



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

FILIFE CARVALHO PIRES DE SOUSA

ESTUDOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE PLATINA EXPLORANDO MATERIAIS
DE SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADOS

Recife
2022

FILIFE CARVALHO PIRES DE SOUSA

**ESTUDOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE PLATINA
EXPLORANDO MATERIAIS DE SÍLICA
ORGANOFUNCIONALIZADOS**

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. André F. Lavorante

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Mônica F. Belian

Recife

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F483e

Sousa, Filipe Carvalho Pires
Estudo de pré-concentração de platina explorando materiais de sílica organofuncionalizados / Filipe
Carvalho Pires Sousa. - 2022.
36 f.

Orientador: Profª Drª Monica F. Belian.
Coorientador: Prof Dr Andre F. Lavorante.
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Licenciatura em Química, Recife, 2023.

1. Platina. 2. Materiais de sílica organofuncionalizados. 3. Pré-concentração. 4. Adsorção. I. Belian, Prof
Drª Monica F., orient. II. Lavorante, Prof Dr Andre F., coorient. III. TÃ-tulo

CDD 540

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

FILIFE CARVALHO PIRES DE SOUSA

ESTUDOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE PLATINA
EXPLORANDO MATERIAIS DE SÍLICA
ORGANOFUNCIONALIZADOS

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a Mônica Freire Belian
Presidente - Departamento de Química/UFRPE

Prof. Dr. Alex Souza Moraes
1º Examinador - Departamento de Química/UFRPE

Prof. Dr. Wagner Eduardo da Silva
2º Examinador – Departamento de Química/UFRPE

Dedico este trabalho à minha mãe Elianne e ao meu pai Fernando. Sem essa força diária que me propuseram, seria muito mais difícil chegar aonde cheguei. Esse título de graduação é de vocês também.

"Se você quiser fazer uma torta de maçã a partir do zero, você deve primeiro inventar o universo"

Carl Sagan

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meu Pais, Elianne e Fernando por não me deixarem desistir, sempre me apoiando em momentos difíceis e me fazendo a pessoa que sou hoje.

À minha família como um todo, mas especialmente aos meu irmãos Fernando e Daniel e meu sobrinho João Victor, minha sobrinha Elisa, pelas ajudas e apoio dado aoprocesso que se encerra.

Aos meus amigos fora da faculdade que compreenderam na hora da ausência e que estiveram presente no momento que mais precisei, em especial a Mário, Rafaela, Renan, Felipe, Thales e Victor.

Aos meus companheiros de Graduação, que caminharam junto comigo nessa jornada difícil que é o curso de química, em especial a minha noiva Beatriz, Bianca, Mika, Vitória, Robson, Teogenes, Dani, Michelle, Eddie e Leo e a tantos outros que fizeram sentir mais leve no dia-dia da faculdade.

Aos meus Orientadores, André Fernando Lavorante e Mônica Freire Belian, pelos ensinamentos científicos dado a toda trajetória acadêmica, pela paciência, apoio e a confiança dada para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus colegas de laboratório pela dedicação, paciência e ajuda dada a mim durante toda essa trajetória, aos ensinamentos e conversas sobre vida e a química, em especial a Arthur e Caio.

Ao Laboratório de Medicamentos, Tecnologia, Energia e Soluções Ambientais (LaMTESA), na qual tenho muito orgulho e satisfação em fazer parte.

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LABMAQ), pelas análises realizadas neste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um material de sílica organofuncionalizado através de uma reação de sililação, por uma rota heterogênea, usando o método de Stöber, capaz de se coordenar efetivamente a íons platina (4+). A síntese da sílica modificada foi realizada pelo processo sol-gel, onde a funcionalização foi realizada *one pot* através da adição do N'-[(trimetoxisilil)propiletilenotriamina, tetraetilortosilicato (TEOS) e hidróxido de amônio, sendo este último catalisador das reações de hidrólise e condensação. A capacidade adsortiva/coordenativa da sílica organofuncionalizada foi avaliada através das técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e de absorção eletrônica. Através da espectroscopia no infravermelho foi possível observar a presença das bandas referentes aos grupos silanóis (Si-OH) entre 3470 e 3090 cm^{-1} , e uma banda larga intensa referente aos grupos siloxanos (Si-O-Si) em 1029 cm^{-1} . Além disso, foi possível identificar as bandas em 2904 e 2829 cm^{-1} referente aos grupos N-H das aminas presentes na organofuncionalização da sílica, proveniente do N'-[(trimetoxisilil)propiletilenotriamida, como era esperado; e, em 1465 cm^{-1} observa-se a banda de C-N de aminas. A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada como proposta para observar, através dos espectros, as possíveis mudanças que ocorreram com o composto organofuncionalizado após reagir com a solução de hexacloroplatinado de potássio à 10^{-4} mol L $^{-1}$. Foi possível observar o deslocamento para menores números de onda dos sinais referentes as bandas de N-He C-N, sugerindo que a interação entre os íons Pt $^{4+}$ e o material de sílica é predominantemente através das ligações coordenativas entre o íon e os gruposamino. Após os estudos no infravermelho, foi realizado os teste na absorção eletrônica dos íons de platina com concentrações diferentes, para em seguida, construir uma curva analítica. Porém, foi realizado duas curvas analíticas com o objetivo de analisar quantitativamente a adsorção dos íons de platina nos materiais de sílica. A primeira com as concentrações de ordem 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} mol L $^{-1}$ resultou em um bom coeficiente de regressão linear de 0,9995. Nas concentrações mais baixas, nos valores de 12.2, 48.8, 97.5, e 195 ppm, a regressão linear também foi satisfatória, porém com um valor de 0,9801. Com isso, o composto sintetizado SIL-TMSDT se mostrou eficaz para a adsorção da platina (Pt $^{4+}$) e eficiência na pré-concentração.

Palavras-chave: Platina; materiais de sílica organofuncionalizados; pré- concentração; adsorção.

ABSTRACT

The present work aims to develop an organofunctionalized material through a silylation reaction, by a heterogeneous route, using the Stöber method, capable of effectively coordinating platinum ions (Pt^{4+}). The synthesis of modified silica was carried out by the sol-gel process, where functionalization was carried out one pot through the addition of N'-[(trimethoxysilyl)propylethylenetriamine, tetraethylorthosilicate (TEOS) and ammonium hydroxide, the latter being a catalyst for hydrolysis and condensation reactions. The adsorptive/coordinative capacity of the organofunctionalized silica was evaluated through Fourier transform infrared (FTIR) and electronic absorption techniques. Through infrared spectroscopy, it was possible to observe the presence of bands referring to silanol groups (Si-OH) between 3470 and 3090 cm^{-1} , and an intense broad band related to siloxane groups (Si-O-Si) at 1029 cm^{-1} . In addition, it was possible to identify bands at 2904 and 2829 cm^{-1} referring to the N-H groups of the amines present in the organofunctionalization of silica, coming from N'-[(trimethoxysilyl)propylethylenetriamide, as expected; and, at 1465 cm^{-1} , the C-N band of amines is observed. Fourier transform Infrared spectroscopy (FITR) was used as a proposal to observe, through the spectra, the possible changes that occurred with the organofunctionalized compound after reacting with a 10^{-4} mol L^{-1} potassium hexachloroplatinate solution. It was possible to observe the shift to lower wave numbers of the signals referring to the N-H and C-N bands, suggesting that the interaction between Pt^{4+} ions and the silica material is predominantly through coordinative bonds between the ion and the amino groups. After the studies in the infrared region, tests were performed on the electronic absorption of platinum ions with different concentrations, and then an analytical curve was constructed. However, two analytical curves were performed in order to quantitatively analyze the adsorption of platinum ions on silica materials. The first with concentrations of 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} mol L^{-1} resulted in a good linear regression coefficient of 0,9995. At lower concentrations, at values of 12,2, 48,8, 97,5, and 195 ppm, the linear regression was also satisfactory, but with a value of 0,9801. Thus, the synthesized compound SIL-TMSDT proved to be effective for platinum (Pt^{4+}) adsorption and efficiency pre-concentration.

