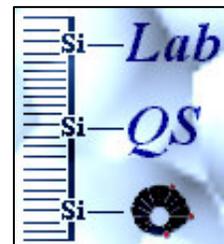




Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
Laboratório de Química de Superfície



***PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE NOVOS  
POLÍMEROS ÂNION-TROCADORES CLORETO DE  
n-PROPIL (METILPIRIDÍNIO) SILSESQUIOXANO***

**Tese de Doutorado**

***Aluna: Hérica Aparecida Magosso***

***Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem***

***Co-orientador: Prof. Dr. Yuriy Valentinovich Kholin***

**Setembro 2008**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

M275p	<p>Magosso, Hérica Aparecida. Preparação e propriedades de novos polímeros ânion-trocadores cloreto de n-propil (metilpiridínio) silsesquioxano / Hérica Aparecida Magosso. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Yoshitaka Gushikem.</p> <p style="text-align: center;">Co-orientador: Yuriy Valentinovich Kholin.</p> <p style="text-align: center;">Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Cloreto de n-propil (metilpiridínio) silsesquioxano. 2. Polímeros ion-trocadores. 3. Constante de equilíbrio de adsorção. 4. Interface sólido-solução. I. Gushikem, Yoshitaka. II. Kholin, Yuriy Valentinovich. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.</p>
-------	---

**Título em inglês:** Preparation and properties of the new anion-exchanger n-propyl (methylpyridinium) silsesquioxane chloride polymers

**Palavras-chaves em inglês:** n-propyl (methylpyridinium) silsesquioxane chloride, ion-exchanger polymers, Constant of adsorption equilibria, Solid-solution interface

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Yoshitaka Gushikem (orientador), Shirley Nakagaki (IQ-UFPR), Elia Tfouni (IQ-USP), Fernando Aparecido Sigoli (IQ-UNICAMP), Ítalo Mazali (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 15/09/2008

*Dedico esta Tese...*

*Aos meus pais Moacir Magosso e Rosa F. Magosso e ao meu irmão Itamar F. Magosso, pelo amor, paciência e dedicação. Por serem um porto seguro em todos os momentos da minha vida, principalmente nos mais difíceis, e por me ensinarem a nunca desistir dos meus sonhos.*

# *Agradecimentos*

A *Deus*, pela força nos momentos de desânimo, pela certeza de Sua presença nos momentos de medo e por caminhar a minha frente abrindo todos os caminhos para que o meu doutorado acontecesse da melhor forma possível.

Ao *Professor Yoshitaka Gushikem* pela orientação, carinho, amizade e valiosa colaboração tanto para minha formação profissional quanto para minha formação pessoal.

Aos amigos *Eduardo, Kátine e André* pelo carinho, amizade e por tornarem meus dias de trabalho no laboratório muito mais divertidos.

À *Natália Fattori* que, além de me ajudar no desenvolvimento do meu trabalho, ainda me presenteou com sua amizade e carinho.

Aos parceiros de grupo *Leiz, Thiago, Jaqueline, Victor, Camila, Alzira, Fabio, Mávio, Paulo, Andréia, Rita e Rodrigo* e também a todos os colegas dos grupos que dividiram o laboratório e bons momentos de convivência.

Aos *Professores, Técnicos e Funcionários* do Instituto de Química da Unicamp, em especial à *Neusa*, pelo auxílio e colaboração.

Ao *Daniel*, por todo amor e dedicação com que tem me ajudado nas mais diversas situações e especialmente pela participação fundamental que teve na etapa final do meu doutorado.

Aos eternos amigos do *GOU Beraká* pela amizade, torcida e oração em todos os momentos.

À *Eliane, Mariana, Luci Any, Cinthya, Lilian, Silmar, Martia, Torte, Marcela e Rafinha* por todo apoio, amor e por me mostrarem o valor de uma amizade verdadeira.

Ao professor *Yuriy V. Kholin* da Kharkiv National University, Ucrânia, por toda ajuda no que se refere aos cálculos dos parâmetros de ajuste das isotermas de adsorção e por todo o conhecimento transmitido.

À amiga *Tanya Klimenko* por todo o carinho e atenção com me tratou durante o período de estágio realizado na Ucrânia.

À *Fapesp*, pelo financiamento deste trabalho.

## DADOS CURRICULARES

### *HÉRICA APARECIDA MAGOSSO*

#### FORMAÇÃO ACADÊMICA

03/2000 – 01/2004

Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas, Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, PR.

#### TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS

MAGOSSO, H. A.; FATTORI, N.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V.. “Aplicação do polieletrólito cloreto de 3-n-propil(3-metilpiridínio) silsesquioxano para adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de solução etanólica” In: **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007, Águas de Lindóia.

MAGOSSO, H. A.; GUSHIKEM, Y.; PANTELEIMONOV, A. V.; KHOLIN, Y. V.. “Aplicação do polieletrólito cloreto de n-propil (4-metilpiridínio) silsesquioxano para a adsorção de íons  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ” In: **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2006, Águas de Lindóia.

MAGOSSO, H. A.; FATTORI, N.; GUSHIKEM, Y.. “Estrutura e propriedades do polímero cloreto de n-propil(metilpiridínio) silsesquioxano obtido pelo método sol-gel” In: **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2006, Águas de Lindóia.

MAGOSSO, H. A.; GUSHIKEM, Y.; LUCHO, A. M. S.. “Preparação, caracterização e aplicação de um novo polímero ânion-trocador n-propil(metilpiridínio)siloxano” In: **28ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2005, Poços de Caldas.

MAGOSSO, H. A.; LUCHO, A. M. S.; GUSHIKEM, Y.; RAMOS, A. R.. “Síntese e estudo do comportamento eletroquímico do polieletrólito cloreto de n-propil(metilpiridínio)siloxano na presença de nitrito” In: **XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, 2005, Londrina.

MAGOSSO, H. A.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S. R. G.; SILVA, W. P.. “Desenvolvimento de um novo método espectrofotométrico para a determinação de níquel” In: **Congresso Brasileiro da Associação Brasileira de Química, ABQ**, 2003, Ouro Preto.

MAGOSSO, H. A.; BARRETO, W. J.; SILVA, W. P.. “Estudo da reação de troca de íons Fe (III) por íons Co(II) em um complexo com ligantes dioxolenos da dopamina na presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ” In: **55ª Reunião Anual da SBPC**, 2003, Recife.

MAGOSSO, H. A.; BARRETO, W. J.; SILVA, W. P.. “Oxidação da dopamina na presença e ausência de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ” In: **55ª Reunião Anual da SBPC**, 2003, Recife.

MAGOSSO, H. A.; BARRETO, W. J.; SILVA, W. P.. “Estudo da oxidação da dopamina com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em meio de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ” In: **25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2002, Poços de Caldas.

#### TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS

MAGOSSO, H. A.; FATTORI, N.; GUSHIKEM, Y.. “Synthesis and characterization of the new ion exchangers 3-n-propyl(3-methylpyridinium) and 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane polymers” In: **7<sup>th</sup> International Congress of the Solid State Chemistry**, 2006, Pardubice, Czech Republic.

MAGOSSO, H. A.; PISSETTI, F. L.; YOSHIDA, I. V. P.; KHOLIN Y. V.; GUSHIKEM, Y.. “n-Propylpyridinium chloride - modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network: preparation, characterization and study of metal adsorption from ethanol solution” In: **Modern Physical Chemistry for Advanced Materials**, 2007, Kharkiv, Ukraine.

MAGOSSO, H. A.; ARGUELO, J.; GUSHIKEM, Y.; LANDERS, R.. “Electrocatalytic application of a sol-gel derived carbon ceramic electrode based on carbon (II) tetrasulfonated phthalocyanine” In: **6<sup>th</sup> Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry**, 2008, Foz do Iguaçu, Brazil.

MAGOSSO, H. A.; GUSHIKEM, Y.; LUZ, R. C. S.. “A new ion exchanger polymer 3-n-propyl(3-methylpyridinium) silsesquioxane chloride for electrochemical determination of nitrite” In: **8<sup>th</sup> International Congress of the Solid State Chemistry**, 2008, Bratislava, Slovakia.

MAGOSSO, H. A.; GUSHIKEM, Y., FATTORI, N.; KHOLIN, Y. V.. “Metal halides adsorption on the 3-n-propyl(methylpyridinium) silsesquioxane chloride polymer” In: **XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, 2008, Foz do Iguaçu, Brazil.

#### PARTICIPAÇÃO EM CURSOS CIENTÍFICOS

Curso: “*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*”, ministrada pelo professor Dr. Matias Thommes (Quantachrome Instruments), 2007, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil;

Curso: “*Escuela de Materiales Nanoestructurados: Caracterización Mediante el Empleo de Luz de Sincrotrón*”, organizado pelo professor Félix Requejo (Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) e Instituto de Física La Plata (IFLP)), 2007, Fac. de Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina;

#### ESTÁGIOS

08/2001 – 07/2002 – Bolsista de Iniciação Científica da CPG/UEL, junto ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, PR. Título do projeto: *Desenvolvimento de método analítico para determinação quantitativa simultânea e individual dos componentes de misturas de metais em solução aquosa usando o reagente  $Zn(dimet)^{2-}$  e aplicação de métodos de calibração multivariados*. Orientador: Prof. Dr. Wagner J. Barreto.

08/2002 – 07/2003 – Bolsista de iniciação Científica da CNPq, junto ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, PR. Título do projeto: *Estudos Espectrofotométricos e cinéticos da reação entre catecolaminas e óxidos de Mn e Fe e a biodisponibilidade destes no ambiente*. Orientador: Prof. Dr. Wagner J. Barreto.

10/2006 – 12/2006 – Estágio financiado pela FAPESP, realizado junto ao Departamento de Físico-química da National Kharkiv University, Kharkiv, Ucrânia. Título do projeto: *Equilíbrio na interface do sólido modificado cloreto de n-propil(3-metilpiridínio) silsesquioxano e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> em solução*. Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem.

### MONITORIAS

08/2005 – 12/2005 – Programa de Estágio Docente (PED) realizado junto ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Campinas, na disciplina QG 650 – Química Orgânica e Inorgânica Experimental

02/2006 – 08/2006 – Programa de Estágio Docente (PED) realizado junto ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Campinas, na disciplina QG 564 – Química Orgânica e Inorgânica Experimental

### ARTIGOS PUBLICADOS

MAGOSSO, H. A.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S. R. G.; KAWANO, Y.; MAURO, E. D.; SILVA, W. P.; PONZONI, S.. Preparation and characterization of a stable semiquinone-ion complex. *Monatshefte Für Chemie (Vienna)*, Springer Verlag Wien, 136, p. 701-712, 2005.

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

MAGOSSO, H. A.; PISSETTI, F. L.; GUSHIKEM, Y.; YOSHIDA, I. V. P.; KHOLIN, Y. V.; MYERNYI, S. O.. n-Propilpyridinium chloride-modified poly (dimethylsiloxane)elastomeric networks: preparation, characterization and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, p. 38-45, 2007.

MAGOSSO, H. A.; GUSHIKEM, Y.; ARGUELLO, J.; LANDERS, R.. Electrocatalytic applications of a sol-gel derived cobalt phthalocyanine-dispersed carbon-ceramic electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 617, p. 45-52, 2008.

MAGOSSO, H. A.; GUSHIKEM, Y.; ARGUELLO, J.; RAMOS, A. R.. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coated with 3-n-Propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octane Silsesquioxane Chloride and its use for Immobilization of Cobalt(II) Tetrasulfonated Phthalocyanine in Oxalic Acid Electrooxidation. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 19, p. 755-761, 2008.

MAGOSSO, H. A.; ARGÜELLO, J.; LEIDENS, V. L.; RAMOS, R. R.; GUSHIKEM, Y.. Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid on methylene blue adsorbed on phosphated zirconia-silica composite electrode. *Electrochimica Acta*, 54 (2008) 560.

#### ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

MAGOSSO, H.A.; ARGÜELLO, J.; GUSHIKEM, Y; RAMOS, R. R.; CANEVARI, T. C.; LANDERS, R.; PIMENTEL, V. L.. Structural and electrochemical characterization of a cobalt phthalocyanine bulk-modified SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> carbon ceramic electrode. *Electrochimica Acta* (doi: 10.1016/j.electacta.2008.06.023)

#### PATENTE

MAGOSSO, H. A.; GUSHIKEM, Y.; FATTORI, N.; “Polímero Adsorvente, Processo de Obtenção de Polímero Adsorvente e Uso de Polímero Adsorvente para Retirar Íons de Soluções Alcoólicas” (protocolo: PI0703801-1)

## RESUMO

### **Preparação e propriedades de novos polímeros ânion-trocadores cloreto de n-propil (metilpiridínio) silsesquioxano**

Este trabalho reporta a preparação, caracterização e aplicação de novos polímeros íon-trocadores denominados cloreto de 3-n-propil (3-metilpiridínio) silsesquioxano e cloreto de 3-n-propil (4-metilpiridínio) silsesquioxano, obtidos a partir da incorporação de quantidades variáveis de grupos metilpiridínio aos materiais. Os polímeros obtidos se mostraram insolúveis nos solventes mais comuns, inclusive água, o que representou uma vantagem, já que permitiu sua utilização na forma em que foram preparados, sem a necessidade de suportá-los sobre nenhum substrato sólido para serem utilizados. Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e infravermelho mostraram que as sínteses foram bem sucedidas. Os resultados de análise termogravimétrica mostraram que os materiais estudados são termicamente estáveis até valores próximos a 500 K, o que representa uma característica interessante dos materiais, já que o processo de regeneração dos mesmos envolve secagem a 373 K sob vácuo. Os polímeros obtidos a partir da incorporação do grupo funcional 3-metilpiridínio, denominados Si3-PicCl-A e Si3-PicCl-B, os quais se diferem somente pela quantidade de grupo funcionais fixados, apresentaram capacidades de troca iônica iguais a 1,91 e 0,90 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto aqueles obtidos pela incorporação do grupo funcional 4-metilpiridínio, denominados Si4-PicCl-A e Si4-PicCl-B, apresentaram capacidades de troca iônica iguais a 1,46 e 0,81 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os polímeros Si3-PicCl-B e Si4-PicCl-B foram usados no processo de adsorção de íons cobre e zinco de solução etanólica e o polímero Si4-PicCl-A foi usado na adsorção de íons mercúrio, cádmio

e zinco de solução aquosa. A metodologia de cálculo utilizada para se obter os parâmetros de ajuste das isotermas de adsorção foi baseada no modelo dos centros bidentados fixos. Os resultados de adsorção obtidos mostraram a viabilidade do uso dos polímeros como eficientes materiais adsorventes. O último polímero reportado neste trabalho, denominado Si3-PicCl-A, foi aplicado no desenvolvimento de um sensor amperométrico altamente sensível a nitrito. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade da aplicação do material no desenvolvimento de um novo sensor para a aplicação proposta.

## ABSTRACT

### **Preparation and properties of the new anion-exchanger n-propyl (methylpyridinium)silsesquioxane chloride polymers**

This work reports the preparation, characterization and applications of the new ion-exchanger polymers named 3-n-propyl(3-methylpyridinium)silsesquioxane chloride and 3-n-propyl(4-methyl pyridinium) silsesquioxane chloride prepared by the fixation of different amounts of methylpyridinium groups into the materials. The obtained materials were insoluble in the most common solvents, including water. This property was considered as an advantage since it allowed their use as prepared, without the necessity to be supported on the solid substrate surface before using. The  $^{13}\text{C}$  NMR and infrared spectra showed that the syntheses were successfully. Thermogravimetric analysis showed that the obtained materials are thermally very stable up to 500 K, an important characteristic since their regeneration process, after using, includes drying the solid at temperature of 373 K under low pressure. The two obtained materials having as functional group the 3-methylpyridinium ion, named Si3-PicCl-A and Si3-PicCl-B, which differ each other just by the amount of functional groups immobilized, presented ion exchanger capacity equal to 1.91 e 0.90 mmol L<sup>-1</sup>, respectively, and those obtained having as functional group the 4-methylpyridinium ion, named Si4-PicCl-A and Si4-PicCl-B, presented ion exchanger capacity equal to 1.46 e 0.81 mmol L<sup>-1</sup>, respectively. The materials Si3-PicCl-B and Si4-PicCl-B were used in the adsorption process of copper and zinc ions from ethanol solution and the polymer Si4-PicCl-A was used in the adsorption process of mercury, cadmium and zinc ions from aqueous solution. The calculation methodology used to obtain the fit parameters of the

adsorption isotherms was based on the model of fixed bidentate centers. The obtained adsorption results showed the viability of using the polymers as efficient adsorbent materials. The last polymer reported in this work, named Si3-PicCl-A, was applied in the development of a highly sensitive amperometric sensor for nitrite. The obtained results showed the viability of the application of the material in the development of a new sensor for the proposed application.

# ÍNDICE

Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Figuras.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Polímeros íon-trocadores.....	1
1.2. Escolha da metodologia de síntese.....	3
1.3. Adsorção.....	6
1.4. Eletroquímica.....	8
2. OBJETIVOS.....	11
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	12
3.1. Reagentes utilizados.....	12
3.2. Síntese dos polímeros.....	13
3.3. Técnicas de caracterização.....	15
3.4. Aplicação dos materiais.....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
4.1. Caracterização dos materiais.....	19
4.2. Eletroquímica – Aplicação do polímero Si <sub>3</sub> -PicCl-A.....	28
4.3. Adsorção.....	41
4.3.1. Determinação das constantes de afinidade: Modelo e procedimento de cálculo.....	41
4.3.2. Aplicação do polieletrólito Si <sub>4</sub> -PicCl-A.....	45
4.3.3. Aplicação dos polieletrólitos Si <sub>3</sub> -PicCl-B e Si <sub>4</sub> -PicCl-B.....	56
5. CONCLUSÕES.....	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.</b> Características dos reagentes utilizados.....	12
<b>Tabela II.</b> Detalhes das sínteses dos polieletrólitos.....	14
<b>Tabela III.</b> Aplicação dos polieletrólitos.....	14
<b>Tabela IV.</b> Deslocamentos químicos obtidos a partir dos espectros de CP MAS <sup>13</sup> C RMN para o cloreto de 3-n-propil (3-metilpiridínio) silsesquioxano e para o cloreto 3-n-propil (4-metilpiridínio) silsesquioxano.....	22
<b>Tabela V.</b> Análises químicas dos polímeros Si-PicCl.....	24
<b>Tabela VI.</b> Cálculo do excesso de carbono presente em cada polímero...	25
<b>Tabela VII.</b> Síntese dos resultados obtidos nas análises termogravimétricas.....	27
<b>Tabela VIII.</b> Determinação da quantidade de nitrito presente em duas amostras reais de água por dois métodos diferentes.....	39
<b>Tabela IX.</b> Adição e recuperação de nitrito em amostras reais (n=3).....	40
<b>Tabela X.</b> Descrição do equilíbrio de quimissorção pelo modelo ideal de adsorção.....	47
<b>Tabela XI.</b> Dependência de $\beta_{(2)}^i$ e $\chi_{exp}^2$ sobre os possíveis valores de $t_Q$ para CdCl <sub>2</sub> .....	51
<b>Tabela XII.</b> Parâmetros do equilíbrio de adsorção dos cloretos metálicos.....	53
<b>Tabela XIII.</b> Descrição do equilíbrio de quimissorção pelo modelo ideal de adsorção.....	58
<b>Tabela XIV.</b> Parâmetros do equilíbrio de adsorção dos cloretos metálicos.....	61

## LISTA DE FIGURAS

<b>Fig. 1.</b> Representação do polímero ânion-trocador cloreto de 3-n-propilpiridíniosilsesquioxano.....	2
<b>Fig. 2.</b> Espectros de infravermelho para (a) Si3-PicCl-A, (b) Si4-PicCl-A, (c) Si3-PicCl-B e (d) Si4-PicCl-B.....	20
<b>Fig. 3.</b> CP MAS <sup>13</sup> C RMN de (a) Si3-PicCl-B e (b) Si4-PicCl-B.....	21
<b>Fig. 4.</b> Ilustração dos polímeros íon trocadores Si-PicCl.....	23
<b>Fig. 5.</b> Análise termogravimétrica para os materiais (a) do grupo A e (b) do grupo B.....	26
<b>Fig. 6.</b> Comparação entre a resposta obtida por um eletrodo de pasta de carbono não modificado (curva 1) e pelo eletrodo Si3PicCl/EPC (curva 2) na presença de $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito. Figura inserida: voltamograma cíclico obtido para o eletrodo Si3PicCl/EPC na ausência de nitrito em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	29
<b>Fig. 7.</b> Resposta do eletrodo Si3PicCl/EPC ao aumento da concentração de nitrito. Voltamogramas cíclicos obtidos em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura igual $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	30
<b>Fig. 8.</b> Análise da influência do pH do meio na análise de nitrito. Variação (a) do potencial de pico e (b) da intensidade de corrente com relação ao pH do meio.....	31
<b>Fig. 9.</b> Análise da influência da concentração de KCl sobre a análise de nitrito.....	32
<b>Fig. 10.</b> Estudo da influência da velocidade de varredura sobre a análise de nitrito utilizando-se o eletrodo Si3PicCl/EPC. Intervalo de velocidade de varredura estudado: 10 a $100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	33

<b>Fig. 11.</b> Variação do potencial de pico em função do logarítmo da velocidade de varredura durante a análise de nitrito pela utilização do eletrodo Si3PicCl/EPC.....	35
<b>Fig. 12.</b> Esquema do processo de oxidação de íons nitrito sobre a superfície do eletrodo Si3PicCl/EPC.....	36
<b>Fig. 13.</b> Cronoamperograma obtido para a oxidação de nitrito sobre o eletrodo Si3PicCl/EPC em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	37
<b>Fig. 14.</b> Curva analítica obtida para a oxidação de nitrito sobre o eletrodo Si3PicCl/EPC em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> sob condições otimizadas.....	37
<b>Fig. 15.</b> Isoterma de adsorção de (□) ZnCl <sub>2</sub> , (○) CdCl <sub>2</sub> e (Δ) HgCl <sub>2</sub> sobre Si-4PicCl-A.....	45
<b>Fig. 16.</b> Ajuste da isoterma de adsorção de (a) (□) ZnCl <sub>2</sub> , (○) CdCl <sub>2</sub> e (b) (Δ) HgCl <sub>2</sub> pela equação de Langmuir linearizada.....	46
<b>Fig. 17.</b> Ajuste das isotermas de adsorção de (a) ZnCl <sub>2</sub> , (b) CdCl <sub>2</sub> e (c) HgCl <sub>2</sub> .....	52
<b>Fig. 18.</b> Relação entre o grau de formação das espécies e a concentração de equilíbrio de (a) [ZnCl <sub>2</sub> ], (b) [CdCl <sub>2</sub> ] e (c) HgCl <sub>2</sub> em solução.....	54
<b>Fig. 19.</b> Isotermas de adsorção dos íons (○) Cu <sup>2+</sup> e (▲) Zn <sup>2+</sup> sobre o polieletrólito (a) Si3-PicCl-B e (b) Si4-PicCl-B.....	56
<b>Fig. 20.</b> Ajuste da isoterma de adsorção de (○) CuCl <sub>2</sub> e (▲) ZnCl <sub>2</sub> sobre (a) Si3-PicCl-B e (b) Si4-PicCl-B pela equação de Langmuir linearizada.....	57
<b>Fig. 21.</b> Gráfico de $\chi_{\text{exp}}^2$ contra a capacidade de adsorção efetiva de (a) CuCl <sub>2</sub> e (b) ZnCl <sub>2</sub> sobre Si3-PicCl-B.....	59
<b>Fig. 22.</b> Gráfico de $\chi_{\text{exp}}^2$ contra a capacidade de adsorção efetiva de (a) CuCl <sub>2</sub> e (b) ZnCl <sub>2</sub> sobre Si4-PicCl-B.....	60

