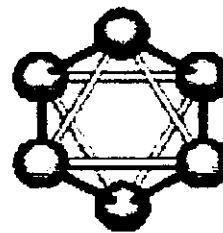




*Instituto de Química*  
*Universidade Estadual de Campinas*

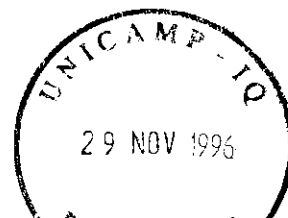


# ADSORÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS SOBRE SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA

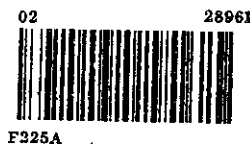
Tese de mestrado

Cristiano Gomes de Faria  
Orientador: José de Alencar Simoni

1996



UNIDADE	IQ
N.º GRÁVICA:	T/UNICAMP
	F225a
V. E.	
TOMAS B. /	28961
PROC.	664/96
C	D
PREÇO R\$	11,00
DATA	3.21.96
N.º CPD	07.000.93662.4



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

F225a Faria, Cristiano Gomes de  
Adsorção de cátions metálicos sobre sílica organofun-  
cionalizada. / Cristiano Gomes de Faria. -- Campinas.  
[SP : s.n.]. 1996.

Orientador: José de Alencar Simoni

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Cam-  
pinas. Instituto de Química.

1. Sílica-gel. 2. Adsorção. 3. Calorimetria. I.  
Simoni, José de Alencar. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Faria, Cristiano Gomes de

Adsorção de cations metalicos  
sobre sílica organofuncionaliz  
ada

T/UNICAMP/F225a

(28961/96)

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador José de Alencar Simoni

Aos professores: Nivaldo Baccan, Yoshitaka Gushiken, Maria do Carmo Gonçalves.

Aos amigos sempre presentes Euler, Denise, Ricardo, Ralpho.

À nossa querida técnica Neusa.

Ao técnico Paulo.

Aos companheiros de laboratório, Eunice, Carlos Franco, Carlos Peixoto, Reinaldo, Silvana, Margarida, Edésio, Bira, Sirley, Elza, Anísio.

Ao pessoal da extinta república dos Camarões, pelo apoio nos momentos mais difíceis.

À Coalira P., sem a qual este trabalho não aconteceria.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, por ter me aceito no programa de mestrado.

Ao CNPQ, pela bolsa de mestrado

**“Energia é delicia eterna”**  
*W. Blake*

**Este trabalho é dedicado a Josina Gonçalves de Brito**

## ÍNDICE

<b><u>ÍNDICE</u></b> .....	<b>i</b>
<b><u>Índice de Figuras</u></b> .....	<b>iii</b>
<b><u>Índice de Equações</u></b> .....	<b>iv</b>
<b><u>Índice de Tabelas</u></b> .....	<b>v</b>
<b><u>Lista de Símbolos e Abreviações</u></b> .....	<b>vi</b>
<b><u>RESUMO</u></b> .....	<b>viii</b>
<b><u>ABSTRACT</u></b> .....	<b>ix</b>
<b>1- INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 - SÍLICA GEL .....	1
1.1.a - CARACTERÍSTICAS .....	1
1.1.b - MÉTODO DE SÍNTESE DE FASES LIGADAS .....	4
1.1.c - SÍLICA FUNCIONALIZADA COM 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOL (SiBz) .....	6
1.2 - ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO .....	8
1.3 - TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	14
1.4 - CALORÍMETROS .....	15
1.5 - TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA .....	17
<b>2 - PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>18</b>
2.1 - REAGENTES, SOLVENTES E SOLUÇÕES .....	18
2.1.a - REAGENTES .....	18
2.1.b - SOLVENTES .....	18
2.1.c - SOLUÇÕES .....	19
2.2 - DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO ISOPERIBÓLICO .....	20
2.2.a - VASO CALORIMÉTRICO .....	20
2.2.b - SISTEMA DE AGITAÇÃO .....	22
2.2.c - SISTEMA DE CALIBRAÇÃO .....	22
2.2.d - SISTEMA DE DETECÇÃO .....	23
2.2.e - BANHO TERMOSTATIZADO .....	24
2.2.f - SISTEMA DE ADIÇÃO E TERMOSTATIZAÇÃO DO TITULANTE .....	25
2.2.g - DIAGRAMA DE BLOCOS DO CALORÍMETRO .....	25
2.3 - OPERAÇÃO DO CALORÍMETRO .....	26
2.4 - TESTES DE PERFORMANCE DO CALORÍMETRO .....	27
2.4.a - TESTE DO BANHO TERMOSTATIZADO .....	27

