KBr.....	18
Tabela 3: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel.....	20
Tabela 4: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de SF-3-CIPTS	20
Tabela 5: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel na presença de HCl 0,01 mol/L.....	22
Tabela 6: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel na presença de KCl 0,01 mol/L.....	22
Tabela 7: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel na presença de LiCl 0,01mol/L.....	22
Tabela 8: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de HCl 0,01 mol/L.....	24
Tabela 9: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de KCl 0,01 mol/L.....	24
Tabela 10: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de LiCl 0,01 mol/L.....	25
Tabela 11: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de HCl 0,01 mol/L.....	26
Tabela 12: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de KCl 0,01 mol/L.....	27
Tabela 13: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de LiCl 0,01 mol/L.....	27
Tabela 14: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de sílica gel.....	29

Tabela 15: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS.....	29
Tabela 16: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS.....	29
Tabela 17: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na presença de HCl 0,01 mol/L.....	31
Tabela 18: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na presença de KCl 0,01 mol/L.....	31
Tabela 19: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na presença de LiCl 0,01 mol/L.....	32
Tabela 20: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de HCl 0,01 mol/L.....	33
Tabela 21: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de KCl 0,01 mol/L.....	33
Tabela 22: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de LiCl 0,01 mol/L.....	34
Tabela 23: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de HCl 0,01 mol/L.....	35
Tabela 24: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de KCl 0,01 mol/L.....	35
Tabela 25: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de LiCl 0,01 mol/L.....	36
Tabela 26: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de HCl, sobre a superfície de sílica gel.....	37
Tabela 27: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de KCl, sobre a superfície de sílica gel.....	38
Tabela 28: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de LiCl, sobre a superfície de sílica gel.....	38

Tabela 29: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de HCl sobre a superfície de SF-3-APTS.....	40
Tabela 30: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de KCl sobre a superfície de SF-3-APTS.....	40
Tabela 31: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de LiCl sobre a superfície de SF-3-APTS.....	40
Tabela 32: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de HCl sobre a superfície de SF-3-CIPTS.....	42
Tabela 33: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de KCl sobre a superfície de SF-3-CPTS.....	42
Tabela 34: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de LiCl sobre a superfície de SF-3-CIPTS.....	42
Tabela 35: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de sílica gel.....	44
Tabela 36: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-APTS.....	44
Tabela 37: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS.....	45
Tabela 38: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de sílica gel na presença de HCl 0,01 mol/L.....	46
Tabela 39: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de sílica gel na presença de KCl 0,01 mol/L.....	47
Tabela 40: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de sílica gel na presença de LiCl 0,01 mol/L.....	47
Tabela 41: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de HCl 0,01 mol/L.....	48
Tabela 42: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de KCl 0,01 mol/L.....	48
Tabela 43: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de LiCl 0,01 mol/L.....	49

Tabela 44: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de KCl 0,01 mol/L.....50

Tabela 45: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de LiCl 0,01 mol/L.....50

Tabela 46: Adsorção de Hg(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração dos eletrólitos HCl, KCl e LiCl sobre a superfície de sílica gel.....52

Tabela 47: Adsorção de Hg(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração dos eletrólitos HCl, KCl e LiCl sobre a superfície de SF-3-APTS.....53

Tabela 48: Adsorção de Hg(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração dos eletrólitos HCl, KCl e LiCl sobre a superfície de SF-3-CIPTS.....54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema dos grupos silanóis normalmente encontrados na superfície da sílica gel. O átomo central é o silício, ligados a grupos silanóis.....	2
Figura 2. Distribuição de grupos silanóis de 1.0 nm ² da sílica.....	3
Figura 3. Desidratação da sílica, na formação do grupo siloxano.....	3
Figura 4. Representação de uma típica isoterma de adsorção ($N_{(f)}$ em função de concentração do íon metálico). Apresenta-se ainda a forma linearizada da curva ($C_{(s)} \cdot n^{-1}$ em função de $C_{(s)}$) obtida pela aplicação da equação modificada de Langmuir.....	6
Figura 5: Sistema de agitação com banho termostatizado.....	13
Figura 6: Espectro qualitativo de absorção na região de infravermelho em KBr, (■) SF-3-CIPTS, (●) sílicagel e (▲) SF-3-APTS.....	18
Figura 7: Isotermas de adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel e SF-3-CIPTS à 25°C.....	21
Figura 8: Isotermas de adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel na ausência e presença de eletrólitos, HCl, KCl, LiCl, à 25°C.....	23
Figura 9: Isotermas de adsorção de Cr(III) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de eletrólitos, HCl, KCl, LiCl, à 25°C.....	25
Figura 10: Isotermas de adsorção de Cr(III) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na ausência e presença de eletrólitos, HCl, KCl, LiCl, à 25°C.....	27
Figura 11: Isotermas de adsorção de Pb(II) sobre a superfície de sílica gel, e SF-3-CIPTS, e SF-3-APTS, à 25°C.....	30
Figura 12: Isotermas de adsorção de Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na ausência e presença de eletrólitos, HCl, KCl, LiCl, à 25°C.....	32
Figura 13: Isotermas de adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na ausência e presença de eletrólitos, HCl, KCl, LiCl, à 25°C.....	34

Figura 15: Isotermas de adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e em função da concentração dos eletrólitos HCl, KCl, LiCl, sobre a superfície de sílica gel, à 25°C.....	39
Figura 16: Isotermas de adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L em função da concentração dos eletrólitos HCl, KCl, LiCl, sobre a superfície de SF-3-APTS, à 25°C.....	41
Figura 17: Isotermas de adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L em função da concentração dos eletrólitos HCl, KCl, LiCl, sobre a superfície de SF-3-CIPTS, à 25°C.....	43
Figura 18: Isotermas de adsorção de Hg(II) sobre a superfície de sílica gel, SF-3-APTS e SF-3-CIPTS, à 25° C.....	45
Figura 19: Isotermas de adsorção de Hg(II) sobre a superfície de sílica gel na ausência e presença de eletrólitos, HCl, KCl, LiCl, à 25°C.....	47
Figura 20: Isotermas de adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na ausência e presença de eletrólitos, HCl, KCl, LiCl, à 25°C.....	49
Figura 21: Isotermas de adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na ausência e presença de eletrólitos, KCl, LiCl, à 25°C.....	51

I. INTRODUÇÃO

I.1.Considerações gerais

Muitos trabalhos têm sido realizados nas últimas décadas sobre a síntese e uso de sólidos minerais como adsorventes, porque alguns destes sólidos possuem elevada área superficial, podendo ser usados para a imobilização de moléculas orgânicas, contendo grupos funcionais. Dentre estes sólidos, destaca-se a sílica gel^[1,2], cuja superfície é recoberta com grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$), os quais determinam o comportamento químico da superfície, exercendo importante função nos processos de adsorção^[3,4,5].

Entre as moléculas que podem ser imobilizadas sobre a superfície da sílica gel encontram-se aquelas que contém os grupos organofuncionais (agentes sililantes) que podem ser moléculas do tipo $\text{X}_3\text{SiR}\phi$, onde R é um radical hidrocarboneto, ϕ é um grupo funcional e X é um grupo capaz de reagir com os grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) da superfície.

A utilização da sílica gel como matriz para a imobilização de grupos organofuncionais apresenta algumas vantagens quando comparadas com as matrizes orgânicas:

- a sílica pode ser modificada por uma variedade de agentes sililantes^[6-11],
- os grupos funcionais imobilizados na sílica gel reagem mais rapidamente do que quando ancorados em matrizes orgânicas^[12],
- a sílica tem pequena tendência ao inchamento, comparada às matrizes orgânicas poliméricas, mesmo aquelas com elevado grau de reticulação^[12],
- a sílica gel organofuncionalizada possui uma elevada estabilidade térmica e resistência à radiação^[13].

Devido a estas vantagens, a utilização de sílica organofuncionalizada tem se mostrado bastante promissora em aplicações tecnológicas como, por exemplo, suporte de catalisadores homogêneos e em aplicações analíticas como cromatografia^[14], imobilização de enzimas, adsorção de íons metálicos de soluções aquosas e não-aquosas^[15,16] e na pré-concentração de íons metálicos^[17,18].

I.2. Propriedades da sílica gel

A sílica é um típico exemplo de polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos, Si-O-Si, internos e inúmeros grupos silanóis, Si-OH, cobrindo sua superfície^[19]. A desigual distribuição da densidade eletrônica nesses últimos grupos faz com que os mesmos manifestem um comportamento ácido, conhecido como ácido de Bronsted. Desta forma, os sítios ácidos são os responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica. Estes centros ácidos se distribuem aleatoriamente na superfície e dependendo da maneira como os grupos silanóis encontram-se dispostos, são denominados como vicinais, isolados e geminais. Uma representação simples destes três tipos de silanóis pode ser vista na Figura 1.

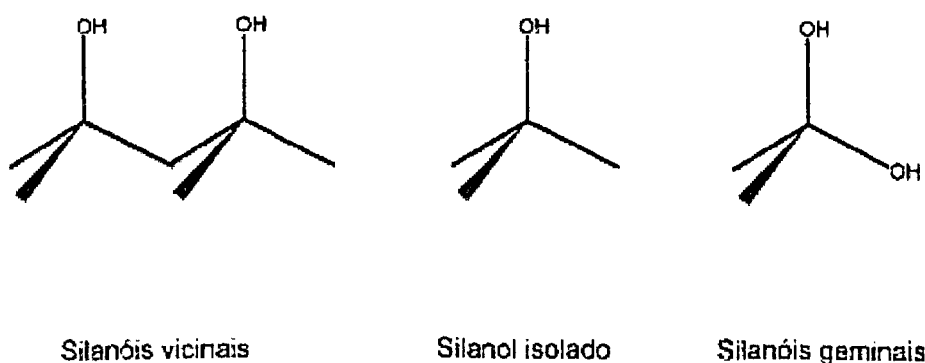


Figura 1. Esquema dos grupos silanóis normalmente encontrados na superfície da sílica gel. O átomo central é o silício, ligados a grupos silanóis.

Muitos estudos foram desenvolvidos com o intuito de se calcular o número de grupos silanóis por unidade de área em sua superfície ($\alpha_{OH} \text{ nm}^{-2}$). Zhuravlev^[20] estudou uma centena de diferentes amostras de sílica, através do método de espectrometria de massa, e concluiu que α_{OH} é aproximadamente igual a $5,0 \text{ OH nm}^{-2}$, independentemente da origem ou das diferentes características estruturais, tais como área superficial, tipos de poros, tamanhos de poros, empacotamento das partículas e estrutura do esqueleto SiO_2 da sílica analisada^[21].

Recentemente^[22] utilizando-se termogravimetria (TG), chegou-se também a um valor médio de $5,0 \text{ OH nm}^{-2}$ para a composição superficial da sílica. Uma representação

esquemática da distribuição aleatória de grupos silanóis na superfície unitária pode ser vista na Figura 2.

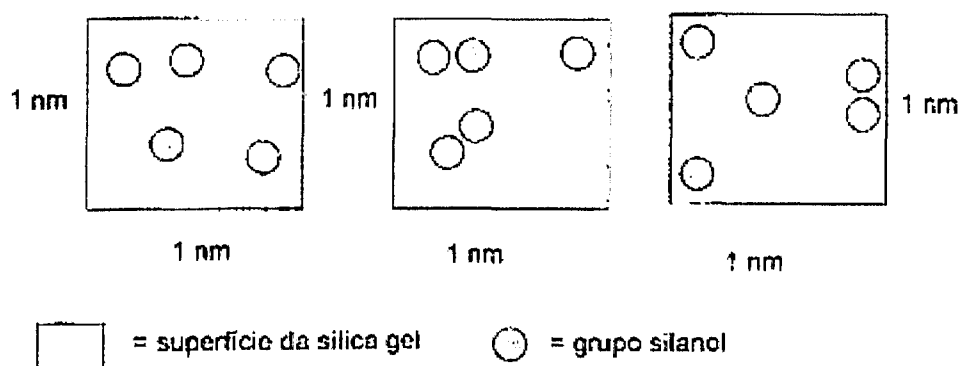


Figura 2. Distribuição de grupos silanóis de 1.0 nm^2 da sílica.

Uma operação importante consiste na ativação da superfície da sílica mediante aquecimento, a fim de retirar as moléculas de água fisissorvidas. Porém, cuidados devem ser tomados porque, temperaturas acima de 200°C , acarretam a condensação dos grupos silanóis, produzindo água com consequente desidratação da sílica^[23], tornando-a assim pouco reativa. O processo de desidratação da superfície da sílica, resultando na formação de grupo siloxano é representado na Figura 3.

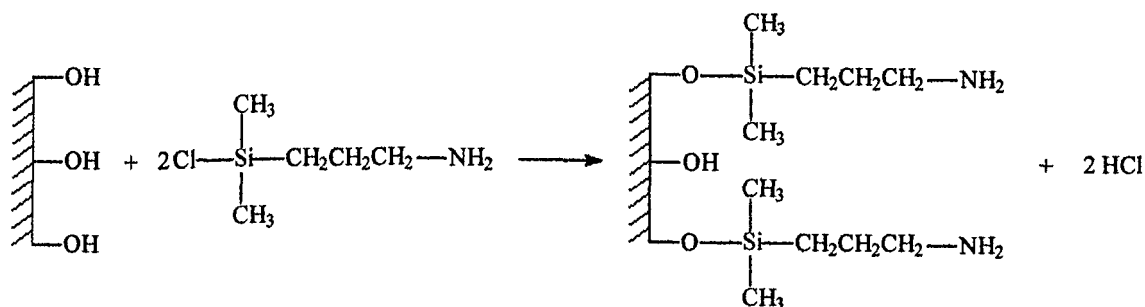


Figura 3. Desidratação da sílica, na formação do grupo siloxano.

I.3 Modificação da superfície da sílica gel

O desenvolvimento do campo de síntese de novos agentes sililantes impulsionou o processo da organofuncionalização da superfície da sílica gel, pois uma grande variedade de materiais pode ser preparada dependendo dos grupos orgânicos ancorados covalentemente ao suporte. Desta forma, as propriedades destas sílicas modificadas quimicamente podem ser exploradas em várias atividades acadêmicas ou tecnológicas. Uma das principais aplicações da sílica organofuncionalizada é seu emprego como fase estacionária de colunas cromatográficas ou como suporte para materiais com propriedades catalíticas^[24,25]. Uma destacada utilização consiste no uso da molécula imobilizada como agente sequestrante para metais^[25].

A superfície da sílica gel pode ser modificada quimicamente por dois processos distintos: organofuncionalização, onde o agente modificante é um grupo orgânico, e inorganofuncionalização, no qual o grupo ancorado na superfície pode ser um composto organometálico ou um óxido metálico^[1]. A modificação química da sílica gel envolve a reação entre os grupos silanóis (-Si-OH) e o agente modificante, como mostra a equação a seguir:



O grupo quimicamente ligado à superfície da sílica gel pode ainda conferir ao material, propriedades como trocador iônico, dependendo das condições do meio. Esses materiais apresentam em geral maior seletividade para o analítico do que a oferecida pelos tradicionais materiais trocadores de íons. A maneira mais conveniente de desenvolver uma superfície quimicamente modificada é alcançada pela simples

imobilização do grupo na superfície por adsorção ou interação eletrostática ou formação de ligações de hidrogênio ou outro tipo de interação.

As sílicas quimicamente modificadas com o cloropropil e o aminopropil são amplamente utilizadas pela facilidade em ampliar não só a cadeia orgânica, como também em aumentar o número de centros básicos na mesma^[1].

I.4 Considerações sobre os processos de adsorção em solução

Serão feitos aqui alguns comentários sobre os processos de adsorção em solução. Geralmente os parâmetros de adsorção são expressos como:

- teor de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($N_{(t)}$);
- concentração do soluto na solução após o equilíbrio (C);
- coeficiente de distribuição (D), obtido na razão $N_{(t)}/C$.

A adsorção pode ser caracterizada pelas funções de $N_{(t)}$ e D com a temperatura, $N_{(t)}$ e D com a concentração (C).

Os gráficos que descrevem essas funções, a uma dada temperatura, são denominadas de isotermas. As análises das isotermas fornecem importantes informações quando se estuda os processos de adsorção. Por exemplo, na Figura 4 está representada uma típica isoterma de adsorção.

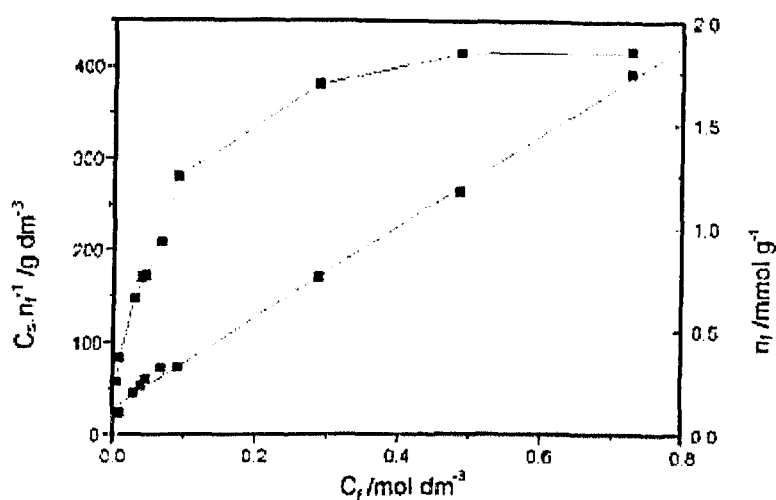


Figura 4. Representação de uma típica isoterma de adsorção ($N_{(t)}$ em função da concentração do íon metálico). Apresenta-se ainda a forma linearizada da curva ($C_{(s)} \cdot n^{-1}$ em função de $C_{(s)}$) obtida pela aplicação da equação modificada de Langmuir^[1].