<b>Fig. 23.</b> Ajuste das isothermas de adsorção de (a) $\text{CuCl}_2$ e (b) $\text{ZnCl}_2$ sobre $\text{Si}_3\text{-PicCl-B}$ .....	62
<b>Fig. 24.</b> Ajuste das isothermas de adsorção de (a) $\text{CuCl}_2$ e (b) $\text{ZnCl}_2$ sobre $\text{Si}_4\text{-PicCl-B}$ .....	63
<b>Fig. 25.</b> Relação entre o grau de formação das espécies e a concentração de equilíbrio de (a) $[\text{CuCl}_2]$ e (b) $[\text{ZnCl}_2]$ sobre $\text{Si}_3\text{-PicCl-B}$ .....	65
<b>Fig. 26.</b> Relação entre o grau de formação das espécies e a concentração de equilíbrio de (a) $[\text{CuCl}_2]$ e (b) $[\text{ZnCl}_2]$ sobre $\text{Si}_4\text{-PicCl-B}$ .....	66

# 1. INTRODUÇÃO

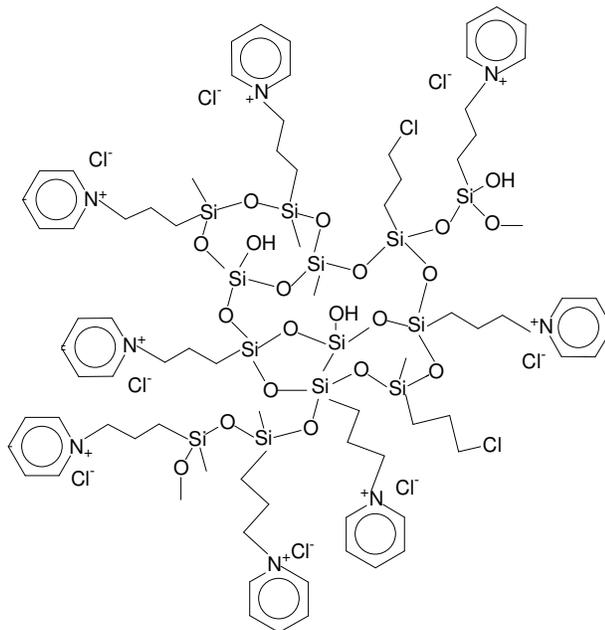
## 1.1. *Polímeros íon-trocadores*

Os polímeros íon-trocadores são normalmente utilizados na forma como foram preparados ou dispersos como filmes finos sobre substrato sólidos. Eles têm sido aplicados na adsorção de íons metálicos de solução aquosa [1,2] e não aquosa [3], na adsorção de corantes de soluções aquosas [4,5], na pré-concentração e na separação de íons metálicos [6-10]. Estes polímeros têm sido ainda utilizados na confecção de membranas íon-seletivas para aplicação em eletrodos [11,12], empregados em processos catalíticos [13], bem como em cromatografia líquida de alta performance [14].

De todos os polímeros íon-trocadores sem dúvida o Nafion<sup>®</sup> é o mais estudado, tendo sido aplicado em processos de troca iônica [15] e de catálise [16,17]. A sua maior utilização tem sido, no entanto, como substrato base para construção de sensores e biosensores [18-21]. No Nafion<sup>®</sup> o íon fixo preso à cadeia polimérica é o grupo aniônico sulfônico tendo, portanto, afinidade por grupos positivamente carregados. Este polímero é solúvel em solventes orgânicos e possui uma grande capacidade de formação de filmes finos sobre superfícies diversas.

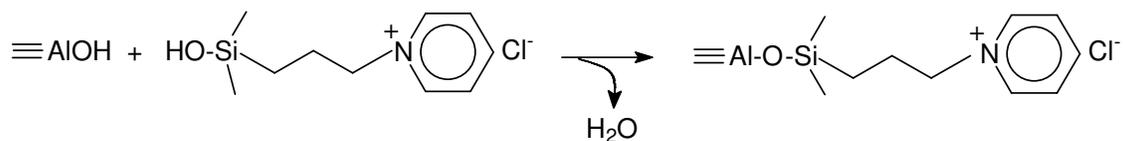
Trocadores iônicos com propriedades semelhantes ao do Nafion<sup>®</sup>, porém, possuindo um íon fixo catiônico preso à estrutura do polímero têm sido pouco investigados. Os trocadores aniônicos mais utilizados são aqueles conhecidos comercialmente como Amberlite<sup>®</sup> ou Dowex<sup>®</sup>, com variados graus de reticulação cruzada e capacidades de troca iônica [22].

Um exemplo de um polímero ânion-trocador é o cloreto de 3-n-propilpiridíniosilsesquioxano, mostrado na figura 1, cujo processo de síntese foi devidamente patenteado [23].



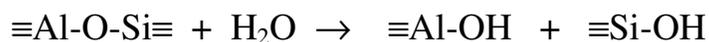
**Fig. 1.** Representação do polímero ânion-trocador cloreto de 3-n-propilpiridíniosilsesquioxano.

As principais características deste polímero são a solubilidade em água e a grande capacidade de formação de filmes finos sobre a superfície de substratos sólidos, principalmente aqueles que contenham grupos aluminóis,  $\equiv\text{AlOH}$ , pela formação da ligação  $\equiv\text{Al-O-Si}\equiv$ , segundo a reação [24]:



Como o íon fixo à estrutura do polímero é o cátion piridínio, o mesmo tem sido amplamente utilizado na preparação de trocadores aniônicos de elevada capacidade [25] e também na construção de sensores eletroquímicos pela imobilização de espécies aniônicas [26,27].

Apesar da imensa capacidade de filmogénia (formação de filmes), observa-se que o mesmo, quando adsorvido sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pode ser lixiviado em parte após certo tempo de uso pela reação de hidrólise da ligação  $\equiv\text{Al-O-Si}\equiv$  segundo a reação:



Para tentar superar esse problema de lixiviamento, propôs-se preparar novos polímeros substituindo-se o cátion piridínio pelos cátions 3 ou 4-picolínios. A idéia de se substituir o íon piridínio pelos íons picolínios surgiu devido à possibilidade de se obter polímeros solúveis, porém mais hidrofóbicos do que aqueles obtidos com o cátion piridínio, devido à presença dos grupos metilas presentes nas posições 3 ou 4 do anel piridínio. Sendo assim, os sólidos modificados com esses novos polímeros apresentariam um caráter mais hidrofóbico, menos suscetível à hidratação e, portanto, menos suscetível ao processo de lixiviamento em meio aquoso.

## **1.2. Escolha da metodologia de Síntese**

Sabe-se que nos anos recentes, a busca por novos materiais adsorventes com alta capacidade de adsorção e seletividade tem crescido [28-30]. Uma grande variedade de sorventes, tais como zeólitas, aluminas e sílicas têm sido comumente utilizadas nos processos de adsorção. Sabe-se também

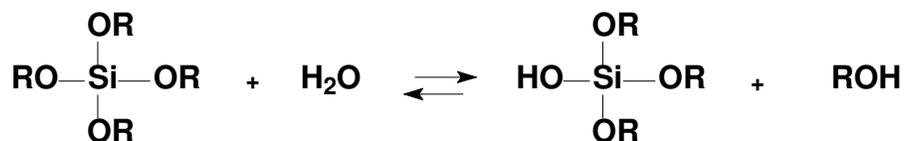
que as sílicas organofuncionalizadas têm sido objeto de grande interesse devido a sua ampla possibilidade de utilização, principalmente em cromatografia líquida de alta eficiência, em processos de pré-concentração e separação, como trocadores iônicos e como sensores químicos [31-35].

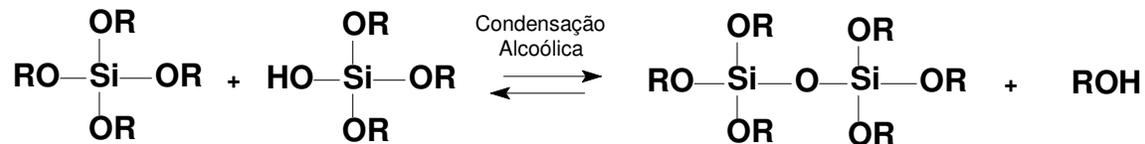
Normalmente as sílicas organofuncionalizadas são obtidas pela imobilização de grupos orgânicos sobre a superfície da sílica através de reações de enxerto [36-38]. Sendo assim, uma opção para se obter os materiais de interesse seria modificar diretamente a superfície da sílica gel ou de um outro suporte qualquer com os grupos funcionais 3 ou 4-Picolina.

Entretanto, uma nova classe de sílicas organofuncionalizadas vem se desenvolvendo nas últimas décadas através da utilização do método de síntese sol-gel. Este método está baseado na hidrólise e policondensação de alcóxidos metálicos,  $M(OR)_x$ , realizadas na presença de água e etanol e envolvendo também um precursor organossilano [39– 42].

As reações químicas envolvidas no processo sol-gel compreendem: (a) a hidrólise dos precursores, (b) condensação alcoólica ou aquosa destes precursores e (c) reação de hidrólise e condensação dos produtos dos precursores [43].

As reações de hidrólise, condensação alcoólica e condensação aquosa de um precursor alcóxido tetrafuncionalizado são mostradas nos esquemas a seguir:





com R representando um grupo alquil,  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$  [43].

Num primeiro momento, reações de hidrólise substituem grupos alcóxido (OR) por grupos hidroxila (OH). Na seqüência, reações de condensação envolvendo grupos silanóis produzem ligações do tipo Si-O-Si liberando uma molécula de álcool ou água, dependendo do tipo de condensação que ocorre [43].

A metodologia de síntese sol-gel possui algumas vantagens, tais como, homogeneidade dos materiais obtidos, maior pureza, utilização de baixas temperaturas no processo de preparo dos materiais, controle do tamanho das partículas, possibilidade de controle da estrutura e das propriedades dos materiais através da seleção do precursor utilizado durante o processamento sol-gel, obtenção de xerogéis híbridos que permitem posterior incorporação de grupos orgânicos com morfologia controlada, entre outras. Entretanto, apesar de eficiente, o método possui algumas desvantagens, dentre as quais a mais relevante é o alto custo dos reagentes envolvidos no processo [44]. Porém, mesmo apresentando algumas desvantagens, as vantagens desse método são muito mais relevantes e por isso optou-se por sintetizar os novos materiais adsorventes através do método de síntese sol-gel.

A princípio a idéia era se obter polímeros solúveis para serem utilizados como filmes finos sobre diversos suportes. Porém, após alguns testes, observou-se que os sólidos obtidos eram insolúveis em diversos solventes, inclusive água, o que possibilitou sua utilização na forma como obtidos, sem a necessidade de serem imobilizados sobre nenhum substrato sólido para posterior aplicação.

### **1.3. Adsorção**

Uma classe de metais que tem despertado especial interesse nos últimos anos é a classe dos metais pesados. Esse termo é aplicado, normalmente, para designar o grupo de metais ou metalóides que apresentam densidade atômica maior que  $6 \text{ g cm}^{-3}$ , incluindo, portanto, elementos como o mercúrio, cádmio, zinco e cobre, dentre outros. Esses metais estão normalmente associados a problemas de poluição e toxicidade. Usos industriais e processos domésticos têm despejado quantidades significativas de metais potencialmente tóxicos na atmosfera bem como em ambientes aquáticos e terrestres [45].

Grande quantidade de metais pesados é normalmente encontrada em: processos de mineração de metais [46], em insumos agrícolas [47], resíduos da metalurgia [48], aterros sanitários [49], resíduos de indústrias eletrônicas [50], resíduos do processo de galvanoplastia [51], em tintas e pigmentos [52].

Enquanto muitos metais pesados são necessários para as plantas a nível de micronutrientes, quando em altas concentrações podem ser prejudiciais, tanto para as plantas, quanto para os organismos presentes nos ambientes contaminados pelo excesso destes metais. Por exemplo, um excesso de cádmio está associado a efeitos nefrotóxicos, particularmente para casos de

altos níveis de exposição. A exposição prolongada a cádmio pode também causar problemas ósseos [53]. O excesso de cobre pode resultar em fraqueza, letargia e anorexia, bem como danos ao trato gastrointestinal [54]. Um excesso de mercúrio pode levar a distúrbios neurocomportamentais e ao desenvolvimento de doenças tais como dislexia e retardo intelectual [55].

Tendo em vista a importância do desenvolvimento de novas metodologias de remoção e quantificação de íons de metais pesados de solução aquosa e não aquosa e também o potencial de aplicação dos novos polímeros aqui apresentados, foi proposto fazer um estudo das propriedades de adsorção dos polímeros alvos deste trabalho.

Na primeira parte do trabalho, foi testada a adsorção de íons mercúrio, cádmio e zinco presentes em solução aquosa sobre um dos polieletrólitos obtidos. O interesse básico em se estudar a remoção desses íons de solução aquosa se deve ao fato de que altas concentrações desses íons podem ser altamente prejudiciais a saúde humana, como já apresentado. No caso do mercúrio, ainda existe o agravante de que esse íon possui efeito bioacumulativo e caráter persistente no ambiente, o que torna o desenvolvimento de novas metodologias para sua remoção ainda mais importante [56-58].

Na segunda etapa do trabalho, foi testada a adsorção de íons cobre e zinco presentes em solução etanólica por dois dos polímeros obtidos. O interesse em se estudar a remoção desses íons de solução etanólica, nesta parte do trabalho, se deve principalmente ao fato de que o etanol tem se tornado um importante foco devido ao aumento do uso da mistura gasolina-etanol ao redor do mundo e também do próprio etanol como combustível. A presença de íons metálicos em combustíveis de automóveis pode afetar o desempenho do motor. Dessa forma, o monitoramento de metais em combustíveis

automotivos, ainda que presentes em níveis traço, é de crucial importância [59]. Além disso, é comum, em alambiques, durante o processo de preparo de bebidas como a cachaça, por exemplo, que haja a incorporação de íons metálicos como o cobre. A contaminação da aguardente brasileira por íons de cobre, pode chegar a níveis acima do permitido, o que é considerado um fator limitante ao consumo e à exportação da bebida [60]. Esse fato reforça a importância de se desenvolver novas metodologias de análise de íons metálicos presentes em solução etanólica.

#### **1.4. Eletroquímica**

O nitrito é um composto de grande importância, tanto em termos ambientais quanto em termos biológicos. O monitoramento da quantidade de nitrito é, hoje em dia, indispensável, já que esse composto aparece como resultado de diversas aplicações e pode ser tóxico quando presente em concentrações acima de  $1\mu\text{g mL}^{-1}$ .

Tem crescido muito, nos anos recentes, a utilização de nitrito como conservante de alimentos, principalmente devido a sua ação antimicrobiana [62-67]. Entretanto, a presença excessiva de nitrito, tanto em alimentos quanto na água potável, pode ser prejudicial a saúde, especialmente para gestantes e crianças [68]. O nitrito pode reagir, no estômago, com componentes da dieta alimentar gerando nitrosaminas tóxicas e carcinogênicas. [69,70]. Ele também pode oxidar o ferro presente na hemoglobina, o que provoca uma perda na sua capacidade de transporte de oxigênio [71].

Industrialmente, o nitrito é utilizado principalmente como inibidor do processo de corrosão [72-74]. Além disso, a presença de nitrito em um ambiente pode ser utilizada como indicativo da extensão da poluição e

eutrofização das águas naturais [75-77]. Sendo assim, o monitoramento da quantidade de nitrito em um ambiente, é de extrema importância.

Atualmente, existem metodologias bem estabelecidas para esse fim, entretanto, uma situação contraditória tem acontecido. A grande maioria dos métodos analíticos empregados para o monitoramento de nitrito acabam gerando resíduos que contribuem para a poluição ambiental [78,79]. Por exemplo, o método de Griess, que é amplamente utilizado no monitoramento da extensão da poluição de um ambiente por nitrito, utiliza reagentes e gera resíduos que são mais tóxicos do que aquele monitorado [80]. Mesmo sendo um método de alta performance, não é ambientalmente correto.

Métodos eletroquímicos têm sido uma alternativa útil para esse tipo de monitoramento, já que permitem uma análise precisa e rápida [81-84]. A determinação eletroquímica baseada na oxidação do nitrito ainda oferece a vantagem de não sofrer interferência da presença de nitrato, o que representa a maior limitação, por exemplo, na determinação catódica de nitrito [85]. Entretanto, a resposta de eletrodos sólidos convencionais, tais como eletrodo de platina, de carbono vítreo e ouro, à presença de nitrito não é muito eficiente devido a possibilidade de ocorrência de fenômenos de passivação, que diminuem a sensibilidade e eficiência do eletrodo [86].

Uma alternativa para tentar superar esse problema de passivação é a utilização de métodos eletroquímicos baseados na oxidação de nitrito mediada por centros metálicos. Nestes casos, são utilizadas espécies complexas, que contenham centros metálicos, como responsáveis pelo processo de transferência de elétrons. São comumente utilizadas, para esse fim, ftalocianinas ou porfirinas metaladas [87-92], nanopartículas metálicas como Fe e Pt [93], compostos organometálicos de ferro [94], e compostos de coordenação como Ce(III) [95], Fe(III) [96],  $V^n$  ( $n= III, IV$  e  $V$ ) [97].

Levando-se em consideração que o nitrito ocorre normalmente em águas poluídas de rios como um componente intermediário tóxico produzido pela oxidação bacteriana de compostos nitrogenados, a acumulação de  $\text{NO}_2^-$  por um organismo pode ocorrer, pela alta afinidade em processo de troca iônica, quando espécies como o íon  $\text{Cl}^-$  estão presentes neste organismo. O grau de toxidez de íons  $\text{NO}_2^-$  estaria, então, fortemente associado à presença do ânion  $\text{Cl}^-$  num meio passível de troca iônica [98].

Os métodos existentes para a detecção de  $\text{NO}_2^-$  via oxidação mediada por centros metálicos são vários, como foi visto em alguns exemplos citados acima. Porém, o processo onde existe a afinidade deste ânion por determinada espécie fixa em uma interface sólido-solução parece ser extremamente importante porque a concentração da espécie tóxica, que ocorre normalmente em pequena quantidade num meio aquático, pode ser aumentada devido à afinidade pela fase sólida no processo de troca iônica. Devido a esta particularidade do processo de troca iônica  $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ , utilizou-se um dos polímeros obtidos para oxidar diretamente o  $\text{NO}_2^-$  na interface polímero/solução.

A vantagem de se utilizar o referido polímero no preparo de um eletrodo para aplicação na determinação eletroquímica de nitrito em solução aquosa reside no fato de que o eletrodo não sofre problemas de passivação, o que é uma das maiores limitações quando se utilizam eletrodos metálicos para tal fim. Além disso, a superfície do eletrodo pode ser facilmente regenerada, o que permite a utilização do eletrodo por longo período de tempo. Essas vantagens, aliadas ao fato de que a análise eletroquímica não gera resíduos tóxicos como no caso de outros métodos de determinação e quantificação de nitrito, tornam a utilização do referido polímero para o desenvolvimento de um novo eletrodo para determinação de nitrito extremamente viável.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estender a família de polímeros ânion-trocadores baseados em derivados da piridina com o intuito de se obter materiais com características melhoradas, com relação às aquelas obtidas para o cloreto de 3-n-propilpiridíniosilsesquioxano no que se refere à hidrofobicidade e lixiviamento de grupos funcionais [23]. Para isso foram utilizados os derivados 3-metilpiridina e 4-metilpiridina como grupos funcionais incorporados à estrutura do polímero.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Sintetizar dois novos polímeros íon-trocadores tendo como grupos funcionais 3 ou 4-Picolina com incorporação de quantidades variáveis de cada um dos referidos grupos funcionais à estrutura do polímero;
- b) Caracterizar os materiais obtidos através de técnicas de RMN  $^{13}\text{C}$ , infravermelho, titulação potenciométrica de íons cloreto, análise termogravimétrica e análise elementar;
- c) Desenvolver um sensor eletroquímico para nitrito presente em solução aquosa;
- d) Estudar o equilíbrio heterogêneo na interface sólido-solução na adsorção de íons cobre e zinco presentes em solução etanólica e na adsorção de íons mercúrio, cádmio e zinco presentes em solução aquosa;

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes utilizados

A Tabela I resume as características dos reagentes utilizados neste trabalho.

**Tabela I.** Características dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Precedência	Pureza
Tetraetilortosilicato	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	Aldrich	>98%
Cloropropiltrimetoxisilano	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{Si}$	Acros	>98%
Álcool Etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth	>98%
Ácido clorídrico	HCl	Nuclear	>37%*
3-Picolina	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	Aldrich	98%
4-Picolina	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	Aldrich	98%
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Aldrich	99,8%
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	Nuclear	69-71%*
Nitrato de Prata	$\text{AgNO}_3$	Aldrich	>99%
Brometo de potássio	KBr	Aldrich	99,95%
Grafite	C	Aldrich	>99,99%
Nitrito de sódio	$\text{NaNO}_2$	QEEL	>97%
Cloreto de potássio	KCl	Synth	>99%
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Synth	>99,9%
Cloreto de Cobre (II)	$\text{CuCl}_2$	Aldrich	>99,99%
Cloreto de mercúrio (II)	$\text{HgCl}_2$	Nuclear	>99%
Cloreto de cádmio (II)	$\text{CdCl}_2$	Aldrich	>99,9%
Zinco metálico	Zn	Aldrich	>99,9%
Xilenol orange	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$	Acros	>90%

\*Teor dissolvido em água

### **3.2. Síntese dos polieletrólitos**

Dois novos polímeros íon-trocadores, tendo como grupos funcionais 3 ou 4-picolina, obtidos em duas diferentes proporção de tetraetilortossilicato : cloropropiltrimetoxissilano (TEOS : CPTS), em quantidade de matéria, foram preparados a partir de um método previamente descrito [23].