Keywords: SIL-TMSDT. Platinum. Adsorption. Pre-concentration

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das unidades estruturas da sílica amorfa	16
Figura 2 - Estrutura da sílica amorfa. Em destaque os grupos silanois germinal (1), vicinal (2) e siloxanos (3).....	16
Figura 3 - Reação genérica de sililação da sílica com o agente sililante.....	18
Figura 4 - Mecanismo de reação de hidrólise e condensação da catálise ácida.....	19
Figura 5 - Mecanismo de reação de hidrólise e condensação da catalise básica	20
Figura 6 - Mecanismo de reação para a formação da sílica SIL-TMSDT	25
Figura 7 - Espectrofotometria de IV-FT, modelo IRTrace-100.....	26
Figura 8 - Espectrofotômetro UV/Vis	26
Figura 9 - Espectro da região do infravermelho do SIL-TMSDT com a sílica pura ...	28
Figura 10 - Espectro IV do SIL-TMSDT e da platina retida no SIL-TMSDT	29
Figura 11 - Estrutura da platina retida na matriz SIL-TMSDT.....	30
Figura 12 - Curva Analítica de maiores concentrações dos ion Pt^{2+}	31
Figura 13 - Curva Analítica na ordem de ppm.....	32

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Solvente/reagentes utilizados na síntese da sílica	24
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	SÍLICA.....	15
2.2.	REAÇÃO DE SILILAÇÃO.....	17
2.3	ADSORÇÃO.....	21
2.4	IMPORTÂNCIA DA DETECÇÃO DE IONS PLATÍNICOS.....	21
3.	OBJETIVOS	23
3.1	OBJETIVOS GERAL	23
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4.	METODOLOGIA	24
4.1	MATERIAIS.....	24
4.2	SÍNTESE DAS NANOPARTICULAS DE SÍLICA.....	24
4.3	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	24
4.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA	25
4.5	ESTUDOS DA INTERAÇÃO DO SIL-TMSDT COM ÍONS Pt ⁴⁺	26
5.	RESULTADO E DISCUSSÃO	28
5.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	28
5.2	ESTUDOS DA INTERAÇÃO DO SIL-TMSDT COM ÍONS Pt.....	29
5.3	ESTUDO DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA E CURVA ANALÍTICA	30
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
	REFERÊNCIAS.....	34

1 INTRODUÇÃO

As determinações de espécies químicas em baixas concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$) é de grande importância para a química, principalmente para a química analítica, uma vez que o desenvolvimento de metodologias que requerem boa sensibilidade é de suma importância em diversas áreas do conhecimento como: medicina, meio ambiente, nutrição e geoquímica, entre outras (ALVES, 2010). E uma importante propriedade está relacionada com processos de adsorção em fase sólida de elementos traços que pode ser explorados, levando em consideração a separação e a pré-concentração de um ou de um conjunto de elementos, com características similares, os quais podem ser separados e analisados quantitativamente.

A sílica é um composto inorgânico que possui uma vasta utilidade em preparo de novos materiais com múltiplas propriedades, seja em cromatografia, dispositivos eletrônicos, detergentes, adsorção, entre outras. Por ser muito versátil, pode-se trabalhá-la de forma a adaptar as propriedades físicas e químicas a que se deseja, por conta da sua vasta adequação de possibilidades reacionais. Vários grupos funcionais podem ser incorporados à sílica, levando assim a um enriquecimento de suas propriedades, conseqüentemente, ampliando suas aplicações (CHAVES, 2008; DEON, 2015). O uso de sílica organofuncionalizada em pré-concentrações tem sido muito favorável, pois tais materiais possuem matrizes porosas insolúveis, com alta estabilidade química, elevada área superficial e grupos ativos que permitam a interação com íons metálicos (LIMA, 2019; PAVAN et. al, 2001). Dessa forma, uma variedade de materiais adsorventes tem sido utilizado, especialmente os baseados em sílicas organofuncionalizada, visto que a matriz de sílica pode ser usada tanto em meio aquoso tanto em solvente orgânico, além de apresentar alta estabilidade térmica e mecânica (VILAR; JESUS; BENVENUTTI, 2008). O interesse no desenvolvimento de novos materiais de sílica funcionalizadas aplicadas em adsorção de metais tem aumentado, devido as características associadas a facilidade de modificação da superfície que a sílica possui através de outros sistemas de interesse, por ligações covalentes (SILVA, 2012).

A preparação de nanopartículas de sílica tem se mostrado um modelo de sistemas para estudos de adsorção, funcionalização e catálise. Dentre os métodos de obtenção de sistemas nanoparticulados com alta pureza e homogeneidade destaca-se o método de Stöber em 1968 (BELIAN, 2008).

Nesse trabalho objetivou-se desenvolver materiais de sílica organofuncionalizados capazes de “adsorver/coordenar” de forma eficiente íons Pt^{4+} . Esses materiais foram obtidos através do método de Stöber via processo sol-gel.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SÍLICA

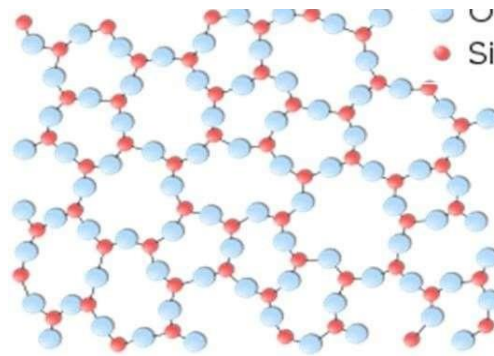
O composto dióxido de silício, SiO_2 , é comumente chamado de sílica e pode se apresentar nas formas cristalinas e amorfo. O dióxido de silício tem em sua estrutura os elementos oxigênio e silício, que são os elementos mais abundante da crosta terrestre, onde corresponde aproximadamente 60%, sendo, portanto, o principal constituinte das rochas, areias e seus produtos de decomposição (BELIAN, 2008).

A sílica (SiO_2) é um composto inorgânico que apresenta uma notável resistência térmica, com um ponto de fusão de 1700°C . Essa propriedade é atribuída à sua estrutura cristalina, que é formada por ligações covalentes fortes entre os átomos de oxigênio e silício. Além disso, a interação dos elétrons desemparelhados nos orbitais do oxigênio com o orbital d vazio do silício é um fator determinante para a estabilidade da sílica em altas temperaturas. E esse processo de retrodoação eletrônica resulta em um aumento da energia da ligação Si-O, que é mantida pela sobreposição das ligações pi e sigma (CHAVES, 2008).