Na região de baixa concentração de adsorbato é observado que a adsorção é praticamente proporcional as concentrações de equilíbrio. Em concentrações elevadas, os valores de $N_{(t)}$ tendem a uma constante, da qual se determina a quantidade máxima de adsorção ($N_{(t)}^{\text{máx}}$) de soluto adsorvido na superfície do material adsorvente. Alguns trabalhos, dentro desta linha de pesquisa, determinam este valor pela equação de Langmuir^[26,27,28].

1.5 Caracterização da superfície do material adsorvente

Para a caracterização física da superfície do material deve-se considerar os seguintes parâmetros fundamentais: a área superficial específica, o volume do poro específico, a distribuição do tamanho do poro ou a área dos poros e o tamanho das partículas. O conhecimento exato da área superficial específica da sílica gel é essencial para expressar a concentração das espécies superficiais reativas. A distribuição do tamanho do poro dá uma percepção sobre a disponibilidade de grupos silanóis reativos para interagir com as moléculas adsorbatos. Esses parâmetros explicam as características

de adsorção da sílica. O tamanho das partículas fornece informações sobre a área superficial e, a porosidade e vice-versa^[29].

A superfície da sílica é um fator determinante para técnicas de separação por cromatografia. A geometria da superfície define a acessibilidade dos sítios de adsorção. Principalmente, grupos hidroxila superficiais são reponsáveis pelas propriedades de adsorção.

I.6 Métodos usados na caracterização da sílica funcionalizada

Os métodos usados na determinação de características geométricas da sílica gel são indicadas através de parâmetros descritos acima (tamanho de partículas, diâmetro médio dos poros, volume específico dos poros e área da superfície total). Essas propriedades são alteradas quando a sílica é submetida a um tratamento químico, que proporciona a modificação da superfície. Durante o tratamento químico, a sílica é aquecida por tempo determinado e os reagentes atuam, principalmente, sobre os grupos silanóis que, modificados quimicamente, viabilizam a introdução de grupos organofuncionais e inorganofuncionais.

Portanto, a extensão dessas modificações pode ser estudada através da determinação das propriedades geométricas da sílica funcionalizada, comparadas evidentemente, com a sílica^[30].

A espectroscopia vibracional, no infravermelho, tem sido usada para identificar vibrações características de ligantes covalentemente ligados à superfície da sílica em comparação com compostos análogos na literatura. Esta é uma técnica valorizada em química de coordenação, para se obter informações sobre a estrutura e sobre as ligações nos complexos.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) também costuma ser rotineiramente utilizada para a caracterização de sílica organofuncionalizada^[31, 32, 33] não apenas pela identificação das moléculas imobilizadas na superfície, mas também para determinações quantitativas ou para estudo da cinética de reações^[34,35].

A espectroscopia de absorção eletrônica tem sido usada por alguns pesquisadores para a elucidação de estruturas de complexos suportados em sílica^[36].

Outras técnicas podem ser usadas para caracterizar as modificações presentes na superfícies da sílica gel, bem como para detectar a presença de complexos metálicos adsorvidos nessa superfície, tais como:

- Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE^[37].
- Espectroscopia Fotoacústica^[38].
- Ressonância Magnética Nuclear, RMN^[39].
- Espectroscopia Raman^[40].
- ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)^[41].
- Micrografias eletrônicas^[30].
- Métodos cromatográficos^[42,43,44].

II. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Justificativas e Objetivos do trabalho

Os materiais de sílica gel quimicamente modificada encontram uma grande variedade de aplicações, podendo ser usados em colunas de cromatografia líquida, na extração de cátions metálicos de soluções aquosas e não aquosas, em processos catalíticos ou de troca iônica, etc. Uma propriedade bastante explorada está relacionada com o uso desses materiais para a adsorção de um determinado elemento traço ou grupo de elementos traço de uma mistura complexa. Por exemplo, uma grande diversidade de sílica gel organofuncionalizada tem sido usada para a separação e pré-concentração de íons metálicos de soluções aquosas [29].

Os materiais modificados com 3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-cloropropiltrimetoxissilano têm sido largamente usados no empacotamento de colunas cromatográficas e na separação e pré-concentração de metais de soluções ou misturas complexas [29]. A sílica gel quimicamente modificada com 3-aminopropil foi usada para a separação e pré-concentração de Cr^{3+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} da água do mar [45], bem como para a determinação de Vanádio, Manganês, Prata e Chumbo de soluções aquosas [46].

No presente trabalho investigou-se a adsorção de Cr(III) , Pb(II) e Hg(II) sobre os materiais à base de sílica gel não modificada e quimicamente modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano (SF-3-APTS) e 3-cloropropiltrimetoxissilano (SF-3-CIPTS). Esse estudo foi conduzido utilizando-se soluções aquosas dos íons metálicos, na ausência e na presença dos eletrólitos: KCl , HCl e LiCl , buscando-se avaliar o potencial de aplicação desses materiais para a extração dos referidos íons metálicos de amostras de águas naturais e águas residuárias.

III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 Ativação da sílica gel

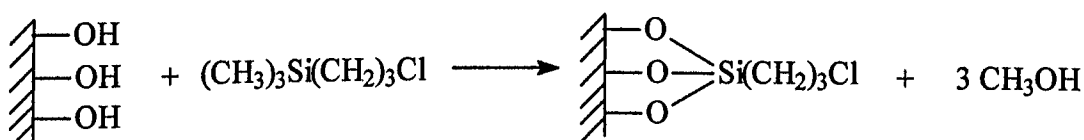
Aproximadamente 50g de sílica gel (Akross) com uma área específica de $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro médio dos poros de 60 \AA e tamanho das partículas entre $0,063 - 0,20 \text{ mm}$, foi inicialmente seca em estufa a uma temperatura de 100°C , durante 4 h, para eliminar as moléculas de água adsorvidas na superfície (moléculas de água ligadas à superfície por pontes de hidrogênio). A ativação foi feita para facilitar a reação entre a matriz e o agente modificador 3-cloropropiltrimetoxisilano e 3-aminopropiltrimetoxisilano^[2].

III.1.1 Preparação do 3-cloropropil- sílica gel

Preparou-se inicialmente uma suspensão de $12,1 \text{ mL}$ ($\sim 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mols}$) de 3-cloropropiltrimetoxisilano dissolvido em 200 mL de tolueno seco, ao qual foi adicionado 50 g de sílica gel ativada. A mistura foi aquecida por 8h, sob constante agitação em atmosfera de nitrogênio seco, na temperatura de ebulição do solvente.

A mistura resultante foi posteriormente filtrada e lavada várias vezes com etanol, éter etílico e finalmente foi seco à 100°C na estufa^[2].

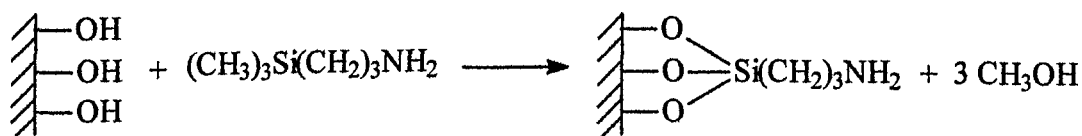
A reação da sílica gel com 3-cloropropiltrimetoxisilano (SF-3ClPTS) é mostrada na equação (1):



III.1.2 Preparação do 3-aminopropil- sílica gel

Aproximadamente 25,0g de sílica gel ativada suspensos em 100 mL de tolueno seco foram colocados para reagir com 7,5 mL de 3-aminopropiltrimetoxissilano. A suspensão foi mantida sob refluxo com agitação mecânica em atmosfera de N₂ seco, durante 24 h.

O material funcionalizado (SF-3APTS) foi filtrado, lavado com etanol anidro, filtrado novamente e finalmente lavado com 50 mL de éter etílico (p.a). O excesso de solvente foi retirado a 100°C na estufa. A reação da sílica gel com 3-aminopropiltrimetoxissilano (SF-3APTS) é mostrada na equação (2):



III.2 Caracterização da sílica gel funcionalizada.

III.2.1. Determinação do Cl⁻ ionizado presente na SF-3-CIPTS.

O grau de funcionalização, α_f foi determinado pela quantidade de Cl⁻ ionizado, segundo o procedimento descrito a seguir.

Em uma solução de HNO₃ 0,1 mol/L juntou-se ~ 0,5g de SF-3CIPTS e a suspensão resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 1 h. A seguir a mistura foi filtrada e a solução recolhida em um erlenmeyer. A determinação do Cl⁻ nesta solução foi efetuada por da titulação potenciométrica, utilizando-se uma solução de AgNO₃ 0,01mol/L como titulante. As determinações foram efetuadas em triplicata. O grau de funcionalização, α_f foi calculado através da expressão:

$$\alpha_f = V_{\text{tit}} \times C_{\text{tit}} / m \quad \text{onde } V_{\text{tit}} \text{ é o volume do titulante,}$$

$$C_{\text{tit}} \text{ é a concentração do titulante,}$$

e m é a massa do SF-3CIPTS.

O valor de α_f foi expresso em mmol.g^{-1} .

III.2.2. Determinação de N presente na SF-3-APTS

A determinação de nitrogênio foi realizada através de 2 métodos.

Método 1: Determinação pelo método Kjeldahl^[47].

Cerca de 0,2 g de SF-3-APTS foi submetido à digestão ácida com 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Após a digestão, a solução foi tratada com álcali. O nitrogênio liberado sob a forma de amônia, foi determinado por titulação com solução padronizada de ácido clorídrico 0,05 mol/L. Estas medidas foram feitas em triplicata.

Método 2: Determinação condutométrica^[48].

Inicialmente mediu-se a condutância de 25,0 mL de uma solução padronizada de ácido clorídrico 0,01 mol/L termostatizada à 25°C. Em seguida, adicionou-se a essa solução, aproximadamente 0,2g da sílica SF-3-APTS. A suspensão foi agitada por 1 h e então determinou-se novamente a condutância. A medida foi feita em duplicata e a quantidade de nitrogênio foi calculada pela equação:

$$\text{CN} = (M_{\text{HCl}}^i - M_{\text{HCl}}^f) \times V_{\text{HCl}} / m$$

Onde: CN é a quantidade de nitrogênio por grama de sílica,

M_{HCl}^i e M_{HCl}^f , são as concentrações da solução do ácido antes e depois da adição da sílica em mol/L,

m , representa a massa de sílica utilizada;

V_{HCl} , é o volume da solução de ácido clorídrico utilizado.

III.3. Espectro Infravermelho

Os espectros infravermelho das amostras de sílica pura ativada, da sílica SF-3-CIPTS e da sílica SF-3-APTS foram obtidos num Espectrômetro FT-IR Spectrum 1000- Perkin Elmer, resolução $2,0 \text{ cm}^{-1}$, alocado na Instituto de Química -UFU.

Os espectros foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Para a obtenção dos espectros preparou-se pastilhas utilizando-se 10 mg/cm^{-2} dos materiais puros (sílica gel, SF-3-APTS e SF-3-CIPTS) e usou-se qualitativamente o KBr.

III.4 Isotermas de adsorção dos íons metálicos pela sílica pura ativada e da sílica funcionalizada (SF-3-CIPTS e SF-3-APTS).

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se a técnica de batelada e o equipamento apresentado na Fig.5. Em cada frasco foi colocada uma massa (m) de 0,1g da sílica gel ou da sílica funcionalizada, uma certa quantidade em mol do íon metálico, $N_{m(i)}$, e o volume final, V_f , ajustado para 50 mL.

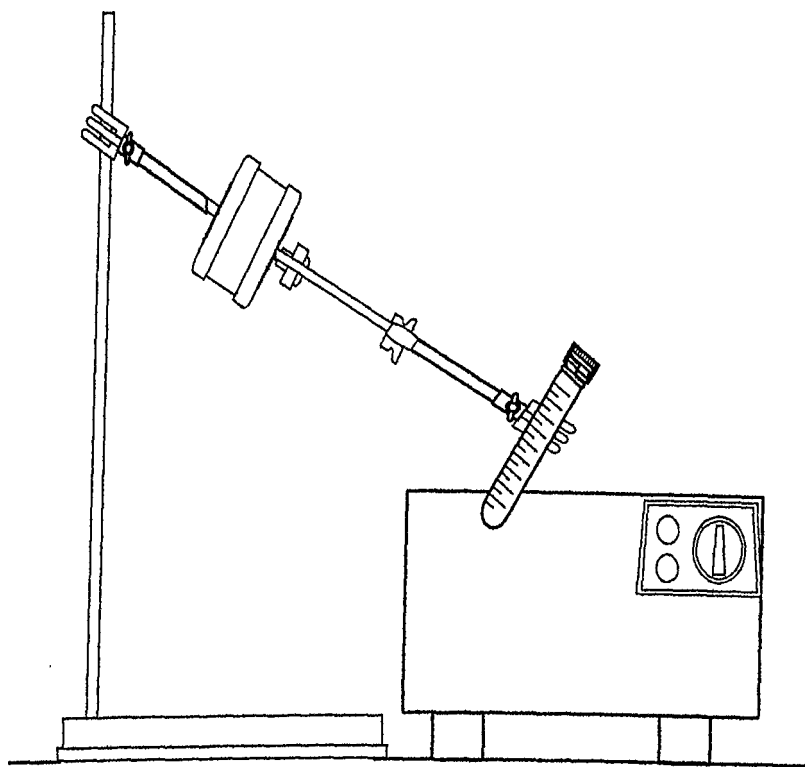


Figura 5: Sistema de agitação com banho termostaticado.

Os frascos foram agitados por 3 h num banho termostaticado, à 25°C. Estudos preliminares mostraram que o tempo de 3 h é suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio.

A solução sobrenadante foi separada por decantação.

III.4.1 Determinação dos íons metálicos

Os íons metálicos em solução: Pb(II) e Hg(II) em solução foram determinados por titulação complexométrica, usando solução padrão EDTA 0,01 mol/L^[49,50,51].

III.4.2 Determinação do Hg(II).

Retirou-se 10 mL da amostra de Hg(II), adicionou-se 3 mL da solução Mg-EDTA 0,1 mol/L (pH = 3 a 5), em seguida adicionou-se ~ 2 mL do tampão NH₄OH- NH₄Cl (pH = 10) e uma pequena quantidade do indicador negro de eriocromo- T. A titulação foi efetuada usando solução padrão de EDTA 0,01 mol/L até a viragem da cor violeta para azul.

III.4.3 Determinação do Pb(II).

Adicionou-se 5 mL do tampão acetato pH = 5,0, à 10 mL da solução contendo Pb(II). Em seguida adicionou-se 5 gotas da solução Cu-EDTA e uma pequena quantidade do indicador PAN (5gotas). Após diluição para 50 mL com água destilada, adicionou-se 50 mL de etanol. Titulou-se a solução com EDTA 0,01 mol/L até a mudança de cor de vermelho para amarelo.

III.4.4 Determinação do Cr(III).

Foi preparada e padronizada uma solução estoque de Cr(NO₃)₃.9H₂O em concentração 5,0.10⁻² mol/L. Posteriormente, preparou-se soluções padrão de Cr(III) na faixa de 2 ppm a 14 ppm. Essas soluções foram usadas para construir a curva de calibração para o Cr(III), utilizando-se o Espectrômetro de Absorção Atômica: A-A905, CG-Ciola & Gregori Ltda, alocado no Instituto de Química-UFU. As soluções de Cr(III) sob estudo foram lidas dentro da faixa da curva de calibração.

A quantidade de íon metálico adsorvido sobre o material, $N_{m(ads)}$, foi calculada através da expressão:

$$N_{m(ads)} = (N_{m(i)} - N_{m(f)}) / m$$

onde: m = massa da sílica pura e da sílica funcionalizada (em g).

$N_{m(i)}$ = n° de mol inicial do íon metálico na solução, em mmol.

$N_{m(f)}$ = n° de mol do íon metálico em solução na solução sobrenadante, em equilíbrio com a fase sólida, em mmol)

$$N_{m(f)} = V_{tit} \times C_{tit} \times V_{sc} / V_{al}$$

Onde: V_{tit} = volume do titulante.

C_{tit} = concentração do titulante,

V_{sc} = volume total da solução do íon metálico no frasco de agitação.

V_{al} = volume da alíquota da solução sobrenadante utilizada na titulação.

O resultado final, $N_{m(ads)}$, foi sempre expresso em mmol/g.