Para obtenção dos materiais, em um balão de fundo redondo com três bocas, foi feita a pré-hidrólise do TEOS, utilizando-se, para isso, uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e etanol. O conteúdo do balão foi agitado por um agitador magnético por 2,5 horas à temperatura ambiente. A esta solução foi adicionado o CPTS e a mistura resultante foi agitada por um agitador mecânico por mais 2 horas a 298 K. Após esse período, a temperatura foi elevada para 328 K por 60 horas, tempo necessário para que ocorresse o processo de gelatinização. O conteúdo do balão foi, então, transferido para um béquer e a temperatura novamente aumentada até que a maior parte do solvente residual tivesse sido evaporada. O sólido obtido foi triturado e lavado com etanol e o solvente residual eliminado sob vácuo (133 x 10<sup>-3</sup> Pa).

Na seqüência, foi feita a reação do xerogel com os grupos funcionais 3 ou 4-picolina. Para isso, cada um dos sólidos obtidos na etapa anteriormente descrita foi imerso em uma solução preparada pela mistura de 3 ou 4-picolina com tolueno. O conteúdo do balão foi deixado sob refluxo por aproximadamente 3 horas. Os sólidos obtidos após esta etapa do processo de síntese foram separados por filtração, lavados com tolueno e posteriormente com etanol e secos sob vácuo a uma temperatura de 343 K durante 2 h.

Os detalhes das sínteses dos materiais são mostrados na Tabela II.

**Tabela II.** Detalhes das sínteses dos polieletrólitos.

Polímero	TEOS / mol	CPTS / mol	Picolina / mol	HCl / mL
Si3-PicCl-A	0,17	0,26	0,30	15,0
Si4-PicCl-A	0,17	0,26	0,30	15,0
Si3-PicCl-B	0,14	0,26	0,30	12,5
Si4-PicCl-B	0,14	0,26	0,30	12,5

Os polímeros obtidos foram aplicados para fins específicos. A Tabela III mostra as principais aplicações dos referidos materiais.

**Tabela III.** Aplicação dos polieletrólitos.

Polímero	Aplicações
Si3-PicCl-A	Desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de nitrito de solução aquosa;
Si4-PicCl-A	Adsorção de íons $Hg^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e $Zn^{2+}$ presentes em solução aquosa;
Si3-PicCl-B	Adsorção de íons $Cu^{2+}$ e $Zn^{2+}$ presentes em solução etanólica;
Si4-PicCl-B	Adsorção de íons $Cu^{2+}$ e $Zn^{2+}$ presentes em solução etanólica;

### 3.3. Técnicas de caracterização

#### Solubilidade

Foram feitos testes de solubilidade com todos os polímeros utilizando-se diferentes solventes, tais como água, etanol, tolueno, acetona e benzeno.

#### Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica dos materiais foi determinada através da titulação potenciométrica dos íons cloreto. Uma massa em torno de 0,05 g de cada um dos materiais foi imersa em aproximadamente 30 mL de água e 3 mL de solução de ácido nítrico 20% em volume. A solução de ácido nítrico foi utilizada para facilitar a liberação dos cloretos ionizáveis. Posteriormente, o conteúdo foi titulado com uma solução padrão de  $\text{AgNO}_3$  com concentração igual a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Foi utilizado um eletrodo de prata como eletrodo de trabalho e um de calomelano saturado como eletrodo de referência. Com os dados obtidos foram construídas as curvas do potencial relativo do sistema em função do volume de solução de  $\text{AgNO}_3$  adicionado. Através da primeira derivada das curvas foi possível obter os pontos de inflexão e calcular, então, a quantidade de íons cloreto trocáveis por grama de material. No ponto de equivalência,  $n \text{ Ag}^+ = n \text{ Cl}^-$ , portanto,  $V_{\text{AgNO}_3} \times C_{\text{AgNO}_3} = n \text{ Cl}^-$ . O número de mols de íons cloreto trocáveis por grama de material foi obtido dividindo-se o número de mols de íons cloreto trocáveis pela massa de material utilizada na titulação.

A solução de  $\text{AgNO}_3$  utilizada foi previamente padronizada com solução padrão de  $\text{NaCl}$   $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . A determinação da quantidade de íons cloreto trocáveis, para cada material em estudo, foi realizada em triplicata.

### Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrofotômetro Bomem FT-IR série MB. Foram utilizadas pastilhas com aproximadamente 1,5% em massa de cada um dos materiais em KBr seco.

### RMN $^{13}\text{C}$

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

### Estabilidade Térmica

As curvas termogravimétricas foram obtidas por um aparelho DuPont TGA 2050 aquecendo-se aproximadamente 10,0 mg das amostras em um intervalo de 298 a 1243 K com uma velocidade de  $10 \text{ K min}^{-1}$ , sob atmosfera de ar sintético. Foi utilizado cadinho de platina como porta amostra.

## CHN – Análise Elementar

A determinação das quantidades de carbono e de nitrogênio presentes nos polieletrólitos foi realizada em um analisador elementar Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN.

### **3.4. Aplicação dos materiais**

#### Si3-PicCl-A

Esse material foi caracterizado eletroquimicamente e aplicado no desenvolvimento de um sensor eletroquímico para nitrito.

As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato-galvanostato PGSTAT-20 Autolab. Todos os experimentos foram realizados utilizando-se uma cela convencional contendo um eletrodo de Platina como contra-eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um eletrodo de pasta de carbono preparado com o polieletrólito cloreto de 3-n-propil(3-metilpiridínio)silsesquioxano como eletrodo de trabalho (Si3PicCl/EPC). Os experimentos foram realizados em atmosfera oxidante, à temperatura ambiente e utilizando-se como eletrólito suporte uma solução de cloreto de potássio.

O eletrodo de trabalho foi confeccionado no próprio laboratório e consiste de um tubo de vidro que possui na sua extremidade inferior uma placa circular de platina com uma área de  $0,159 \text{ cm}^2$ . O contato entre a platina e o aparelho foi feito através de um fio de cobre. Envolvendo a extremidade inferior do eletrodo encontra-se uma peça circular de teflon de aproximadamente 0,2 cm de profundidade onde se fixa a pasta de carbono.

Essa pasta foi preparada pela mistura de 40%, em massa, do polieletrólito Si3-PiCl-A com 60%, em massa, de grafite. Para dar liga à pasta foi utilizada uma gota de nujol de aproximadamente 5 µL.

#### Si4-PicCl-A

O referido polímero íon trocador foi utilizado na adsorção de íons  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  presentes em solução aquosa. Foram utilizados erlenmeyers de 125 mL para o estudo de cada um dos íons metálicos. Uma massa de aproximadamente 0,05 g de material foi colocada em cada um dos frascos juntamente com 50 mL de solução dos referidos íons metálicos presentes em diferentes concentrações. Para o estudo de cada íon foi utilizada uma faixa de concentração particular baseada na capacidade de adsorção específica do polímero com relação ao cloreto metálico em questão. O conteúdo dos erlenmeyers foi agitado através de um agitador orbital por 3 horas, tempo suficiente para que o equilíbrio fosse alcançado. Após esse período o sólido foi separado por filtração e o metal restante no sobrenadante foi quantificado. Isso foi feito através da adição de um excesso de EDTA que foi titulado com solução padrão de zinco, usando como indicador o xilenol orange [99].

#### Si3-PicCl-B e Si4-PicCl-B

Os referidos polímeros íon-trocadores foram utilizados na adsorção de íons  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  presentes em solução etanólica. As isotermas de adsorção foram obtidas como descrito acima e a quantidade de metal restante no sobrenadante foi determinada através de titulação direta com solução padrão de EDTA [99]. Foi utilizado xilenol orange como indicador.

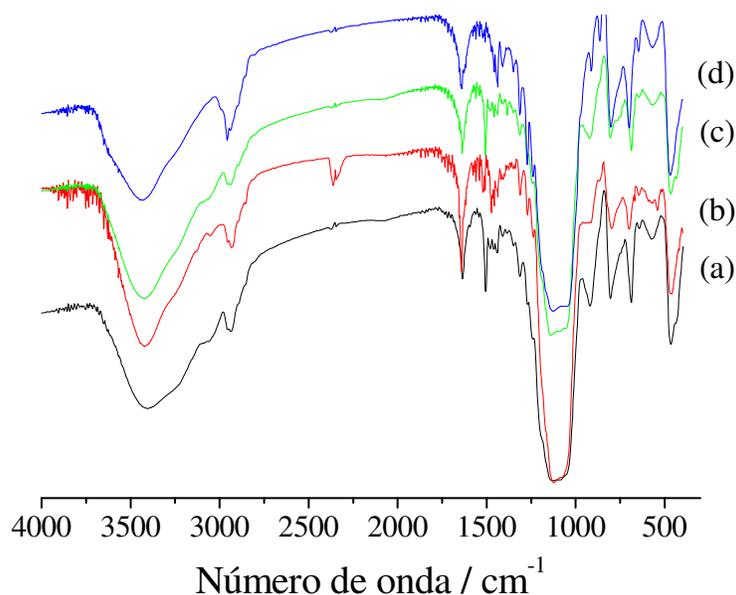
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização dos materiais

Os polímeros alvo deste trabalho se apresentaram insolúveis nos diversos solventes estudados, inclusive água, o que se caracterizou como uma vantagem desse tipo de material, já que possibilitou sua utilização na forma como foram obtidos, sem a necessidade de serem imobilizados sobre nenhum substrato sólido para posterior utilização. A característica de insolubilidade acabou, ainda, resultando em um aspecto interessante dos materiais, já que evitou a perda dos grupos funcionais através de processos de lixiviamento, como acontecia no caso do material funcionalizado com o íon piridínio e, dessa forma, a capacidade funcional dos polímeros não foi afetada, mesmo depois de vários ciclos de regeneração.

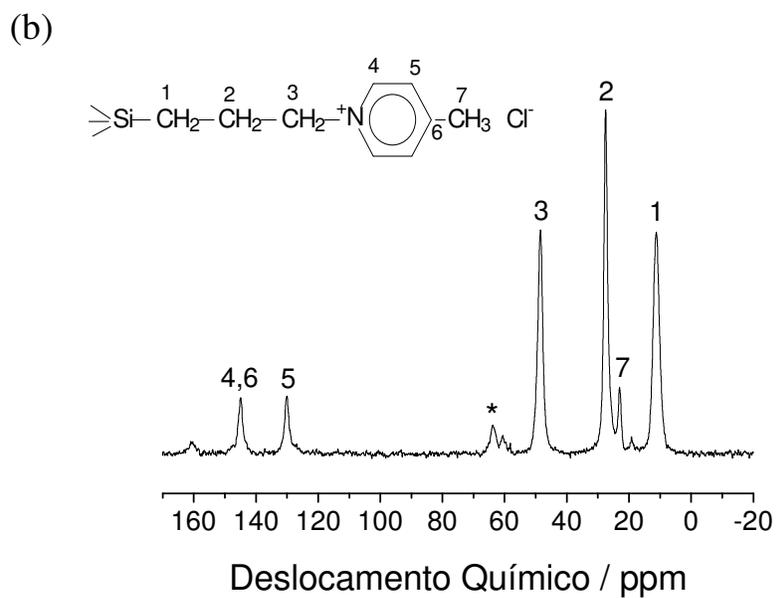
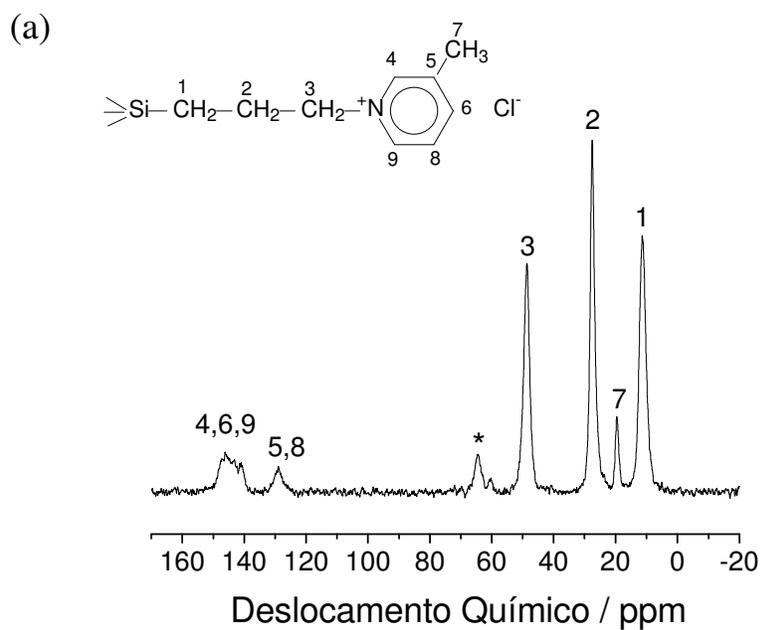
Os espectros de infravermelho para cada um dos materiais podem ser vistos na Figura 2. Apesar desse tipo de análise não possibilitar a diferenciação entre materiais obtidos com a 3-Picolina daqueles obtidos com a 4-Picolina, os espectros podem ser utilizados para identificação geral de algumas bandas características desse tipo de material. A banda que aparece em  $469\text{ cm}^{-1}$  para todos os espectros se deve à deformação Si-O-Si. Aquela que aparece em  $920\text{ cm}^{-1}$  se deve a estiramento Si-O de grupos silanóis. Uma banda característica de estiramento Si-O de grupos Si-O-Si aparece na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Já as bandas características de vibração do anel piridínio aparecem na região em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  e aquelas que aparecem em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$  são características de estiramento  $-\text{CH}_3$ . A banda extremamente

larga que aparece na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  se deve à  $\nu\text{OH}$  de grupos silanol e à presença de água durante a análise [100,101].



**Fig. 2.** Espectros de infravermelho para (a) Si3-PicCl-A, (b) Si4-PicCl-A, (c) Si3-PicCl-B e (d) Si4-PicCl-B.

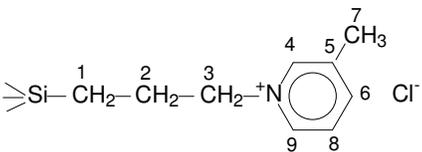
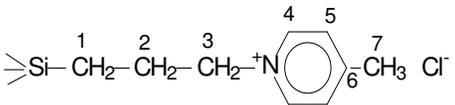
Os espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR obtidos para os polímeros Si3-PicCl-B (a) e Si4-PicCl-B (b), mostrados na Figura 3, confirmam que os materiais desejados foram realmente obtidos. Os espectros obtidos para Si3-PicCl-A e Si4-PicCl-A são muito similares e não serão apresentados aqui. As atribuições foram feitas tendo como base compostos sólidos similares e as moléculas precursoras [102-107].



**Fig. 3.** CP MAS <sup>13</sup>C RMN de (a) Si<sup>3</sup>-PicCl-B e (b) Si<sup>4</sup>-PicCl-B.

A Tabela IV mostra os deslocamentos químicos obtidos para os materiais dos grupos A e B, bem como as atribuições feitas para cada carbono. Os resultados foram apresentados levando-se em consideração o grupo funcional ligado à rede de silsesquioxano, ou seja, os materiais cujo grupo funcional era a 3-picolina foram separados daqueles cujo grupo funcional era a 4-picolina.

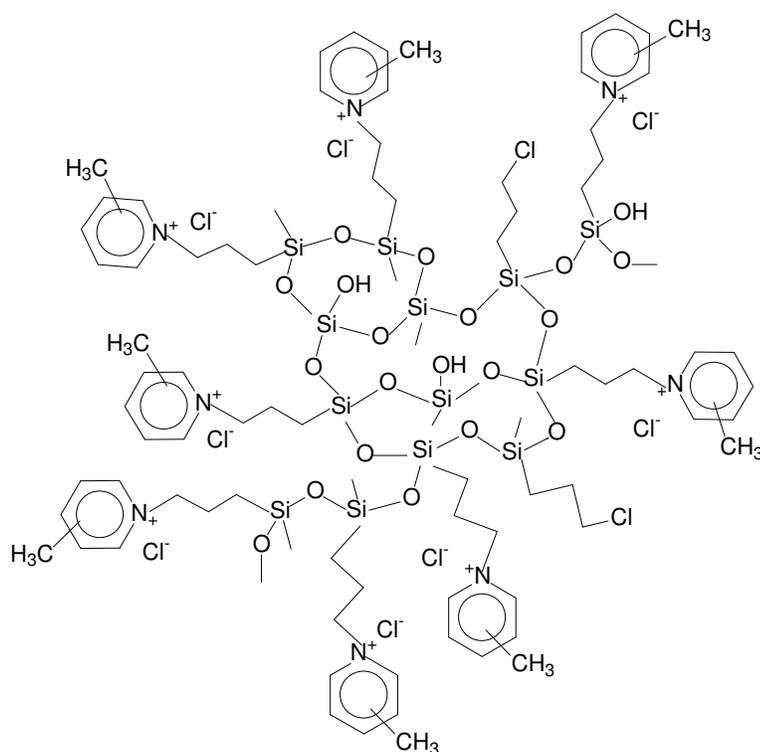
**Tabela IV.** Deslocamentos químicos obtidos a partir dos espectros de CP MAS  $^{13}\text{C}$  RMN para o cloreto de 3-n-propil (3-metilpiridínio) silsesquioxano e para o cloreto 3-n-propil (4-metilpiridínio) silsesquioxano.

					
Deslocamento Químico / ppm		Atribuições	Deslocamento Químico / ppm		Atribuições
Grupo A	Grupo B		Grupo A	Grupo B	
10,3	11,2	C <sub>1</sub>	10,9	11,2	C <sub>1</sub>
26,6	27,7	C <sub>2</sub>	26,8	27,7	C <sub>2</sub>
48,1	48,4	C <sub>3</sub>	48,2	48,6	C <sub>3</sub>
121 - 131	123 - 132	C <sub>5</sub> , C <sub>8</sub>	129,5	129,0	C <sub>5</sub>
137 - 151	135 - 150	C <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> , C <sub>9</sub>	144,2	145,0	C <sub>4</sub> , C <sub>6</sub>
19,0	19,7	C <sub>7</sub>	22,3	23,2	C <sub>7</sub>
63,8	64,5	C*	62,6	63,0	C*

Esse tipo de análise nos permite diferenciar os materiais obtidos com a 3-Picolina daqueles obtidos com a 4-Picolina. Analisando os resultados, fica claro que, para os materiais obtidos com a 3-Picolina, o deslocamento químico referente ao grupo metil ligado ao anel piridínio aparecem em valores mais baixos do que para os materiais obtidos com a 4-Picolina. Isso pode ser

explicado considerando-se que para o caso do material obtido com a 3-Picolina, o grupo metil está mais próximo do nitrogênio do que para o caso do material obtido com a 4-Picolina o que provoca um deslocamento químico menor do que para o caso do material obtido com a 4-Picolina [102]. O deslocamento químico próximo a 64 ppm, que aparece para todos os polímeros, correspondente a C\*, é atribuído a átomos de carbono de grupos cloropropil residuais que não reagiram com os grupos picolínios.

Um esquema da estrutura dos compostos deduzida a partir dos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN e de infravermelho pode ser visto na Figura 4.



**Fig. 4.** Ilustração dos polímeros íon trocadores Si-PicCl.

A capacidade de troca iônica de cada um dos polímeros dos grupos A e B foi determinada por titulação potenciométrica dos íons cloreto. A Tabela V apresenta a quantidade de íons cloreto trocáveis para cada caso, bem como os respectivos resultados de análise elementar (CHN).

**Tabela V.** Análises químicas dos polímeros Si-PicCl.

Composto	C / mmol g <sup>-1</sup>	H / mmol g <sup>-1</sup>	N / mmol g <sup>-1</sup>	Cl* / mmol g <sup>-1</sup>
Si3-PicCl-A	19,12	45,33	1,98	1,91
Si4-PicCl-A	17,36	42,50	1,57	1,46
Si3-PicCl-B	17,51	43,65	0,97	0,90
Si4-PicCl-B	18,30	42,30	0,80	0,81

\*Quantidade determinada por titulação potenciométrica.

Os resultados apresentados na tabela acima mostram que o teor de nitrogênio é consistente com a quantidade de íons cloreto trocáveis. Para o caso dos polímeros Si3-PicCl-A, Si3-PicCl-B e Si4-PicCl-A, fica claro que a quantidade de íons cloreto para cada caso está um pouco abaixo do que valor esperado (determinado pela quantidade de nitrogênio presente em cada material). Essa pequena diferença pode ser explicada levando-se em consideração que, talvez, nem todos os íons cloreto presentes nos materiais estejam disponíveis para quantificação via titulação potenciométrica. Já para o caso do material Si4-PicCl-B, onde a quantidade de íons cloreto trocáveis está acima do que o valor esperado, determinado pela quantidade de nitrogênio presente no material, deve-se considerar que a pequena diferença está dentro do erro atribuído às técnicas. Levando-se em consideração a proporção C : N, para todos os polímeros dos grupos A e B, fica claro que o conteúdo de

carbono determinado pela análise elementar está um pouco acima do esperado o que nos permite afirmar que nem todos os grupos cloropropil reagiram com os grupos funcionais 3 ou 4-picolina. A Tabela VI mostra a quantidade de carbono que seria esperada para cada polímero se só fossem considerados os grupos cloropropil que reagiram com os grupos picolínios. Esses cálculos foram feitos tendo como base a quantidade de nitrogênio presente em cada material e a proporção molar 1 N : 9 C.

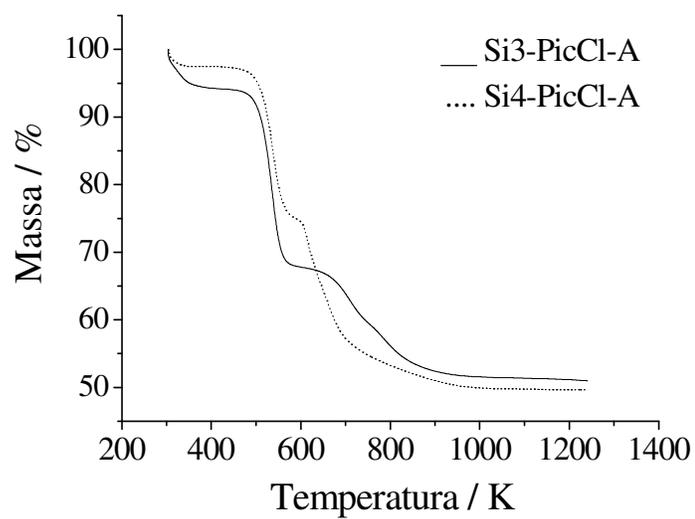
**Tabela VI.** Cálculo do excesso de carbono presente em cada polímero.

