

SÍLICA QUIMICAMENTE MODIFICADA COM OS GRUPOS *p*-ANISIDINA, *p*-FENITIDINA E *p*-FENILENODIAMINA USADA COMO ADSORVENTE PARA Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ E Ni²⁺ EM SOLUÇÕES AQUOSA E ETANÓLICA

Rossana B. C. Vilar, Alexandre de Jesus, Edilson V. Benvenuti e Márcia M. Silva*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

Recebido em 1/2/07; aceito em 17/8/07; publicado na web em 19/12/07

SILICA CHEMICALLY MODIFIED WITH *P*-ANISIDINE, *P*-PHENYTYDINE AND *P*-PHENYLENEDIAMINE GROUPS USED AS ADSORBENT FOR Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ AND Ni²⁺ IN AQUEOUS AND ETHANOL SOLUTIONS. Silica gel was chemically modified with the aromatic amines *p*-anisidine, *p*-phenytidine and *p*-phenylenediamine, using grafting reactions. The resulting modified silicas were characterized by infrared spectroscopy and N₂ adsorption/desorption isotherms. The organic groups were covalently immobilized in a monolayer form. These modified silicas were investigated as adsorbents for Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ in aqueous and ethanol solutions. In a general way, the adsorption capacity values for all adsorbents presented the following sequence: Pb²⁺ >> Cu²⁺ ≅ Cd²⁺ ≅ Ni²⁺. Adsorption studies for all adsorbents, in competitive medium, showed better selectivity for Cu²⁺ and Pb²⁺ in aqueous medium and for Pb²⁺ in ethanol solution. Desorption studies were carried out using HCl and HNO₃ as eluents.

Keywords: organofunctionalized silica; adsorption; metals.

INTRODUÇÃO

Recentemente tem havido grande interesse na utilização de matrizes sólidas naturais ou sintéticas mecanicamente estáveis em muitas aplicações, tais como fases ligadas quimicamente em cromatografia, extração de cátions de soluções aquosas e não aquosas, reações de troca-iônica ou catalítica, eletrônica, cerâmica e também bioengenharia¹. Uma importante propriedade explorada está relacionada à adsorção de elementos-traço em superfícies sólidas, levando em consideração a separação e pré-concentração onde um único elemento, ou uma série de elementos com características similares, pode ser separado de uma mistura complexa e determinada quantitativamente¹.

Uma grande variedade de materiais adsorventes para extração em fase sólida de metais tem sido usada, especialmente aqueles baseados em sílicas organofuncionalizadas¹⁻⁵, principalmente porque a matriz sílica pode ser usada tanto em meio aquoso como em solvente orgânico e apresenta grande estabilidade térmica e mecânica. Também é possível se obter boa estabilidade térmica para os grupos orgânicos dispersos na superfície da sílica, desde que estejam fortemente ligados à sua superfície, na forma covalente. Uma forma de se obter sílicas organofuncionalizadas com essa característica é através do uso do método de síntese por enxertia, que permite imobilizar uma grande variedade de espécies orgânicas na superfície da matriz sílica^{1,6}. Um trabalho de revisão publicado recentemente¹ relata vários processos de modificação de sílicas para extração de íons metálicos.

Neste trabalho, sílicas organofuncionalizadas com aminas aromáticas foram sintetizadas pelo método de enxertia, caracterizadas e utilizadas no estudo da adsorção de íons metálicos em meio aquoso e etanólico, usando-se o método de batelada com determinação por espectrometria de absorção atômica com chama.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Os reagentes usados foram de grau analítico e o etanol de grau absoluto. A água utilizada para preparação das soluções foi destilada e desionizada (resistividade específica de 18,2 MΩcm) em sistema de Milli-Q de purificação de água (Millipore, Bedford, MA, USA). As soluções estoques dos cátions metálicos Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺, 1000 µg dm⁻³, foram preparadas a partir dos sais CdCl₂, CuCl₂, NiCl₂ e Pb(C₂H₃O₂)₂.3(H₂O), todos da Merck, em água Milli-Q ou etanol (Merck). As soluções de trabalho foram obtidas através de diluições sucessivas das respectivas soluções estoques em água Milli-Q ou etanol. As soluções de acetato de chumbo tiveram seu pH ajustado para 6 com NaOH (Merck).

