

## DETERMINAÇÃO DE Cd POR FAAS EM MEIO AQUOSO APÓS PRÉ- CONCENTRAÇÃO EM LINHA SOBRE SiAT

F. V. de MORAES<sup>1</sup>; I. L. de ALCÂNTARA<sup>2</sup>; P. dos S. ROLDAN<sup>2</sup>;  
G. R. de CASTRO<sup>2</sup>; M. A. L. MARGIONTE<sup>2</sup>; P. de M. PADILHA<sup>1\*</sup>

---

### Resumo

Este trabalho descreve a síntese e caracterização da sílica gel modificada com grupos 2-aminotiazol (SiAT), os resultados de um estudo de adsorção e de pré-concentração (em batelada, e em fluxo utilizando-se a técnica de coluna) de íons Cd(II) em meio aquoso. A capacidade máxima de adsorção de íons Cd(II) determinada para SiAT foi de 1,12 mmol g<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos nos experimentos em fluxo, mostraram uma recuperação de 98% dos íons Cd(II) adsorvidos em coluna empacotada com 1 g de SiAT, utilizando-se 5 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> como eluente. A metodologia proposta mostrou-se linear na faixa de concentração de 10 – 100 mg L<sup>-1</sup>, com limite de detecção de 0,80 mg L<sup>-1</sup> e desvio padrão relativo de 3%. O fator de enriquecimento determinado foi de 29 vezes (considerando-se a percolação de 150 mL de solução 25 mg L<sup>-1</sup> de Cd(II), 5 mL de eluato). A sorção-desorção quantitativa dos íons Cd(II), permitiram a aplicação do método na pré-concentração e posterior quantificação de traços de Cd(II) em amostras de águas naturais por espectrometria de absorção atômica com chama.

**Palavra-chave:** Adsorção, pré-concentração, espectro-metria de absorção atômica com chama, sílica gel modificada com grupos 2-aminotiazol.

---

### Introdução

A determinação direta de traços de metais em águas naturais apresenta dificuldades devido aos baixos níveis de concentração e efeito de matriz [15,4]. A pré-concentração como etapa inicial do processo analítico torna-se necessária quando a concentração do analito na amostra apresenta-se abaixo ou próximo ao limite de detecção do instrumento analítico [4]. Dentre as diversas técnicas

de pré-concentração utilizadas na determinação de metais em nível de traços, a sorção química sobre suportes sólidos modificados tem sido bastante empregada nas últimas décadas, principalmente em amostras de águas naturais e etanol combustível [7,5,2,6,10,11,3,9,13].

Dentre os diversos materiais suportes que possuem capacidade de sorver íons metálicos, a sílica gel apresenta propriedades interessantes, devido a presença de grupos silanóis bastante

---

1 Departamento de Química e Bioquímica - Instituto de Biociências – UNESP  
CEP 18618-000 - Botucatu-SP - Brasil

2 Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP  
CEP 14800-900 - Araraquara-SP-Brasil.

reativos em sua estrutura, permitindo que sua superfície seja modificada quimicamente por imobilização de grupos funcionais orgânicos, conseguindo-se assim aumentar a sua capacidade de adsorção e/ou troca iônica [7,5,2,6]. Os grupos orgânicos que contém átomos de nitrogênio e enxofre são os mais utilizados para funcionalização da superfície da sílica gel, devido a capacidade que eles apresentam em coordenar íons metálicos (particularmente íons de metais pesados, como: Cd(II), Hg(II), Ni(II), Pb(II), etc...) [3,9,13]. O objetivo principal na imobilização desses grupos é aplicar a sílica modificada na pré-concentração desses íons em meio aquoso e não aquoso para posterior quantificação por FAAS [3,9].

Neste trabalho descreve-se o preparo e caracterização da sílica gel funcionalizada com o ligante 2-aminotiazol (SiAT), e a determinação das melhores condições físico-químicas para aplicação da SiAT na pré-concentração de Cd(II) em meio aquoso.

## **Material e métodos**

### **Material:**

### **Vidraria**

Foi utilizada vidraria convencional a um laboratório de Química Analítica, além de vidrarias específicas para funcionalização da sílica gel (Ex. sistema de refluxo, sistema de vácuo, etc.).

### **Limpeza da vidraria**

Toda vidraria e recipientes para armazenagem de soluções foram previamente lavados com detergente, água destilada, ácido nítrico 10% v/v e enxaguados com água deionizada em sistema de purificação Milli-Qplus.