2.4.b - CALIBRAÇÃO ELÉTRICA.....	27
2.4.c - CALIBRAÇÃO QUÍMICA.....	27
2.5 - SÍNTESE DA SILICA ORGANOFUNCIONALIZADA.....	29
2.5.a - SÍNTESE DO 3-CLOROPROPIL SÍLICA GEL.....	29
2.5.b - SÍNTESE DA 3(2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLIL)PROPIL SÍLICA GEL (SiBz).....	29
2.6 - ANÁLISES DA AMOSTRA.....	30
2.6.a - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	30
2.6.b - DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL.....	30
2.6.c - ANÁLISE ELEMENTAR.....	31
2.6.d - DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE PÓ E DA DENSIDADE.....	31
2.6.e - ENSAIOS MICROGRÁFICOS.....	33
2.6.f - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POR RMN <sup>29</sup> Si.....	34
2.7 - TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA INCREMENTAL (TCI).....	34
<b>3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
3.1 - TESTES DE PERFORMANCE DO CALORÍMETRO CONSTRUÍDO.....	39
3.1.a - TESTE DO BANHO TERMOSTATIZADO.....	39
3.1.b - CALIBRAÇÃO ELÉTRICA.....	39
3.1.c - CALIBRAÇÃO QUÍMICA.....	45
3.2 - ANÁLISES DA AMOSTRA.....	47
3.2.a - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	47
3.2.b - DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL.....	50
3.2.c - ANÁLISE ELEMENTAR.....	51
3.2.d - DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE PÓ E DA DENSIDADE.....	52
3.2.e - ENSAIOS MICROGRÁFICOS.....	53
3.2.f - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POR RMN <sup>29</sup> Si.....	57
3.3 - ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO.....	60
3.3.a - ADSORÇÃO DE Hg(II) EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	61
3.3.b - ADSORÇÃO DE Hg(II) EM SOLUÇÃO ETANÓLICA.....	67
3.3.c - ADSORÇÃO DE Ag(I) EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	71
3.3.d - ADSORÇÃO DE Ag(I) EM SOLUÇÃO ETANÓLICA.....	74
3.3.e - ADSORÇÃO DE Zn(II) EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	79
3.3.f - ADSORÇÃO DE Zn(II) EM SOLUÇÃO ETANÓLICA.....	82
3.4 - DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS.....	85
<b>4 - CONCLUSÃO.....</b>	<b>90</b>
APÊNDICE - 1.....	91
BIBLIOGRAFIA.....	93