Síntese das sílicas organofuncionalizadas

Inicialmente, as aminas aromáticas, *p*-anisidina, *p*-fenitidina e *p*-fenilenodiamina foram ativadas com hidreto de sódio (NaH) em 15,0 cm³ de uma mistura de solventes apróticos, tolueno e tetraidrofurano (1:1,v/v), durante 30 min, sendo então adicionado o 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS). As quantidades usadas de aminas aromáticas, NaH e CPTMS foram estequiométricas (10 mmol). A mistura foi mantida em atmosfera de argônio, à temperatura de refluxo (ca. 350 K), durante 300 min. Os produtos das reações, *p*-anisidinapropiltrimetoxissilano, *p*-fenitidinapropiltrimetoxissilano e *p*-fenilenodiaminapropiltrimetoxissilano foram usados como precursores orgânicos para a síntese das sílicas organofuncionalizadas.

Sílica gel (Merck), com diâmetro de partícula de 0,2–0,5 mm, foi previamente ativada a 420 K, sob vácuo, (10⁻¹ Pa), durante 5 h. Cada precursor orgânico foi dissolvido em 100 cm³ de tolueno e a sílica previamente ativada (10,0 g) foi adicionada. A reação foi deixada por 24 h, sob agitação mecânica e atmosfera de argônio. As sílicas organofuncionalizadas resultantes de cada reação foram centrifugadas e exaustivamente lavadas com tolueno, álcool etílico, água desionizada e éter etílico, nessa ordem. As sílicas organofun-

*e-mail: mmsilva@iq.ufrgs.br

cionalizadas, designadas por *p*-anisidina/sílica, *p*-fenitidina/sílica e *p*-fenilenodiamina/sílica, respectivamente, foram secadas por 3 h em vácuo à temperatura de 420 K.

Análise elementar

A quantidade de matéria orgânica das sílicas organofuncionalizadas foi determinada através da análise elementar CHN, a partir dos valores de porcentagens obtidos para o carbono. As amostras foram previamente aquecidas a 370 K, sob vácuo, por 60 min, e posteriormente analisadas em triplicata no equipamento Perkin Elmer M CHNS/O, modelo 2400.

Espectroscopia na região do infravermelho

Das sílicas organofuncionalizadas foram preparados discos com 5 cm² de área e *ca.* 100 mg. A cela de quartzo usada na análise no infravermelho já foi previamente descrita⁷. Os espectros foram obtidos em um equipamento Shimadzu FTIR, modelo 8300, com resolução de 4 cm⁻¹ e 100 varreduras.

Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram determinadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, em um aparato volumétrico desenvolvido em nosso laboratório, acoplado em um sistema de alto vácuo (Edward turbomolecular). As medidas de pressão foram feitas usando um manômetro capilar de Hg. A área superficial das amostras foi determinada utilizando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)⁸ e a distribuição do tamanho de poros foi obtida usando o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH)⁹.

Isotermas de adsorção de cátions metálicos

A capacidade máxima de adsorção das sílicas organofuncionalizadas para os cátions metálicos foi obtida usando-se o método de batelada em condições não competitivas, à temperatura de 398 K. Assim, 25,0 cm³ de soluções aquosas e etanólicas, de concentrações entre 10⁻⁵ e 10⁻² mol dm⁻³ foram colocadas em um frasco de polietileno juntamente com aproximadamente 50 mg da sílica organofuncionalizada. A mistura foi agitada mecanicamente a 50 rpm durante 180 min a 398 K. O tempo de contato adotado de 180 min é suficiente para o sistema atingir o equilíbrio. Esse tempo foi definido previamente a partir de um estudo cinético usando soluções dos íons metálicos de concentração 10⁻² mol dm⁻³, no intervalo de 30 a 360 min. As duas fases foram separadas mediante centrifugação e as concentrações dos cátions metálicos remanescentes na solução sobrenadante foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com chama, utilizando o espectrômetro AAS Vário 6 (Analytik Jena) e as condições sugeridas pelo manual do fabricante para cada elemento. A determinação da concentração do íon metálico, em cada solução, foi feita em triplicata.

A capacidade máxima de adsorção apresentada pelas sílicas organofuncionalizadas para cada metal estudado, *N_f*, em mmol g⁻¹, foi obtida da região de saturação das isotermas. A capacidade máxima de adsorção foi calculada a partir da expressão:

$$N_f = [(N_a - N_s) / m]$$

sendo *N_a* a quantidade de metal adicionado em mmol, *N_s* a quantidade de metal presente na solução após o equilíbrio, em mmol, e *m* a massa em gramas da sílica organofuncionalizada adsorvente.

