

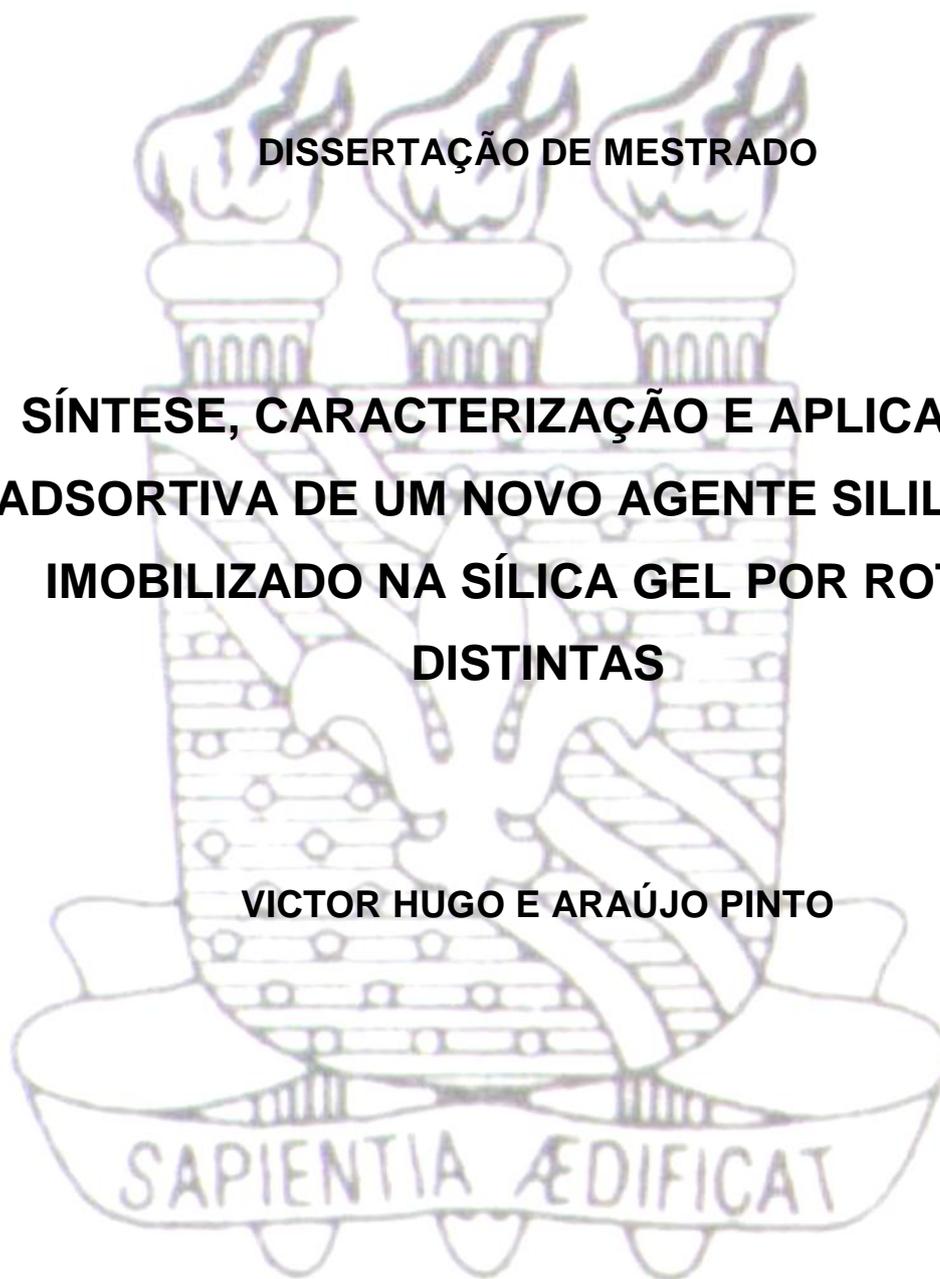


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
ADSORTIVA DE UM NOVO AGENTE SILILANTE
IMOBILIZADO NA SÍLICA GEL POR ROTAS
DISTINTAS**

VICTOR HUGO E ARAÚJO PINTO



João Pessoa – PB – Brasil

Novembro/2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
ADSORTIVA DE UM NOVO AGENTE SILILANTE
IMOBILIZADO NA SÍLICA GEL POR ROTAS
DISTINTAS**

VICTOR HUGO E ARAÚJO PINTO*

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Química Inorgânica pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca
2^a Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki
* Bolsista CAPES

João Pessoa – PB – Brasil

Novembro/2009

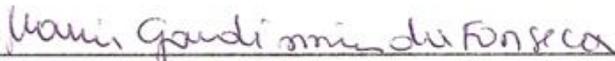
P659s Pinto, Victor Hugo e Araújo.
Síntese, caracterização e aplicação adsorptiva de um novo agente sililante
imobilizado na sílica gel por rotas distintas /Victor Hugo e Araújo Pinto. - - João
Pessoa: [s.n], 2009.
131f. : il.
Orientadora(s): Maria Gardênnia da Fonseca e Luiza Nobuko Hirota Arakaki.
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN.
1.Química Inorgânica. 2.Agente sililante. 3.Sílica gel. 4. Calorimetria. 5. Adsorção.

UFPB/BC

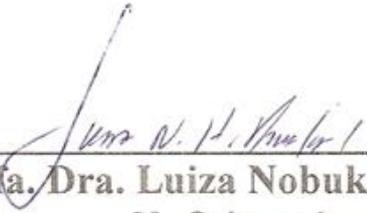
CDU:546(043)

Síntese, Caracterização e Aplicação Adsorptiva de um Novo Agente Sililante Imobilizado na Sílica Gel por Rotas Distintas.

Aprovada pela banca examinadora:



Profa. Dra. Maria Gardênia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Profa. Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki
2º. Orientadora



Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima
Examinador



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador

Ao Grande Arquiteto do Universo (Deus)
Aos meus pais; Adilson e Graça
A minha família; irmãs, avós, tios, tias e primos
A minha companheira Aletta Sarinho
Aos meus amigos

SIMPLESMENTE DEDICO

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus pela saúde e inteligência.
- Em especial aos meus pais, Adilson e Graças, por todo amor, sacrifício, conselhos, apoio moral e pela eterna confiança.
- A minha companheira de longas e futuras datas Aletta Sarinho, pelo apoio incondicional, compreensão, amizade, conselhos, e principalmente pelo amor.
- A Prof^a. Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki pelos ensinamentos desde a iniciação científica, por sua confiança, amizade, paciência, incentivo, sugestões e críticas.
- A Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca pela orientação, paciência, confiança, amizade e crítica.
- A Prof^a. Dr^a. Maria Cristina de Assis pela gentil revisão de português.
- Aos professores que fazem parte do LCCQS, José Geraldo de Paiva Espínola, Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio, Júlio Santos Rebouças, Severino Francisco de Oliveira pela colaboração, esclarecimentos, sugestões e amizade.
- Aos professores que fizeram parte da pré-banca e/ou banca, Ary da Silva Maia Ilauro de Souza Lima e José Rodrigues de Carvalho Filho, pelas suas correções e sugestões.
- Aos professores do PPGQ da UFPB, não apenas pela construção dos conhecimentos, mas também por estimular a pesquisa.

- Ao professor Dr. Claudio Airoidi, pela parceria e disponibilização do LATEMAT e IQ-UNICAMP para realizações das análises.
- A grande família LCCQS, que cresce a cada ano; Aline, Ana Paula, André, Ane, Camila, Darcylene, Dariston, Deise, Edson, Érica, Evandro, Evelyne, Fábio, Fernanda, Francisco, Franklin, Handerson, Hariane, Hundemberg, Iran, Israel, Jackeline, Josiane, Manuel, Márcia, Michelle, Mirela, Oberto, Saloana, Ulysses e Vera.
- Em especial, a turma do café e do sebosão, que são amigos de longas datas; André (o poderoso chefão), Berg (montanha dos cachorros), Dariston (fidalgo), Evandro (partícula na caixa), Handerson (princípio da incerteza), Israel (Snipper), pelos momentos ricos em conhecimento e também de pura descontração.
- Não poderia esquecer os amigos de graduação, que por tanto anos convivemos juntos e construímos assim um belo laço de amizade; Cláudio Júnior, Fábio, Felipe, Maryelzy, Valdir (cajazeiras) e Vagner.
- A um lendário professor de matemática do primeiro grau, Coutinho, por suas palavras que jamais saíram da minha cabeça, “você é capaz de chegar longe”, e hoje aqui estou.
- Ao CNPq pelo suporte financeiro outorgado.
- A todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para realização desse trabalho, obrigado.

ÁTOMO

Por átomos, tudo é montado:
A matéria e a energia.
O que se faz e o que se cria,
É, em átomos, estruturado.

Foi por Demócrito estudado,
E ele há três mil anos, dizia:
Tudo o que no mundo existia,
Era por átomos, formado.

Nas pesquisas de Rutherford,
Dalton, Thomson e Niels Bohr,
O átomo, tudo governa.

Se do 'pó, voltamos, ao pó'
E sendo a energia, uma só;
O fato é que a vida é eterna.

Guilherme Travassos Sarinho
Antes que o vento passe. João pessoa: Fotograf, 2009.

RESUMO

Título: síntese, caracterização e aplicação adsortiva de um novo agente sililante immobilizado na sílica gel por rotas distintas.

Autor: Victor Hugo e Araújo Pinto

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênia da Fonseca

2^a Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki

Palavras-chave: agente sililante, sílica gel, adsorção, calorimetria.

A reação entre *3-aminopropiltrióxissilano* (AMPTS) com *ácido tioglicólico* (TGA) resultou em um novo agente sililante, AMPTGA. O AMPTGA apresenta centros básicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre que possuem habilidade em adsorver cátions metálicos em solução. A imobilização do AMPTGA na superfície da sílica gel foi realizada pelo método heterogêneo convencional, utilizando-se tolueno como solvente, sob refluxo e agitação, em atmosfera inerte a 100°C. O outro método foi adotado em acordo com os princípios da Química Verde, utilizando-se água como solvente e temperatura ambiente, sob agitação. Os novos sólidos foram caracterizados por análise elementar (CHNS), espectroscopia na região do infravermelho, RMN de ¹³C e ²⁹Si, análise termogravimétrica, área superficial e MEV (apenas para o AMPTGA). De acordo com as caracterizações, a reação, utilizando o método que segue os princípios da Química Verde, não obteve a imobilização desejada. Por outro lado, no método convencional heterogêneo a reação foi efetiva, cujo composto obtido foi denominado Sil-NTGA. A análise elementar indicou as possíveis estruturas formadas, em concordância com as razões molares C/N 3:1 para Sil-AMPTGA, 4:1 para Sil-NH₂ e 5:1 para Sil-NTGA. A área superficial foi de 429, 384, 193 e 0,43 m²g⁻¹ para os sólidos Sil-NH₂, Sil-NTGA, Sil-AMPTGA e AMPTGA, respectivamente, que foram inferiores ao da sílica gel pura, 484 m²g⁻¹. Os espectros na região do infravermelho de todos os sólidos registraram bandas em 3400, 2930, 1100 cm⁻¹ características de estiramento OH, CH e -Si-O-Si-, respectivamente. Para Sil-NTGA observou-se ainda uma banda em 2520 cm⁻¹ relativa ao estiramento do grupo SH. Os sinais dos espectros de RMN de ¹³C e ²⁹Si corroboram com os demais resultados. As matrizes, AMPTGA, Sil-AMPTGA e Sil-NTGA foram aplicadas em ensaios adsortivos de cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto, em solução aquosa. As quantidades máximas adsorvidas por grama, n_f, na superfície Sil-AMPTGA foram de 2,26, 1,50 e 0,89 mmol g⁻¹ para Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, respectivamente. Para AMPTGA, os valores foram de 1,66, 1,34 e 1,33 mmol g⁻¹ para Ni²⁺, Co²⁺ e Cu²⁺, respectivamente, enquanto que para Sil-NTGA, as adsorções foram de 1,84; 1,18 e 1,02 mmol g⁻¹ para Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, nesta ordem. As isotermas da Sil-NTGA influenciadas pela força iônica e variação do pH mostraram que o grau de cobertura dos cátions cresce com o aumento do pH e decresce com o aumento da força iônica para todos os valores de pH estudados. Os parâmetros termodinâmicos calculados para a superfície AMPTGA foram favoráveis aos processos adsortivos.

ABSTRACT

Title: Synthesis, characterization and application adsorptive of a new sililante agent immobilized on silica gel by different routes.

Author: Victor Hugo e Araújo Pinto

Adviser: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca

Adviser: Prof^a. Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki

Keywords: silylant agent, silica gel, adsorption, calorimetry.

The reaction between 3-aminopropyltriethoxysilane (AMPTS) with thioglycolic acid (TGA) resulted in a new sililante agent, AMPTGA. This matrix has nitrogen, oxygen and sulfur as basic centers, that have ability to adsorb metallic cations in solution. Immobilization of AMPTGA onto silica gel surface was developed by using conventional heterogeneous method, using toluene as solvent under reflux and stirred in an inert atmosphere at 100 °C. Another method was adopted in accordance with the principles of green chemistry, which water was used as solvent and at room temperature. The new solids were characterized by elemental analysis of CHNS, infrared spectroscopy, NMR ¹³C and ²⁹Si, thermogravimetric analysis, surface area, and SEM (only AMPTGA). The reaction route using water, as solvent did not reach the desired immobilization. Moreover, the conventional approach to heterogeneous reaction was effective, the compound was called Sil-NTGA. The elemental analysis indicated the possible structures formed in agreement with the molar ratio C / N 3:1 for Sil-AMPTGA, 4:1 for Sil-NH₂ and 5:1 for Sil-NTGA. The surface area were 429, 384, 193 and 0.43 m²g⁻¹ for solids Sil-NH₂, Sil-NTGA, Sil-AMPTGA and AMPTGA, respectively, which were lower than that of silica gel precursor 484 m²g⁻¹. In all solid reported, the infrared spectra regions showed bands at 3400, 2930, 1100 cm⁻¹ features to -OH, -CH and -Si-O-Si- stretch vibrations, respectively. For Sil-NTGA we also observed a band at 2520 cm⁻¹ related to the group-SH stretch vibration. The NMR spectra signals of ¹³C and ²⁹Si corroborate with the other results. Matrices, AMPTGA, Sil-AMPTGA and Sil-NTGA were applied to adsorption of divalent copper, nickel and cobalt in aqueous solution. The process of metal extraction was followed by the batch method and the maximum extraction (n_f) found for each surface was: on the surface Sil-AMPTGA were 2.26, 1.50 and 0.89 mmol g⁻¹ for Cu²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺, respectively. On matrix AMPTGA, were 1.66, 1.34 and 1.33 mmol g⁻¹ for Ni²⁺, Co²⁺ and Cu²⁺, respectively. While for Sil-NTGA, n_f data were 1.84 mmol g⁻¹, 1.18 mmol g⁻¹ and 1.02 mmol g⁻¹ for Cu²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺, respectively. The isotherms of Sil-NTGA influenced by the ionic strength of the medium and pH variation showed that the coverage of cations increases with increasing pH and decreases with increasing ionic strength for all pH values.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação de um monômero da sílica gel	04
Figura 3.2 – Estrutura reticular do quartzo vista em perspectiva (a), vista de cima (b), vista de frente (c) e vista do lado direito (d)	05
Figura 3.3 – Classificação polimórfica da sílica	06
Figura 3.4 – Representação molecular da sílica gel amorfa em 2 D	06
Figura 3.5 – Síntese da sílica gel amorfa em 3D	10
Figura 3.6 – Processo de produção de sílica gel pirogênica	13
Figura 3.7 – Esquema de síntese da sílica mesoporosa	15
Figura 3.8 – Representação da superfície da sílica gel destacando os grupos silanóis geminais (a), silanóis vicinais (b), silanóis isolados (c) e siloxanos (d) .	17
Figura 3.9 – Esboço dos grupos silanóis internos	17
Figura 3.10 – Ligação entre os grupos silanóis e moléculas de água	18
Figura 3.11 – Esquema representativo de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica, nas diferentes formas: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentada	22
Figura 3.12 – Rota de imobilização de um agente sililante sobre a superfície da sílica, pela rota heterogênea, rota A, e rota homogênea, rota B	23

Figure 3.13 – Reação de transporte de substrato em sílica modificada	32
Figura 3.14 – Mn(TPP)Cl coordenada com sílica funcionalizada via ligante da posição <i>meso</i> (FRANSSEN, 2009) ou b) via ligação pela posição β -pirrólica do macrociclo (CAVALEIRO, 2006)	34
Figura 3.15 – Figura 3.15 – [Sb(TPP)Cl] ⁺ imobilizada em sílica não-funcionalizada via coordenação direta do metal à superfície do suporte (INOUE, 2005), e b) Mn(Br ₃ TPP)Cl imobilizada em sílica funcionalizada via coordenação do metal ao grupo imidazol covalentemente ligado ao suporte (KARGAR, 2008).....	34
Figura 4.1 – Reação do ácido tioglicólico com o agente sililante AMPTS	36
Figura 4.2 – Representação da imobilização do AMPTS na superfície da sílica .	37
Figura 4.3 – Esquema de síntese entre a Sil-NH ₂ com o ácido tioglicólico	37
Figura 4.4 – Gráfico da potência (P) em função do tempo (t), que registra os efeitos térmicos de interação da solução aquosa de nitrato de cobre com a superfície AMPTGA.....	42
Figura 5.1 – Espectro de infravermelho do ácido tioglicólico livre (a), da molécula AMPTGA (b) e AMPTS livre (c).....	46
Figura 5.2 – Proposta estrutural do AMPTGA	47
Figura 5.3 – Espectro ¹³ C de RMN-CPMAS do composto AMPTGA.....	49
Figura 5.4 – Espectro ²⁹ Si de RMN-CPMAS do composto AMPTGA.....	50

Figura 5.5 – Gráfico termogravimétrico do sólido AMPTGA (a) e sua derivada (b)	51
Figura 5.6 – Microscopias eletrônicas de varredura referente ao AMPTGA, com ampliações de 500 (a), 2000 (b), 10.000 (c) e 30.000 vezes (d)	53
Figura 5.7 – Microscopias eletrônicas de varredura referentes ao AMPTGA complexado com cobre, ampliado 500 (a), 2000 (b), 10.000 (c) e 30.000 vezes (d).....	55
Figura 5.8 – Espectro de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura (a) e da Sil-AMPTGA (b)	58
Figura 5.9 – Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-AMPTGA.....	60
Figura 5.10 – Espectro de RMN ^{29}Si da Sílica gel ativada	61
Figura 5.11 – Espectro de ^{29}Si da sílica gel modificada (Sil-AMPTGA).....	62
Figura 5.12 – Principais espécies químicas de alcoxissilanos imobilizados na sílica: a) monodentado, b) bidentado e c) tridentado.....	62
Figura 5.13 – Curvas termogravimétricas da sílica gel pura (a), da Sil-AMPTGA (b) e sua derivada (c)	63
Figura 5.14 – Espectros de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura (a) e das superfícies Sil-NH ₂ (b) e Sil-NTGA (c).....	66
Figura 5.15 – Espectro RMN-CPMAS de ^{13}C das sílicas modificadas Sil-NH ₂ (a), e Sil-NTGA (b).....	68
Figura 5.16 – Espectro de RMN-CPMAS de ^{29}Si da Sil-NH ₂	69

Figura 5.17 – Curvas termogravimétricas da sílica gel ativada (a) e das superfícies Sil-NH ₂ (b) e Sil-NTGA (c)	71
Figura 5.18 – Isotermas de adsorção dos cátions cobre, cobalto e níquel na superfície AMPTGA em solução aquosa a 298 ± 1K.....	73
Figura 5.19 - Linearização das isotermas de adsorção de cátions de cobre, cobalto e níquel na superfície AMPTGA em solução aquosa a 298 ± 1K	73
Figura 5.20 – Isotermas de adsorção dos cátions de cobre, níquel e cobalto na superfície Sil-AMPTGA em solução aquosa a 298 ± 1K	75
Figura 5.21 – Linearização das isotermas de adsorção de cátions de cobalto e níquel na superfície Sil-AMPTGA em solução aquosa a 298 ± 1K.....	75
Figura 5.22 – Isotermas de adsorção dos cátions de cobre, níquel e cobalto na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a 298 ± 1K.....	76
Figura 5.23 – Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions de cobre, níquel e cobalto na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a 298 ± 1K.....	77
Figura 5.24 – Isotermas de adsorção de cobalto no sólido Sil-NTGA com força iônica igual a 0,05 (-●-); 0,1(-■-) e 0,5 mol L ⁻¹ (-▲-), em diferentes pH a 298 ± 1K.....	79
Figura 5.25 – Isotermas de adsorção de cobre no sólido Sil-NTGA com força iônica igual a 0,05 (-●-); 0,1(-■-) e 0,5 mol L ⁻¹ (-▲-), em diferentes pH a 298 ± 1K.....	80

Figura 5.26 – Isotermas de adsorção de níquel no sólido Sil-NTGA com força iônica igual a 0,05 (-●-); 0,1(-■-) e 0,5 mol L⁻¹ (-▲-), em diferentes pH e 298 ± 1K..... 80

Figura 5.27 – Isotermas de adsorção de cátions de cobre, cobalto e níquel na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a 298 ± 1K, com pH = 4,0 e força iônica constante, I = 0,05 mol L⁻¹.....82

Figura 5.28 – Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions de cobre, cobalto e níquel na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a 298 ± 1K, com pH = 4,0 e força iônica constante, I = 0,05 mol L⁻¹.....83

Figura 5.29 – Isotermas de adsorção de cátions de cobre, cobalto e níquel na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a 298 ± 1K, com pH = 7,0 e força iônica constante, I = 0,05 mol L⁻¹.....83

Figura 5.30 – Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions de cobre, cobalto e níquel na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a 298 ± 1K, com pH = 7,0 e força iônica constante, I = 0,05 mol L⁻¹.....84

Figura 5.31 – Gráficos da titulação calorimétrica de nitrato de cobre na superfície AMPTGA em solução aquosa a 298,15 ± 0,02 K. Os dados experimentais representam o somatório dos efeitos térmicos da titulação $\sum Q_t$ (-▲-), diluição $\sum Q_d$ (-●-) e o efeito térmico resultante $\sum Q_r$ (-■-)..... 86

Figura 5.32 – Gráficos da titulação calorimétrica de nitrato de níquel na superfície AMPTGA em solução aquosa a 298,15 ± 0,02 K. Os dados experimentais representam o somatório dos efeitos térmicos da titulação $\sum Q_t$ (-▲-), diluição $\sum Q_d$ (-●-) e o efeito térmico resultante $\sum Q_r$ (-■-)..... 86

Figura 5.33 – Gráficos da titulação calorimétrica de nitrato de cobalto na superfície AMPTGA em solução aquosa a $298,15 \pm 0,02$ K. Os dados experimentais representam o somatório dos efeitos térmicos da titulação $\sum Q_t$ (-▲-), diluição $\sum Q_d$ (-●-) e o efeito térmico resultante $\sum Q_r$ (-■-)..... 87

Figura 5.34 – Isotermas da titulação calorimétrica de cátions de cobre, cobalto e níquel em solução aquosa na superfície AMPTGA a $298,15 \pm 0,02$ K..... 88

Figura 5.35 – Linearização das isotermas calorimétricas dos cátions de cobre, cobalto e níquel em solução aquosa na superfície AMPTGA a $298,15 \pm 0,02$ K..... 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Classificação das sílicas	07
Tabela 3.2 – Quantidade dos grupos silanóis por nm ² com a temperatura.....	19
Tabela 5.1 – Percentuais de C, H, N e S teóricos para o TGA e AMPTS, e experimental para o agente sililante sintetizado, AMPTGA.....	45
Tabela 5.2 – Resumo das principais bandas de absorção na região do infravermelho das moléculas de AMPTS, AMPTGA e TGA	48
Tabela 5.3 – Resumo dos percentuais de perda de massa (Δm) da superfície AMPTGA nos intervalos de temperatura (ΔT)	51
Tabela 5.4 – Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) e relação molar C/N da superfície Sil-AMPTGA	56
Tabela 5.5 – Resumo das principais bandas de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura e do sólido Sil-AMPTGA	58
Tabela 5.6 – Resumo dos percentuais de perda de massa (Δm) das superfícies Sil-AMPTGA e sílica gel pura nos intervalos de temperatura (ΔT).....	64
Tabela 5.7 – Resultados da análise elementar de carbono (C), nitrogênio (N), enxofre (S) e hidrogênio (H) e, razão molar C/N das superfícies Sil-NH ₂ e Sil-NTGA.....	65
Tabela 5.8 – Principais bandas de absorção observadas nos espectros da sílica gel pura e das sílicas modificadas; Sil-NH ₂ e Sil-NTGA.....	67

Tabela 5.9 – Resumo dos percentuais de perda de massa (Δm) da sílica gel pura e das sílicas modificadas; Sil-NH ₂ e Sil-NTGA, nos intervalos de temperatura (ΔT)	71
Tabela 5.10 – Resultados dos ensaios adsorptivos das superfícies AMPTGA, Sil-AMPTGA e Sil-NTGA, com as soluções aquosas dos cátions de cobre, níquel e cobalto.....	78
Tabela 5.11 – Resultados dos ensaios adsorptivos da superfície Sil-NTGA, com as soluções aquosas dos cátions de cobre, níquel e cobalto em diferentes condições de pH e força iônica (I)	85
Tabela 5.12 – Dados termodinâmicos obtidos pela titulação calorimétrica de nitratos divalentes de cobre, níquel e cobalto com o sólido AMPTGA a $298,15 \pm 0,20$ K em solução aquosa.....	90

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

TGA	Ácido Tioglicólico
AMPTS	3-aminopropiltrimetoxissilano
AMPTGA	AMPTS com TGA
Sil	Sílica Gel
Sil-AMPTGA	Sil com AMPTGA
Sil-NH ₂	Sil com AMPTS
Sil-NTGA	Sil-NH ₂ com TGA
(-Si-O-Si-)	Grupos siloxanos
(-Si-OH)	Grupos silanóis
C _s	Concentração dos cátions em equilíbrio
n _s	Quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama da matriz
n _i	Quantidade de cátions inicial
n _f	Quantidade de cátions fixos na matriz por grama
m	Massa da matriz
L	Ligante
<i>b</i>	Constante relacionada com a intensidade de adsorção
b	Coefficiente linear
MM	Massa molecular do solvente
K	Kelvin
K	Constante de equilíbrio
R	Constante dos Gases
t	Tempo
T	Temperatura
P	Potência
ρ	Densidade do solvente
ln	Logaritmo neperiano

h	Hora
min	Minutos
s	Segundos
ms	Milissegundos
μ s	Microsssegundos
ν	Deformação axial no plano
δ	Deformação angular no plano
ass	Deformação assimétrica
s	Deformação simétrica
mmol	Milimol
Q_r	Efeito térmico de adsorção
Q_t	Efeito térmico de titulação
Q_d	Efeito térmico de diluição
Q_h	Efeito térmico de hidratação
ΔH	Variação de Entalpia
$\Delta_r H$	Variação da entalpia integral de adsorção ($J g^{-1}$)
ΔH_{mon}	Variação da entalpia para formação de uma monocamada de adsorbato ($J g^{-1}$)
ΔS	Variação da entropia
ΔG	Variação de Energia Livre de Gibbs
CHNS	Análise elementar de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre
SBET	Área superficial determinada pelo método de BET
TG	Análise Termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
^{13}C -RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
^{29}Si -RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Silício-29
CP	Polarização cruzada
MAS	Rotação do ângulo mágico
rpm	Rotações por Minuto

pH	Potencial Hidrogeniônico
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
CLAE ou HPLC	Cromatografia Líquida de alta eficiência
TG	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1.0 – INTRODUÇÃO	01
2.0 – OBJETIVOS	03
2.1 – Objetivos gerais.....	03
2.2 – Objetivos específicos.....	03
3.0 – REVISÃO DA LITERATURA	04
3.1 – Sílica	04
3.2 – Sílica sintética.....	08
3.2.1 – Processo em fase líquida	08
3.2.2 – Preparação da sílica por um silicato de sódio	09
3.2.3 – Preparação da sílica pelo método sol-gel.....	11
3.2.4 – Processo em fase de vapor.....	12
3.2.5 – Sílicas precipitadas.....	14
3.2.6 – Sílica mesoporosa	15
3.3 – Superfície da sílica gel.....	16
3.4 – Modificações químicas na superfície da sílica	20
3.5 – Adsorção.....	23
3.6 – Aplicações dos híbridos	26
3.6.1- Sílicas modificadas como adsorventes para cátions metálicos em solução	26
3.6.2 - Calorimetria aplicada à adsorção.....	29
3.6.3 - Cromatografia	30
3.6.4 – Catalise heterogênea	31
3.6.5 – Bioinorgânica.....	33
4.0 – METODOLOGIA	35
4.1 – Reagentes e Solventes.....	35
4.2 – Preparo e padronização das soluções.....	35
4.3 – Síntese do novo agente sililante	36
4.4 – Imobilização do agente sililante na sílica gel	36

4.4.1 – Por método em acordo com a Química verde	36
4.4.2 – Por método da literatura (rota heterogênea).....	36
4.5 – Caracterizações dos sólidos	38
4.5.1 – Análise elementar.....	38
4.5.2 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho..	38
4.5.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C e ²⁹ Si	38
4.5.4 – Análise Termogravimétrica (TG)	38
4.5.5 – Determinação da área superficial	39
4.5.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.6 – Ensaio de adsorção	49
4.7 - Titulação Calorimétrica	41
5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 – Caracterização do novo agente sililante AMPTGA	45
5.1.1 – Análise elementar.....	45
5.1.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho....	46
5.1.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C e ²⁹ Si	48
5.1.4 – Análise Termogravimétrica (TG)	50
5.1.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
5.2 – Imobilização e caracterização do AMPTGA na sílica ativada	56
5.2.1 – Análise elementar.....	56
5.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho....	57
5.2.3 – Área Superficial	59
5.2.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C e ²⁹ Si	59
5.2.5 – Análise Termogravimétrica (TG)	62
5.4 – Caracterização da superfície Sil-NH ₂ e Sil-NTGA.....	64
5.4.1 – Análise Elementar	64
5.4.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho....	65

5.4.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si	67
5.4.4 – Área Superficial	69
5.4.5 – Análise Termogravimétrica (TG)	69
5.5 – Ensaio adsorptivos com as superfícies AMPTGA, Sil-AMPTGA e Sil-NTGA.....	72
5.5.1 – Ensaio adsorptivos influenciados pelo pH e força iônica com Sil-NTGA.....	78
5.6 – Estudos calorimétricos com a superfície AMPTGA	85
6.0 – CONCLUSÕES	91
7.0 – SUGESTÕES	94
8.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1.0 - INTRODUÇÃO

As propriedades das superfícies de alguns sólidos têm sido objeto de muitas pesquisas devido ao seu amplo conjunto de aplicações. Dentre estes sólidos pode-se citar a alumina, zeólitas, carvão ativado, compostos derivados de fosfatos, quitosana natural, filossilicatos, como a crisotila e a vermiculita, sílica gel, dentre outros. Uma das vertentes das pesquisas desenvolvidas no LCCQS (Laboratório de Composto de Coordenação e Química de Superfície) visa à modificação físico-química de superfície pouco reativa desses sólidos, viabilizando-os nas diversas aplicações tecnológicas, tais como: remoção de íons metálicos de solução e contaminantes dos efluentes, transporte de enzimas, trocadores de íons, uso catalítico e na cromatografia. Nesta direção, o presente trabalho trata da modificação química da sílica gel e sua aplicação em processos de descontaminação de águas como catalisadores de cátions metálicos. Este aspecto tem ganhado ênfase na pesquisa científica porque há poucas décadas os fatores ambientais estão sendo levados em conta, tanto por pesquisadores acadêmicos como pelas indústrias, devido às legislações que estão cada vez mais rigorosas. Os processos químicos que adotam reagentes, solventes, condições reacionais, rotas sintéticas, que sejam menos poluentes para o meio ambiente, estão sendo priorizados, cuja filosofia é conhecida como Química Verde (LACERDA, 2005; SANSEVERINO, 2000). A implementação de tecnologias limpas é, portanto, mais um grande desafio para a indústria química mundial, apesar de, tanto a pesquisa acadêmica como os processos industriais produzirem quantidades significantes de rejeitos tóxicos e poluentes. Concomitantemente, há a responsabilidade dos químicos em contribuir continuamente para a qualidade do meio ambiente, participando no planejamento, desenvolvimento e modificação de processos e/ou materiais que minimize os níveis de poluição. Nesta perspectiva, a sílica gel organofuncionalizada origina uma classe de materiais denominados de híbridos orgânicos-inorgânicos, cujas propriedades adsorventes em poluentes de diversas natureza encontram várias aplicações relevantes. Esses materiais híbridos têm ganhado destaque por associarem as propriedades específicas do suporte. Entre eles está incluindo a sílica gel, com a reatividade do(s) centro(s) básico(s) presente(s) na molécula orgânica imobilizada. Assim a agregação desse conjunto de propriedades é importante para uma ação

específica do material, como a monitoração e a remoção dos metais pesados de um meio. Neste caso, a presença desses metais pesados, em altas concentrações, causa riscos severos para saúde humana, principalmente por serem encontrados na água e nos alimentos.

O processo de síntese do híbrido ocorre por modificação química da superfície da sílica gel realizada com uma enorme variedade de silanos organofuncionalizantes, também conhecidos como agentes sililantes. É importante que o agente sililante forme uma ligação efetiva com a sílica gel e, no final das possíveis sínteses, subseqüentes, o sólido tenha uma estrutura inalterada. Na maioria das vezes, a fixação de agente sililante envolve métodos que combinam mais de uma forma de ligação, que podem ser: ligação covalente, policondensação, adsorção e revestimento do suporte (FARIAS, 2009).

Nesta perspectiva, este trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização de híbridos orgânico-inorgânico de sílica gel, sua aplicação como adsorvente de cátions metálicos divalentes de cobre, níquel e cobalto e determinação de parâmetros termodinâmicos resultante da interação centro básico/cátions metálicos através de titulação calorimétrica para o novo agente sililante, AMPTGA, proveniente da reação entre AMPTS e TGA. A modificação da sílica gel foi realizada com a molécula de ácido tioglicólico (TGA), usando-se como agente sililante precursor, 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS). A reação foi realizada por dois métodos, o método heterogêneo convencional, encontrado na literatura (SOUSA, 2007; ARAKAKI, 2009a, 2009b, 2009c), e o outro método segue a filosofia da Química Verde, cuja síntese emprega o novo agente sililante AMPTGA.

2.0 – OBJETIVOS

2.1 - Objetivos gerais

- Este trabalho tem como objetivo geral a síntese, caracterização e aplicação de híbridos inorgânico-orgânicos derivados da sílica gel, 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS) e ácido tioglicólico (TGA). As sínteses envolvem a funcionalização da superfície da sílica gel, previamente modificada com AMPTS, por moléculas de TGA, e a reação entre o AMPTS e TGA em meio homogêneo. Os híbridos sintetizados foram aplicados na adsorção de cátions metálicos divalentes de cobre níquel e cobalto, com influência e sem influência da variação do pH e força iônica do meio e, também na titulação calorimetria.

2.2 - Objetivos específicos

- Sintetizar um novo agente sililante pelos precursores (AMPTS) e (TGA).
- Modificar a superfície da sílica gel pela imobilização do agente sililante supracitado pelo método encontrado na literatura seguindo a rota heterogênea (SOUSA, 2007; ARAKAKI, 2009a, 2009b, 2009c) e por outro método que segue a Química Verde.
- Caracterizar o novo agente sililante e as sílicas modificadas.
- Estudar a adsorção destes híbridos quelantes com cátions metálicos de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} em solução aquosa, variando e sem variar o pH e a força iônica. Sequencialmente, ajustar as isotermas de adsorção experimentais à equação modificada de Langmuir.
- Determinar parâmetros termodinâmicos através de titulação calorimétrica para o novo agente sililante AMPTGA.