## Índice de Figuras

Figura 1 - <u>Estrutura da sílica gel</u> .....	2
Figura 2 - <u>Diferentes grupos hidroxilas existentes na sílica</u> .....	2
Figura 3 - <u>Diferentes tipos de pontes de hidrogênio entre a sílica e a água</u> .....	3
Figura 4- <u>Condensação das hidroxilas devido ao aquecimento</u> .....	4
Figura 5- <u>Diferentes maneiras do agente modificador se ligar à superfície da sílica</u> .....	5
Figura 6- <u>MBI</u> .....	7
Figura 7- <u>Espectro infravermelho</u> .....	8
Figura 8- <u>Classificação de isotermas segundo Gilles</u> .....	10
Figura 9- <u>Coefficiente de distribuição da adsorção de cátions sobre SiBz, em função do pH</u> 13	13
Figura 10- <u>Registro do calorímetro isoperibólico</u> .....	16
Figura 11- <u>Registro obtido no LKB</u> .....	16
Figura 12- <u>Vaso calorimétrico</u> .....	21
Figura 13- <u>Circuito de calibração</u> .....	22
Figura 14- <u>Termistor</u> .....	24
Figura 15- <u>Circuito de detecção</u> .....	24
Figura 16- <u>Sublimador usado na purificação do THAM</u> .....	28
Figura 17- <u>Aparato para preenchimento e selagem de ampolas em atmosfera inerte</u> .....	28
Figura 18 - <u>Diagrama simplificado do MULTIVOLUME PYCNOMETER 1305</u> .....	31
Figura 19- <u>Diagrama do LKB 2277</u> .....	36
Figura 20- <u>Cilindro de medida</u> .....	37
Figura 21- <u>Sistema de adição do titulante</u> .....	38
Figura 22- <u>Segmento do registro de temperatura x tempo do banho termostatizado</u> .....	39
Figura 23 - <u>Termograma típico de uma calibração elétrica</u> .....	40
Figura 24 - <u>ATG da sílica gel</u> .....	48
Figura 25- <u>ATG da amostra de SiBz</u> .....	49
Figura 26 - <u>SEI SiBz (100X)</u> .....	54
Figura 27 - <u>SEI SiBz (750X)</u> .....	55
Figura 28 - <u>SEI SiBz/Ag(I) (750X)</u> .....	55
Figura 29 - <u>MAP (S) SiBz/Ag(I) (750X)</u> .....	56
Figura 30 - <u>MAP (Ag) SiBz/Ag(I) (750X)</u> .....	56
Figura 31 - <u>Espectro EDS SiBz/Ag(I)</u> .....	57
Figura 32 - <u>RMN (CP-MAS) <sup>29</sup>Si da sílica gel</u> .....	58
Figura 33 - <u>RMN (CP-MAS) <sup>29</sup>Si da amostra de SiBz</u> .....	59



## Índice de Equações

Equação 1 .....	5
Equação 2 .....	6
Equação 3 .....	11
Equação 4 .....	11
Equação 5 .....	11
Equação 6 .....	12
Equação 7 .....	12
Equação 8 .....	12
Equação 9 .....	12
Equação 10 .....	14
Equação 11 .....	14
Equação 12 .....	14
Equação 13 .....	15
Equação 14 .....	15
Equação 15 .....	29
Equação 16 .....	30
Equação 17 .....	31
Equação 18 .....	32
Equação 19 .....	32
Equação 20 .....	32
Equação 21 .....	32
Equação 22 .....	32
Equação 23 .....	40
Equação 24 .....	40
Equação 25 .....	40
Equação 26 .....	45
Equação 27 .....	47
Equação 28 .....	50
Equação 29 .....	50
Equação 30 .....	50
Equação 31 .....	51
Equação 32 .....	51
Equação 33 .....	52
Equação 34 .....	66
Equação 35 .....	66