Para os ensaios de seletividade foram preparadas soluções mistas contendo os íons metálicos Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺. As concentrações das soluções utilizadas foram de 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 mg dm⁻³ de cada elemento. O procedimento de análise usado foi o mesmo anteriormente descrito para a construção das isotermas de adsorção.

Estudo de dessorção dos cátions metálicos da superfície das sílicas organofuncionalizadas

A dessorção dos cátions metálicos adsorvidos nas sílicas organofuncionalizadas foi feita usando-se ácido clorídrico e ácido nítrico, na concentração de 2,0 mol dm⁻³. À 50 mg de sílica organofuncionalizada, contendo metal adsorvido, foram adicionados 10,0 cm³ do eluente, permanecendo sob agitação por 60 min. A mistura foi centrifugada e a quantidade de metal na solução determinada por espectrometria de absorção atômica. As medidas foram feitas em triplicata para cada solução e os resultados expressos com base nos valores médios. A eficiência da dessorção (em %) foi calculada da seguinte maneira:

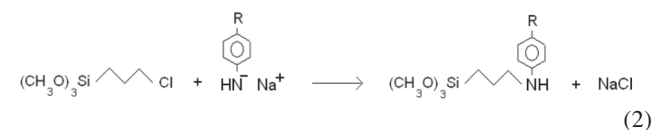
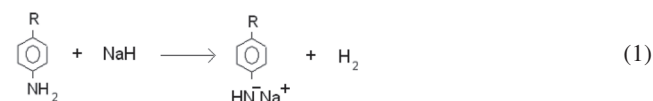
$$\% \text{ Des} = m_a / m_{\text{org}} \times 100$$

onde *m_a* é a massa de íons dessorvida para o meio eluente e *m_{org}* é a massa de íons adsorvida na sílica organofuncionalizada.

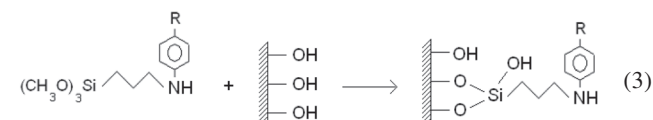
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese e caracterização das sílicas organofuncionalizadas

A síntese das sílicas organofuncionalizadas seguiu duas etapas. Primeiramente ocorreu a reação entre as aminas aromáticas e CPTMS, usando-se solvente aprótico e hidreto de sódio como reagente ativador, conforme representado nas Equações 1 e 2.



A reação de aminas aromáticas com cloroalquilssilanos é usada há mais de duas décadas para produzir sílicas organofuncionalizadas, entretanto, no presente trabalho foi utilizado o hidreto de sódio como ativador básico. Essa rota alternativa, além de melhorar o rendimento da reação, produz como subproduto NaCl, que é facilmente separado do meio reacional por centrifugação¹⁰. Na ausência de NaH, ter-se-ia como subproduto o HCl, que reagiria com as aminas produzindo também sal orgânico, que alteraria a estequiometria reacional. Os precursores foram então enxertados na superfície da sílica, conforme representado na Equação 3.



A imobilização dos grupos orgânicos na superfície da sílica foi comprovada a partir dos resultados da análise elementar, apresenta-

dos na Tabela 1. Os grupos orgânicos também foram detectados pela análise no infravermelho, cujos espectros estão apresentados na Figura 1. Nos espectros podem ser observadas bandas próximas de 1510 cm^{-1} , devidas à deformação do anel aromático¹⁰. A matriz inorgânica também pode ser identificada a partir das bandas de segunda ordem, com máximo em 1870 cm^{-1} , típicas de sílica¹⁰⁻¹². É importante destacar que as bandas do componente orgânico permanecem no espectro mesmo depois da amostra ter sido aquecida, sob vácuo, à temperatura de 570 K. Isso é um indicativo de que as reações de enxertia foram efetivas e o componente orgânico está fortemente ligado à superfície, na forma covalente⁷. É também possível observar, a partir da evolução da banda acima de 3500 cm^{-1} , que corresponde a estiramento OH dos grupos silanóis, que o tratamento térmico progressivo produz desidratação e desidroxilação da superfície da matriz sílica. Após aquecimento à temperatura de 670 K, praticamente restaram apenas silanóis livres¹², com máximos acima de 3730 cm^{-1} . No espectro de *p*-fenilenodiamina/sílica também é possível se observar uma pequena banda em 3403 cm^{-1} , que pode ser atribuída a estiramento N-H^{10,13}.