3.0 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1 – Sílica

A sílica é composta pelos elementos químicos; Silício (Si) e Oxigênio (O). O silício, depois do oxigênio, é o elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo 74% em silicatos (SHRIVER, 2008), enquanto que o oxigênio representa aproximadamente 23% da composição da atmosfera terrestre e na crosta terrestre ocorre, principalmente, na forma de silicatos e carbonatos (GREENWOOD, 1984; BRITTO, 2005; PRADO, 2005). O silício é em algumas situações é semelhante ao carbono, formando estruturas coordenadas tetraedricamente, inclusive sua rede cristalina é idêntica à do diamante. Contudo, existem diferenças entre os compostos. Enquanto os óxidos de carbono em condições normais são gases, os óxidos de silício equivalentes são sólidos geralmente cristalinos, com algumas exceções, como por exemplo, a sílica gel (GREENWOOD, 1984; HUHEEY, 1993).

A origem da sílica pode ser de caráter mineral, biogênica ou sintética. A sílica compreende uma larga classe de produtos que se apresenta com fórmula geral: SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, cuja estrutura sólida tridimensional possui uma grande estabilidade. Neste arranjo, o átomo de silício é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio (Figura 3.1) de forma ordenada e não depende das diferentes fases que podem ser formadas de acordo com as condições do meio como temperatura, pressão e grau de hidratação (GREENWOOD, 1984; SHRIVER, 2008).

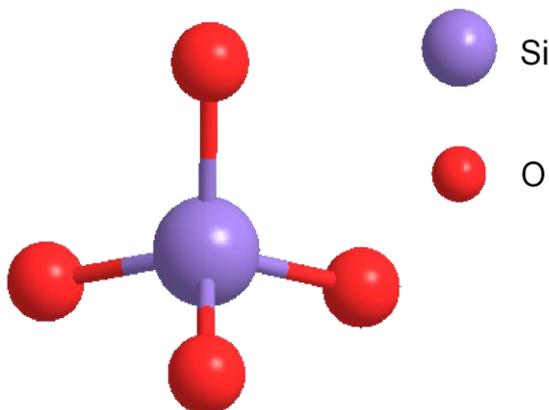


Figura 3.1 – Representação de um monômero da sílica gel.

O quartzo, cristobalita e a tridimita são exemplo de sílicas que apresentam forma cristalina, assim como a coesiva e estisovita, minerais menos abundantes na crosta terrestre, que são formados sob altas pressões. O quartzo é o polimorfo termodinamicamente mais estável da sílica cristalina, ocorrendo nas formas α ou β . Essas formas dependem diretamente da temperatura (GREENWOOD, 1984; SHRIVER, 2008). O quartzo pertence ao grupo dos tectosilicatos e possui estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica formando um prisma de seis lados, mostrado na Figura 3.2. De acordo com a Escala de Mohr apresenta dureza 7 (HUHEEY, 1993; LEGRAND, 1998).

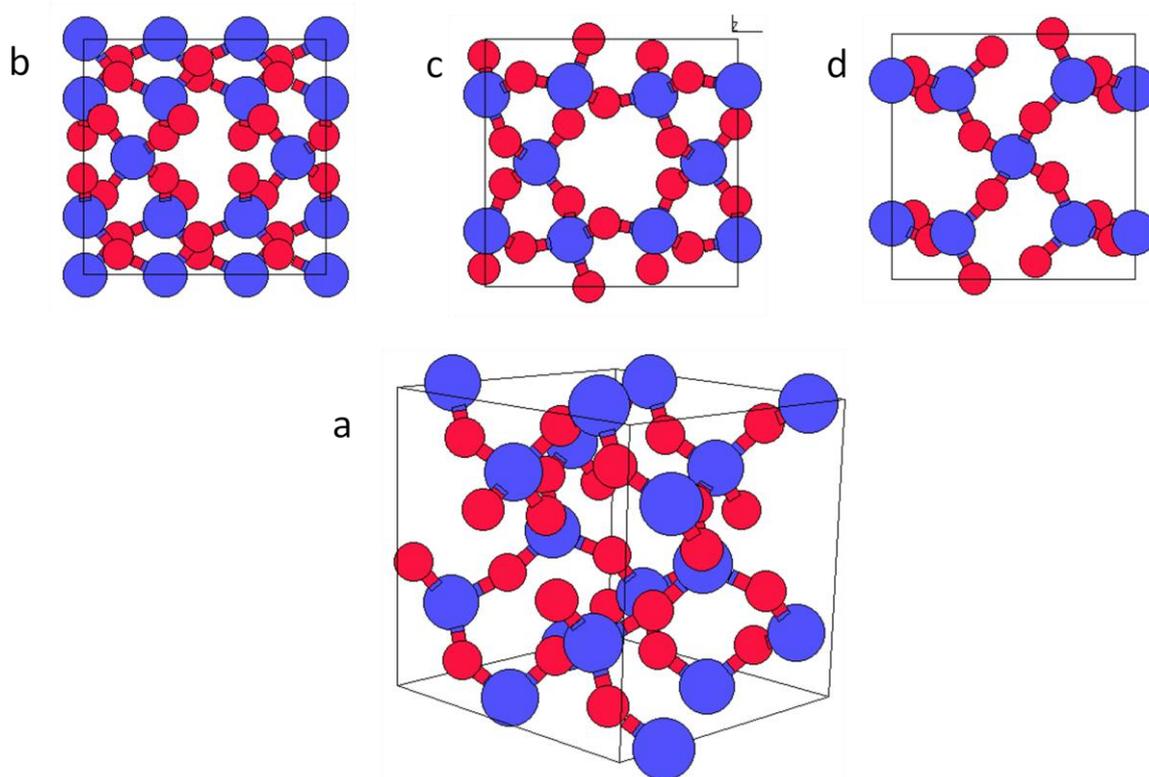


Figura 3.2 - Estrutura reticular do quartzo vista em perspectiva (a), vista de cima (b), vista de frente (c) e vista do lado direito (d).

As sílicas cristalinas são classificadas de acordo com a temperatura. Por causa da variação de temperatura ocorre alteração nos arranjos reticulares, resultando assim em várias formas polimórficas de sílica, representada esquematicamente de maneira simplificada na Figura 3.3 (SALES, 2003; VANSANT, 1995).

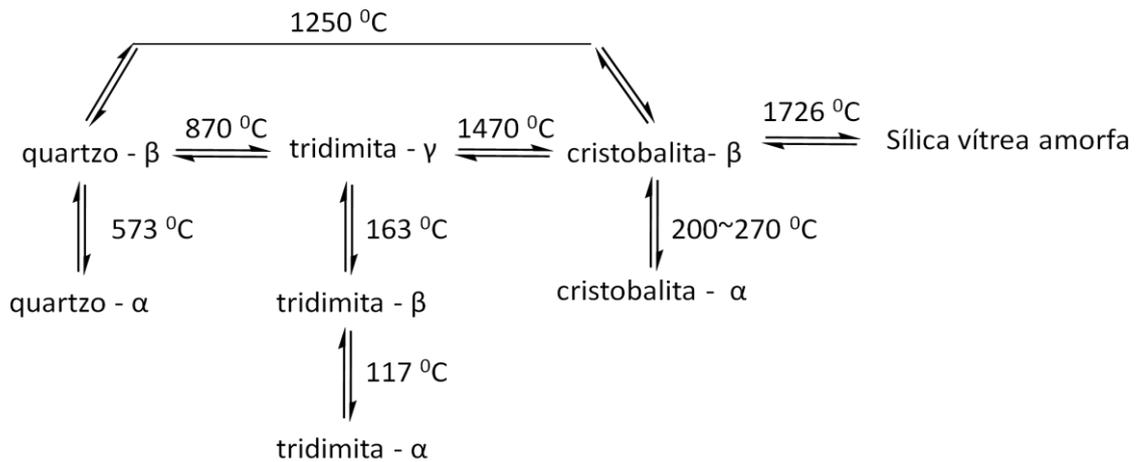


Figura 3.3 – Classificação polimórfica da sílica.

A sílica gel, terra de diatomácea e opala são exemplos de silicatos que têm estrutura amorfa. A Figura 3.4 mostra o arranjo estrutural desorganizado da sílica gel. A sílica amorfa se divide em dois grupos: naturais e sintéticas. As sílicas sintéticas ocorrem em diversas formas e são classificadas em sílica coloidal, sílica gel, sílicas pirogênicas e precipitada. A sílica gel é um polímero inorgânico amorfo, inerte, resistente, com alta porosidade, possui muitas aplicações tecnológicas, por exemplo, na fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos, silicones, catalise, em adsorções, componentes ópticos, na eletrônica, entre outras. A produção de sílica sintética dependerá da sua finalidade, ou seja, da sua aplicação, podendo ser em folhas, géis, fibras e pós (PRADO, 2005; SALES, 2003; VANSANT, 1995).

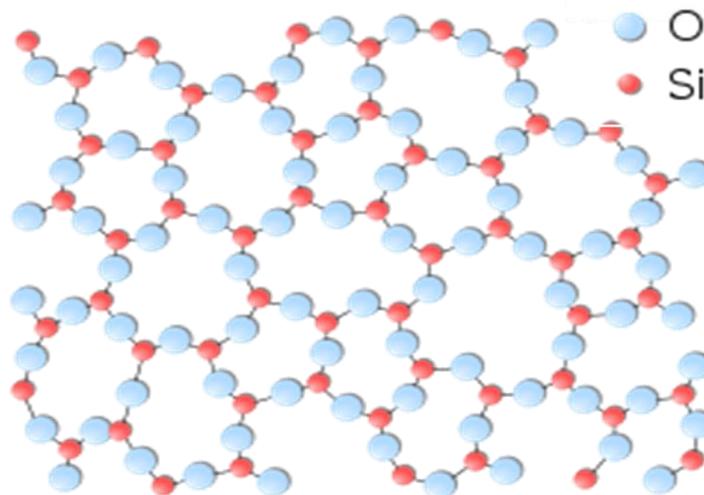


Figura 3.4 – Representação molecular da sílica gel amorfa em 2 D.

Na preparação da sílica amorfa há vários métodos e parâmetros específicos que são controlados independentemente como área superficial, volume do poro, tamanho do poro e tamanho das partículas. Estes parâmetros regem o comportamento físico-químico da sílica. Portanto, qualquer alteração nos métodos de preparação afetará no comportamento físico-químico da sílica. Há vários métodos de preparação que resultam em diversos tipos de sílica. Um levantamento dos métodos e das suas principais características pode ser observado na Tabela 3.1 (ILER, 1979; VANSANT, 1995).

Tabela 3.1 – Classificação das sílicas.

Classificação das sílicas	Característica
1. SÍLICA NATURAL	Sua área específica é semelhante à sua superfície geométrica
2. SILICA SINTÉTICA	Área superficial, volume do poro, tamanho do poro e tamanho da partícula são independentemente controlados.
2.1 Sílica coloidal	Solos discretos de partículas de sílica amorfa.
2.2 Sílica gel	Rede de contigua partículas de sílica coloidal rígida em 3D.
2.2.1 Hidrogel	Sílica gel, em que os poros são preenchidos com água.
2.2.2 Xerogel	Xerogel é obtido por evaporação abaixo da temperatura crítica do componente líquido de um gel de sílica.
2.2.3 Aerogel	Uma forma especial de xerogel. O aerogel é obtido por evaporação acima da temperatura crítica do componente líquido de sílica gel.
2.3 Sílica pirogênica	Sílica produzida a altas temperaturas
2.3.1 Aerosil	Produtos de hidrólises em chama. Partindo do SiCl_4 .
2.3.2 Sílicas arco	Produzido a partir da redução de areia altamente pura.
2.3.3 Sílicas plasma	Pó de sílica ultrafina, feito pela volatilização direta em um jato de plasma.
2.4 Precipitados	Feito pela precipitação do ácido silícico.

3.2 – Sílica sintética

As sílicas sintéticas são preparadas por dois processos: o processo em fase de vapor (VPP) e o processo de fase líquida (LPP). No processo em fase de vapor, o pó de sílica pirogênica é obtido por decomposição térmica do tetracloreto de silício (SiCl_4) ou tetraflureto de silício (SiF_4) em atmosfera de hidrogênio e oxigênio. Enquanto que no processo de fase líquida, o meio reacional, como o próprio método diz, é líquido e não gasoso. O processo em fase líquida é dividido em vários métodos, dos quais os principais são: o método sol-gel e a acidulação de solução aquosa de silicato de sódio. A morfologia das sílicas sintetizadas dependerá das condições em que as reações químicas, hidrólise e condensação, ocorrem e a forma como a fase líquida é removida, ou seja, do processo de secagem (LEGRAND, 1998; VANSANT, 1995; SCHICK, 2006).

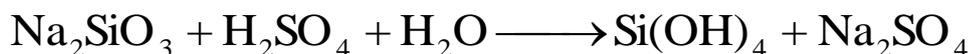
3.2.1- Processo de fase líquida

O método mais antigo na preparação de sílica envolve uma mistura de um sal de silicato, geralmente silicato de sódio, com um ácido. Porém o sol-gel é o método mais documentado e utilizado. Neste processo o tetrahidróxido de silício, $\text{Si}(\text{OH})_4$, é condensado em redes de grupos siloxanos. Décadas depois, os alcóxidos de silício $\text{Si}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ou C_3H_7) é empregado com grande frequência. No processo ocorrem a hidrólise dos grupos alcóxido e a condensação com os grupos silanóis. A hidrólise e condensação acontecem simultaneamente em solução aquosa. Na condensação, partículas estáveis de tamanho coloidal são formadas. O crescimento destas partículas e as ligações entre elas são acompanhados por um aumento na viscosidade do meio. Por conseguinte, o sol se condensa em um gel, denominado de hidrogel. O termo sol é uma dispersão estável de partículas sólidas coloidais em um líquido. Enquanto que a terminologia gel é aplicada para sistemas constituídos por um esqueleto sólido contínuo de partículas coloidais ou polímeros encerrando uma fase contínua líquida. Em seguida ocorre a gelificação, onde as partículas são ligadas entre elas em cadeias ramificadas que preenchem todo o volume do sol de modo que não há aumento na concentração de sílica em qualquer região macroscópica no meio, tornando o meio viscoso. A estrutura do hidrogel é

controlada pela temperatura, pH do meio, natureza do solvente, natureza do eletrólito adicionado e também do tipo de sal ou alcóxido. Por fim, tem-se a secagem, no qual o líquido encontrado nos poros é evaporado, resultando assim em um gel seco chamado de xerogel (ILER, 1979; LEGRAND, 1998; VANSANT, 1995).

3.2.2 - Preparação da sílica por um silicato de sódio

A sílica gel foi preparada pela primeira vez por Sir Thomas Graham, um químico britânico. Thomas Graham que usou o método mais antigo de produção de sílica gel, que é por acidulação de solução aquosa de silicato de sódio obtida por dissolução hidrotérmica de silicato de sódio com o agente acidificante, que pode ser ácido sulfúrico ou clorídrico. O processo convencional utiliza ácido sulfúrico, como pode ser observado no esquema de reação 1.



Esquema 1 - Reação de formação do ácido silícico a partir de uma solução de silicato em meio ácido.

Nesta reação os íons silicatos são convertidos em moléculas monoméricas de ácido silícico, Si(OH)_4 , que se polimerizam por condensação, formando ácido dissilícico, trissilícico, e assim sucessivamente. Como resultado dessas condensações, uma solução coloidal de partículas esféricas de ácidos polissilícicos é formada com diâmetro cerca de 10 nm e com 10.000 átomos de silício. A representação da polimerização pode ser vista na Figura 3.5 (BRITTO, 2005; SCHICK, 2006; ZHURAVLEV, 2000).

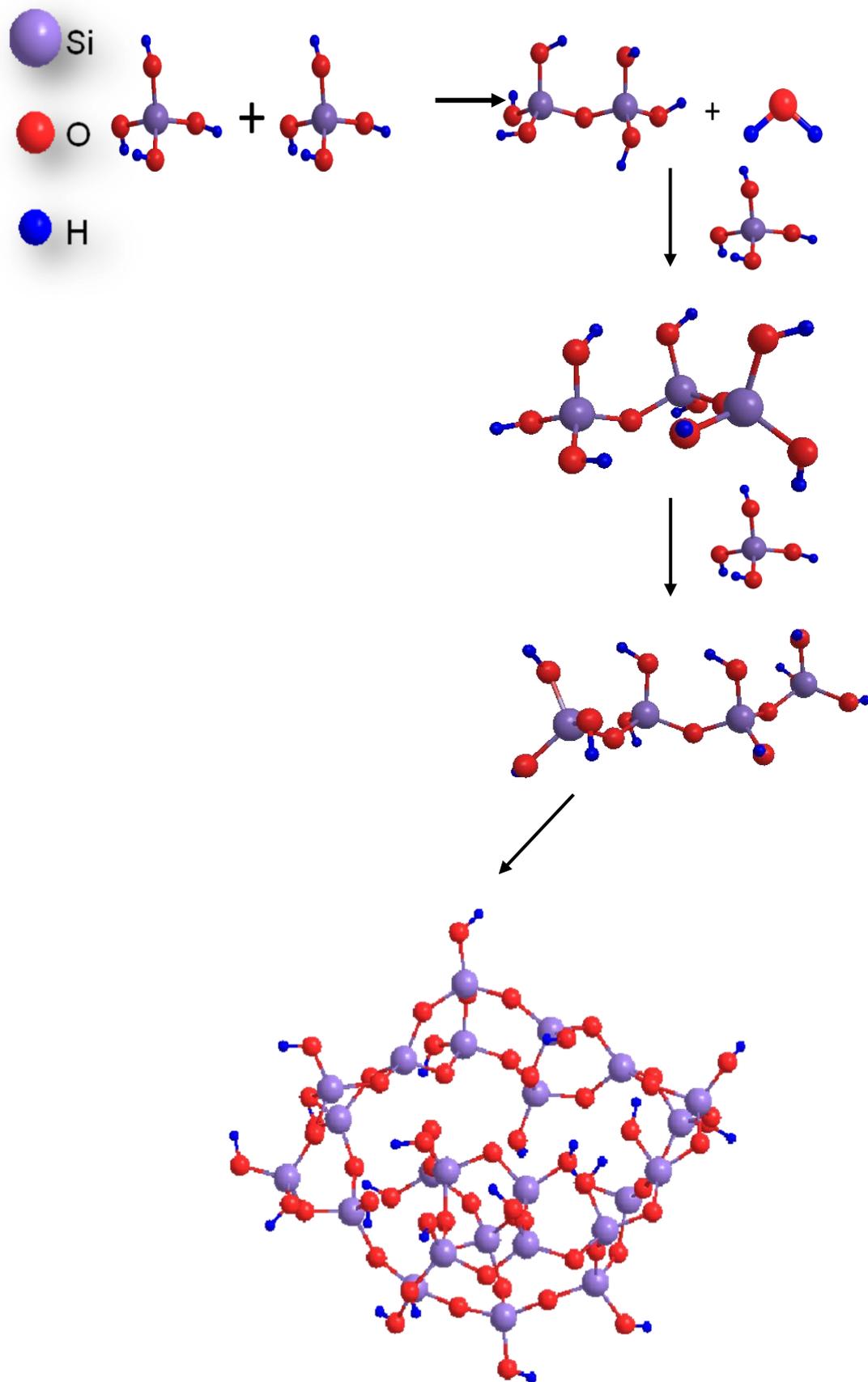


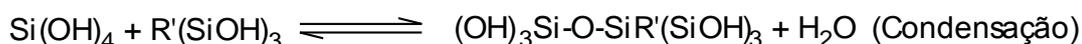
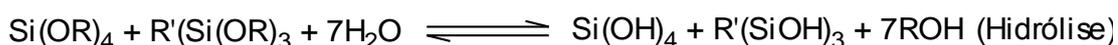
Figura 3.5 – Síntese da sílica gel amorfa em 3D.

No final desse processo de polimerização, as partículas resultantes agrupam-se formando um hidrogel que se contrai, obtendo-se um gel consistente que é, em seguida, lavado e purificado. Durante a secagem, inicia-se uma condensação complementar entre as partículas formando um material duro, amorfo e poroso chamado xerogel (BRITTO, 2005). O xerogel é o produto obtido pela evaporação abaixo da temperatura crítica do componente líquido, neste caso a água. Já o aerogel, um tipo especial de xerogel, é obtido por evaporação acima da temperatura crítica do componente líquido (BRIGHT, 2009).

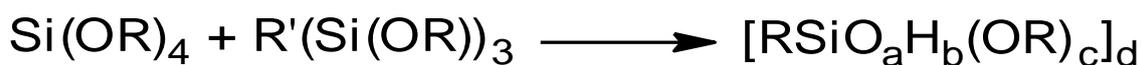
3.2.3 - Preparação da sílica pelo método sol-gel

A primeira síntese de sílica pelo processo sol-gel foi descrita por Elvelmen em 1944. No entanto, o desenvolvimento da ciência sol-gel só começou definitivamente apenas há vinte e oito anos no "Primeiro Workshop Internacional sobre Vidro e Cerâmica de Géis", em 1981. Um dos grandes avanços do processo sol-gel foi iniciado na década de oitenta pelo trabalho pioneiro de Schmidt e colaboradores no Instituto Fraunhofer; na produção de híbridos. Os híbridos apresentam propriedades originais que nenhum dos seus precursores têm; e foram classificados em três classes: ORMOSILS (ORganically MODified SILicates), ORMOCERS (ORganically MODified CERamics) e CERAMERS (CERamics polyMERS) ou POLYCERAM (POLYmeric CERAMics) (LIVAGE, 1997).

O processo sol-gel envolve reações de hidrólise e condensação do alcóxidos metálicos $M(OR)_Z$, (onde $R = CH_3, C_2H_5$ ou C_3H_7), que resultam na formação de uma rede de óxido, como pode ser observado na reação de síntese no Esquema 2 (PAGLIARO, 2009).



A reação global (não balanceada) pode ser escrito como:



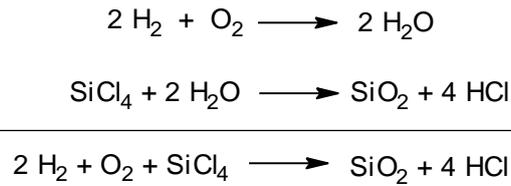
Esquema 2 - Reação de formação da sílica gel pelo processo sol-gel.

A primeira publicação de síntese da sílica gel utilizando tetraetoxissilano (TEOS) e amônia como catalisador, foi em 1968. A utilização de precursores alcóxidos chamou a atenção de poucos, na época. Hoje o processo sol-gel, além de ser utilizado para a preparação de sílica gel, é também utilizado para a síntese de produtos cerâmicos, que vão desde filmes finos a revestimentos sobre membranas porosas. Este grande sucesso do método é devido à sua capacidade de formar produtos puros e homogêneos em temperaturas brandas. Assim, a tecnologia do sol-gel é a substituição dos processos de fabricação de cerâmica em pó, que são modelados em objetos e, posteriormente, densificados em temperaturas perto de sua liquefação (ILER, 1979; LIVAGE, 1997; OLIVEIRA, 2009).

A ciência sol-gel ainda é nova, já que os primeiros estudos básicos sobre essa ciência foram publicados em menos de trinta anos atrás. A comunidade sol-gel envolve, além das ciências de matérias de vidro e cerâmica, outros trabalhos científicos no campo da química molecular, polímeros e até biológicos. Suas publicações envolvem mais de 6000 artigos. Publicações recentes mostram a síntese de filme nanoporoso de sílica gel pelo método sol-gel, usando como catalisador ácido fluorídrico. Esses filmes de sílica porosa costumam ter boa resistência mecânica, estabilidade térmica e compatibilidade com a tecnologia microeletrônica (HE, 2006).

3.2.4 - Processo em fase de vapor

Além da preparação na fase líquida, a sílica também pode ser preparada por processos que envolvem alta temperatura, denominado de processo em fase de vapor. A sílica desenvolvida por este processo é chamada de sílica pirogênica. A sílica pirogênica é produzida pela hidrólise a alta temperatura de tetracloreto de silício (SiCl_4) na presença de hidrogênio e oxigênio, conforme as reações abaixo:



A sílica é formada quando o tetracloreto de silício reage com o hidrogênio na chama para formar gotículas de dióxido de silício, construindo partículas primárias que estão ligadas entre si em cadeias lineares. As gotículas, por sua vez, crescem através de colisões e aglutinações para formar gotículas maiores, etapa c da Figura 3.6. Na etapa d, as gotículas frias são congeladas, mas continuam a colidir, formando agregados sólidos, que ainda colidem constituindo os aglomerados, que são compostos pela interação entre os agregados. Usando uma técnica de amostragem, foram estabelecidas diferenças morfológicas entre os agregados e tamanho da partícula primária em diferentes partes da chama, etapa g. Durante o processo reacional, o HCl é formado e eliminado do sistema. As características da sílica produzida podem ser controladas por uma variação da concentração dos reagentes, da temperatura da chama e do tempo de presença na câmara de combustão (HEWITT, 2007; ILER, 1979; VANSANT, 1995).

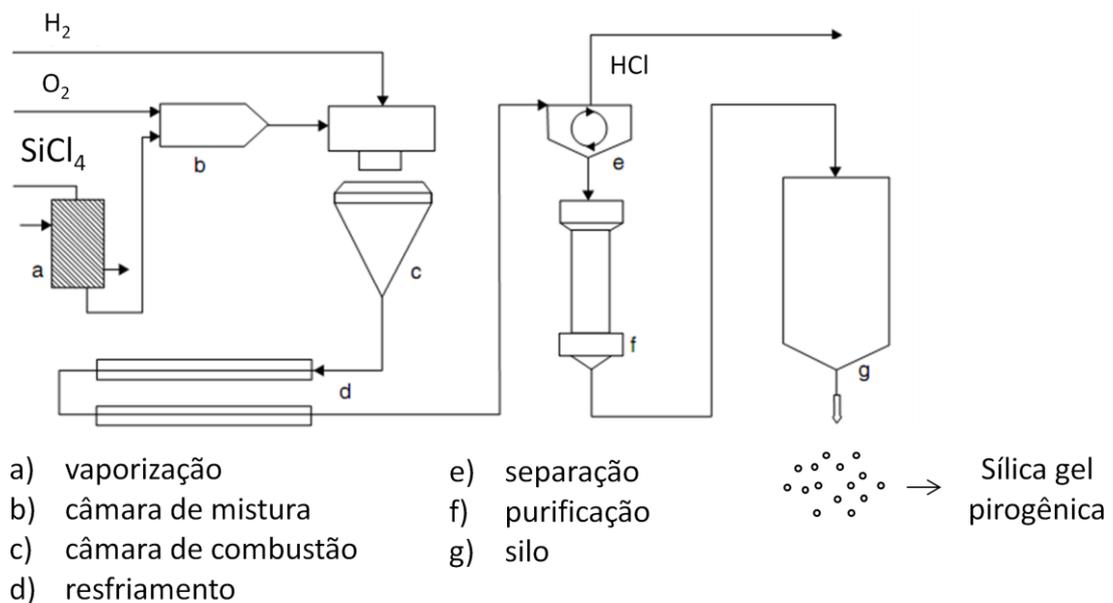
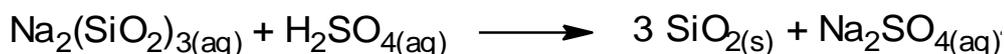


Figura 3.6 – Processo de produção de sílica gel pirogênica.

Esse processo resulta na obtenção de uma sílica pura com baixa quantidade de grupos silanoís, baixo teor de água com partículas de tamanho menor. Os problemas do processamento e os altos preços têm limitado o mercado da sílica pirogênica para compostos de silicone e outras especialidades elastômericas. Este processo foi desenvolvido pela Degussa. Por isso, sílicas sintetizadas por este processo são comercializadas como Aerosil (HEWITT, 2007; SCHICK, 2006; VANSANT, 1995).

3.2.5 - Sílicas precipitadas

A sílica precipitada inclui uma ampla gama de sílicas que apresentam uma variedade de características estruturais. A maioria dos métodos de preparação de sílica precipitada é patenteada (JESIONOWSKI, 2008). A produção de sílica precipitada é realizada pela reação entre um ácido mineral, areia, carbonato de sódio, soda cáustica e água. A reação geral (não balanceada) pode ser observada no Esquema 3. Os reagentes são adicionados simultaneamente sob agitação, seguindo uma proporção de SiO₂ para Na₂O entre 2,5 à 3,5. As propriedades da sílica precipitada dependem de alguns parâmetros como: o tipo de agitação, o tempo de precipitação, a taxa de adição de reagentes e a concentração dos mesmos, a temperatura, e o pH (HEWITT, 2007).



Esquema 3 - Reação geral de formação da sílica precipitada.

Na literatura existem outros métodos de síntese de sílica precipitada como o sol-gel em meio aquoso (GHOSH, 1997), agente precipitante (ZURAWSKA, 2003) e via rota de emulsão (JESIONOWSKI, 2002; 2008).

3.2.6 - Sílica mesoporosa

Na década de 90 surgiu a pesquisa por sólidos mesoporosos e compósitos (KE, 2005). Dentre esses sólidos mesoporosos se destaca a sílica mesoporosa, argilas pilarizadas, silicatos e algumas formas de alumina. A sílica mesoporosa foi descoberta concomitantemente por Beck e colaboradores, e também por Kresge em 1992, esta sílica foi denominada de M41S, que abrange uma fase hexagonal bidimensional (MCM-41), uma fase cúbica (MCM-48) e fase lamelar (MCM-50) (LEGRAND, 1998; SCHICK, 2006). Elas podem ser preparadas a partir de diferentes fontes de sílica (silicatos, aluminosilicatos, etc) e por diferentes maneiras (CORMA, 1997; LEBEAU, 2002).

A síntese é realizada pela mistura de um composto de silício e um surfactante (tensoativo) em um determinado pH, como mostrado na Figura 3.7. Os surfactantes apresentam uma parte lipofílica e uma hidrofílica, e são classificados em quatro tipos: catiônicos, aniônicos, neutros e não iônicos. O surfactante forma um aglomerado de micelas que irá direcionar a maneira com que o precursor inorgânico irá organizar a mesoestrutura (ASWAL, 2001). O gel resultante é então aquecido para eliminar a água, e finalmente calcinado em atmosfera de nitrogênio, para eliminar o surfactante. O material final obtido apresenta características fortemente dependentes do tamanho e da concentração do surfactante utilizado. Esses sólidos apresentam em geral, tamanhos de poros entre 1,5 à 10 nm, e área superficial de 700 a 1000 m² g⁻¹.

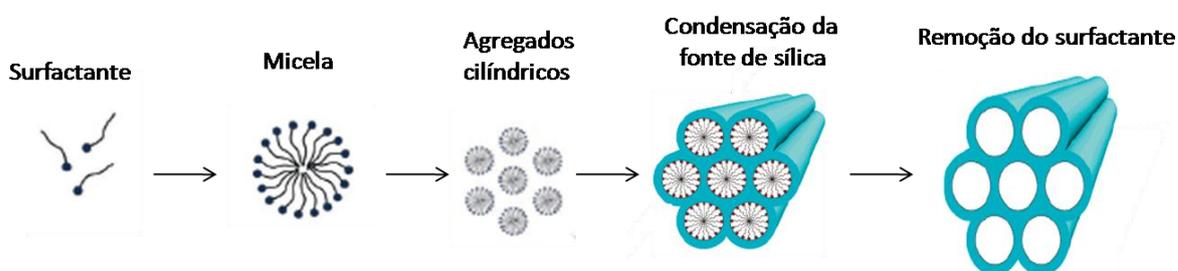


Figura 3.7 – Esquema de síntese da sílica mesoporosa.

3.3 - Superfície da sílica gel

As unidades tetraédricas de SiO_4 da sílica gel estão distribuídas por ligações de siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) no seu interior, e na superfície encontra-se, além dos grupos siloxanos, os grupos silanóis ($\text{Si}-\text{OH}$). Esses grupos silanóis por sua vez, são responsáveis pelo comportamento químico da superfície da sílica, e exercem importante função nos processos de adsorção (AIROLDI, 2000a; PRADO, 2005).

Em 1934 Hofman postulou a existência de grupos silanóis na superfície da sílica, enquanto que Kiselev e Zhdanov fizeram as primeiras sugestões (AIROLDI, 2000a; 2000b; SCHICK, 2006). Após a descoberta dos grupos silanóis, várias técnicas analíticas permitiram que cientistas confirmassem e ampliassem os conhecimentos da superfície da sílica. Um dos estudos foi desenvolvido por Zhuravlev com o intuito de verificar a quantidade de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel, representado por α_{OH} . Zhuravlev utilizou o método de troca de deutério acoplado a um espectrômetro de massa, concluiu que o valor de α_{OH} é aproximadamente $5,0 \text{ OH/nm}^2$, posteriormente confirmado por termogravimetria. Este valor é considerado como uma constante físico-química da sílica, e independe do tipo ou das características da sílica (ZHURAVLEV, 1964; 2000).

Os grupos silanóis são formados na superfície da sílica no curso da síntese durante a condensação-polimerização do $\text{Si}(\text{OH})_4$ ou pela rehidroxilação em água da sílica desidroxilada termicamente. A distribuição dos grupos silanóis na superfície da sílica é aleatória e desigual, ou seja, é uma disposição desordenada e não uniforme. Esta distribuição não uniforme produz uma irregularidade na densidade eletrônica, acarretando um comportamento ácido (ácido de Brønsted) na superfície da sílica (CLARK, 2000; ILER, 1979). Assim os sítios ácidos formados são responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica. Os sítios ácidos ou grupos silanóis se apresentam de três maneiras: isolados ou livres, geminais e vicinais. A Figura 3.8 mostra uma representação da superfície da sílica gel, mostrando os tipos de grupos encontrados na superfície da sílica, com exceção do silanotrióis (silício ligado a três hidroxilas), que apesar de já terem sido postulados ainda não foi comprovada a sua existência (SCHICK, 2006).

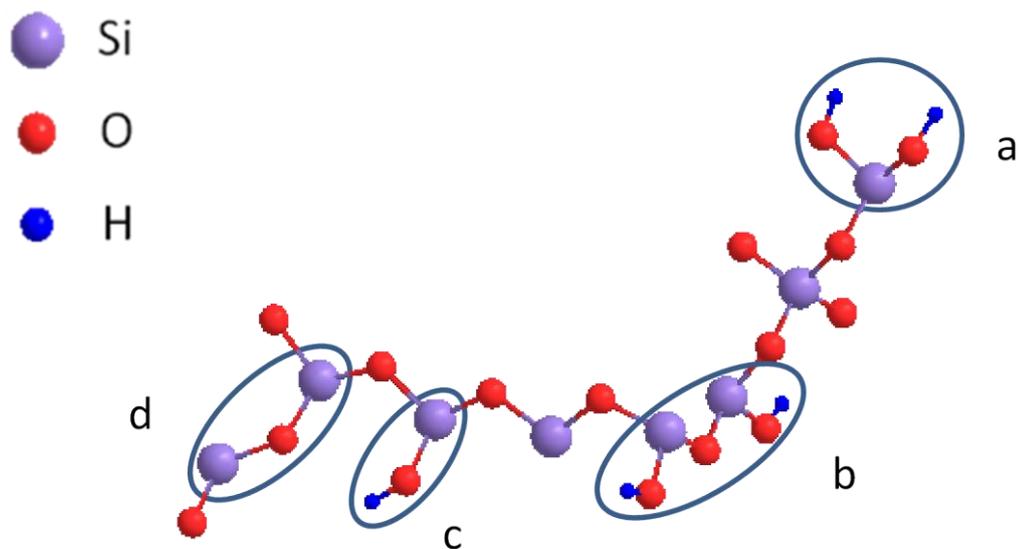


Figura 3.8 – Representação da superfície da sílica gel destacando os grupos silanóis geminais (a), silanóis vicinais (b), silanóis isolados (c) e siloxanos (d).