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Diferentes tipos de hidroxila identificados por espectroscopia IV.....	2
Tabela 2 - Informações sobre as micrografias das amostras de SiBz e SiBz/Ag(I).....	33
Tabela 3 - Condições usadas na obtenção dos espectros de RMN de <sup>29</sup> Si.....	34
Tabela 4 - Dados referentes às calibrações elétricas a uma potência de 166 mW.....	41
Tabela 5 - Constantes de calibração (166 mW).....	42
Tabela 6 - Dados referentes às calibrações elétricas à potência de 122 mW.....	43
Tabela 7 - Constantes de calibração (122 mW).....	44
Tabela 8 - Resultados da determinação da pureza do THAM.....	45
Tabela 9 - Resultados da calibração química.....	46
Tabela 10 - Dados da determinação de área superficial.....	51
Tabela 11 - Dados relativos a determinação do volume de pó.....	52
Tabela 12 - Resultados da determinação do volume e da densidade.....	53
Tabela 13 - Bandas presentes no espectro RMN <sup>29</sup> Si da sílica gel.....	58
Tabela 14 - Bandas presentes no espectro RMN <sup>29</sup> Si da amostra de SiBz.....	59
Tabela 15 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução aquosa de Hg(II).....	61
Tabela 16 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução etanólica de Hg(II).....	67
Tabela 17 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução aquosa de Ag(I).....	71
Tabela 18 - Parâmetros obtidos com a linearização da isoterma de adsorção.....	71
Tabela 19 - Parâmetros obtidos na linearização da curva $q_{ads}XC_s$ .....	73
Tabela 20 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução etanólica de Ag(I).....	75
Tabela 21 - Parâmetros obtidos com a linearização da isoterma de adsorção.....	75
Tabela 22 - Parâmetros obtidos na linearização da curva $q_{ads}XC_s$ .....	77
Tabela 23 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução aquosa de Zn(II).....	79
Tabela 24 - Parâmetros obtidos na linearização da curva $q_{ads} \times C_s$ .....	80
Tabela 25 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução etanólica de Zn(II).....	83
Tabela 26 - Resultados obtidos nas titulações calorimétricas.....	85
Tabela 27 - Raio e carga iônica dos cátions metálicos estudados.....	87
Tabela 28 - Dados termodinâmicos.....	88

## Lista de Símbolos e Abreviações

$a$	.....	atividade do solvente
$A_{(ads)}$	.....	soluto adsorvido
$A_{(soln)}$	.....	soluto em solução
$a_m$	.....	seção reta da molécula de nitrogênio
aq.	.....	fase aquosa
$b$	.....	termo de ligação
$B_{(ads)}$	.....	solvente adsorvido
$B_{(soln)}$	.....	solvente em solução
$C_s$	.....	concentrações de equilíbrio do soluto
$d$	.....	densidade superficial das moléculas ancoradas
$D$	.....	coeficiente de distribuição
$\theta$	.....	cobertura
$\Delta_r H^\circ$	.....	entalpia de dissolução/neutralização do THAM
EDS	.....	espectroscopia de energia dispersiva
$\varepsilon$	.....	constante de calibração
FTIR	.....	espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier
$G$	.....	energia livre de adsorção
$G_{hidr}$	.....	energia livre de hidratação
$G_{solv}$	.....	energia livre de solvatação
$h$	.....	altura do pulso térmico
$H$	.....	entalpia integral de adsorção na saturação
$H_{hidr}$	.....	entalpia de hidratação
$H_{solv}$	.....	entalpia de solvatação
$l$	.....	distância intermolecular média
$K$	.....	constante de equilíbrio
MBI	.....	mercaptobezimidazol
$N$	.....	constante de Avogadro
$n_{ads}$	.....	quantidade adsorvida em cada ponto da titulação
$N_{ac}$	.....	número de acumulações
$n_f$	.....	quantidade total fixa do adsorbato
$n^s$	.....	capacidade máxima de adsorção, na formação da monocamada
$\bar{n}^s$	.....	capacidade máxima de adsorção por grama de SiBz
$N_0$	.....	grau de funcionalização
$N_1^s$	.....	fração molar do solvente
$N_2^s$	.....	fração molar do soluto
$P$	.....	pressão
$q$	.....	energia desenvolvida a cada adição do titulante
$q_{ads}$	.....	somatória das energias de adsorção a cada ponto da titulação
$q_{dil}$	.....	energia de diluição a cada adição do titulante