### **Solventes**

Acetona anidra p.a (Mallinckrodt);  
Álcool etílico absoluto anidro p.a (Mallinckrodt);  
N,N-dimetilformamida p.a (Mallinckrodt), seca previamente;

### **Reagentes**

Sílica gel 60 p.a (MERCK), com tamanho das partículas de 35 - 70 mesh, diâmetro médio dos

poros de 60 Å e área superficial específica, SBET = 486 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>;

Oxicloreto de fósforo p.a (MERCK);

2-aminotiazol p.a (Aldrich );

Indicador metalocrômico alaranjado de xilenol p.a (MERCK);

Hexametenotetramina (urotropina) p.a (MERCK);

Solução Padrão de Cd(II) (MERCK);

Ácido Clorídrico Concentrado p.a (MERCK);

EDTA dissódico dihidratado p.a (MERCK)

### **Soluções**

As soluções padrão de Cd(II) foram preparadas por diluição de padrões Titrisol MERCK, empregando-se água deionizada em sistema Milli-Qplus. As soluções de ácido clorídrico, utilizadas para acidificar as soluções padrão dos íons metálicos e na eluição destes, foram preparadas pela diluição do HCl (Merck) purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição (subboiling) em subdestiladores de quartzo. Soluções tampão e solução de Na<sub>2</sub>EDTA utilizadas na padronização das soluções de Cd(II) [16], foram preparadas a partir de sal p.a (MERCK.), empregando-se também água deionizada em sistema Milli-Qplus.

### **Equipamentos**

Medidor de Área Superficial “MICROMERITICS”, modelo ASAP - 2010

Espectrômetro de Absorção/Emissão Atômica SHIMADZU AA-6800

Espectrômetro de Infravermelho “NICOLET” NEXUS 670

Outros equipamentos comuns de laboratório de química analítica: pHmetro, balanças analítica e semi-analítica, agitador magnético, mesa agitadora, bomba de vácuo, bomba peristáltica, sistema purificador de água, etc.

### **Métodos:**

#### **Cloração da superfície da sílica gel**

Uma massa inicial de 50 g de sílica gel, previamente ativada a 150°C, foi suspensa em N,N-Dimetilformamida (DMF) juntamente com 10 mL de

oxicloreto de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ). A mistura foi agitada mecanicamente sob refluxo durante 36 h, mantendo o aquecimento. Nesta reação foi obtido como produto a sílica gel clorada, a qual em seguida foi lavado exaustivamente com álcool etílico anidro p.a, acetona anidra p.a, e seco em dessecador a pressão reduzida.

### **Funcionalização da sílica clorada**

Reagiu-se 50 g da sílica gel clorada com 135 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) contendo 18 g de ligante 2-Aminotiazol (previamente seco a  $70^\circ\text{C}$  em estufa de circulação forçada). A mistura da sílica gel clorada com a solução de 2-Aminotiazol permaneceu sob agitação mecânica, com refluxo durante 36 horas. O produto final obtido (Sílica gel modificada com grupos 2-aminotiazol - SiAT) foi filtrado em funil com placa de vidro sinterizado, lavado com N,N-dimetilformamida, álcool etílico anidro, acetona anidra, transferido para frasco pesa filtro e mantido em dessecador.

### **Caracterização da sílica gel funcionalizada com 2-aminotiazol (SiAT)**

A caracterização da SiAT foi feita por análise da área superficial específica e espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se: Medidor de Área Superficial "MICROMERITICS", modelo ASAP - 2010 e Espectrômetro de Infravermelho "NICOLET" NEXUS 670, respectivamente. A determinação da quantidade de ligante 2-aminotiazol ligado na superfície da sílica gel, foi feita por análise elementar de nitrogênio e enxofre utilizando-se Analisador Elementar "CG INSTRUMENTS" EA-1110 CHNS-O.

### **Experimentos de sorção de cátions metálicos pela SiAT**

Experimentos de sorção a partir de soluções aquosas de Cd(II) pela SiAT foram realizados utilizando-se o método de sorção em batelada [10,11] Aliquotas de 10 mL de solução de Cd(II) de concentração  $5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (padronizadas por titulação complexométrica com  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) [16] foram diluídas a 50 mL em balões volumétricos e transferidas para frascos termostatizados a  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Adicionou-se a seguir em cada solução 100 mg

de SiAT e os sistemas foram mantidos em suspensão durante diferentes intervalos de tempo com agitação mecânica. Após decorrido o tempo determinado, a SiAT foi separada das soluções por filtração simples. As concentrações de Cd(II) nas soluções sobrenadantes foram determinadas por titulação complexométrica com  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  [16]. Nesses experimentos além do tempo de equilíbrio de sorção foram ainda investigados os seguintes parâmetros físico-químicos no processo de adsorção do íon Cd(II) pela SiAT: pH, concentração das soluções do íon metálico e a presença de eletrólitos. A partir dos dados obtidos foram feitos gráficos de isotermas de sorção, e a partir destas isotermas determinou-se a capacidade máxima de sorção de Cd(II) pela SiAT em meio aquoso.