As isotermas de adsorção foram determinadas em solução aquosa da seguinte maneira:

Portanto adicionou-se os eletrólitos HCl, KCl e LiCl a uma quantidade fixa de íon metálico. A quantidade de metais adsorvidos sobre os materiais investigados foi calculada através da expressão:

$$N_{m(ads)} = (C_m V_m - C_s V_s) V / m \cdot V_{al}$$

Onde: V_m é o volume da solução do íon metálico adicionado e que foi mantido constante para uma série de medidas para um determinado metal.

As concentrações dos eletrólitos (HCl, KCl e LiCl) foram variadas entre 0,1 a 0,6 mol/L.

Variando-se a concentração dos metais, a uma concentração fixa dos eletrólitos (HCl, KCl e LiCl) a uma concentração 0,1 mol/l).

III.4.5.Regeneração da sílica funcionalizada

Os materiais, SF-3-CIPTS e SF-3-APTS foram regenerados, por tratamento com uma solução de HCl 0,1mol/L. A mistura foi agitada por 2 h à temperatura ambiente.

O material tratado foi filtrado e lavado com bastante água destilada até ficar com pH neutro, eliminação total do íon Cl^- em excesso. Posteriormente o material foi seco na estufa durante 4 h, à temperatura de 100°C.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Caracterização da sílica gel, SF-3-APTS e SF-3-CIPTS.

IV.1.1 Determinação do grau aparente de funcionalização.

Foram feitos estudos sobre o grau de funcionalização de cada uma das sílicas, onde observou-se que para a SF-3-CIPTS o valor do grau de funcionalização é baixo em relação a SF-3-APTS variando de um método para outro ~ em 5%.

Tabela: 1 Determinação de N na SF-3-APTS e Cl⁻ ionizado na SF-3-CIPTS

Material	Quantidade de Cl ⁻ mmol/g	Quantidade de N mmol/g	
		Método de Kjeldahl	Método Condutométrico
SF-3-CIPTS	(~0,47)		
SF-3-APTS		(~1,01)	(~ 0,962)

IV.1.2. Espectro de absorção dos materiais na região de infravermelho.

Os espectros IR foram obtidos com o propósito de identificar os grupos funcionais presentes nestes materiais. A Figura 6 mostra a sobreposição dos espectros de infravermelho das sílicas estudadas. As principais bandas estão sumarizadas na Tabela 2.

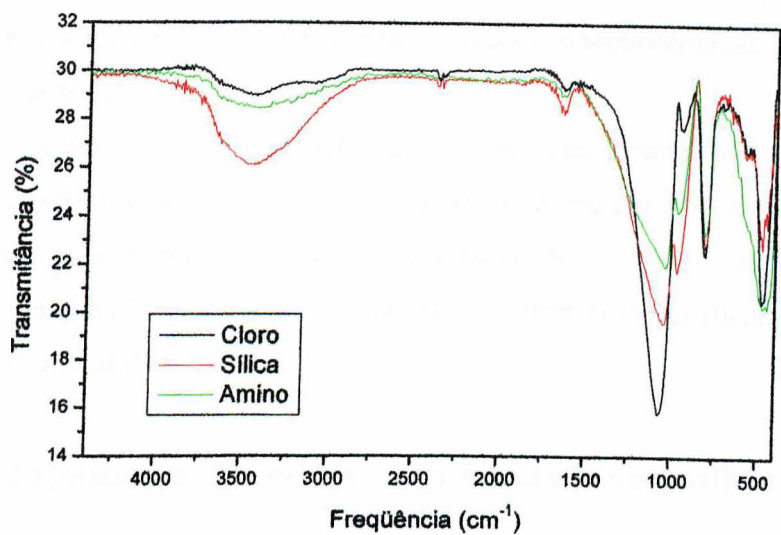


Figura 6: Espectro qualitativo de absorção na região de infravermelho em KBr, (■)SF-3-CIPTS, (●)sílica gel e (▲)SF-3-APTS.

Tabela: 2 Espectro qualitativo dos principais picos de absorção na região de infravermelho em KBr.

Tipo de sílica	Freqüência (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Tipo de deformação
Sílica gel	3500	OH	Deformação axial
	1650	OH de H ₂ O	Deformação angular
	1040	SiO	Deformação axial
	960	Si ₂ O	Deformação axial
	492 até 540	SiO ₂	Deformação angular
SF-3-APTS	3500	NH ou OH	Deformação axial
	2990	CH ₂	Deformação axial
	1650	OH de H ₂ O	Deformação angular
	1050	SiO ou Si ₂ O	Deformação axial
	960	Si ₂ O	Deformação axial
	800	NH ₂	Deformação O.O.P
SF-3-CIPTS	492 até 540	SiO ₂	Deformação angular
	3500	OH	Deformação axial
	2900	CH ₂	Deformação axial
	1650	OH de H ₂ O	Deformação angular
	1060	SiO ou Si ₂ O	Deformação axial
	960	Si ₂ O	Deformação axial
	550 até 850	CCl	Deformação axial
	492 até 540	SiO ₂	Deformação angular

De acordo com os dados de infravermelho os materiais SF-3-APTS e SF-3-CIPTS com a sílica gel mostram pequenas variações espectroscópicas, sendo um indicativo da formação das novas superfícies.

Como característica principal foi observada a banda 3600 até 3200 cm^{-1} atribuída principalmente aos grupos OH dos silanóis livres, que no caso das sílicas modificadas podem estar livres. Além disso, tem a banda em 1650 cm^{-1} atribuída ao grupo OH de H_2O já que não se tem controle da extensão superficial da sílica. E a banda por volta de 1050 cm^{-1} atribuída a $\text{SiO}^{[52,53]}$.

IV.2 Considerações gerais sobre adsorção de analitos (íons e moléculas)

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de um material damos o nome de adsorção^[54].

A adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção como a quimissorção^[55].

Quando os efeitos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são provenientes de interações do tipo Van Der Waals, temos a fisissorção, cuja energia de ligação adsorvente adsorbato apresenta um valor entálpico médio de 20 KJmol^{-1} . Já a quimissorção contrasta com o valor anterior, uma vez que as interações são de natureza iônica e/ou covalente entre o adsorvente e adsorbato, podendo chegar a um valor entálpico que varia de 250 a 500 KJmol^{-1} ^[56].

A quantidade envolvida no processo de adsorção caracteriza o número de mols adsorvidos ($N_{m(ads)}$) para 1 g do soluto. Do ponto de vista do experimento, este valor foi obtido do número de mols do analito inicial $N_{m(i)}$, adicionado ao sistema e da quantidade de mols em equilíbrio com a fase sólida após a adsorção $N_{m(f)}$ para uma massa (m) de apoio em gramas.

IV.3. Isotermas de adsorção dos metais Cr(III), Pb(II) e Hg(II) sobre os materiais adsorventes

IV.3.1. Isoterma de adsorção de Cr(III).

Isotermas de adsorção do metal Cr(III) sobre a superfície de sílica gel, SF-3-APTS e SF-3-CIPTS, na ausência e presença dos eletrólitos (HCl, KCl, e LiCl) em solução aquosa, termostatzada à 25°C.

Com os resultados obtidos nas tabelas 3 e 4, observou-se que a quantidade de Cr(III) adsorvida sobre a sílica gel e sobre a SF-3-CIPTS, aumenta acentuadamente até aproximadamente $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Com a SF-3-APTS não ocorreu adsorção do Cr(III).

Tabela. 3: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel.

[Cr(III)] mol/L	Massa de sílica (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1012	$0,762 \cdot 10^{-7}$	$0,760 \cdot 10^{-7}$	$0,019 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1013	$1,149 \cdot 10^{-7}$	$1,065 \cdot 10^{-7}$	$0,883 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1002	$1,449 \cdot 10^{-7}$	$1,350 \cdot 10^{-7}$	$0,988 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1007	$2,052 \cdot 10^{-7}$	$1,953 \cdot 10^{-7}$	$0,983 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1003	$2,394 \cdot 10^{-7}$	$2,308 \cdot 10^{-7}$	$0,857 \cdot 10^{-4}$

Tabela. 4: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano.

[Cr(III)] mol/L	Massa de sílica gel 3-CIPTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1010	$0,764 \cdot 10^{-7}$	$0,758 \cdot 10^{-7}$	$0,063 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1011	$1,150 \cdot 10^{-7}$	$1,063 \cdot 10^{-7}$	$0,861 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1003	$1,460 \cdot 10^{-7}$	$1,350 \cdot 10^{-7}$	$1,096 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1005	$2,090 \cdot 10^{-7}$	$1,980 \cdot 10^{-7}$	$1,086 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1002	$2,395 \cdot 10^{-7}$	$2,308 \cdot 10^{-7}$	$0,868 \cdot 10^{-4}$

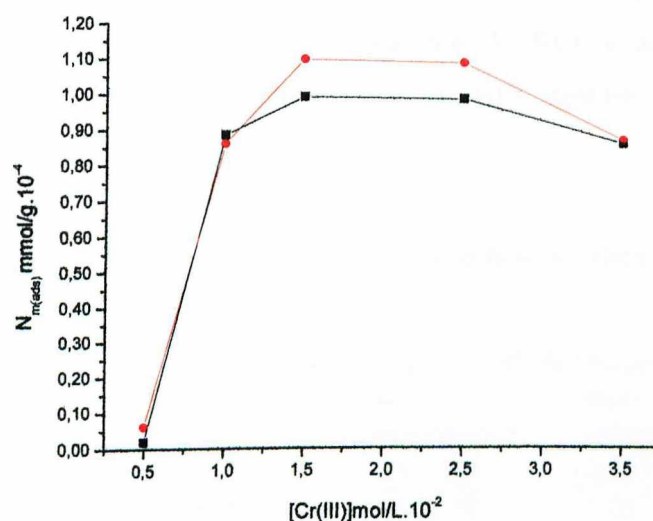
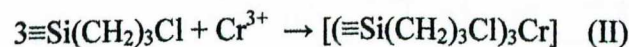
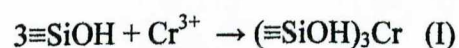


Figura 7: Isotermas de adsorção de Cr(III) sobre a superfície de (■) sílica gel, e (●) sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano, à 25°C.

A quantidade de Cr(III) adsorvida sobre a sílica gel e sobre a SF-3-CIPTs, aumenta acentuadamente até aproximadamente $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Após essa concentração tendendo ao limite de saturação em aproximadamente $1,0 \cdot 10^{-4}$ mmol/g.

A adsorção de Cr(III) pode envolver a interação do íon metálico com o grupo OH ou Cl presentes na superfície dos respectivos materiais, representada pelas equações:



Através dos mecanismos propostos acima, supõe-se que na reação (I), pode ter ocorrido uma adsorção de Cr(III) na superfície da sílica, enquanto que com a SF 3-CIPTs a adsorção do Cr(III) pela fase sólida pode envolver complexação representada pela reação (II), fazendo com que haja um pequeno aumento da adsorção, em concentrações mais altas, como mostra a Fig.7.

A adsorção de Cr(III) sílica gel na presença dos seguintes eletrólitos: HCl, KCl e LiCl, estão representados nas tabelas 5, 6 e 7. Observou-se que na presença LiCl há um

aumento acentuado na adsorção de Cr(III) na faixa de concentração de $0,5 \cdot 10^{-2}$ a $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L de Cr(III). Na presença de KCl, a adsorção de Cr(III) mantém-se praticamente constante, na presença de HCl também há um aumento acentuado na adsorção de Cr(III).

Tabela 5: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel na presença de HCl 0,10 mol/L.

[Cr(III)] mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1005	$0,917 \cdot 10^{-7}$	$0,789 \cdot 10^{-7}$	$1,270 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1009	$1,196 \cdot 10^{-7}$	$1,057 \cdot 10^{-7}$	$1,377 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1004	$1,509 \cdot 10^{-7}$	$1,347 \cdot 10^{-7}$	$1,613 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1023	$2,002 \cdot 10^{-7}$	$1,801 \cdot 10^{-7}$	$1,965 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1026	$2,320 \cdot 10^{-7}$	$2,130 \cdot 10^{-7}$	$1,850 \cdot 10^{-4}$
$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,1008	$2,690 \cdot 10^{-7}$	$2,510 \cdot 10^{-7}$	$1,790 \cdot 10^{-4}$

Tabela 6: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel na presença de KCl 0,10 mol/L.

[Cr(III)] mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1014	$1,380 \cdot 10^{-7}$	$1,260 \cdot 10^{-7}$	$1,180 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1009	$1,790 \cdot 10^{-7}$	$1,670 \cdot 10^{-7}$	$1,190 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1005	$1,820 \cdot 10^{-7}$	$1,680 \cdot 10^{-7}$	$1,390 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1003	$1,840 \cdot 10^{-7}$	$1,711 \cdot 10^{-7}$	$1,286 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1000	$2,080 \cdot 10^{-7}$	$1,970 \cdot 10^{-7}$	$1,100 \cdot 10^{-4}$

Tabela 7: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel na presença de LiCl 0,10 mol/L.

[Cr(III)] mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1020	$0,671 \cdot 10^{-7}$	$0,615 \cdot 10^{-7}$	$0,546 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1052	$0,904 \cdot 10^{-7}$	$0,819 \cdot 10^{-7}$	$0,798 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1003	$1,230 \cdot 10^{-7}$	$1,090 \cdot 10^{-7}$	$1,390 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1004	$1,420 \cdot 10^{-7}$	$1,220 \cdot 10^{-7}$	$1,990 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1098	$1,940 \cdot 10^{-7}$	$1,732 \cdot 10^{-7}$	$1,894 \cdot 10^{-4}$
$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,1056	$2,090 \cdot 10^{-7}$	$1,890 \cdot 10^{-7}$	$1,890 \cdot 10^{-4}$

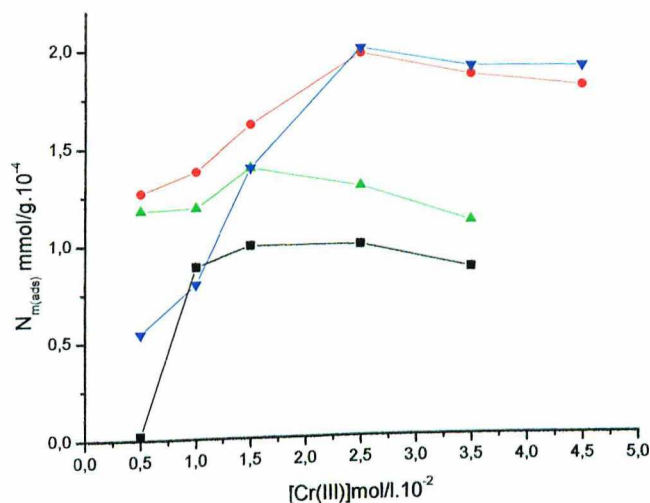


Figura 8: Isoterma de adsorção de Cr(III) sobre a superfície de (■) sílica gel na ausência e na presença de eletrólitos com concentração de 0,1 mol/L, (●) HCl, (▲) KCl, (◊) LiCl, à 25°C.

Observou-se que na presença LiCl há um aumento acentuado na adsorção de Cr(III) na faixa de concentração de $0,5 \cdot 10^{-2}$ a $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L de Cr(III). Na presença de KCl, a adsorção de Cr(III) mantém-se praticamente constante, na presença de HCl também há um aumento acentuado na adsorção de Cr(III), representados na Fig.8.

A ordem crescente de afinidade do Cr(III) pela sílica gel é: KCl < HCl ~ LiCl.

Em solução aquosa o Cr(III) forma o complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [57,58,59]. Pode-se considerar que o aumento da adsorção do Cr(III) em solução aquosa na presença dos eletrólitos. Então, em presença de Cl^- pode ocorrer a substituição das moléculas de H_2O para formar o complexo $[\text{Cr}(\text{Cl})_6]^{3-}$ decorrente do excesso de Cl^- , facilitando a transferência do Cr(III) para fase sólida.

O cátion também exerce influência na adsorção. Na presença de HCl o H^+ pode protonar os sítios OH e favorecer a adsorção dos ânions complexos. Na presença KCl e LiCl o íon metálico pode ser adsorvido pelos grupos OH presentes na superfície e penetrar nas camadas mais internas do material e mudar a carga superficial deste,

favorecendo a adsorção dos ânions complexos. No caso do LiCl a tendência em formar pares iônicos pode explicar a baixa adsorção nas concentrações mais baixas de Cr(III).

Como não houve adsorção de Cr(III) sobre a superfície da SF-3-APTS na ausência dos eletrólitos: HCl, KCl e LiCl, tentou-se na presença destes para a adsorção de Cr(III) sobre SF-3APTS. Tabelas 8, 9 e 10, observou-se que a presença de LiCl provoca um aumento acentuado na adsorção de Cr(III) até $1,50 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Com o KCl houve no início um aumento gradativo de adsorção de Cr(III) até $2,50 \cdot 10^{-2}$ mol/L e aumentando rapidamente após essa concentração. Na presença HCl a adsorção de Cr(III) mantém-se praticamente constante.

Tabela 8: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície SF-3-APTS de na presença de HCl 0,10 mol/L.