Os haletos de silício, como o SiCl_4 e o SiF_4 , foram os primeiros compostos a serem sintetizados com sucesso em laboratório por Berzelius em 1771 e 1823, respectivamente. Posteriormente, em 1863, Friedel e Crafts sintetizaram o tetraetilsilano (SiEt_4), o primeiro composto organossilano bem-sucedido (BELIAN, 2008).

A unidade estrutural da sílica são os tetraédricos de silício, SiO_4 , como foi dito anteriormente, encontra-se em duas formas, cristalinas e amorfas. Porém, na sílica cristalina os tetraédros são agrupados de maneira a constituir um padrão regular, periodicidade (GOMES, FURTADO, SOUSA, 2018). Na forma amorfa as unidades tetraédricas são distribuídas aleatoriamente como é mostrado na Figura 1, e nessa forma os materiais são bastante usados como dessecantes, adsorventes e catalisadores (PADILHA, 2005; BELIAN, 2008).

Figura 1 - Representação das unidades estruturais da sílica amorfa

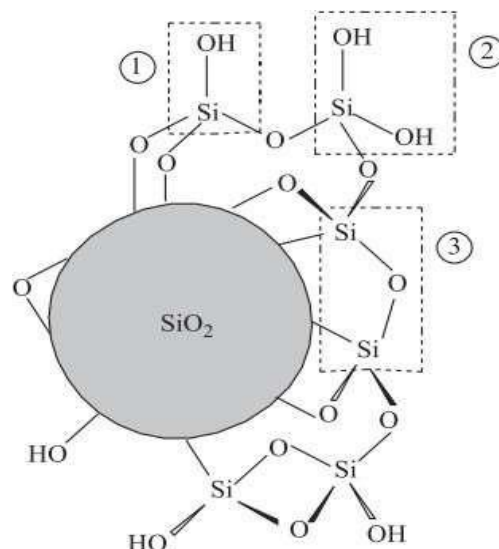


Fonte: PINTO (2010)

De acordo com a literatura, “o conhecimento sobre as propriedades da sílica amorfa torna-se relevante na preparação de suportes químicos, devido a sua estabilidade mecânica e térmica, rigidez, grande área superficial e propriedades superficiais” (BELIAN, 2008).

A sílica é um polímero inorgânico, que apresenta em sua estrutura grupos siloxanos (Si-O-Si) e grupos silanois (Si-OH). Os silanois podem existir nas formas livre, germinal, vicinal e por pontes de siloxanos, como mostra a Figura 2 (BELIAN, 2008). É na superfície da sílica que se encontra a parte mais importante em relação as suas propriedades de modificação e adsorção de íons ou moléculas (SILVA, 2012). A reatividade da sílica é oriunda de processos de modificação química dos silanóis, pois são hidrofílicos, com alta reatividade devido a sua baixa acidez e com as ligações Si-O estáveis (BELIAN, 2008).

Figura 2 - Estrutura da sílica amorfa. Em destaque os grupos silanois germinal (1), vicinal (2) e siloxanos (3)



Fonte: PRADO, PADILHA (2005)

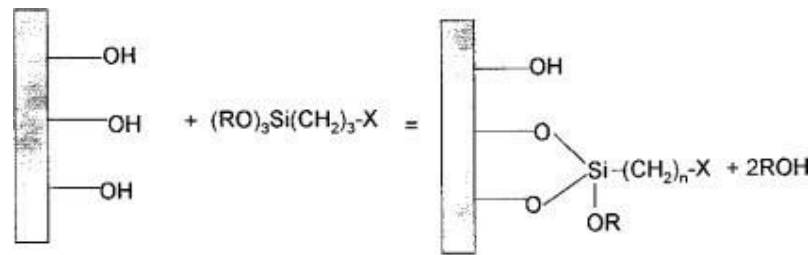
A sílica gel é um polímero inorgânico, amorfo, inerte e com uma alta porosidade, e por conta dessas propriedades se torna fundamental em uma gama de aplicações tecnológicas, como na fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos, silicones e entre outras (PRADO, FARIAS, PADILHA, 2005). E a sílica gel ainda pode ser sintetizada pura, dopada ou funcionalizada, e uma vantagem é poder controlar o diâmetro das esferas e a área superficial que se deseja (BELIAN, 2008). Inclusive, é amplamente empregado na obtenção de materiais híbridos, devido a suas condições brandas de síntese, permitindo assim a incorporação de grupos orgânicos. Logo, esses materiais são caracterizados pela presença de grupos orgânicos e inorgânicos (DEON, 2015).

2.2. REAÇÃO DE SILILAÇÃO

A superfície da sílica é a parte, na qual, ocorre a modificação de suas características químicas, dando a esse novo material novas propriedades e possibilidades de interações. Porém, como já foi dito anteriormente, os grupos silanóis são os responsáveis por essas modificações, pois um alcóxido passa a ser ligado quimicamente a superfície do material, onde ocorre a protonação dos grupos silanóis, possibilitando assim a ligação do agente sililante na superfície da sílica carregada negativamente. Essa reação de sililação é denominada de organofuncionalização (SILVA, 2012; BELIAN, 2008).

Os alcóxidos contendo pelo menos uma ligação Si-C são denominados de agentes sililantes, que são compostos que têm os grupos alcóxidos ligados ao átomo de silício. E quanto maior o número de grupos alcóxidos ligados ao átomo de silício, maior será a reatividade da reação (BELIAN, 2008). Os compostos sililantes possuem estruturas gerais do tipo; $(RO)_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-X}$, sendo R um radical alquila e X representa uma função orgânica do tipo Cl, NH_2 , SH, NCO, $\text{NH(CH}_2)_2\text{NH}_2$, entre outras. Além disso, o grupo RO é onde se encontra o segundo centro mais reativo, pois os grupos alcóxidos conseguem reagir bem nas reações de hidrólise. Esse tipo de reação é apresentado genericamente na Figura 3. Para mais, a ligação Si—C é muito estável, pois o átomo de silício apresenta uma baixa acidez, formando assim uma ligação apolar com o carbono e conseqüentemente deixando a ligação mais efetiva (BELIAN, 2008; AIROLDI, FARIAS, 1999).

Figura 3 - Reação genérica de sililação da sílica com o agente sililante.