$q_i$	energia liberada no i-ésimo ponto da titulação
$q_0$	entalpia de formação da monocamada
$\bar{q}_0$	entalpia de formação da monocamada por grama de SiBz
$P$	pressão
$P_0$	pressão de saturação
$R$	constante universal dos gases
$R_c$	resistência de calibração
$R_m$	resistência "muda"
$R_v$	resistência variável
RMN	ressonância magnética nuclear
$s$	fase sólida
$S$	entropia de adsorção
$S_{\text{hidr}}$	entropia de hidratação
$S_{\text{solv}}$	entropia de solvatação
SEI	<i>Secondary Electron Image</i>
$S_{\text{BET}}$	área superficial calculada pelo método de BET
SiBz	3 (2-mercaptobenzimidazolil) propil sílica gel
$T$	temperatura absoluta
$t_{\text{Aq}}$	tempo de aquisição
$t_c$	tempo de contato
TCL	titulação calorimétrica incremental
THAM	tris (hidroximetil)-aminometano
$t_r$	tempo de relaxação
$\Theta$	fração de sítios ocupados na superfície
$V$	volume
$V_a$	quantidade de gás adsorvido
$V_m$	capacidade de adsorção da mono-camada da superfície

## RESUMO

No presente trabalho determinou-se alguns parâmetros energéticos da interação entre os cátions metálicos Ag(I), Hg(II) e Zn(II) e a superfície de uma amostra de sílica gel organomodificada. Essas interações foram estudadas em suspensões aquosas e etanólicas de sílica gel com os íons metálicos dissolvidos no mesmo solvente.

A superfície de sílica gel foi organofuncionalizada com o grupo 3(2-mercaptobenzimidazol) propil, formando a denominada (SiBz). O grau de funcionalização obtido foi de 0,44 mmol de grupos por grama de sílica. A comprovação da funcionalização foi feita por análise química, ATG e por RMN  $^{29}$  Si. Também foi feita a determinação da área superficial da amostra de SiBz por adsorção de nitrogênio obtendo-se o valor de 421,20 m<sup>2</sup>/grama de SiBz. Este resultado mostra uma redução deste parâmetro, em relação à amostra original de sílica gel, em torno de 10%.

O estudo energético das interações entre os íons metálicos e a superfície de SiBz foi feito por titulação calorimétrica incremental (TCI). A partir dos dados destas titulações determinou-se parâmetros como  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  e K para estas interações. Os valores de  $\Delta G$  e, é claro, de K mostraram que a afinidade entre a superfície da SiBz pelos íons em solução estão na ordem  $Ag^+ > Hg^{2+} > Zn^{2+}$  (meio aquoso).

Quando a interação se processa, ocorre um deslocamento de moléculas do solvente, tanto da vizinhança do íon como da superfície. Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta G$  parecem refletir, principalmente, a energia da interação íon-solvente. Assim, quanto maior for o valor desta última, menores são os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta G$  (menos negativos). Esta constatação só pode ser feita para o meio aquoso, já que não existem dados disponíveis para as interações íon-etanol.

Também foram feitos estudos de isotermas de adsorção e as mesmas foram classificadas como L ( $Hg^{2+}$  e  $Ag^+$  em meio aquoso,  $Ag^+$  em meio etanólico), C ( $Hg^{2+}$  em meio etanólico e  $Zn^{2+}$  em meio aquoso) ou S ( $Zn^{2+}$  em meio etanólico). As de classificação L foram linearizadas obtendo-se parâmetros como: termo de ligação (b), capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ), entalpia de formação de monocamada ( $q_0$ ) e da constante de equilíbrio (K), em atmosfera inerte ou controlada.

Anteriormente a este trabalho, e como parte do plano inicial de tese, um calorímetro isoperibólico, adequado a estudos em atmosfera inerte, foi construído e testado, apresentando boa performance. Este calorímetro foi utilizado na obtenção de grande parte dos resultados deste trabalho. Os testes efetuados mostraram que o calorímetro possui boa reprodutibilidade ( $\cong 1\%$ ), sensibilidade e exatidão. É de simples operação e adequado para trabalhos em atmosfera inerte ou controlada.