Os grupos silanóis, além de serem encontrados predominantemente na superfície, podem também estar presente na estrutura interna da sílica, como mostrado na Figura 3.9. Estes tipos de grupos silanóis são denominados de silanóis internos e estão nas partículas de sílica coloidal em diferentes concentrações dependendo das condições de reações que a sílica foi submetida. Estima-se que caso a sílica seja submetida a temperaturas no intervalo que compreende 600-800°C, estes silanóis internos começam a se condensar em grupos siloxanos. A condensação completa dos silanóis internos em siloxanos ocorre em temperaturas mais elevadas (GILLIS-D'HAMERS, 1990; ZHURAVLEV, 2000; 2006).

Figura 3.9 – Esboço dos grupos silanóis internos.

Sabe-se que a reatividade da sílica é comandada pelos grupos silanóis. Por conseguinte, quanto mais grupos silanóis estiverem presentes na superfície da sílica maior será a reatividade da sílica. No entanto, os grupos silanóis são os principais centros de adsorção de água. Dessa forma, a etapa de ativação da sílica gel se torna muito importante, pois neste processo de ativação a sílica gel é aquecida para retirar moléculas de água fisicamente adsorvida ou fisissorvidas. Esta água pode estar associada por ligações de hidrogênio a qualquer tipo de silanol da superfície e interno. Contudo, Zhuravlev sugeriu que pode haver dois tipos de água fisicamente adsorvida na superfície de sílica. Uma com energia de ativação de dessorção entre 6-8 kcal/mol, Figura 3.10a. Neste processo a interação ocorre entre o átomo de oxigênio da água e o átomo de hidrogênio do grupo silanol. Enquanto que no outro tipo de água fisicamente adsorvida ocorre o inverso, a interação acontece entre o átomo de oxigênio do grupo silanol e o átomo de hidrogênio da água, apresentando energia de ativação de dessorção no intervalo que compreende 8-10 kcal/mol, Figura 3.10b (ZHURAVLEV, 1964; 2000; 2006).

Figura 3.10 – Ligação entre os grupos silanóis e moléculas de água.

No processo de ativação da sílica alguns cuidados devem ser tomados, pois em temperaturas acima de 200°C os grupos silanóis se condensam, formando grupos siloxanos e água. Desta forma, a sílica se torna pouco reativa e, dependendo da temperatura a que for submetida, pode dificultar o processo de rehidroxilação. Por exemplo, uma sílica com área superficial de 340 m² g⁻¹, calcinada a temperatura de 900°C levaria 5 anos de contato com água, a temperatura ambiente, para obter

uma rehidroxilação completa (SCHICK, 2006). O processo de ativação ocorre a 150 °C por 12 horas obtendo uma superfície anidra e disponível para reação. Se a temperatura for de 450-500 °C, acontece a condensação de todos os grupos silanóis vicinais, restando apenas água de vapor, silanóis isolados, silanóis geminais e siloxanos. Em temperaturas mais altas, 1000-1100° C, apenas grupos silanóis isolados permanecem na superfície de sílica. Devido a essa dehidroxilação, a sílica passará de uma população de 5 OH/nm² para uma valor menor que 0,15 OH/nm², como pode ser visto na Tabela 3.2 (ZHURAVLEV, 2000, 2006).

Tabela 3.2 – Quantidade de grupos silanóis por nm² com aumento da temperatura.

Temperatura de tratamento no vácuo (°C)	α_{OH}/nm^2
180-200	4,6
300	3,55
400	2,35
500	1,80
600	1,50
700	1,15
800	0,70
900	0,40
1000	0,25
1100	<0,15

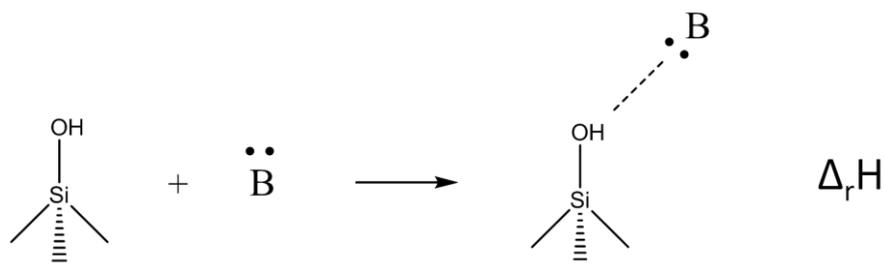
Dessa forma, a sílica que apresentava caráter hidrofílico, pela presença dos grupos silanóis, terá agora caráter hidrofóbico, justamente pela predominância dos grupos siloxanos na sua superfície. O processo de rehidroxilação ocorre na superfície da sílica dehidroxilada, com água em estado líquido ou vapor. A literatura considerava que a rehidroxilação só era completa, caso a sílica fosse submetida a

temperaturas inferiores a 400°C. No entanto agora é sabido que sílica ativada submetida a temperaturas no intervalo de 1000-1100°C podem ter os grupos silanóis completamente restaurados pelo tratamento em água (SCHICK, 2006; ZHURAVLEV, 2000).

3.4 - Modificações químicas na superfície da sílica

Um dos grandes desafios para os pesquisadores de Química foi a possibilidade de modificar a superfície de polímeros inorgânicos poucos reativos, por exemplo, a funcionalização da superfície da sílica gel. Esta modificação ocorre por reações simples ou complexas com polímeros orgânicos, melhorando assim as propriedades físicas e químicas dos novos sólidos resultantes. Por isso, essas sílicas modificadas são amplamente utilizadas em diversas aplicações tecnológicas, substituindo em alguns casos os seus precursores. Os primeiros híbridos inorgânico-orgânicos sintetizados tiveram apenas aplicações catalíticas (ARAKAKI, 1999; FARIAS, 2009).

Dentre os processos de modificação, a imobilização de agentes sililantes na superfície da sílica são bastante utilizados (LANÇAS, 2009). Esta reação combina mais de uma forma de ligação, que pode ser de caráter covalente, policondensação, adsorção e revestimento do suporte. O método mais comum de modificação está baseado na reação dos grupos silanóis com agentes sililantes, genericamente representados por $Y_3Si-R-X$, em que “R” é normalmente formado por três grupos metilenos, ligados ao átomo de silício. O “Y” pode ser um haleto ou mesmo um grupo amina (NH_2), porém o mais comum é encontrado como um grupo alcóxido (RO). Enquanto “X” representa uma função orgânica do tipo Cl, SH, NH_2 , NCO, $NH(CH_2)_2NH_2$, etc (ARAKAKI, 1999). Contudo, essa modificação só ocorrerá se “Y” apresentar pelo menos um centro básico de Lewis, geralmente um grupo metóxi ou etóxi, e esteja disponível para a reação, representado no esquema de reação 4.



Esquema 4 – Reação genérica de modificação na superfície da sílica gel.

O efeito interativo da reação ácido-base de Lewis é perfeitamente mensurado por titulações calorimétricas, cujos valores entálpicos ($\Delta_r H$) permitem estabelecer a ordem de basicidade dos silanos utilizados nas sínteses e também os efeitos que ocorre nestas ligações (FARIAS, 2009). O êxito desta reação resulta na obtenção de um novo material com várias aplicações, simplesmente pelo fato de possuírem diferentes áreas superficiais e tamanhos de partículas. Agregam-se desta maneira, as propriedades e características da sílica com as propriedades e características do agente sililante, resultando assim em um único híbrido inorgânico-orgânico com características diferenciadas dos seus precursores.

Como o grupo alcóxido do agente sililante é extremamente sensível à hidrólise, a imobilização do agente sililante deve ser realizada em meio não aquoso, geralmente utilizando-se em geral, como solvente, tolueno, xileno ou N,N-dimetilformamida. A eficiência da reação depende da disponibilidade dos grupos silanóis em formar ligações covalentes com o silano, que podem ser ancorados à superfície da sílica de três maneiras distintas; monodentada, bidentada ou tridentada, como mostra a Figura 3.11 (FADEEV, 1997; FARIAS, 2009). No entanto, as formas mais comuns de ligação são do tipo mono e bidentadas (ARAKAKI, 1999).

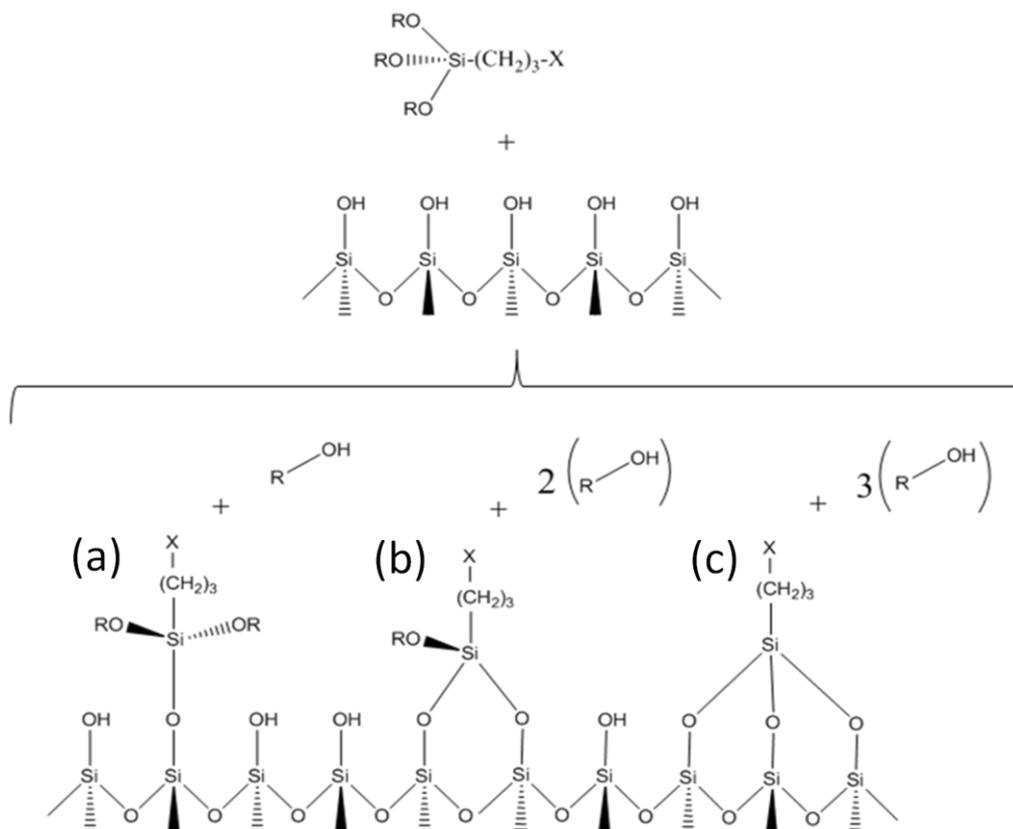


Figura 3.11 - Esquema representativo de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica, nas diferentes formas: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado.

A imobilização de um agente sililante na superfície da sílica pode ser realizada por duas rotas, Figura 3.12. Pela rota heterogênea, rota A, o composto organossilano é ancorado na superfície, por conseguinte, esta sílica modificada é funcionalizada pela imobilização de um ligante. Enquanto que na rota homogênea, rota B, ocorre o procedimento inverso, isto é, inicialmente substitui-se o nucleófilo pelo ligante desejado, para em seguida ocorrer o ancoramento do silano modificado na superfície da sílica gel pura. A rota A é mais utilizada devido às facilidades operacionais, apesar de a rota B ser menos complexa quanto à caracterização, proporcionando inclusive, uma maior de agentes sililantes numa determinada área do suporte (ARAKAKI, 2000; AIROLDI, 2000b).

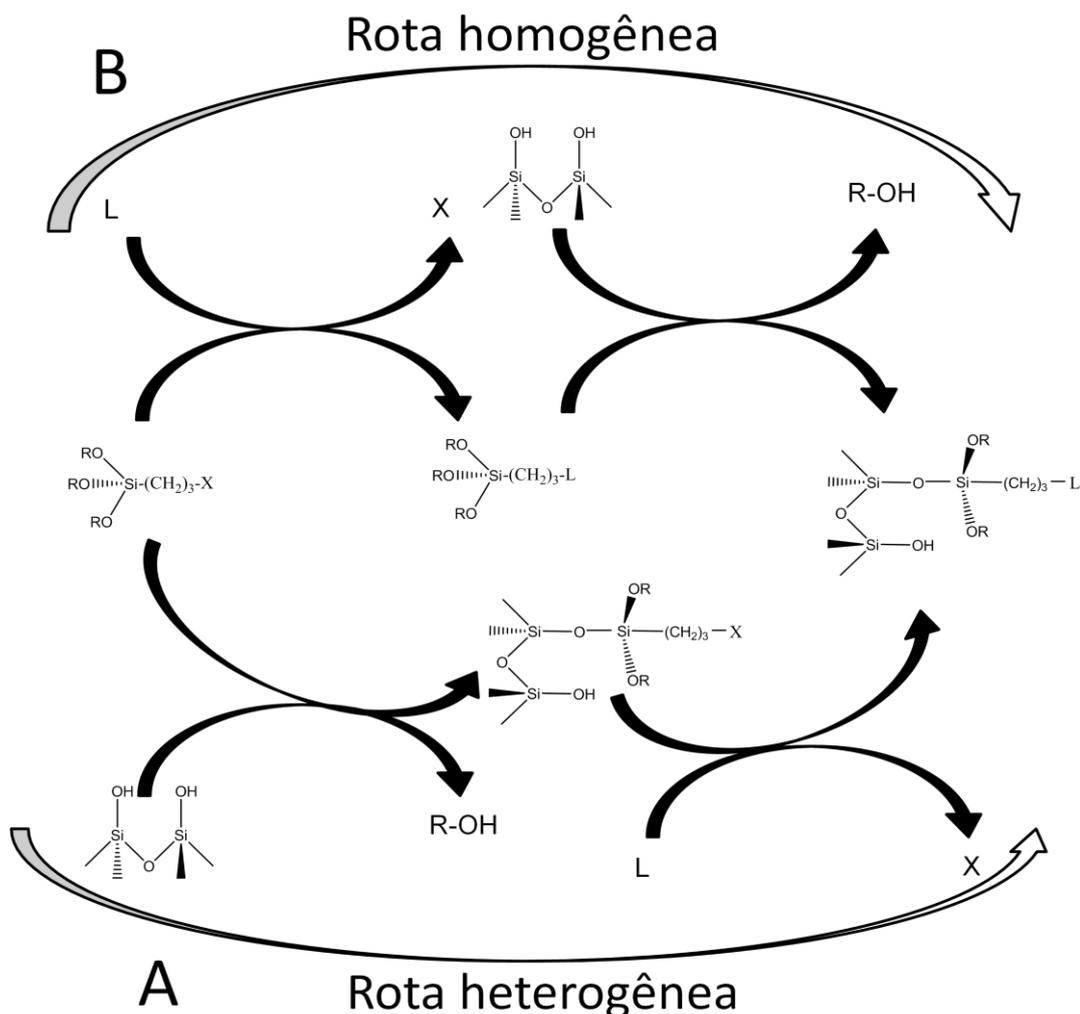


Figura 3.12 – Rota de imobilização de um agente sililante sobre a superfície da sílica, pela rota heterogênea, rota A, e rota homogênea, rota B.

3.5 - Adsorção

A adsorção é o processo que acumula espontaneamente átomos, moléculas ou espécies na superfície de um material, criando dessa forma, uma película de adsorção (moléculas, átomos espécies sendo acumulados) sobre a superfície do adsorvente, enquanto que dessorção é o processo inverso da adsorção (SPOSITO, 2004). Já absorção é o processo de difusão de uma substância em um sólido ou líquido para formar uma solução, ou seja, é uma interação interna e não superficial. A adsorção pode ocorrer de duas formas; adsorção física e adsorção química. Na adsorção física ou fisissorção, a interação entre o adsorvente e o adsorbato é uma

interação fraca, do tipo Van der Waals, ocorrendo apenas interação restritamente física, com valor entálpico médio da energia de ligação adsorvente-adsorbato entre 2,1 à 20 kJ mol⁻¹. Enquanto que na adsorção química ou quimissorção as interações são fortes, de caráter covalente e/ou iônico. O valor entálpico da energia de ligação adsorvente-adsorbato varia entre 21 e 500 kJ mol⁻¹ (AIROLDI, 2000b).

Diversos modelos são propostos para explicar a adsorção em sistemas do tipo gás-sólido, líquido-sólido e líquido-gás. Dentre os modelos que envolvem adsorção de gases em sólidos, os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918) e Brunauer, Emmet e Teller (BRUNAUER, 1938) são os principais. O modelo de Langmuir leva em consideração as interações entre as moléculas adsorvidas, a invariabilidade da energia de adsorção e a quantidade de adsorbato por massa do adsorvente, pela temperatura. O modelo de Langmuir baseia-se na existência de uma quantidade determinada de sítios adsorptivos (σ) da superfície. A dependência da taxa de cobertura/ocupação, θ , é denominada de isoterma de adsorção. θ é a razão entre o número de sítios da superfície ocupados pelo adsorbato (σ) e o número total de sítios de adsorção do substrato (σ_1), Equação 1. Quando θ atinge o valor 1, então diz-se que foi formada uma monocamada (LANGMUIR, 1933; SUZUKI, 1990).

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_1} \quad \text{Equação 1}$$

O modelo de Brunauer, Emmet e Teller, (modelo BET) considera a formação de multicamadas no processo de adsorção, considerando que a adsorção e a dessorção podem se passar não apenas na parte exposta da superfície, mas também em camadas de adsorbato que se formam sobre as $n=1,2,3,\dots,\infty$ camadas, a partir da superfície (BRUNAUER, 1938). O modelo BET é mais amplo, englobando inclusive o modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918). Os modelos mais sofisticados, por sua vez, introduzem maior quantidade de parâmetros semi-empíricos, como consequência apresenta dificuldade na interpretação dos resultados. Com isso, o modelo simples de Langmuir continua sendo de grande utilidade, servindo de partida para muitas teorias. No entanto o processo de adsorção em solução é mais complexo do que em sistemas gás-sólido, devido ao fato de que em sistema

líquido-sólido, o adsorvente pode adsorver não apenas o adsorbato, mas também o solvente. Outro fator que influencia é a interação entre o adsorbato-solvente e solvente-solvente. Embora o modelo monocamada de Langmuir seja aplicado para sistema gás-sólido, ele também pode ser aplicado em sistemas líquido-sólido. Neste caso, a interação química é entre cátions metálicos em meio aquoso, com centros básicos ancorados na superfície de sílica gel organofuncionalizada, geralmente, segue a equação modificada de Langmuir, cuja isoterma é definida de acordo com a Equação 2.

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{1}{n_s b} + \frac{C_s}{n_s} \quad \text{Equação 2}$$

A equação 2 pode ser considerada como equação de uma reta. Em que C_s é a concentração do cátion metálico em equilíbrio. n_s e b podem ser obtidos quando se constrói um gráfico de C_s/n_f em função de C_s , $1/n_s$ é igual ao coeficiente angular é igual, enquanto que $1/n_s \times b$ é igual ao coeficiente linear, onde b é uma constante relacionada à intensidade de adsorção e n_s é a quantidade máxima de soluto (cátions metálicos) adsorvido por massa de adsorvente (ADAMSON, 1997; ARAKAKI, 2009a; SOUSA, 2007).

Na verdade a superfície real possui complexidades que dificilmente podem ser incorporadas nas diversas teorias, e por isso influenciam logicamente nas ligações químicas, como por exemplo, as superfícies sólidas não estão necessariamente em equilíbrio, não são estáticas, podem ser perturbadas e são irregulares. Apesar disso, os modelos teóricos admitem-nas como uniformes. Essas perturbações influenciam as energias de adsorção, pela diferença drástica de sítios, vacâncias no retículo do sólido, presença de íons intersticiais, entre outras. Além de tudo, as partículas adsorvidas quimicamente podem interagir entre si, causando variações na ligação superfície-adsorbato, que é o caso das sílicas modificadas.

3.6 - Aplicações dos híbridos

A modificação química da superfície da sílica possibilita aplicações em laboratório e também em escala industrial. Dentre as aplicações das novas superfícies de sílica contendo moléculas orgânicas ancoradas pode-se destacar a utilização como fase estacionária em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (AIROLDI, 2004; COLLINS, 2008; GRIMES, 2009) e gasosa (ADAIME, 1997; RYKOWSKA, 2009), catalise heterogênea (GULIANTS, 2009; KUNG, 2004; FRANSEN, 2009) sensores (ABDELMALEK, 1999; CHOMAT, 2005; MACCRAITH, 2009), cerâmica (GHOSH, 1997; KE, 2005) imobilização de enzimas para bioquímica (BRINDELL, 2009; DAVIS, 2003) na adsorção de cátions em solução aquosa, adsorção de pesticidas e estudos calorimétricos (ARAKAKI, 2002a; 2002b; 2006; 2009a; FARIAS, 2009).

3.6.1- Sílicas modificadas como adsorventes para cátions metálicos

A superfície da sílica gel pode ser funcionalizada por várias espécies químicas. Estas sílicas modificadas têm sido amplamente utilizadas como adsorventes para cátions metálicos em solução, complexos e biomoléculas. Os primeiros estudos de adsorção com cátions metálicos mostraram a sílica gel funcionalizada com moléculas de aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS), mercaptopropiltrimetoxissilano e cloropropiltrimetoxissilano. A presença de centros básicos de Lewis das moléculas ancoradas concede à sílica a capacidade de adsorver íons metálicos. Dessa forma, espera-se que quanto maior o número de moléculas, contendo centros básicos, ancoradas na sílica, maior a sua capacidade de adsorção. Até hoje vários tipos de ligantes contendo centros básicos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo já foram explorados.

Os primeiros estudos mostraram que a sílica modificada com moléculas de mercaptopropil pode adsorver cátions de Ag^+ , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Fe^{3+} . Apresentando seletividade para o Hg^{2+} , com adsorção máxima de $0,59 \text{ mmol g}^{-1}$, a seletividade da matriz depende não só da molécula ancorada, mas também do solvente utilizado (AIROLDI, 2000b; ARAKAKI, 1999).

As pesquisas recentes cada vez mais aprofundam e ampliam os estudos referentes às modificações superficiais da sílica. Dentre essas pesquisas, uma relata a modificação da superfície da sílica gel por duas etapas de reações com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e subsequente com etilenosulfeto. Este sólido contém na sua composição dois centros básicos moles de enxofre, como foi comprovado pelas caracterizações apresentadas. Essa sílica modificada foi aplicada como adsorvente de metais pesados divalentes em solução aquosa na temperatura ambiente. As isotermas foram ajustadas à equação modificada de Langmuir. A quantidade máxima de cátions metálicos adsorvidos foi de 1,0; 1,5; 1,6; 2,2; 2,4 e 3,3 mmol g⁻¹ para Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, e Hg²⁺, respectivamente (ARAKAKI, 2003).

Em outro estudo a sílica gel foi funcionalizada com uma molécula cíclica, etilenoimina, apresentando centros básicos de nitrogênio. Essa superfície foi aplicada na remoção de íon divalente de metais pesados Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ e Co²⁺ em solução aquosa a temperatura ambiente. A ordem das capacidades de extração máximas foi de 1,62; 1,27; 1,15; 1,02; 0,98 e 0,93 mmol g⁻¹ para Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ e Co²⁺, respectivamente. Estes metais foram titulados calorimetricamente. Em todas as interações a energia livre de Gibbs foi negativa, confirmando assim a espontaneidade da interação entre os centros básicos e os cátions metálicos. As entalpias para todas as reações foram exotérmicas cujos valores foram de -9,62; -3,05; -3,70; -1,09; -9,88 e -3,10 kJ mol⁻¹ para Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ e Co²⁺, respectivamente (ARAKAKI, 2000; 2002a; 2006).

Outro trabalho refere-se à imobilização da molécula bis(acetilacetona)etilenodiimina na superfície da sílica gel. Os ensaios adsorptivos foram realizados com os íons metálicos divalentes de cobre, níquel, cobalto e íons metálicos trivalentes de cromo, molibidênio e ferro, cuja seqüência da capacidade de adsorção máxima foi Cr³⁺ > Mo³⁺ > Fe³⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Cu²⁺. A titulação calorimétrica foi empregada para estudos da interação dos centros básicos ancorados na superfície da sílica gel com esta série de metais. Os resultados das entalpias desses processos interativos apresentaram valores exotérmicos. Enquanto que a energia livre de Gibbs obtida para todos os sistemas apresentaram valores negativos, comprovando assim espontaneidade nos processos adsorptivos (ARAKAKI, 2009c).

Alguns estudos foram realizados com a sílica aminopropil modificada com ácido tioglicólico, Sil-NTGA, em que, a sílica foi funcionalizada com o agente sililante precursor AMPTS, seguido da imobilização com o ácido tioglicólico. As propriedades adsorptivas dessa sílica modificada foram mensuradas pelos ensaios com cátions de cobre em solução aquosa contendo 40% de etanol, em diferentes temperaturas. A capacidade de adsorção máxima de cátions de cobre foi de 1,30; 1,70; 0,62 e 0,25 mmol g⁻¹ em 286; 293; 301 e 308 K. Essa superfície também foi aplicada na extração de cátions trivalente de ferro, cromo e molibidênio, em solução etanólica a temperatura ambiente. As isotermas de adsorção, de forma análoga às demais superfícies citadas, foram ajustadas à equação modificada de Langmuir. A seqüência de adsorção máxima foi de 1,40; 1,08 e 0,76 mmol g⁻¹ para Cr³⁺, Mo³⁺ e Fe³⁺, respectivamente (FONSECA, 2004a; 2004b).

Em outra pesquisa, o agente sililante 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxissilano foi imobilizado em três etapas na superfície da sílica gel pela rota heterogênea. Numa quarta etapa, a molécula TGA foi ancorada nessa sílica modificada. Os valores de adsorção máxima dessa sílica funcionalizada foram de 0,33; 0,30 e 0,28 mmol g⁻¹ para cátions divalente de cobre, níquel e cobalto, nesta ordem. As isotermas experimentais mostraram correlação de 0,99 com o modelo de Langmuir. Pela titulação calorimétrica mensuraram as entalpias dos processos adsorptivos, cujos valores foram de -3,03; -3,73 e -2,75 kJ mol⁻¹ para Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, respectivamente. Em todas as interações cátions/centros básicos, os valores da energia de Gibbs apresentaram espontaneidade nas reações (ARAKAKI, 2009a).

Estes trabalhos são apenas uma pequena parte das pesquisas envolvendo sílica modificada aplicadas em ensaios adsorptivos de cátions metálicos. Várias outras pesquisas podem ser citadas, de acordo com as referências (AIROLDI, 1994; 2005; ARAKAKI, 2002b; 2009b). No entanto, há ainda muito que ser desenvolvido, tanto na otimização da síntese de sílicas modificadas quanto na imobilização de moléculas, pois é enorme a variedade de moléculas que apresentam centros básicos e não foram imobilizadas. Inclusive nos próprios ensaios adsorptivos pode-se comparar os diversos modelos de isotermas existentes.

3.6.2 - Calorimetria aplicada à adsorção

Na titulação calorimetria uma solução metálica é titulada em um sistema contendo sílica modificada e o solvente. A temperatura do sistema é monitorada a cada adição da solução metálica. Assim o efeito térmico de cada adição é detectado pelo envio de um sinal elétrico ao calorímetro, que é ampliado e registrado pelo computador que está interfaciado ao calorímetro. O registro é obtido em forma de uma curva de potência versus tempo pela integral da área sob a curva expressa pela equação 3.

$$Q = \int \frac{d(\Delta Q)}{dt} \quad \text{Equação 3}$$

Nessa equação, o Q_t é o efeito térmico de titulação, dado em kJ, enquanto P é a potência registrada no tempo t. O efeito térmico de diluição (Q_d) da solução metálica é obtido sob as mesmas condições experimentais, porém na ausência da adsorvente. De forma análoga mensura-se o efeito térmico de solvatação (Q_s) da sílica funcionalizada sem a solução metálica. Por conseguinte, calcula-se o efeito térmico de adsorção (Q_r), que caracteriza a interação apenas entre os cátions metálicos com a sílica funcionalizada, pela equação 4. (ARAKAKI, 2002a; 2002b; FONSECA, 2004b)

$$\sum Q_r = \sum Q_t - \sum Q_d - \sum Q_s \quad \text{Equação 4}$$

Esse sistema deve ser mantido em condições adiabáticas, para que o meio externo não interfira nos resultados. Pelo somatório dos efeitos térmicos podem-se encontrar parâmetros termodinâmicos como: energia de ligação, energia de solvatação, constante de equilíbrio, variação da entalpia, a energia livre de Gibbs e a entropia do processo de adsorção (FARIAS, 2009). Esses parâmetros são fornecidos devido à interação entre a sílica funcionalizada e os cátions metálicos. No caso das sílicas funcionalizadas, os centros básicos de Lewis, geralmente, nitrogênio, oxigênio e enxofre, são responsáveis pela interação com os íons

metálicos em solução. Porém, para sílicas funcionalizadas, há vários tipos de interações que resultam em medidas energéticas, como por exemplo, diferentes tipos de adsorção, fenômenos físicos e químicos que, ocorrendo simultaneamente causam uma variação na medida da temperatura. Devido a estas interferências, novos modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para minimizar esses erros de medida que ocorrem em sistemas mais complexos (ARAKAKI, 2009b; AIROLDI, 2005).

3.6.3 - Cromatografia

As sílicas modificadas são amplamente usadas como fase estacionária em diversos tipos de cromatografia (CASS, 1998). O uso de sílica como fase estacionária é limitada pela faixa de pH 2,0 – 8,0; pois em pH menor que 2,0; as ligações ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) ficam vulneráveis à hidrólise, provocando a lixiviação dos grupos orgânicos ancorados na superfície. Enquanto que em pH acima de 8,0, os grupos hidroxilas (OH^-) do meio reagem facilmente com os grupos silanóis residuais, promovendo assim a dissolução da sílica. Como consequência, o leito cromatográfico dentro da coluna é alterado, resultando em baixas eficiências e alargamento frontal de pico. Uma forma de evitar esses problemas é utilizar materiais poliméricos no recheio das colunas cromatográficas para CLAE (CHEN, 2009; FENG, 2009a; 2009b; LEE, 2009). Porém, os polímeros não oferecem a mesma eficiência nas separações cromatográficas, apresentam menor resistência mecânica e, muitos polímeros são incompatíveis com alguns solventes, resultando em um inchamento e até dissolução. Essas desvantagens desses materiais poliméricos ainda são fatores decisivos para a escolha da sílica pura e modificada como suporte cromatográfico (AIROLDI, 2004). Dessa forma a sílica é o suporte mais utilizado na CLAE (GRIMES, 2009), justamente por causa da sua alta estabilidade mecânica e térmica, rigidez e grande eficiência. Na década de 70, quando a CLAE começou a ser desenvolvida, a sílica utilizada apresentava forma irregular e tamanho de partícula de 40 μm . Com o passar dos anos, as partículas apresentavam diâmetros cada vez menores, 10 μm , 5 e 3 μm . Atualmente, já existem colunas recheadas com partículas de 1,6 μm (ADAIME, 1997; LANÇAS, 2009).

As sílicas modificadas (COLLINS, 2008; LEE, 2009) também são bastante empregadas na CLAE, pois a modificação da superfície da sílica permite a utilização do híbrido como fase estacionária apolar (JANAS, 1995). As sílicas funcionalizadas mais utilizadas em fases estacionárias são modificadas com grupos funcionais: fenil, ciano, amino, octilsilano (C8), e octadecilsilano (C18) (LANÇAS, 2009). Atualmente existem quatro tipos de reações de modificação da superfície da sílica visando à obtenção de fases quimicamente ligadas: a esterificação, reação com aminas, reações de Grignard, formação de siloxanos e uma nova proposta, baseado na formação de um intermediário de reação, hidreto de sílica (BOYSEN, 2009; FISCHER, 2008; MATYSKA, 2002).

3.6.4 - Catalise heterogênea

A catálise é uma chave tecnológica que fornece soluções realistas para muitos problemas ambientais. Atualmente no mundo, o investimento no mercado de catalisadores gira em torno de 10 bilhões de dólares, incluindo os quatro maiores setores: a química, refinaria, polimerização e catalisadores de emissão. Cerca de um terço desse valor é destinado à catálise ambiental. Esta, por sua vez, tem como principal objetivo reduzir as emissões de compostos ambientalmente inaceitáveis, tais como: a remoção de NO_x e SO_x, compostos de enxofre em combustíveis, diminuição dos VOC's (compostos orgânicos voláteis), redução de gases que provocam o efeito estufa, tratamento de resíduos sólidos e líquidos, e novas rotas catalíticas para produtos de valor sem a formação de poluentes indesejáveis (CENTI, 2002; CUNNINGHAM, 2009). O impacto global dos catalisadores, ou seja, a receita, anualmente está estimado em 10 trilhões de dólares, envolvendo diversos produtos: polímeros, intermediário químico, embalagem de plástico, tintas, produtos de limpeza, pesticidas, adoçantes, cosméticos, antibióticos e combustíveis (DAVIS, 1996; GULIANTS, 2009).

A catálise heterogênea abrange um amplo campo de investigação que está em desenvolvimento e em constante expansão (BLASER, 2000; CUNNINGHAM, 2009). Os catalisadores são preparados pela imobilização de íons complexos na sílica modificada (BEZEMER, 2006; CAI, 2009; FINKE, 2003). Esses materiais

combinam a atividade e seletividade da catalise homogênea com a vantagem de fácil separação de catalisadores heterogêneos.

As propriedades da sílica tais como não sofrer inchamento em solventes, resistência mecânica e térmica, faz da sílica um dos sólidos nanométricos, mais utilizados como suporte em catalisadores (GULIANTS, 2009; KAROUT, 2009; KUNG, 2004; FRANSSEN, 2009).

Há vários processos catalíticos que utilizam a sílica funcionalizada. Dentre estes, pode-se citar, o processo catalítico de transferência de substrato na sílica modificada e dopada com ródio a 10-20%, Figura 3.13. As moléculas do surfactante carregam o substrato hidrofóbico, até a superfície da sílica, que tem caráter lipofílico. A estrutura micelar é quebrada, o substrato é derramado para o meio poroso que contém o catalisador organometálico. A reação catalítica ocorre dentro da sílica modificada formando o produto desejado, que é extraído pela dessorção do surfactante, levando consigo o produto para a solução. Esse processo demonstra a hidrogenação de alcanos, alcenos, aromáticos, grupos ciano e nitro (DAVIS, 1996; PAGLIARO, 2009).

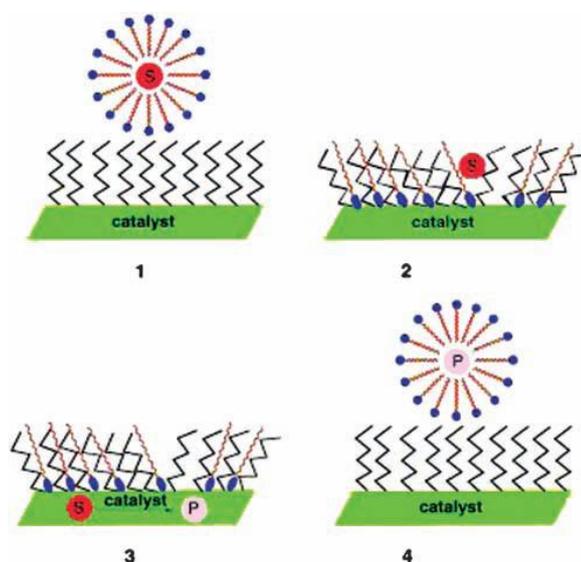


Figure 3.13 - Reação de transporte de substrato em sílica modificada.