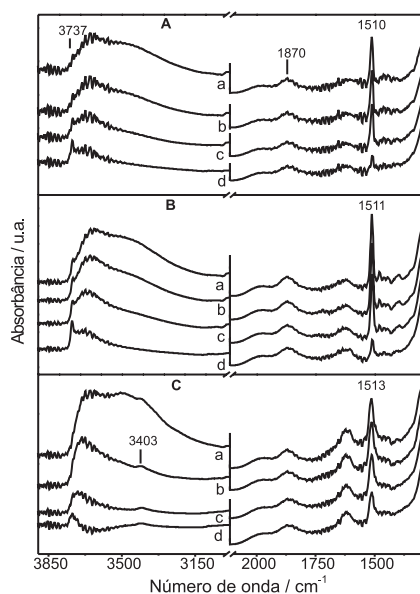


Figura 1. Espectros no infravermelho das sílicas organofuncionalizadas: A) *p*-anisidina/sílica, B) *p*-fentidina/sílica, C) *p*-fenilenodiamina/sílica; obtidos à temperatura ambiente após tratamento térmico, sob vácuo, nas temperaturas: a) 370, b) 470, c) 570 e d) 670 K

Na Tabela 1 também são apresentados os valores das áreas superficiais das sílicas organofuncionalizadas, juntamente com a sílica pura usada como matriz. Pode-se observar que os valores de área superficial e volume dos poros foram semelhantes para todas as amostras. A mesma interpretação é obtida quando são analisadas as curvas de distribuição de tamanho dos poros mostradas na Figura 2. Todas as sílicas organofuncionalizadas apresentam a mesma distribuição de tamanho que a matriz sílica usada, com máximo em torno de 8 nm. Esses resultados são muito importantes, pois mostram que a imobilização dos grupos orgânicos na superfície da sílica, através das reações de enxertia, não produziu alterações significativas na sua estrutura de poros original. Esse comportamento somente pode ser explicado considerando que os grupos orgânicos se encontram dispersos na forma de uma monocamada¹⁴⁻¹⁶. A espessura dessa monocamada tem o tamanho do grupo orgânico, que é muito pequeno, menor que 1 nm¹⁷, quando comparado com o tamanho do poro, que tem aproximadamente 8 nm. Assim, não há variações significativas que possam ser detectadas.

Tabela 1. Características físico-químicas dos materiais

Sílica organofuncionalizada	Conteúdo Orgânico ^a / ± 0,04 mmol g ⁻¹	Área superficial ^b / ± 20 m ² g ⁻¹	Volume de poros / ± 0,05 cm ³ g ⁻¹
Sílica pura	-	315	0,76
<i>p</i> -anisidina/sílica	0,32	275	0,65
<i>p</i> -fentidina/sílica	0,35	300	0,75
<i>p</i> -fenilenodiamina/sílica	0,34	345	0,75

^a mmol de grupo orgânico por grama de material, estimado a partir do conteúdo de carbono, obtido pela análise elementar CHN; ^b obtida pelo método BET.

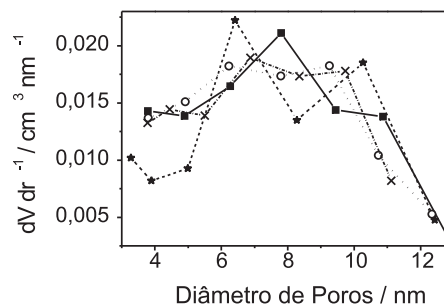


Figura 2. Curvas de distribuição de tamanho de poros das sílicas organofuncionalizadas, obtidas pelo método BJH. ■ sílica pura; ★ *p*-anisidina/sílica; ○ *p*-fentidina/sílica; × *p*-fenilenodiamina/sílica

Estudo de adsorção e dessorção dos cátions metálicos da superfície das sílicas organofuncionalizadas