R= H₃C, H₃C-CH₂

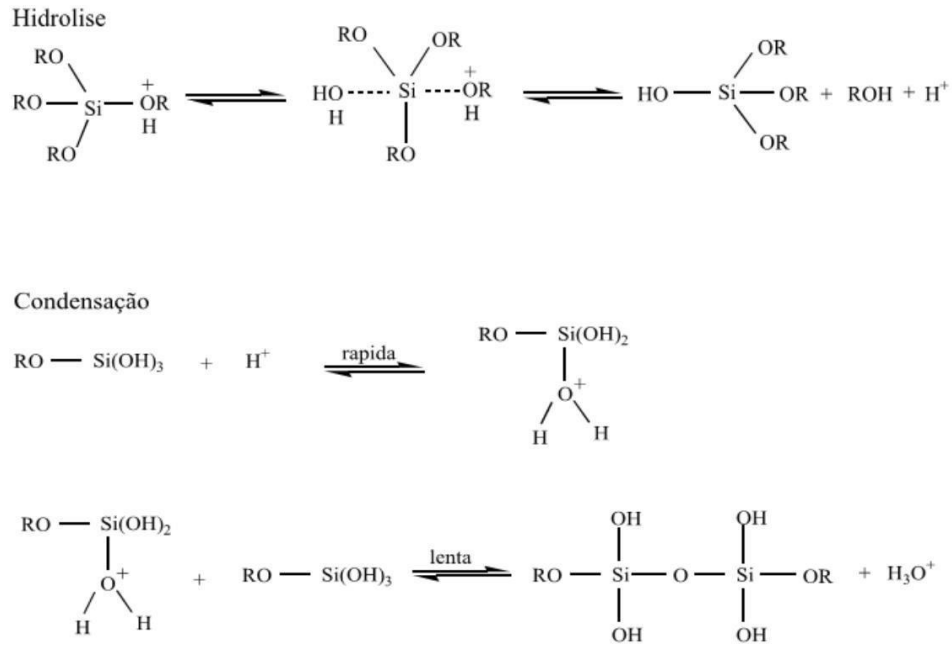
X= Cl, SH, NH₂, NCO, NH(CH₂)₂NH₂, etc

Fonte: AIROLD, FARIAS (1999)

Dependendo do precursor inorgânico utilizado, o processo das reações da sílica gel pode ser dividida nos precursores alcóxidos e dos sais. A rota dos alcóxidos é a mais versátil, pois leva a formação de partículas silanol, as quais formam um sol pela condensação e em seguida leva a um gel, esse processo é denominado sol-gel (ALFAYA, 2002). As reações de hidrólise e condensação via polimerização sol-gel dos agentes sililantes são semelhantes aos dos precursores alcóxidos. As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica biomolecular (S_N2) no átomo de silício (Silva, 2012). Porém, segundo Alfaya (2002, p.836), o alcóxido de silício possui uma baixa reatividade, por isso é necessário usar catalisadores ácidos, básicos ou nucleofílicos para acelerar a velocidade das reações de hidrólise e condensação.

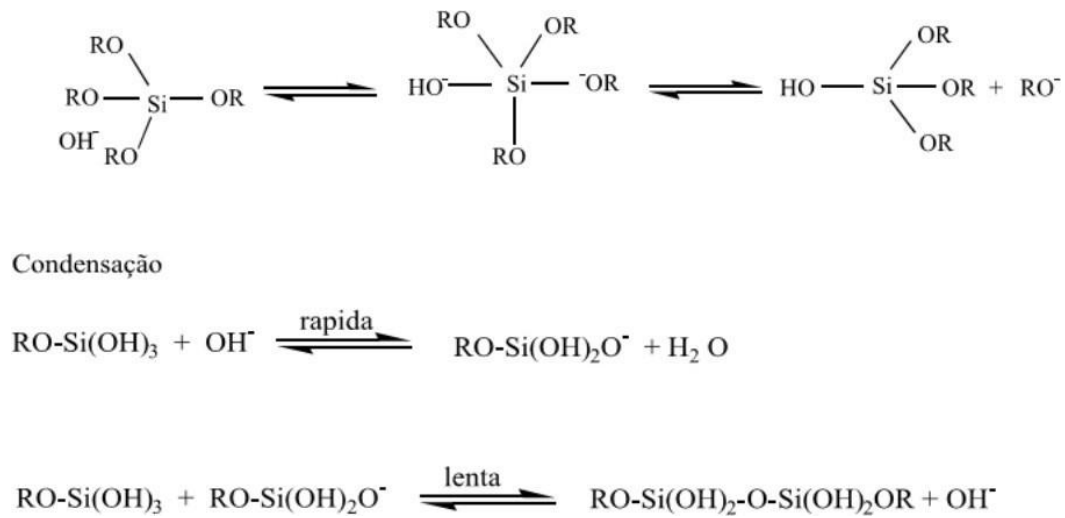
As reações de hidrólise e condensação com catálise ácida, produzem materiais mais densos com baixa porosidade. Na hidrólise ácida, ocorre a protonação do alcóxido seguida pelo ataque nucleofílico da água, formando assim um intermediário pentacoordenado. A carga positiva do alcóxido lhe confere um melhor grupo de saída. Na condensação ácida leva a formação de géis de polimerização mais lineares com baixo volume de poros, e ocorre preferivelmente nos silanóis localizados no final da cadeia polimérica. A Figura 4 mostra o mecanismo da catálise ácida.

Figura 4 - Mecanismo de reação de hidrólise e condensação da catálise ácida



Fonte: SILVA (2012)

Na catálise básica, a hidrólise se processa pelo ataque nucleofílico biomolecular do ânion hidróxido ao silício, formando assim um intermediário, pentacoordenado carregado negativamente, seguida pela saída do ânion alcóxido. Nessas condições, a condensação ocorre entre os oligômeros altamente ramificados que após a secagem, formar materiais com uma grande área superficial e com alta porosidade (ALFAYA, 2002). O mecanismo da catálise básica é apresentado na Figura 5.

Figura 5- Mecanismo de reação de hidrólise e condensação da catálise básica

Fonte: SILVA (2012)

A hidrólise é a etapa da reação mais conhecida, pois se processa primeiro. As reações de condensação começam antes da hidrólise terminar, levando a um mecanismo que envolve várias reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo. As velocidades das reações de condensação e de hidrólise são influenciadas pelo tamanho do grupo alcóxido, devido a fatores estéricos, ou seja, um alcóxido de cadeia grande e com ramificações diminuem a velocidade da reação de hidrólise (ALFAYA, 2002).

A sílica modificada pode ser obtida por duas rotas distintas, denominadas heterogênea e homogênea. Na heterogênea a sílica reage primeiramente com o agente sililante, em seguida com a molécula orgânica, na homogênea o processo é inverso, a sílica reage primeiro com a molécula orgânica e posteriormente com o agente sililante. O uso da sílica organofuncionalizada tem várias aplicabilidades e propriedades, o que torna sua aplicação vantajosa. Uma das vantagens é seu uso pelos compostos orgânicos de reter íons metálicos em sua superfície, podendo ainda regenerá-los, com isso, quantificá-los de forma mais eficiente (SILVA, 2012).

2.3 ADSORÇÃO

Os procedimentos que envolvem o fenômeno da adsorção ainda é o menos desenvolvido em relação aos outros métodos convencionais para a remoção de metais pesados, como os processos químicos e físicos. Os processos químicos envolvem a oxidação, precipitação e redução química, já o físico são por exemplo a filtração, sedimentação e extração. Porém, esses métodos convencionais nem sempre são eficientes e geralmente apresentam custo elevado. Contudo, a adsorção vem como uma alternativa eficaz para a retenção de metais pesados, pois se tem uma fácil regeneração dos adsorventes e proporciona uma alta porcentagem de remoção para baixa concentração de metais (ALVES, 2010; PASSOS, 2007).

A adsorção é um processo físico-químico e pode ser definida como “o acúmulo de determinada espécie química (adsorbato) na superfície sólida da fase estacionária (adsorvente)” (SILVA 2012). Portanto o fenômeno de adsorção pode ser classificado quanto à natureza das interações entre o adsorvente e o adsorbato, em adsorção física e adsorção química (ALVES 2010).