### **Pré-concentração de íons metálicos pela SiAT [10,11,3,9]**

Traços de Cd(II) ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) em soluções aquosas foram pré-concentrados em coluna de vidro de 16 cm de comprimento e 0,8 cm de diâmetro interno, empacotada com 1,0 g de SiAT. Esta coluna foi acoplada a um sistema de fluxo, constituído por uma bomba peristáltica ISMATEC, três tubos de tygon (amostra, água e eluente), com seus respectivos fluxos direcionados para a coluna por meio de uma válvula de quatro canais. Aliquotas de 150 mL da solução de Cd(II) foram percoladas à coluna utilizando-se fluxo de  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Após lavagem da coluna com 100 mL de água deionizada (utilizando-se fluxo de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ), volumes de 5, 10, 20, 40 e 50 mL de solução  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido clorídrico foram testados na eluição dos íons Cd(II) sorvidos na coluna (utilizando-se fluxo de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ). As concentrações de Cd(II) nos eluatos foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS).

### **Determinação de Cd(II) por FAAS**

A determinações dos íons Cd(II) por Espectrometria de Absorção Atômica com chama foram feitos utilizando-se soluções padrão Titrisol MERCK no preparo da curva de calibração (a solução eluente,  $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ , foi utilizada como branco). As condições operacionais utilizadas foram as descritas no manual do fabricante do

equipamento (Espectrômetro de Absorção Atômica, SHIMADZU AA - 6800) [8]. A quantificação foi feita por integração do pico da absorvância medida.

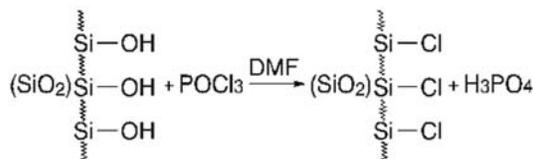
### Pré-concentração e determinação de Cd(II) em amostras de águas naturais [10,9]

Experimentos de pré-concentração de íons Cd(II) foram feitos utilizando-se 6 amostras de 1000 mL de águas da Represa de Barra Bonita-Rio Tietê/SP. As amostras de água foram divididas em duas frações de 500 mL, sendo que uma dessas frações foi mineralizada por oxidação com luz ultravioleta utilizando-se TiO<sub>2</sub> como catalisador e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 1% m/m. Na outra fração, procedeu-se somente filtração utilizando-se membrana milipore de 0,45 mm. As amostras mineralizadas foram transferidas para balões volumétricos de 500 mL, e os volumes foram acertados com água deionizada. Percolou-se 150 mL de amostra (mineralizada e não mineralizada) na coluna empacotada com 1,0 g de SiAT, e os íons Cd(II) sorvidos na coluna foram eluídos nas mesmas condições descritas em 2.2.5, e quantificados em seguida por FAAS.

## Resultados e discussão

### Síntese da sílica funcionalizada

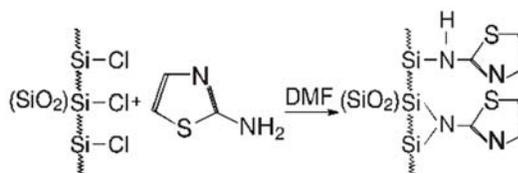
A síntese da sílica gel modificada com o grupo 2-aminotiazol foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, reagiu-se a sílica gel previamente ativada em linha de vácuo com POCl<sub>3</sub>. Nesta reação foi obtido como produto a sílica gel clorada, produto que foi lavado exaustivamente com álcool etílico anidro p.a., e seco em papel de filtro à pressão reduzida, conforme mostra a reação 1.



**Reação 1:** Reação de cloração da Sílica gel.

A segunda etapa do processo constitui na imobilização do ligante 2-aminotiazol na matriz

previamente clorada. Tratou-se então a Sílica Gel clorada com o ligante 2-aminotiazol dissolvido em N,N-dimetilformamida, sendo submetido a um refluxo durante 36 horas sob aquecimento. Neste tratamento obteve-se como produto a 2-aminotiazol-sílica gel (SiAT), conforme mostra a reação 2.