A capacidade máxima de adsorção (N_f) das sílicas organofuncionalizadas, obtida da região de saturação das isotermas, para cada metal estudado, em meio aquoso e etanólico, está apresentada na Tabela 2. Segundo a classificação de Giles¹⁸, as isotermas obtidas foram do tipo Langmuir, sub-grupo II, típicas de processos onde a adsorção química ocorre em sítios específicos e homogêneos, em concordância com os resultados da caracterização físico-química discutidos acima, em que os sítios de coordenação que estão ligados covalentemente à matriz sílica estão homogêneamente dispersos na forma de uma monocamada. Analisando-se os valores de N_f obtidos em meio aquoso (Tabela 2), observa-se que o material *p*-fentidina/sílica foi o que apresentou a maior capacidade de adsorção, enquanto que a *p*-anisidina/sílica foi a que apresentou os menores valores, para todos os íons metálicos estudados. No entanto, em meio etanólico, o comportamento não foi tão uniforme, sendo que a *p*-anisidina/sílica apresentou o maior N_f para o íon Cu^{2+} , e a *p*-fenilenodiamina/sílica apresentou o maior valor para o íon Pb^{2+} . De modo geral, tanto em meio etanólico como aquoso, os materiais apresentaram a seguinte relação de capacidade de adsorção: $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} \cong \text{Cd}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+}$.

A maior capacidade de adsorção para o Pb^{2+} não pode ser adequadamente explicada somente por argumentos relacionados à polarizabilidade do cátion metálico e do grupo coordenante ancorado à superfície, visto que o metal é muito polarizável enquanto que as aminas aromáticas são pouco polarizáveis. Por outro lado, esse comportamento pode ser melhor justificado considerando que para esse íon foi usado acetato como contra-íon, devido ao baixo produto de solubilidade do cloreto, enquanto que para os demais íons, cloreto foi utilizado como contra-íon. A influência do contra-íon na capacidade de adsorção está relacionada com a estabilidade dos complexos formados¹⁹.

Os melhores valores N_f , obtidos para Pb^{2+} chegaram a 0,15 mmol g⁻¹ em meio aquoso para *p*-fentidina/sílica e 0,14 mmol g⁻¹ em meio

etanólico usando *p*-fenilenodiamino/sílica. Considerando a homogeneidade da distribuição dos sítios de coordenação na superfície e que os valores de incorporação desses grupos orgânicos ficaram entre 0,32 e 0,35 mmol g⁻¹, é muito provável que a adsorção dos cátions metálicos esteja acontecendo de forma não estequiométrica, ou seja, cada metal pode estar se coordenando a mais de um sítio quelante. É importante ressaltar que os valores encontrados na literatura para *Nf* geralmente ficam abaixo da capacidade teórica, determinada pela concentração de grupos orgânicos presentes no material^{20,21}.

Com exceção do íon Pb²⁺, para o qual os valores de *Nf* máximos foram similares nos dois meios estudados, todos os demais íons apresentaram valores de *Nf* máximos ligeiramente menores em meio etanólico. Este comportamento está em discordância com outros trabalhos encontrados na literatura com sílicas organicamente modificadas, onde se observa uma maior adsorção em meio etanólico quando comparado ao meio aquoso²²⁻²⁴.

Tabela 2. Capacidades máximas de adsorção, *Nf*, em mmol g⁻¹, obtidas da região de saturação das isotermas de adsorção dos cátions metálicos Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺ nas sílicas organofuncionalizadas, em meio aquoso e etanólico

Sílica organofuncionalizada	Íon	<i>Nf</i> / mmol g ⁻¹	
		Meio aquoso	Meio etanólico
<i>p</i> -anisidina/sílica	Cu ²⁺	0,025	0,030
	Cd ²⁺	0,025	0,024
	Ni ²⁺	0,016	0,019
	Pb ²⁺	0,120	0,089
<i>p</i> -fenitidina/sílica	Cu ²⁺	0,046	0,021
	Cd ²⁺	0,045	0,036
	Ni ²⁺	0,025	0,023
	Pb ²⁺	0,150	0,120
<i>p</i> -fenilenodiamina/sílica	Cu ²⁺	0,038	0,024
	Cd ²⁺	0,032	0,032
	Ni ²⁺	0,022	0,021
	Pb ²⁺	0,130	0,140

Seletividade

Com o objetivo de verificar a seletividade das sílicas organofuncionalizadas frente aos íons estudados, foram realizados ensaios de adsorção em situação competitiva, isto é, com soluções mistas contendo todos os íons em meio aquoso e em meio etanólico. Após o ensaio de adsorção, foi determinada a concentração remanescente dos íons no sobrenadante e calculada a porcentagem de retenção de cada íon na sílica organofuncionalizada. Os resultados estão mostrados na Figura 3.