Na adsorção química (quimissorção), envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma mudança nas propriedades química do material, podendo ser considerada como uma nova espécie química. A quimissorção é muito específica, ou seja, as moléculas dos adsorbatos só interagem no sítio ativo do adsorvente. Na adsorção física (fisissorção) a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de *Van der Waalls*, e não ocorre à formação ou quebra de ligações químicas, ou seja, não há mudanças químicas no material. Diferente da quimissorção a fisissorção não é específica, e ela ocorre em toda a superfície do material, podendo, até por isso existir mais de uma camada de moléculas adsorvidas. É um tipo de interação reversível, e não ocorre quebras ou formações de ligações químicas, portanto, a natureza química do adsorbato não é alterada (NASCIMENTO et. al., 2014).

2.4 IMPORTÂNCIA DA DETECÇÃO DA PLATINA

O envolvimento de compostos inorgânicos, principalmente os contendo metais, para o uso quimioterápico vem crescendo muito nas últimas décadas. Esses compostos eram muito limitados para tal uso, até a descoberta em 1965, de Rosenberg e colaboradores acerca da atividade antitumoral da *cisplatina*. A *cisplatina* é um dos

quimioterápicos mais utilizadas no Brasil e no mundo, principalmente devido à sua elevada eficiência como agente antitumoral e quando combinada a outras drogas, se torna bastante efetiva no tratamento do câncer de cérebro, ovário, bexiga e de mama. Porém, esse composto apresenta vários efeitos colaterais, como náusea, vômitos e uma alta nefrotoxicidade (ALMEIDA, NADER, 1996; FRANCA, 2005). Contudo, os efeitos tóxicos já citados por este composto e o aparecimento de resistência celular levaram ao desenvolvimento de uma série de análogos, dentre os mais importantes estão a carboplatina e oxaliplatina (GUERRA et. al., 2006).

A platina é um metal pouco reativo, mas nos estados de oxidação +2 e +4 forma espécies complexas, fazendo com que esse metal seja bastante relevante para estudo de novos fármacos. Porém, quando combinado a outros ligantes, apresentam diversos estados de oxidação, que podem ir de 0 a +6, sendo os estados de +2 e +4 os mais comuns (GUERRA, 2009). De acordo com HSBA, a platina é um ácido mole que forma ligações mais estáveis com bases moles, apesar disso, se liga eficientemente à sítios nitrogenados (LAURINDO, 2020).

Os íons de platina são possíveis de serem determinados a partir de pré-concentração de sílica organofuncionalizada (AIROLDI, FARIAS, 1999), pois os materiais biológicos indicam que as concentrações de metais do grupo da platina estão em ordem de ng/Kg, tais valores são muito baixos para que se tenha uma boa precisão e exatidão nas determinações, mesmo utilizando técnicas sensíveis como ICP-MS e AAS. Porém, para o contorno desse problema de em níveis tão baixo de concentração é necessária uma pré-concentração seguida de uma determinação analítica adequada, como por exemplo a extração em fase sólida (MATOS, 2015).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- O presente trabalho tem como objetivo principal desenvolver procedimentos analíticos para a determinação de metais explorando pré-concentração em novos materiais à base de sílica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar através da espectroscopia do infravermelho com transformada em Fourier (FTIR) e por absorção eletrônica, novos materiais de sílica que tenham como característica adsorver íons Pt^{4+} ;
- Realizar testes iniciais em pré-concentração de íons platina (Pt^{4+}), utilizando os materiais de sílica produzidos.

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Na Tabela 1 estão descritos os materiais e reagentes que foram utilizados na condução dessa monografia, desde a síntese das nanopartículas de sílica organofuncionalizadas até os ensaios de pré-concentração de íons Pt^{4+} pela matriz.

Tabela 1 - Solvente/reagentes utilizados na síntese da sílica

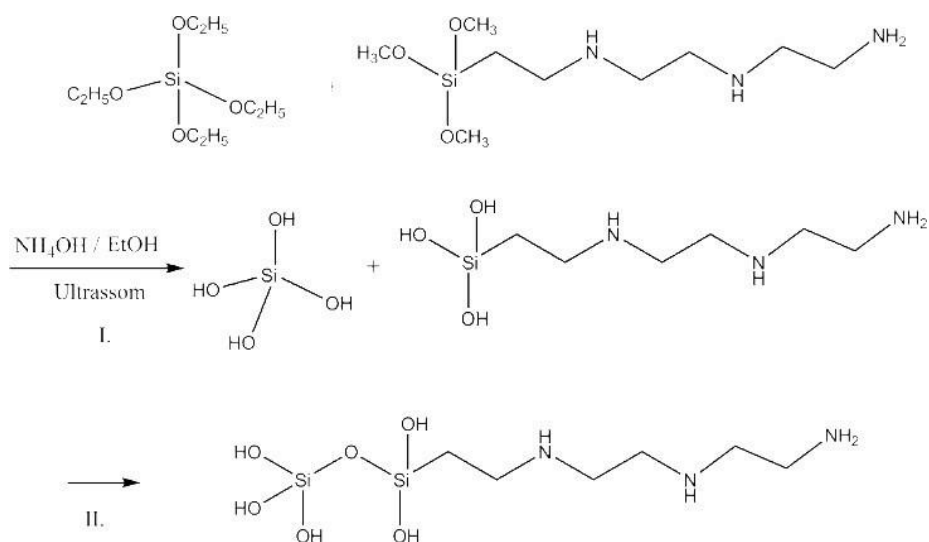
REAGENTE/SOLVENTES	MARCA
N'-[(trimetoxisilil)propiletilenotriamida	Aldrich
Hidróxido de amônio	Aldrich
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Aldrich
Etanol	Química moderna
Ácido Nítrico (HNO_3)	Química moderna

4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTICULAS DE SÍLICA

As sínteses das nanopartículas de sílica foram realizadas através do método criado por Stöber e colaboradores em 1968. Utilizou 2 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) em 25 mL de etanol, essa solução foi colocada por 1 minuto no ultrassom. Em seguida, adicionou 520 μ L do N'-[(trimetoxisilil)propiletilenotriamida (TMSDT) e voltou ao ultrassom por mais 1 minuto. Foi utilizado 0,5 mL de hidróxido de amônio, o hidróxido atua como catalizador nas reações de hidrólise e condensação na matriz de sílica. Após a adição do hidróxido de amônio, a solução foi homogeneizada e colocada no ultrassom por 4h à 40°C.

O solvente foi parcialmente evaporado e foi colocado mais 10mL de etanol, esse processo foi repetido por mais 3 vezes. O solvente foi removido por inteiro e a sílica foi retirada do balão, o sólido foi raspado e pulverizado e deixado no dessecador por 24h. A Figura 7 mostra as reações propostas no preparo da sílica - SIL-TMSDT.

Figura 6 - Mecanismo de reação para a formação da sílica SIL-TMSDT.



Fonte: O autor, (2021)

Para uma melhor compreensão das etapas reacional foi necessário compreender a formação dos grupos silanóis na superfície da sílica através da hidrólise lenta, em seguida ocorreu a protonação do OH gerando o grupo O-, essa espécie reagiu como TMSDT formando o SIL-TMSDT.