[Cr(III)] mol/L	Massa de SF-3-APTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1917	$0,548 \cdot 10^{-7}$	$0,538 \cdot 10^{-7}$	$0,094 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1030	$0,844 \cdot 10^{-7}$	$0,791 \cdot 10^{-7}$	$0,517 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1078	$1,079 \cdot 10^{-7}$	$1,014 \cdot 10^{-7}$	$0,603 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1015	$1,340 \cdot 10^{-7}$	$1,272 \cdot 10^{-7}$	$0,699 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1011	$1,650 \cdot 10^{-7}$	$1,610 \cdot 10^{-7}$	$0,406 \cdot 10^{-4}$

Tabela 9: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície SF-3-APTS de na presença de KCl 0,10 mol/L.

[Cr(III)] mol/L	Massa de SF- 3-APTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1098	$0,670 \cdot 10^{-7}$	$0,647 \cdot 10^{-7}$	$0,212 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1084	$0,947 \cdot 10^{-7}$	$0,899 \cdot 10^{-7}$	$0,437 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1065	$1,153 \cdot 10^{-7}$	$1,086 \cdot 10^{-7}$	$0,629 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1062	$1,588 \cdot 10^{-7}$	$1,493 \cdot 10^{-7}$	$0,895 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1017	$2,031 \cdot 10^{-7}$	$1,860 \cdot 10^{-7}$	$1,680 \cdot 10^{-4}$
$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,1014	$2,389 \cdot 10^{-7}$	$2,155 \cdot 10^{-7}$	$2,307 \cdot 10^{-4}$

Tabela 10: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície SF-3-APTS de na presença de LiCl 0,10 mol/L.

[Cr(III)] mol/L	Massa de SF- 3-APTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1037	$0,898 \cdot 10^{-7}$	$0,797 \cdot 10^{-7}$	$0,968 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1054	$1,404 \cdot 10^{-7}$	$1,275 \cdot 10^{-7}$	$1,185 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1096	$2,113 \cdot 10^{-7}$	$1,837 \cdot 10^{-7}$	$2,518 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1032	$2,529 \cdot 10^{-7}$	$2,267 \cdot 10^{-7}$	$2,538 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1060	$2,906 \cdot 10^{-7}$	$2,592 \cdot 10^{-7}$	$2,962 \cdot 10^{-4}$

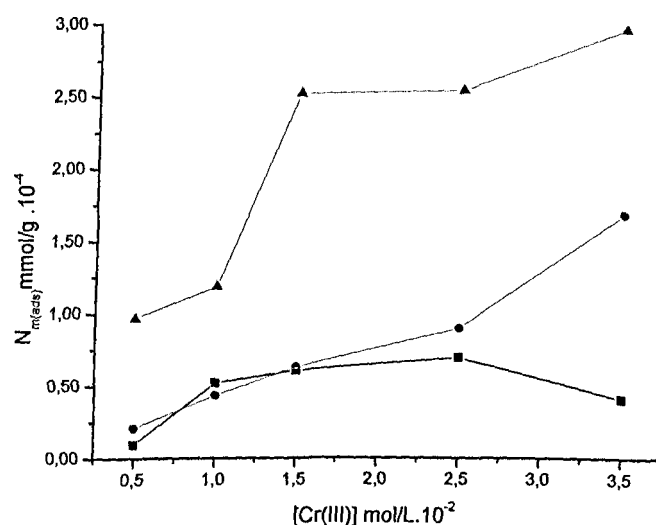


Figura 9: Isotermas de adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxisilano na presença de eletrólitos em concentração 0,1 mol/L, (■) HCl, (●) KCl, (▲) LiCl, à 25°C.

Como não houve adsorção na ausência dos eletrólitos: HCl, KCl e LiCl, tentou-se na presença destes. Observou-se que a presença de LiCl provoca um aumento acentuado na adsorção de Cr(III) até $1,50 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Com o KCl houve no início um aumento gradativo de adsorção de Cr(III) até $2,50 \cdot 10^{-2}$ mol/L e aumentando rapidamente após essa concentração. Na presença HCl a adsorção de Cr(III) mantém-se praticamente constante, representada pela Fig.9.

A ordem crescente de afinidade de Cr(III) pela SF-3APTS é: HCl < KCl < LiCl.

Tendo-se em vista que o Cr(III) não é adsorvido sobre o material SF-3-APTS, na ausência dos eletrólitos, pode-se supor que não ocorre interação entre os grupos NH_2 e o Cr(III) na solução. Em solução aquosa existe a formação do complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [57,58,59] supõe-se que o aumento da adsorção do Cr(III) em solução aquosa na presença dos eletrólitos seja por causa da estabilidade do ânion complexo e pela boa afinidade da matriz pelo metal. Em presença de Cl^- pode existir a substituição das moléculas de H_2O até ocorre a formação do complexo $[\text{Cr}(\text{Cl})_6]^{3-}$ decorrente do excesso de Cl^- , facilitando também a transferência do Cr(III) para fase sólida. A presença dos eletrólitos HCl, KCl e LiCl em concentração 0,1 mol/L favorece a adsorção de Cr(III), particularmente quando o LiCl se encontra presente. Na presença de HCl o efeito do H^+ pode ser explicado pela protonação dos grupos NH_2 , favorecendo a adsorção do Cr(III). Quando na presença de LiCl o grau de adsorção aumenta acentuadamente, provavelmente porque a adsorção de Cr(III) pode não envolver os grupos organofuncionais mas sim os grupos OH residuais que estejam participando do processo.

Nas tabelas 11, 12 e 13 observa-se que a quantidade de Cr(III) sobre SF-3-CIPTS na presença de HCl a adsorção aumenta acentuadamente. Em KCl, a adsorção de Cr(III) ocorre um aumento significativo em torno de $3,30 \cdot 10^{-4}$ mmol/g, e na presença de LiCl a adsorção de Cr(III) mantém-se praticamente constante.

Tabela 11: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície SF-3-CIPTS de na presença de HCl 0,10 mol/L.

[Cr(III)] mol/L	Massa de SF- 3-CIPTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1012	$0,741 \cdot 10^{-7}$	$0,592 \cdot 10^{-7}$	$1,471 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1031	$1,140 \cdot 10^{-7}$	$0,967 \cdot 10^{-7}$	$1,716 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1025	$1,433 \cdot 10^{-7}$	$1,048 \cdot 10^{-7}$	$3,756 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1015	$1,890 \cdot 10^{-7}$	$1,391 \cdot 10^{-7}$	$4,916 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1038	$2,208 \cdot 10^{-7}$	$1,693 \cdot 10^{-7}$	$4,961 \cdot 10^{-4}$
$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,1011	$2,583 \cdot 10^{-7}$	$1,969 \cdot 10^{-7}$	$6,073 \cdot 10^{-4}$

Tabela 12: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície SF-3-CIPTS de na presença de KCl 0,10 mol/L.

[Cr(III)] mol/L	Massa de SF- 3-CIPTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1003	$0,737 \cdot 10^{-7}$	$0,677 \cdot 10^{-7}$	$0,603 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1006	$1,145 \cdot 10^{-7}$	$1,062 \cdot 10^{-7}$	$0,825 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1016	$1,506 \cdot 10^{-7}$	$1,314 \cdot 10^{-7}$	$1,889 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1005	$1,842 \cdot 10^{-7}$	$1,603 \cdot 10^{-7}$	$2,378 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1009	$2,199 \cdot 10^{-7}$	$1,948 \cdot 10^{-7}$	$2,598 \cdot 10^{-4}$
$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,1002	$2,554 \cdot 10^{-7}$	$2,143 \cdot 10^{-7}$	$4,102 \cdot 10^{-4}$

Tabela 13: Adsorção de Cr(III) sobre a superfície SF-3-CIPTS de na presença de LiCl 0,10 mol/L.

[Cr(III)] mol/L	Massa de SF -3- CIPTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,1013	$0,664 \cdot 10^{-7}$	$0,600 \cdot 10^{-7}$	$0,633 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1021	$1,086 \cdot 10^{-7}$	$1,002 \cdot 10^{-7}$	$0,822 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1023	$1,450 \cdot 10^{-7}$	$1,347 \cdot 10^{-7}$	$1,006 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1011	$1,881 \cdot 10^{-7}$	$1,750 \cdot 10^{-7}$	$1,295 \cdot 10^{-4}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,1003	$2,275 \cdot 10^{-7}$	$2,215 \cdot 10^{-7}$	$0,598 \cdot 10^{-4}$

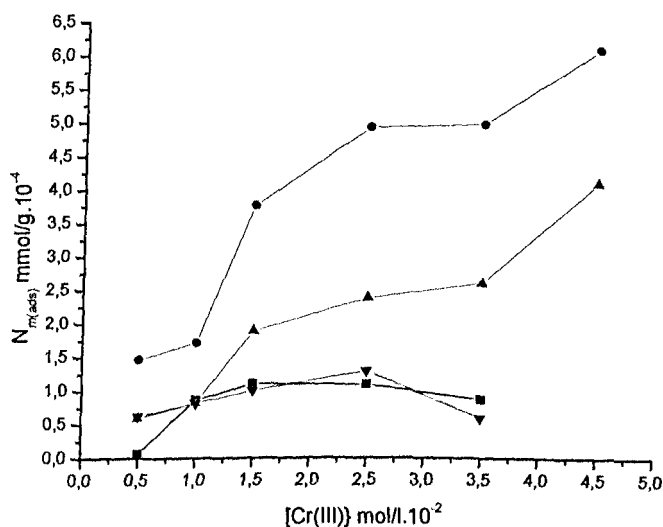


Figura 10: Isotermas de adsorção de Cr(III) sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano na ausência e presença de eletrólitos, [●] HCl, [▲] KCl, [■] LiCl, à 25°C.

As respectivas isotermas de adsorção estão apresentadas na Fig.10. Observa-se que a quantidade de Cr(III) sobre SF-3-CIPTS na presença de HCl a adsorção aumenta acentuadamente. Em KCl, a adsorção de Cr(III) ocorre um aumento significativo em torno de $3,30 \cdot 10^{-4}$ mmol/g, e na presença de LiCl a adsorção de Cr(III) mantém-se praticamente constante.

A ordem crescente de afinidade do Cr(III) pela SF-3CIPTS é: $\text{LiCl} < \text{KCl} < \text{HCl}$.

O HCl promove um aumento no valor de $N_{m(\text{ads})}$ a medida que se aumenta a concentração de Cr(III). O LiCl exerce um efeito inverso, comparando-se com a isoterma de adsorção de Cr(III) obtida na ausência dos eletrólitos. Como já explicado anteriormente a adsorção de Cr(III) sobre o material SF-3-CIPTS envolve provavelmente interações entre $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e o Cl quimicamente ligado a superfície da SF-3-CIPTS. Na presença de eletrólitos que contém Cl^- , há tendência em formar o anion complexo $[\text{Cr}(\text{Cl})_6]^{3-}$ diminuindo a concentração de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. A presença de H^+ na solução favorece significativamente a adsorção do Cr(III) provavelmente porque o H^+ diminui a tendência do $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ de hidrolisar para as espécies $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, as quais contribuem juntamente com $[\text{Cr}(\text{Cl})_6]^{3-}$ para aumentar a adsorção de Cr(III). Na presença do LiCl a diminuição na adsorção do Cr(III) pode ser devido ao cátion do eletrólito o qual pode interferir devido a formação de pares iônicos, o que sugere que em concentrações mais elevadas do Li^+ , existe a formação de pares iônicos do tipo $\text{Y}_m\text{MCl}_n^{z-n+m}$ onde $\text{Y}(\text{Li}^+)$ e $(m \leq |z-n|)$ em solução, diminuindo, então a quantidade de íons complexos que se transferem da solução para a fase sólida^[60].

IV.3.2. Isoterma de adsorção de Pb(II)

Isotermas de adsorção do Pb(II) sobre a superfície de sílica gel, SF-3-APTS e SF-3-CIPTS, na ausência e presença dos eletrólitos (HCl, KCl, e LiCl) em solução aquosa, termostatizada à 25°C.

Nas Tabelas 14, 15 e 16, observou-se que a adsorção de Pb(II) sobre sílica gel, aumenta proporcionalmente com a concentração Pb(II). Com a SF-3-APTS, a quantidade de Pb(II) adsorvida é bem menor aumentando a partir da concentração de

$2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Pb(II). Com a SF-3-CIPTS observou-se um aumento gradativo na quantidade de Pb(II) adsorvido.

Tabela 14: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de sílica gel.

[Pb(II)] mol/L	Massa de sílica gel pura (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-3}$	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,1027	$57,6 \cdot 10^{-6}$	$52,50 \cdot 10^{-6}$	0,0496
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1007	$86,4 \cdot 10^{-6}$	$75,01 \cdot 10^{-6}$	0,1132
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1035	$144 \cdot 10^{-6}$	$126,2 \cdot 10^{-6}$	0,1715
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1000	$201 \cdot 10^{-6}$	$176,3 \cdot 10^{-6}$	0,2535
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1008	$259 \cdot 10^{-6}$	$225,0 \cdot 10^{-6}$	0,3392

Tabela 15: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS.

[Pb(II)] mol/L	Massa de SF- 3-APTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-3}$	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
$1,0 \cdot 10^{-3}$	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
$1,5 \cdot 10^{-3}$	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,1030	$107,0 \cdot 10^{-6}$	$105,0 \cdot 10^{-6}$	0,0194
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1004	$133,7 \cdot 10^{-6}$	$132,5 \cdot 10^{-6}$	0,0124
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,1032	$162,0 \cdot 10^{-6}$	$158,8 \cdot 10^{-6}$	0,0315
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1056	$187,3 \cdot 10^{-6}$	$182,5 \cdot 10^{-6}$	0,0449
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1068	$240,8 \cdot 10^{-6}$	$232,5 \cdot 10^{-6}$	0,0772

Tabela 16: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS.

[Pb(II)] mol/L	Massa de SF-3- CIPTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,1060	$26,75 \cdot 10^{-6}$	$25,01 \cdot 10^{-6}$	0,0165
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,1057	$53,50 \cdot 10^{-6}$	$51,25 \cdot 10^{-6}$	0,0213
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1010	$80,25 \cdot 10^{-6}$	$75,01 \cdot 10^{-6}$	0,0519
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1014	$135,0 \cdot 10^{-6}$	$125,0 \cdot 10^{-6}$	0,0986
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1012	$189,0 \cdot 10^{-6}$	$175,0 \cdot 10^{-6}$	0,1383
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1040	$243,0 \cdot 10^{-6}$	$225,0 \cdot 10^{-6}$	0,1731

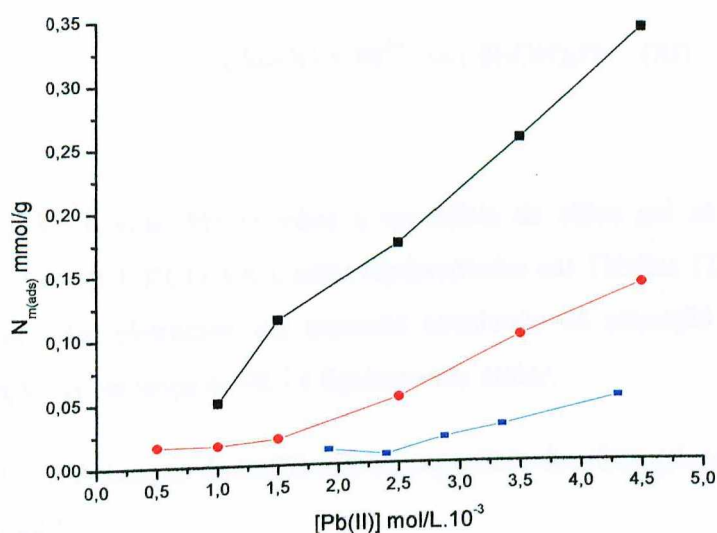
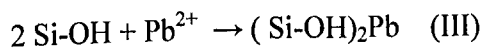


Figura 11: Isotermas de adsorção de Pb(II) sobre a superfície de (■) sílica gel, e (●) sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano, e (■) sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano, à 25°C.

As respectivas isotermas estão apresentadas na Fig.11 observou-se que a adsorção de Pb(II) sobre sílica gel, aumenta proporcionalmente com a concentração Pb(II) na solução. Com a SF-3-APT, a quantidade de Pb(II) adsorvida é bem menor aumentando a partir da concentração de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Pb(II). Com a SF-3-CIPT observou-se um aumento gradativo na quantidade de Pb(II) adsorvido.

Supõe-se que a facilidade que existe na adsorção de Pb(II) sobre a superfície da sílica gel deve-se à interação de Pb(II) com os grupos silanóis livres Si-OH que aumentam a superfície de contato o que não acontece com a SF-3-APT e SF-3-CIPT. Como os sítios ácidos de Bronsted respondem pela reatividade da sílica, é desejável que os silanóis estejam livres de possíveis interações antes de se efetuar quaisquer reações. Em função da presença dos sítios de Bronsted^[61], mesmo não estando organofuncionalizada, a sílica gel mostra-se capaz de adsorver as mais variadas espécies químicas. Tal fato explica porque as outras duas sílicas orgafuncionalizadas, SF-3-APT

e SF-3-CIPTS, apresentam menor capacidade para a adsorção de Pb(II). Essa adsorção pode ser representada por:



Na adsorção Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na presença dos seguintes eletrólitos: HCl, KCl e LiCl, estão representadas nas Tabelas 17, 18 e 19, observou-se na presença dos eletrólitos um aumento acentuado da adsorção de Pb(II), sendo que a adsorção na presença de HCl é ligeiramente maior.