3.6.5 – Bioinorgânica

A bioinorgânica é o ramo da bioquímica que estuda o papel de compostos metálicos em sistemas biológicos (ROAT-MALONE, 2007), por exemplo, complexos metálicos usados como mímicos de sistemas biológicos ou procurando compreender o funcionamento biológico de alguma espécie, por exemplo, hemoglobina, mioglobina, ciclo do citocromo P450, clorofila, vitamina B 12, proteínas, enzimas, dentre outras, através de compostos químicos sintetizados que realizem a mesma função. Neste contexto, podem-se citar as enzimas superóxido dismutase, que controlam o equilíbrio entre espécies oxidantes e antioxidantes no metabolismo. No caso de desequilíbrio celular, as quantidades de espécies oxidantes são maiores do que as espécies antioxidantes. Este desequilíbrio acarreta no estresse oxidativo, que por sua vez, é responsável por várias doenças e estados patológicos que vão desde uma simples inflamação, a doenças neurodegenerativas e câncer. Neste caso, as porfirinas de manganês se destacam por serem um dos melhores modelos biomiméticos das enzimas superóxido dismutase (BATINIĆ-HABERLE, 2008; REBOUÇA, 2007; 2008a; 2008b).

Uma nova linha de pesquisa em desenvolvimento aproveita a elevada atividade das porfirinas e metaloporfirinas com a facilidade de recuperação dos suportes inorgânicos como: argilas, semicondutores, nanotubos de carbono, zeolitas (EGUCHI, 2006), resinas de troca iônica, montmorillonita (BATTIONI, 1996), sílica gel (INOUE, 2005) e sílica funcionalizada (CORMA, 2006; FRANSSEN, 2009; KARGAR, 2008). Tanto na sílica pura quanto nas sílicas modificadas, as porfirinas e/ou metaloporfirinas podem ser coordenadas pelos grupos substituinte do anel porfirínico nas posições meso e/ou beta (β), Figura 3.14, ou pelo íon metálico, no caso das metaloporfirinas (INOUE, 2005; KARGAR, 2008). Dependendo do metal, pode comportar até dois ligantes axiais, isto é, perpendicular ao plano do anel porfirínico, Figura 3.15 (GEREMIA, 2007; ROAT-MALONE, 2007).

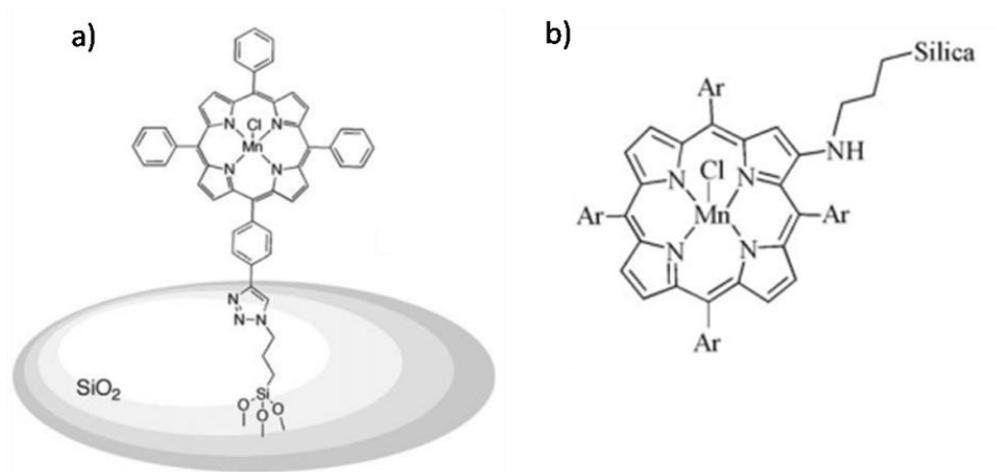


Figura 3.14 – a) Mn(TPP)Cl coordenada com sílica funcionalizada via ligante da posição *meso* (FRANSSEN, 2009) ou b) via ligação pela posição β -pirrólica do macrociclo (CAVALEIRO, 2006).

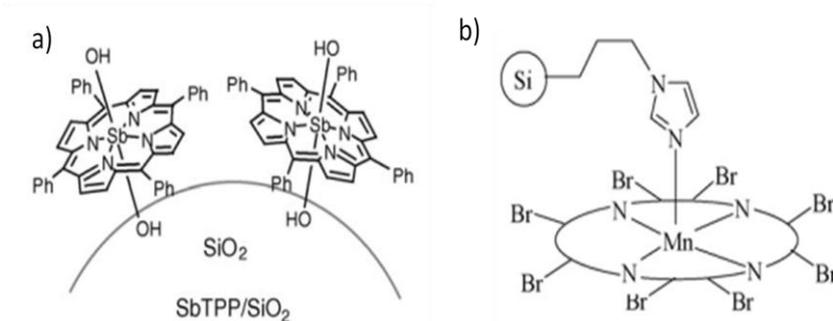


Figura 3.15 – a) [Sb(TPP)Cl]⁺ imobilizada em sílica gel pura via coordenação direta do metal à superfície do suporte (INOUE, 2005), e b) Mn(Br₈TPP)Cl imobilizada em sílica funcionalizada via coordenação do metal ao grupo imidazol covalentemente ligado ao suporte (KARGAR, 2008).

Essa nova classe de materiais híbridos de metaloporfirinas heterogeneizadas em suportes inorgânicos permite cada vez mais explorar a biologia molecular, principalmente a biomimética (DAVIS, 2003). Esses materiais são explorados principalmente, como catalisadores, na epoxidação de hidrocarbonetos, hidroxilação de alcanos (KARGAR, 2008), oxidação de heteroátomos e de compostos aromáticos (GUO, 2009), reação desalquilação, fotocatalise (DARGIEWICZ-NOWICKA, 2004), também como sensor químico (DEKI, 2006), adsorvente, dentre outras aplicações.

4.0 - METODOLOGIA

4.1 – Reagentes e solventes

O agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS) produzido pela ALDRICH e o ácido tioglicólico (TGA) pela FLUKA, foram utilizados sem prévia purificação. O solvente tolueno (MERCK) também foi utilizado sem tratamento prévio nas reações de modificação da sílica gel.

Os cloretos divalentes de cobre, níquel e cobalto (ALDRICH), destinados aos ensaios de adsorção são P.A e foram utilizados sem prévia purificação.

A sílica gel (ALDRICH) utilizada apresenta tamanho da partícula 70 – 230 mesh, área superficial específica, S_{BET} , de aproximadamente $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro médio de 60 \AA e volume de poro de $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Ela foi submetida a tratamento para limpeza, no qual $200,0 \text{ g}$ da sílica foram agitados mecanicamente, na presença da mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$), na proporção de 9/1. A suspensão foi deixada em repouso durante 24 horas, repetindo-se o procedimento. O material decantado foi lavado com água deionizada até que o filtrado apresentasse pH neutro. Em seguida, a sílica tratada foi ativada por aquecimento a $423 \pm 1\text{K}$ por 12 h sob vácuo, para eliminação da água fisicamente adsorvida (ILIER, 1979; VANSANT, 1995).

4.2 – Preparo e padronização das soluções

As soluções dos cátions metálicos de cobre, níquel e cobalto foram preparadas a partir dos seus respectivos sais de cloretos em concentrações no intervalo de 10^{-3} a $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em água deionizada. As soluções foram padronizadas no espectrofotômetro de absorção atômica GBC, modelo 908 AA.

Prepararam-se soluções aquosas de cloreto de sódio P.A, em concentrações de $0,05$; $0,1$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os ensaios com a força iônica nos experimentos de adsorção.

Foram preparadas soluções tampão de pH $1,0$ à $9,0$ para os ensaios de influência do pH nos experimentos de adsorção (MORITA, 2007).

4.3 - Síntese do novo agente sililante

Nesta reação, 12,0 cm³ (68.74 mmol) de 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS) foram postos para reagir com 5,0 cm³ (68.66 mmol) de ácido tioglicólico (TGA) sem a presença de solvente e aquecidos a 333 ± 1K por 24 h, formando um gel de coloração amarelo claro. O produto dessa reação recebeu a denominação de AMPTGA, conforme o esquema abaixo:

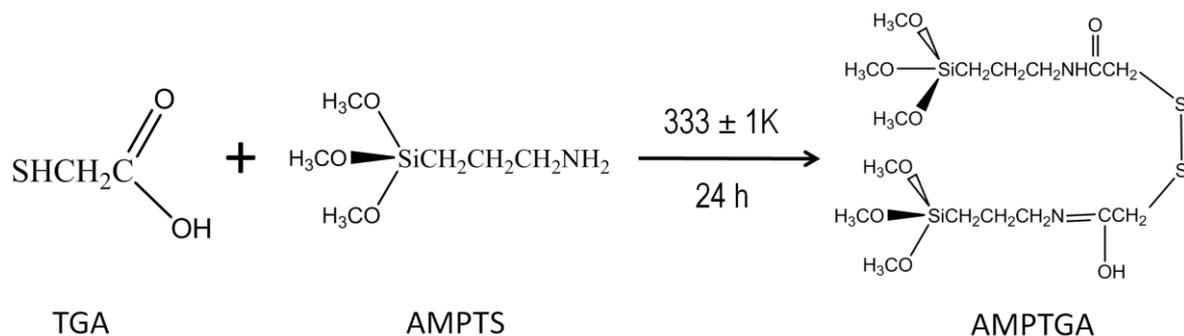


Figura 4.1 - Reação do ácido tioglicólico com o agente sililante AMPTS.

4.4 - Imobilização do agente sililante na sílica gel

4.4.1 – Método em acordo com a Química Verde

A imobilização do novo agente sililante na superfície da sílica gel não seguiu os métodos da literatura. Em um balão de vidro 500 cm³, adicionou-se 10,0 g de sílica gel ativada e 3,0 g de AMPTGA, que foram agitados mecanicamente utilizando água como solvente. O meio reacional foi deixado à temperatura ambiente por 12 horas. O produto obtido foi filtrado, lavado com água deionizada, e seco em linha de vácuo à temperatura de 413 ± 1K por 8 horas. O sólido seco foi denominado de Sil-AMPTGA.

4.4.2 – Método da literatura (rota heterogênea)

Neste método, 40,0 g de sílica gel ativada foram suspensas em 250,0 cm³ de tolueno, em um balão de vidro de três bocas com capacidade de 500,0 cm³, conectado a um condensador de refluxo, funil de adição e agitador mecânico. Nessa

suspensão foram adicionados 15,0 cm³ de AMPTS, mantendo-se o refluxo sob atmosfera de nitrogênio e temperatura de 413 ± 1K por 72 h, como ilustrado na Figura 4.2. A mistura reacional, após ser resfriada, foi separada por filtração em funil de placa porosa, sendo lavada com tolueno e em seguida com sucessivas lavagens com etanol. O produto obtido foi a sílica propilamina (Sil-NH₂), seca em vácuo a 393 ± 1K por 8 h e devidamente estocada (FONSECA, 2004a; 2004b; SOUSA, 2007).

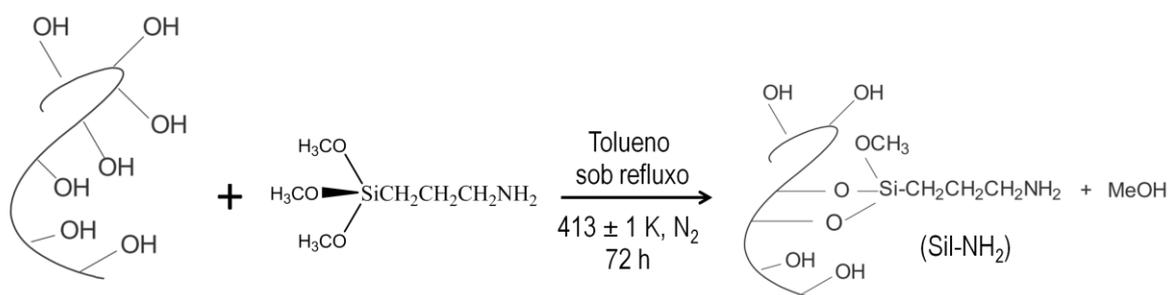


Figura 4.2 - Representação da imobilização do AMPTS na superfície da sílica.

De forma análoga, reagiram-se 15,0 g da sílica propilamina (Sil-NH₂) e 15,0 cm³ do ácido tioglicólico, suspensos em 150,0 cm³ de tolueno. O meio foi mantido sob agitação mecânica por 24 horas a 373 ± 1K, em atmosfera de nitrogênio, conforme representado na Figura 4.3. Após resfriamento da suspensão, filtrou-se e lavou-se exaustivamente com tolueno e etanol. Por fim, o sólido foi seco sob vácuo por 12 h à temperatura ambiente originando a sílica modificada chamada de Sil-NTGA (FONSECA, 2004a; 2004b; SOUSA, 2007).

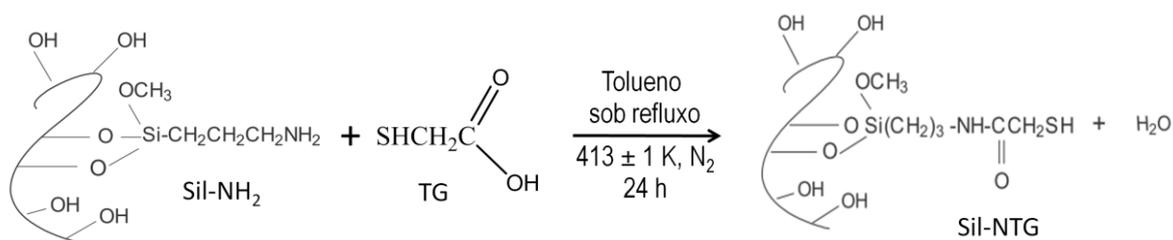


Figura 4.3 - Esquema de síntese entre a Sil-NH₂ com o ácido tioglicólico.

4.5 - Caracterizações dos sólidos

4.5.1 - Análise elementar

As análises de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre foram medidas utilizando-se um analisador elementar Perkin Elmer 2400 Série II, realizadas no Instituto de Química da UNICAMP.

4.5.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Bomem-Hartmann & Braun, Série MB, com transformada de Fourier, empregando-se pastilha de KBr na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e número de acumulações 30. Os espectros foram registrados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da UFPB.

4.5.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si

Os espectros de RMN para ^{13}C e ^{29}Si foram obtidos através do espectrômetro AC300/P Bruker a 121 MHz pela técnica de polarização cruzada e rotação do ângulo mágico (CP/MAS) com tempo de aquisição de 45 ms, seqüência de pulso com tempo de contato de 100 μs , intervalo de pulso de 10 s e 128 acumulações. Os espectros foram realizados no Instituto de Química da UNICAMP.

4.5.4 – Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas dos sólidos sintetizados foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 1090 B no intervalo de temperatura de 300 a 1200 K. Nas medidas 50,0 mg da amostra foram submetidas a uma razão de aquecimento programada em 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob

atmosfera de nitrogênio com vazão de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. As análises termogravimétricas foram obtidas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da UFPB.

4.5.5 - Determinação da área superficial

As áreas superficiais específicas (S_{BET}) da sílica gel e sílicas modificadas foram determinadas através do modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como modelo de BET (BRUNAUER, 1938). Utilizou-se o aparelho Flowsorb II 2300 Micromeritics, do Instituto de Química da UNICAMP.

4.5.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens micrográficas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários registradas em um microscópio Jeol JSTM – 300, usando análise EDS. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e carbono por metalização em um instrumento de Plasma Science. As medidas também foram realizadas com a colaboração do Instituto de Química da UNICAMP.

4.6 - Ensaio de adsorção

As superfícies AMPTGA, Sil-AMPTGA e Sil-NTGA, apresentam em sua composição, centros básicos de Lewis. Estes centros básicos são potencialmente utilizados como agente quelante na adsorção de cátions metálicos em solução. Os ensaios de adsorção foram realizados em uma incubadora TE – 420 Tecnal, durante duas horas em temperatura ambiente com agitação de 140 rpm. Em um típico procedimento de adsorção, amostras das superfícies de aproximadamente 50,0 mg foram colocadas em erlenmeyer de capacidade de 100,0 mL. Posteriormente, foram adicionados 20,0 mL de solução aquosa do cátion metálico em estudo em concentrações variaram entre 10^{-3} a $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Após duas horas em agitação, o sistema permaneceu em repouso por 30 minutos. Em seguida, foram retiradas

alíquotas da solução sobrenadante que foram diluídas até o intervalo de leitura do espectrofotômetro de absorção atômica. Este procedimento foi repetido sistematicamente para todos os cátions metálicos. As quantidades de cátion metálico adsorvidos nos sólidos foram determinadas pela equação 5.

$$n_f = (n_i - n_p) / m \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

n_f = Quantidade de cátions adsorvido por grama da matriz;

n_i = Quantidade de cátions antes do ensaio;

n_p = Quantidade de cátions após o ensaio;

m = massa da matriz.

Os dados das isothermas experimentais de adsorção foram ajustados ao modelo de adsorção modificado de Langmuir que segue a equação 2.

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{1}{n_s b} + \frac{C_s}{n_s} \quad \text{Equação 2}$$

Em que C_s é a concentração do cátion em equilíbrio, n_f é o número de mol de cátions metálicos fixos na sílica modificada, b é uma constante relacionada à intensidade de adsorção e n_s é a quantidade máxima de cátions adsorvidos por massa da sílica modificada.

Os valores de n_s e b podem ser obtidos pela linearização dos resultados da isoterma no gráfico de C_s/n_f em função de C_s , cujo coeficiente angular é igual a $1/n_s$ e o coeficiente linear é $1/n_s b$. (ARAKAKI, 2009a; 2009b; 2009c). Uma vez encontrado o valor de b , pode-se calcular a constante de equilíbrio da reação (K), pela equação 6.

$$K = \frac{b\rho}{MM} \quad \text{Equação 6}$$

Em que ρ é a densidade do solvente (no caso da água, $\rho = 1,0 \text{ g mL}^{-1}$) e MM é a massa molecular do solvente (para água, $MM = 18,0 \text{ g mol}^{-1}$). Uma vez mensurado a constante de equilíbrio, calcula-se então a energia livre de Gibbs que está associada à espontaneidade dos processos adsorptivos pela equação 7.

$$\Delta G = -R T \ln K \quad \text{Equação 7}$$

R = constante dos gases ideais, $8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

T = temperatura em escala absoluta, $298 \pm 1 \text{ K}$.

Os ensaios adsorptivos variando a força iônica e o pH seguiram o mesmo procedimento. No entanto, foram adicionados 5,0 mL de solução tampão, variando-se o pH de 1,0 à 9,0. Enquanto a força iônica foi fixada em concentrações de 0,05; 0,1 e 0,5 mol L^{-1} , adicionando-se 5,0 mL da solução de NaCl à solução metálica. As suspensões foram agitadas por três horas em um agitador orbital, termostatizado à $298 \pm 1 \text{ K}$. Os cátions metálicos presentes na solução sobrenadante foram quantificados, utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica.

A aplicação do modelo de Langmuir é insatisfatória, quando a adsorção de íons metálicos é influenciado pelo pH e força iônica. O efeito do pH, na adsorção de cátions metálicos, ocorre devido à carga da superfície do suporte sólido, principalmente nos suportes do tipo óxido poroso.

4.7 - Titulação Calorimétrica

O efeito térmico é obtido pela interação dos cátions metálicos de cobre, níquel e cobalto em meio aquoso com os centros básicos encontrados na superfície do AMPTGA. O experimento foi realizado em um microcalorímetro LKB 2277. Para cada análise, uma amostra do novo agente sililante, AMPTGA, de aproximadamente 20,0 mg são suspensas em 2,0 mL de água sob agitação constante à $298,15 \pm 0,02 \text{ K}$. Após o sistema ser termostatizado, adiciona-se ao vaso

calorimétrico sucessivamente, incrementos de 10,0 µL da solução aquosa do cátion metálico com concentração de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O efeito térmico é registrado pelo envio de um sinal elétrico ao calorímetro, que repassa essa informação ao computador interfaciado ao calorímetro, obtendo-se dessa forma, um gráfico de potência em função do tempo, como é mostrado na Figura 4.4, para a interação entre o AMPTGA e nitrato de cobre em solução.

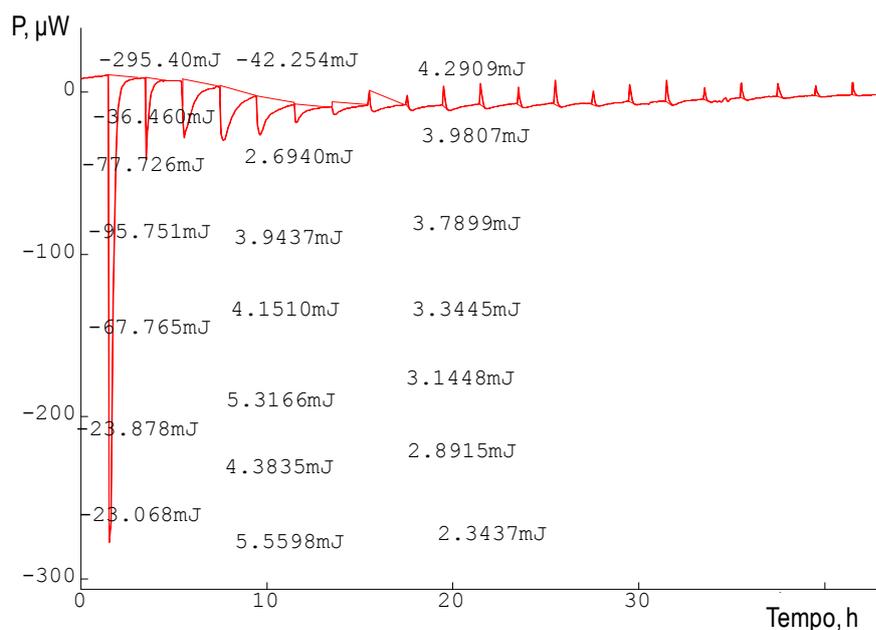


Figura 4.4 – Gráfico da potência (P) em função do tempo (t), que registra os efeitos térmicos de interação da solução aquosa de nitrato de cobre com a superfície AMPTGA.

Assim, para cada incremento do titulante é obtido um efeito térmico pela integração dos picos da curva através da equação 3.

$$Q = \int \frac{d(\Delta Q)}{dt} \quad \text{Equação 3}$$

Com isso, pelo somatório dos efeitos térmicos obtêm-se o efeito térmico de titulação (Q_t). Sob as mesmas condições experimentais foram mensurados o efeito térmico de diluição (Q_d) da solução metálica sem adsorvente e o efeito térmico de

hidratação (Q_h) do sólido na ausência da solução metálica, que é nulo. Por conseguinte, calcula-se o efeito térmico de adsorção (Q_r), pela equação 8 (ARAKAKI, 2002a; 2002b; FONSECA, 2004b).

$$\sum Q_r = \sum Q_t - \sum Q_d - \sum Q_h \quad \text{Equação 8}$$

Assim, com os valores dos efeitos térmicos de adsorção (Q_r) e da massa do adsorvente envolvidos, pode-se calcular a variação da entalpia integral de adsorção ($\Delta_r H$) em $J g^{-1}$, através da equação 9.

$$\Delta_r H = Q_r / m \quad \text{Equação 9}$$

Com isso, os sistemas em estudo podem ser ajustados à equação modificada de Langmuir.

$$\frac{\sum X}{\sum \Delta_r H} = \frac{1}{(K-1)\Delta H_{mon}} + \frac{\sum X}{\Delta H_{mon}} \quad \text{Equação 10}$$

De acordo com a equação 10, X é a soma das frações molares dos cátions metálicos em equilíbrio após cada adição do titulante, K é a constante de equilíbrio (ARAKAKI, 2009b; AIROLDI, 2005). Fazendo-se o gráfico de $\sum X / \sum \Delta_r H$ em função $\sum X$, cujo coeficiente angular é igual a $1/\Delta H_{mon}$ e o coeficiente linear é igual a $1/(K-1)\Delta H_{mon}$, em que ΔH_{mon} é a variação da entalpia para formação de uma monocamada de adsorbato por grama do adsorvente. Pela entalpia de monocamada determina-se a variação de entalpia de adsorção pela equação 11.

$$\Delta H = \Delta H_{mon} / n_s \quad \text{Equação 11}$$

Como na titulação calorimétrica os volumes são pequenos, não se podem retirar alíquotas para determinar a concentração do sobrenadante e conseqüentemente, calcular a fração molar. Além do mais que, se isso fosse realizado, perturbaria o sistema termicamente, alterando assim as medidas do aparelho. Para solucionar este problema são utilizados os resultados obtidos nas isotermas de adsorção experimentais, em que n_s é o número máximo de cátions adsorvidos, obtido pela linearização dos resultados da isoterma de adsorção que são ajustadas ao modelo de Langmuir. Assim com estes dados, podem-se mensurar outros parâmetros termodinâmicos, como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), e a variação de entropia (ΔS) pela equação 12 e 13, respectivamente, na qual T é a temperatura em escala absoluta e R é a constante dos gases ideais (AIROLDI, 2005; ARAKAKI, 2009b; 2009c).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{Equação 12}$$

$$\Delta S = \frac{(-\Delta G + \Delta H)}{T} \quad \text{Equação 13}$$

5.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Caracterização do novo agente sililante AMPTGA

5.1.1 – Análise elementar

O AMPTGA foi preparado a partir do agente sililante precursor 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS) com ácido tioglicólico (TGA). Verificou-se que esta substância é um sólido de cor amarelo claro e tem área superficial de $0,43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A Tabela 5.1 mostra as percentagens de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre experimental para o agente sililante sintetizado AMPTGA em comparação com os valores teóricos para os seus precursores TGA e AMPTS. A análise elementar sugere que a reação ocorreu de fato, tendo em vista que o novo agente sililante, AMPTGA, apresenta valores percentuais de nitrogênio e enxofre. O aparecimento destes percentuais comprova que um novo composto contendo estes centros básicos foi formado, pois pelos valores teóricos, a molécula de AMPTS não contém enxofre e assim como o TGA não contém nitrogênio. Por conseguinte, o novo composto sintetizado, AMPTGA, apresentou ambos os elementos.

Tabela 5.1 – Percentuais de C, H, N e S teóricos para o TGA e AMPTS, e experimental para o agente sililante sintetizado, AMPTGA.

Superfície	% C	% H	% N	%S
AMPTGA	24,83	5,25	7,27	15,09
TGA (teo)	26,09	4,35	-	34,78
AMPTS (teo)	40,22	9,50	7,82	-

5.1.2 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos compostos AMPTS, AMPTGA e TGA são mostrados na Figura 5.1.

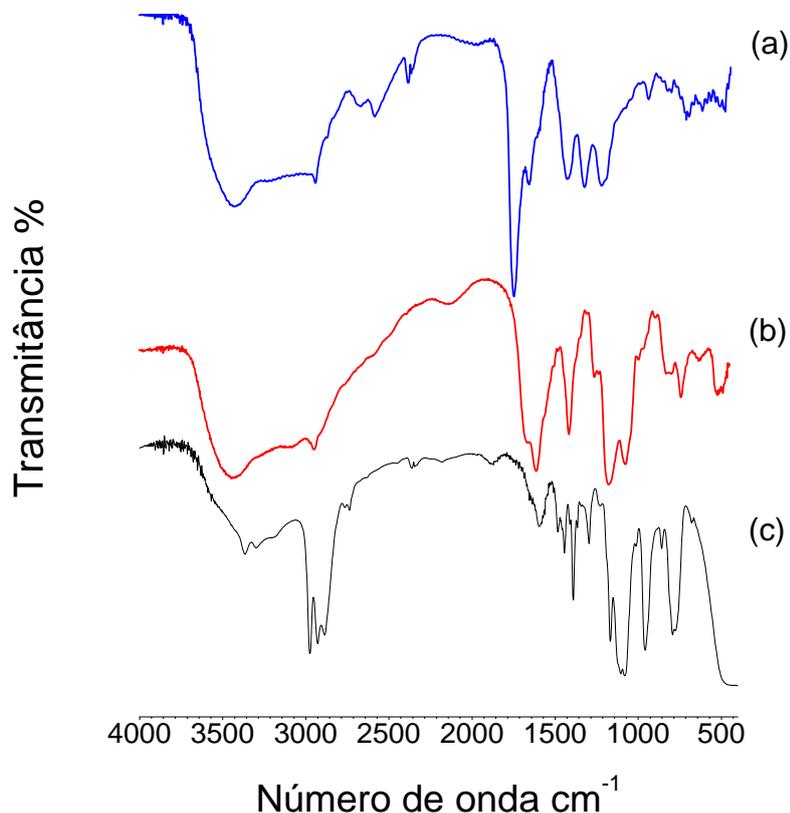


Figura 5.1 – Espectro de infravermelho do ácido tioglicólico livre (a), da molécula AMPTGA (b) e AMPTS livre (c).

No espectro de infravermelho do ácido tioglicólico livre, Figura 5.1(a), aparece uma banda larga e forte na região de 3420 cm^{-1} , que está relacionada ao modo vibracional de estiramento O-H. A banda registrada na região de 2935 cm^{-1} é atribuída à deformação axial C-H, a banda em torno de 2555 cm^{-1} corresponde ao estiramento típico de -SH e uma forte banda na região de 1718 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=O. No espectro observa-se também uma banda fraca de deformação no plano do grupo C-S-H na região de 898 cm^{-1} (BASSLER, 2001; COLTHUP, 1991; LAMPMAN, 2001).

A Figura 5.1(c) mostra o espectro do agente sililante, AMPTS. As principais bandas que caracterizam este composto são as bandas em 3363 e 3286 cm^{-1} , típicas de amins primárias. Estas bandas correspondem aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica de N-H, respectivamente, aparecendo ainda um “ombro” em torno de 3155 cm^{-1} , proveniente da banda de deformação angular do grupamento N-H intensificada por ressonância de Fermi, pelo fato da substância ser uma amina líquida (BASSLER, 2001). Podem-se destacar também as bandas relacionadas à cadeia carbônica do AMPTS, relativas a vibrações de deformação axial C-H em 2974 cm^{-1} e à deformação axial assimétrica e simétrica de grupo metileno (-CH₂-) em 2929 e 2884 cm^{-1} . Após a síntese do AMPTGA, algumas bandas desaparecem, como por exemplo, a banda correspondente ao grupo -SH, presente na molécula do TGA livre e a banda de deformação axial N-H referente ao AMPTS. Por isso, sugere-se que o grupo tiol interagiu entre si formando ligação do tipo -S-S- (dissulfeto), de acordo com a Figura 5.2, devido ao aparecimento de uma vibração de deformação axial muito fraca em 476 cm^{-1} . Este fato está em concordância com a análise elementar.

O espectro do AMPTGA, Figura 5.1 (b), além da banda de dissulfetos, registrou ainda a banda de deformação axial C=N que aparece na região 1553 cm^{-1} , uma banda larga e forte na região de 3435 cm^{-1} que corresponde à deformação axial característica de O-H da superfície AMPTGA e da água fisicamente adsorvida, e também a banda de deformação axial de C-H que aparece em torno de 2930 cm^{-1} (BASSLER, 2001; LAMPMAN, 2001).

Figura 5.2 - Proposta estrutural do AMPTGA

A Tabela 5.2 traz um resumo das principais bandas observadas nos espectros dos compostos AMPTS, AMPTGA e TGA.

Tabela 5.2 - Resumo das principais bandas de absorção na região do infravermelho das moléculas de AMPTS, AMPTGA e TGA.

Molécula	Frequência cm^{-1}	Deformação
AMPTS	3363 e 3286	$\nu_{\text{ass, s}}$ N-H
	2974	ν C-H
	2929 e 2884	$\nu_{\text{ass, s}}$ -CH ₂ -
TGA	3420	ν O-H
	2935	ν C-H
	2555	ν S-H
	1718	ν_{s} C=O
	898	ν C-S-H
AMPTGA	3435	ν O-H
	2930	ν C-H
	1553	ν_{s} C=O
	476	ν -S-S-

ν : deformação axial no plano, ass: assimétrica e s: simétrica.

5.1.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e ²⁹Si

O espectro de RMN de ¹³C do sólido sintetizado, AMPTGA apresenta vários deslocamentos químicos, como pode ser visto na Figura 5.3. Os principais deslocamentos químicos aparecem em 8, 21, 39, 43, e 168 ppm correspondem aos carbonos 1, 2, 5, 3, e 4, respectivamente. Um pico fraco é visto em 51 ppm correspondente aos grupos metóxi remanescentes, carbono 6. Outros dois picos largos aparecem na região entre 52 e 95 ppm, devido a uma disposição diferente da cadeia orgânica na superfície, enquanto que o deslocamento químico registrado em

torno de 179 ppm, atribuído ao carbono 4*, está relacionado a um arranjo diferente da cadeia orgânica -N=C (AIROLDI, 1994).

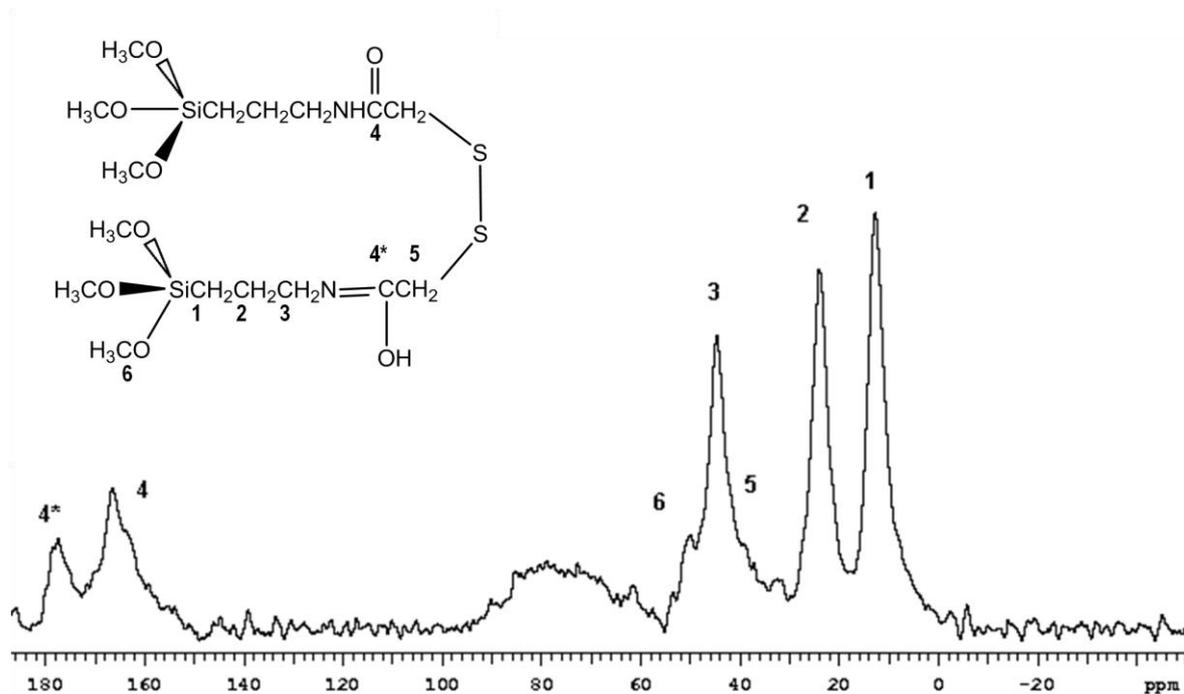


Figura 5.3 - Espectro ^{13}C de RMN-CPMAS do composto AMPTGA.

A Figura 5.4 corresponde ao espectro de RMN de ^{29}Si da superfície AMPTGA. Em especial, destacam-se dois silícios quimicamente diferentes que são registrados no espectro de ^{29}Si , um com deslocamentos químicos em -58 ppm, o qual está relacionado à ligação entre o silício e a cadeia orgânica de forma bidentada e outro sinal em -67 ppm também referente à ligação entre o silício e a cadeia orgânica, porém de forma tridentada. Estes dados definem que o AMPTGA não apresenta estrutura de uma sílica gel, pois não foram registrados os deslocamentos químicos característicos dos grupos siloxanos e dos grupos silanóis, típicos da sílica gel, em aproximadamente -100,0 ppm e -110,0 ppm, respectivamente. Desta forma é reforçada ainda mais a proposta de estrutura para o novo agente sililante sintetizado, AMPTGA.