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais foram obtidos a partir da técnica de ATR. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier modelo IRTracer-100 da Shimadzu® abrangendo a região de 4000 a 600 cm^{-1} . E a com posição do cristal das análises de KBr é de diamante e seleneto de zinco.

Figura 7 - Espectrofotometria de IV-FT, modelo IRTrace-100



Fonte: Shimadzu

4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA

Os espectros de absorção das amostras em solução foram obtidos através do espectrofotômetro UV/Vis do modelo Shimadzu UV-1900 (Figura 9) com aquisição na faixa de varredura de 700 a 300 nm.

Figura 8 - Espectrofotômetro UV/Vis



Fonte: O autor (2022)

4.5 ESTUDOS DA INTERAÇÃO DO SIL-TMSDT COM ÍONS Pt^{2+}

Nos estudos de interação matriz-íon, as soluções padrões de platina utilizadas frequentemente têm como ponto de partida o hexacloroplatinato de potássio. Primeiramente foi preparada uma solução mãe de 1 mg/mL à temperatura ambiente. Em seguida, as demais soluções foram preparadas por diluição, obtendo as seguintes

concentrações: $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ e $5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Foi adicionado em cada solução 10mg de SIL-TMSDTe colocado em uma placa de agitação por 24 h.

Além dessas, foram preparadas mais dois conjuntos de soluções com concentrações diferentes de Pt²⁺. Onde, no primeiro foram feitas soluções com as concentrações de $195 \cdot 10^{-3}$, $1,95 \cdot 10^{-4}$, $19,5 \cdot 10^{-5}$ e $0,195 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹. E o segundo conjunto, na ordem de ppm, as concentrações foram de 12,2; 48,8; 97,5 e 195. Esses dois conjuntos de solução foram analisados pela espectroscopia de absorção eletrônica.

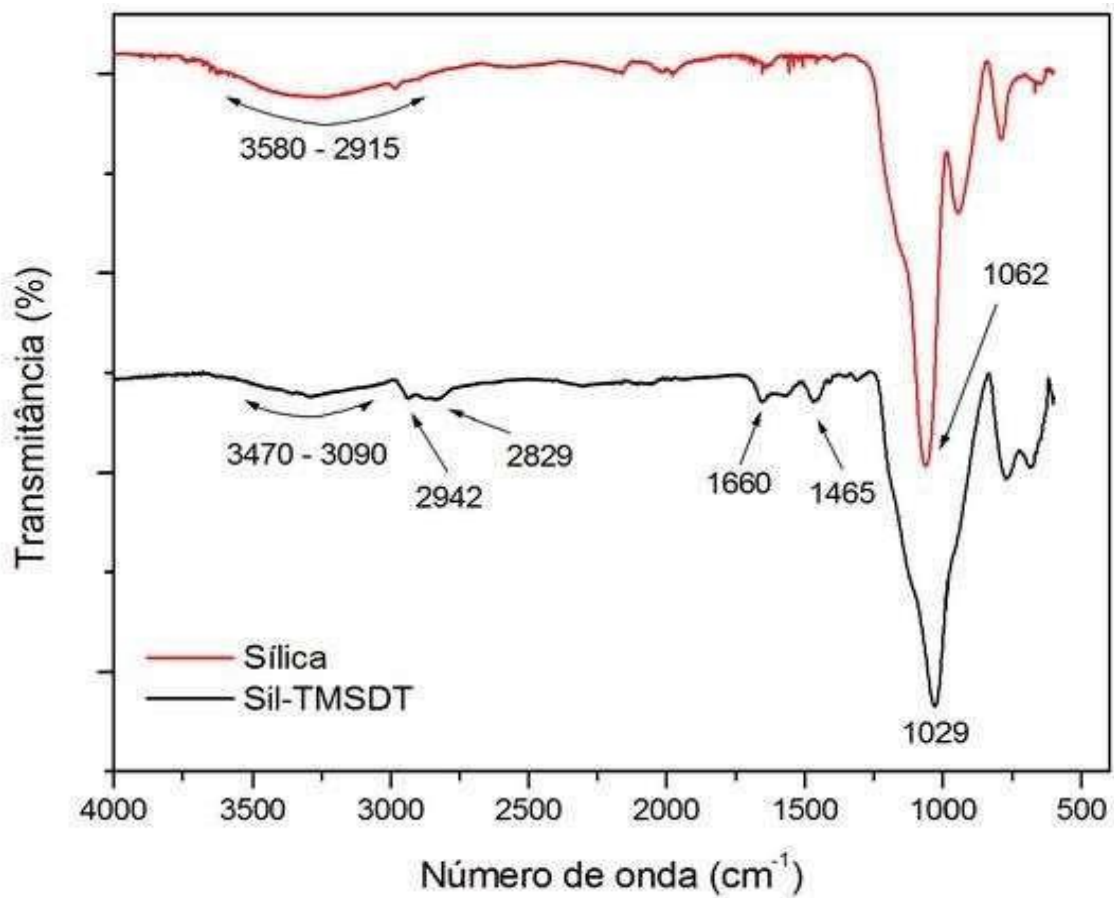
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A análise no espectro no infravermelho é uma técnica importante para a caracterização dos compostos químicos, pois nos fornece evidências de grupos funcionais em regiões específicas.

Contudo, foi possível identificar os grupos funcionais da sílica pura e fazer a comparação com a sílica organofuncionalizada, obtendo indícios da eficiência da síntese na modificação dos grupos silanóis pelo N'-[(trimetoxisilil)propil]etilenotriamina, resultado no SIL-TMSDT, como é apresentado **Figura 11**.