<b>Composto</b>	<b>N / mmol g<sup>-1</sup> Determinada</b>	<b>C / mmol g<sup>-1</sup> Determinada</b>	<b>C / mmol g<sup>-1</sup> Esperada</b>	<b>C / mmol g<sup>-1</sup> Excesso</b>
Si3-PicCl-A	1,98	19,12	17,82	1,30
Si4-PicCl-A	1,57	17,36	14,13	3,23
Si3-PicCl-B	0,97	17,51	8,73	8,78
Si4-PicCl-B	0,80	18,30	7,20	11,10

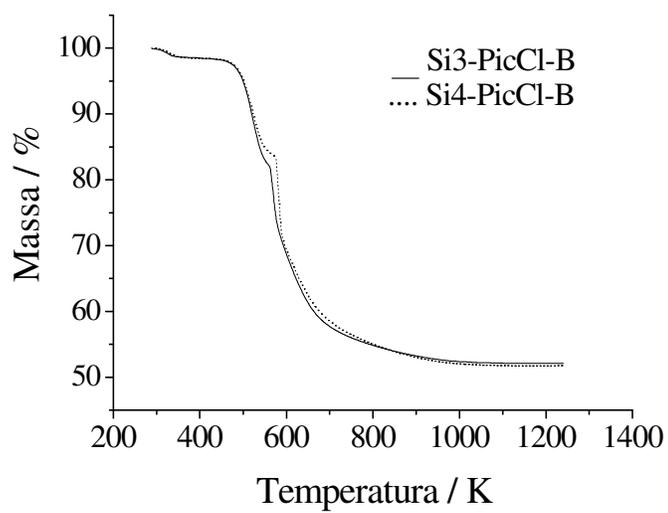
O excesso em carbono para cada caso foi atribuído a grupos cloropropil que não reagiram com moléculas de picolina. Essa hipótese foi confirmada pelos resultados de análise termogravimétrica.

Com a finalidade de se obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos Si-PicCl foram feitas análises termogravimétricas. A Figura 5 mostra os perfis das curvas obtidas para os polímeros.

(a)



(b)



**Fig. 5.** Análise termogravimétrica para os materiais (a) do grupo A e (b) do grupo B.

Para todos os casos é possível observar três estágios com perda de massa significativa. A Tabela VII resume os resultados obtidos para cada caso.

**Tabela VII.** Síntese dos resultados obtidos nas análises termogravimétricas\*.

Polímero % em massa	Si3-PicCl- A	Si4-PicCl- A	Si3-PicCl- B	Si4-PicCl- B
Perda de água	5 (324K)	2 (320K)	1 (327K)	1 (329K)
Perda de Picolina	27 (510K)	23 (510K)	16 (522K)	15 (522K)
Perda de n-propil	17 (673K)	26 (590K)	29 (588K)	28 (578K)

\*Os valores entre parênteses representam as temperaturas em que cada etapa de perda de massa ocorre.

A pequena perda de massa que acontece no início do processo de aquecimento (1 a 5%), cuja temperatura varia entre 320 a 329K, pode ser atribuída ao processo de remoção de água fisicamente adsorvida na superfície dos materiais [108,109]. Um segundo estágio de perda de massa, variando de 15 a 27%, inicia-se entre 510 - 522K dependendo do polímero em questão, e corresponde ao início do processo de decomposição dos materiais que está relacionado à perda de moléculas de picolina. A diferença entre os valores de perda de massa obtidos para os polímeros do grupo A quando comparados com aqueles do grupo B, nesta etapa da curva termogravimétrica, pode ser explicada se for considerado que no caso dos materiais do primeiro grupo, onde a perda foi maior (23 e 27%), há uma quantidade maior de grupos picolínios imobilizados sobre os grupos n-propil do que para os materiais do Grupo B (15 e 16%). Finalmente, em torno de 578 - 673 K inicia-se um estágio de perda de massa que varia de 17 a 30%, dependendo do polímero, e

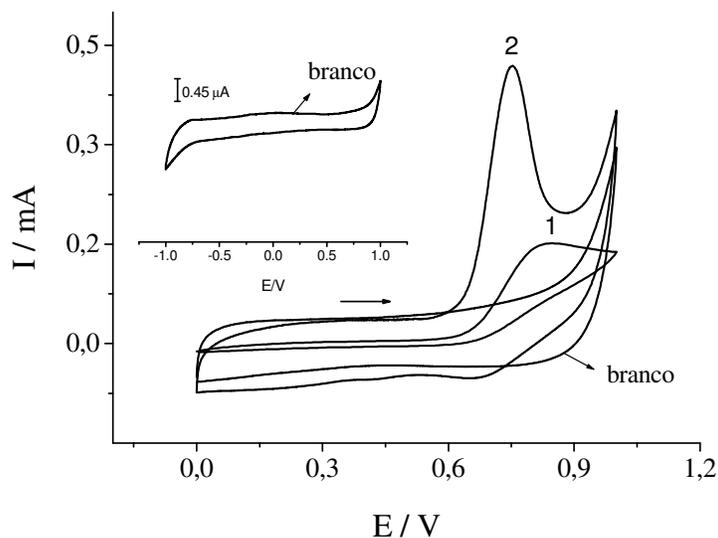
que corresponde à saída de grupos n-propil da rede de sílica. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por análise elementar (ver Tabelas V e VI).

#### **4.2. Eletroquímica – Aplicação do polímero Si3-PicCl-A**

O polímero Si3-PicCl-A foi aplicado no desenvolvimento de um sensor eletroquímico para nitrito.

Como primeira etapa desta parte do trabalho, foi obtido o voltamograma cíclico do eletrodo de trabalho (Si3PicCl/EPC) em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> na presença de tampão fosfato, sem a adição de nitrito. O *inset* da Figura 6 mostra que nem picos de oxidação, durante a varredura anódica, e nem picos de redução, durante a varredura catódica, foram observados dentro do intervalo de potencial que vai de -1 a +1 V. Isto é uma característica muito interessante do material, pois possibilita sua aplicação na investigação do comportamento voltamétrico de espécies imobilizadas sobre a superfície do eletrodo em todo o alcance de potencial aplicado, embora aqui, o intervalo utilizado seja de 0 a +1 V e não tenham sido imobilizadas espécies eletroativas sobre a superfície do eletrodo.

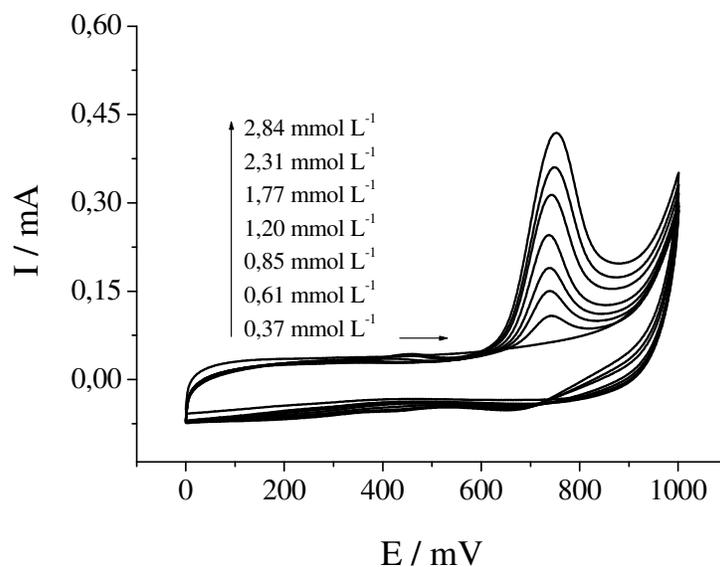
A Figura 6 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de  $1,2 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de nitrito para um eletrodo de pasta de carbono não modificado (curva 1) e para o eletrodo Si3PicCl/EPC (curva 2).



**Fig. 6.** Comparação entre a resposta obtida por um eletrodo de pasta de carbono não modificado (curva 1) e pelo eletrodo Si3PicCl/EPC (curva 2) na presença de  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito. Figura inserida: voltamograma cíclico obtido para o eletrodo Si3PicCl/EPC na ausência de nitrito em KCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Como mostrado na Figura acima, foi obtida uma melhor resposta para nitrito quando utilizado o eletrodo Si3PicCl/EPC. Este eletrodo apresentou um pico de corrente maior e um potencial de oxidação menor para  $\text{NO}_2^-$  do que o eletrodo de pasta de carbono não modificado. Isso pode ser explicado levando-se em consideração que a superfície do eletrodo contém grupos picolínios que podem facilitar a aproximação dos íons nitrito melhorando, desta forma, a transferência de elétrons entre os íons nitrito e a superfície do polímero, e resultando em um pico de oxidação anódico em 0,73 V vs. ECS. Em um eletrodo de carbono vítreo, o potencial de oxidação observado é bem maior,

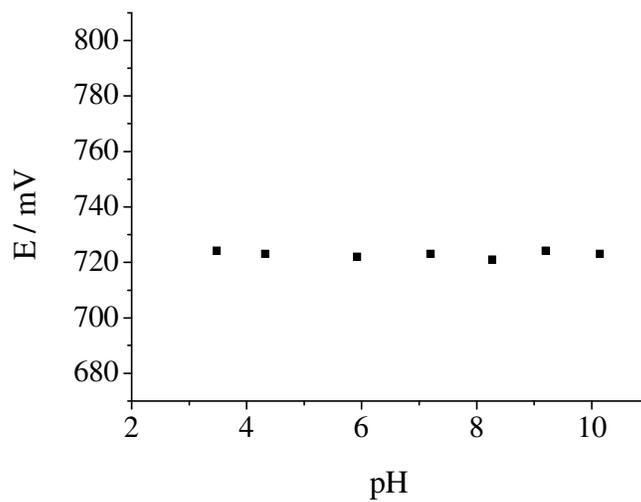
entre 0,80 a 0,97 V *vs.* ECS [110], enquanto que em processo eletrocatalisado por um centro metálico, este potencial anódico é observado em 0,72 V (Copolifirina como centro ativo) [111] e em 0,80 V (Co-tetrasulfoftalocianina como centro ativo) [112], ambos tendo ECS como referência. A intensidade deste pico (0,73 V sobre o eletrodo Si3PicCl/EPC) aumenta com o aumento da concentração do nitrito na cela eletroquímica, como mostrado na Figura 7.



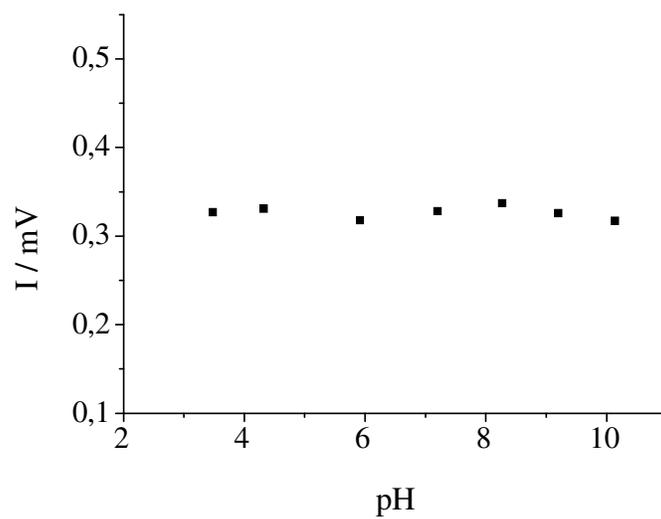
**Fig. 7.** Resposta do eletrodo Si3PicCl/EPC ao aumento da concentração de nitrito. Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> a uma velocidade de varredura igual 20 mV s<sup>-1</sup>.

A influência do pH do meio na análise de nitrito sobre o eletrodo Si3PicCl/EPC foi estudada para o intervalo de pH de 3 a 10 em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que nem o potencial do pico de oxidação (Figura 8 (a)), nem a intensidade da corrente de pico (Figura 8 (b)) foram afetados pelo pH da solução dentro do intervalo estudado. Sendo assim, todos os estudos posteriores foram realizados em pH igual a 7.

(a)

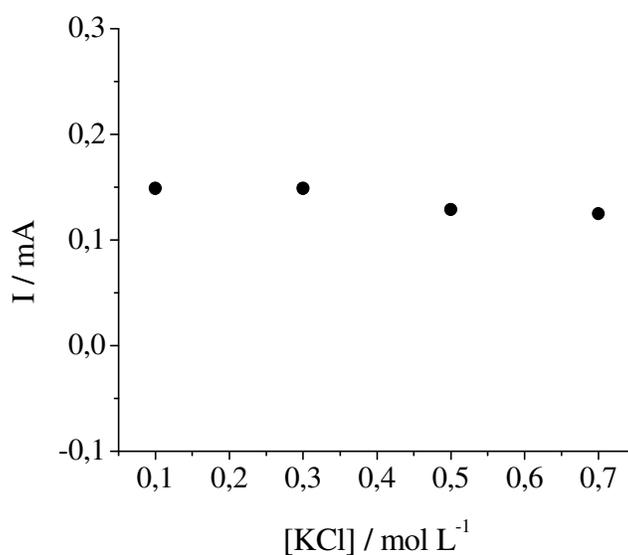


(b)



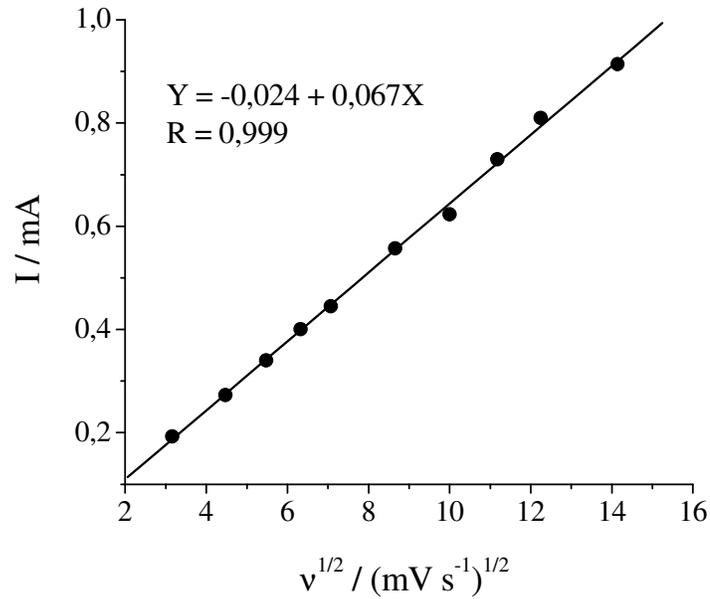
**Fig. 8.** Análise da influência do pH do meio na análise de nitrito. Variação (a) do potencial de pico e (b) da intensidade de corrente com relação ao pH do meio.

A influência da concentração do eletrólito sobre a resposta do eletrodo também foi estudada. Concentrações de KCl variando de 0,1 a 0,7 mol L<sup>-1</sup> foram utilizadas para esse fim. Os resultados, apresentados na Figura 9, mostram que não houve variação significativa da corrente de pico dentro do intervalo de concentrações de KCl estudado. Sendo assim, foi escolhida a menor concentração de KCl para a realização dos demais experimentos.



**Fig. 9.** Análise da influência da concentração de KCl sobre a análise de nitrito.

Foi feito, também, um estudo da velocidade de varredura para saber se o processo de oxidação de nitrito sobre a superfície do eletrodo Si3PicCl/EPC é ou não controlado por difusão. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 10.



**Fig. 10.** Estudo da influência da velocidade de varredura sobre a análise de nitrito utilizando-se o eletrodo Si3PicCl/EPC. Intervalo de velocidade de varredura estudado: 10 a 100  $\text{mV s}^{-1}$ .

A Figura acima mostra que dentro da faixa de velocidade de varredura estudada, a dependência da corrente de pico com raiz quadrada da velocidade de varredura resulta em uma correlação linear, o que indica que o processo, nesse caso, é controlado por difusão.

Para processos totalmente irreversíveis, como neste caso, e controlados por difusão, o número de elétrons,  $n$ , envolvidos na reação pode ser calculado pela seguinte expressão [113]:

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} C_o D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

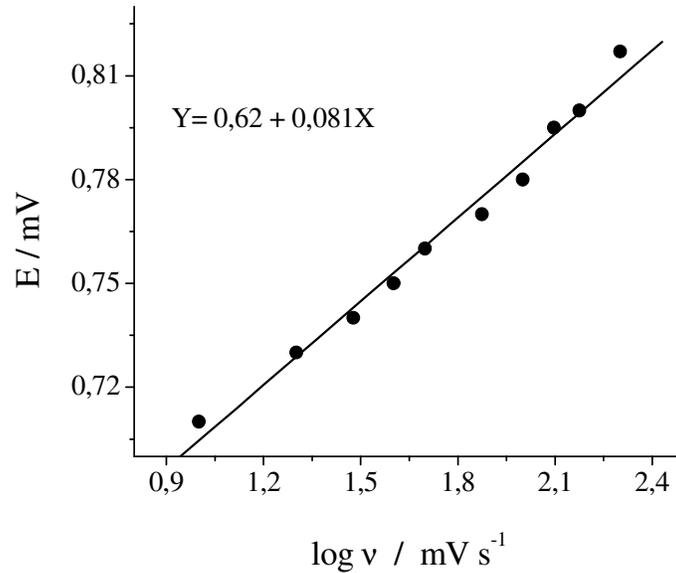
onde  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de elétrons,  $n_a$  representa o número de elétrons envolvidos na etapa determinante,  $D_o$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) e  $C_o$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) representam, respectivamente, o coeficiente de difusão e a concentração de espécies eletroativas. Os valores de concentração e de coeficiente de difusão utilizados para nitrito em solução aquosa foram, respectivamente,  $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [114].

Duas aproximações foram feitas para a reação de oxidação de nitrito. A primeira está baseada na diferença entre o potencial de pico ( $E_p$ ) e potencial de pico a meia altura ( $E_{p/2}$ ) representada pela equação [113]:

$$\alpha n_a = 47,7 \text{ mV} / (E_p - E_{p/2}) \quad (2)$$

O valor de  $\alpha n_a$  foi estimado como sendo igual a 0,37. Sendo assim, utilizando-se esse valor na equação 1 e a inclinação  $0,067 \text{ mA}/(\text{mV s}^{-1})^{1/2}$  extraído da Figura 10, o valor de  $n$  calculado foi igual a 2,03, o que está de acordo com outros trabalhos [114,115].

A segunda aproximação está baseada na dependência do potencial de pico  $E$  com o  $\log v$ , como mostrado na Figura 11 [114,115].



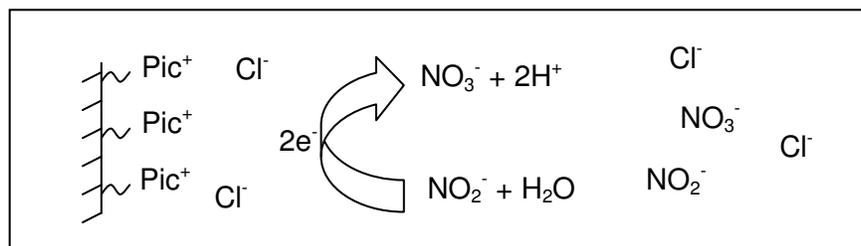
**Fig. 11.** Variação do potencial de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura durante a análise de nitrito pela utilização do eletrodo Si3PicCl/EPC.

A dependência do potencial de pico  $E$  com o  $\log v$  pode ser representada pela equação (3):

$$dE_p / d \log v = 29,6 / (\alpha n_a) \text{ mV} \quad (3)$$

Utilizando-se a equação 3, o valor de  $\alpha n_a$  e  $n$  foram calculados como sendo 0,36 e 2,0, respectivamente, o que está de acordo com os valores previamente calculados. Sendo assim, a reação de oxidação de nitrito sobre o eletrodo Si3PicCl/EPC envolve 2 elétrons e ocorre com a formação de nitrato como principal produto da reação [116,117].

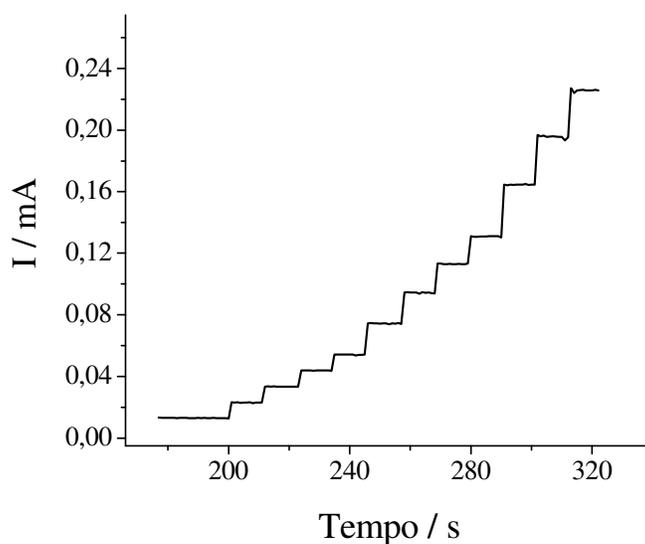
A Figura 12 mostra uma esquematização do processo que pode estar acontecendo sobre a superfície do eletrodo.



**Fig. 12.** Esquema do processo de oxidação de íons nitrito sobre a superfície do eletrodo Si3PicCl/EPC.

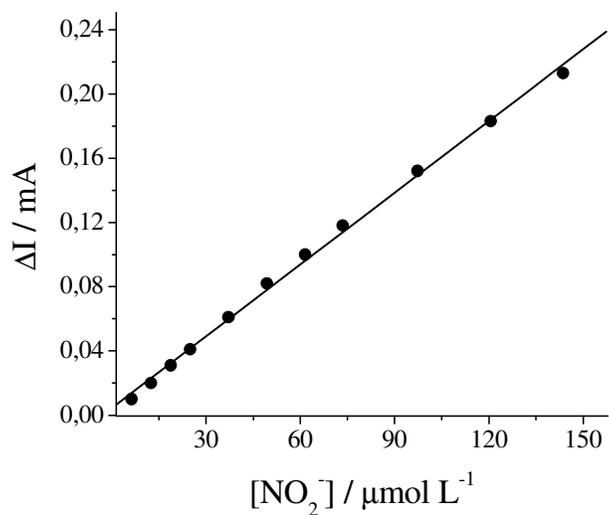
De acordo com este esquema, os íons nitrito se aproximam da superfície do eletrodo, onde sofrem um processo de oxidação, resultando na geração de íons nitrato e liberando dois elétrons para a superfície do eletrodo. Outros íons nitrito que estejam próximos à superfície do eletrodo podem sofrer o mesmo processo e assim por diante.