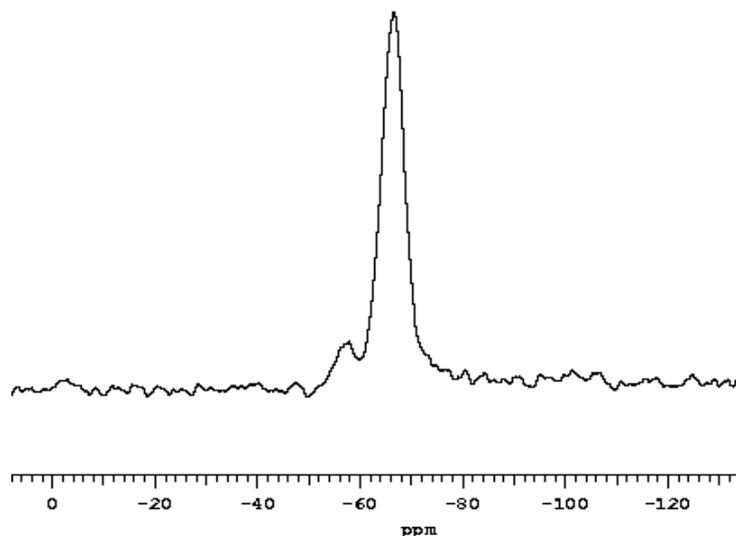


Figura 5.4 - Espectro ^{29}Si de RMN-CPMAS do composto AMPTGA.

5.1.4 – Análise Termogravimétrica (TG)

A curva termogravimétrica do AMPTGA e sua derivada são exibidas na Figura 5.5. Inicialmente há uma perda de massa de 6,42% na faixa de temperatura de 336 à 433 K, atribuída à liberação de água fisicamente adsorvida na superfície. Na faixa de temperatura de 454-546 K, ocorreu mais uma perda de 12,62% referente à decomposição da molécula referente ao TGA. O próximo intervalo de perda de massa foi entre 668 e 781 K, cujo valor foi 11,48%, relativo à decomposição de parte da cadeia orgânica. No último estágio, a perda de massa foi de 28,60% na faixa de 793-903 K, relacionada à remoção de grupos orgânicos restantes. Esses resultados estão resumidos na Tabela 5.3.

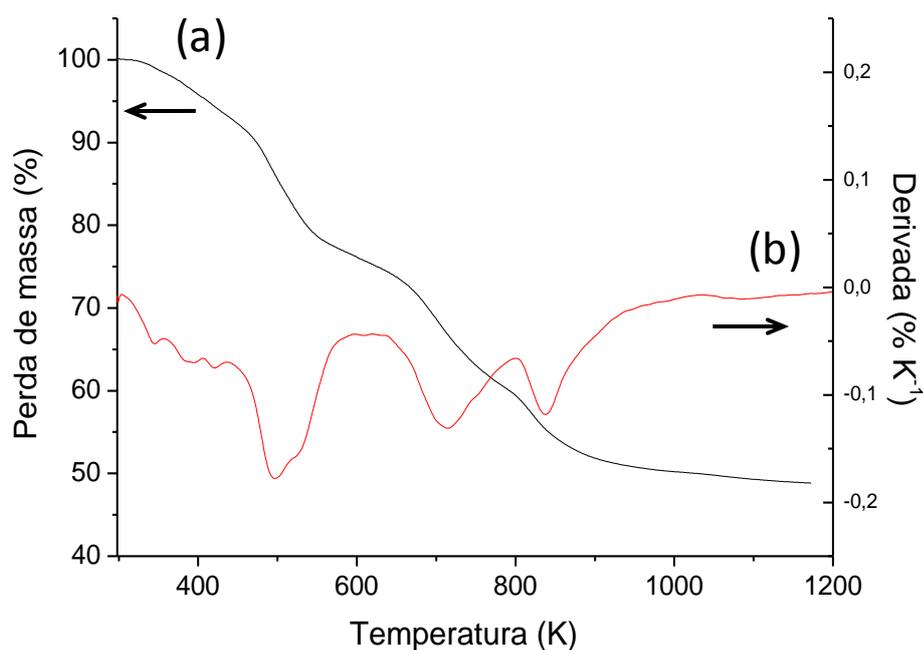


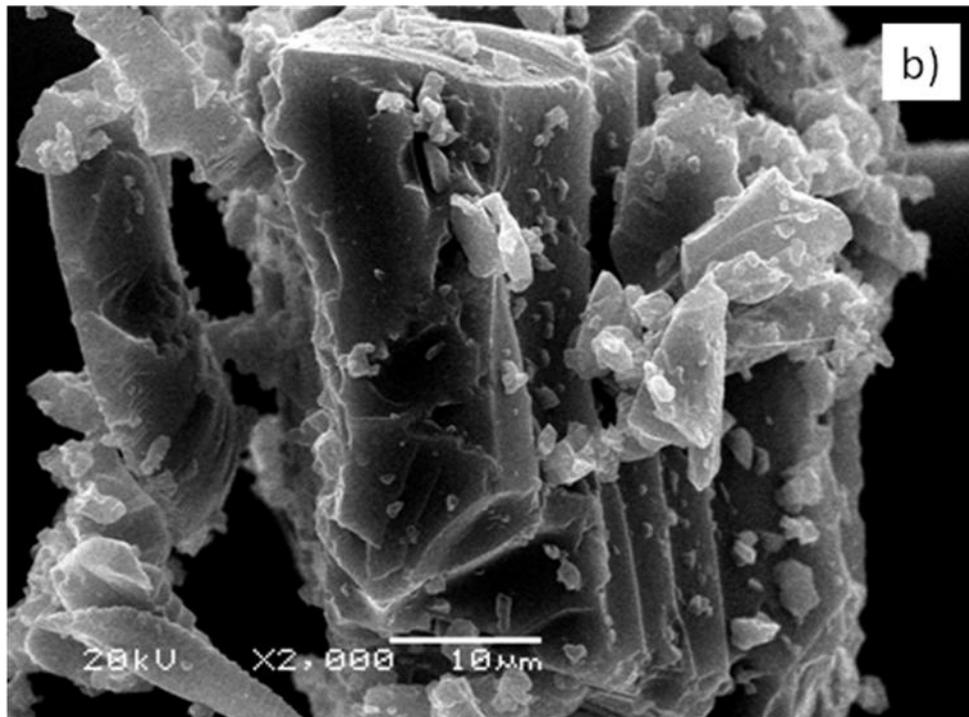
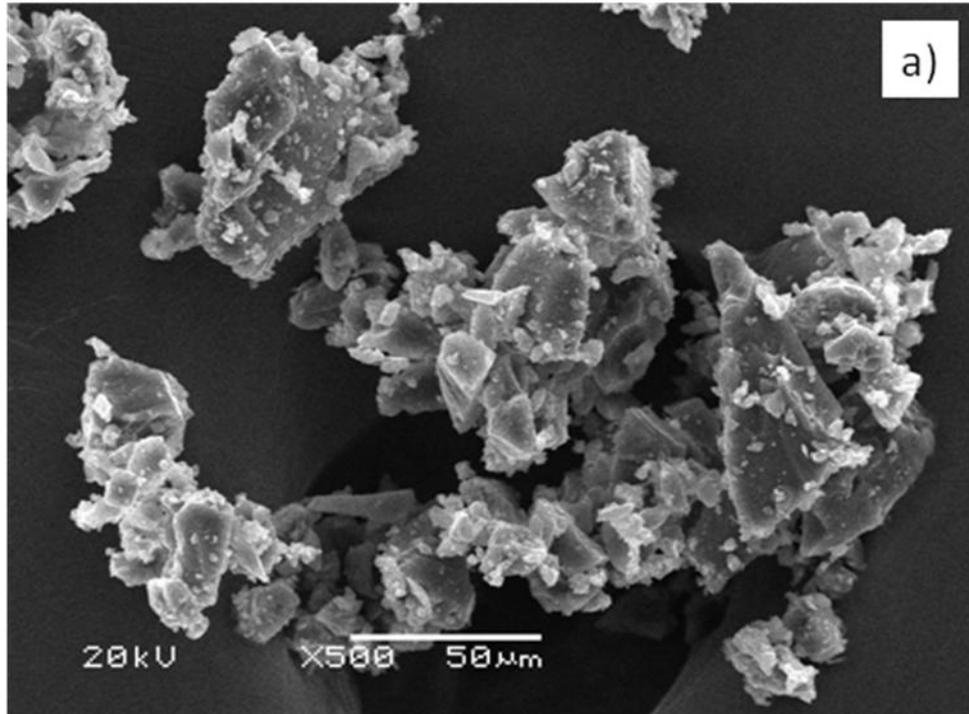
Figura 5.5 - Gráfico termogravimétrico do sólido AMPTGA (a) e sua derivada (b).

Tabela 5.3 – Resumo dos percentuais de perda de massa (Δm) da superfície AMPTGA nos intervalos de temperatura (ΔT).

Superfície	ΔT (K)	Δm (%)
AMPTGA	336-433	6,42
	454-546	12,62
	668 - 781	11,48
	793-903	28,60

5.1.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias do sólido AMPTGA são ilustradas nas Figuras 5.6, em que se observa a formação de agregados de vários tamanhos com distribuição morfológica sem organização definida, ou seja, as partículas não têm uniformidade. Percebe-se também, nas imagens no AMPTGA, a aglomeração de partículas menores formando agregados maiores de tamanho e formas irregulares.



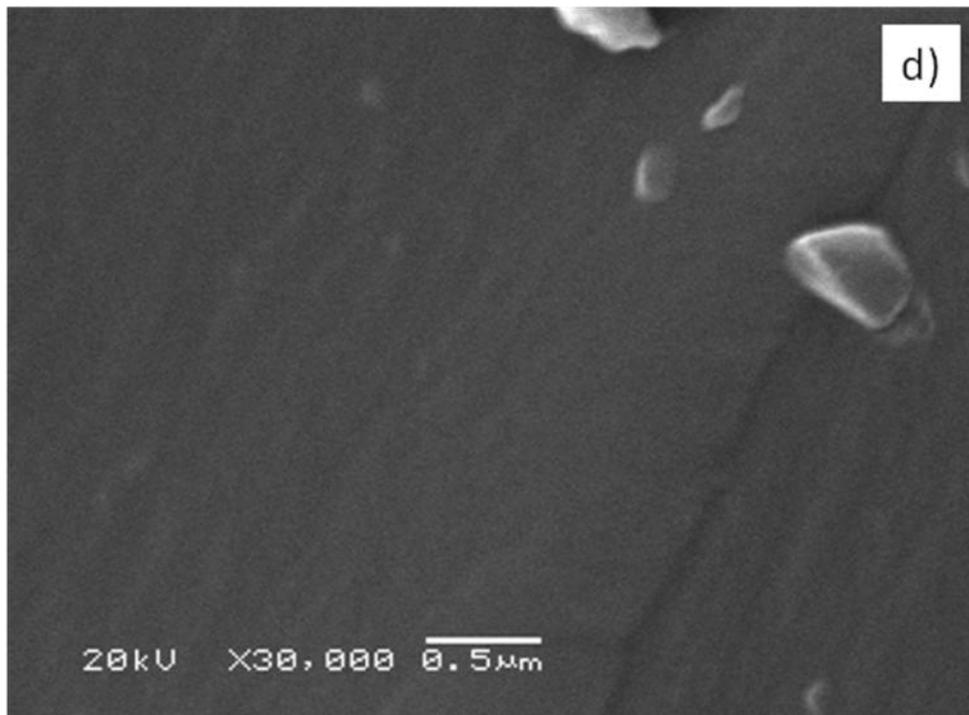
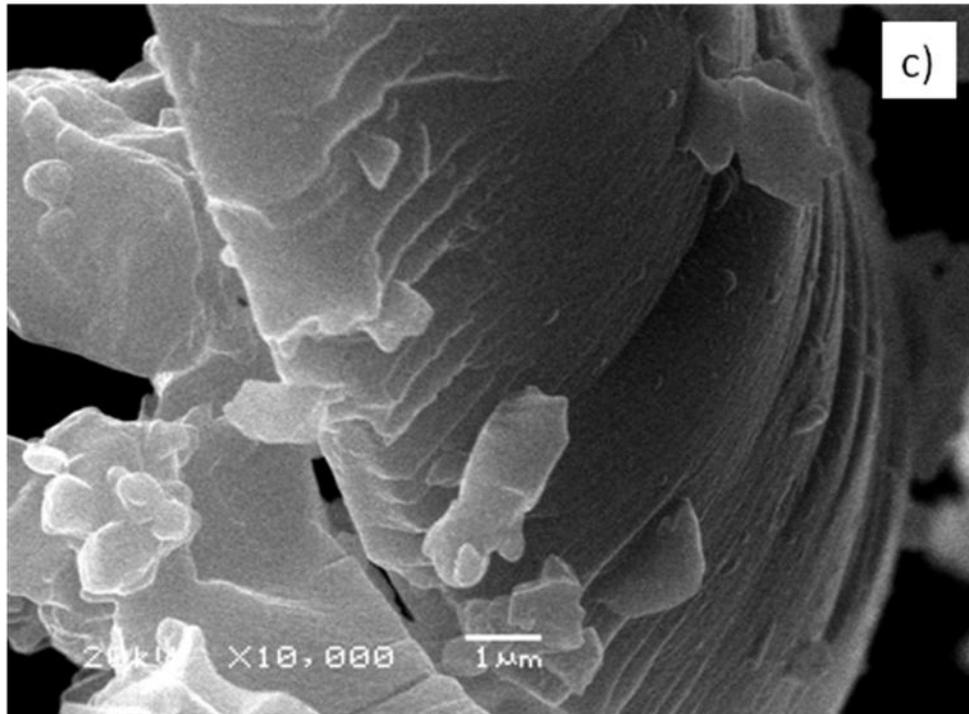
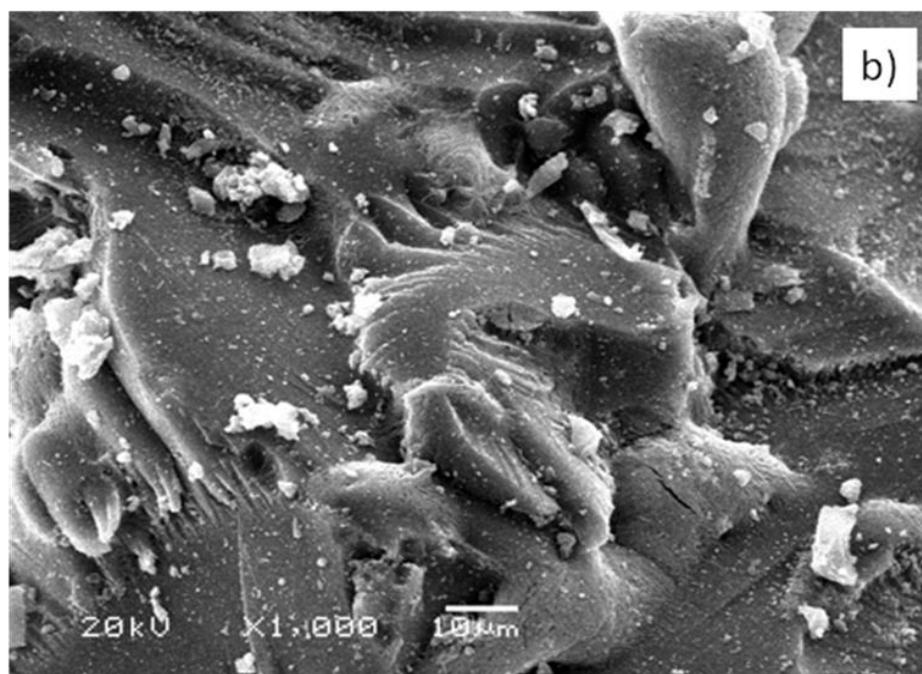
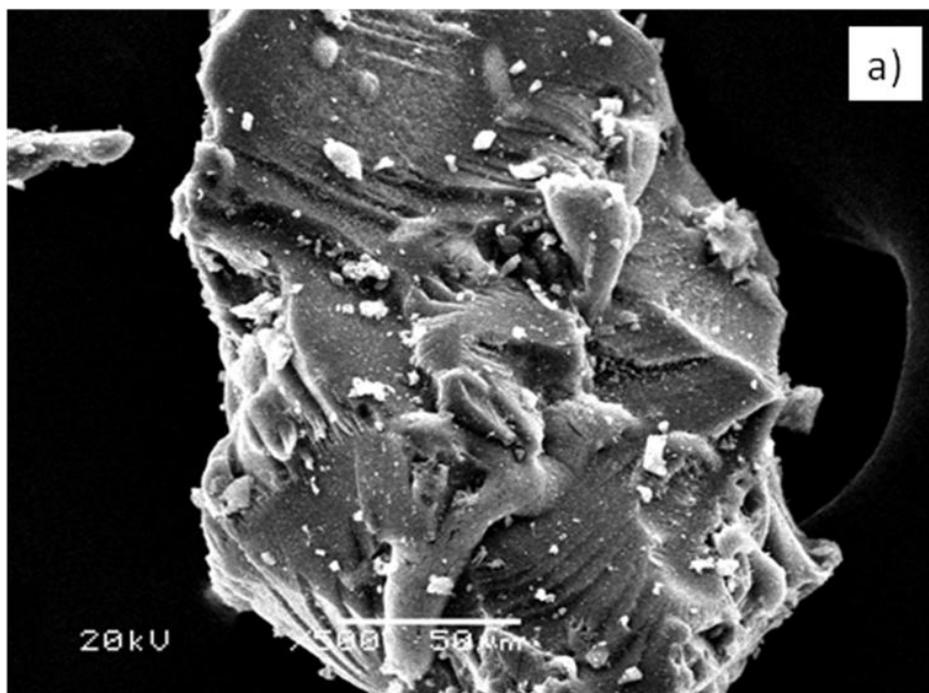


Figura 5.6 - Microscopias eletrônicas de varredura referente ao AMPTGA, com ampliações de 500 (a), 2000 (b), 10.000 (c) e 30.000 vezes (d).

Novos ensaios foram realizados para o sólido AMPTGA contendo cobre adsorvido, conforme Figura 5.7. A diferença entre as micrografias do AMPTGA e as micrografias do AMPTGA com cobre é o aparecimento de agregados menores com morfologia diferente da observada para AMPTGA.



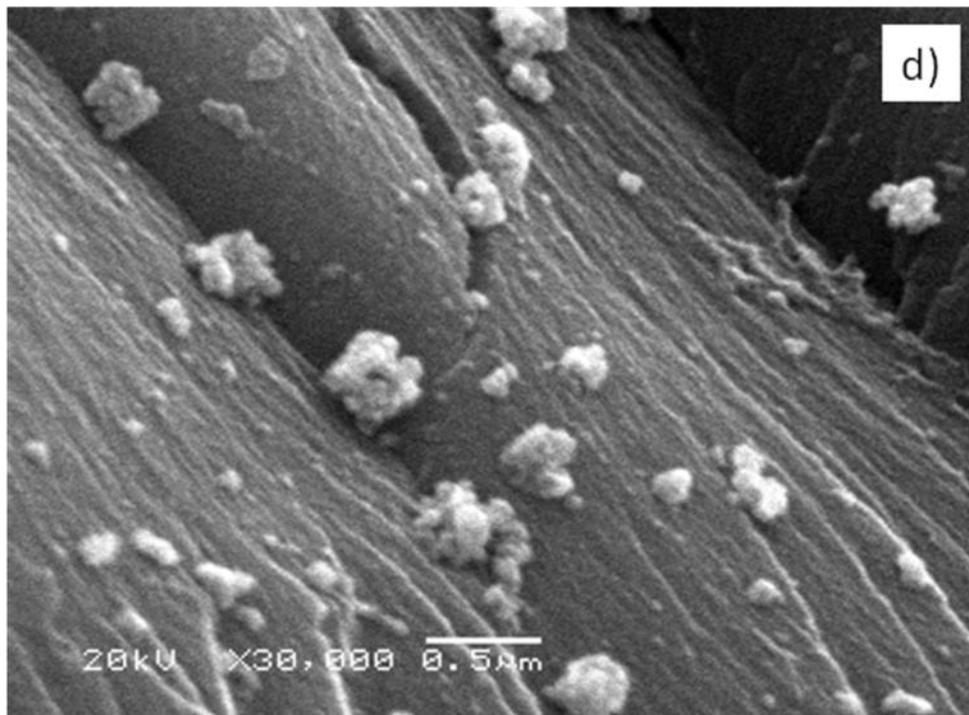
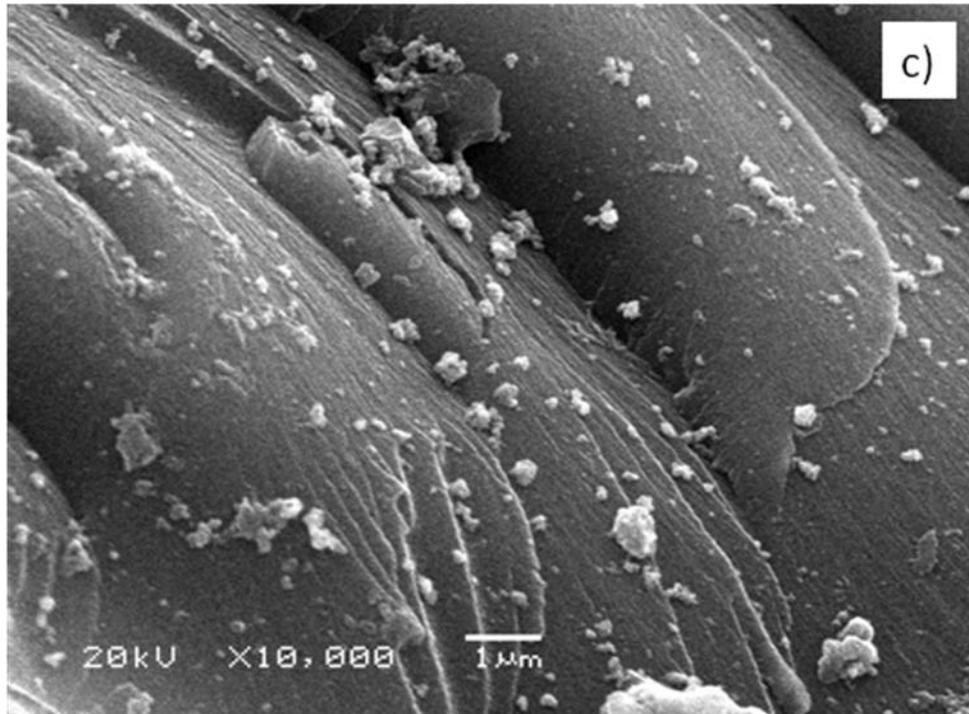


Figura 5.7 - Microscopias eletrônicas de varredura referentes ao AMPTGA complexado com cobre, ampliado 500 (a), 2000 (b), 10.000 (c) e 30.000 vezes (d).

5.2 – Imobilização e caracterização do AMPTGA na sílica ativada

5.2.1 - Análise elementar

O novo agente sililante AMPTGA foi imobilizado na superfície da sílica gel ativada. Os valores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre e a razão molar C/N da sílica modificada encontram-se na Tabela 5.4. Pela razão molar sugere-se que parte do agente sililante imobilizado foi lixiviado durante a síntese e/ou lavagem, pois era esperado que esta razão fosse maior. Destaca-se também uma diminuição considerável na quantidade de enxofre da superfície Sil-AMPTGA em comparação com a superfície AMPTGA. Esta diminuição pode ter ocorrido justamente pela lixiviação de parte da cadeia carbônica do agente sililante precursor, AMPTGA, relacionada à molécula do TGA. Então este enxofre provavelmente está situado nos poros da sílica gel, uma vez que a área superficial é diminuída consideravelmente. Na análise elementar observa-se também que há percentuais de carbono e nitrogênio, estes percentuais confirmam a funcionalização da sílica pura.

Tabela 5.4 – Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) e relação molar C/N para a superfície Sil-AMPTGA.

Superfície	C		H		N		S		C/N
	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	
Sil-AMPTGA	2,89	2,40	0,98	9,8	1,06	0,76	0,755	0,24	3,00

5.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho da superfície Sil-AMPTGA comparada com o espectro da sílica gel ativada estão apresentadas na Figura 5.8. O espectro da sílica gel, Figura 5.8 a, mostra uma banda larga em torno de 3460 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento das hidroxilas tanto dos grupos silanóis quanto das moléculas de água fisissorvidas encontrados na superfície da sílica e, em 1637 cm^{-1} aparece uma banda de deformação angular também relacionada à hidroxila. A banda larga na região de 1105 cm^{-1} e outra em 802 cm^{-1} são características da deformação axial e da deformação angular, respectivamente, de grupos siloxanos (Si-O-Si), responsáveis pela estrutura interna da sílica gel. A banda em 965 cm^{-1} corresponde a deformação dos grupos silanóis isolados. Esta por sua vez, é bastante sensível à imobilização; quando ocorre, há uma diminuição de intensidade, confirmando que moléculas foram imobilizadas na superfície da sílica (ILER, 1979; VANSANT, 1995). Após a imobilização do AMPTGA na superfície sílica gel nota-se o aparecimento de uma banda pouco definida em 2935 cm^{-1} referente à deformação axial CH. Por conseguinte, no espectro da Sil-AMPTGA é registrada uma diminuição de intensidade das bandas de deformação axial, em 3462 cm^{-1} , e de deformação angular, em 1632 cm^{-1} , referente às hidroxilas dos grupos silanóis. Observa-se também a permanência inalterada das bandas correspondentes a deformação axial em 1090 cm^{-1} e a deformação angular dos grupos siloxanos em 804 cm^{-1} . O desaparecimento da banda, atribuída à deformação axial dos grupos silanóis livres na região de 965 cm^{-1} , é mais um fator que confirma, de fato, a funcionalização da sílica gel. Porém não são vistas bandas de deformação axial -SH, observada no espectro do TGA, ou de dissulfeto (-S-S-), registrada no espectro do AMPTGA. Este outro fator reforça a proposta da possível lixiviação de parte da cadeia carbônica do agente sililante precursor, AMPTGA, relacionada à molécula do TGA durante a síntese e/ou lavagem.

Na Tabela 5.5 estão organizadas sistematicamente as principais bandas caracterizadas no espectro da sílica gel ativada e Sil-AMPTGA.

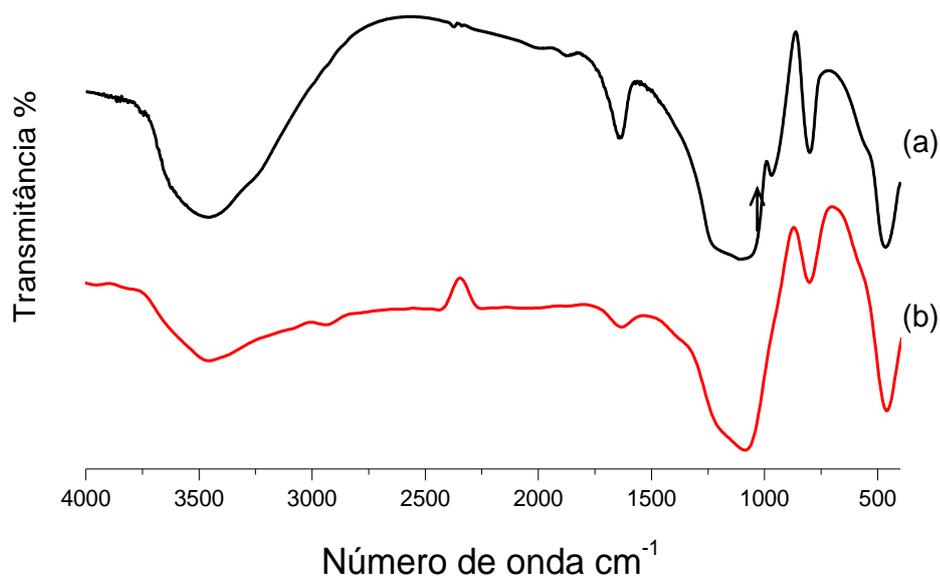


Figura 5.8 - Espectro de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura (a) e da Sil-AMPTGA (b).

Tabela 5.5 - Resumo das principais bandas de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura e do sólido Sil-AMPTGA.

Molécula	Frequência cm^{-1}	Deformação
Sílica gel pura	3460	ν O-H
	1637	δ_s O-H
	1105	ν_s (-Si-O-Si-)
	965	ν Si-OH
	802	δ (-Si-O-Si-)
Sil-AMPTGA	3462	ν O-H
	2935	ν C-H
	1632	δ_s O-H
	1090	ν_s (-Si-O-Si-)
	804	δ (-Si-O-Si-)

ν : deformação axial no plano, δ : deformação angular no plano e s: simétrica.

5.2.3 - Área Superficial

A área superficial do sólido Sil-AMPTGA foi de $193 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, cujo valor é inferior ao da sílica gel ativada, que é de $484 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta redução na área superficial pode ser explicada pela funcionalização da sílica. Na funcionalização há substituição dos grupos silanóis da superfície da sílica gel por moléculas do agente sililante, neste caso, por moléculas do AMPTGA. Além da imobilização do AMPTGA, provavelmente há moléculas de enxofre ocupando os poros da sílica, pois a ocupação dos poros da sílica provoca um impedimento ao acesso das moléculas de nitrogênio durante as medidas de área superficial. O percentual de enxofre da Sil-AMPTGA é de 0,755%. Este valor é pequeno se comparado com a percentagem de enxofre do AMPTGA, que foi de 15,09%. Dessa forma reforça-se a proposta de que parte do agente sililante foi lixiviado durante a síntese e lavagem, e também que o enxofre mensurado pela análise elementar pode estar nos poros, pois pela análise elementar, nota-se que os percentuais de carbono e nitrogênio são pequenos para resultar numa diminuição muito grande de área.

5.2.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si

O espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS da Sil-AMPTGA registrou apenas quatro descolamentos químicos, conforme mostrado na Figura 5.9. Um pequeno “ombro” na região de 49 ppm foi atribuído ao grupo metóxi, carbono 4. Os deslocamentos químicos em 8,6 ppm; 21,2 ppm e 41,7 ppm referem-se aos carbonos 1, 2 e 3, respectivamente. Os deslocamentos químicos que não foram registrados são tão importantes quanto os que foram. Neste espectro, não foi registrado o deslocamento químico característico do grupo carbonila, $-\text{C}=\text{O}$, relacionado ao TGA, que foi observado para o agente sililante precursor AMPTGA. Este pico deveria aparecer na região de 160 a 185 ppm, conforme dados da literatura (BASSLER, 2001; COLTHUP, 1991; LAMPMAN, 2001). Assim o não aparecimento deste sinal é mais um subsídio para confirmar que durante o processo de imobilização do novo agente sililante, AMPTGA, na superfície da sílica, ocorre a lixiviação de parte da molécula do AMPTGA atribuída ao TGA. Com isso é registrado pelo espectro de RMN ^{13}C

apenas quatro carbonos quimicamente diferentes. Dessa forma propõe-se uma estrutura diferente da esperada para Sil-AMPTGA, tendo em vista que parte do agente sililante foi lixiviado durante a síntese e/ou lavagem. Ocorrendo a imobilização apenas da molécula relacionada ao AMPTS, sem o grupo tiol do TGA, conforme a Figura 5.9. Então comparando as caracterizações apresentadas da Sil-AMPTGA com as caracterizações da sílica aminopropil (Sil-NH₂), mostradas mais adiante, pode-se afirmar que esta é uma possível rota de imobilizar agente sililante, neste caso o AMPTS, na superfície da sílica.

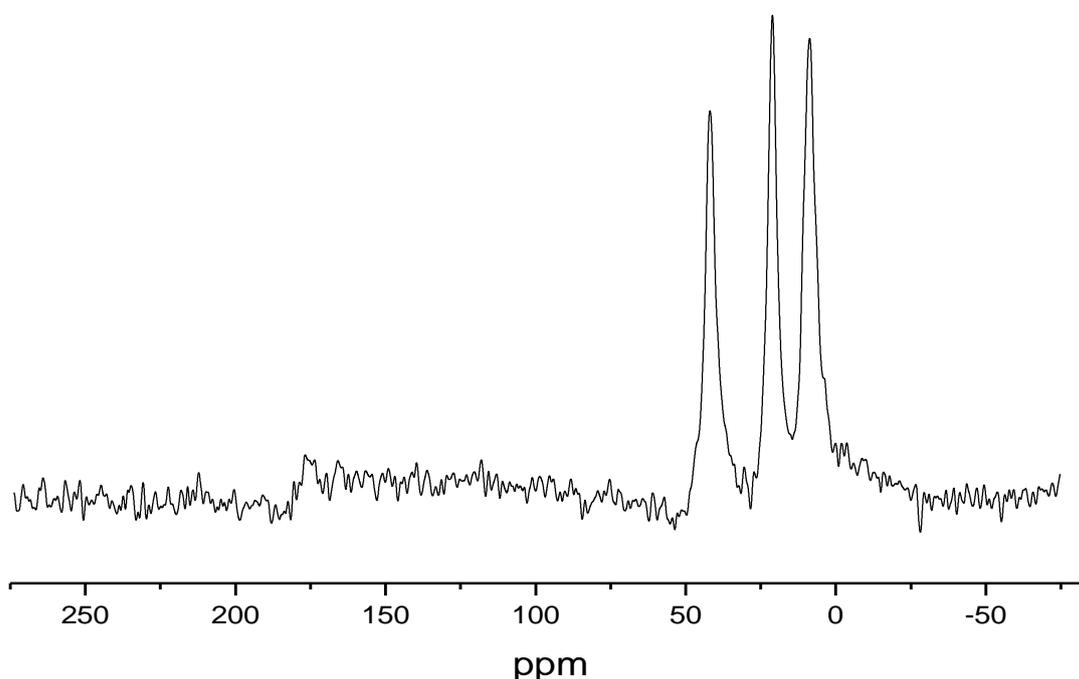


Figura 5.9 – Espectro de RMN de ¹³C da Sil-AMPTGA.

Na Figura 5.11 é ilustrado o espectro de RMN ²⁹Si da sílica gel pura, em que foram registrados três deslocamentos químicos característicos. Um pico em -93,2 ppm atribuído aos grupos silanóis geminais. Nos grupos silanóis geminais, um átomo de silício está ligado a duas hidroxilas (-OH) e a dois grupos siloxanos (-Si-O-Si-). O deslocamento químico mais intenso em -101,0 ppm foi atribuído aos grupos silanóis isolados. Neste grupo, o silício está ligado a apenas uma hidroxila e a outros três grupos siloxanos. O fraco sinal em -110,7 ppm é relacionado ao silício ligado a apenas quatro grupos siloxanos (ILER, 1979; VANSANT, 1995).

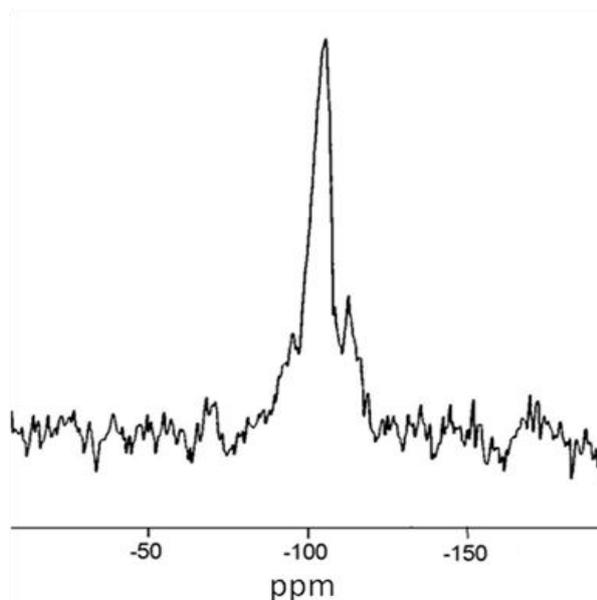


Figura 5.10 - Espectro de RMN ^{29}Si da sílica gel ativada.