Observa-se que à medida que aumenta a concentração da solução metálica a retenção tende a diminuir, uma vez que as concentrações estudadas foram bastante elevadas, próximas das concentrações de equilíbrio em que o *Nf* máximo foi atingido. Comparando-se o comportamento das curvas de cada elemento, observa-se que todas as sílicas organofuncionalizadas apresentaram maior seletividade para Pb²⁺ e Cu²⁺ em meio aquoso e para Pb²⁺ em meio etanólico. Este resultado está de acordo com a maior capacidade de adsorção ao íon Pb²⁺ obtida das isotermas de adsorção, cujos valores de *Nf* estão apresentados na Tabela 2. Outro resultado interessante é que o íon Cu²⁺, para o qual as sílicas organofuncionalizadas apresentaram boa seletividade em meio aquoso, foi o que apresentou o menor percentual de retenção em meio etanólico. Este resultado sugere a aplicação dessas sílicas organofuncionalizadas como

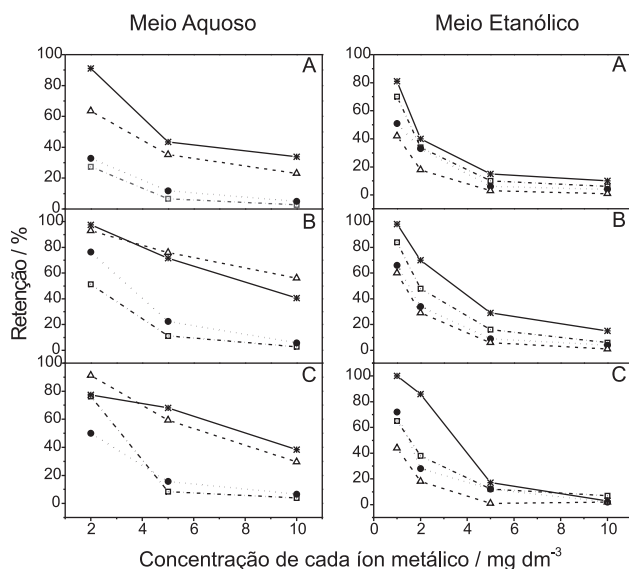


Figura 3. Porcentagem de retenção dos íons metálicos nas sílicas organofuncionalizadas: A) *p*-anisidina/sílica, B) *p*-fenitidina/sílica, C) *p*-fenilenodiamina/sílica; a partir de soluções mistas, em meio aquoso e etanólico. (*) Pb²⁺, (Δ) Cu²⁺, (●) Cd²⁺, (□) Ni²⁺

adsorvente de chumbo em álcool etílico. Nessa situação o cobre poderia ser um interferente, uma vez que normalmente se encontra em concentrações mais elevadas que chumbo. No entanto, se todos os íons estiverem em baixas concentrações, provavelmente, todos poderão ser adsorvidos quantitativamente.

Dessorção

A dessorção de todos os cátions adsorvidos nas sílicas organofuncionalizadas, com exceção do chumbo, foi realizada utilizando como eluente o ácido clorídrico, na concentração de 2 mol dm⁻³. Um estudo preliminar realizado com ácido nítrico na mesma concentração mostrou que este ácido apresentou menor eficiência na dessorção para os metais investigados. Resultados similares já foram relatados²⁵. Por essa razão, optou-se pelo uso do HCl. Para o caso do Pb²⁺ foi necessário utilizar o ácido nítrico devido a baixa solubilidade do PbCl₂.

Tabela 3. Eficiência de dessorção dos cátions metálicos adsorvidos nas sílicas organofuncionalizadas, usando-se solução aquosa de HCl 2,0 mol dm⁻³ como eluente

Sílica organofuncionalizada	Íon	% Dessorção	
		A	B
<i>p</i> -anisidina/sílica	Cu ²⁺	82	97
	Cd ²⁺	82	103
	Ni ²⁺	110	99
	Pb ²⁺	74	32
<i>p</i> -fenitidina/sílica	Cu ²⁺	80	84
	Cd ²⁺	87	102
	Ni ²⁺	101	94
	Pb ²⁺	94	39
<i>p</i> -fenilenodiamina/sílica	Cu ²⁺	87	88
	Cd ²⁺	91	106
	Ni ²⁺	107	92
	Pb ²⁺	101	37

A = Adsorção realizada em meio aquoso; B = Adsorção realizada em meio etanólico.