As características analíticas do eletrodo Si3PicCl/EPC foram verificadas por cronoamperometria. Para a realização das medidas cronoamperométricas, o potencial fixado foi igual a 0,75 V *vs.* ECS e o cronoamperograma, mostrado na Figura 13, foi obtido após diversas adições de nitrito à cela eletroquímica.



**Fig. 13.** Cronoamperograma obtido para a oxidação de nitrito sobre o eletrodo Si3PicCl/EPC em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

A Figura 14 mostra o gráfico da variação da corrente de pico com a variação da concentração de nitrito.



**Fig. 14.** Curva analítica obtida para a oxidação de nitrito sobre o eletrodo Si3PicCl/EPC em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob condições otimizadas.

O que se pode observar é que dentro do intervalo de concentrações de nitrito que vai de 6,26 a 143,64  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , foi obtida uma resposta linear do eletrodo que pode ser expressa pela equação:  $I_p/\text{mA} = 0,005 (\pm 0,002) + 1,500 (\pm 0,020) [\text{NO}_2^-] / \text{mmol L}^{-1}$  com um coeficiente de correlação linear igual a 0,998.

Os limites de detecção e quantificação, determinados de acordo com recomendações da IUPAC [118], foram estimados como sendo 1,86 e 6,20  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente.

A alta sensibilidade obtida nas medidas amperométricas (1,5  $\mu\text{A L} \mu\text{mol}^{-1}$ ) pode ser atribuída à eficiente transferência de elétrons entre o eletrodo modificado e o nitrito, favorecida pela baixa resistência à transferência de carga do material Si3PicCl/EPC.

A estabilidade do eletrodo Si3PicCl/EPC foi testada através da obtenção de sucessivos voltamogramas cíclicos. Após 100 ciclos, nenhuma mudança foi observada no perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo modificado. Mesmo na presença de nitrito, o eletrodo permaneceu estável e os voltamogramas reproduzíveis após 100 ciclos sucessivos. Além disso, não foram observadas mudanças significativas na resposta mesmo após dois meses de estocagem do eletrodo.

O eletrodo apresentou ainda boa reprodutibilidade nas determinações de nitrito. O desvio padrão relativo da corrente de pico para 10 medidas obtidas em solução de KCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  na presença de tampão fosfato (pH=7) contendo 1,2  $\text{mmol L}^{-1}$  de nitrito foi de 4,8%, o que indica que o eletrodo apresenta boa reprodutibilidade.

Além da estabilidade e reprodutibilidade, o eletrodo possui ainda a vantagem de poder ser facilmente regenerado após sua utilização, bastando

para isso colocá-lo para ciclar em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por aproximadamente 10 ciclos a uma velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . O eletrodo pode, então, ser utilizado e regenerado por sucessivas vezes sem que haja alteração na resposta do mesmo, permitindo sua utilização por longo período de tempo.

Após testar a eficiência de aplicação do eletrodo, o mesmo foi usado na determinação de nitrito em duas amostras reais de água, amostras A e B, coletadas do lago Chico Mendes situado no parque ecológico Professor Hermógenes de Freitas Leitão Filho, localizado na cidade universitária, ao lado do campus da Unicamp, na cidade de Campinas. As medidas para quantificação de nitrito presente nessas amostras foram realizadas em triplicata utilizando o método de adição de padrão. Os resultados foram comparados a um método espectrofotométrico, o método de Griess [119], e mostraram uma boa concordância, como pode ser visto na Tabela VIII.

**Tabela VIII.** Determinação da quantidade de nitrito presente em duas amostras reais de água por dois métodos diferentes.

Amostras	Método proposto $\mu\text{mol L}^{-1}$	Método padrão $\mu\text{mol L}^{-1}$
A	8,06 ( $\pm 0,06$ )	7,98 ( $\pm 0,10$ )
B	8,16 ( $\pm 0,09$ )	8,00 ( $\pm 0,13$ )

É importante ressaltar que o desvio padrão relativo do método proposto foi menor que aquele obtido pelo método comparativo. Isso mostra a reprodutibilidade da resposta do eletrodo mesmo na presença de outros íons, o que poderia comprometer os resultados obtidos. Foi aplicado, então, o teste *t-Student* para comparar os dois métodos, e observou-se que, em um nível de

confiança de 95%, não existe diferença estatística significativa entre o método proposto e o padrão.

Como uma checagem adicional sobre a adequação do método desenvolvido e sobre a influência da matriz na análise, experimentos de recuperação analítica foram realizados pela adição de quantidades conhecidas de  $\text{NO}_2^-$  às duas amostras previamente estudadas. A porcentagem dos valores de recuperação foram calculadas pela comparação entre a concentração obtida nas amostras sem adição de nitrito e a concentração após adição de nitrito. Os valores de recuperação encontrados para as amostras são mostrados na Tabela IX.

**Tabela IX.** Adição e recuperação de nitrito em amostras reais (n=3).

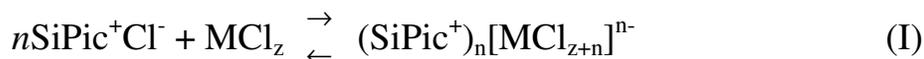
Amostra	$\text{NO}_2^-$ adicionado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^-$ esperado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^-$ encontrado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
A	0,00	-	8,06 ( $\pm 0,06$ )	-
	100,00	108,06	107,00 ( $\pm 0,09$ )	99,02 ( $\pm 0,58$ )
B	0,00	-	8,16 ( $\pm 0,10$ )	-
	100,00	108,16	109,5 ( $\pm 0,09$ )	101,23 ( $\pm 0,35$ )

A observação dos resultados acima apresentados nos permite afirmar que não há influência das matrizes na análise de nitrito quando se utiliza o eletrodo  $\text{Si}_3\text{PicCl/EPC}$ , ou seja, a presença de outros íons não interfere na quantificação de nitrito pelo método proposto sendo, portanto, viável o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para a avaliação de nitrito em amostras reais.

### 4.3. Adsorção

#### 4.3.1. Determinação das constantes de afinidade: Modelo e procedimento de cálculo

Em um processo de adsorção, nenhuma reação deve afetar a eletroneutralidade da fase sólida. Sendo assim, a fixação de espécies metálicas sobre os trocadores só é possível na forma de complexos aniônicos  $MCl_{z+n}^{n-}$  que compensam as cargas positivas dos cátions  $Pic^+$ , como mostrado no seguinte esquema:



Para descrever quantitativamente o equilíbrio de quimissorção, deve-se estimar a capacidade de adsorção do material com relação ao cloreto metálico,  $t_Q$ , mol g<sup>-1</sup>. Esta quantidade pode diferir significativamente da concentração de ligantes presos à rede de silsesquioxano determinada por análise elementar ou da capacidade de troca iônica com relação aos íons cloreto. Deve-se ainda determinar a composição estequiométrica dos complexos imobilizados e também as constantes de equilíbrio de quimissorção (constante de estabilidade heterogênea dos complexos imobilizados). Além disso, é necessário decidir se o modelo encontrado se ajusta aos dados experimentais de forma apropriada ou não.

No caso mais simples, a adsorção de cloretos metálicos pode ser descrita como uma reação entre a entidade adsorvida S e um centro ativo de adsorção,  $\bar{Q}$ :



onde S representa  $MCl_2$ ,  $\bar{SQ}$  é o complexo fixado e  $\beta$  é a constante de estabilidade heterogênea ( $\text{mol}^{-1} \text{L}$ ). No modelo ideal de adsorção, considera-se que todos os centros  $\bar{Q}$  são energeticamente homogêneos e que não existem interações laterais, ou seja, a ocupação de um sítio de adsorção por uma entidade do cloreto metálico não influencia na ocupação de outros sítios. Sendo assim, o processo de adsorção pode ser descrito pela equação de Langmuir [120]:

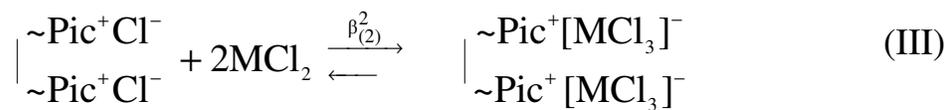
$$[\bar{SQ}] = t_Q \times \frac{\beta[S]}{1 + \beta[S]} \quad (5)$$

onde  $[\bar{SQ}]$  (ou  $N_f$ ) é a concentração específica de espécies S adsorvidas sobre a superfície do adsorvente (em  $\text{mol g}^{-1}$ ),  $[S]$  é a concentração de equilíbrio de S em solução ( $\text{mol L}^{-1}$ ). A equação 5 pode ser facilmente linearizada:

$$\frac{1}{D} = \frac{[S]}{[\bar{SQ}]} = \frac{1}{\beta t_Q} + \frac{1}{t_Q}[S] \quad (6)$$

onde  $D$  é a razão de distribuição ( $L g^{-1}$ ). Se o gráfico de  $(1/D)$  vs.  $[S]$  é linear, o modelo de adsorção ideal pode ser aceito. Caso os dados experimentais de adsorção de  $MCl_2$  sobre a espécie adsorvente em questão não sejam descritos de forma apropriada, o ajuste obtido pela equação 6, não descreve os dados experimentais de  $(1/D)$  vs.  $[MCl_2]$  de forma apropriada. Isto evidencia o caráter não ideal do processo de adsorção.

A descrição da não idealidade pode ser feita com o auxílio do modelo dos centros polidentados fixos [121,122]. De acordo com esse modelo, a superfície adsorvente é considerada um conjunto de centros independentes contendo diversos cátions  $Pic^+$  tendo como contra-íon o  $Cl^-$ . A versão mais simples do modelo dos centros polidentados, o modelo dos centros bidentados, pode ser representado pelo seguinte esquema:



onde  $MCl_2$  representa os cloretos metálicos,  $\beta_{(2)}^i$  são as constantes de equilíbrio, o subscrito (2) corresponde ao número de grupos funcionais  $\sim Pic^+ Cl^-$  incluídos dentro de um centro de adsorção e o sobrescrito  $i$  representa o número de entidades  $MCl_2$  fixadas em um centro de adsorção.

Como normalmente a ocupação de todos os centros com  $MCl_2$  não é alcançada, mesmo nas mais altas concentrações de  $MCl_2$  estudadas, o máximo valor de  $N_f$  resulta em estimativas grosseiras de  $t_Q$  e é, então, necessário estimar simultaneamente todos os parâmetros do modelo. Os possíveis valores de  $t_Q$  são, então, varridos e para cada valor testado, os valores de parâmetros de ajuste  $\log \beta_{(2)}^1$  e  $\log \beta_{(2)}^2$  são calculados através do critério de minimização :

$$\chi_{exp}^2 = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2, \quad (7)$$

onde  $\Delta = [N_f]^{calculado} - [N_f]^{experimental}$ ,  $k$  é o número de pontos experimentais e  $w_k$  é o peso estatístico assumido como:

$$w_k = \frac{1}{(N_f)_k^2} \cdot \frac{1}{s_r^2} \quad (8)$$

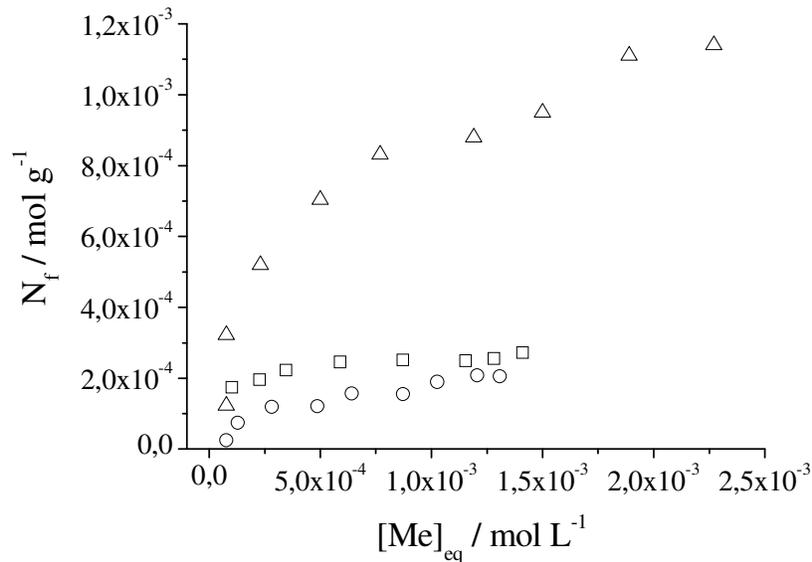
com  $s_r$  sendo o erro relativo na determinação de  $N_f$ . O programa CLINP 2.1 é empregado para a realização destes cálculos [123,124]. A adequação do modelo é testada utilizando o critério  $\chi^2$ . O modelo é considerado como adequado se:

$$\chi_{exp}^2 < \chi_f^2 (5\%) \quad (9)$$

onde  $\chi_f^2(5\%)$  corresponde ao ponto com 5% da distribuição chi-quadrado com  $f$  graus de liberdade ( $f = N - x$ , onde  $x$  é o número de constantes de equilíbrio não conhecidas). Os valores de  $t_Q$  (e o valor correspondente de constante de equilíbrio) que resultarem no melhor ajuste das isotermas de adsorção medidas, isto é, o mínimo valor de  $\chi_{exp}^2$ , são considerados como sendo a estimativa mais aceitável dos parâmetros de ajuste.

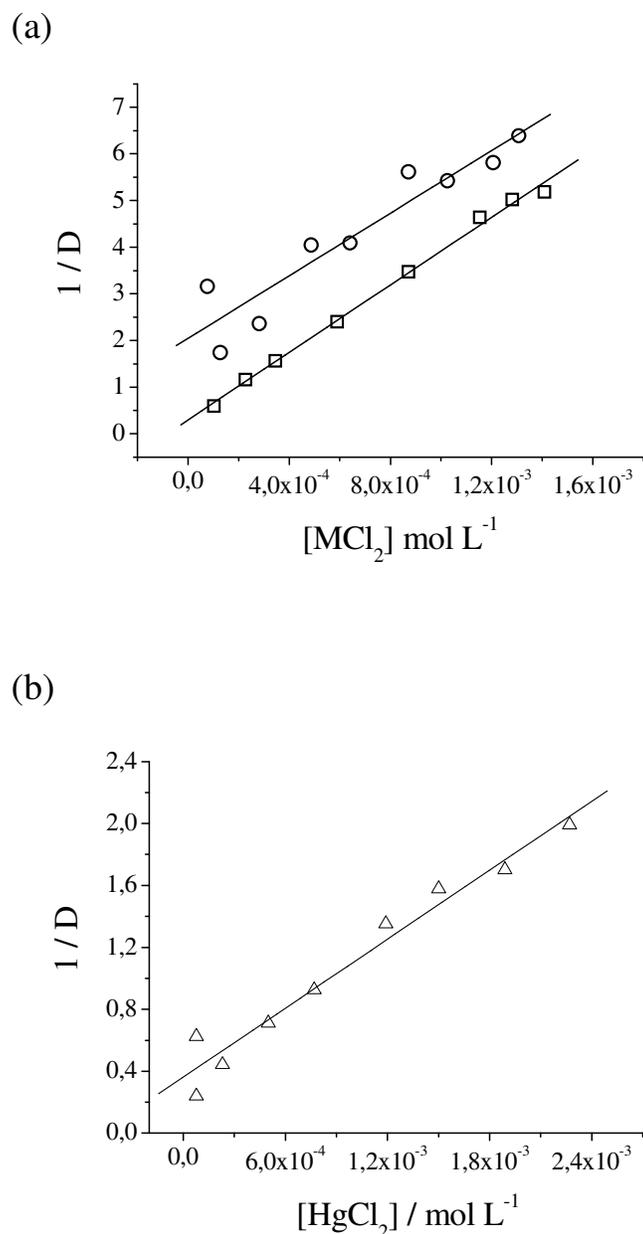
#### 4.3.2. Aplicação do polieletrólito Si4-PicCl-A

O polieletrólito Si4-PicCl-A foi utilizado na remoção de íons  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  de solução aquosa. A Figura 15 mostra as isotermas de adsorção experimentais.



**Fig. 15.** Isoterma de adsorção de (□)  $ZnCl_2$ , (○)  $CdCl_2$  e (Δ)  $HgCl_2$  sobre Si-4PicCl-A.

A Figura 16 e a Tabela X mostram os resultados obtidos pelo ajuste dos dados experimentais através da utilização do modelo ideal de adsorção (eq. 6).



**Fig. 16.** Ajuste da isoterma de adsorção de (a) (□) ZnCl<sub>2</sub>, (○) CdCl<sub>2</sub> e (b) (Δ) HgCl<sub>2</sub> pela equação de Langmuir linearizada.

**Tabela X.** Descrição do equilíbrio de quimissorção pelo modelo ideal de adsorção.\*

Sal	$t_Q / \text{mmol g}^{-1}$	$\log \beta$	r
ZnCl <sub>2</sub>	0,276 (0,007)	4,09 (0,62)	0,998
CdCl <sub>2</sub>	0,30 (0,04)	3,21 (0,49)	0,944
HgCl <sub>2</sub>	1,35 (0,10)	3,31(0,46)	0,981

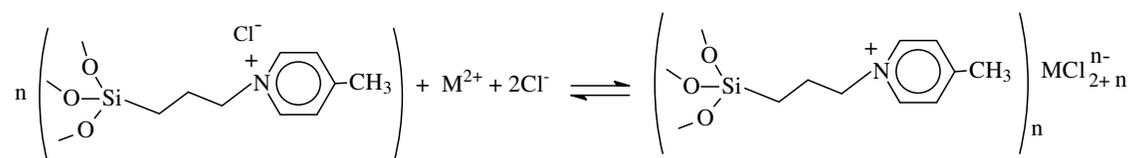
\*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão.

Os resultados obtidos mostraram que o modelo ideal de adsorção pode ser usado para descrever apropriadamente o equilíbrio de quimissorção de ZnCl<sub>2</sub> sobre o adsorvente, porém, para o caso da adsorção de CdCl<sub>2</sub> e HgCl<sub>2</sub>, desvios da linearidade, evidenciados pelos valores de coeficientes de correlação linear, podem indicar o caráter não ideal do processo de adsorção e, conseqüentemente, resultar em aproximações grosseiras dos valores de  $t_Q$  e de  $\log \beta$ . Com o intuito de se obter valores mais refinados dos parâmetros de ajuste, buscou-se uma outra forma de se obter esses parâmetros. Para isso, algumas considerações foram feitas.

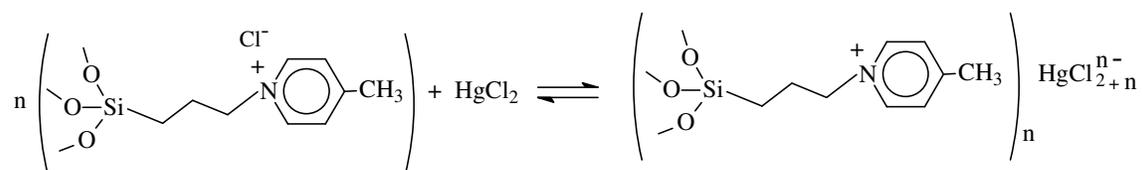
Como descrito anteriormente, a eletroneutralidade da fase sólida deve ser mantida em toda a superfície reacional e, portanto, a fixação das espécies metálicas só é possível na forma de complexos aniônicos do tipo  $MCl_{2+n}^{n-}$  que compensam as cargas positivas dos cátions  $Pic^+$ . Como o número de coordenação típico para elementos  $d^{10}$  é quatro, a formação de complexos aniônicos do tipo  $MCl_3^-$  e  $MCl_4^{2-}$  é possível.