Após a imobilização do AMPTGA na superfície da sílica gel é observado o aparecimento de novos deslocamentos químicos característicos de ligações químicas entre os átomos de silício e de carbono. Como pode ser visto no espectro de RMN ^{29}Si da Sil-AMPTGA, Figura 5.12. O espectro de Sil-AMPTGA registrou dois deslocamentos químicos em -59 e -68 ppm relacionados ao silício ligado ao carbono, que corresponde às estruturas do tipo bidentada e tridentada, conforme a Figura 5.13b e 5.13c, respectivamente. Os sinais em -100,0 ppm e -110,7 ppm são peculiares da sílica gel pura. O deslocamento químico em -100,0 ppm é atribuído aos grupos silanóis isolados ou livres e, o deslocamento químico em -100,7 ppm é correspondente ao silício ligado a quatro grupos siloxanos. Com isso comprova-se a imobilização do organossilano na superfície da sílica.

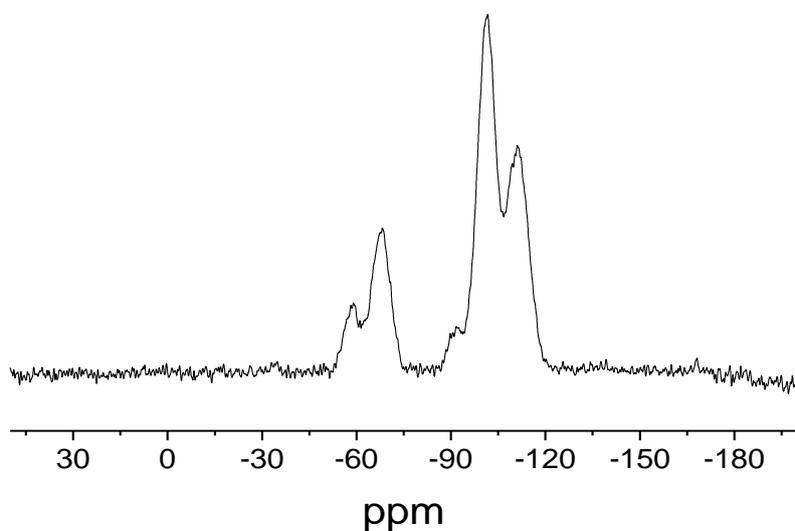


Figura 5.11 - Espectro de RMN ^{29}Si da sílica gel modificada (Sil-AMPTGA).

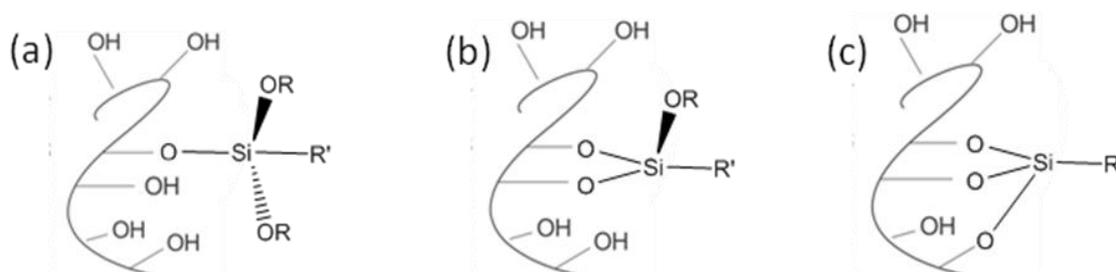


Figura 5.12 – Principais espécies químicas de alcóxissilanos immobilizados na sílica: a) monodentado, b) bidentado e c) tridentado.

5.2.5 – Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 5.14 são apresentadas a curva termogravimétrica da Sil-AMPTGA e sua derivada, em comparação com a curva termogravimétrica da sílica gel pura. A sílica gel tem duas perdas de massa; a primeira perda de massa foi de 1,0% na faixa de 300-473 K correspondente às moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície, e a outra perda de massa de 2,6% no intervalo de temperatura entre 600 K à 1170 K. Esta perda é referente à condensação dos grupos silanóis.

A análise termogravimétrica da Sil-AMPTGA apresenta inicialmente uma perda de massa de 3,1% no intervalo que compreende 298 K à 392 K devido à água fisissorvida. Na faixa de temperatura entre 415 – 520 K, verificou-se uma perda de 1,2% corresponde à decomposição de parte da cadeia orgânica. Uma terceira perda de massa de 3,72% é observada no intervalo de 600 K até 1173 K, e atribuída tanto à decomposição da cadeia orgânica quanto ao enxofre encontrado nos poros e, também à condensação dos grupos silanóis. Geralmente quando ocorre a imobilização de moléculas orgânicas na superfície da sílica com sucesso, há uma grande perda de massa da sílica modificada, quando submetido à análise termogravimétrica. Porém neste caso, parte da molécula do AMPTGA ancorada foi lixiviada durante os processos de funcionalização e lavagem, confirmada pelas caracterizações realizadas. Assim, era previsto que a perda de massa na análise termogravimétrica não fosse tão alta se comparado a outros sólidos como o próprio agente sililante utilizado (AMPTGA), dentre outras sílicas modificadas (ARAKAKI, 2000; 2002a; 2003; 2006; 2009a), pois apenas uma pequena quantidade das moléculas do AMPTGA permaneceram na sílica gel. Um resumo da análise termogravimétrica pode ser visto na Tabela 5.6.

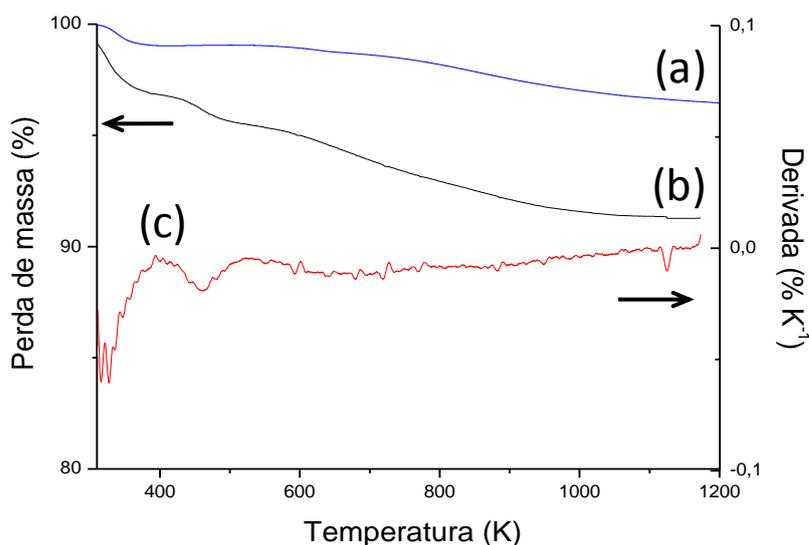


Figura 5.13 - Curvas termogravimétricas da sílica gel pura (a), da Sil-AMPTGA (b) e sua derivada (c).

Tabela 5.6 – Resumo dos percentuais de perda de massa (Δm) das superfícies Sil-AMPTGA e sílica gel pura nos intervalos de temperatura (ΔT).

Sílica gel		Sil-AMPTGA	
ΔT (K)	Δm (%)	ΔT (K)	Δm (%)
300 - 473	1,0	298 - 392	3,1
600 - 1170	2,6	415 - 520	1,2
		600 - 1173	3,72

5.4 – Caracterização da superfície Sil-NH₂ e Sil-NTGA

5.4.1 – Análise Elementar

A Tabela 5.7 exibe a análise elementar das superfícies Sil-NH₂ e Sil-NTGA. Para a superfície Sil-NH₂, o grau de funcionalização do agente sililante AMPTS na superfície da sílica foi baseado principalmente nas análises de carbono e nitrogênio, obtendo-se o valor de 1,09 e 1,05 mmol g⁻¹, respectivamente. A razão molar C/N foi de 4 carbonos para 1 nitrogênio, este valor é uma comprovação de que o AMPTS foi imobilizado na sílica gel, tendo em vista que a sílica não contém carbono e nitrogênio, em sua composição.

Por outro lado, a análise elementar da superfície Sil-NTGA apresentou valores de carbono, nitrogênio e enxofre de 5,32; 1,05 e 1,01 mmol g⁻¹, respectivamente, indicando presença de enxofre. Este enxofre é proveniente da molécula de TGA imobilizado na superfície da Sil-NH₂. A razão molar C/N para a Sil-NTGA foi de 5,10 átomos de carbonos para 1 átomo de nitrogênio. Este valor é maior do que a razão molar C/N da Sil-NH₂, o que já era esperando, tendo em vista que uma molécula orgânica, do TGA, foi imobilizada na sílica aminopropil (Sil-NH₂).

Tabela 5.7 - Resultados da análise elementar de carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H) e enxofre (S) e, razão molar C/N das superfícies Sil-NH₂ e Sil-NTGA.

Superfície	C		H		N		S		C/N
	%	mmol g ⁻¹							
Sil-NH ₂	5,23	4,36	1,64	16,4	1,52	1,09	-	-	4,00
Sil-NTGA	6,38	5,32	1,54	15,4	1,48	1,05	3,23	1,01	5,10

5.4.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho da sílica pura em comparação com os espectros das superfícies Sil-NH₂ e Sil-NTGA são apresentados na Figura 5.15. O espectro obtido para a Sil-NH₂ foi muito parecido com o espectro da Sil-AMPTGA. O espectro da Sil-NH₂ registrou as principais bandas características da sílica gel, de estiramento e de deformação angular atribuídas às hidroxilas pertencentes aos grupos silanóis e também da água, em 3440 cm⁻¹ e em 1627 cm⁻¹, respectivamente. Notam-se também outras bandas características da sílica gel referentes aos grupos siloxanos, tanto de deformação axial quanto de deformação angular na região de 1100 cm⁻¹ e 807 cm⁻¹, respectivamente. Uma pequena banda em 2931 cm⁻¹ de deformação axial C-H é atribuída à imobilização da molécula orgânica na superfície. Este fato é ratificado pela diminuição de intensidade da banda correspondente à deformação dos grupos silanóis isolados em 965 cm⁻¹. A banda referente à deformação axial simétrica e assimétrica N-H de amina primária, provavelmente podem ter sido sobrepostas pela banda de estiramento O-H entre 3600 e 3000 cm⁻¹. De forma análoga, o espectro da superfície Sil-NTGA registrou as mesmas bandas típicas da sílica gel pura, e também a pequena banda de deformação CH em 2931 cm⁻¹. A banda correspondente a deformação axial N-H de amina secundária não foi registrada pela possível sobreposição da banda de estiramento OH, assim como a banda de deformação axial C=O sobreposta pela banda larga de deformação angular de grupos silanóis em 1627 cm⁻¹. No entanto, é verificado o aparecimento de uma banda em 2520 cm⁻¹ característica da deformação axial S-H, proveniente da molécula TGA imobilizada na

superfície da Si-NH_2 . O aparecimento desta banda corrobora com os resultados da análise elementar, confirmando o êxito da reação.

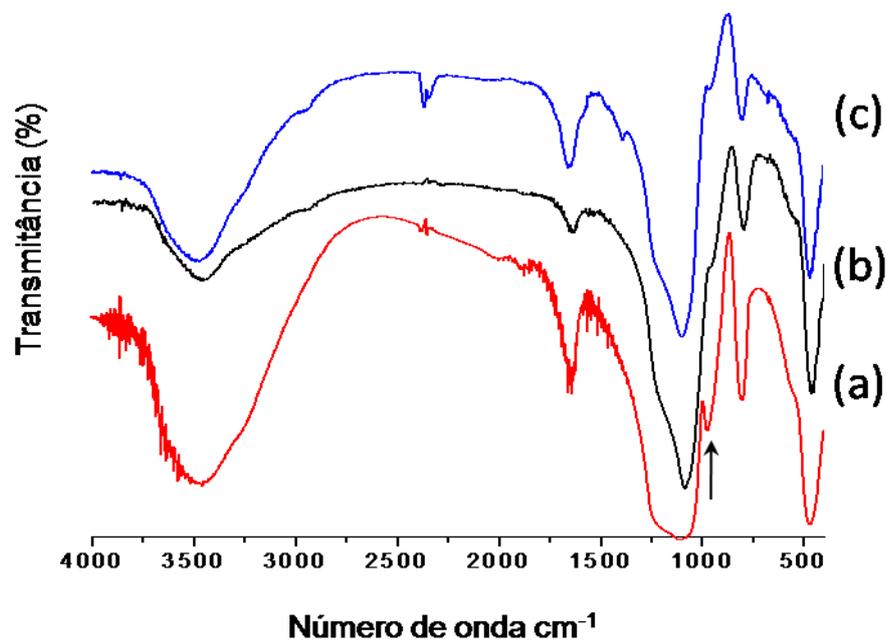


Figura 5.14 - Espectros de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura (a) e das superfícies Si-NH_2 (b) e Si-NTGA (c).

Um resumo dos valores das frequências de absorção na região do infravermelho para a sílica pura e sílicas modificadas, Si-NH_2 e Si-NTGA , encontra-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Principais bandas de absorção observadas nos espectros da sílica gel pura e das sílicas modificadas; Sil-NH₂ e Sil-NTGA.

Molécula	Frequência cm ⁻¹	Deformação
Sílica gel pura	3460	ν O-H
	1637	ν_s O-H
	1105	ν_s (-Si-O-Si-)
	965	ν Si-OH
	802	δ (-Si-O-Si-)
Sil-NH₂	3440	ν O-H
	2931	ν C-H
	1627	δ_s O-H
	1100	ν_s (-Si-O-Si-)
	807	δ (-Si-O-Si-)
Sil-NTGA	3440	ν O-H
	2931	ν C-H
	2520	ν S-H
	1627	δ_s O-H
	1100	ν_s (-Si-O-Si-)
	807	δ (-Si-O-Si-)

ν : deformação axial no plano, δ : deformação angular no plano, ass: assimétrica e s: simétrica.

5.4.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e ²⁹Si

Os espectros RMN/CP/MAS de ¹³C das sílicas modificadas Sil-NH₂ e Sil-NTGA são mostrados na Figura 5.16. No espectro da Sil-NH₂ aparece um pico em 52 ppm correspondente ao carbono (4) das metoxilas, conforme a estrutura proposta para esta superfície. Os deslocamentos químicos em 10, 27, e 44 ppm são atribuídos aos carbonos 1, 2, e 3, nesta ordem, conforme mostrado na Figura 5.16a. No espectro da superfície Sil-NTGA, Figura 5.16 b, nota-se um aumento na

quantidade de deslocamentos químicos registrados se comparado ao espectro de RMN de Si-NH_2 . Os deslocamentos químicos registrados em 31 e 175 ppm, que aparecem após a imobilização do ácido tioglicólico na superfície Si-NH_2 são atribuídos ao respectivos carbonos (5) e (4), conforme a estrutura proposta para a Si-NTGA . Os sinais observados em 8, 21 e 42 ppm correspondem aos carbonos 1, 2 e 3, respectivamente. O deslocamento químico com intensidade fraca em 58 ppm é relacionado aos grupos metóxi remanescentes, carbono (6). Dois outros sinais são observados na mesma região. Estes picos podem ser relacionados com os grupos metóxi não hidrolizados ou com impurezas. No caso presente, apareceram picos largos na região de 82 e 125 ppm que podem ser referentes à diferente arranjo da cadeia orgânica na superfície da Si-NTGA (FONSECA, 2004a; 2004b).

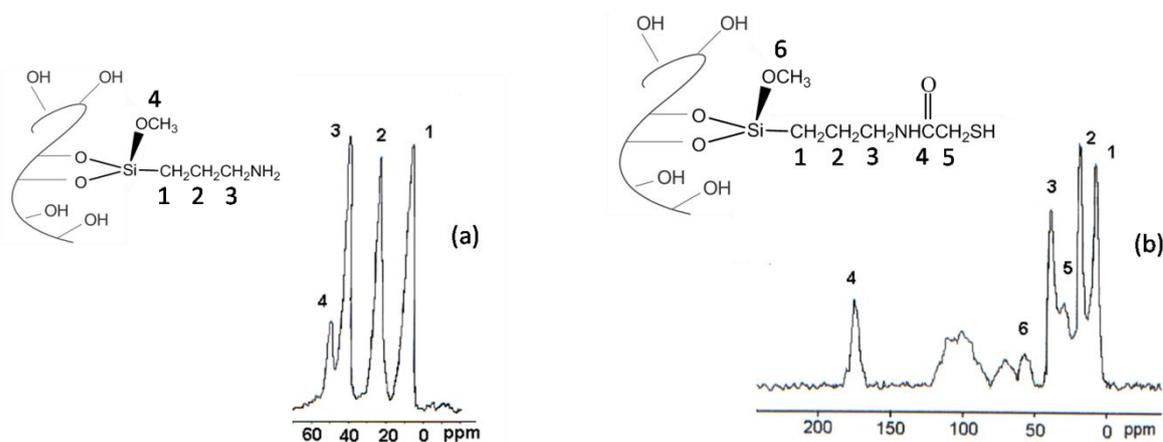


Figura 5.15 - Espectro RMN-CPMAS de ^{13}C das sílicas modificadas Si-NH_2 (a), e Si-NTGA (b).

O espectro de RMN de ^{29}Si para a Si-NH_2 é exibido na Figura 5.17. O espectro mostra dois deslocamentos químicos típico da sílica gel em -100,0 e -110,3 ppm, atribuídos aos grupos silanóis isolados e siloxanos, respectivamente. Os sinais referentes ao silício ligado à cadeia orgânica aparecem em -55 ppm e em -65 ppm. Correspondendo ao átomo de silício ligado à cadeia orgânica em que o mesmo também está ligado aos átomos de oxigênio da superfície do suporte de forma bidentada e tridentada, respectivamente, conforme ilustrado nas Figuras 5.13b e 5.13c (ILER, 1979; VANSANT, 1995).

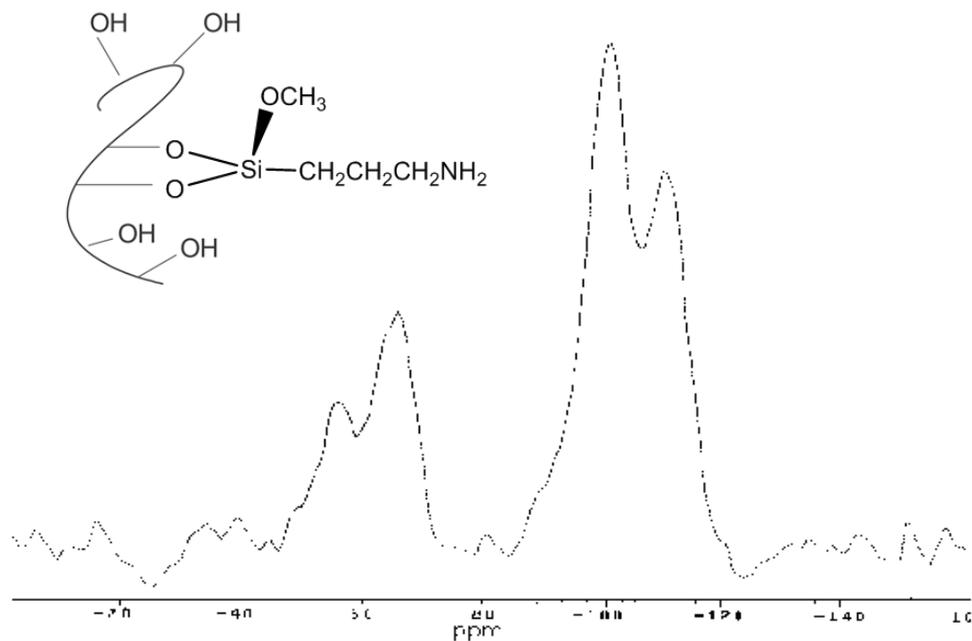


Figura 5.16 - Espectro de RMN-CPMAS de ^{29}Si da $\text{Si}-\text{NH}_2$.

5.4.4 - Área Superficial

As medidas de área superficial da sílica gel ativada, $\text{Si}-\text{NH}_2$ e $\text{Si}-\text{NTGA}$, apresentaram os seguintes valores 484; 429 e 384 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Esta diminuição da área superficial das superfícies modificadas em relação à sílica pura ocorre pelo recobrimento dos poros da superfície por grupos orgânicos, aumentando assim o tamanho da partícula. Com isso este resultado é mais um subsídio de que houve êxito na funcionalização da sílica com o agente sililante precursor, AMPTS, e conseqüentemente sua modificação com a molécula de TGA.

5.4.5 – Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 5.18 mostra as curvas termogravimétricas da sílica gel pura e dos sólidos $\text{Si}-\text{NH}_2$ e $\text{Si}-\text{NTGA}$. A sílica gel inicialmente tem uma perda de massa de 5,0% na faixa de temperatura entre 300 a 453 K. Esta perda refere-se à água fisicamente adsorvida na superfície da sílica gel. A perda de massa subsequente ocorre no intervalo de 773 a 1073 K, relativo à condensação dos grupos silanóis em grupos siloxanos, enquanto que a análise termogravimétrica da $\text{Si}-\text{NH}_2$ também

apresenta duas perdas de massa uma primeira perda de massa de 4,4% em torno de 303 a 351 K, também designado a água fisicamente adsorvida. A segunda perda de 8,0% ocorre na faixa de temperatura entre 401 a 1055 K, corresponde à decomposição de grupos orgânicos ligados covalentemente a sílica e também a condensação dos grupos silanóis remanescentes.

A curva termogravimétrica da Sil-NTGA registrou uma perda de massa inicial de 2,1% em torno de 295 a 339 K, atribuído à perda de água fisicamente adsorvida. Uma segunda perda de massa de 3,2% é observada no intervalo de temperatura de 455 – 960 K. Esta perda é concernente à decomposição do grupo tiol proveniente da molécula do TGA imobilizada no sólido Sil-NH₂. Estes resultados estão em acordo com a análise elementar e com o espectro de infravermelho. A última perda de massa é de 17,6%, ocorrendo na faixa de temperatura entre 558 a 1131 K, relacionado à decomposição dos grupos orgânicos restantes juntamente com a condensação de grupos silanóis. Desta forma, a superfícies Sil-NTGA possui uma perda de massa total maior do que a Sil-NH₂, justamente por apresentar um aumento na cadeia orgânica, referente à imobilização do TGA na superfície da Sil-NH₂ (FONSECA, 2004b). Esses resultados estão resumidos na Tabela 5.9.

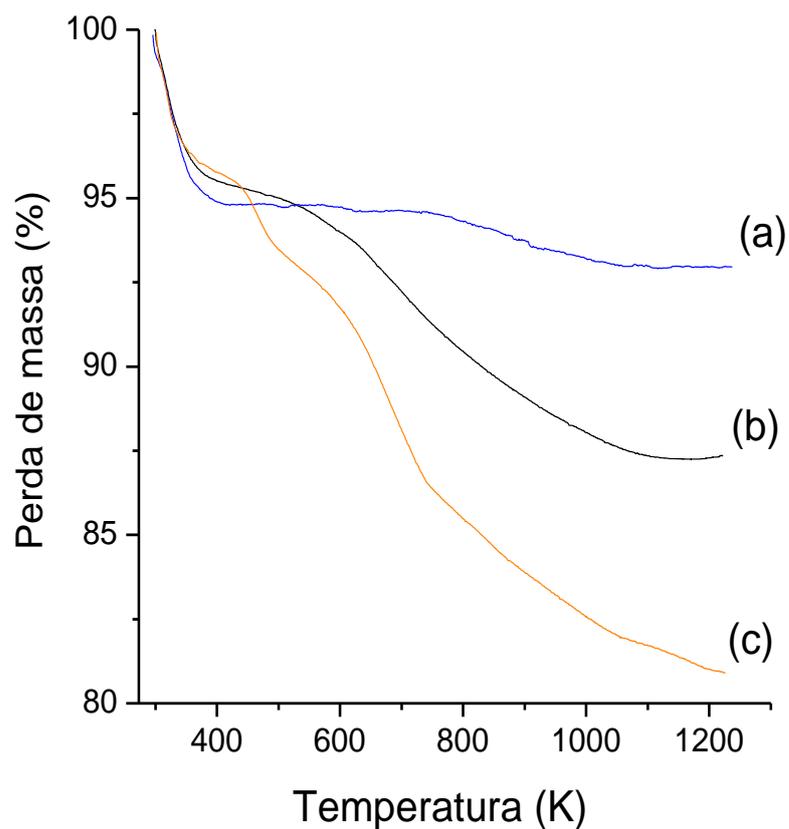


Figura 5.17 - Curvas termogravimétricas da sílica gel ativada (a) e das superfícies Si-NH₂ (b) e Si-NTGA (c).

Tabela 5.9 – Resumo dos percentuais de perda de massa (Δm) da sílica gel pura e das sílicas modificadas; Si-NH₂ e Si-NTGA, nos intervalos de temperatura (ΔT).

Sílica gel		Si-NH ₂		Si-NTGA	
ΔT (K)	Δm (%)	ΔT (K)	Δm (%)	ΔT (K)	Δm (%)
300 - 453	5,0	303 - 351	4,4	295 - 339	2,1
773 - 1073	2,8	401 - 1055	8,0	455 - 960	3,2
				558 - 1131	17,6

5.5 - Ensaios adsorptivos com as superfícies AMPTGA, Sil-AMPTGA e Sil-NTGA

As isotermas de adsorção dos cátions divalentes de níquel, cobre e cobaltos no sólido AMPTGA e suas formas linearizadas estão apresentadas nas Figuras 5.19 e 5.20. A forte coloração que este sólido adquiriu ao ser colocado em contato com as soluções aquosas dos sais metálicos é uma evidencia da formação de complexo. Esta análise qualitativa foi comprovada pelos resultados das isotermas de adsorção cujas quantidades de íons metálicos adsorvidos (n_f) foram de 1,66; 1,34 e 1,33 mmol g⁻¹ para Ni²⁺, Co²⁺ e Cu²⁺, respectivamente. Estes comportamentos de adsorção podem ser explicados pelos volumes de hidratação dos cátions divalentes que são 169,6 cm³ mol⁻¹ para o Co²⁺ e 147,8 cm³ mol⁻¹ para Ni²⁺ e Cu²⁺ (MARCUS, 1985). Nota-se que os íons que têm maior volume de hidratação, na maioria dos casos estudados, apresentam uma menor adsorção. Isto se deve ao fato da grande quantidade de moléculas de água aglomeradas ao redor dos íons metálicos, dificultando assim a interação desses íons metálicos com os centros básicos encontrados na superfície dos sólidos. Dessa forma, o cobalto deveria ser o cátion com maior dificuldade para interagir com o centro básico. No entanto, a interação entre estas espécies não depende apenas deste parâmetro. A dureza absoluta das espécies químicas (η) é outro fator que deve ser levado em consideração. Esta dureza absoluta é embasada na teoria HSAB (do inglês: *hard and soft acid and bases*) proposta por Ralph G. Pearson em 1963 (PEARSON, 1963; 1983). Pearson classificou os ácidos e bases de Lewis em duas categorias: duros (*hard*) e moles (*soft*). Na classificação de dureza de Pearson, o nitrogênio e o oxigênio são bases duras enquanto que o enxofre é uma base mole. Em relação aos cátions de Ni²⁺, Co²⁺ e Cu²⁺, os mesmos são considerados intermediários ou de fronteira, podendo apresentar tanto características de ácido duro quanto de ácido mole.

A capacidade máxima de cátion adsorvido na superfície do AMPTGA seguiu a ordem Ni²⁺ > Co²⁺ > Cu²⁺, apresentando valores de 1,80, 1,44 e 1,40 mmol g⁻¹, respectivamente.

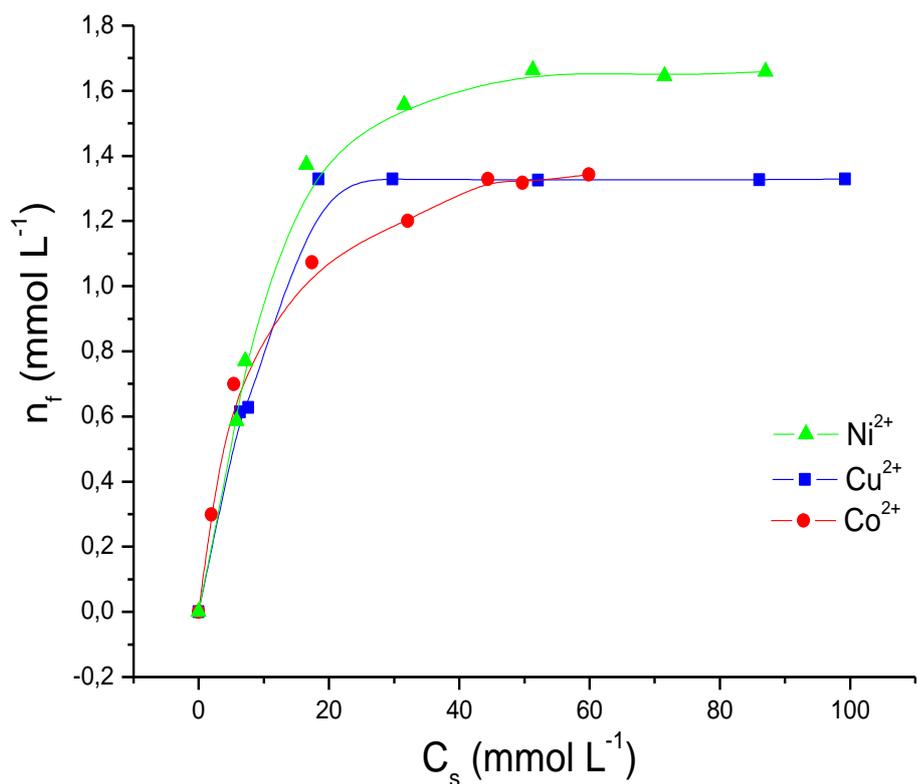


Figura 5.18 - Isothermas de adsorção dos cátions cobre, cobalto e níquel na superfície AMPTGA em solução aquosa a $298 \pm 1K$.

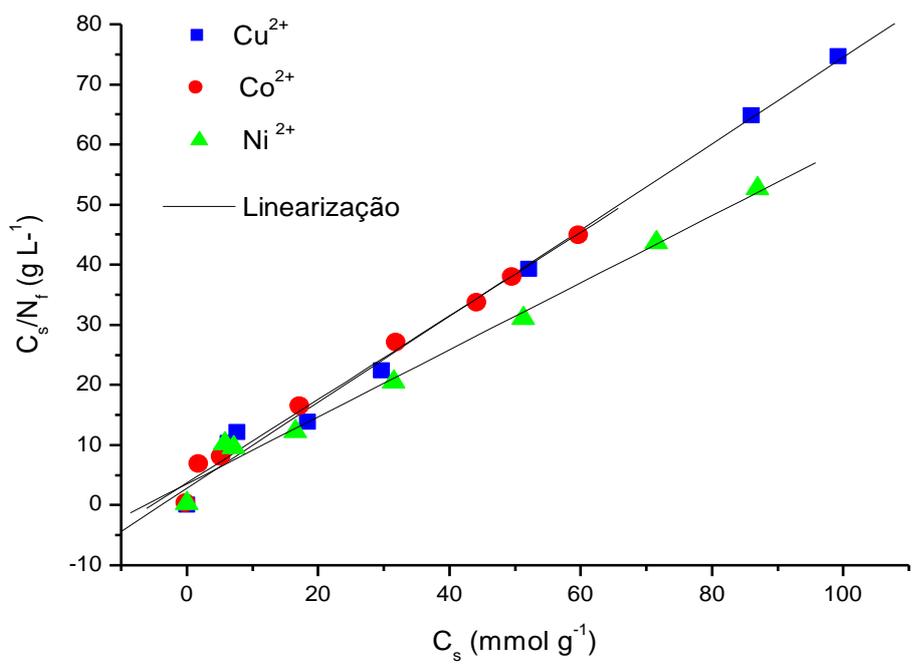


Figura 5.19 - Linearização das isothermas de adsorção de cátions de cobre, cobalto e níquel na superfície AMPTGA em solução aquosa a $298 \pm 1K$.

A Figura 5.21 mostra as isotermas de adsorção de níquel, cobre e cobalto na sílica modificada, Sil-AMPTGA. Esta superfície mostrou-se também capaz de adsorver íons metálicos de níquel, cobre e cobalto em solução aquosa. As quantidades de metais adsorvidos nesta superfície foram de 2,26, 1,50 e 0,89 mmol por grama da Sil-AMPTGA para Cu(II), Ni(II) e Co(II), respectivamente. Enquanto que as capacidades máximas de adsorção, n_s , obtidas pela linearização dos dados experimentais da isoterma ao modelo de Langmuir para níquel e cobalto foram de 1,60 e 0,91 mmol g⁻¹, nesta ordem. O fato de o cobre adsorver mais pode estar relacionado com a quantidade de complexos formados pela hidrólise, pois, de acordo com o programa Visual MINTEQ, a concentração dos complexos de Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺ aumentam quando mais básicos for o pH. No entanto, para o cobre, os percentuais das principais espécies CuOH⁺, Cu₂(OH)₂²⁺, Cu(OH)₂, Cu₂(OH)₃⁺ começam a ter algum significado em pH acima de 4,0. Dessa forma, a concentração e a quantidade de complexos de cobre são maiores do que as espécies de níquel e cobalto. Por isso que o pH da solução de cobre é mais ácida do que as soluções de cobalto e níquel. Então pode-se afirmar que estes complexos de cobre provavelmente estão interagindo com os centros básicos encontrados na superfície da Sil-AMPTGA, sendo esse um dos fatores que fazem com que o cobre seja mais adsorvido do que níquel e cobalto, e também que não tenha correlação ao modelo de Langmuir. Assim com exceção da isoterma de cobre, as isotermas de cobalto e níquel obtidas apresentaram coeficiente de correlação coerente com o modelo de Langmuir, conforme ilustrado na Figura 5.22.

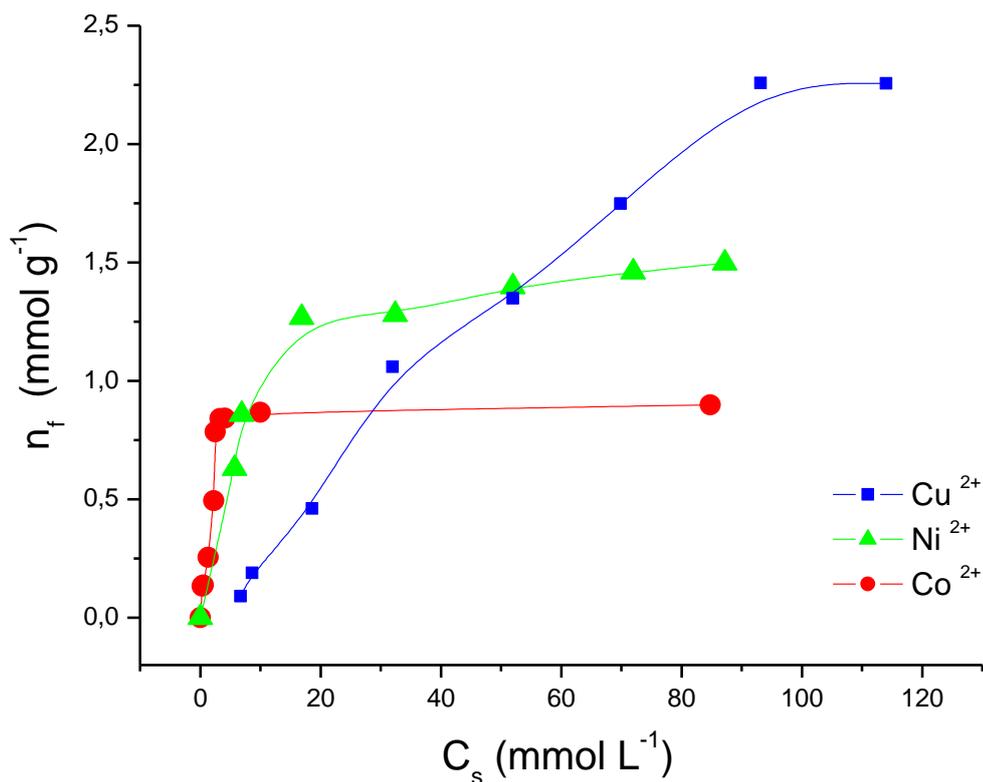


Figura 5.20 - Isotermas de adsorção dos cátions de cobre, níquel e cobalto na superfície Sil-AMPTGA em solução aquosa a $298 \pm 1K$.