**Reação 2:** Imobilização do ligante 2-Aminotiazol na matriz de Sílica clorada.

O cloro ligado ao átomo de silício do polímero pode ser facilmente deslocado por bases fortes sob forma de íon cloreto. O 2-aminotiazol possui par de elétrons disponíveis, e na reação comporta-se como uma base de Lewis (nucleófilo), substituindo o cloro ligado ao silício na superfície da sílica gel.

### Caracterização da SiAT

#### Análise elementar de nitrogênio e da área superficial específica (SBET.)

Cada molécula do ligante 2-aminotiazol imobilizada na superfície da sílica gel, possui 2 átomos de nitrogênio e um de enxofre em sua estrutura, sendo possível então, a partir dos resultados da análise elementar de nitrogênio, calcular o número de mmol de grupos 2-aminotiazol imobilizados por grama de sílica gel. Estes resultados são apresentados na Tabela 1. Os resultados obtidos da medida de área superficial específica utilizando-se o método BET [17] também são apresentados na Tabela 1. A diminuição na área superficial específica observada nas amostras de sílica gel funcionalizada, ocorre devido ao recobrimento dos poros do polímero pelo ancoramento dos grupos 2-aminotiazol, tornando-os menos acessíveis às moléculas

de N<sub>2</sub> utilizadas no processo de medida da SBET [1].

-	%N	mmol - AT (g <sup>-1</sup> SiAT)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	ΔS <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Sílica Gcl	-	-	486±5	-
SiAT	3,48±0,06	1,24±0,07	354 ± 0.6	132

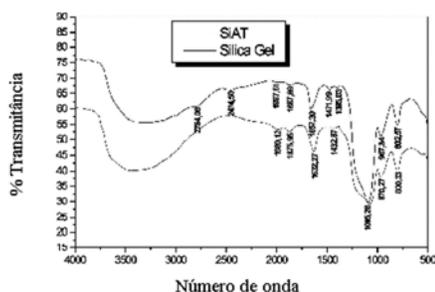
**Tabela 1.** Resultados da análise elemental de nitrogênio e enxofre, e das medidas de área superficial específica

### Espectros de Infravermelho (FT-IR)

As informações obtidas para caracterização de grupos funcionais quimicamente ligados à superfície da sílica gel são limitadas devidas às absorções da matriz sílica gel, que obscurecem as absorções do grupo funcional em algumas regiões do espectro [14]. Apesar dessas limitações, pode-se verificar que a superfície da sílica gel foi modificada, comparando-se os espectros apresentados na Figura 1. As principais modificações que podem ser verificadas nas comparações entre esses espectros são:

Na sílica gel pura (SGP), a banda que aparece em 3429 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento de OH dos grupos silanóis. Na SiAT esta banda diminui de intensidade, indicando que houve diminuição dos grupos silanóis superficiais da sílica devido à funcionalização;

A banda larga que aparece na região de 2500 – 3700 cm<sup>-1</sup> na SGP é atribuída ao estiramento de água adsorvida na superfície. Na SiAT, esta banda larga também aparece, mas com uma absorção fraca em 2784 cm<sup>-1</sup> (banda nova), a qual pode ser atribuída à deformação axial de ligação C-H de



**Figura 1.** Espectro de infravermelho comparativo entre a sílica pura e a SiAT.

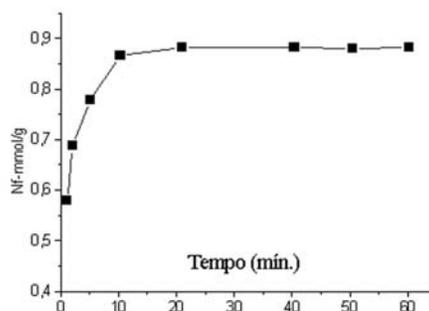
olefinas aromáticas;

$$N_f = \frac{N_i - N_s}{m} \quad (3)$$

Na SGP, a região de 1250 – 1750 cm<sup>-1</sup>, não apresenta bandas de absorção. Na SiAT, observa-se o aparecimento de duas bandas fracas em 1471 e 1395 cm<sup>-1</sup>, que podem ser atribuídas à deformação axial de ligação C=N e/ou deformação angular de ligação N-H, deslocadas para frequências menores devido possivelmente a deformação angular e/ou axial de ligações Si-O remanescentes na sílica gel que absorvem fortemente em 1630 cm<sup>-1</sup>.