## ABSTRACT

In this work some energetic parameters of the interactions between the metal ions Ag(I), Hg(II) and Zn(II) and the modified surface of silica gel were determined. These interactions were studied in aqueous and ethanolic suspensions of silica gel with solutions of the metallic cations.

The surface of the silica gel was modified with the 3(2-mercaptbenzimidazolyl) propyl group to produce the SiBz sample. The degree of functionalization was 0.44 mmol/gram of material. The functionalization was determined by chemical analysis,  $^{29}\text{Si}$  NMR, infrared spectroscopy and thermal analysis (TGA and DSC). The surface area was determined by adsorption of liquid nitrogen and a value of 421,20  $\text{m}^2/\text{gram}$  was obtained. This result shows a reduction of 10% of the surface area with the functionalization, when the modified sample is compared with the original silica gel.

The interactions were mainly studied by incremental calorimetric titration (ICT). The data of the ICT measurements permitted the determination of parameters as :  $\Delta\text{H}$ ,  $\Delta\text{G}$ ,  $\Delta\text{S}$  and  $\text{K}$ . The  $\Delta\text{G}$  values showed that the affinities between the surface and the metallic ions in aqueous solution are in the order  $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

The displacement of solvent molecules in the vicinity of the metallic ions and on the silica gel surface occurs when the interaction proceeds. The  $\Delta\text{H}$  and  $\Delta\text{G}$  values mainly reflect the energy of the metal-ion interactions. As the ion solvation energy increases, the  $\Delta\text{H}$  and  $\Delta\text{G}$  values become less negative. This can only be said of the aqueous medium as there are no data on ion solvation energy for the ethanolic medium.

The studies revealed three types of adsorption isotherms : L (Hg and Ag in an aqueous system and Ag in an ethanolic system), C (Hg in an ethanolic system and Zn in aqueous system) and S (Zn in an ethanolic system). The L isotherms were linearized and the following parameters were calculated : bonding term (b), maximum adsorption capacity ( $n^{\circ}$ ), monolayer formation enthalpy ( $q_0$ ) and the equilibrium constant (K).

To carry out this work an isoperibolic calorimeter adapted to work with an inert atmosphere was constructed. Tests showed good performance of this apparatus : a good reproducibility ( about 1%), sensitivity and accuracy. It is easily operated and permits working in a controlled atmosphere.

# 1- INTRODUÇÃO

## 1.1 - SÍLICA GEL

### 1.1.a - CARACTERÍSTICAS

A sílica gel é uma forma de sílica parcialmente hidratada que se apresenta como um sólido amorfo, altamente poroso e de grande área superficial ( $400-500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), constituído de átomos de silício com hibridização  $sp^3$ , intercalados com átomos de oxigênio em estruturas tetraédricas distribuídas aleatoriamente em uma rede geométrica tridimensional<sup>(1)</sup> (Figura 1). A ligação Si-O é parcialmente iônica, com o ângulo de  $140^\circ$  para a ligação siloxana<sup>(2)</sup> (ligação silício-oxigênio-silício). Superficialmente além dos grupos siloxanos, há as hidroxilas pertencentes aos grupos silanóis (Figura 2), que por sua reatividade como um ácido de Brønsted fraco ( $pK_a = 9,0$ ), conferem versatilidade ao material na formação de fases ligadas.