Tabela 17: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na presença de HCl 0,10 mol/L.

[Pb(II)] mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,1028	$28,80 \cdot 10^{-6}$	$27,50 \cdot 10^{-6}$	0,0126
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,1049	$57,60 \cdot 10^{-6}$	$50,00 \cdot 10^{-6}$	0,0724
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1010	$86,40 \cdot 10^{-6}$	$75,00 \cdot 10^{-6}$	0,1129
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1036	$144,0 \cdot 10^{-6}$	$122,5 \cdot 10^{-6}$	0,2075
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1070	$201,6 \cdot 10^{-6}$	$167,5 \cdot 10^{-6}$	0,3187
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1027	$259,2 \cdot 10^{-6}$	$217,5 \cdot 10^{-6}$	0,4060

Tabela 18: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na presença de KCl 0,10 mol/L.

[Pb(II)] mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,1043	$28,00 \cdot 10^{-6}$	$25,00 \cdot 10^{-6}$	0,0287
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,1047	$56,00 \cdot 10^{-6}$	$50,00 \cdot 10^{-6}$	0,0573
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1042	$84,00 \cdot 10^{-6}$	$72,50 \cdot 10^{-6}$	0,1104
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1091	$140,0 \cdot 10^{-6}$	$125,0 \cdot 10^{-6}$	0,1375
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1075	$196,0 \cdot 10^{-6}$	$171,3 \cdot 10^{-6}$	0,2302
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1018	$252,0 \cdot 10^{-6}$	$220,0 \cdot 10^{-6}$	0,3143

Tabela 19: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na presença de LiCl 0,10 mol/L.

[Pb(II)] mol/L	Massa de sílica gel (g)	N _{m(i)} = n° de mols adicionados	N _{m(f)} = n° de mols do sobrenadante	N _{m(ads)} = n° de mols fixos (mmol/g)
0,5.10 ⁻³	0,1012	28,80.10 ⁻⁶	25,00.10 ⁻⁶	0,0296
1,0.10 ⁻³	0,1033	56,00.10 ⁻⁶	52,50.10 ⁻⁶	0,0338
1,5.10 ⁻³	0,1054	84,00.10 ⁻⁶	75,00.10 ⁻⁶	0,0853
2,5.10 ⁻³	0,1057	140,0.10 ⁻⁶	125,0.10 ⁻⁶	0,1419
3,5.10 ⁻³	0,1024	196,0.10 ⁻⁶	176,3.10 ⁻⁶	0,1929
4,5.10 ⁻³	0,1025	252,0.10 ⁻⁶	223,8.10 ⁻⁶	0,2756

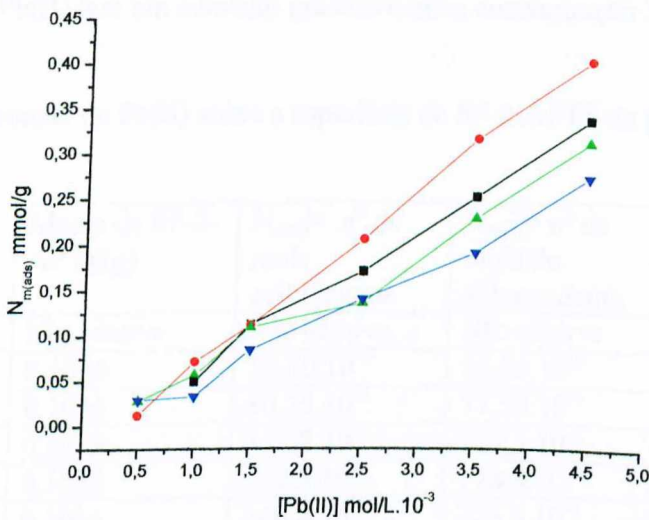


Figura 12: Isotermas de adsorção de Pb(II) sobre a superfície de (■) sílica gel na ausência e presença de eletrólitos, (●)HCl, (▲) KCl, (■)LiCl, à 25°C.

Na adsorção Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na presença dos seguintes eletrólitos: HCl, KCl e LiCl, observou-se na presença dos eletrólitos um aumento acentuado da adsorção de Pb(II), sendo que a adsorção na presença de HCl é ligeiramente maior, representada pela Fig.12.

A ordem crescente de afinidade do Pb(II) pela sílica gel é: KCl ~ LiCl < HCl.

Supõe-se que o aumento na adsorção do Pb(II) em solução aquosa na presença dos eletrólitos sobre a superfície de sílica gel seja por causa da boa correlação entre a

afinidade da matriz $\equiv \text{SiOH}$ pelo Pb(II) , e também dependerá da estabilidade do anion complexo PbCl_n^{z-n} em solução. O aumento da adsorção na presença de HCl , é por causa que na presença de H^+ o Pb(II) torna-se mais solúvel, conseqüentemente com um número maior de espécies livres para se ligar com a sílica gel e também porque o H^+ pode protonar os sítios OH e favorecer a adsorção dos ânions complexos, comparados aos demais eletrólitos.

Com os resultados obtidos nas Tabelas 20, 21 e 22, a adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença dos seguintes eletrólitos HCl , KCl e LiCl , observou-se que na presença de HCl a adsorção de Pb(II) ocorre de forma gradativa. Com o KCl há adsorção de Pb(II) ocorre também gradativamente e na presença de LiCl a adsorção de Pb(II) tem um aumento gradativo até a concentração $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Tabela 20: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de HCl $0,10 \text{ mol/L}$.

$[\text{Pb(II)}]$ mol/L	Massa de SF-3- APTS(g)	$N_{m(i)} = \text{n}^\circ$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = \text{n}^\circ$ de mols do sobrenadante	$N_{m(\text{ads})} = \text{n}^\circ$ de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-3}$	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,1006	$53,50 \cdot 10^{-6}$	$52,50 \cdot 10^{-6}$	0,0099
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1036	$80,25 \cdot 10^{-6}$	$77,50 \cdot 10^{-6}$	0,0265
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1008	$133,7 \cdot 10^{-6}$	$127,5 \cdot 10^{-6}$	0,0620
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1038	$187,3 \cdot 10^{-6}$	$178,8 \cdot 10^{-6}$	0,0818
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1034	$240,8 \cdot 10^{-6}$	$225,0 \cdot 10^{-6}$	0,1523

Tabela 21: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de KCl $0,10 \text{ mol/L}$.

$[\text{Pb(II)}]$ mol/L	Massa de SF- 3-APTS(g)	$N_{m(i)} = \text{n}^\circ$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = \text{n}^\circ$ de mols do sobrenadante	$N_{m(\text{ads})} = \text{n}^\circ$ de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,1004	$26,75 \cdot 10^{-6}$	$25,00 \cdot 10^{-6}$	0,0176
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,1014	$53,50 \cdot 10^{-6}$	$51,25 \cdot 10^{-6}$	0,0223
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1052	$80,25 \cdot 10^{-6}$	$75,00 \cdot 10^{-6}$	0,0499
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1002	$133,7 \cdot 10^{-6}$	$127,5 \cdot 10^{-6}$	0,0624
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1030	$187,3 \cdot 10^{-6}$	$177,5 \cdot 10^{-6}$	0,0949
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1040	$240,8 \cdot 10^{-6}$	$227,4 \cdot 10^{-6}$	0,1274

Tabela 22: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de LiCl 0,10 mol/L.

[Pb(II)] mol/L	Massa de sílica gel 3-APTS(g)	N _{m(i)} = n° de mols adicionados	N _{m(f)} = n° de mols do sobrenadante	N _{m(ads)} = n° de mols fixos (mmol/g)
0,5.10 ⁻³	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
1,0.10 ⁻³	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
1,5.10 ⁻³	0,1024	80,25.10 ⁻⁶	80,00.10 ⁻⁶	0,0024
2,5.10 ⁻³	0,1003	133,8.10 ⁻⁶	130,0.10 ⁻⁶	0,0373
3,5.10 ⁻³	0,1037	187,3.10 ⁻⁶	170,0.10 ⁻⁶	0,1663
4,5.10 ⁻³	0,1018	240,8.10 ⁻⁶	223,8.10 ⁻⁶	0,1669

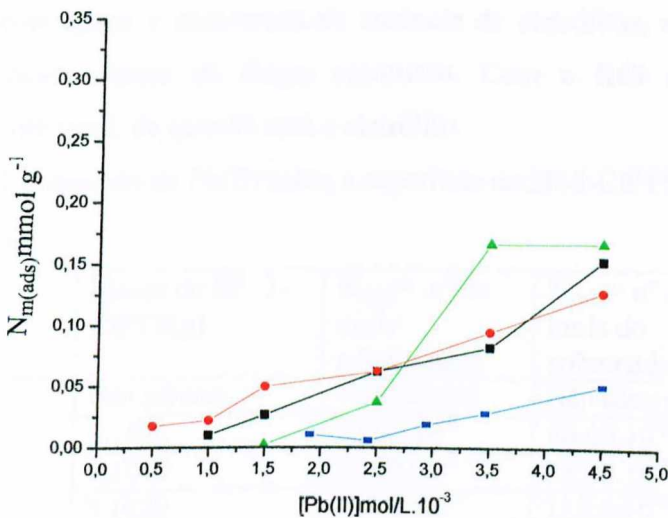


Figura 13: Isotermas de adsorção de Pb(II) sobre a superfície de (■) sílica gel modificada com 3-aminopropiltrietoxissilano na ausência e presença de eletrólitos, (■) HCl, (●) KCl, (▲) LiCl, à 25°C.

Com os resultados obtidos, a adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença dos seguintes eletrólitos HCl, KCl e LiCl, que estão representadas na figura 13, observou-se que na presença de HCl a adsorção de Pb(II) ocorre de forma gradativa. Com o KCl há adsorção de Pb(II) ocorre também gradativamente e na presença de LiCl a adsorção de Pb(II) tem um aumento gradativo até a concentração 3,5.10⁻³ mol/L.

Observou-se um aumento na adsorção de Pb(II) em solução aquosa na presença dos eletrólitos com a SF-3-APTS, supõe-se que esse aumento deve-se principalmente do seguinte fator: a estabilidade do ânion complexo $PbCl_n^{z-n}$ em solução, sendo que a elevada afinidade da matriz pelo Pb(II) deve-se a esse fato. Como a reação entre o Pb(II) e o NH_2 da SF-3-APTS tem dificuldades em acontecer pode ser que a adsorção esteja acontecendo não entre os grupos organofuncionais e o metal mas sim com os grupos OH residuais.

Na adsorção Pb(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença dos seguintes eletrólitos: HCl, KCl e LiCl, que estão apresentadas nas Tabelas 23, 24 e 25, observou-se que em presença de HCl e LiCl a adsorção nas primeiras concentrações de Pb(II) são praticamente iguais a encontrada na ausência de eletrólitos, e após a concentração de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L ocorre de forma acentuada. Com o KCl a adsorção de Pb(II) é praticamente igual, de quando sem o eletrólito.

Tabela 23: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de HCl 0,10 mol/L.

[Pb(II)] mol/L	Massa de SF- 3- CIPTS(g)	$N_{m(i)} = n^\circ$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = n^\circ$ de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)} = n^\circ$ de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-3}$	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,1021	$54,00 \cdot 10^{-6}$	$50,00 \cdot 10^{-6}$	0,0391
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1019	$81,00 \cdot 10^{-6}$	$75,00 \cdot 10^{-6}$	0,0588
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1029	$135,0 \cdot 10^{-6}$	$125,0 \cdot 10^{-6}$	0,0971
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1003	$189,0 \cdot 10^{-6}$	$170,0 \cdot 10^{-6}$	0,1894
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1023	$243,0 \cdot 10^{-6}$	$215,0 \cdot 10^{-6}$	0,2737

Tabela 24: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de KCl 0,10 mol/L.

[Pb(II)] mol/L	Massa de SF- 3- CIPTS(g)	$N_{m(i)} = n^\circ$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = n^\circ$ de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)} = n^\circ$ de mols fixos (mmol/g)
$0,5 \cdot 10^{-3}$	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
$1,0 \cdot 10^{-3}$	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1005	$81,00 \cdot 10^{-6}$	$77,50 \cdot 10^{-6}$	0,0348
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1027	$135,0 \cdot 10^{-6}$	$127,5 \cdot 10^{-6}$	0,0730
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1003	$189,0 \cdot 10^{-6}$	$176,3 \cdot 10^{-6}$	0,1271
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1045	$243,0 \cdot 10^{-6}$	$225,0 \cdot 10^{-6}$	0,1722

Tabela 25: Adsorção de Pb(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de LiCl 0,10 mol/L.

[Pb(II)] mol/L	Massa de SF- 3- CIPTS(g)	N _{m(i)} = n° de mols adicionados	N _{m(f)} = n° de mols do sobrenadante	N _{m(ads)} = n° de mols fixos (mmol/g)
0,5.10 ⁻³	0,1064	27,00.10 ⁻⁶	25,00.10 ⁻⁶	0,0187
1,0.10 ⁻³	0,1051	54,00.10 ⁻⁶	50,00.10 ⁻⁶	0,0381
1,5.10 ⁻³	0,1061	81,00.10 ⁻⁶	75,00.10 ⁻⁶	0,0565
2,5.10 ⁻³	0,1077	135,0.10 ⁻⁶	125,0.10 ⁻⁶	0,0928
3,5.10 ⁻³	0,1025	189,0.10 ⁻⁶	175,0.10 ⁻⁶	0,1366
4,5.10 ⁻³	0,1067	243,0.10 ⁻⁶	221,6.10 ⁻⁶	0,2038

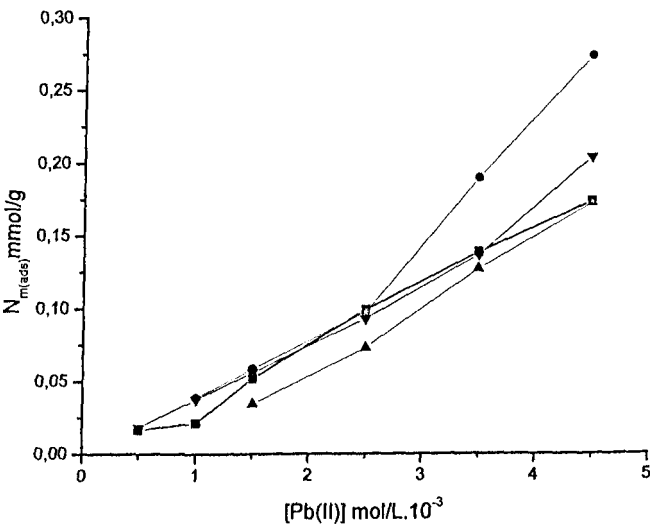


Figura 14: Isotermas de adsorção de Pb(II) sobre a superfície de (■) sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano na ausência e presença de eletrólitos, (●) HCl, (▲) KCl, (◼) LiCl, à 25°C.

Na adsorção Pb(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença dos seguintes eletrólitos: HCl, KCl e LiCl, observou-se que em presença de HCl e LiCl há adsorção nas primeiras concentrações de Pb(II) são praticamente iguais à encontrada na ausência de eletrólito, e após a concentração de 2,5.10⁻³ mol/L ocorre de forma acentuada. Com o

KCl a adsorção de Pb(II) é praticamente igual, de quando sem o eletrólito, apresentado na Fig.14.

A ordem crescente de afinidade do Pb(II) pela SF-3CIPTS é: KCl < LiCl < HCl.

Adsorção de Pb(II) sobre a SF-3-CIPTS dependera principalmente do seguinte fator: a estabilidade do ânion complexo $PbCl_n^{z-n}$ em solução. Por exemplo, há uma boa correlação entre a afinidade da matriz $\equiv Si(CH_2)_3Cl$ pelo Pb(II) e a constante de estabilidade de formação das espécies MCl_3^- e MCl_4^{2-} em solução^[58]. O aumento da adsorção na presença de HCl, é por causa que na presença de H^+ o Pb(II) torna-se mais solúvel, conseqüentemente com um número maior de espécies livres para se ligar com a SF-3-CIPTS e também porque o H^+ pode protonar os sítios OH e favorecer a adsorção dos ânions complexos, comparados aos demais eletrólitos.

Foram também obtidas isotermas de adsorção de Pb(II) sobre os materiais investigados fixando-se a concentração do Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração dos eletrólitos em 0,1, a 0,6 mol/L para observar se a concentração do eletrólito tem efeito sobre a adsorção de Pb(II), as soluções também foram feitas em solução aquosa termostatizadas a 25°C.

Na adsorção Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na presença dos seguintes eletrólitos: HCl, KCl e LiCl, que estão representados nas tabelas 26, 27 e 28, observou-se que na presença de HCl há um aumento significativo na adsorção de Pb(II), com o KCl e o LiCl a adsorção Pb(II) é praticamente constante.

Tabela 26: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de HCl, sobre a superfície de sílica gel.