Figura 9- Espectro da região do infravermelho do SIL-TMSDT com a sílica pura

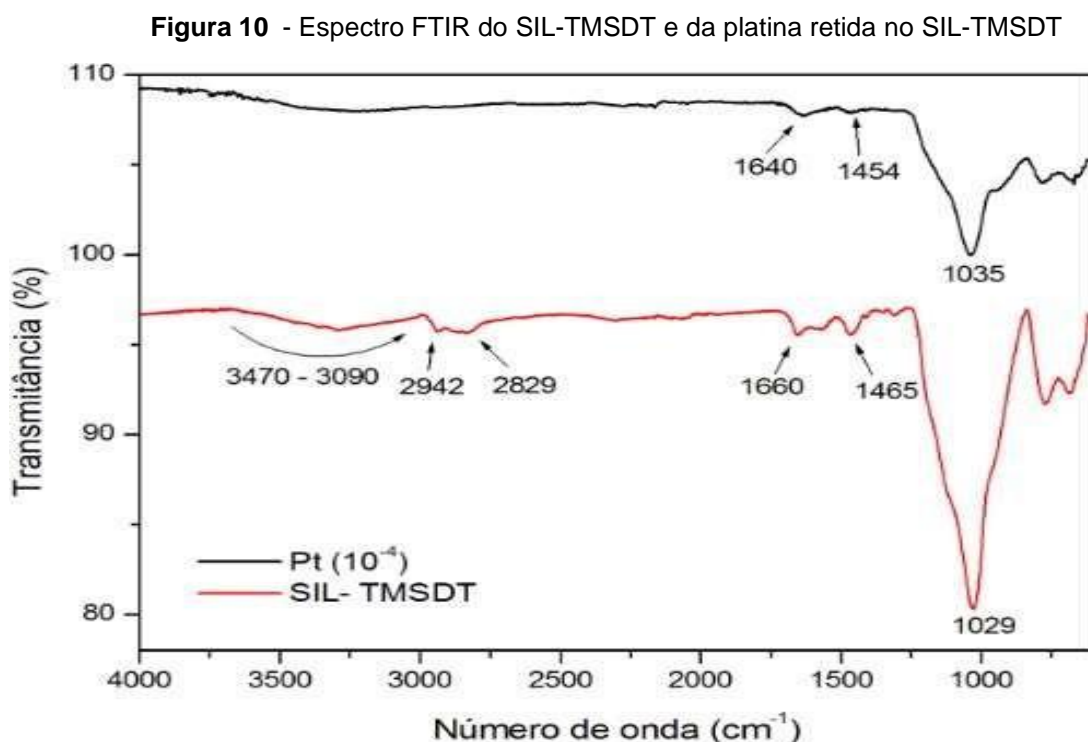


Através do espectro da matriz SIL-TMSDT é possível observar bandas referentes a moléculas de água e grupos silanóis presentes na estrutura da sílica (Si-OH) entre 3470 - 3090 cm^{-1} , e uma banda larga e intensa em 1029 cm^{-1} referente ao grupos siloxano (Si-O-Si) presente na estrutura da sílica produzida.

Os picos em 2904 e 2829 cm^{-1} são referentes aos grupos N-H pertencentes as aminas da organofuncionalização com o grupo propilietilenotriamina. Observa-se a presença de bandas em 1660 cm^{-1} referentes aos estiramentos do grupo N-H, assim como uma banda em 1465 cm^{-1} referente ao grupo C-N de aminas.

5.2 ESTUDOS DA INTERAÇÃO DO SIL-TMSDT COM ÍONS Pt^{4+}

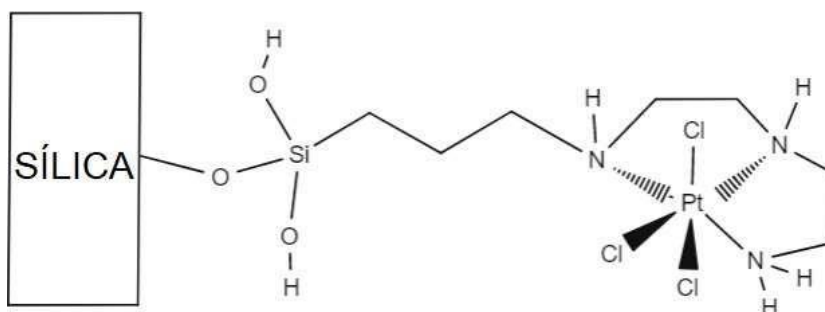
O teste da adsorção do composto SIL-TMSDT com a hexacloroplatinato de potássio na concentração de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foi realizado tendo em vista o objetivo de análise da adsorção da platina na sílica organofuncionalizada. A Figura 12 apresenta os espectros no infravermelho do SIL-TMSDT e o sólido resultante da interação matriz-Pt, o qual foi lavado e seco.



Fonte: O autor, 2021.

Ao compararmos os espectros do SIL-TMSDT com a SIL-TMSDT junto com a platina, observa-se os deslocamentos das bandas referentes ao estiramento C-N e do N-H para menores números de onda, sugerindo a complexação da platina com a sílica funcionalizada por meio do nitrogênio presentes nos grupos amino da estrutura da sílica organofuncionalizada. Na Figura 13 é representada uma estrutura proposta da platina retida no SIL-TMSDT.

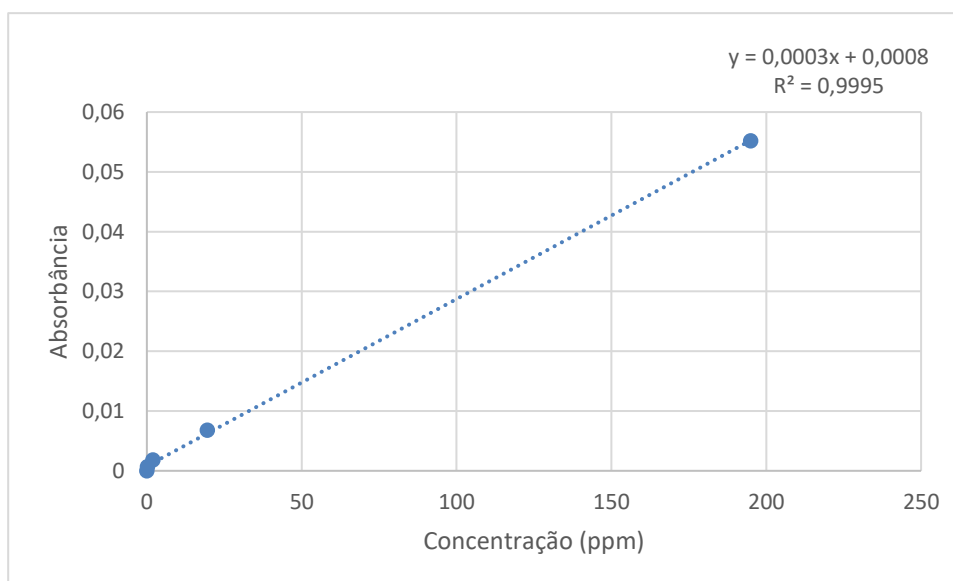
Figura 11 - Estrutura proposta do íon platina Pt^{4+} coordenada à matriz SIL-TMSDT.



Fonte: O autor, 2022.

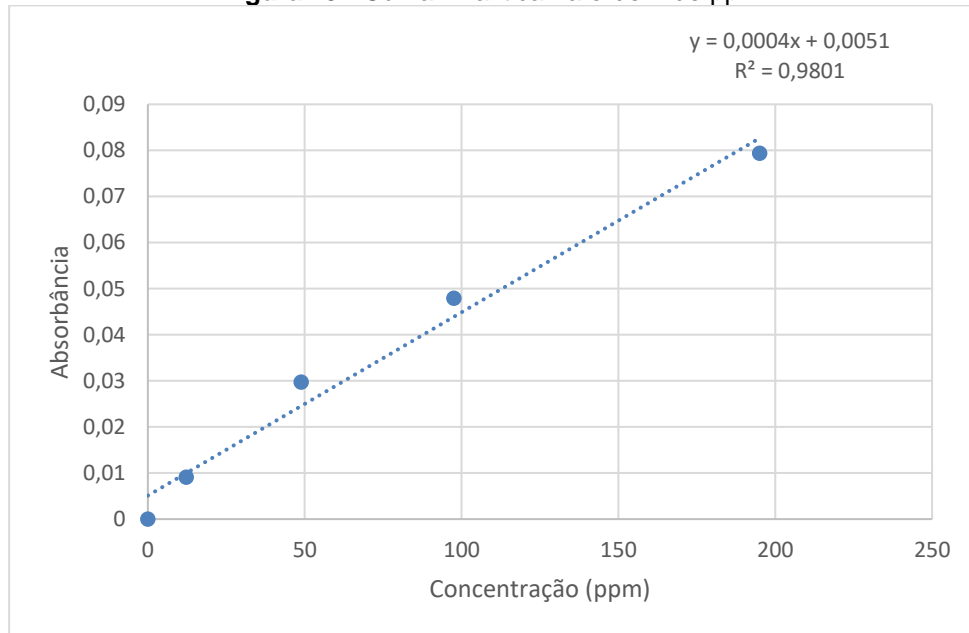
5.3 ESTUDO DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA E CURVA ANALÍTICA