Para propor o esquema de adsorção de cloretos metálicos, é necessário considerar ainda o estado do complexo formado em solução aquosa. ZnCl<sub>2</sub> e

$\text{CdCl}_2$  se dissociam e as espécies metálicas dominantes são os cátions hidratados  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ , enquanto que o  $\text{HgCl}_2$  praticamente não sofre dissociação [125]. Sendo assim, os processos de adsorção podem ser representados pelos seguintes esquemas ( $n = 1, 2$ ):

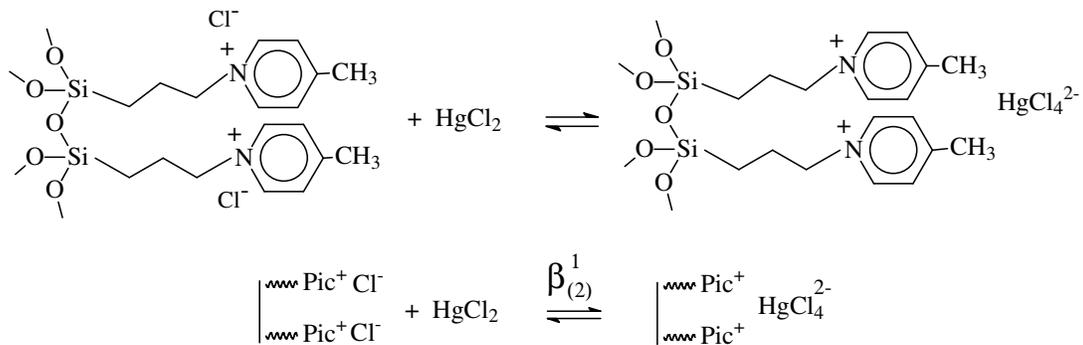


onde  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ , ou,

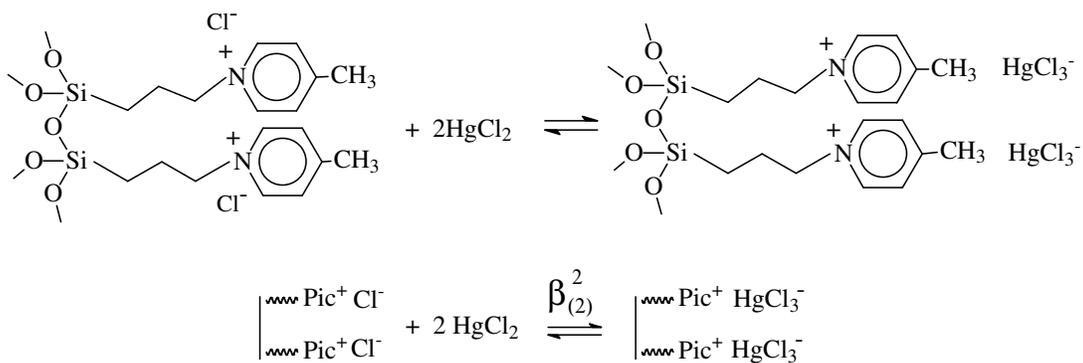


Como ânions do tipo  $[\text{MCl}_4]^{2-}$  podem se ligar a dois cátions fixos ( $\sim\text{Pic}^+$ ) na superfície do material, enquanto que ânions do tipo  $[\text{MCl}_3]^-$  se ligam a somente um cátion, o modelo de centros bidentados foi aplicado para tentar descrever as diferentes espécies superficiais que podem ser formadas e para determinar suas estabilidades termodinâmicas [122]. De acordo com esse modelo, a superfície adsorvente é considerada como sendo um conjunto de centros independentes contendo dois cátions  $\sim\text{Pic}^+\text{Cl}^-$  e o processo de adsorção é representado pelas seguintes reações:

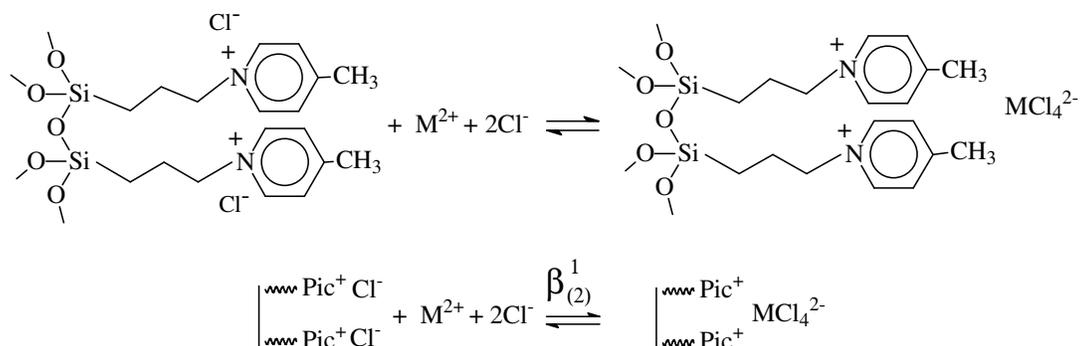
para  $\text{HgCl}_2$ :



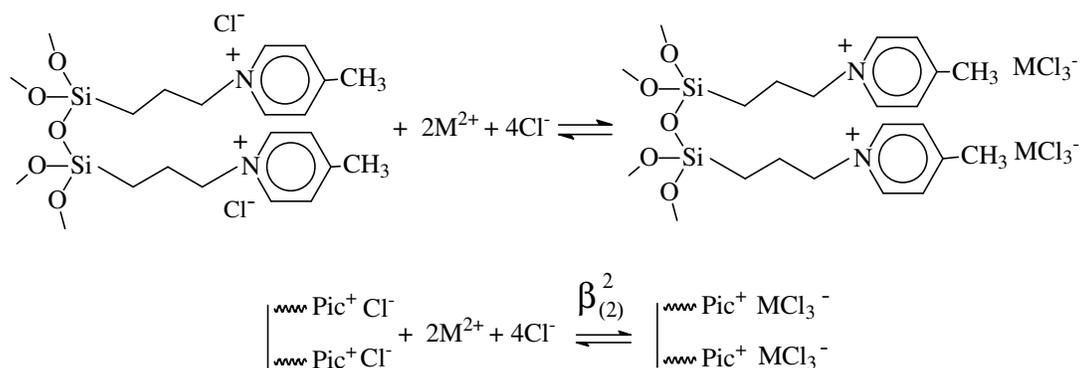
ou



e para  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{CdCl}_2$ :



ou



A Tabela XI exemplifica a busca pela capacidade de adsorção do material com relação ao  $\text{CdCl}_2$ . Os valores entre parênteses são desvios padrões dos parâmetros calculados pelo programa CLINP 2.1. A melhor estimativa de  $t_Q$  ( $0,25 \text{ mmol g}^{-1}$ ) corresponde ao mínimo de dependência de  $\chi^2_{\text{exp}}$  sobre  $t_Q$ . A Tabela XI também mostra a dependência dos valores das constantes de equilíbrio calculadas,  $\beta_{(2)}^i$ , com relação à  $t_Q$ . Sendo assim, para a

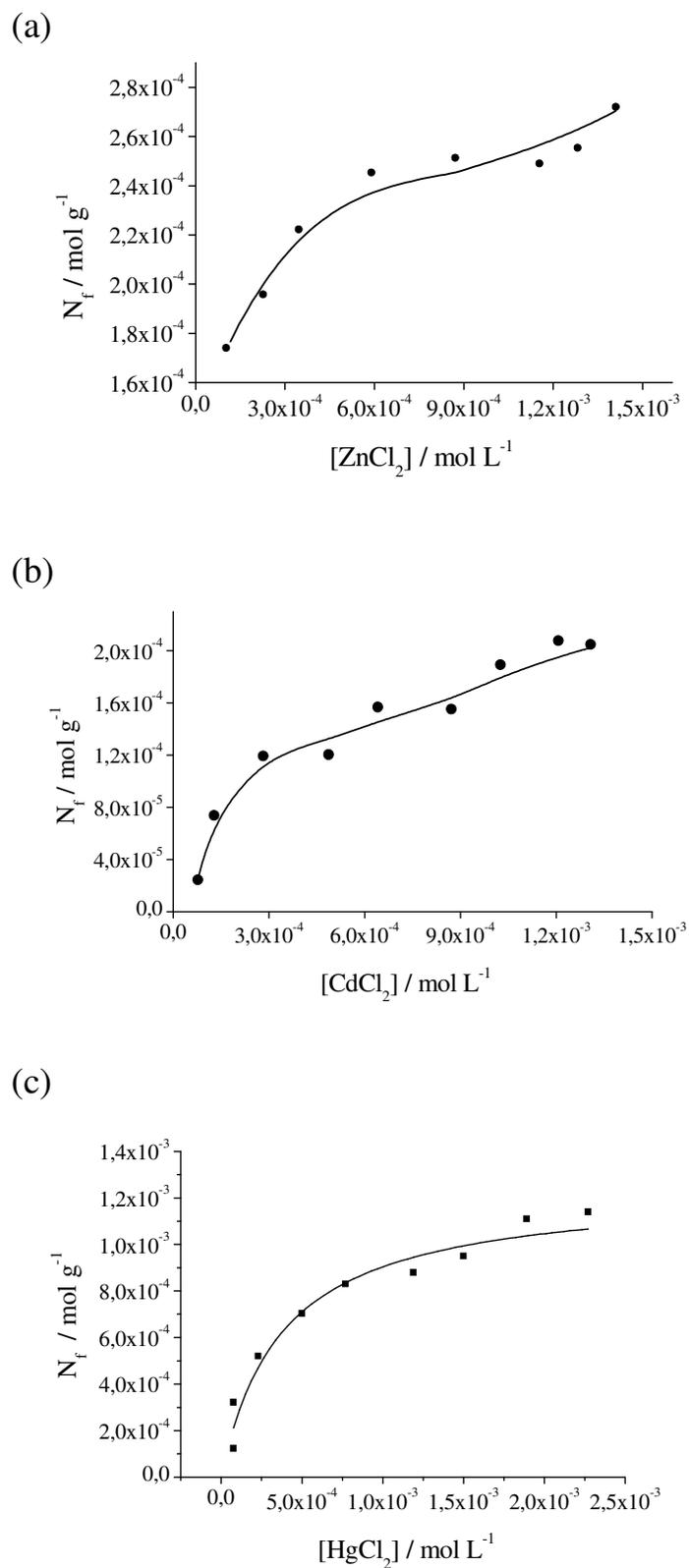
adsorção de  $\text{CdCl}_2$ , o melhor ajuste dos dados foi obtido para o modelo com  $t_Q = 0,25 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $\log \beta_{(2)}^1 = 11,15$  e  $\log \beta_{(2)}^2 = 19,40$ .

**Tabela XI.** Dependência de  $\beta_{(2)}^i$  e  $\chi^2_{\text{exp}}$  sobre os possíveis valores de  $t_Q$  para  $\text{CdCl}_2$ .\*

$t_Q$ , mmol/g	$\log \beta_{(2)}^1$	$\log \beta_{(2)}^2$	$\chi^2_{\text{exp}}$
0,20	11,30 (0,11)	20,25 (0,22)	11,00
0,21	11,26 (0,10)	20,04 (0,18)	9,50
0,22	11,23 (0,09)	19,86 (0,18)	8,27
0,23	11,21 (0,08)	19,70 (0,15)	7,33
0,24	11,18 (0,08)	19,54 (0,15)	6,72
<b>0,25</b>	<b>11,15 (0,08)</b>	<b>19,40 (0,15)</b>	<b>6,48</b>
0,26	11,12 (0,08)	19,26 (0,15)	6,65
0,27	11,09 (0,08)	19,13 (0,15)	7,26
0,28	11,065 (0,09)	19,01 (0,17)	8,34
0,30	11,01 (0,10)	18,75 (0,22)	12,01

\* Foi aceito que  $s_r$ , o erro relativo de  $N_f$ , é 10%; O ponto com 5% da distribuição chi-quadrado com 7 graus de liberdade,  $\chi^2_{f=7}(5\%)$ , é 14,1.

A Figura 17 mostra as isotermas de adsorção para  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  e  $\text{HgCl}_2$ , onde os pontos representam os valores experimentais e as linhas as isotermas simuladas. As informações sobre a construção dos modelos estão resumidas na Tabela XII.



**Fig. 17.** Ajuste das isotermas de adsorção de (a) ZnCl<sub>2</sub>, (b) CdCl<sub>2</sub> e (c) HgCl<sub>2</sub>.

**Tabela XII.** Parâmetros do equilíbrio de adsorção dos cloretos metálicos.\*

Sal	$t_Q / \text{mmol g}^{-1}$	$\log \beta_{(2)}^1$	$\log \beta_{(2)}^2$	$S_{r(\text{aceito})} / \%$
ZnCl <sub>2</sub>	0,47	11,79 (0,18)	18,96 (0,20)	5
CdCl <sub>2</sub>	0,25	11,15 (0,08)	19,40 (0,15)	10
HgCl <sub>2</sub>	1,25	—	6,61 (0,12)	10

\*Os números entre parênteses representam o desvio padrão dos valores reportados.

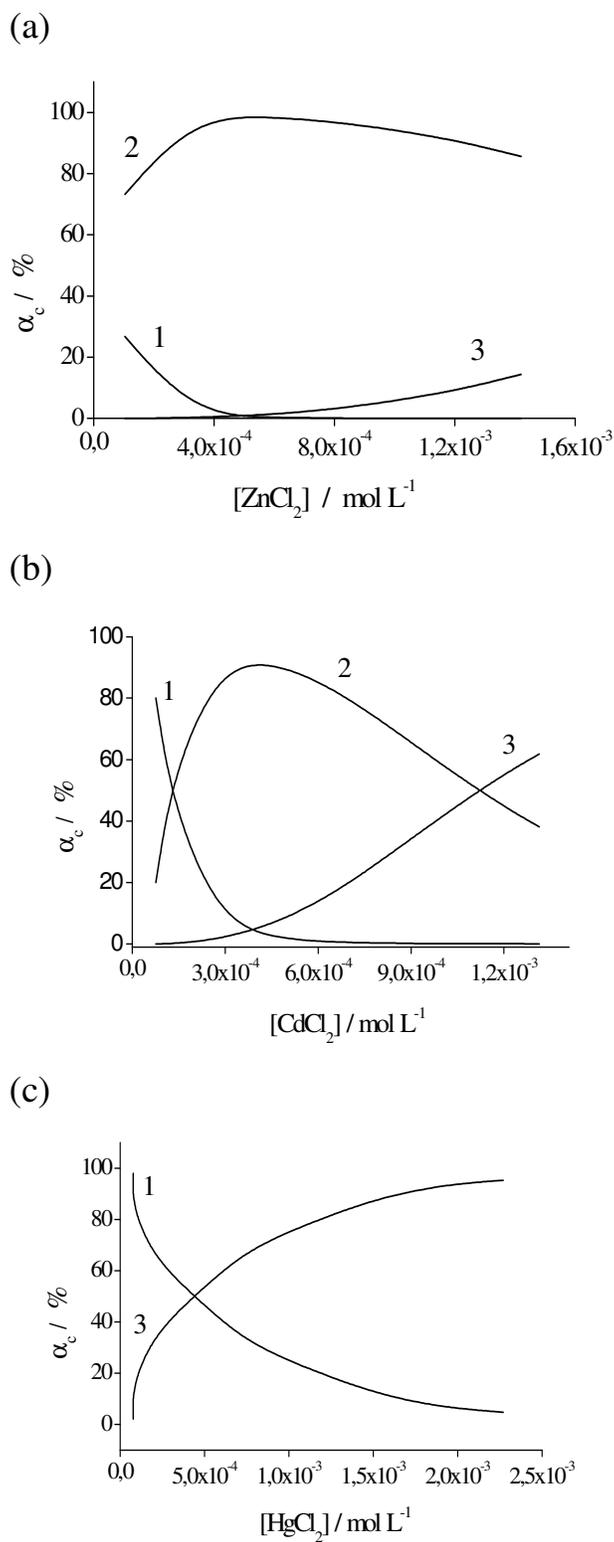
As diferenças encontradas para os valores de  $\beta_{(2)}^i$  calculados para ZnCl<sub>2</sub> e CdCl<sub>2</sub>, de um lado, e para HgCl<sub>2</sub>, de outro, não surpreendem. Apesar de os complexos metálicos fixados terem a mesma composição, os esquemas de reação são diferentes: para ZnCl<sub>2</sub> e CdCl<sub>2</sub> é necessário levar em consideração suas dissociações enquanto que para HgCl<sub>2</sub> a dissociação é negligenciável [125].

Baseado nas constantes de equilíbrio encontradas é possível calcular o grau de formação das espécies superficiais:

$$\alpha_c = \frac{[L_i]}{\left[ \begin{array}{c} \sim\text{Pic}^+ \text{Cl}^- \\ \sim\text{Pic}^+ \text{Cl}^- \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \sim\text{Pic}^+ \\ \sim\text{Pic}^+ \end{array} \text{MCl}_4^{2-} \right] + \left[ \begin{array}{c} \sim\text{Pic}^+ \text{MCl}_3^- \\ \sim\text{Pic}^+ \text{MCl}_3^- \end{array} \right]} \times 100, \% \quad (10)$$

onde  $L_i$  representa as espécies fixadas e o que está entre colchetes representa a concentração das espécies superficiais no equilíbrio. A Figura 18 representa os resultados dos cálculos. Os números 1, 2 e 3 se referem aos graus de formação

das espécies  $\left[ \begin{array}{c} \sim\text{Pic}^+ \text{Cl}^- \\ \sim\text{Pic}^+ \text{Cl}^- \end{array} \right]$ ,  $\left[ \begin{array}{c} \sim\text{Pic}^+ \\ \sim\text{Pic}^+ \end{array} \text{MCl}_4^{2-} \right]$  e  $\left[ \begin{array}{c} \sim\text{Pic}^+ \text{MCl}_3^- \\ \sim\text{Pic}^+ \text{MCl}_3^- \end{array} \right]$ , respectivamente.

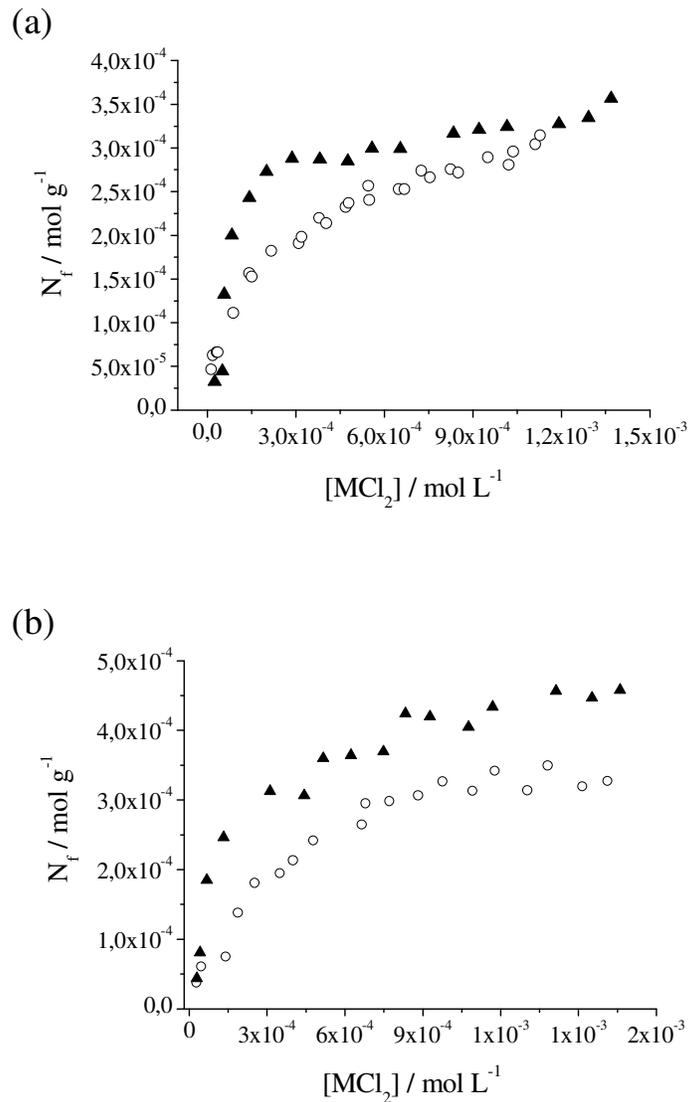


**Fig. 18.** Relação entre o grau de formação das espécies e a concentração de equilíbrio de (a)  $[\text{ZnCl}_2]$ , (b)  $[\text{CdCl}_2]$  e (c)  $\text{HgCl}_2$  em solução.

O que se observa é que as composições dominantes dos complexos metálicos superficiais variam de acordo com a natureza química do elemento  $d^{10}$ . Para adsorção de  $ZnCl_2$ , a espécie  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+ \\ \sim \text{Pic}^+ \end{array} [\text{ZnCl}_4]^{2-} \right.$  é dominante em todas as concentrações estudadas, atingindo um máximo de mais de 80% de espécies do tipo  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+ \\ \sim \text{Pic}^+ \end{array} [\text{ZnCl}_4]^{2-} \right.$  no final do processo de adsorção. Para o caso do  $CdCl_2$ , a espécie  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+ \\ \sim \text{Pic}^+ \end{array} [\text{CdCl}_4]^{2-} \right.$  é dominante na maior parte das concentrações estudadas, porém, no final do processo de adsorção, onde a concentração do cloreto metálico em solução é maior, aproximadamente 60% das espécies adsorvidas são do tipo  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+ [\text{CdCl}_3]^- \\ \sim \text{Pic}^+ [\text{CdCl}_3]^- \end{array} \right.$  e 40% são do tipo  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+ \\ \sim \text{Pic}^+ \end{array} [\text{CdCl}_4]^{2-} \right.$ . No caso do  $HgCl_2$ , praticamente só são formadas espécies do tipo  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+ [\text{HgCl}_3]^- \\ \sim \text{Pic}^+ [\text{HgCl}_3]^- \end{array} \right.$ , alcançando um patamar no final do processo de adsorção de mais de 90% de espécies desse tipo. O tipo de espécie superficial formada para cada caso ajuda a explicar a diferença entre o valor de  $t_Q$  obtido para o caso da adsorção de mercúrio quando comparado com os valores obtidos para o caso da adsorção de cádmio e zinco. Para o caso da adsorção de mercúrio, onde a maior parte dos sítios de adsorção é ocupada por espécies do tipo  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+ [\text{MCl}_3]^- \\ \sim \text{Pic}^+ [\text{MCl}_3]^- \end{array} \right.$ , o valor de  $t_Q$  é maior. Para o caso do zinco, onde praticamente só são adsorvidas espécies do tipo  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+ \\ \sim \text{Pic}^+ \end{array} [\text{MCl}_4]^{2-} \right.$  e para o caso do cádmio, onde grande parte dos sítios de adsorção também são ocupados por espécies desse tipo, os valores de  $t_Q$  são menores.

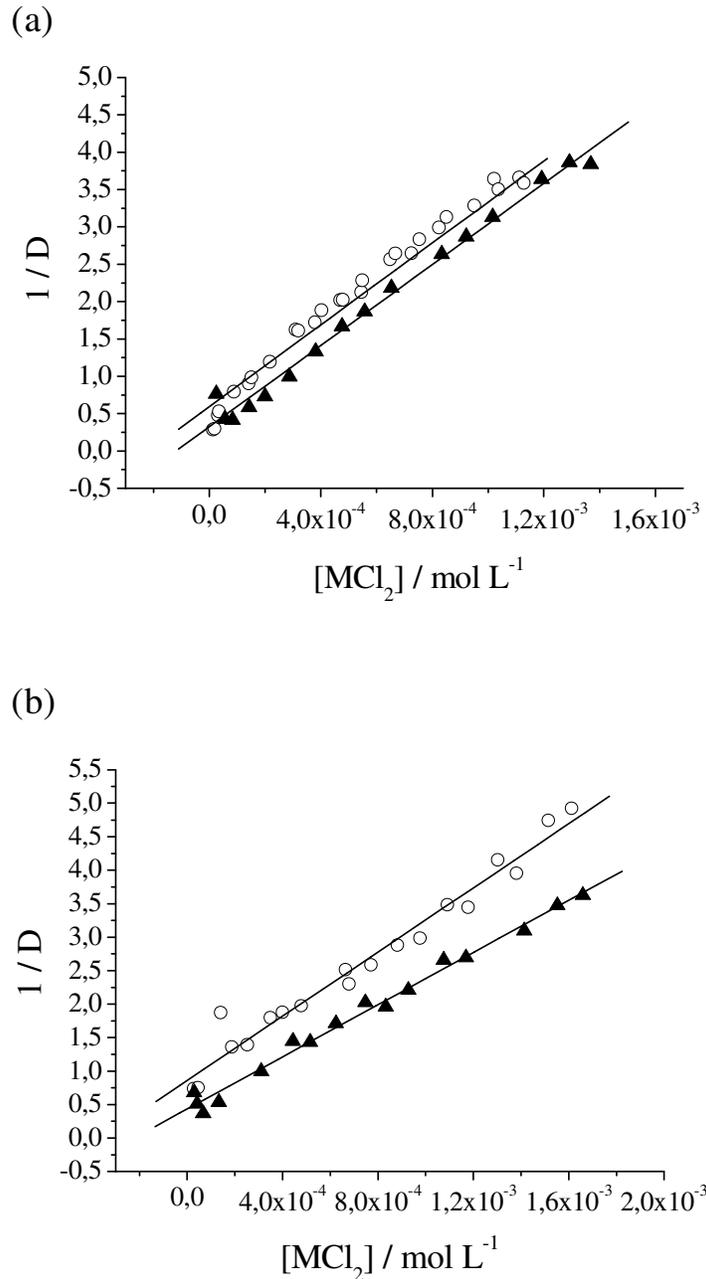
### 4.3.3. Aplicação dos polieletrólitos Si3-PicCl-B e Si4-PicCl-B

Os polieletrólitos Si3-PicCl-B e Si4-PicCl-B foram aplicados na adsorção de íons cobre e zinco de solução etanólica. As isotermas de adsorção experimentais são mostradas na Figura 19.