[HCl]mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
0,1	0,1014	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$105,0 \cdot 10^{-6}$	0,0296
0,2	0,1014	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$68,75 \cdot 10^{-6}$	0,3871
0,3	0,1018	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$43,50 \cdot 10^{-6}$	0,6336
0,4	0,1036	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$26,25 \cdot 10^{-6}$	0,7891
0,5	0,1022	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$17,50 \cdot 10^{-6}$	0,8855
0,6	0,1082	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$13,75 \cdot 10^{-6}$	0,8711

Tabela 27: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de KCl, sobre a superfície de sílica gel.

[KCl]mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
0,1	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
0,2	0,1023	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$105,0 \cdot 10^{-6}$	0,0293
0,3	0,1036	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$92,50 \cdot 10^{-6}$	0,1496
0,4	0,1059	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$92,50 \cdot 10^{-6}$	0,1464
0,5	0,1080	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$100,0 \cdot 10^{-6}$	0,0741
0,6	0,1030	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$105,0 \cdot 10^{-6}$	0,0291

Tabela 28: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de LiCl, sobre a superfície de sílica gel.

[LiCl]mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
0,1	0,1032	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$107,5 \cdot 10^{-6}$	0,0048
0,2	0,1004	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$105,0 \cdot 10^{-6}$	0,0298
0,3	0,1005	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$102,5 \cdot 10^{-6}$	0,0547
0,4	0,1080	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$97,50 \cdot 10^{-6}$	0,0972
0,5	0,1020	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$100,0 \cdot 10^{-6}$	0,0784
0,6	0,1050	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$100,0 \cdot 10^{-6}$	0,0761

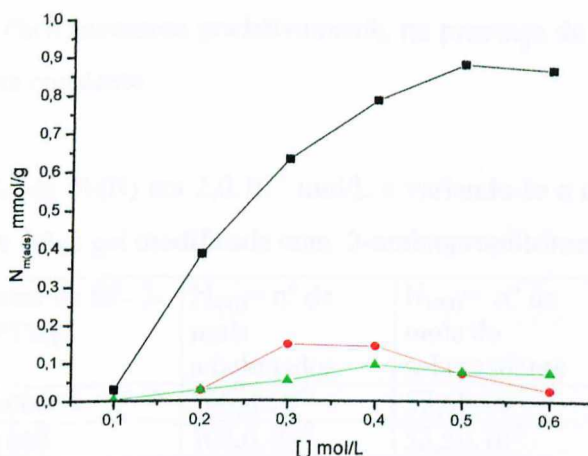


Figura 15: Isotermas de adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L em função da concentração dos eletrólitos (■) HCl, (●) KCl, (▲) LiCl, sobre a superfície de sílica gel, à 25°C.

Na adsorção Pb(II) sobre a superfície de sílica gel na presença dos seguintes eletrólitos: HCl, KCl e LiCl, observou-se que na presença de HCl há um aumento significativo na adsorção de Pb(II), com o KCl e o LiCl a adsorção Pb(II) é praticamente constante, representada pela Fig. 15.

A ordem crescente de afinidade do Pb(II) pela sílica gel é: KCl ~ LiCl < HCl.

Supõe-se que o aumento na adsorção do Pb(II) em solução aquosa na presença dos eletrólitos sobre a superfície de sílica gel seja por causa da boa correlação entre a afinidade da matriz $\equiv \text{SiOH}$ pelo Pb(II), e também dependerá da estabilidade do anion complexo PbCl_n^{z-n} em solução^[60]. Na presença de HCl tem-se um aumento acentuado da adsorção, pois na presença de H^+ o Pb(II) se torna mais solúvel, conseqüentemente um número maior de espécies livres para se ligar com a sílica gel e também porque o H^+ pode protonar os sítios OH e favorecer a adsorção dos ânions complexos, comparados aos demais eletrólitos.

Nas tabelas 29, 30 e 31, observou-se a adsorção de Pb(II) sobre a superfície da SF-3-APTS que na presença de HCl há um aumento significativo na adsorção de Pb(II), com o KCl adsorção de Pb(II) acontece gradativamente, na presença de LiCl há adsorção de Pb(II) é praticamente constante.

Tabela 29: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de HCl, sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxisilano.

[HCl]mol/L	Massa de SF-3-APTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
0,1	0,1069	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$57,60 \cdot 10^{-6}$	0,4714
0,2	0,1008	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$52,50 \cdot 10^{-6}$	0,5506
0,3	0,1039	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$30,00 \cdot 10^{-6}$	0,7507
0,4	0,1097	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$20,00 \cdot 10^{-6}$	0,8022
0,5	0,1070	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$16,25 \cdot 10^{-6}$	0,8575
0,6	0,1008	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$13,75 \cdot 10^{-6}$	0,9350

Tabela 30: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de KCl, sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxisilano.

[KCl]mol/L	Massa de SF-3-APTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
0,1	0,1021	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$101,3 \cdot 10^{-6}$	0,0661
0,2	0,1030	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$97,50 \cdot 10^{-6}$	0,1019
0,3	0,1048	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$95,00 \cdot 10^{-6}$	0,1241
0,4	0,1002	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$90,00 \cdot 10^{-6}$	0,1796
0,5	0,1056	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$88,75 \cdot 10^{-6}$	0,1823
0,6	0,1039	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$87,50 \cdot 10^{-6}$	0,1973

Tabela 31: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de LiCl, sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxisilano.

[LiCl]mol/L	Massa de SF-3-APTS(g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ nº de mols fixos (mmol/g)
0,1	0,1063	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$106,3 \cdot 10^{-6}$	0,0164
0,2	0,1085	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$102,5 \cdot 10^{-6}$	0,0506
0,3	0,1059	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$97,50 \cdot 10^{-6}$	0,0992
0,4	0,1096	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$95,00 \cdot 10^{-6}$	0,1186
0,5	0,1003	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$97,50 \cdot 10^{-6}$	0,1047
0,6	0,1077	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$100,0 \cdot 10^{-6}$	0,0743

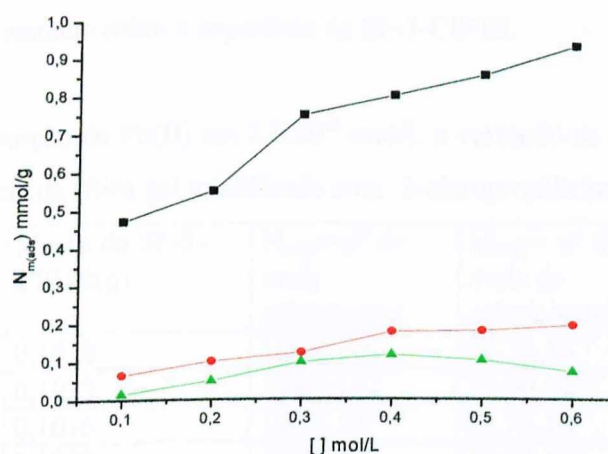


Figura 16: Isotermas de adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L em função da concentração dos eletrólitos (■) HCl, (●) KCl, (▲) LiCl, sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-aminopropiltrietoxissilano, à 25°C.

Na figura 16, observou-se que na presença de HCl há um aumento significativo na adsorção de Pb(II), com o KCl adsorção de Pb(II) acontece gradativamente, na presença de LiCl há adsorção de Pb(II) é praticamente constante sobre a superfície da SF-3-APTS.

A ordem crescente de afinidade do Pb(II) pela SF-3APTS é: $\text{LiCl} < \text{KCl} < \text{HCl}$.

Na presença de HCl observa-se um aumento acentuado da adsorção, pois na presença de H^+ o Pb(II) se torna mais solúvel, conseqüentemente um número maior de espécies livres para se ligar com a sílica SF-3APTS. O aumento na adsorção de Pb(II) em solução aquosa na presença dos eletrólitos com a SF-3-APTS, supõe-se que esse aumento dependa principalmente do seguinte fator: a estabilidade do ânion complexo PbCl_n^{z-n} em solução, sendo que a elevada afinidade da matriz pelo Pb(II) deve-se a esse fato^[60]. Como a interação entre o Pb(II) e o NH_2 da SF-3-APTS tem dificuldades em acontecer pode ser que a adsorção esteja acontecendo não entre os grupos organofuncionais e o metal mas sim com os grupos OH residuais.

Nas tabelas 32, 33 e 34 observou-se que na presença de HCl há um aumento significativo na adsorção de Pb(II), com o KCl e o LiCl adsorção de Pb(II) mantém-se praticamente constante sobre a superfície da SF-3-CIPTS.

Tabela 32: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de HCl, sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano.

[HCl]mol/L	Massa de SF-3-CIPTS(g)	$N_{m(i)} = n^{\circ}$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = n^{\circ}$ de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)} = n^{\circ}$ de mols fixos (mmol/g)
0,1	0,1018	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$98,75 \cdot 10^{-6}$	0,0908
0,2	0,1023	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$55,00 \cdot 10^{-6}$	0,5181
0,3	0,1036	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$33,75 \cdot 10^{-6}$	0,7166
0,4	0,1059	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$16,25 \cdot 10^{-6}$	0,8664
0,5	0,1030	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$10,00 \cdot 10^{-6}$	0,9515
0,6	0,1090	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$8,750 \cdot 10^{-6}$	0,9105

Tabela 33: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de KCl, sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano.

[KCl]mol/L	Massa de SF-3-CIPTS(g)	$N_{m(i)} = n^{\circ}$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = n^{\circ}$ de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)} = n^{\circ}$ de mols fixos (mmol/g)
0,1	0,1063	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$107,5 \cdot 10^{-6}$	0,0047
0,2	0,1054	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$103,8 \cdot 10^{-6}$	0,0403
0,3	0,1037	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$97,50 \cdot 10^{-6}$	0,1013
0,4	0,1030	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$97,50 \cdot 10^{-6}$	0,1019
0,5	0,1042	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$100,0 \cdot 10^{-6}$	0,0767
0,6	0,1040	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$101,3 \cdot 10^{-6}$	0,0649

Tabela 34: Adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração de LiCl, sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano.

[LiCl]mol/L	Massa de SF-3-CIPTS(g)	$N_{m(i)} = n^{\circ}$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = n^{\circ}$ de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)} = n^{\circ}$ de mols fixos (mmol/g)
0,1	0,1030	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$105,0 \cdot 10^{-6}$	0,0291
0,2	0,1030	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$108,0 \cdot 10^{-6}$	0,0776
0,3	0,1040	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$95,00 \cdot 10^{-6}$	0,1250
0,4	0,1060	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$90,00 \cdot 10^{-6}$	0,1698
0,5	0,1020	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$97,50 \cdot 10^{-6}$	0,1029
0,6	0,1090	$108,0 \cdot 10^{-6}$	$100,0 \cdot 10^{-6}$	0,0733

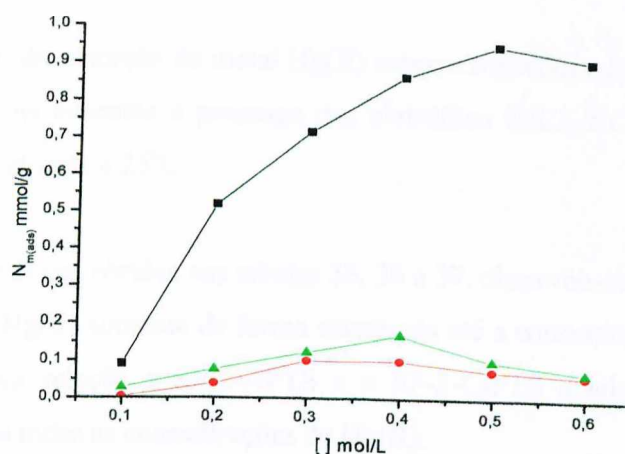


Figura 17: Isotermas de adsorção de Pb(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L em função da concentração dos eletrólitos (■) HCl, (●) KCl, (▲) LiCl, sobre a superfície de sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano à 25°C.

Na figura 17 observou-se que na presença de HCl há um aumento significativo na adsorção de Pb(II), com o KCl adsorção de Pb(II) é praticamente constante não alcançando o limite de saturação, na presença de LiCl a adsorção Pb(II) também é praticamente constante sobre a superfície da SF-3-CIPTS.

A ordem crescente de afinidade do Pb(II) pela SF-3CIPTS é: KCl ~ LiCl < HCl.

Adsorção de Pb(II) sobre a SF-3-CIPTS dependera principalmente do seguinte fator: a estabilidade do ânion complexo $PbCl_n^{z-n}$ em solução. Por exemplo, há uma boa correlação entre a afinidade da matriz $\equiv Si(CH_2)_3Cl$ pelo Pb(II) e a constante de estabilidade de formação das espécies MCl_3^- e MCl_4^{2-} em solução^[58]. O aumento da adsorção na presença de HCl, é por causa que na presença de H^+ o Pb(II) torna-se mais solúvel, conseqüentemente com um número maior de espécies livres para se ligar com a SF-3-CIPTS e também porque o H^+ pode protonar os sítios OH e favorecer a adsorção dos ânions complexos, comparados aos demais eletrólitos.

IV.3.3. Isotherma de adsorção de Hg(II)

Isothermas de adsorção do metal Hg(II) sobre a superfície de sílica gel, SF-3-APTS e SF-3-CIPTS, na ausência e presença dos eletrólitos (HCl, KCl, e LiCl) em solução aquosa, termostatizada à 25°C.

Com os valores obtidos nas tabelas 35, 36 e 37, observou-se que com a sílica gel a adsorção de Hg(II) aumenta de forma acentuada até a concentração de $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Hg(II), com relação a SF-3-APTS e a SF-3-CIPTS a adsorção é praticamente constante em todas as concentrações de Hg(II).

Tabela 35: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de sílica gel.

[Hg(II)] mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1080	$128,8 \cdot 10^{-6}$	$121,3 \cdot 10^{-6}$	0,0694
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,1020	$154,5 \cdot 10^{-6}$	$146,25 \cdot 10^{-6}$	0,0808
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1080	$180,3 \cdot 10^{-6}$	$161,3 \cdot 10^{-6}$	0,1759
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,1002	$206,0 \cdot 10^{-6}$	$187,5 \cdot 10^{-6}$	0,1846
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1030	$231,8 \cdot 10^{-6}$	$213,8 \cdot 10^{-6}$	0,1748

Tabela 36: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-APTS.

[Hg(II)] mol/L	Massa de SF- 3-APTS (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1087	$128,7 \cdot 10^{-6}$	$123,8 \cdot 10^{-6}$	0,0459
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,1054	$154,5 \cdot 10^{-6}$	$146,3 \cdot 10^{-6}$	0,0783
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1055	$180,3 \cdot 10^{-6}$	$171,3 \cdot 10^{-6}$	0,0853
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,1013	$206,0 \cdot 10^{-6}$	$196,3 \cdot 10^{-6}$	0,0962
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1006	$231,8 \cdot 10^{-6}$	$222,5 \cdot 10^{-6}$	0,0919

Tabela 37: Adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS.

[Hg(II)] mol/L	Massa de SF-3- CIPTS (g)	$N_{m(i)}$ = n° de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = n° de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = n° de mols fixos (mmol/g)
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1024	$128,7 \cdot 10^{-6}$	$122,5 \cdot 10^{-6}$	0,0609
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,1090	$154,5 \cdot 10^{-6}$	$145,0 \cdot 10^{-6}$	0,0807
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1016	$180,3 \cdot 10^{-6}$	$171,3 \cdot 10^{-6}$	0,0885
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,1088	$206,0 \cdot 10^{-6}$	$196,3 \cdot 10^{-6}$	0,0896
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1005	$231,8 \cdot 10^{-6}$	$222,0 \cdot 10^{-6}$	0,0975

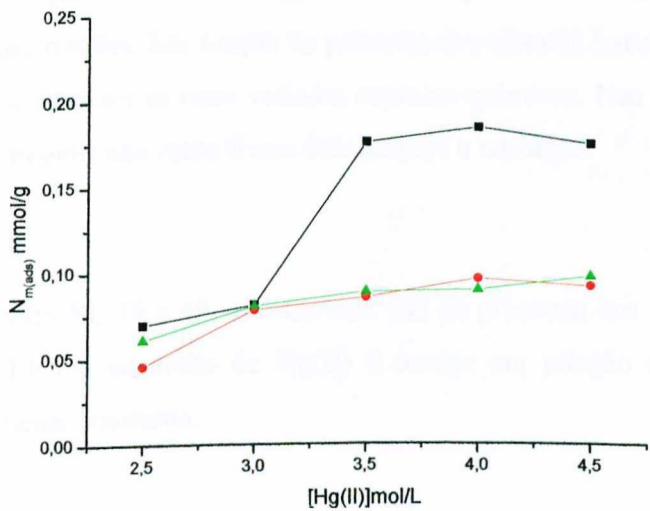


Figura 18: Isotermas de adsorção de Hg(II) sobre a superfície de (■) sílica gel, e (●) sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano, e (▲) sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano, à 25°C.

Na figura 18, observou-se que com a sílica gel a adsorção de Hg(II) aumenta de forma acentuada até a concentração de $3,5.10^{-3}$ mol/L de Hg(II), com relação a SF-3-APTS e a SF-3-CIPTS a adsorção é praticamente constante em todas as concentrações de Hg(II).

A maior adsorção de Hg(II) sobre a superfície de sílica gel pode ser devido aos grupos silanóis livres que aumentam a superfície de contato, o que não acontece com a SF-3-APTS e SF-3-CITPS .