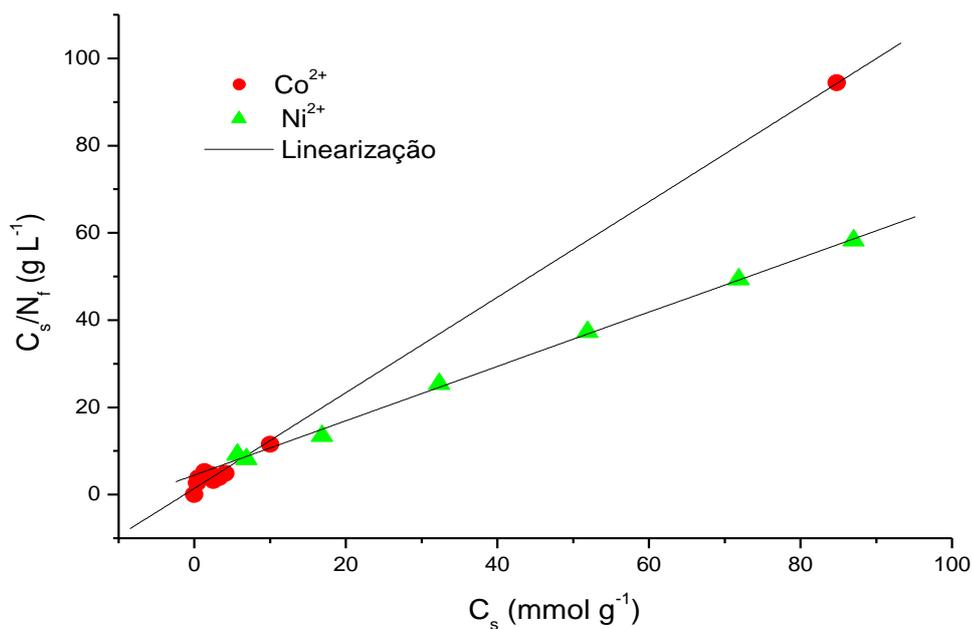


Figura 5.21 - Linearização das isotermas de adsorção de cátions de cobalto e níquel na superfície Sil-AMPTGA em solução aquosa a $298 \pm 1K$.

A superfície Sil-NTGA também apresentou uma grande afinidade em adsorver cátions de cobre, níquel e cobalto; de acordo com as isotermas de adsorção e a sua forma linearizada, ilustradas nas Figuras 5.23 e 5.24. As quantidades máximas de cátions adsorvidos foram de 1,84, 1,18 e 1,02 mmol g⁻¹ para os cátions de Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, respectivamente. Os valores referentes ao n_s não seguiram a mesma ordem dos n_f experimentais, conforme mostra a Tabela 5.7. Pelos valores de n_s esperava-se que o cobalto fosse mais adsorvido do que o níquel. Porém o volume de hidratação do cobalto pode estar influenciando na quantidade de cátions adsorvidos. Nesses experimentos, os valores de pH inicial e final foram medidos para cada ensaio de adsorção, onde o pH final é menos ácido do que o pH inicial, pois espécies metálicas estão sendo removidas da solução. Dessa forma há uma perturbação no equilíbrio, que tende a retornar ao estado de equilíbrio por intermédio dos íons hidrônio, diminuindo assim sua concentração. Por isso, o pH tende a aumentar. Observou-se também que o pH de todas as soluções catiônicas apresentam valores que diminuem com o aumento da concentração do sal na solução, principalmente, para o sal de Cu²⁺, mais ácido que os outros dois.

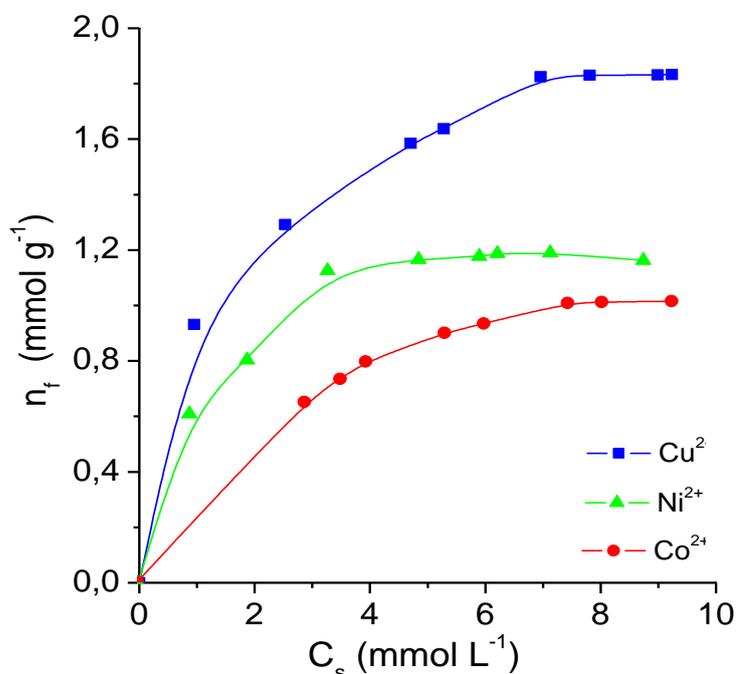


Figura 5.22 - Isotermas de adsorção dos cátions de cobre, níquel e cobalto na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a 298 ± 1K.

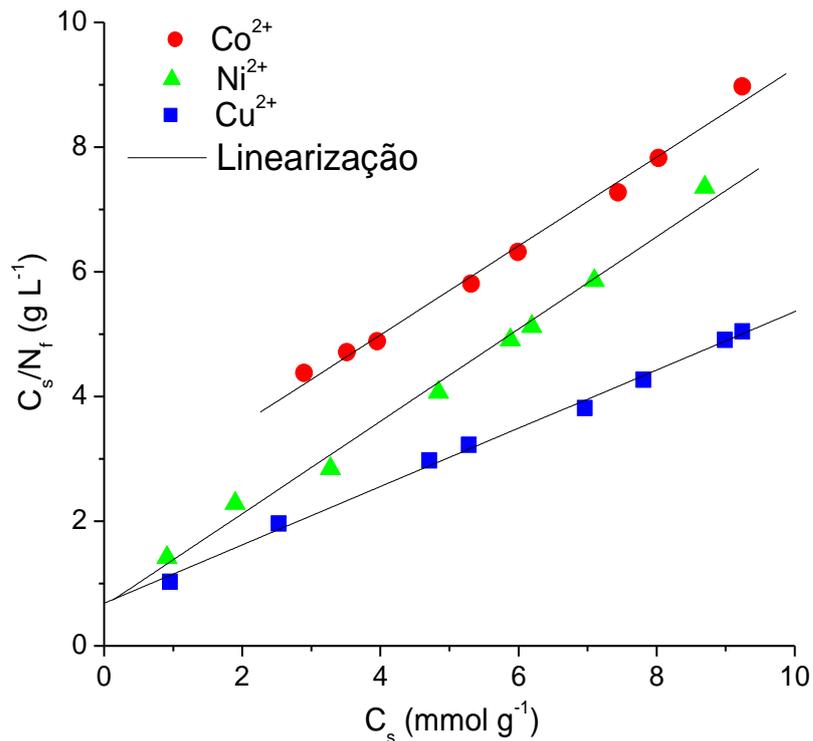


Figura 5.23 - Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions de cobre, níquel e cobalto na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a $298 \pm 1\text{K}$.

Na Tabela 5.10 pode ser verificado que os ajustes dos resultados experimentais estão correlacionados ao modelo de Langmuir, de acordo com os coeficientes de correlação obtidos pela linearização das isotermas, no entanto a única exceção é a isoterma de cobre para Sil-AMPTGA.

Nesta perspectiva, a Sil-NTGA mostrou-se dentre as demais (AMPTGA e Sil-AMPTGA) a superfície com maior afinidade em adsorver cobre, enquanto que a superfície AMPTGA apresentou maior interação com níquel e cobalto. Porém todas as superfícies são capazes de coordenar íons metálicos de cobalto, cobre e níquel em solução espontaneamente, conforme os valores negativos calculados para a energia livre de Gibbs.

Tabela 5.10 - Resultados dos ensaios adsortivos das superfícies AMPTGA, Sil-AMPTGA e Sil-NTGA, com as soluções aquosas dos cátions de cobre, níquel e cobalto.

Superfície	Cátions (M ²⁺)	n _f (mmol g ⁻¹)	n _s (mmol g ⁻¹)	R	b	ΔG (kJ mol ⁻¹)
AMPTGA	Cu	1,33	1,40	0,9961	250,46	-23,65
	Ni	1,66	1,80	0,9939	176,75	-22,79
	Co	1,34	1,44	0,9953	209,31	-23,21
Sil-AMPTGA	Cu	2,26	-	-	-	-
	Ni	1,50	1,60	0,9989	143,66	-22,27
	Co	0,89	0,91	0,9989	742,66	-26,34
Sil-NTGA	Cu	1,84	2,14	0,9980	681,10	-26,13
	Ni	1,18	1,34	0,9956	1097,35	-27,31
	Co	1,02	1,39	0,9959	330,47	-24,34

5.5.1 – Ensaios adsortivos influenciados pelo pH e força iônica com a superfície Sil-NTGA

As isotermas dos cátions metálicos de níquel, cobre e cobalto na superfície Sil-NTGA, influenciadas pelo pH e força iônica constante, são mostradas nas Figuras 5.25 a 5.27. Baseado nas características destas isotermas é observado que tanto o pH quanto a força iônica influenciam a capacidade de adsorção dos cátions metálicos pelo sólido. Quando a força iônica é aumentada há uma diminuição no grau de cobertura do sólido. Por outro lado, quando se aumenta o pH aumenta-se também o grau de cobertura do sólido. Este aumento no grau de cobertura da superfície Sil-NTGA ocorre por diversos fatores, tais como: menor competição entre os íons hidrônio seja pela diminuição de sua concentração ou pela remoção dos cátions metálicos do meio pelos centros básicos do material, e formação de diversos complexos com outros centros básicos além do grupo tiol. Enquanto que a

diminuição da cobertura da matriz pelos cátions, à medida que a força iônica é aumentada, ocorre possivelmente pela grande quantidade de íons negativos na esfera de hidratação dos cátions, e também pela maior densidade de carga positiva nas proximidades dos centros básicos imobilizados na superfície da sílica. Observa-se também que em pH abaixo de 5,0; o grau de cobertura dos três cátions pouco varia com a força iônica e acima de 5,0 nota-se um aumento expressivo. Esses resultados estão coerentes com os resultados obtidos por Spicker e Regalbuto (AGASHE, 1997). Quando o pH se encontra em valores extremos (pH =0,0 e pH =14,0), a força iônica aumenta drasticamente. Dessa forma, os cátions são menos atraídos pelos grupos eletronegativos da superfície do sólido, pois o meio iônico em volta do cátion acaba mascarando o potencial elétrico. Então quando há um aumento da força iônica no meio, espera-se que ocorra uma diminuição no potencial da superfície, mesmo que uma forte carga negativa estivesse ancorada na superfície.

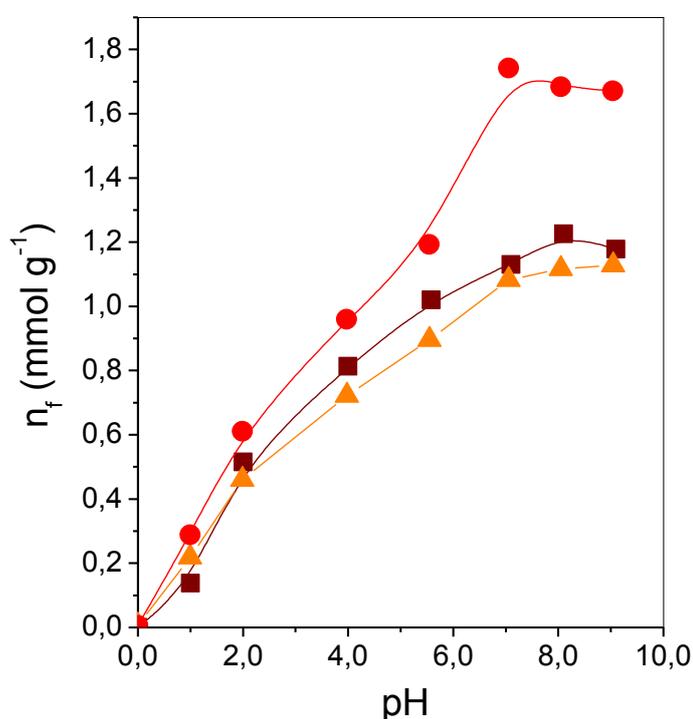


Figura 5.24 - Isotermas de adsorção de cobalto no sólido SiL-NTGA com força iônica igual a 0,05 (-●-); 0,1(-■-) e 0,5 mol L⁻¹ (-▲-), em diferentes pH a 298 ± 1K.

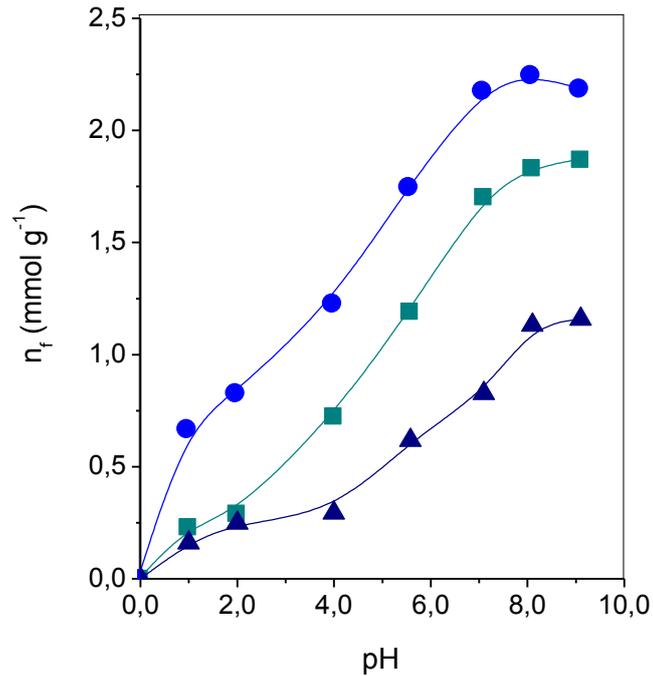


Figura 5.25 - Isotermas de adsorção de cobre no sólido Sil-NTGA com força iônica igual a 0,05 (-●-); 0,1(-■-) e 0,5 mol L⁻¹ (-▲-), em diferentes pH a 298 ± 1K.

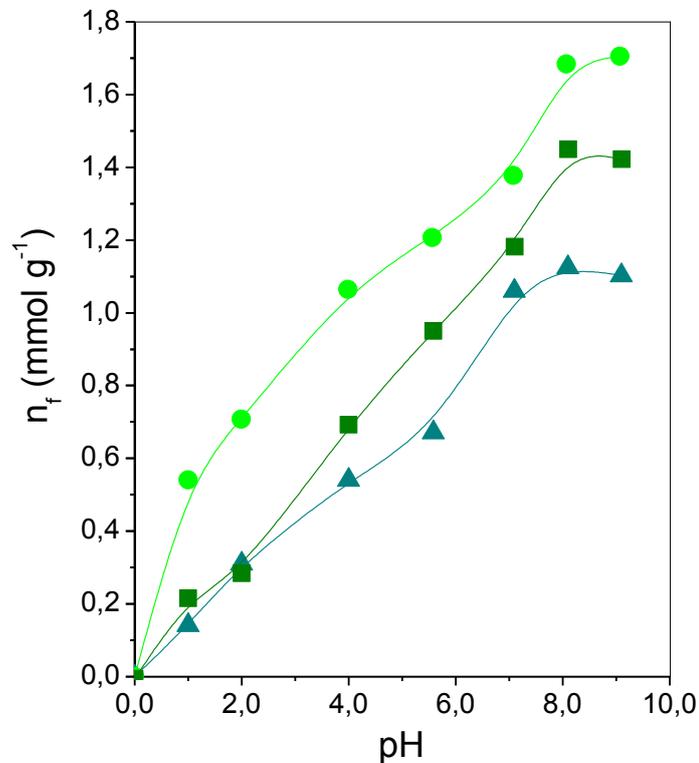


Figura 5.26 - Isotermas de adsorção de níquel no sólido Sil-NTGA com força iônica igual a 0,05 (-●-); 0,1(-■-) e 0,5 mol L⁻¹ (-▲-), em diferentes pH e 298 ± 1K.

O programa Visual MINTEQ foi utilizado para simulações computacionais calculando as percentagens de espécies de HS^{-1} (grupo mais parecido com o grupo tiol imobilizado na sílica) que se liga aos cátions de Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} influenciados pelo pH. Nota-se que a concentração dos complexos de Ni^{2+} e Co^{2+} aumentaram com o aumento do pH. No entanto, o valor para o níquel é bem maior, principalmente em valores de $\text{pH} < 4,0$, enquanto para o cobre, os resultados começam a ter algum significado em pH acima de 4,0. Entretanto, nas isotermas das Figuras 5.25 a 5.27 verifica-se uma adsorção apreciável de cátions até mesmo em $\text{pH} < 4,0$, especialmente para o cobre. Uma possível explicação para este fato seria uma forma de coordenação diferente da interação singular entre um único centro básico do grupo tiol e os cátions de cobre. Supõe-se que, provavelmente, mais de um centro básico além do grupo tiol pode estar interagindo com o cátion metálico proporcionando-lhe maior estabilidade. Como por exemplo, além da formação de complexos CuS , podem existir complexos do tipo $-\text{Si-OCu}^+$ e $-\text{COCH}_2\text{SCu}^+$. Ainda de acordo com o programa visual MINTEQ, nos valores de $\text{pH} > 4,0$, a taxa dos complexos de cobre com HS cresce na ordem de aproximadamente cem vezes por unidade de pH até $\text{pH} = 7,0$. Os principais complexos de cobre são CuS e $\text{Cu}_2\text{S}_3^{2-}$. Contudo, na prática espera-se que o complexo ($\text{Cu}_2\text{S}_3^{2-}$) não seja formado na superfície do sólido por questão geométrica, justamente pela distância relativa dos grupos ancorados na superfície da sílica gel.

As isotermas de adsorção dos três cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto no sólido Sil-NTGA em $\text{pH} = 4,0$ e força iônica $I = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ podem ser observadas na Figura 5.28 e as suas respectivas linearizações, na Figura 5.29. Os gráficos mostram um aumento gradativo no grau de cobertura com o aumento da concentração dos cátions em solução. De forma análoga, este mesmo comportamento foi notado para as isotermas em $\text{pH} = 7,0$ e força iônica $I = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Essas isotermas e suas respectivas linearizações são ilustradas na Figura 5.30 e 5.31. As isotermas apresentam correlação ao modelo proposto por Langmuir, com exceção do cobre. Esse afastamento do cobre pode ser uma evidencia de que outros tipos de interações estejam ocorrendo concomitantemente ao processo adsorptivo e, também pode ser devido aos complexos formados pela hidrólise.

De acordo com o programa visual MINTEQ, em pH = 7,0; o níquel e o cobalto são encontrados majoritariamente na forma iônicas Ni^{2+} e Co^{2+} , respectivamente. Mas a partir de pH > 7,0, estes íons começam a sofrer processos de hidrólise, que são relevantes na interpretação dos processos de adsorção. Por outro lado, o cobre sofre processos de hidrólise em pH maior que 4,0, formando as principais espécies: CuOH^+ , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^+$, entre outras. As percentagens destas espécies aumentam à medida que se aumenta o pH. Então é coerente afirmar que parte do cobre adsorvido no sólido resulta da precipitação de algumas espécies hidrolizadas presentes na solução, impedindo dessa forma que os dados obtidos para os equilíbrios sigam o modelo de Langmuir.

Para a superfície Sil-NTGA, a capacidade de adsorção seguiu a ordem $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$. O cobalto apresentou o menor valor de adsorção, que pode estar relacionado com o seu grande volume de hidratação, que diminui a quantidade de cátions adsorvidos. Além disso, a estabilidade dos diferentes complexos formados na superfície da Sil-NTGA também pode ser um dos fatores responsáveis pela diminuição do grau de cobertura da matriz.

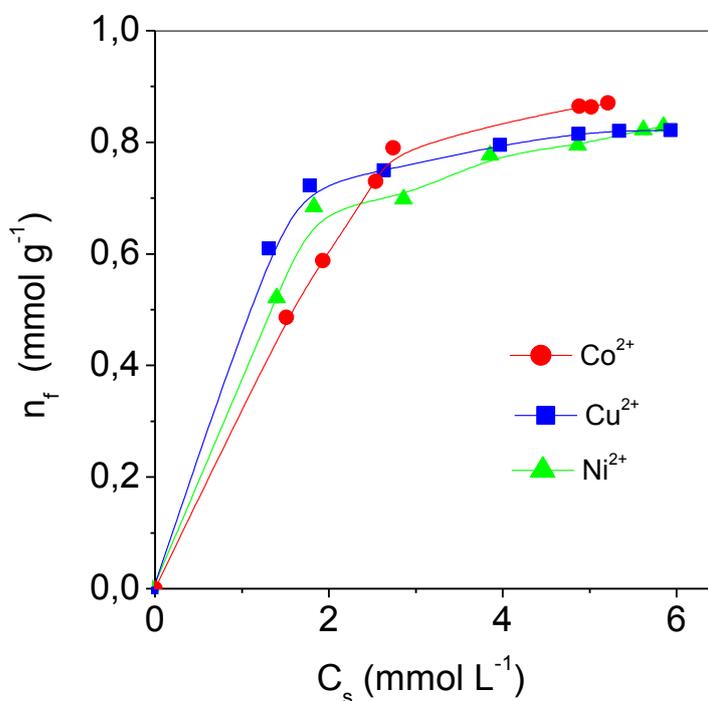


Figura 5.27 - Isotermas de adsorção de cátions de cobre, cobalto e níquel na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a $298 \pm 1\text{K}$, com pH = 4,0 e força iônica constante, $I = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

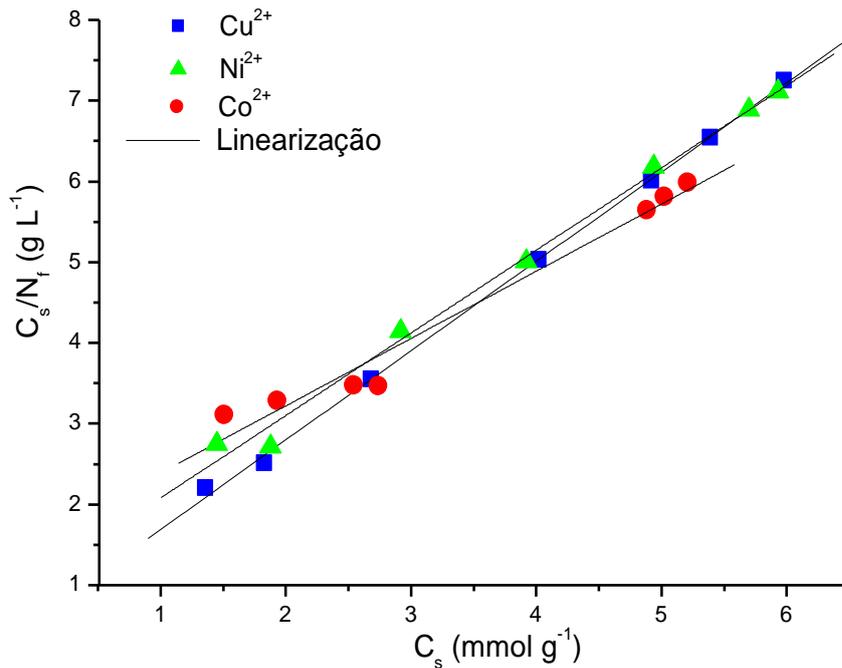


Figura 5.28 - Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions de cobre, cobalto e níquel na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a $298 \pm 1K$, com $pH = 4,0$ e força iônica constante, $I = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

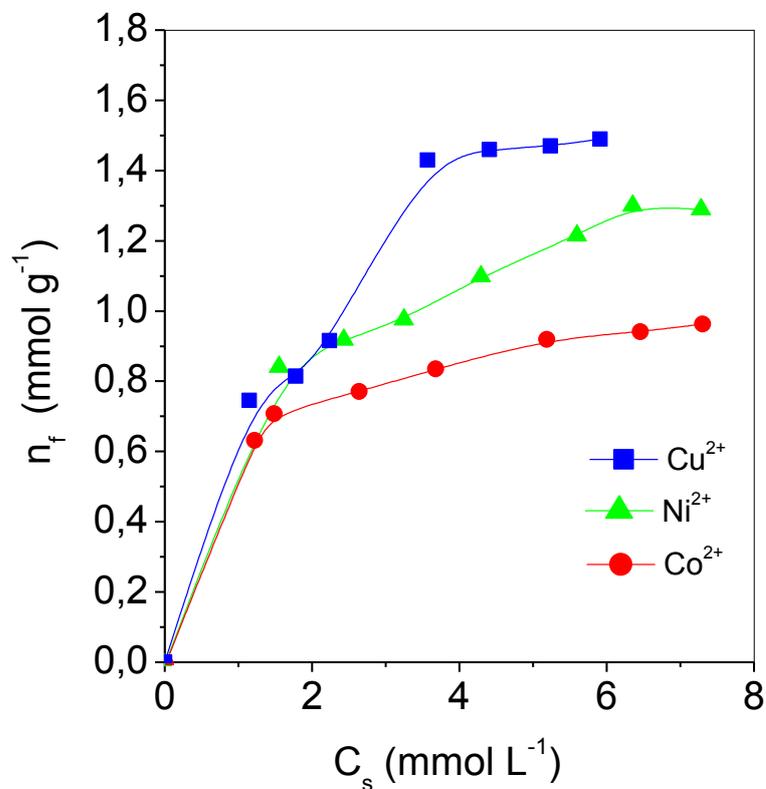


Figura 5.29 - Isotermas de adsorção de cátions de cobre, cobalto e níquel na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a $298 \pm 1K$, com $pH = 7,0$ e força iônica constante, $I = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

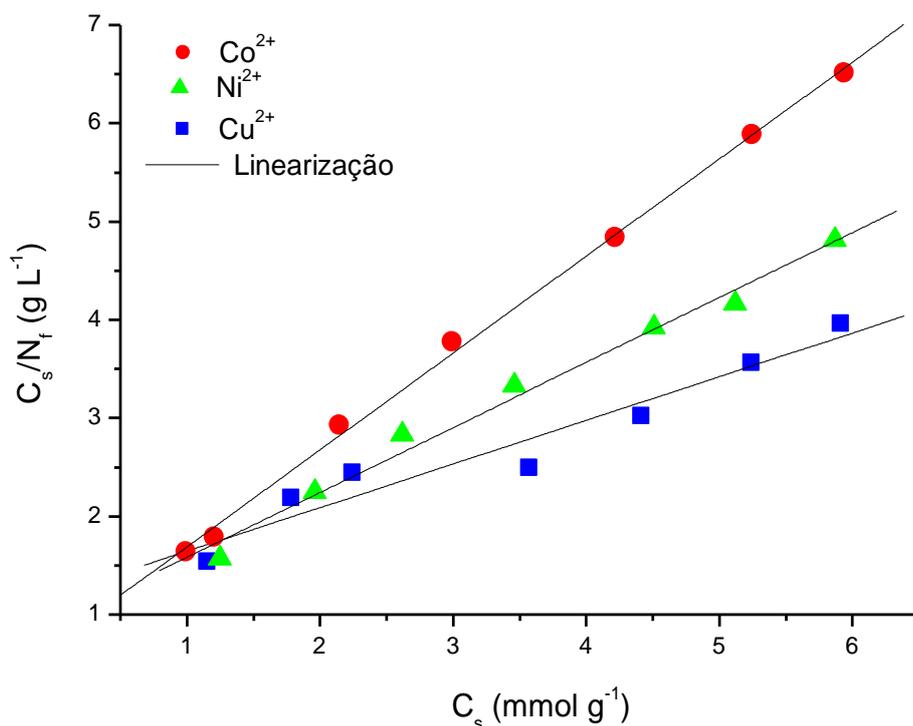


Figura 5.30 - Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions de cobre, cobalto e níquel na superfície Sil-NTGA em solução aquosa a $298 \pm 1\text{K}$, com $\text{pH} = 7,0$ e força iônica constante, $I = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados de todas as isotermas de adsorção da superfície Sil-NTGA estão sistematicamente organizados na Tabela 5.11. Os coeficientes de correlação linear foram da ordem de 0,99, indicando que os resultados experimentais se enquadram ao modelo de Langmuir. Contudo, os valores da energia livre de Gibbs sugeriram que todos os processos adsorptivos são termodinamicamente espontâneos. O grau de cobertura da Sil-NTGA pelos cátions, nas condições em que não houve controle de pH e que o $\text{pH} = 7,0$ e força iônica $I = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, obtiveram valores aproximadamente parecidos. Por outro lado, em $\text{pH} = 4,0$ e força iônica $I = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, os graus de cobertura são aproximadamente a metade da atingida em $\text{pH} = 7,0$ e força iônica $I = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 5.11 - Resultados dos ensaios adsorptivos da superfície Sil-NTGA, com as soluções aquosas dos cátions de cobre, níquel e cobalto em diferentes condições de pH e força iônica (I).

Condição	Cátions (M ²⁺)	n _f (mmol g ⁻¹)	n _s (mmol g ⁻¹)	R	b	ΔG (kJ mol ⁻¹)
Sem ajuste de pH e I = 0	Cu	1,84	2,14	0,9980	681,10	-26,13
	Ni	1,18	1,34	0,9956	1097,35	-27,31
	Co	1,02	1,39	0,9959	330,47	-24,34
Com pH = 7,0 e I = 0,05	Cu	1,50	2,25	0,9688	368,38	-24,61
	Ni	1,22	1,51	0,9935	713,85	-26,25
	Co	0,91	1,01	0,9991	1383,75	-27,89
Com pH = 4,0 e I = 0,05	Cu	0,82	0,90	0,9995	1844,86	-28,60
	Ni	0,83	0,98	0,9968	945,46	-26,94
	Co	0,87	1,20	0,9864	533,71	-25,53

5.6 – Estudos calorimétricos com a superfície AMPTGA

No presente trabalho, mensuraram-se os parâmetros termodinâmicos resultantes das interações entre as espécies catiônicas metálicas com centros básicos da superfície do AMPTGA, medindo o efeito térmico por titulação calorimétrica. As Figuras 5.32 à 5.34 apresentam as titulações calorimétricas realizadas para o sólido AMPTGA, com nitratos de cobre, cobalto e níquel. O gráfico consiste no somatório do calor de interação ($\sum Q$), em função do somatório do volume adicionado ($\sum V_{ad}$). Este gráfico apresenta o efeito térmico de titulação $\sum Q_t$, o efeito térmico de diluição $\sum Q_d$ e o efeito térmico resultante $\sum Q_r$, quase sobreposto nas respectivas figuras. Enquanto que o efeito térmico de hidratação ($\sum Q_h$) é nulo.

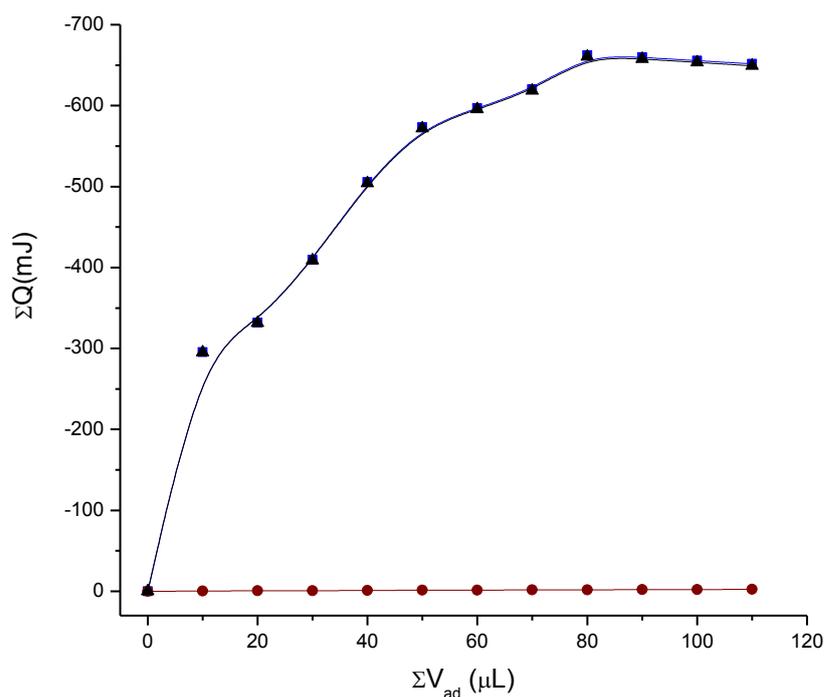


Figura 5.31 – Gráficos da titulação calorimétrica de nitrato de cobre na superfície AMPTGA em solução aquosa a $298,15 \pm 0,02$ K. Os dados experimentais representam o somatório dos efeitos térmicos da titulação ΣQ_t (-▲-), diluição ΣQ_d (-●-) e o efeito térmico resultante ΣQ_r (-■-).

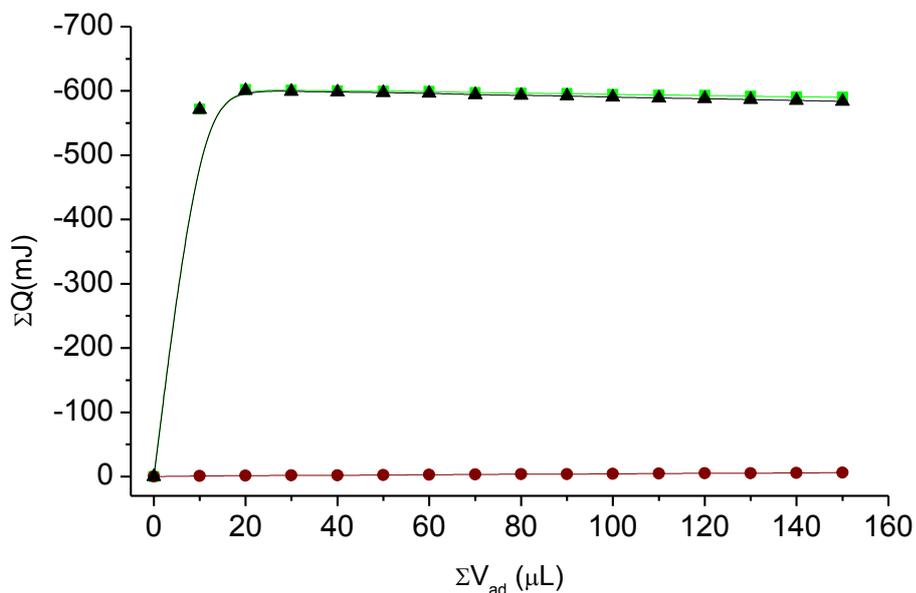


Figura 5.32 – Gráficos da titulação calorimétrica de nitrato de níquel na superfície AMPTGA em solução aquosa a $298,15 \pm 0,02$ K. Os dados experimentais representam o somatório dos efeitos térmicos da titulação ΣQ_t (-▲-), diluição ΣQ_d (-●-) e o efeito térmico resultante ΣQ_r (-■-).