**Fig. 19.** Isotermas de adsorção dos íons (○)  $\text{Cu}^{2+}$  e (▲)  $\text{Zn}^{2+}$  sobre o polieletrólito (a) Si3-PicCl-B e (b) Si4-PicCl-B.

A Figura 20 mostra o ajuste das isotermas de adsorção experimentais pelo modelo ideal de adsorção, através da utilização da equação 5. A Tabela XIII resume os parâmetros obtidos através desse ajuste.



**Fig. 20.** Ajuste da isoterma de adsorção de (○) CuCl<sub>2</sub> e (▲) ZnCl<sub>2</sub> sobre (a) Si<sub>3</sub>-PicCl-B e (b) Si<sub>4</sub>-PicCl-B pela equação de Langmuir linearizada.

**Tabela XIII.** Descrição do equilíbrio de quimissorção pelo modelo ideal de adsorção.\*

Sal	SiO <sub>2</sub> /3PicCl		SiO <sub>2</sub> /4PicCl	
	CuCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
t <sub>Q</sub> , mmol g <sup>-1</sup>	0,37 (0,02)	0,37 (0,01)	0,42 (0,02)	0,51 (0,01)
log β	3,7 (0,3)	3,9 (0,4)	3,4 (0,3)	3,7 (0,3)
r	0,977	0,986	0,984	0,994

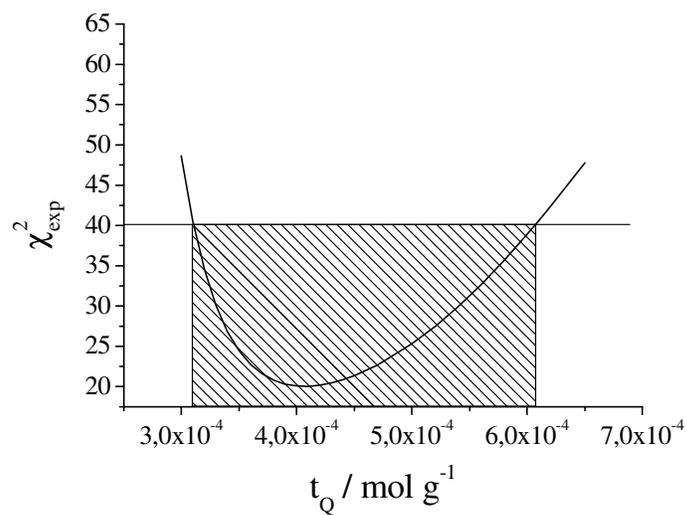
\*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão.

O pequeno desvio na linearidade, evidenciado pelo valor do coeficiente de correlação linear, pode indicar o caráter não ideal do processo de adsorção.

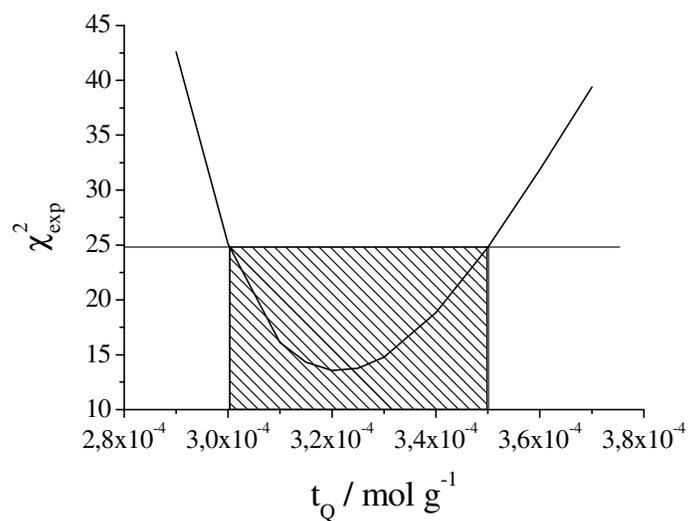
A não idealidade pode ser descrita em termos de cooperatividade com o auxílio do modelo dos centros bidentados fixos, já descrito anteriormente [122]. O intuito de se levar em consideração o caráter não ideal de um processo de adsorção é obter valores mais refinados dos parâmetros de ajuste das isotermas experimentais.

As Figuras 21 e 22 mostram a dependência de  $\chi_{\text{exp}}^2$  sobre os possíveis valores de t<sub>Q</sub> para a adsorção de (a) CuCl<sub>2</sub> e (b) ZnCl<sub>2</sub>, sobre Si3-PicCl-B e Si4-PicCl-B, respectivamente.

(a)

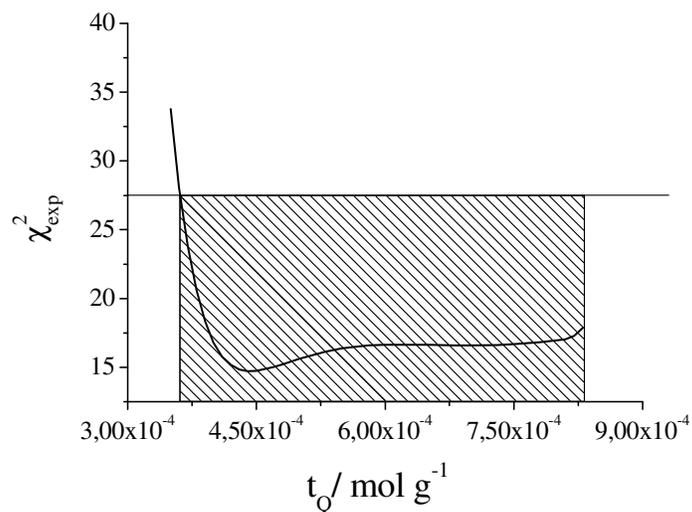


(b)

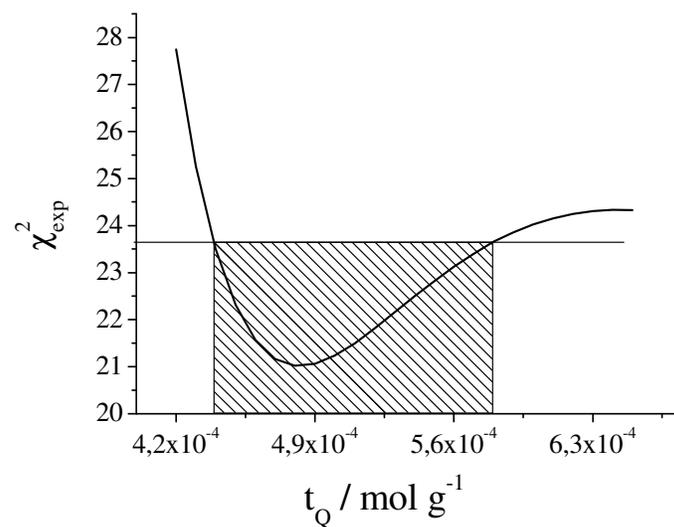


**Fig. 21.** Gráfico de  $\chi^2_{\text{exp}}$  contra a capacidade de adsorção efetiva de (a)  $\text{CuCl}_2$  e (b)  $\text{ZnCl}_2$  sobre Si3-PicCl-B.

(a)



(b)



**Fig. 22.** Gráfico de  $\chi^2_{\text{exp}}$  contra a capacidade de adsorção efetiva de (a)  $\text{CuCl}_2$  e (b)  $\text{ZnCl}_2$  sobre  $\text{Si4-PicCl-B}$ .

Os valores de  $t_Q = 0,41 \text{ mmol g}^{-1}$  para a adsorção de  $\text{CuCl}_2$  e  $t_Q = 0,32 \text{ mmol g}^{-1}$  para a adsorção de  $\text{ZnCl}_2$  sobre Si3-PicCl-B resultaram nos menores valores de  $\chi_{\text{exp}}^2$  considerando-se um erro de 5% para cada um dos casos. Para o caso do polímero Si4-PicCl-B, os menores valores de  $\chi_{\text{exp}}^2$  foram encontrados em  $t_Q = 0,44 \text{ mmol g}^{-1}$  para o caso do  $\text{CuCl}_2$  (considerando-se um erro de 5%) e  $t_Q = 0,48 \text{ mmol g}^{-1}$  para o caso do  $\text{ZnCl}_2$  (erro igual a 6%).

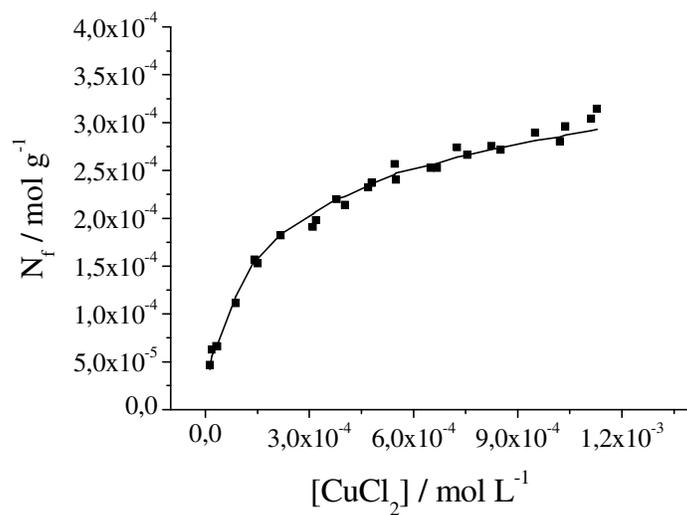
A Tabela XIV mostra os resultados obtidos através do ajuste das isotermas experimentais para os referidos valores de  $t_Q$  bem como o tipo de cooperatividade que acontece para cada caso. As Figuras 23 e 24 ilustram as isotermas simuladas para (a)  $\text{CuCl}_2$  e (b)  $\text{ZnCl}_2$ , para os polímeros Si3-PicCl-B e Si4-PicCl-B, respectivamente.

**Tabela XIV.** Parâmetros do equilíbrio de adsorção dos cloretos metálicos.\*

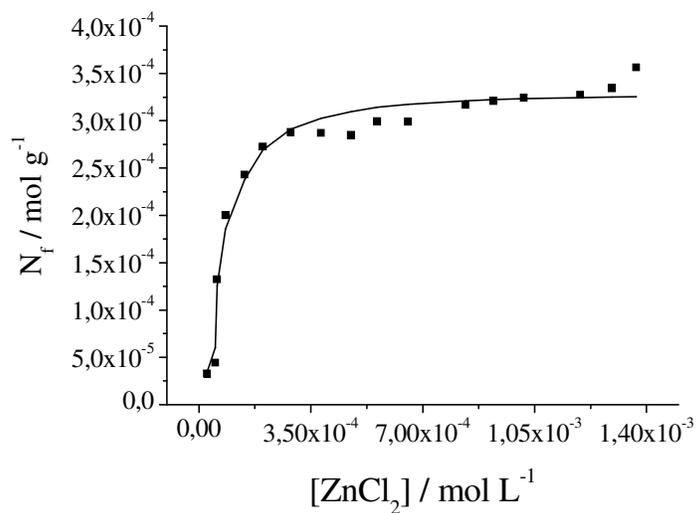
Sal	SiO <sub>2</sub> /3PicCl		SiO <sub>2</sub> /4PicCl	
	CuCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
$t_Q, \text{ mmol g}^{-1}$	0,41	0,32	0,44	0,48
$\log \beta_{(2)}^1$	4,14 (0,03)	3,3 (0,3)	3,82 (0,03)	3,93 (0,03)
$\log \beta_{(2)}^2$	7,05 (0,03)	8,22 (0,06)	6,82 (0,08)	7,48 (0,07)
Cooperatividade	Negativa	Positiva	Negativa	Negativa

\*Os números entre parênteses representm o desvio padrão dos valores reportados.

(a)

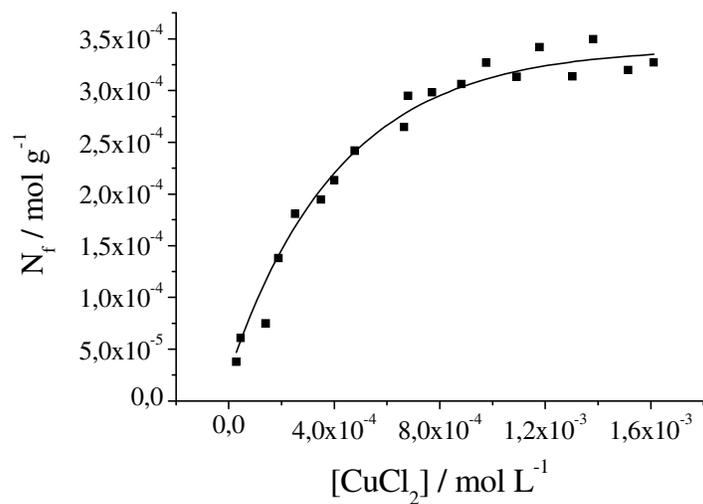


(b)

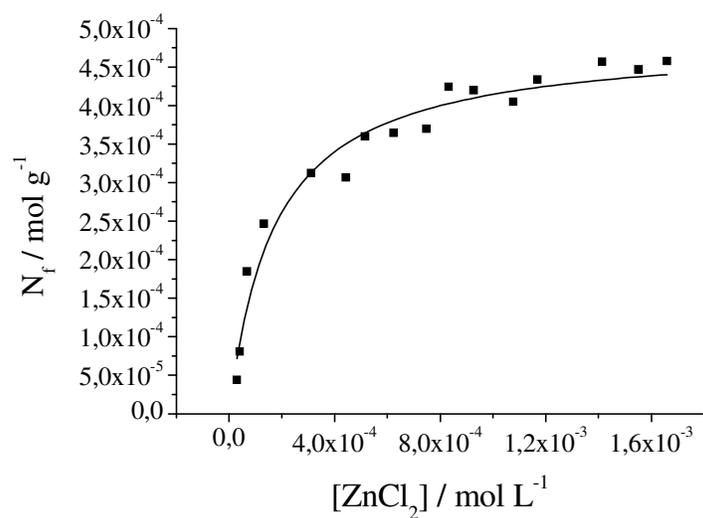


**Fig. 23.** Ajuste das isothermas de adsorção de (a)  $\text{CuCl}_2$  e (b)  $\text{ZnCl}_2$  sobre Si3-PicCl-B.

(a)



(b)



**Fig. 24.** Ajuste das isothermas de adsorção de (a)  $\text{CuCl}_2$  e (b)  $\text{ZnCl}_2$  sobre Si4-PicCl-B

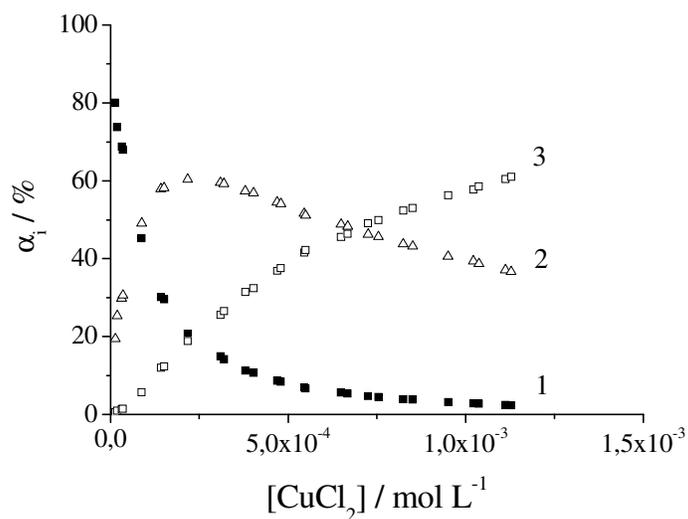
De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que efeitos de cooperatividade afetam a quimissorção de  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{ZnCl}_2$  para ambos os casos. Para o caso de quimissorção de  $\text{CuCl}_2$  sobre Si3-PicCl-B, um efeito de cooperatividade negativo ocorre, ou seja, a interação de um grupo de  $\sim\text{Pic}^+\text{Cl}^-$  com uma entidade  $\text{CuCl}_2$  dificulta a entrada de uma outra entidade  $\text{CuCl}_2$  dentro do mesmo centro bidentado. Para a quimissorção de  $\text{ZnCl}_2$  sobre Si3-PicCl-B, efeitos de cooperatividade positiva são observados. Nesse caso, a ocupação de um grupo  $\sim\text{Pic}^+\text{Cl}^-$  com uma entidade  $\text{ZnCl}_2$  facilita a entrada de outra entidade  $\text{ZnCl}_2$  dentro de um mesmo centro bidentado. Os efeitos de cooperatividade positiva são evidentes da comparação das constantes de equilíbrio de cada uma das reações (IV) e (V):  $\log K_{(2)}^1 \equiv \log \beta_{(2)}^1 \ll \log K_{(2)}^2 = \log \beta_{(2)}^2 - \log \beta_{(2)}^1$ .

Para ambos os casos, tanto para a adsorção de  $\text{CuCl}_2$ , quanto para a adsorção de  $\text{ZnCl}_2$  sobre Si4-PicCl-B, efeitos de cooperatividade negativa podem ser observados, isto é, a interação de um grupo  $\sim\text{Pic}^+\text{Cl}^-$  com uma entidade  $\text{MCl}_2$  dificulta a interação da próxima entidade  $\text{MCl}_2$  com este centro bidentado.

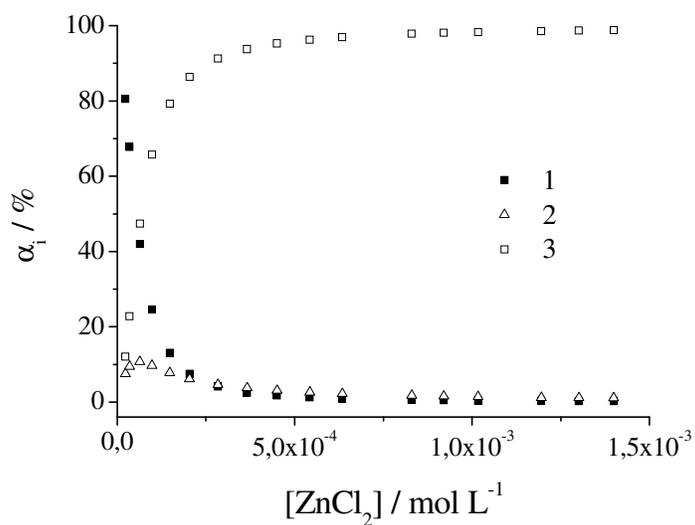
Foi possível, também neste caso, determinar as espécies que são formadas na superfície do adsorvente conforme a concentração de espécies metálicas em solução vai aumentando (equação 10). As Figuras 25 e 26 mostram os resultados dos cálculos para Si3-PicCl-B e para Si4-PicCl-B respectivamente. Os números 1, 2 e 3 se referem aos graus de formação das

espécies  $\left| \begin{array}{c} \sim\text{Pic}^+\text{Cl}^- \\ \sim\text{Pic}^+\text{Cl}^- \end{array} \right.$ ,  $\left| \begin{array}{c} \sim\text{Pic}^+ \\ \sim\text{Pic}^+ \end{array} \right| [\text{MCl}_4]^{2-}$  e  $\left| \begin{array}{c} \sim\text{Pic}^+[\text{MCl}_3]^- \\ \sim\text{Pic}^+[\text{MCl}_3]^- \end{array} \right.$ , respectivamente.

(a)

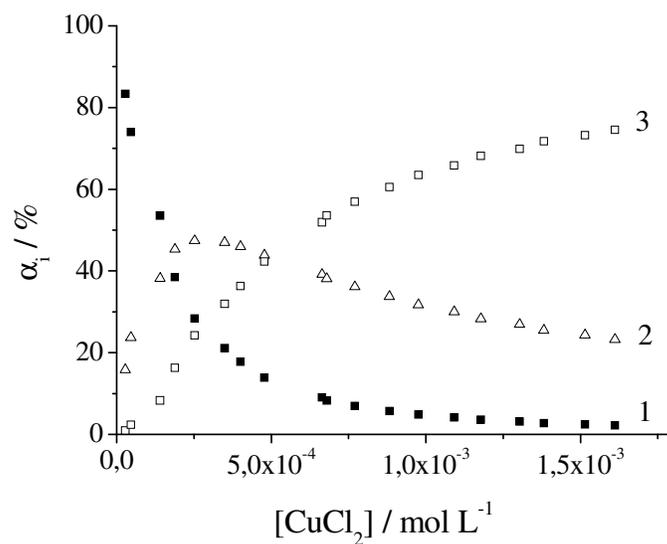


(b)

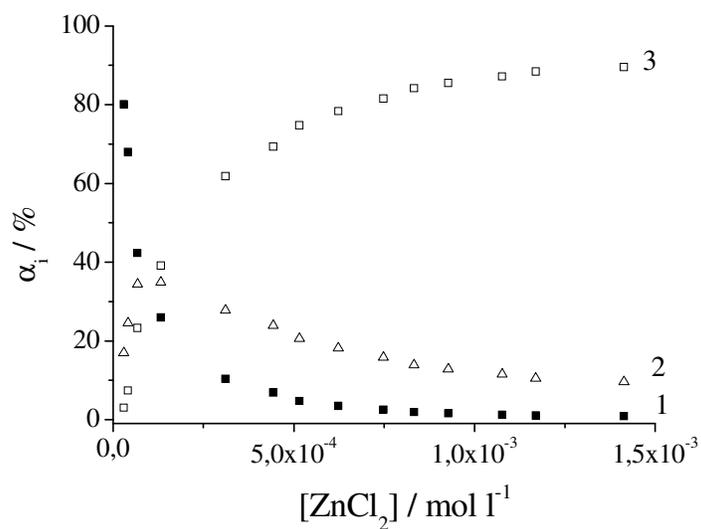


**Fig. 25.** Relação entre o grau de formação das espécies e a concentração de equilíbrio de (a)  $[\text{CuCl}_2]$  e (b)  $[\text{ZnCl}_2]$  sobre Si3-PicCl-B.