Como os sítios ácidos de Bronsted respondem pela reatividade da sílica, é desejável que os silanóis estejam livre de possíveis interações antes de se efetuar quaisquer reações. Em função da presença dos silanóis livres^[61], a sílica gel mostra-se capaz de adsorver as mais variadas espécies químicas. Nas sílicas funcionalizadas os grupos silanóis não estão livres dificultando a adsorção.

Nas tabelas 38, 39 e 40, observou-se que na presença dos seguintes eletrólitos HCl, KCl e LiCl a adsorção de Hg(II) é menor em relação a sílica gel mantendo-se praticamente constante.

Tabela 38: Adsorção de Hg(II), sobre a superfície de sílica gel na presença de HCl 0,10 mol/L.

[Hg(II)] mol/L	Massa de sílica gel (g)	N _{m(i)} = n° de mols adicionados	N _{m(f)} = n° de mols do sobrenadante	N _{m(ads)} = n° de mols fixos (mmol/g)
$2,5.10^{-3}$	0,1030	$128,7.10^{-6}$	$122,5.10^{-6}$	0,0606
$3,0.10^{-3}$	0,1020	$154,5.10^{-6}$	$147,5.10^{-6}$	0,0686
$3,5.10^{-3}$	0,1000	$180,3.10^{-6}$	$172,5.10^{-6}$	0,0775
$4,0.10^{-3}$	0,1000	$206,0.10^{-6}$	$197,5.10^{-6}$	0,0850
$4,5.10^{-3}$	0,1030	$231,8.10^{-6}$	$222,5.10^{-6}$	0,0898

Tabela 39: Adsorção de Hg(II), sobre a superfície de sílica gel na presença de KCl 0,10 mol/L.

[Hg(II)] mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1070	$128,7 \cdot 10^{-6}$	$123,8 \cdot 10^{-6}$	0,0466
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,1050	$154,5 \cdot 10^{-6}$	$148,8 \cdot 10^{-6}$	0,0548
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1000	$180,3 \cdot 10^{-6}$	$172,5 \cdot 10^{-6}$	0,0775
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,1069	$206,0 \cdot 10^{-6}$	$197,5 \cdot 10^{-6}$	0,0795
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1023	$231,8 \cdot 10^{-6}$	$223,8 \cdot 10^{-6}$	0,0782

Tabela 40: Adsorção de Hg(II), sobre a superfície de sílica gel na presença de LiCl 0,10 mol/L.

[Hg(II)] mol/L	Massa de sílica gel (g)	$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados	$N_{m(f)}$ = nº de mo do sobrenadante	$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g)
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1055	$128,8 \cdot 10^{-6}$	$122,5 \cdot 10^{-6}$	0,0591
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,1007	$154,5 \cdot 10^{-6}$	$147,5 \cdot 10^{-6}$	0,0695
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1009	$180,3 \cdot 10^{-6}$	$170,0 \cdot 10^{-6}$	0,1016
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,1044	$206,0 \cdot 10^{-6}$	$195,0 \cdot 10^{-6}$	0,1054
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1083	$231,8 \cdot 10^{-6}$	$221,3 \cdot 10^{-6}$	0,0969

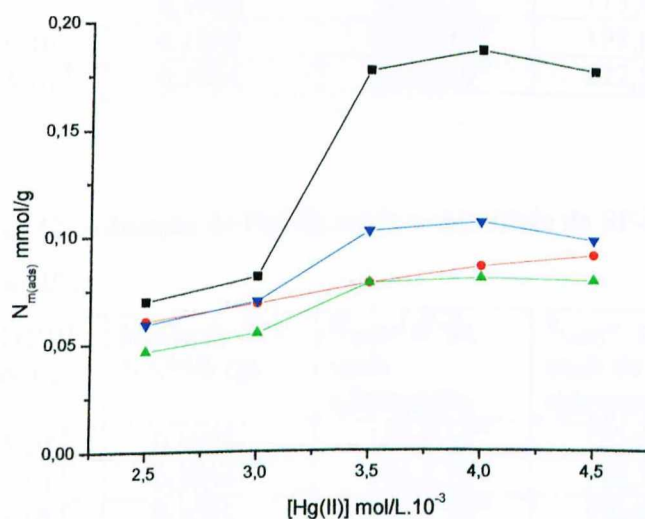


Figura 19: Isotermas de adsorção de Hg(II) sobre a superfície de (■) sílica gel na ausência e presença de eletrólitos, (●) HCl, (▲) KCl, (▲) LiCl, à 25°C.

Na figura 19, observou-se que na presença dos seguintes eletrólitos HCl, KCl e LiCl a adsorção de Hg(II) é menor em relação a sílica gel sem os eletrólitos.

Supõe-se que a diminuição na adsorção de Hg(II) sobre a superfície de sílica gel na presença dos eletrólitos seja devido ao cátion do eletrólito, o qual pode interferir na adsorção devido a possibilidade de formação de pares iônicos em solução^[60], do tipo $Y_mMCl_n^{z-n+m}$ onde $Y(H^+, K^+ e Li^+)$ e $(m \leq |z-n|)$ em solução, diminuindo então a quantidade de íons complexos que se transferem da solução para a fase sólida.

Nas tabelas 41, 42 e 43 observou-se há adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-APTS, na presença dos seguintes eletrólitos HCl, KCl e LiCl a adsorção de Hg(II) é praticamente constante não ocorrendo nenhuma influência dos eletrólitos..

Tabela 41: Adsorção de Hg(II), sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de HCl 0,10 mol/L.

[Hg(II)] mol/L	Massa de SF- 3-APTS (g)	$N_{m(i)} = n^{\circ}$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = n^{\circ}$ de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)} = n^{\circ}$ de mols fixos (mmol/g)
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1088	$128,7 \cdot 10^{-6}$	$122,5 \cdot 10^{-6}$	0,0574
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,1025	$154,5 \cdot 10^{-6}$	$148,8 \cdot 10^{-6}$	0,0561
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1009	$180,3 \cdot 10^{-6}$	$173,8 \cdot 10^{-6}$	0,0644
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,1089	$206,0 \cdot 10^{-6}$	$198,8 \cdot 10^{-6}$	0,0665
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1084	$231,8 \cdot 10^{-6}$	$222,5 \cdot 10^{-6}$	0,0853

Tabela 42: Adsorção de Hg(II), sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de KCl 0,10 mol/L.

[Hg(II)] mol/L	Massa de SF- 3-APTS (g)	$N_{m(i)} = n^{\circ}$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = n^{\circ}$ de mols do sobrenadante	$N_{m(ads)} = n^{\circ}$ de mols fixos (mmol/g)
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,1034	$128,8 \cdot 10^{-6}$	$122,5 \cdot 10^{-6}$	0,0603
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,1094	$154,5 \cdot 10^{-6}$	$146,3 \cdot 10^{-6}$	0,0754
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1085	$180,3 \cdot 10^{-6}$	$170,0 \cdot 10^{-6}$	0,0944
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,1045	$206,0 \cdot 10^{-6}$	$195,5 \cdot 10^{-6}$	1,0047
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1034	$231,8 \cdot 10^{-6}$	$220,9 \cdot 10^{-6}$	1,0541

Tabela 43: Adsorção de Hg(II), sobre a superfície de SF-3-APTS na presença de LiCl 0,10 mol/L.

[Hg(II)] mol/L	Massa de SF- 3-APTS (g)	N _{m(i)} = n° de mols adicionados	N _{m(f)} = n° de mols do sobrenadante	N _{m(ads)} = n° de mols fixos (mmol/g)
2,5.10 ⁻³	0,1073	128,7.10 ⁻⁶	122,5.10 ⁻⁶	0,0581
3,0.10 ⁻³	0,1054	154,5.10 ⁻⁶	146,3.10 ⁻⁶	0,0782
3,5.10 ⁻³	0,1023	180,3.10 ⁻⁶	171,3.10 ⁻⁶	0,0879
4,0.10 ⁻³	0,1026	206,0.10 ⁻⁶	196,3.10 ⁻⁶	0,0950
4,5.10 ⁻³	0,1030	231,8.10 ⁻⁶	221,8.10 ⁻⁶	0,0970

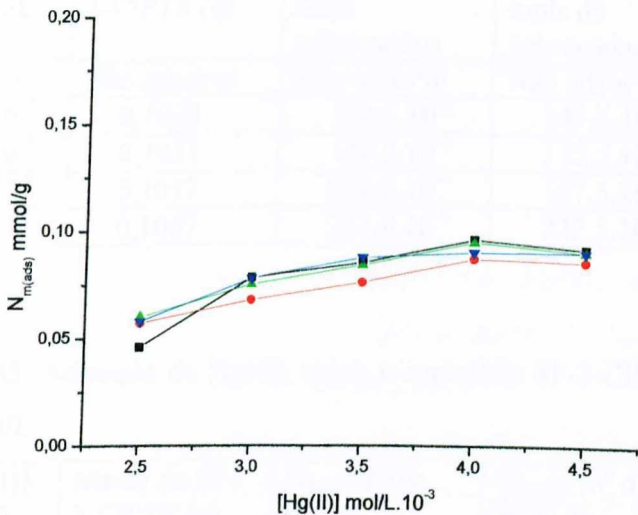


Figura 20: Isotermas de adsorção de Hg(II) sobre a superfície de (■) silica gel 3-aminopropiltriétóxissilano na ausência e presença de eletrólitos, (●) HCl, (▲) KCl, (■) LiCl, à 25°C.

Observou-se na figura 20, há adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-APTS, na presença dos seguintes eletrólitos HCl, KCl e LiCl a adsorção de Hg(II) não sofre influência na presença de nenhum dos eletrólitos.

Na adsorção de Hg(II) sobre a superfície SF-3-APTS não existe diferença quando se coloca esta em presença dos eletrólitos o que significa que não há nenhuma influência do ânion e nem do cátion do eletrólito na adsorção. Supõe-se que não

existe nenhuma influência por existir uma dificuldade na interação entre Hg(II) e o NH_2 da SF-3-APTS.

Observou-se nas tabelas 44 e 45 a adsorção do Hg(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença de HCl não há adsorção, com KCl e LiCl a adsorção de Hg(II) é menor em relação a SF-3-CIPTS sem os eletrólitos.

Tabela 44: Adsorção de Hg(II) , sobre a superfície SF-3-CIPTS na presença de KCl 0,10 mol/L.

$[\text{Hg(II)}]$ mol/L	Massa de SF-3-CIPTS (g)	$N_{m(i)} = \text{n}^\circ$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = \text{n}^\circ$ de mols do sobrenadante	$N_{m(\text{ads})} = \text{n}^\circ$ de mols fixos (mmol/g)
$2,5 \cdot 10^{-3}$	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,1032	$154,5 \cdot 10^{-6}$	$147,5 \cdot 10^{-6}$	0,0678
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1031	$180,3 \cdot 10^{-6}$	$172,5 \cdot 10^{-6}$	0,0751
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,1017	$206,0 \cdot 10^{-6}$	$197,5 \cdot 10^{-6}$	0,0836
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1067	$231,8 \cdot 10^{-6}$	$222,5 \cdot 10^{-6}$	0,0866

Tabela 45: Adsorção de Hg(II) , sobre a superfície SF-3-CIPTS na presença de LiCl 0,10 mol/L.

$[\text{Hg(II)}]$ mol/L	Massa de SF-3-CIPTS (g)	$N_{m(i)} = \text{n}^\circ$ de mols adicionados	$N_{m(f)} = \text{n}^\circ$ de mols do sobrenadante	$N_{m(\text{ads})} = \text{n}^\circ$ de mols fixos (mmol/g)
$2,5 \cdot 10^{-3}$	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve	Não adsorve
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,1079	$154,5 \cdot 10^{-6}$	$147,5 \cdot 10^{-6}$	0,0648
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1041	$180,3 \cdot 10^{-6}$	$172,5 \cdot 10^{-6}$	0,0744
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,1011	$206,0 \cdot 10^{-6}$	$197,5 \cdot 10^{-6}$	0,0841
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,1053	$231,8 \cdot 10^{-6}$	$222,5 \cdot 10^{-6}$	0,0878

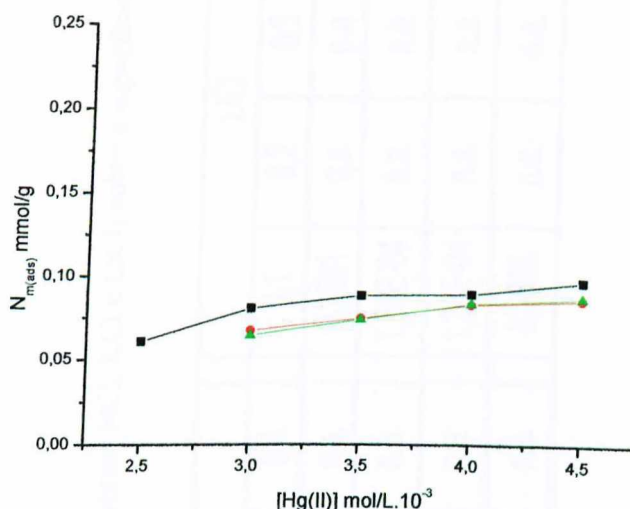


Figura 21: Isotermas de adsorção de Hg(II) sobre a superfície de (■) sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano na ausência presença de eletrólitos, (●) KCl, (▲) LiCl, à 25°C.

Observou-se na figura 21, a adsorção do Hg(II) sobre a superfície de SF-3CIPTS na presença de HCl não há adsorção, com KCl e LiCl a adsorção de Hg(II) é menor em relação a SF-3-CIPTS sem os eletrólitos.

Na adsorção Hg(II) sobre a superfície da SF-3-CIPTS supõe-se que na presença dos eletrólitos KCl e LiCl existe formação do par iônico, prejudicando a adsorção, em todas as concentrações de Hg(II). No caso do HCl também supõe-se que há formação do par iônico o que prejudica a adsorção em todas as concentrações do eletrólito, o que sugere que na presença do íon H^+ , a formação de pares iônicos do tipo $H_mMCl_n^{z-n+m}$ ($m \leq |z-n|$) em solução^[60].

Foram feitas isotermas de adsorção fixando-se a concentração do Hg(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração dos eletrólitos entre 0,1 até 0,4 mol/L, em solução aquosa, termostatizada a 25°C, para observar se realmente os eletrólitos têm influência sobre a adsorção de Hg(II).

Tabela 46: Adsorção de Hg(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração dos eletrólitos(HCl, KCl e LiCl) sobre a superfície de sílica gel.

Eletrólito	HCl				KCl				LiCl			
[], mol/L	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4
Massa 1, g	0,1059	0,1067	n.a.	n.a.	0,1061	0,1076	n.a.	n.a.	0,1061	n.a.	n.a.	n.a.
$N_{m(i)}$	1,54E-04	1,54E-04	n.a.	n.a.	1,54E-04	1,54E-04	n.a.	n.a.	1,54E-04	n.a.	n.a.	n.a.
$N_{m(f)}$	1,51E-04	1,51E-04	n.a.	n.a.	1,20E-04	1,29E-04	n.a.	n.a.	1,24E-04	n.a.	n.a.	n.a.
$N_{m(ads)}$	0,0306	0,0304	n.a.	n.a.	0,3251	0,2391	n.a.	n.a.	0,2898	n.a.	n.a.	n.a.

Massa 1 (g), sílica gel.

$N_{m(i)}$ = n° de mols adicionados.

$N_{m(f)}$ = n° de mols do sobrenadante.

$N_{m(ads)}$ = n° de mols fixos (mmol/g).

n.a = não adsorve

Tabela 47: Adsorção de Hg(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração dos eletrólitos(HCl, KCl e LiCl) sobre a superfície de SF-3-APTS.

Eletrólito	HCl				KCl				LiCl			
[], mol/L	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4
Massa 2, g	0,1035	0,1075	n.a.	n.a.	0,1048	n.a.	n.a.	n.a.	0,1088	0,1022	n.a.	n.a.
$N_{m(i)}$	1,54E-04	1,54E-04	n.a.	n.a.	1,54E-04	n.a.	n.a.	n.a.	1,54E-04	1,54E-04	n.a.	n.a.
$N_{m(f)}$	1,39E-04	1,51E-04	n.a.	n.a.	1,38E-04	n.a.	n.a.	n.a.	1,50E-04	1,51E-04	n.a.	n.a.
$N_{m(ads)}$	0,1521	0,0302	n.a.	n.a.	0,1622	n.a.	n.a.	n.a.	0,0414	0,0318	n.a.	n.a.

Massa 2 (g), sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxisilano.

$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados.

$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante.

$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g).

n.a = não adsorve.

Tabela 48: Adsorção de Hg(II) em $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e variando-se a concentração dos eletrólitos(KCl e LiCl) sobre a superfície de SF-3-CIPTS.