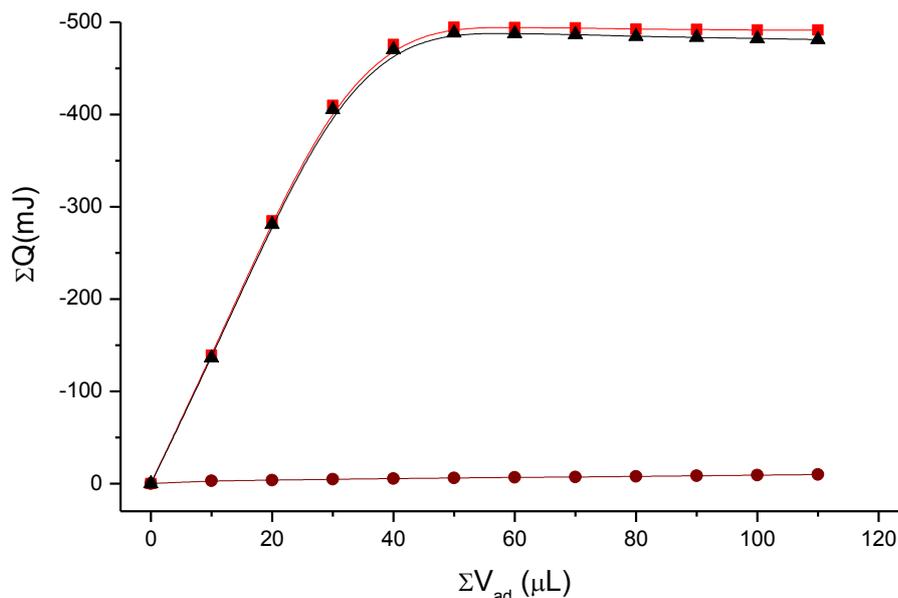


Figura 5.33 – Gráficos da titulação calorimétrica de nitrato de cobalto na superfície AMPTGA em solução aquosa a $298,15 \pm 0,02$ K. Os dados experimentais representam o somatório dos efeitos térmicos da titulação ΣQ_t (-▲-), diluição ΣQ_d (●) e o efeito térmico resultante ΣQ_r (-■-).

Na titulação calorimétrica a solução catiônica é adicionada gradualmente até atingir a saturação da superfície. Esta condição de saturação consiste na quantidade máxima de espécies catiônicas metálicas acomodadas na superfície do AMPTGA, e estima-se que na superfície sejam formadas monocamadas dessas espécies catiônicas metálicas na superfície. Dessa forma os resultados experimentais obtidos pela titulação calorimétrica podem ser ajustados à equação modificada de Langmuir:

$$\frac{\Sigma X}{\Sigma \Delta_r H} = \frac{1}{(K-1)\Delta H_{mon}} + \frac{\Sigma X}{\Delta H_{mon}} \quad \text{Equação 12}$$

Uma vez determinado os valores de ΣX e de $\Sigma \Delta_r H$, é plotado o gráfico de $\Sigma X / \Sigma \Delta_r H$ em função ΣX , cujo coeficiente angular é igual a $1/\Delta H_{mon}$ e o coeficiente linear é igual a $1/(K-1)\Delta H_{mon}$. Com isso, mensura-se a entalpia de formação de monocamada (ΔH_{mon}) e a constante de equilíbrio (K), e

consequentemente os outros parâmetros termodinâmicos, como: variação da entropia (ΔS) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG) do sistema.

As Figuras 5.35 e 5.36 ilustram as isotermas calorimétricas e suas respectivas linearizações para a superfície AMPTGA com cátions de cobre, níquel e cobalto em solução aquosa. É observado pelas isotermas calorimétricas que a entalpias de adsorção (ΔH) para os cátions metálicos de cobre, níquel e cobalto são negativas. A entalpia negativa indica que os processos adsorptivos são exotérmicos, confirmando assim que a interação entre os cátions metálicos de cobre, níquel e cobalto com os centros básicos de Lewis encontrados na superfície da AMPTGA são favoráveis.

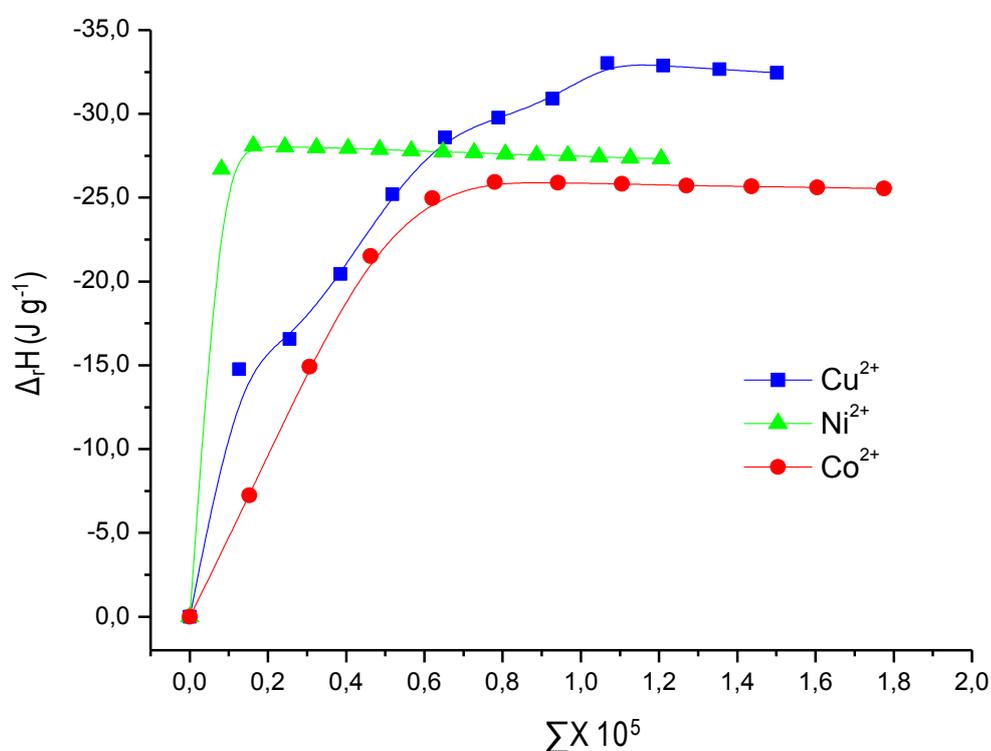


Figura 5.34 – Isotermas da titulação calorimétrica de cátions de cobre, cobalto e níquel em solução aquosa na superfície AMPTGA a $298,15 \pm 0,02$ K.

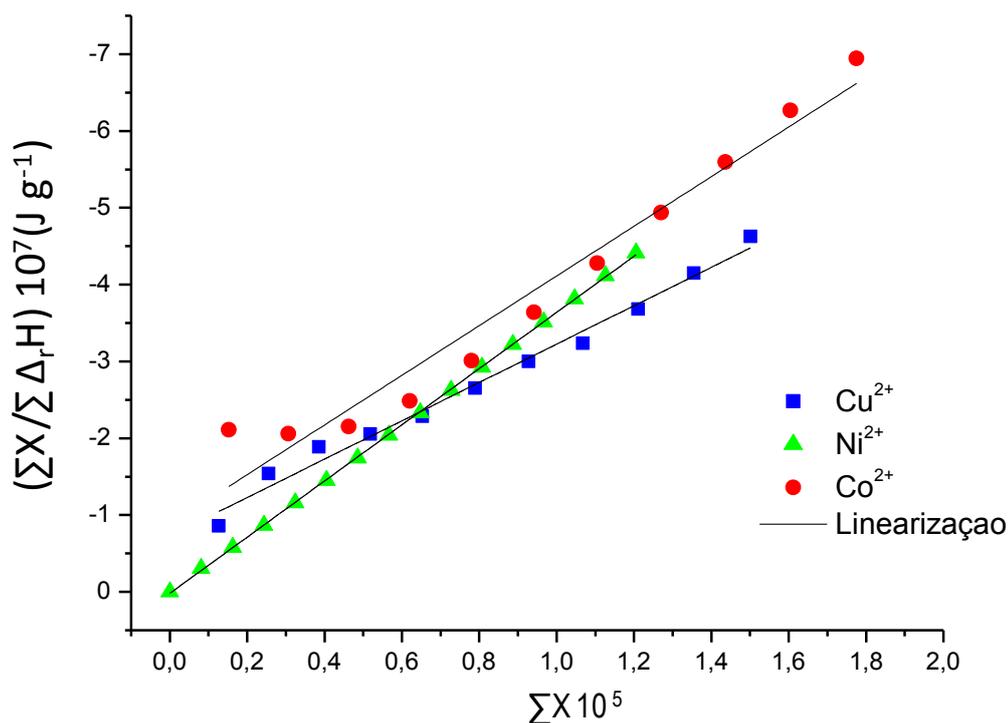


Figura 5.35 – Linearização das isotermas calorimétricas dos cátions de cobre, cobalto e níquel em solução aquosa na superfície AMPTGA a $298,15 \pm 0,02$ K.

Um dos fatores de o cobre ter maior valor entálpico do que níquel e cobalto, está relacionado com a capacidade do cobre de formar mais espécies estáveis pela hidrólise, tais como: CuOH^+ , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^+$, etc. Com isso estes complexos de cobre provavelmente interagem com os centros básicos da superfície da AMPTGA, fazendo com que uma quantidade maior de cobre seja adsorvido fortemente.

A Tabela 5.12 apresenta os parâmetros termodinâmicos calculados pela interação entre os cátions metálicos de cobre, níquel e cobalto com os centros básicos da AMPTGA, que resultaram em entalpias exotérmicas, energias livres de Gibbs negativas e entropias positivas. Estes resultados constituem um conjunto de dados favoráveis, que confirmam as interações que acontecem entre os centros básicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre da AMPTGA e as espécies catiônicas metálicas em solução de cobre, níquel e cobalto. Essas interações envolvem várias reações de natureza simples e/ou complexas. Por isso, diversos mecanismos e modelos têm sido propostos para explicar as observações experimentais para esses

processos adsorptivos. Os três mecanismos mais comuns são: *reações com formação de ligação coordenada*, nas quais a adsorção ocorre através da complexação do metal com o suporte dissolvido. *Mecanismo de adsorção química*, baseado nas interações químicas entre os complexos metálicos e os centros ativos específicos do suporte sólido e, *o mecanismo de adsorção física*, abalizado na interação puramente física entre os cátions metálicos ou complexos metálicos com a superfície do sólido (SOUSA, 2007). Considera-se que o mecanismo de adsorção química seja o mais apropriado para descrever a adsorção das espécies metálicas pela superfície do AMPTGA, pois se trata de um sistema heterogêneo e espera-se que ocorram predominantemente ligações químicas, descartando assim as outras duas opções.

Os valores entrópicos positivos (ΔS) calculados podem ser interpretados como um efeito causado pelo solvente que está sendo liberado a partir do AMPTGA e também as moléculas que estão solvatando as espécies metálicas. Assim, os cátions altamente solvatados, liberam água para formar ligações com os centros básicos disponíveis, concomitantemente, as moléculas de água que formam ligações de hidrogênio com esses centros básicos também são liberadas para o meio, contribuindo assim para o aumento da entropia. Este comportamento também foi observado para sistemas similares, sólido/líquido (AIROLDI, 2005; ARAKAKI, 2009a).

Tabela 5.12 – Dados termodinâmicos obtidos pela titulação calorimétrica de nitratos divalentes de cobre, níquel e cobalto com o sólido AMPTGA a $298,15 \pm 0,20$ K em solução aquosa.

MX ₂	$-\Delta H$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta G$ (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R
Cu(NO ₃) ₂	28,21 ± 0,33	31,5931 0,02	11 ± 1	0,9935
Ni(NO ₃) ₂	14,39 ± 0,38	41,47 ± 0,06	91 ± 1	0,9999
Co(NO ₃) ₂	11,91 ± 0,46	32,27 ± 0,33	68 ± 4	0,9806

6.0 - CONCLUSÕES

Neste trabalho realizaram-se sínteses de híbridos inorgânico-orgânicos provenientes da sílica gel, 3-aminopropiltrimetoxissilano e ácido tioglicólico, pelo método heterogêneo encontrado na literatura e pelo método que segue os princípios da Química Verde (LACERDA, 2005; SANSEVERINO, 2000). As reações envolveram a funcionalização da sílica gel com essas moléculas e também a síntese de um novo agente sililante sólido, denominado de AMPTGA. Estes sólidos foram aplicados em processos de adsorção de cátions metálicos divalentes de cobre, níquel e cobalto em solução aquosa. As diversas sínteses e as caracterizações e estudos adsorptivos e calorimétricos realizados, permitiram concluir que:

- A síntese do novo agente sililante, AMPTGA, utilizando-se o agente sililante AMPTS e a molécula de TGA, pelo processo sol-gel foi efetuada com sucesso. No entanto é importante destacar que apesar de ter sido proposta uma estrutura para o AMPTGA com base nas caracterizações, é necessário repetir a síntese para obter repetitividade e reprodutividade, e principalmente, realizar mais análises que contribuam para uma melhor elucidação da estrutura, além de estudos computacionais que também auxiliem nessa elucidação.
- A funcionalização da sílica gel com AMPTGA, utilizando água como solvente, à temperatura e atmosfera ambiente, não obteve o êxito esperado, pois parte da molécula do AMPTGA, referente ao TGA, foi lixiviada durante a síntese e/ou lavagem, confirmada pelas caracterizações realizadas. Porém pode-se ter descoberto uma nova rota de funcionalização de sílica gel pura utilizando ácido tioglicólico.
- A caracterização da sílica Sil-AMPTGA por análise elementar, medida da área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de ^{13}C e de ^{29}Si , e termogravimétrica foram similares aos encontrados para a sílica aminopropil (Sil-NH₂).

- A imobilização das moléculas TGA na superfície da sílica gel, modificada com AMPTS pelo método heterogêneo convencional, foi realizada com sucesso, conforme os resultados de análise elementar, medida da área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de ^{13}C e termogravimétrica.
- Os sólidos caracterizados; AMPTGA, Sil-AMPTGA e Sil-NTGA possuem centros básicos de Lewis, que apresentam grande habilidade em adsorver cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto em solução aquosa. A Sil-AMPTGA mostrou-se dentre as demais (AMPTGA e Sil-NTGA), a superfície com maior capacidade em adsorver cobre, enquanto que a superfície AMPTGA apresentou maior interação com níquel e cobalto.
- As isotermas de adsorção sem influência de pH e força iônica, para todos os sólidos, seguem o modelo de Langmuir, de acordo com os coeficientes de correlação obtidos pela linearização das isotermas. A única exceção foi para a isoterma de cobre com a superfície Sil-AMPTGA. Nos demais ensaios adsortivos, a energia livre de Gibbs foi negativa com valores entre $-22,27$ e $-27,31 \text{ kJ mol}^{-1}$, confirmando assim a espontaneidade nos processos.
- As isotermas da Sil-NTGA, influenciadas pela variação do pH e força iônica do meio, mostrou que o grau de cobertura dos cátions cresce com o aumento do pH e decresce com o aumento da força iônica. Em $\text{pH} = 7,0$; a superfície Sil-NTGA adsorve aproximadamente duas vezes mais cátions que em $\text{pH} = 4,0$. Nestes ensaios, a energia livre de Gibbs apresentou valores entre $-24,34$ e $-28,60 \text{ kJ mol}^{-1}$, confirmando assim a espontaneidade nos processos.
- As titulações calorimétricas realizadas para o novo agente sililante, AMPTGA, com nitratos de cobre, níquel e cobalto, resultou na determinação de parâmetros termodinâmicos como a variação a entalpia, variação da energia livre de Gibbs e variação da entropia, que foram favoráveis aos processos

adsortivos, com valores da energia livre de Gibbs entre -31,59 e -41,47 kJ mol⁻¹, confirmando assim a espontaneidade nos processos.

- O propósito deste trabalho foi sem dúvida, contribuir decisivamente para a qualidade do meio ambiente, desenvolvendo sólidos adsorventes que venham a minimizar os níveis de poluição de metais em solução aquosa. Dessa forma como as superfícies sintetizadas mostraram capacidade em remover metais de cobre, níquel e cobalto, estas podem ser utilizadas na remoção destes contaminantes de efluentes.

7.0 – SUGESTÕES

Nos dias de hoje não se pode ignorar os problemas ambientais criados pelo próprio homem, principalmente quando se trata de um pesquisador acadêmico. Então, é importante contribuir continuamente para a qualidade do meio ambiente, como por exemplo, criando sistemas e rotas de reações que sigam a filosofia da Química Verde. Neste trabalho houve uma tentativa de imobilizar o novo agente sililante, AMPTGA, na sílica por uma rota que não agredisse o meio ambiente, diferentemente das convencionais rotas homogêneas e heterogêneas. Nesta perspectiva pode haver outras tentativas de imobilizar o AMPTGA na sílica por uma rota que também esteja de acordo com a Química Verde, como por exemplo, ao invés de usar água como solvente, utilizar o etanol. Outra proposta, esta mais complexa e muito mais trabalhosa, é tentar substituir os solventes poluentes, tolueno e xileno, amplamente utilizados nas rotas homogêneas e heterogêneas de funcionalização da sílica gel.

Em termos de aplicação, seguindo a mesma linha de remoção de cátions metálicos em solução, podem ser realizados ensaios adsorptivos para os mesmos metais; cobre, níquel e cobalto com outros contra-íons e/ou com outros solventes variando e sem variar pH e força iônica. Por conseguinte, pode-se realizar um estudo comparativo com o auxílio do programa visual MINTEQ, que foi de grande valia para este trabalho. Além disso, sugere-se que sejam realizados ensaios de adsorção e calorimétricos com outros metais pesados, principalmente com a superfície AMPTGA e a Sil-AMPTGA.

Neste trabalho todas as isotermas experimentais foram ajustadas à equação modificada de Langmuir, com exceção da isoterma de cobre para Sil-AMPTGA e das isotermas com variação do pH e força iônica. No entanto fica a proposta de utilizar outros modelos de isotermas como, por exemplo, os modelos de Freundlich, BET, Dubinin–Radushkevich, entre outros. Consequentemente, realizar um sistemático estudo comparativo com o modelo de Langmuir, usado neste trabalho, levando em consideração outros parâmetros além do coeficiente de correlação, que é considerado apenas para os modelos que resultam numa reta.

8.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELMALEK, F.; et al. **Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol-gel**. Sensors and Actuators B, 56:234, 1999.

ADAIME, M. B.; et al. **Estudo da determinação dos grupos silanóis (-Si-OH) em sílica - aplicação a materiais de recheio utilizados em cromatografia gasosa**. Química Nova, 20:267, 1997.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6. Ed. John Wiley & Sons, 1997. 805p.

AGASHE, K. B.; REGALBUTO, J. R. **A Revised Physical Theory for Adsorption of Metal Complexes at Oxide Surfaces**. J. Colloid Interface Sci., 185:174, 1997.

AIROLDI, C.; SANTOS, M. R. M. C. **Synthesis, Characterization, Chemisorption And Thermodynamic Data Involving Urea-Immobilized Silica**. J. of Mat. Chem., 4:1479, 1994.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. de. **Síntese e reatividade de sílica lamelar**. Química Nova, 23:88, 2000a.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. de. **O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais**. Química Nova, 23:496, 2000b.

AIROLDI, C.; et al. **Novas fases estacionárias à base de sílica para cromatografia líquida de alta eficiência**. Química Nova, 27:270, 2004.

AIROLDI, C.; SALES, J. A. A. **Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel**. Thermochemica Acta, 427:77, 2005.

ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. **O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros.** Química Nova, 22:246, 1999.

ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. **Ethylenimine in synthetic routes of new silylating agent - Chelating ability of nitrogen and sulphur donor atoms after anchoring onto silica gel surface.** Polyhedron, 19:367, 2000.

ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. **Two Independent Routes to Synthesize Identical Silicas by Grafting Ethylenimine or 2-aminoethanethiol, Their Cation Adsorbing Abilities, and Thermodynamic Data.** J. Colloid Interface Sci., 249:1, 2002a.

ARAKAKI, L. N. H.; et al. **Chemisorption and Thermodynamic Data of the Interaction between a Chelate Free Acidic Center with Basic Groups Attached to Grafted Silicas.** J. Colloid Interface Sci., 249:290, 2002b.

ARAKAKI, L. N. H.; et al. **New thiol adsorbent grafted on silica gel: synthesis, characterization and employment for heavy metal adsorptions.** J. of Environmental Monitoring, 5:366, 2003.

ARAKAKI, L. N. H., et al. **Silica gel ethyleneimine and its adsorption capacity for divalent Pb, Cd, And Hg.** Thermochemica Acta, 440:176, 2006.

ARAKAKI, L. N. H.; et al. **A new organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated or divalent cations removal - A thermodynamic cation/basic center interaction.** Colloids and Surfaces A, 332:144, 2009a.

ARAKAKI, L. N. H.; et al. **Immobilization of ethylenesulfide on silica surface using acid and base catalysts.** J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 97:383, 2009b.

ARAKAKI, L. N. H.; et al. **Thermal study of chelates of Co(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III), Mo(III), and Fe(III) with bis(acetylaceton)ethylenediimine on activated silica gel surface.** J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 97:377, 2009c.

ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S. **Micellar structure and inter-micelle interactions in micellar solutions: Results of small angle neutron scattering studies.** Current Science, 80:972, 2001.

BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; SILVERSTEIN, R. M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 6. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 550p.

BATINIĆ-HABERLE, I.; REBOUÇA, J. S.; SPASOJEVIĆ, I. **Quality of potent Mn porphyrin-based SOD mimics and peroxy nitrite scavengers for preclinical mechanistic/therapeutic purposes.** J. of Pharm. and Biomed. Anal., 48:1046, 2008.

BATTIONI, P.; et al. **Manganese porphyrins covalently bound to silica and montmorillonite K10 as efficient catalysts for alkene and alkane oxidation by hydrogen peroxide.** J. of Molec. Catal. A, 113:343, 1996.

BEZEMER, C.; et al. **Novel silica immobilized NCN-pincer palladium(II) and platinum(II) complexes: Application as Lewis acid catalysts.** J. of Molec. Catal. A, 257:167, 2006.

BLASER, H. **Heterogeneous catalysis for fine chemicals production.** Catalysis Today, 60:161, 2000.

BOYSEN, R. I.; et al. **Aqueous normal-phase retention of nucleotides on silica hydride columns.** J. of Chrom. A, 1216:1140, 2009.

BRINDELL, M.; et al. **Bioinorganic Photochemistry**, John Wiley & Sons, 2009. 381p.

BRIGHT, F. V.; et al. **Xerogel package**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 96:70, 2009.

BRITTO, P. F. de. **Adsorção de íons Cu(II) sobre superfícies de sílicas gel modificadas com 4-amino-2-mercaptopirimidina e com 2-mercaptopirimidina**. Ilha solteira, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Unicamp, 2005. Dissertação de Mestrado.

BRUNAUER, S.; EMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. J. Am. Chem. Soc., 60:309, 1938.

CAI, C.; WANG, L. **Fluorous silica gel-supported perfluoro-tagged palladium nanoparticles catalyze Suzuki cross-coupling reaction in water**. J. of Molec. Catal. A, 306:97, 2009.

CASS, Q. B.; DEGANI, A. L. G.; VIEIRA, P. C. **Cromatografia um breve ensaio**. Química Nova, 7, 1998.

CAVALEIRO, J. A. S.; et al. **Epoxidation reactions with hydrogen peroxide activated by a novel heterogeneous metalloporphyrin catalyst**. J. of Molec. Catal. A, 256:321, 2006.

CENTI, G.; et al. **Environmental catalysis: trends and Outlook**. Catalysis Today, 75:3, 2002.

CHEN, F.; et al. **Synthesis of penetrable macroporous silica spheres for high-performance liquid chromatography**. J. of Chrom. A, 1216:7388, 2009.

CHOMAT, M.; et al. **Silica-based optical fibres with refractive index profiles tailored in a region of 1.46–1.62 for fibre-optic chemical detection.** *Sensors and Actuators B*, 107:93, 2005.

CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J.; PRICE, P. M. **Modified silicas for clean technology.** *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 101, 2000.

COLLINS, C. H.; et al. **Determinação da espessura da camada polimérica de fases estacionárias imobilizadas para cromatografia líquida de alta eficiência por termogravimetria.** *Química Nova*, 31:417, 2008.

COLTHUP, N. B.; et al. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules.** Academic Press, 1991. 503p.

CORMA, A. **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis.** *Chem. Rev.*, 97:2373, 1997.

CORMA, A.; et al. **Approaches to the synthesis of heterogenised metalloporphyrins Application of new materials as electrocatalysts for oxygen reduction.** *J. of Molec. Catal. A*, 246:109, 2006.

CUNNINGHAM, I. D.; CRAWLEY, V. **Catalysis of the Diels–Alder reaction by solids.** *J. of Molec. Catal. A*, 301:47, 2009.

DARGIEWICZ-NOWICKA, J.; et al. **Photophysics of the porphyrins; unusual fluorescence of europium porphyrin complex entrapped in sol–gel silica matrix.** *J. of Alloys and Compounds*, 380:380, 2004.

DAVIS, B. H.; et al. **Hydrogenation catalysis by thermally activated silica.** *Catalysis Today*, 31:57, 1996.

DAVIS, S. A.; DUJARDIN, E.; MANN, S. **Biomolecular inorganic materials chemistry**. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7:273, 2003.

DEKI, K.; et al. **Development of porphyrin dispersed sol-gel films as HCl sensitive optochemical gas sensor**. *Sensors and Actuators B*, 117:302, 2006.

EGUCHI, M.; et al. **Porphyrin photochemistry in inorganic/organic hybrid materials: Clays, layered semiconductors, nanotubes, and mesoporous materials**. *J. of Photochem. and Photobio. C*, 7:104, 2006.

FADEEV, A. Y.; MINGALYOV P. G.; ORISHCHENKO, N. V. **Study of correlations between fine structure of bonded layer and affinity properties of silicas with attached cyclic oligopeptides**. *J. Chrom. A*, 777:249, 1997.

FARIAS, R. F. de (Org.). **Química de coordenação fundamentos e atualidade**. 2. ed. São Paulo: Átomo, 2009. 420p.

FENG, Y.; LI, T.; XU, J.; WU, J. **Liquid-phase deposition of silica nanoparticles into a capillary for in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography**. *J. of Chrom. A*, 1216:2989, 2009a.

FENG, Y.; RUAN, G.; ZHENG, M. **Hybrid organic-inorganic silica monolith with hydrophobic/strong cation-exchange functional groups as a sorbent for micro-solid phase extraction**. *J. of Chrom. A*, 1216:7739, 2009b.

FINKE, R. G.; WIDEGREN, J. A. **A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions**. *J. of Molec. Catal. A*, 198:317, 2003.

FISCHER, S. M.; et al. **Analysis of hydrophilic metabolites by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry using a silica hydride-based stationary phase.** J. of Chrom. A, 1204:48, 2008.

FONSECA, M. G. da; et al. **Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions.** Talanta, 63:317, 2004a.

FONSECA, M. G. da; et al. **Thioglycolic acid grafted onto silica gel and its properties in relation to extracting cations from ethanolic solution determined by calorimetric technique.** J. Colloid Interface Sci., 273:211, 2004b.

FRANSSEN, N.; et al. **'Click' silica immobilisation of metallo-porphyrin complexes and their application in epoxidation catalysis.** J. of Organometallic Chem., 694:2153, 2009.

GEREMIA, S.; RANDACCIO, L.; WUERGES, J. **Crystallography of vitamin B12 proteins.** J. of Organom. Chem., 692:1198, 2007.

GILLIS-D'HAMERS, I.; VANSANT, E. F.; VOORT, VAN DER P.; **Estimation of the distribution of surface hydroxyl groups on silica gel, using chemical modification with trichlorosilane.** J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86:3751, 1990.

GHOSH, N. N.; PRAMANIK, P. **Synthesis of nano-sized ceramic powders using precipitated silica in aqueous sol-gel method.** Nanostructured Materials, 8:141, 1997.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements.** Butterworth-Heinemann, 1984. 1600p.

GRIMES, B. A.; et al. **Flow-through pore characteristics of monolithic silicas and their impact on column performance in high-performance liquid chromatography**, J. of Chrom. A, 1216: 2625, 2009.

GULIANTS, V. V.; SHIJU, N. R. **Recent developments in catalysis using nanostructured materials**. Applied Catalysis A, 356:1, 2009.

GUO, Y.; et al. **Selective oxidation of styrene to benzaldehyde catalyzed by Schiff base-modified ordered mesoporous silica materials impregnated with the transition metal-monosubstituted Keggin-type polyoxometalates**. Applied Catalysis A, 364:211, 2009.

HE, Z.W.; LIU, X.Q.; XU, D.Y.; WANG, Y.Y. **Effect of annealing on the properties of low-k nanoporous SiO₂ films prepared by sol-gel method with catalyst HF**. Microelectronics Reliability, 46:2062, 2006.

HEWITT, N. **Compounding precipitated silica in elastomers**. New York: William Andrew, 2007. 559p.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 4. ed. New York: Harper Collins, 1993. 529p.

ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley & Sons, 1979.

INOUE, H.; et al. **Antimony porphyrin complexes as visible-light driven photocatalyst**. J. of Photochem. and Photobio. C, 6:227, 2005.

JANAS, J.; VOELKEL, A. **Elimination of adsorption effects of polarity parameters determined by inverse gas chromatography**. J. of Chrom. A, 693: 315, 1995.

JESIONOWSKI, T. **Characterization of silicas precipitated from solution of sodium metasilicate and hydrochloric acid in emulsion médium.** Powder Technology, 127:56, 2002.

JESIONOWSKI, T. **Synthesis and characterization of spherical silica precipitated via emulsion route.** J. Mat. Proc. Tec., 203:121, 2008.

KARGAR, H.; et al. **Silica supported Mn(Br₈TPP)Cl and Mn(TPP)Cl as efficient and reusable catalysts for selective hydrocarbon oxidation under various reaction conditions: The effect of substituted bromines on the catalytic activity and reusability.** J. of Molec. Catal. A, 288:116, 2008.

KAROUT, A.; PIERRE, A. C. **Silica gelation catalysis by ionic liquids.** Catalysis Communications, 10:359, 2009.

KE, Y. C.; STROEVE, P. **Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites.** Elsevier, 2005.

KUNG, H. H.; KUNG, M. C. **Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis.** Catalysis Today, 97:219, 2004.

LACERDA, P. S. B. de; JONES JUNIOR, J.; SILVA, F. M. **Desenvolvimento sustentável e química verde.** Química Nova, 28:103, 2005.

LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; PAVIA, D. L. **Introduction to spectroscopy.** Thomson Brooks, 2001. 680p.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia Líquida Moderna - HPLC / CLAE.** São Paulo: Átomo, 2009. 382p.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** J. Am. Chem. Soc., 40:1361, 1918.

LANGMUIR, I. **Surface chemistry.** Chem. Ver., 13:47, 1933.

LEBEAU, B.; et al. **Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures.** Chem. Rev., 102:4093, 2002.

LEE, H. K.; XUA, L. **Solvent-bar microextraction—Using a silica monolith as the extractant phase holder.** J. of Chrom. A, 1216:5483, 2009.

LEGRAND, A. P. **The surface properties of silicas.** Paris: John Wiley & Sons, 1998. 470p.

LIVAGE, J. **Sol-gel processes.** Solid State & Material Science, 2:132, 1997.

MACCRAITH, B. D.; MCDONAGH, C.; WENCEL, D. **High performance optical ratiometric sol-gel-based pH sensor.** Sensors and Actuators B, 139: 208, 2009.

MARCUS, Y. **Ion Solvation.** John Wiley & Sons, 1985. 306p.

MATYSKA, M. T.; YU, R. J.; PESEK, J. J. **Synthesis and characterization of endcapped C stationary phases C18 using a silica hydride intermediate.** J. of Chrom. A, 947:195, 2002.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes.** 2. Ed. Blucher, 2007. 675p.

OLIVEIRA, H. de; F. N, GUSHIKEM, Y.; TRINCA, R. B. **Síntese e estudo de ortossilicatos de zinco luminescentes com aplicação da técnica sol-gel.** Química Nova, 32:1346, 2009.

PAGLIARO, M. **Sílica-based materials for advanced chemical applications.** Cambridge: RSC, 2009. 208p.

PEARSON, R. G. **Hard and Soft Acids and Bases.** J. Am. Chem. Soc., 85:3533, 1963.

PEARSON, R. G.; PARR, R. G. **Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity.** J. Am. Chem. Soc., 105:7512, 1983.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia.** Química Nova, 28: 544, 2005.

REBOUÇA, J. S.; et al. **Design and synthesis of manganese porphyrins with tailored lipophilicity: Investigation of redox properties and superoxide dismutase activity.** Bioorganic & Medicinal Chemistry, 15:7066, 2007.

REBOUÇA, J. S.; et al. **SOD-like activity of Mn(II) b-octabromo-meso-tetrakis(N-methylpyridinium-3-yl)-porphyrin equals that of the enzyme itself.** Archives of Biochemistry and Biophysics, 477:105, 2008a.

REBOUÇA, J. S.; et al. **Impact of electrostatics in redox modulation of oxidative stress by Mn porphyrins: Protection of SOD-deficient Escherichia coli via alternative mechanism where Mn porphyrin acts as a Mn Carrier.** Free Radical Biology & Medicine, 45:201, 2008b.

ROAT-MALONE, R. M. **Bioinorganic chemistry: a short course.** 2. Ed. John Wiley & Sons, 2007. 539p.

RYKOWSKA, I.; WASIAK, W. **Recent advances in gas chromatography for solid and liquid stationary phases containing metal ions**. J. of Chrom. A, 1216:1713, 2009.

SALES, J. A. de A. **Novos agentes sililantes derivados do precursor epóxido na imobilização e síntese da sílica mesoporosa**, Campinas. Programa de Pós-Graduação em Química, Unicamp, 2003. Tese de Doutorado.

SANSEVERINO, A. M. **Síntese orgânica limpa**. Química Nova, 23:102, 2000.

SCHICK, M. J. **Colloidal silica fundamentals and applications**. CRC Press, 2006. 884p.

SHRIVER, D. F. et al. **Química inorgânica. Tradução de Roberto de Barros Faria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848p.

SOUSA, K. S. de; et al. **Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico - a influência do ph e força iônica**. Química Nova, 30:528, 2007.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of natural particles**. New York: Oxford University Press, 2004. 253p.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Elsevier, 1990. 278p.

VANSANT, E. F.; VOORT, V. D.; VRANCKEN, K. C. **Characterization and chemical modification of the silica surface**. Elsevier, 93:59, 1995.

ZHURAVLEV, L. T.; DAVYDOV, V. Y.; KISELEV, A. V. **Study of the Surface and Bulk Hydroxyl Groups of Silica by Infra-red Spectra and D2O-exchange**. Trans. of the Faraday Soc, 60:2254, 1964.

ZHURAVLEV, L.T. **The surface chemistry of amorphous silica.** Zhuravlev model. Colloids and Surfaces A, 173:1, 2000.

ZHURAVLEV, L.T.; POTAPOV, V. V. **Density of Silanol Groups on the Surface of Silica Precipitated from a Hydrothermal Solution.** Russian J. of Physical Chemistry, 80:1119, 2006.

ZURAWSKA, J.; KRYSZTAFKIEWICZ, A.; JESIONOWSKI, T. **Effect of ammonium salts on dispersive and adsorptive parameters of silicas precipitated from sodium metasilicate solution.** Amsterdam: Colloids and Surfaces A, 223: 201, 2003.