As hidroxilas dos grupos silanóis podem ser do tipo:

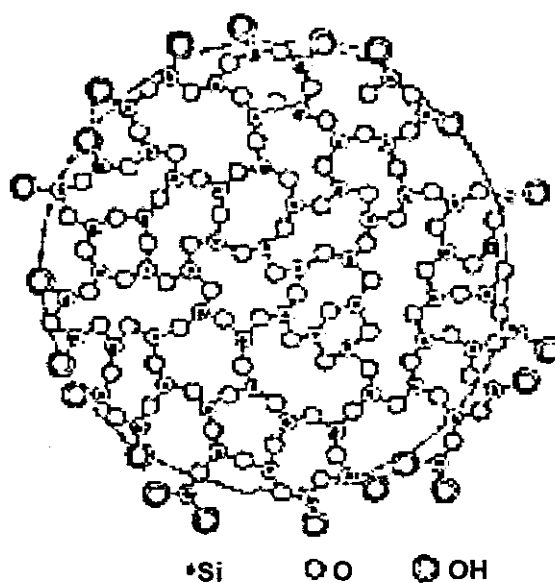
- Isolado (um átomo de silício com apenas um grupo hidroxila)
- Geminal (dois grupos hidroxilas em um único átomo de silício)
- Terciário (três grupos hidroxilas em um único átomo de silício)

Esses diferentes tipos de hidroxilas podem ser identificados através das técnicas de espectroscopia infravermelho<sup>(3,4,5)</sup> (Tabela 1), análise termogravimétrica<sup>(6)</sup> e RMN<sup>(7,8)</sup>, sendo que, pelo emprego desta última, é possível perceber que os grupos hidroxilas isolados são os mais abundantes, seguindo-se os grupos geminais e, por fim, menos comuns, os grupos hidroxilas terciários. O número de hidroxilas varia de 7 a 8 por  $100 \text{ \AA}^2$ , para uma sílica com diâmetro médio de poro de  $60 \text{ \AA}$ .<sup>(9)</sup>

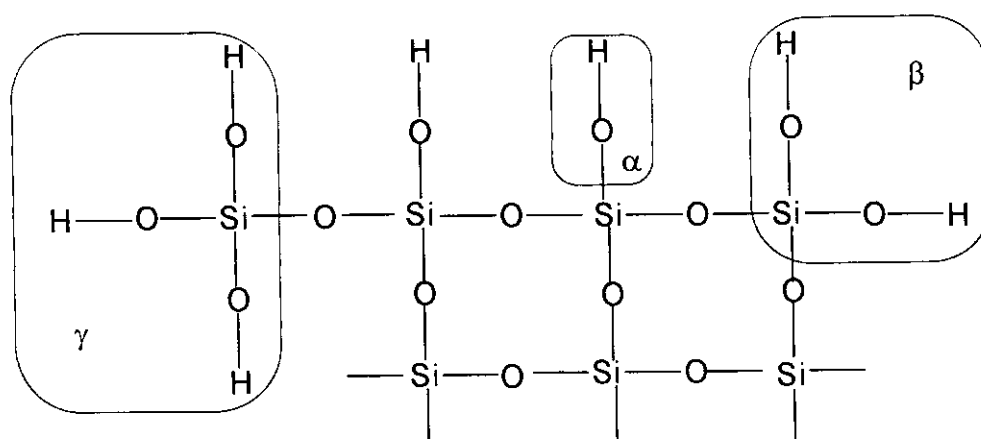
Os grupos silanóis possuem acidez diferenciada, sendo mais ácidos os que se apresentam isolados, como mostram os estudos de adsorção de trietilamina<sup>(10)</sup> e piridina<sup>(11)</sup> sobre sílica.