### Experimentos de adsorção de Cd(II) em batelada pela SiAT

O grupo 2-aminotiazol ligado quimicamente à superfície da sílica gel funciona como agente complexante dos íons Cd(II) por coordenação desses cátions nos átomos de nitrogênio e/ou enxofre da estrutura do ligante, permitindo assim a quimissorção de íons metálicos na superfície da SiAT. Os resultados dos experimentos de sorção de Cd(II) pela SiAT, são mostrados nas Figuras 2-5 por isotermas de sorção [5,2,6,10]. Nessas isotermas, a quantidade mmol de Cd(II) retidos por grama de SiAT (N<sub>f</sub>), foi calculado utilizando-se a equação (3) [5]: onde N<sub>i</sub> é a quantidade inicial (mmol) do íon metálico presente na solução, N<sub>s</sub> é a quantidade final (mmol) do íon metálico na solução em equilíbrio com a fase sólida, e m é a massa de SiAT utilizada no experimento.

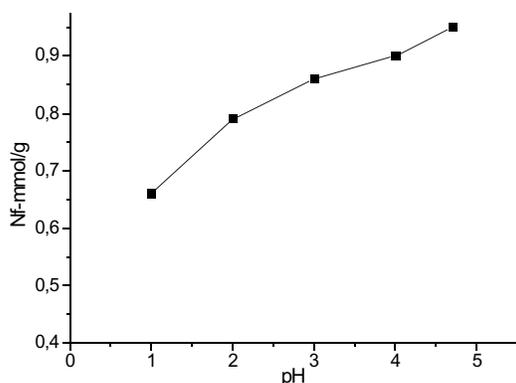


**Figura 2.** Influência do tempo de contato dinâmico na sorção de Cd(II) por 100 mg de SiAT.

A Figura 2 mostra a influência do tempo de contato dinâmico para se atingir o equilíbrio de sorção entre a fase sólida (SiAT) e os íons Cd(II) em solução. Verifica-se que são necessários 10 minutos de agitação mecânica para se atingir o

equilíbrio de sorção.

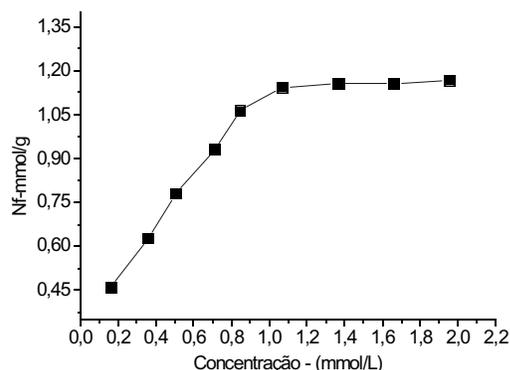
Os resultados referentes a sorção dos íons Cd(II) em diferentes faixas de pH são mostrados na Figura 3. Verifica-se que a quantidade dos íons metálicos retido na SiAT depende da acidez do meio, sendo que o pH onde ocorre a máxima retenção desses íons é o pH natural das suas soluções ( $\text{pH} \cong 5,0$ ). Este comportamento pode ser explicado em função da diminuição do grau de protonação dos grupos aminotiazol ancorado na sílica em pH menos ácido. Procurou-se não trabalhar em valores de pH acima do pH natural das soluções dos cátions Cd(II) para garantir a não ocorrência de hidrólise desses íons [11].



**Figura 3.** Influência do pH na sorção de Cd(II) por 100 mg de SiAT. Condições Experimentais: Tempo de agitação mecânica = 10 minutos, Temperatura = 25°C.

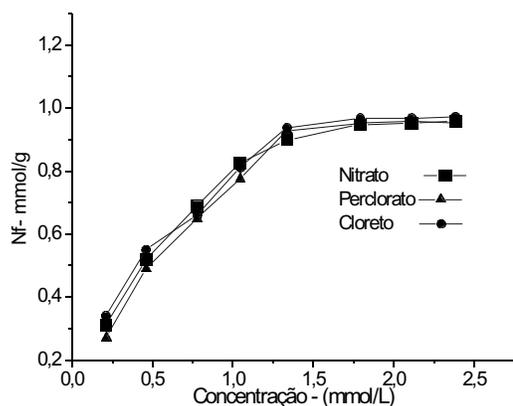
A quantidade máxima de mol de Cd(II) sorvido ( $N_{f\text{máx.}}$ ) pela SiAT é igual a quantidade de mol do íon metálico sorvido quando sua concentração ( $C$ ) tende a infinito, ou seja, quando  $N_{f\text{máx.}} = [N_f]_C \rightarrow \infty$ . Os valores de  $N_f$  versus  $C$  foram plotados obtendo-se a isoterma de sorção apresentada na Figura 4. Pela análise dessa isoterma, verifica-se que a capacidade máxima de sorção de Cd(II) pela SiAT ( $N_{f\text{máx.}}$ ) é de 1,12 mmol  $\text{g}^{-1}$ . Comparando-se os valores dos  $N_{f\text{máx.}}$  obtidos, com o número de grupos 2-aminotiazol determinados para a SiAT (1,24 mmol  $\text{g}^{-1}$ ), observa-se que a quantidade máxima de Cd(II) retidos está próximo a quantidade de grupos 2-aminotiazol, sugerindo que o mecanismo de retenção do íon metálico deva ser exclusivamente por quimisorção [9]. A grande afinidade da SiAT pelo Cd(II), pode