A Tabela 3 mostra a eficiência na dessorção dos íons metálicos adsorvidos nas sílicas em meio aquoso ou etanólico. A eficiência da dessorção foi calculada usando-se a equação descrita na parte experimental. Pode-se observar na Tabela 3 que, exceto para o íon Pb^{2+} , em meio etanólico, a porcentagem de dessorção dos íons metálicos adsorvidos, tanto em meio etanólico como aquoso foi próxima de 100%, similar a resultados relatados na literatura para outros adsorventes²⁶. Os menores valores de recuperação foram observados para o íon Pb^{2+} , que é justamente o íon que apresentou maior capacidade de adsorção. Além disso, deve-se considerar a menor eficiência do ácido nítrico para dessorção dos metais²⁵.

CONCLUSÕES

Sílica gel foi modificada com os grupos orgânicos *p*-anisidina, *p*-fentidina e *p*-fenilenodiamina, usando-se o método de enxertia. Os grupos orgânicos foram imobilizados na superfície da sílica na forma de monocamada, formando ligação covalente com a matriz. Essas sílicas organofuncionalizadas podem ser utilizadas para adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , em meio aquoso e etanólico. Os resultados de *Nf* máximos e de seletividade mostraram que todos os adsorventes obtidos apresentaram maior afinidade ao íon Pb^{2+} em ambos os meios. Testes de adsorção/dessorção sugerem a aplicação das sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de íons Pb^{2+} em solução aquosa e Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} tanto em meio aquoso como etanólico.

AGRADECIMENTOS

À FAPERGS e ao CNPq pelo apoio financeiro. M. M. Silva e E. V. Benivenutti agradecem ao CNPq, A. Jesus agradece à FAPERGS e R. B. C. Vilar agradece à CAPES, pelas bolsas concedidas. R. B. C. Vilar agradece também ao CEFET/BA – UNED Barreiras pelo apoio financeiro e período de afastamento para o desenvolvimento desse trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K.; *Talanta* **2004**, *62*, 1005.
2. Zougagh, M.; Pavón, J. M. C.; Torres, A. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *381*, 1103.
3. Mahmoud, M. E.; Soliman, E. M.; *Talanta* **1997**, *44*, 15.
4. Arakaki, L. N. H.; Espinola, J. G. P.; Fonseca, M. G.; Oliveira, S. F.; Sousa, A. N.; Arakaki, T.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 211.
5. Vinu, A.; Hossain, K. Z.; Ariga, K.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 347.
6. Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 236.
7. Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *68*, 199.
8. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
9. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
10. Gay, D. S. F.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *34*, 189.
11. Ying, J. Y.; Benziger, J. B.; Navrotsky, A.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 2571.
12. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenutti, E. V.; Jornada, J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *220*, 195.
13. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd ed., Academic Press: New York, 1975.
14. Bond, G. C.; Flamerz, S.; Shukri, R.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, *87*, 65.
15. Cónsul, J. M. D.; Baibich, I. M.; Benvenutti, E. V.; Thiele, D.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 393.
16. Arenas, L. T.; Simon, N. M.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Lima E. C.; Benvenutti, E. V.; *Eclat. Quim.* **2006**, *31*, 53.
17. Ozin, G. A.; Kuperman, A.; Stein, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 359.
18. Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 3973.
19. Airoidi, C.; Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 496.
20. Gomes, L. A. D.; Padilha, P. D.; Moreira, J. C.; Dias, N. L.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 494.
21. Pavan, F. A.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *Colloids Surf., A* **2003**, *226*, 95.
22. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *432*, 201.
23. Lessi, P.; Filho, N. L. D.; Moreira, J. C.; Campos, J. T. S.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *327*, 183.
24. Cestari, A. R.; Bruns, R. E.; Airoidi, C.; *Colloids Surf., A* **1996**, *117*, 7.
25. Akl, M. A. A.; Kenawy, I. M. M.; Lasheen, R. R.; *Microchem. J.* **2004**, *78*, 143.
26. Mahmoud, M. E.; *Anal. Lett.* **2002**, *35*, 1251.