Eletrólito		KCl					LiCl		
[], mol/L	0,1	0,2	0,3	0,4		0,1	0,2	0,3	0,4
Massa, g	0,1030	0,1063	n.a	n.a		0,1050	0,1089	n.a	n.a
$N_{m(i)}$	$154,5 \cdot 10^{-6}$	$154,5 \cdot 10^{-6}$	n.a	n.a		$154,5 \cdot 10^{-6}$	$154,5 \cdot 10^{-6}$	n.a	n.a
$N_{m(f)}$	$125,5 \cdot 10^{-6}$	$153,8 \cdot 10^{-6}$	n.a	n.a		$121,3 \cdot 10^{-6}$	$150,5 \cdot 10^{-6}$	n.a	n.a
$N_{m(ads)}$	0,278	0,007	n.a	n.a		0,317	0,0413	n.a	n.a

Massa (g), sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano.

$N_{m(i)}$ = nº de mols adicionados.

$N_{m(f)}$ = nº de mols do sobrenadante.

$N_{m(ads)}$ = nº de mols fixos (mmol/g).

n.a = não adsorve.

Observou-se na Tabela 46 o efeito na adsorção de Hg(II) sobre a superfície da sílica gel na presença dos seguintes eletrólitos: HCl, KCl, LiCl. Na presença de HCl e KCl a adsorção de Hg(II) só acontece nas concentrações de 0,1 e 0,2 mol/L e tende a diminuir, enquanto que com o LiCl a adsorção de Hg(II) ocorre somente na concentração de 0,1 mol/L.

Na Tabela 47 observa-se a adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-APTS na presença dos seguintes eletrólitos: HCl, KCl e LiCl. Na presença de HCl e LiCl a adsorção de Hg(II) acontece somente nas concentrações de 0,1 e 0,2 mol/L, com KCl a adsorção ocorre apenas na concentração de 0,1 mol/L.

A diminuição na adsorção de Hg(II) sobre a superfície de sílica gel e SF-3-APTS na presença dos eletrólitos, supõe-se que seja devido ao cátion do eletrólito, o qual pode interferir na adsorção devido a possibilidade de formação de pares iônicos, do tipo $Y_mMCl_n^{z-n+m}$ onde Y (H^+ , K^+ e Li^+) e $(m \leq |z-n|)$ em solução, diminuindo então a quantidade de íons complexos que se transferem da solução para a fase sólida^[60].

Observou-se na Tabela 48 a adsorção de Hg(II) sobre a superfície de SF-3-CIPTS na presença dos seguintes eletrólitos: KCl e LiCl, na presença de KCl e LiCl a adsorção de Hg(II) acontece somente nas concentrações de 0,1 e 0,2 mol/L tendendo-se a diminuir com o aumento da concentração do eletrólito.

Na adsorção de Hg(II) sobre a superfície da SF-3-CIPTS, supõe-se que a diminuição na presença dos eletrólitos KCl e LiCl existe devido formação do par iônico, prejudicando a adsorção. No caso do HCl também supõe-se que há a formação do par iônico o que prejudica a adsorção, o que sugere que na presença do íon H^+ , há formação de pares iônicos do tipo $H_mMCl_n^{z-n+m}$ ($m \leq |z-n|$) em solução^[60].

V. CONCLUSÕES

Conclusões

A sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-cloropropiltrimetoxissilano designados como SF-3-APTS e SF-3-CIPTS mostraram um grau de funcionalização de 1,01 mmol/g e 0,47 mmol/g de sílica. Os resultados mostraram que a adsorção de íons metálicos Pb(II), Cr(III) e Hg(II) (M^{z+}) de soluções aquosas depende principalmente dos seguintes fatores:

- a diferença na afinidade dos diversos íons metálicos pelo material;
- da natureza do material;
- da constante de estabilidade das espécies complexas $MCl_n^{(z-n)}$ em solução;
- da natureza do cátion do eletrólito, o qual pode interferir na adsorção do ânion complexo devido a possibilidade de formação de pares iônicos em solução do tipo $Y_m MCl_n^{z-n+m}$;
- da possibilidade de formação de espécies menos carregadas ou neutras, de estabilidades relativamente altas, que podem reduzir a adsorção do íon metálico.

As isotermas de adsorção de Pb(II), Cr(III) e Hg(II) sobre a sílica gel não modificada e quimicamente modificada mostraram que a maior adsorção do Cr(III) ocorre sobre a SF-3-CIPTS, na presença ou ausência dos eletrólitos HCl, KCl e LiCl. Sobre os demais materiais, sílica gel e SF-3-APTS, observou-se que a adsorção também ocorre, mas em quantidades bem menores.

No caso do Pb(II), a maior adsorção foi observada sobre a sílica gel, na presença ou ausência dos eletrólitos HCl, KCl e LiCl. Essa adsorção aumenta com aumento na concentração do eletrólito, principalmente na presença do HCl. O Pb(II) pode ser adsorvido sobre os materiais SF-3-APTS e SF-3-CIPTS mas em menores quantidades, aumentando na presença dos eletrólitos.

Em relação ao Hg(II), a maior adsorção ocorreu sobre a sílica gel em relação aos outros materiais SF-3-APTS e SF-3-CIPTS, diminuindo na presença dos eletrólitos HCl, KCl e LiCl. O aumento na concentração dos eletrólitos provocou uma diminuição na

adsorção do Hg(II) sobre todos os materiais estudados, principalmente quando o eletrólito era o HCl.

O conjunto de dados apresentados no presente trabalho contribuiu para ampliar os conhecimentos nesta área e, principalmente, para um maior conhecimento sobre as propriedades da sílica gel e das sílicas modificadas, SF-3-APTS e SF-3-CIPTS, para adsorver íons metálicos e ânions complexos em solução. Esses conhecimentos forneceram subsídios para a utilização dos materiais investigados como alternativa na extração e separação de Pb(II), Cr(III) e Hg(II) em metodologias analíticas ou em processos de descontaminação de soluções residuais.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Airoidi, C.; Farias, F. F.; O uso de sílica gel organofuncionalizada com agente sequestrante para metais. *Química. Nova*, 23(4), 496-503, 2000.
2. Iamamoto, M, S.; Gushiken, Y.; Adsorption and pré- concentration of some metal íons from ethanol on silica gel modified with pyridinium íon. *Analyst*, 114, 983-985, 1989.
3. Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P.; 3-Chloropropyltrialkoxysilanes- kei intermediates for the commercial production of organofunctionalized silanes and polysiloxanes. *Angewandte Chemie-International*, Ed. 25, 236-252, 1986.
4. Cerrato, G.; Fubini, B.; Barricco, M.; Moterra, C.; Spectroscopic, structural and microcalorimetric study of stishovite, a nonpathogenic polymorph of SiO₂. *J. Materials Chemistry*, 5, 1935-1941, 1995.
5. Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C.; O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. *Química. Nova*, 22, 1-20, 1999.
6. Sales, J. A.A.; Farias, F. P.; Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; Attachment of 2-aminomethylpitidine molecule onto grafted sílica gel surface and its ability in chelating cátions. *Polyhedron*, 23, 719-725, 2004.
7. Arakaki, L. N. H.; Nunes, L. M.; Simoni, J. A.; Airoidi, C.; Ethyleimine anchored on thiol-modified silica gel surface-calorimetric data. *J. Colloid and Interface Science*, 228, 46-51, 2000.
8. Buszewski, B.; Jezierska, M.; Welniak, M.; Berek, D.; Survey and trends in the preparation of chemically bonded silica phases for liquid chromatographic analysis *J. High Resolution Chromatography*., 21, 267-281, 1998.
9. Bermudez, V.Z.; Carlos, L. D.; Alcácer, L.; Sol-gel derived urca cross-liked organically modified silicates.1. Room temperature mid-infrared spectra. *Chemistry of Materials*, 11, 569-580, 1999.
10. Mottola, H.A.; Steimetz, J. R.; in *Chemically Modified Surfaces*, Elsevier, New York, 1992.
11. Leyden, D. E.; Collins, W.T.; *Chemically Modified Surfaces in Science and Industry*, Gordon and Breach, London, 1988.

12. Sarkar, A.R.; Datta, P.K.; Sarkar, M.; Sorption recovery of metal ions using silica gel modified with salicylaldoxime, *Talanta* 43, 1857-1862, 1996.
13. Goswami, A.; Singh, A. K.; Silica gel functionalized with resacetophenone synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. *Analytica Chimica Acta*, 454, 229-240, 2002.
14. Sander, L.C.; Wise, S.A.; Recent advances in bonded phases for liquid-chromatography. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 18(4), 299-252, 1987.
15. Alimarim, I. P.; Fadeeva, V.I.; Kudryavtsev, G.V.; Loskutova, I. M.; Tikhomirova, T.I.; Concentration, separation and determination of scandium, zirconium, hafnium and thorium with a silica-based sulfonic-acid cation-exchanger. *Talanta*, 34(1), 103-110, 1987.
16. Iamamoto, M.S.;Gushiken, Y.; Adsorption of metal ions from aqueous and ethanol solutions by silica gel functionalized with pyridinium ions. *J. Colloid Interface Science*, 129, 162-165, 1989.
17. Watanesk, S.; Schilt, A. A.; Separation of some transition-metal ions on silica-immobilized 2-pyridinecarboxaldehyde phenylhydrazone, *Talanta*, 33(11), 895-899, 1986.
18. Volkan, M.; Ataman, O.Y.; Howard, A.G.; preconcentration of some trace-metals from sea-water on a mercapto-modified silica gel. *Analyst*, 112, 1409-1412, 1987.
19. Iler, .R.K.; *The Chemistry of silica* , John Wiley & Sons, New York, 1979
20. Zhuravlev, L.T.; Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silica. *Langmuir*, 3, 316-318, 1987.
21. Farias, R. F.; Airoidi, C.; Síntese e reatividade de silica lamelar. *Química Nova*, 23, 1-16, 2000.
22. Farias, R. F.; Airoidi, C.; Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface. *J. Thermal Analysis and calorimetry.*, 53, 751-756, 1998.

23. Van Der Voort, P.; Gills-D' Hamers, I.; Vansant, F.E.; Siloxane bridges as reactive sites on silica -gel- Fourier-Transform Infrared- Photoacoustic Spectroscopic Anlysis of the Chemisorption. *J. Chemical Society - Faraday Transactions*, 86, 3747-3750, 1990.
24. Butterworth A. J.; Clark J. H.; Walton P. H.; Barlow S.J.; Environmentally friendly catalysis using supported reagents: Catalytic epoxidation using a chemically modifief silica gel, *Chemical Communications*, 16, 1859-1860, 1996.
25. Jachuck R.; Macquarrie D.; Ramshaw C.; Scott K.; Catalytic oxidation of alkyl aromatics using a novel silica supported Schiff base complex, *Chemical Communications*, 18, 1949-1950, 1998.
26. Padilha, P. M.; Florentino, A.O.; Padilha, C. C. F.; Castro, G.R.; Margionte, M. A. L.; Roldan, P.S.; Alcântara I.L.; Determination of Cu, Ni an Pb in a médium by FAAS after pré-concnetration on 2-aminothiazole modified sílica gel, *J. Braz. Chemistry Society*. 15(3), 2004, 366.
27. Prado, A. G. S.; Tosta, A.H.; Airoidi, C.; Adsorption separation and thermochemical data on the herbicide picloram anchored on sílica gel and its cátion interaction behavior. *J. Colloid and Science*, 269, 259-264, 2004.
28. Nunes, L.M.; Airoidi, C.; Some features of crytalline alpha-titanium hydrogenphosphate, modified sodium and n-butylammonium forms and thermodynamics of ionic Exchange with K^+ and Ca^{2+} . *Thermochimica Acta*, 328, 297-303, 1999.
29. Jal, P.K.; Patel, S.; Mishra, B.K.; Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, 62, 1005-1028, 2004.
30. Tanaka, K.; Shinoda, S.; Takai, N.; Takahasshi, H. and Saito, Y.; The preparation of mesoporous silica-gel and the nature of the modification of its surface with organo-alkoxysilane. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 53(5), 1242-1246, 1980.
31. Savvin, S.B.; Mikhailova, A.V.; Modified and immobilized organic reagents. *J. of Analytical Chemistry*, 51, 42-49, 1996.
32. Dias Filho, N.L.; Polito, W.L.; Gushiken, Y., Sorption and preconcentration of some heavy metals by 2-mercaptobenzothiazole-clay. *Talanta*, 42, 1031-1036, 1995.

33. Weetall, H.H.; *Covalent Coupling Methods for Inorganic Supports Materials, Methods in Enzymology*, Academic Press, New York, 135, 1987.
34. Kim, J.S.; Chah, S.; Yi, J.; Preparation of modified silica for heavy metal removal. *Korean. J. Chemical Engineering* 17, 118-121, 2000.
35. Cham. S.; Kim, J.S.; Yi J.; Separation of zinc ions from aqueous solutions using modified silica impregnated with Cyanex 272. *Separation Science and Technology*, 37, 701-716, 2002.
36. Clvalovsk, V.; in *Carbon-Functional Organosilicon Compounds*, New York, 1985.
37. Golubev, V.B.; kudryavtsev, G.V.; Lisichkin, G. V. and Michenko, D. V.; Russ, J. *Phys. Chem.*, 59(11), 1674, 1985.
38. Burggraf, L.W.; Kendall, D. S.; Lyden, D.E. and Pern, F. J.; Photoacoustic studies of complex of copper (II) with an ethylenediamine analog immobilized on silica-gel. *Analytica Chimica Acta*, 129, 19-27, 1981.
39. Sindorf, D.W. and Maciel, G.E.; Solid-state NMR-studies of the reactions of silica surfaces with polyfunctional chloromethylsilanes and ethoxymethylsilanes. *J. of the American Chemical Society*, 105(12), 3767-3776, 1983.
40. Woo, S. I. and Hill, C. G. Jr.; Raman-study of dicobalto octacarbonyl covalently attached to a phosohinated silica. *J. of Molecular Catalysis*, 15(3), 309-325, 1982.
41. Jenett, H.; Knecht, J. and Stork, G.; Fresencies, Z.; ESCA-studies on activated silica-gel surfaces pre-concentrating heavy- metal ions. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 304(5), 362-368, 1980.
42. Bjorklund, M.; Hearn, M. T. W.; High-perfomance liquid chromatography of amino acids, peptides and proteins. 149. Sinthesis of silica based heparin-affinity adsorbents. *J. of Chromatography A*, 728, 149-169, 1996.
43. Mifune, M.; Shimomra, Y.; Saito, Y.; Mari, Y.; Onoda, M.; Iwado, A.; Motohashi, N.; Haginaka, J.; High-perfomace liquid chromatography stationary phases based on pi-pi electron interation aminopropyl silica gels modified with metal phthalocyanines. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 71, 1825-1829, 1998.
44. Oliveira, S. F.; Espinola, J. G. P.; Lemus, W. E. S.; Souza, A. G. de; Airoidi, C.; Kinetic study of the decomposition of hydrogen peroxide catalysed by Co(II)

- acetylacetonate supported on a silica-propylpiperazine matrix. *Colloids Surface A- Physicochemical and Engineering Aspects*, 136, 151-154, 1998
45. Takman, N.; Akman, S.; Ozcan, M.; Koklu, U.; Preconcentration and separation of copper(II), cadmium (II). *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 374, 977-980, 2002.
 46. Ekinci C.; Koklu, U.; Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltrimethoxysilane, 55, 1491-1495, 2000.
 47. Vogel, A.I.; *Análise Inorgânica Quantitativa*, ed. Guanabara 2, 4º ed. R. de Janeiro, 235, 1981.
 48. Pregnotatto, W.; Pregnotatto, N. P.; *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. 3º ed, v 1, 1985.
 49. Schwarzenbach, G e Flaschka, H.A.; *Complexometric Titrations*, tradução de H.M.N.H. Ining, Methem & Co Ltda, 2º ed., London, 1969.
 50. Flaschka, H.A.; *EDTA Titration, an Introduction to Theory and Prate*, Pergamon Press, Oxford, 2º ed. 1967.
 51. Vogel, A.I.; *A Texbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Longman, New York, 4º Ed, 1978.
 52. Espínola, J. G.P.; Arakaki, L. N. H.; Oliveira, S.F.; Fonseca, M. G.; Campos Filho, J. A. A.; Airoidi, C.; Some thermodynamic data the energetics of the interaction cation-piperazine immobilized on silica gel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemmistry Eng.*, 221, 101-108, 2003.
 53. Prado, A. G.S.; Sales, J.A.A.; Carvalho, R. M.; Rubim, J.C.; Airoidi,C.; Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes. *J. of Now-Crystalline Solids*, 333, 61-67, 2004.
 54. Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*. São Paulo, Edusp, 1981.
 55. Sing, K.S.W.; Everet, D.H.; Haul, R.A.W.; Moacou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chemistry*, 57, 1985, 603.
 56. Mc Quarrie, D.A.; Simon, J.P.; *Phisical Chemistry, a molecular approach*, University Science Books, Sausalito, 1997.

57. Lee J.D. Química inorgânica não tão concisa. 5º ed Editora Edgard Blucher LTDA, Trad.Toma, E, H., Inglaterra, 1996.
58. Basolo, F., Johnson, R.; Química de los compuestos de coordinación Ed. Reverté, S.A.,1964.
59. Huheey, J. E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L.; Inorganic Chemistry, 4º Ed , 1993.
60. Iamamoto, M. S. e Gushiken, Y.; Adsorção de cátions metálicos pela sílica quimicamente modificada com íon piridínio. Química. Nova, 11(4), 1988, 402.
61. Gates, B. C.; Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1992.