ser explicada pela regra do ácido duro-mole de Pearson [12]. O átomo de enxofre do grupo 2-aminotiazol caracteriza este ligante como base mole que tem alta afinidade por ácidos moles, como é no caso o Cd(II).

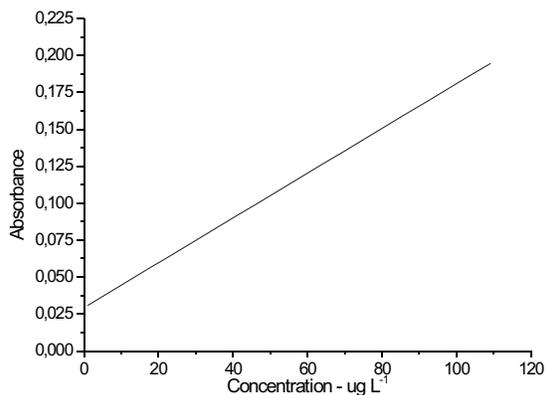


**Figura 4.** Isoterma de adsorção de Cd(II) em meio aquoso por 100 mg de SiAT. Condições Experimentais: Tempo de agitação mecânica = 10 minutos, pH = 5,0, Temperatura = 25°C.

Outro parâmetro físico-químico bastante citado na literatura, que influencia a sorção de íons metálicos por suportes sólidos modificados, é a presença de eletrólitos nas soluções desses íons [5,2,6,10]. Experimentos de sorção de Cd(II) pela SiAT foram feitos considerando-se a presença de alguns ânions de sais de sódio ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ ). Os resultados obtidos nesses experimentos são mostrados na Figura 5. A influência desses eletrólitos sobre o processo de sorção dos íons metálicos, relaciona-se a tendência desses íons em formarem complexos e/ou pares iônicos com os ânions em solução. Este comportamento é demonstrado na Figura 5, onde a presença de 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  de NaCl,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NaClO}_4$  nas soluções aquosas dos íons metálicos provocam diminuições nos valores de  $N_{f\text{máx.}}$  ( $\cong 0,90$  mmol  $\text{g}^{-1}$ ). As diminuições nos valores de  $N_{f\text{máx.}}$  são devidas as interações cátion-ânion, que interferem negativamente na transferência dos íons metálicos da solução para os sítios de coordenação da SiAT. No entanto, estas interações, podem ser desconsideradas porque decrescem muito pouco os valores de  $N_{f\text{máx.}}$  [9].



**Figura 5.** Influência da presença de eletrólitos (0,10 mol L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) na sorção de Cd(II) por 100 mg de SiAT em meio aquoso. Condições Experimentais: Tempo de agitação mecânica = 10 minutos, pH = 5,0, Temperatura = 25°C.



**Figura 7.** Curva de calibração de Cd(II) obtida na faixa de concentração de 10 a 100 µg L<sup>-1</sup>. Condições Experimentais: Vazão Percolação da amostra = 1,5 mL min<sup>-1</sup>; Vazão de Eluição da amostra = 2,0 mL min<sup>-1</sup>, Massa de Adsorvente (SiAT) = 1 g

### Pré-concentração de Cd(II) em coluna empacotada com SiAT

Os resultados obtidos nos experimentos de pré-concentração de Cd(II) em solução aquosa, utilizando-se a técnica de coluna empacotada com 1 g de SiAT, são mostrados na Tabela 2 e na Figura 7.

Analisando-se resultados obtidos nesses experimentos (Tabela 2), verifica-se que com 5,0 mL de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup>, consegue-se uma recuperação de Cd(II) superior a 95%, obtendo-se um fator de enriquecimento de 29 vezes na concentração inicial de Cd(II) (150 mL de solução 25 µg L<sup>-1</sup> de Cd(II), 5,0 mL de eluato).