As análises da absorção eletrônica foi realizada com o objeto de determinar com precisão a quantidade de íons platina Pt^{4+} adsorvida no material de sílica organofuncionalizada. Dessa forma, foi desenvolvida curvas analíticas para dois conjuntos com o objetivo de estabelecer uma correlação entre a absorbância e as concentrações dos íons platina Pt^{4+} coordenada ao material de sílica. A curva analítica dos íons de platina nas concentrações de $195 \cdot 10^{-3}$, $1,95 \cdot 10^{-4}$, $19,5 \cdot 10^{-5}$ e $0,195 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} , pode ser vista na Figura 13.

Figura 12 - Curva Analítica de maiores concentrações dos íons Pt^{2+} 

A curva analítica vista na figura 13, apresentou um bom coeficiente de correlação linear $R^2 = 0,9995$. Com isso, pode-se observar que os íons de platina resultou em uma boa resposta analítica ao ser retido na matriz de sílica. Porém, a absorbância foi mais acentuada em soluções de maior concentração, como era de se esperar, como no ponto referente a concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ que demonstra tal comportamento. Porém, nas concentrações menores, observa-se uma similaridade entre as absorbâncias.

Em contrapartida, na realização da curva analítica nas concentrações de ordem ppm, como mostra a Figura 14, é possível distinguir as absorbâncias conforme o aumento das concentrações.

Figura 13 - Curva Analítica na ordem de ppm.

A curva acima ainda mostrou um coeficiente de regressão linear satisfatório $R^2 = 0,9801$. Como tudo, pode-se comprovar as determinações dos íons de Pt⁴⁺ em níveis de concentração mais baixas. O estudo e a sensibilidade analítica foi determinante, pois mostra a eficiência dos íons platina Pt⁴⁺ para a pré-concentração em ordens de grandezas distintos de concentração.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Segundo as análises na região do infravermelho e de absorção eletrônica (UV/Vis), foi evidenciado sucesso na síntese da sílica organofuncionalizada, através do método sol-gel, que possibilitou o seu uso no processo de pré-concentração. Empregado o sistema de extração em fase sólida, foi possível realizar a pré-concentração dos íons platina (Pt^{4+}) de forma quantitativa utilizando a sílica modificada SIL-TMSDT como adsorvente.

As análises no FTIR evidenciaram a adsorção/coordenação da platina com a sílica modificada pelo deslocamento para menores números de onda das bandas do grupos C=N e N-H. Além disso, a curva analítica mostrou boa linearidade, porém, é necessário, futuramente, mais estudos relacionados a pH, reprodutibilidade, vazão, entre outros.

Por fim, a eficiência do SIL-TMSDT foi inicialmente comprovada através dos estudos de FTIR e do fator de pré-concentração, na qual foi obtido resultados satisfatórios. Logo, a sílica organofuncionalizada se apresentou como um bom material para adsorção dos íons platina (Pt^{4+})

REFERÊNCIAS

AIROLDI, Claudio; DE FARIAS, Robson Fernandes, O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais, **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496–503, 2000.

ALFAYA, Antonio A. S.; KUBOTA, Lauro T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n.5, p. 835–841, 2002.

ALVES, V. N. Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de Moringa oleifera como bioadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 98-102, 2010.

BELIAN, M. F. **Éteres coroa com íons lantanídeos: De composto de coordenação a novos materiais de nanoestruturados de sílica**. 2008. 200 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

CHAVES, M. R. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir da casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**. 2008. 199 f. Tese - (Doutorado em Engenharia química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CRUZ, A. M. F. **Utilização da sílica gel organofuncionalizada para adsorção de íons metálicos em solução aquosa**. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2009.

SILVA, P. A.B.; SOUZA, G. C.S.; LEOTÉRIO, D. M. S. SILVA; BELIAN, M. F.; SILVA, W. E.; PAIM, A. P.s.; LAVORANTE, A. F.. Synthesis and characterization of functionalized silica with 3,6-dithia-1,8-octanediol for the preconcentration and determination of lead in milk employing multicommuted flow system coupled to FAAS. **Journal Of Food Composition And Analysis**, [S.L.], v. 40, p. 177-184, jun. 2015.

SILVA, P. A.B. **Pré-concentração e determinação de íons Pb(II) empregando sílica modificada com 3,6-ditia-1,8-octanodiol por MCFIA-FAAS em amostras de leite**. 2012. 88f. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2012.

DEON, Monique Deon. **Sílica mesoporosa organofuncionalizada aplicada na imobilização de ftalocianina tetrassulfonada de Cobre(ii) para desenvolvimento de sensor eletroquímico**. 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2015.

FERREIRA, G. **Aplicação de sílica organicamente modificada em sistema de extração em fase sólida de íons Cu (II), Cd (II) e Pb (II) em meio aquoso.** 2009. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2009.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C.R.; SOUZA, M. C., Silica and its peculiarities, **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1018–1038, 2018.

GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C. 1985. **Journal of Colloid and Interface Science**,107: 70-75

LIMA, G. C. L. **AVALIAÇÃO DAS FASES SÓLIDAS POLI(VINIL-PIRIDINA) E AEROGEL DE GRAFENO NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CLOROFENÓIS E ÍONS CÁDMIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.** 2019. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), Alfenas, 2019.

MALTEZ, H. F.; Eduardo, R. C. **Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em sistemas de pré- concentração empregando extração em fase sólida e microextração com gota única para determinação de metais-traço em amostras aquosas ambientais.** 2007. 115 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2007.

MORTEZA; HABIB; M. R. Magnetic solid-phase extraction based on modified magnetic meso-porous silica nanospheres for pre-concentration of trace amounts of gold/silver samples in the water and plant environment before analyzing by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Porous Materials**. Azarbaijão, 2022.

NASCIMENTO, R. F; LIMA, C. A. L; VIDAL, C. V; MELO, M. Q; RAULINO, G. S. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1ª ed. Ceara. Editora UFC, 2014.

NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27–31, 2002.

PASSOS, C. G. **Síntese, caracterização e propriedades adsorventes desílica organofuncionalizada com o grupo 10-amino-4-azadecil.** 2007. 64 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

FARIA, Elaine A.; PADILHA, Pedro M.. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, [S.L.], v. 28, n. 3, p. 544-547, jun. 2005

SILVA, M. F . **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Sílica como Nanocarreador do Composto RM78 e Investigação de sua Atividade Anticolinesterásica.** 2018. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências dos Materiais, Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2018.

PAVAN, F. A; FRAKEN, L; MOREIRA, C. A; COSTA, T. M.H; BENVENUTTI, E. V.; GUSHIKEM, Y. Synthesis of a Thermally Stable Silica/p-Anisidine Sol–Gel Powdered Material. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 241, n. 2, p. 413-416, set. 2001.