(a)



(b)



**Fig. 26.** Relação entre o grau de formação das espécies e a concentração de equilíbrio de (a)  $[\text{CuCl}_2]$  e (b)  $[\text{ZnCl}_2]$  sobre Si4-PicCl-B.

As Figuras 25 e 26 mostram que na condição limite de saturação (dado pelo valor de  $t_Q$  onde  $\chi^2_{\text{exp}}$  é mínimo), conforme a concentração de  $MCl_2$  aumenta, varia o tipo de espécie adsorvida sobre a superfície das matrizes. Para o caso da adsorção de íons cobre sobre Si3-PicCl-B e sobre Si4-PicCl-B, no início do processo, onde a concentração de  $CuCl_2$  é baixa, a maior parte das espécies formadas é do tipo  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+ \\ \sim \text{Pic}^+ \end{array} [CuCl_4]^{2-} \right]$ . Porém, conforme a concentração de  $CuCl_2$  em solução aumenta, aumenta também a concentração de espécies do tipo  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+[CuCl_3]^- \\ \sim \text{Pic}^+[CuCl_3]^- \end{array} \right]$  atingindo um máximo, no final do processo de adsorção, de 60% de espécies desse tipo para o caso do material Si3-PicCl-B e quase 80% para o caso da adsorção sobre Si4-PicCl-B. No caso da adsorção de zinco sobre Si3-PicCl-B, praticamente só são adsorvidas espécies do tipo  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+[ZnCl_3]^- \\ \sim \text{Pic}^+[ZnCl_3]^- \end{array} \right]$ , alcançando um patamar no final do processo de adsorção de quase 100% de espécies desse tipo. Para a adsorção de zinco sobre Si4-PicCl-B as espécies do tipo  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+[ZnCl_3]^- \\ \sim \text{Pic}^+[ZnCl_3]^- \end{array} \right]$  são dominantes ao longo de quase todo o processo de adsorção, resultando, no final desse processo, em aproximadamente 90% de espécies desse tipo e apenas 10% de espécies do  $\left[ \begin{array}{c} \sim \text{Pic}^+ \\ \sim \text{Pic}^+ \end{array} [ZnCl_4]^{2-} \right]$ .

A grande vantagem de se utilizar esse tipo de polímero em processos de adsorção reside no fato de que se pode eliminar íons metálicos de solução aquosa e não aquosa através de um processo rápido de retenção e que demanda pouca energia. Outra vantagem reside no fato de que os materiais podem ser facilmente regenerados para posterior reutilização, bastando, para

isso, colocar o sólido em presença de água ligeiramente acidulada com ácido clorídrico (pH 5). Além disso, não ocorre uma perda da capacidade efetiva de adsorção, mesmo depois de vários ciclos de regeneração, o que aumenta o tempo de vida útil dos materiais. Essas vantagens, aliadas ao alto potencial de adsorção desse tipo de polímero, tornam sua utilização como adsorvente extremamente viável.

## 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos foi possível concluir que a característica de insolubilidade apresentada pelos materiais representa uma vantagem, já que permite sua utilização na forma em que foram preparados, sem a necessidade de suportá-los sobre nenhum substrato sólido para serem utilizados.

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e infravermelho mostraram que as sínteses foram bem sucedidas. Os resultados de análise termogravimétrica mostraram que todos os materiais estudados são termicamente estáveis até altos valores de temperatura, o que representa uma vantagem, principalmente no que se refere ao processo de regeneração dos materiais, já que este envolve secagem a temperaturas de aproximadamente 373 K.

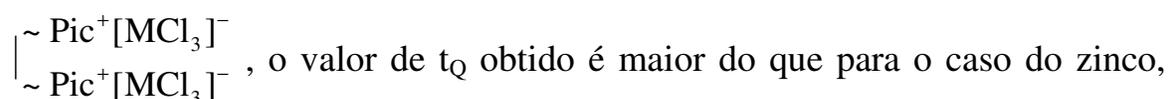
Os estudos apresentados aqui mostraram a viabilidade da utilização do material Si3-PicCl-A na confecção de um eletrodo (Si3PicCl/EPC) para aplicação na determinação analítica de nitrito presente em solução aquosa. O eletrodo apresentou uma redução de aproximadamente 120 mV no potencial de oxidação de nitrito quando comparado a oxidação de nitrito sobre o eletrodo de pasta de carbono não modificado. Além disso, a corrente de oxidação do eletrodo quimicamente modificado foi, aproximadamente, três vezes maior do que aquela obtida para o eletrodo de pasta de carbono não modificado, para uma mesma concentração de nitrito.

O eletrodo apresentou boa reprodutibilidade e estabilidade para nitrito. Os resultados de quantificação de nitrito obtidos para amostras reais através da utilização do método proposto concordam com aqueles obtidos pelo método de Griess. O grau de recuperação para as amostras foi igual a 100,23% ( $\pm$

0,47), o que indica que o eletrodo pode ser utilizado como um eficiente sensor eletroquímico para nitrito em solução aquosa. As técnicas atualmente utilizadas para a determinação de nitrito presente em solução aquosa, principalmente aquelas envolvendo a utilização de reagentes colorimétricos, são dispendiosas do ponto de vista econômico, além de necessitarem de um longo tempo de análise, já envolvem diversas etapas. O método aqui proposto possibilita a determinação de nitrito através de uma metodologia rápida, eficiente e envolvendo um baixo custo energético, o que torna a sua utilização altamente interessante.

Os estudos apresentados sobre a possibilidade de aplicação do polímero Si4-PicCl-A na remoção de íons cádmio, mercúrio e zinco de solução aquosa e dos polímeros Si3-PicCl-B e Si4-PicCl-B na remoção de íons cobre e zinco de solução etanólica, mostraram que esse tipo de aplicação é, de fato, viável.

A simulação do equilíbrio de adsorção de  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$  e  $HgCl_2$  de solução aquosa sobre Si4-PicCl-A mostrou que a fixação desses metais ocorre na forma de complexos aniônicos do tipo  $[MCl_4]^{2-}$  e  $[MCl_3]^-$  e pode, portanto, ser descrita pelo modelo dos centros bidentados. As espécies adsorvidas na superfície do material dependem da natureza do elemento  $d^{10}$  e influenciam nos valores dos parâmetros de ajuste das isothermas experimentais. Por exemplo, para o caso do mercúrio, onde praticamente só são espécies do tipo



onde a maior parte das espécies adsorvidas é do tipo  $\begin{array}{l} \sim \text{Pic}^+ \\ \sim \text{Pic}^+ \end{array} [MCl_4]^{2-}$  e

também é maior do que o caso do cádmio, onde grande parte das espécies adsorvidas também é do tipo  $\begin{matrix} \sim \text{Pic}^+ \\ \sim \text{Pic}^+ \end{matrix} [\text{MCl}_4]^{2-}$ .

A simulação do equilíbrio de adsorção de  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{ZnCl}_2$  sobre os materiais Si3-PicCl-B e Si4-PicCl-B em solução etanólica mostrou que o referido processo de adsorção também pode ser descrito pelo modelo dos centros bidentados e que efeitos de cooperatividade afetam esse processo.

Pelos resultados obtidos através da aplicação do modelo dos centros bidentados no processo de adsorção de íons cobre e zinco sobre os materiais do grupo B, foi possível concluir que o tipo de complexo formado sobre a superfície dos polímeros depende da concentração de espécies metálicas em solução.

No que diz respeito ao cálculo dos parâmetros de ajuste das isotermas experimentais, os dados apresentados neste trabalho revelam que o processo de adsorção de diversas espécies químicas na interface e também, o fato de as espécies  $\sim \text{Pic}^+$  fixas no esqueleto sólido poderem atuar como espécies multidentadas, impõe uma análise mais complexa do que ocorre nesta região durante o processo de adsorção. Infelizmente, não existem métodos experimentais sensíveis que possam detectar as diversas espécies presentes quando variamos a concentração de  $\text{MCl}_2$  na fase de solução. Sendo assim, o ajuste das curvas experimentais com aquelas calculadas em função das espécies presentes na interface parece ser, até o presente momento, a melhor maneira de descrevermos e interpretarmos os dados obtidos.

De maneira geral, os resultados de adsorção apresentados aqui, comprovaram a viabilidade da aplicação dos polímeros Si-3PicCl-B, Si-4PicCl-A e Si-4PicCl-B como materiais adsorventes, pois, além de apresentarem alto potencial de adsorção, ainda retêm íons metálicos de

solução aquosa e não aquosa através de um processo rápido e que demanda pouca energia. Além disso, a possibilidade de regeneração dos materiais, aliada ao fato de que não ocorre uma perda da capacidade efetiva de adsorção, mesmo depois de vários ciclos de regeneração, aumenta o tempo de vida útil dos materiais o que favorece ainda mais sua aplicação como adsorvente de metais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. Neagu, I. Bunia, I. Plesca, M. Pop, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 2956.
- [2] W.D. Henry, D. Zhao, A.K. SenGupta, C. Lange, *React. Funct. Polym.* 60 (2004) 109.
- [3] G.N. Rao, S. Srivastava, S.K. Srivastava, M. Singh, *Talanta* 43 (1996) 1821.
- [4] M.H.V. Baouab, H. Zghida, R. Gauthier, H. Gauthier, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 2513.
- [5] F. Delval, G. Crini, S. Bertini, C. Filiatre, G. Torri, *Carbohydr. Polym.* 60 (2005) 67.
- [6] B. Gupta, N. Anjum, *J. Appl. Pol. Sci.* 14 (2003) 3747.
- [7] M.E. Avramescu, Z. Bornermn, M. Wessling, *Biochem. Eng. J.* 16 (2003) 564.
- [8] L. Malachowski, J.A. Holcombe, *Anal. Chim. Acta* 495 (2003) 151.
- [9] W. Yantasee, Y.H. Lin, G.E. Fryxell, B.J. Busche, J.C. Bimbaum, *Sep. Sci. Technol.* 38 (2003) 3809.
- [10] A. Tripathi, D.G. Medvedev, M. Nyman, A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* 175 (2003) 72.
- [11] A.A. Khan, M.M. Alam, *Anal. Chim. Acta* 504 (2004) 253.
- [12] S. Peper, C. Gonczy, W. Runde, *Talanta* 67 (2005) 713.
- [13] M. Benaglia, A. Puglisi, F. Cozzi, *Chem. Rev.* 103 (2003) 3401.
- [14] E. Sugrue, P. Nesterenko, B. Paull, *Analyst* 128 (2003) 417.
- [15] J. Palomo, P.N. Pintauro, *J. Membr. Sci.* 215 (2003) 103.
- [16] M.C. Leufer, H. Hausmann, W. Holderich, *J. Cat.* 218 (2003) 315.

- [17] T. Abe, T. Fujita, K. Sekimoto, A. Tajiri, M. Kaneko, *J. Mol. Cat. A* 201 (2003) 55.
- [18] P. Bertocello, P. Ugo, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 517.
- [19] F.O Brown, J.P. Lowry, *Analyst* 28 (2003) 700.
- [20] J. Wang, M. Musameh, Y.H. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2408.
- [21] H.C. Cheng, M. Abo, A. Okubo, *Analyst* 128 (2003) 724.
- [22] M. Tuzen, K. O. Saygi, M. Soylak, *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 591.
- [23] Y. Gushikem, R.V.S. Alfaya, A.A.S. Alfaya, patente INPI N<sup>o</sup> PI9803053-1 (1998).
- [24] R.V.S. Alfaya and Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.* 213 (1999) 438.
- [25] S.T. Fujiwara, Y. Gushikem, R.V.S. Alfaya, *Colloids Surf. A* 178 (2001) 135.
- [26] R.V.S. Alfaya, A.A.S. Alfaya, Y. Gushikem, S. Rath, F.G.R. Reyes, *Anal. Letters* 33 (2000) 2859.
- [27] R.V.S. Alfaya, Y. Gushikem, A.A.S. Alfaya, *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 281.
- [28] A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.* 13 (2000) 1145.
- [29] L. N. H. Arakaki, A. N. de Souza, J. G. P. Espinola, S. F. Oliveira, C. Airoldi, *J. Colloid Interface Sci.* 249 (2002) 290.
- [30] M. E. Mahmoud, E. M. Soliman, *Talanta* 44 (1997) 15.
- [31] K. Sirola, M. Laatikainen, E. Paatero, *Colloids Surf.* 296 (2007) 158.
- [32] N.L. Dias Filho, Y. Gushikem, *Sep. Sci. Technol.* 32 (1997) 2535.
- [33] N.L. Dias Filho, D.R. Carmo, A.H. Rosa, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 965.

- [34] N.L. Dias Filho, in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, vol. 1, 2<sup>nd</sup> ed., Taylor & Francis, New York, 2006, pp. 229–241.
- [35] N.L. Dias Filho, D. R. Carmo, in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, vol. 1, 2<sup>nd</sup> ed., Taylor & Francis, New York, 2006, pp. 209– 228.
- [36] M. G. Fonseca, J. G. P. Espinola, S. F. Oliveira, L. C. R. dos Santos, A. G. Souza, C. Airoidi, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 133 (1998) 205.
- [37] L. A. M. Gomes, P. M. Padilha, J. C. Moreira, N. L. Dias Filho, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 494.
- [38] U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 236.
- [39] K.J. Shea, D.A. Loy, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3306.
- [40] F. A. Pavan, H. S. Hoffmann, Y. Gushikem, T. M. H. Costa, E. V. Benvenuti, *Mater. Lett.* 55 (2002) 378.
- [41] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2010.
- [42] H.J. Im, Y. Yang, L.R. Allain, C.E. Barnes, S. Dai, Z. Xue, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2209.
- [43] C.J. Brinker, G.W. Scherer, in: *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*, Boston: Academic, Boston, 1990.
- [44] A. Kumar, Gaurav, A. K. Malik, D. K. Tewary, B. Singh, *Analytica Chimica Acta* 610 (2008) 1.
- [45] D.W. O’Connell, C. Birkinshaw, T.F.O’Dwyer, *Bioresource Technology* 99 (2008) 6709.
- [46] U. Aswathanarayana, in: *Mineral Resources Management and the Environment*. Routledge, Netherlands, 2003, pp. 223–256.
- [47] N. Otero, L. Vitoria, A. Soler, A. Canals, *Applied Geochemistry* 20 (2005) 1473.
- [48] K. L. Rule, S. D. W. Comber, D. Ross, A. Thornton, C. K. Makropoulos, R. Rautiu, *Chemosphere* 63 (2006) 64.

- [49] Y. Fernandez, E. Maranon, L. Castrillon, I. Vazquez; *J. Hazardous Mat.* 126 (2005) 169.
- [50] F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari, S. Ubaldini, *Waste Management* 23 (2003) 245.
- [51] J. Castelblanque, F. Salimbeni, *Desalination* 167 (2004) 65.
- [52] A. Monken, *Metal Finishing* 98 (2000) 464.
- [53] L. I. Friberg, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 46 (1985) 633.
- [54] T. Theophanides, J. Anastassopoulou, *Oncology* 42 (2002) 57.
- [55] B. Weiss, P. J. Landrigan, *Environ. Health Perspect.* 108 (2000) 373.
- [56] E. Yavuz, B. F. Senkal, N. Bicak, *React. Funct. Polym.* 65 (2005) 121.
- [57] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V. K. Garg, *Carbon* 43 (2005) 197.
- [58] F. S. Zhang, J. O. Nriagu, H. Itoh, *Water Res.* 39 (2005) 389.
- [59] M. G. A. Korn, D. S. S. Santos, B. Welz, M. G. R.Vale, A. P. Teixeira, D. C. Lima, S. L. C. Ferreira, *Talanta* 73 (2007) 1.
- [60] Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Instrução Normativa Nº 13, DE 29 DE JUNHO DE 2005 – D.O.U. 30/06/2005.
- [61] U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Standards and Health Advisories, Washington, DC, 2004 (EPA 822-R-04-005).
- [62] K.O. Honikel, *Meat Science* 78 (2008) 68.
- [63] I.M.P.L.V.O. Ferreira, S. Silva, *Talanta* 74 (2008) 1598.
- [64] Y.H. Liu, S.Y. Lin, C.C. Lee, W.C. Hou, *Food Chemistry* 109 (2008) 159.
- [65] C.L. Walters, *Oncology* 37 (1980) 289.
- [66] J.K. Foreman, K.J. Goodhead, *J. Sci. Food Agric.* 26 (1975) 1771.
- [67] W. Lijinsky, S.S.Epstein, *Nature* 225 (1970) 21.

- [68] S. Karavoltzos, A. Sakellari, N. Mihopoulos, M. Dassenakis, M. J. Scoullou, *Desalination*, 224 (2008) 317.
- [69] W. Lijinsky in: *Chemistry and Biology of N-Nitroso Compounds*, Cambridge Monographs on Cancer Research, Cambridge, 1992.
- [70] R. W. Murray, A. J. Bard, in: *Chemically Modified Electrode*, M. Dekker, New York, 1984.
- [71] A.D. Eaton, L.S. Clesceri, A.E. Greenberg in: *Standard Methods for the Environmental of Water and Waste Water*, 19<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washington DC, 1995, pp. 475-484.
- [72] Yong H. Huang and Tian C. Zhang, *Chemosphere* 64 (2006) 937.
- [73] James M. Gaidis, *Cement and Concrete Composites* 26 (2004)181.
- [74] J.S. Reou and K.Y. Ann, *Mat. Chemistry Physics* 109 (2008) 526.
- [75] I. G. Casella, A. M. Salvi, *Electroanalysis* 9 (1997) 596.
- [76] B. Sljukic, C.E.Banks, A.Crossley, R.G.Compton, *Electroanalysis* 19 (2007) 70.
- [77] P. Tau, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4547.
- [78] R.A.Al-Okab, A.A. Syed, *Talanta* 72 (2007) 1239.
- [79] P.T. Anastas, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 29 (1999) 167.
- [80] F.R.P. Rocha, J.A. Nóbrega, O. Fatibello Filho, *Green Chem.* 3 (2001) 216.
- [81] S.Q. Wang, Y.M. Yin, X.Q. Lin, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 259.
- [82] S.M. Chen, S.H. Hsueh, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 175.
- [83] Y.-D. Zhao, W.-D. Zhang, Q.-M. Luo, S.F.Y. Li, *Microchem. J.* 75 (2003) 189.
- [84] S. Rigaut, M.-H. Delville, J. Losada, D. Astruc, *Inorg. Chim. Acta* 334 (2002) 225.
- [85] C.A. Caro, F. Bedioui, J.H. Zagal, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1489.

- [86] M.H. Pournaghi-Azar, H. Dastangoo, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 211.
- [87] B.O Agboola, K.I. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6470.
- [88] G. L.Turdean, I.C. Popescu, A. Curulli e G. Palleschi, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6435.
- [89] N. S. Trofimova, A.Y. Safronov e O. Ikeda, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4637.
- [90] C. A. Caro, F. Bedioui, J. H. Zagal, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1489.
- [91] C. A. Caro, F. Bedioui, M. A. Paez, G. I. Cardenas-Jiron e J.H. Zagal, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) E32.
- [92] W. S. Cardoso e Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.* 583 (2005) 300.
- [93] S. Wang, Y. Yin e X. Lin, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 259.
- [94] X. Li, C. Sun e F. Zhou, *J. Anal. Chem.* 61 (2006) 896.
- [95] A. Abbaspour, M. A. Mehrgardi, *Talanta* 67 (2005) 579.
- [96] M. H. Pournaghi-Azar e H. Dastangoo, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 211.
- [97] A. Salimi, H. Mamkherzi e S. Mohebbi, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 688.
- [98] B. N. Madison, Y. S. Wang, *Aquat. Toxicol.* 79 (2006) 16.
- [99] H.A. Flaschka, in: EDTA titration: An Introduction to Theory and Practice, 2<sup>nd</sup> ed., Pergamon, Oxford, 1964.
- [100] Y. Kawano, S. Denofre, Y. Gushikem, *Vibr. Spectrosc.* 7 (1994) 293.
- [101] A. Bertolluza, G. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi, M. Gluglielmi, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982)117.
- [102] R. M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, in: Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 6<sup>nd</sup> ed., Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.

- [103] K. Selvakumar, S. Vancheesan, *Polyhedron* 14 (1995) 2091.
- [104] L. Giovagnini, C. Marzano, F. Bettio, D. Fregona, *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 2139.
- [105] J. Yang, I. El-Nahhal, G.E. Maciel, *J. Non-Cryst. Solids* 204 (1996) 105.
- [106] G. Bayer; K. Albert, J. Reiners, M. Nieder, *J. Chromatogr.* 264 (1983) 197.
- [107] G.E. Maciel, D.W. Sindorf, V.J. Bartuska, *J. Chromatogr.* 205 (1981) 438.
- [108] K.K. Unger, in: *Porous Silica, Its Properties and Uses as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier, New York, 1979.
- [109] R.K. Iler, in: *The chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [110] A.Y. Chamsi, A.G. Fogg, *Analyst* 113 (1988) 1723.
- [111] W.S. Cardoso, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.* 583 (2005) 300.
- [112] W.J.R. Santos, A.L. Sousa, R.C.S. Luz, F.S. Damos, L.T. Kubota, A.A. Tanaka, S.M.N.C. Tanaka, *Talanta* 70 (2006) 588.
- [113] A.J. Bard, L.R. Faulkner, in: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New York, 2001.
- [114] M.H. Pournaghi-Azar, H. Dastango, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 211.
- [115] P. Tau, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4547.
- [116] D.R. Tackley, G. Dent, W.E. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1419.
- [117] C.A. Caro, F. Bedioui, J.H. Zagal, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1489.
- [118] Analytical Methods Committee, *Analyst* 112 (1987) 199.
- [119] I. Guevara, J. Iwanejko, A. Dembiń-Kieć, J. Pankiewicz, A. Wanat, P. Anna, I. Gołbek, S. Bartuś, M. Malczewska-Malec, A. Szczudlik, *Anal. Clin. Acta* 274 (1998) 177.

[120] A.W. Adamson, A.P. Gast, in: *Physical Chemistry of Surfaces*, 6<sup>th</sup> ed., A Wiley-Interscience Publication, United State of America, 1997.

[121] A.M. Lazarin, C.A. Borgo, Y. Gushikem, Y.V. Kholin, *Anal. Chim. Acta* 477 (2003) 305.

[122] G.V. Kudryavtsev, D.V. Milchenko, V.V. Yagov, A.A. Lopatkin, *J. Colloid Interface Sci.* 140 (1990) 114.

[123] <http://www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp.html>

[124] S.A. Merny, D.S. Konyaev, Y.V. Kholin, *Kharkov University Bulletin, Chemical Series*, 420 (1998) 112.

[125] R.M. Smith, A.E. Martell, in: *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, 1976.