Concentração (µg L <sup>-1</sup> )	Eluente (mL)	Recuperação (%)
25	5,0	98 ± 3
25	10,0	97 ± 5
25	20,0	97 ± 4
25	40,0	99 ± 5
25	50,0	98 ± 5

**Tabela 2.** Pré-concentração e recuperação de Cd(II) percolados em coluna empacotada com 1 g de SiAT. Condições Experimentais: Eluente - HCl 2 mol L<sup>-1</sup>, Velocidade de Fluxo = 1,5 mL min<sup>-1</sup>; Volume de Solução Percolado = 150 mL, n = 3.

A metodologia de pré-concentração de Cd(II), mostrou-se linear na faixa de concentração de 10 – 100 µg L<sup>-1</sup>, conforme mostra a Figura 7, apresentando coeficiente de correlação linear (r) igual a 0,9993. O limite de detecção (LD) determinado foi de 0,80 µg L<sup>-1</sup>. O valor de LD foi calculado dividindo-se o valor médio obtido do desvio padrão de 12 leituras do branco (Eluente, HCl 1,5 mol L<sup>-1</sup>, δ = 0,0012) multiplicado por 5, pelo coeficiente angular (b = 0,00157) da curva de calibração mostrada na Figura 7. O fator limitante do método proposto consiste no tempo de percolação da amostra pela coluna (100 minutos, considerando-se a percolação de 150 mL de amostra), que analiticamente é grande para se analisar uma única amostra. No entanto deve-se considerar que no método convencional a amostra é evaporada até próxima a secura para proceder-se então a mineralização e posterior quantificação do metal, gastando-se um tempo maior e podendo-se ainda ter perda do analito caso ocorra a secura total da amostra. Com base nesses resultados, aplicou-se o método de pré-concentração desenvolvido em amostras de águas naturais da Represa de Barra Bonita-Rio Tietê/SP mineralizadas por fotocatalise e não mineralizadas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3, e mostram-se concordantes com os resultados obtidos por determinações diretas, utilizando-se a Espectrometria de Absorção Atômica com Forno

de Grafite (GFAAS). Observa-se nesses resultados, que nas amostras não mineralizadas por fotocatalise não foram detectadas presença de Cd(II). Essas diferenças nos resultados podem ser atribuídas a influência da matéria orgânica não mineralizada, cuja maior fração é constituída por substâncias húmica<sup>18</sup>. Estas substâncias por apresentarem grupos funcionais quelantes de íons metálicos, diminuem a labilidade das íons Cd(II) presentes nas amostras de água, comprometendo assim a interação desses cátions com os sítios de coordenação da SiAT.

Técnica Utilizada	Concentração Determinada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	*Amostras Mineralizadas	Amostras não Mineralizadas
Pré-concentração sobre SiAT	11 $\pm$ 1	n.d.
GFAAS	14 $\pm$ 3	9 $\pm$ 1

\*Mineralização feita por fotocatalise

**Tabela 3.** Pré-concentração de Cd(II) amostras de água da Represa de Barra Bonita/Rio Tietê (n = 6).

### Conclusões

A sílica gel modificada com grupos 2-aminotiazol (SiAT), que devido a presença de um átomo de enxofre e dois de nitrogênio no grupo funcional, apresenta alta capacidade de sorção de íons Cd(II) em meio aquoso, o que está de acordo com a regra ácido-base duro-mole de Pearson. A sorção-desorção quantitativa desse cátion pela SiAT permite sua aplicação na pré-concentração de traços de Cd(II) em amostras de águas naturais, utilizando-se a técnica em coluna. No entanto, deve-se proceder a mineralização das amostras de água antes da percolação na coluna, para eliminar a influência de substâncias húmicas que podem formar complexos com os íons Cd(II), e conseqüentemente inibir a interação do íon metálico com os grupos 2-aminotiazol ancorados na superfície da sílica gel.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP processos 99/12916-0, e 00/10279-2 pelo suporte financeiro e bolsa de iniciação científica.

MORAES, F. V. de; ALCÂNTARA, I. L. de; ROLDAN, P. dos S.; CASTRO, G. R. de; MARGIONTE, A. L.; PADILHA, P. de M.

Determination of Cd (II) by FAAS in aqueous medium after preconcentration in line on a SiAT.

### Abstract

This paper described the preparation of 2-aminothiazole modified silica gel (SiAT) and the results of a study of the sorption and preconcentration (in batch and in flow using a column technique) of Cd(II) in aqueous medium. The sorption capacities for metal ion was 1.12 mmol g<sup>-1</sup>. The results obtained in the flow experiments, showed a recovery of 98% of Cd(II) adsorbed in a column packed with 1 g of SiAT, using 5.0 mL of 2.0 mol L<sup>-1</sup> hydrochloric acid as eluent. An enrichment factor of 25 (150 mL solution containing 25 g L<sup>-1</sup> of Cd(II), 5.0 mL concentrated) was obtained by this preconcentration procedure. The sorption-desorption of Cd(II) made possible the development of a preconcentration method and quantification by Flame AAS of Cd(II) at trace level in aqueous samples.

**Keywords:** Preconcentration, 2-aminothiazole modified silica gel, flame atomic absorption spectrometry.

### Referências bibliográficas

- [1] CESTARI, A. R.; AILROLDI, C. Diamine immobilization on silica gel through the sol-gel process and increase in the organic chain by using gluataraldehyde followed by ethylenediamine. *Langmuir*, v. 13, p. 2682-2686, 1997.
- [2] FILHO, N. L. D.; GUSHIKEM, Y.; POLITO, W.; MOREIRA, J. C.; EHIRIM, E. O. Sorption and preconcentration of some heavy metals by 2-mercaptobenzothiazole-clay. *Talanta*, v. 42, p. 1031-1036, 1995.
- [3] GOMES, A. M.; PADILHA, P. M.; MOREIRA, J. C.; FILHO, N. L. D.; GUSHIKEM, Y. Determination of metal ions in ethanol fuel after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, p. 494-499, 1998.
- [4] HATJE, E. D.; IDONE, J.B.; MADDOK, L. Estimation of the natural and anthropogenic component heavy metal fluxes in fresh water. Sinos Rive, Rio Grande do Sul State, South Brazil. *Environ. Technol.*, v. 17, p. 483-487, 1998.

- [5] KUBOTA, L. T.; MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of metal ions from ethanol on an iminosalicyl-modified silica gel. *Analyst*, v. 114, p. 1385-1388, 1989.
- [6] LESSI, P.; DIAS FILHO, N. L.; MOREIRA, J. C., CAMPOS, J. T. S., Sorption and pre-concentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole. *Anal. Chim Acta*, v. 327, p. 183-190, 1996.
- [7] MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3(1-imidazolyl) propyl groups. *Anal. Chim. Acta*, v. 176, p. 263-267, 1985.
- [8] OPERATION manual atomic absorption spectrophotometer AA-6800, Shimadzu [s.l.:s.n.], 2000.
- [9] PADILHA, P. M.; GOMES, L. A. M.; PADILHA, C. C. F.; MOREIRA, J. C.; DIAS FILHO, N. L. Determination of metal ions in natural waters by flame-AAS after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. *Anal. Lett.* v. 32, p. 1807-1820, 1999.
- [10] PADILHA, P. M.; ROCHA, J. C., CAMPOS, J. T. S.; MOREIRA, J. C., FEDERICI, C. C. Pre-concentration of Cd(II), Cr(III), Cu(II) and Ni(II) on a column packed with free carboximethylcellulose (CMCH). *Braz. Chem. Soc.*, v. 8, n. 4, p. 333-337, 1997.
- [11] PADILHA, P. M.; ROCHA, J. C.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S.; FEDERICI, C. C. Preconcentration of heavy metal ions from aqueous solutions by means of cellulose phosphate: na application in water analysis. *Talanta*, v. 45, p. 317-323, 1997.
- [12] PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 85, p. 3533-3539, 1963.
- [13] PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Adsorption, preconcentration and separation of cátions on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Anal. Chim. Acta*, v. 432, p. 201-211, 2000.
- [14] PRADO, G. S.; AIROLDI, C. Immobilization of pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on a sílica gel surface. *Pest. Manag. Sci.*, v. 56, p. 419-424, 2000.
- [15] SAKAMOTO, H.; TANIYAMA, J.; YONEHARA, N. Determination of ultra-trace amounts of total mercury by gold amalgamation cold vapor AAS in geothermal water samples by using ozone pretreatment agent. *Anal. Sci.*, v. 13, p. 771-775, 1997.
- [16] SCHWARZENBACK, G. ; FLASCHKA, H. *Complexometric titrations*. London, Methven, 1969.
- [17] SILVA, C. R., AIROLDI, C. Acid and base catalysis in the hybrid sílica sol-gel process. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 195, p. 381-387, 1997.
- [18] VAN den BERG, J.; JAKUBOWSKI, B.; BURBA, P., Investigations on the conditional kinetic and thermodynamic stability of aquatic humic substance-metal complexes by means of EDTA exchange, ultrafiltration and atomic spectrometry. *Talanta*, v. 55, p. 587-593, 2001.