*Tabela 1 - Diferentes tipos de hidroxila identificados por espectroscopia IV*

Banda/cm <sup>-1</sup>	Tipo de hidroxila
3743-3750	isolada
3500	geminadas



*Figura 1 - Estrutura da sílica gel*

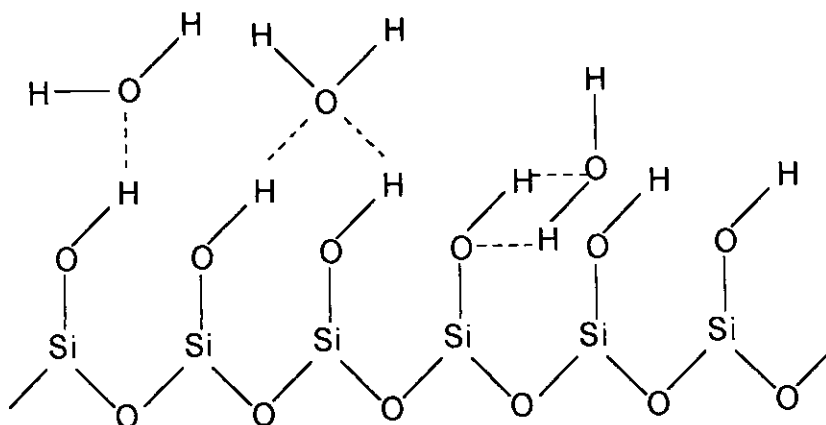


α: grupo hidroxila isolado    β: grupo hidroxila geminal    γ: grupo hidroxila terciário

*Figura 2 - Diferentes grupos hidroxilas existentes na sílica*

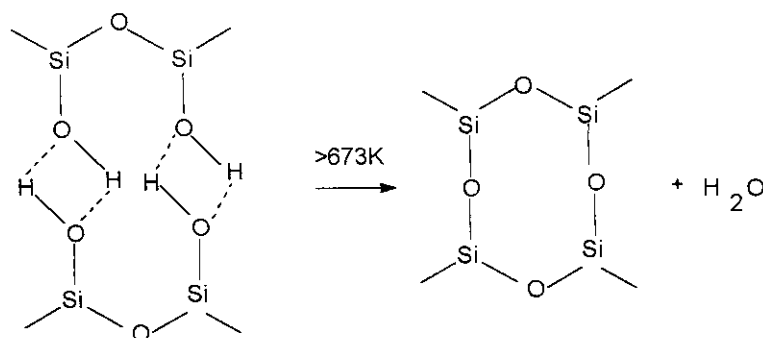


Os grupos hidroxilas podem formar ligações de hidrogênio com álcoois, éteres e água, sendo que, com esta última, diferentes tipos de ligações de hidrogênio podem ocorrer, como mostra a Figura 3. Entretanto, deve-se salientar que, apesar de serem bastante prováveis, essas estruturas não foram ainda totalmente confirmadas.



*Figura 3 - Diferentes tipos de pontes de hidrogênio entre a sílica e a água*

A alta capacidade da sílica gel em adsorver grandes quantidades de água é explicada através da adsorção em multi-camadas<sup>(12,13)</sup>. A remoção dessas moléculas pode ser feita por aquecimento. Com o aumento da temperatura, a energia cinética das moléculas de água adsorvidas aumenta e quando esta energia ultrapassa a energia potencial de adsorção - e isto ocorre entre de 373 a 473 K - as moléculas de água, adsorvidas fisicamente, ou por ligações de hidrogênio aos grupos silanóis, são removidas da superfície. Muitos autores admitem a possibilidade da existência de moléculas coordenadas à superfície através dos elétrons livres do oxigênio da água e os orbitais d vazios do átomo de silício, as quais estando mais fortemente ligadas à superfície só são removidas a temperaturas superiores a 473 K<sup>(4)</sup>. Entre 473 e 673 K ocorre a condensação de grande parte dos grupos silanóis geminais formando grupos siloxanos. O mesmo ocorre com os grupos silanóis livres a uma temperatura superior a 673 K<sup>(14,15)</sup>. A Figura 4 ilustra este processo.



*Figura 4- Condensação das hidroxilas devido ao aquecimento*

Novas técnicas de RMN<sup>(16)</sup>, FTIR<sup>(17)</sup>, FTIR associada à detecção foto-acústica<sup>(18)</sup>, estão sendo cada vez mais usadas na obtenção de informações sobre a natureza da superfície da sílica gel.

### 1.1.b - MÉTODO DE SÍNTESE DE FASES LIGADAS.

A preparação e utilização de sílica organofuncionalizada tem sido uma área de crescente interesse nos anos mais recentes. Materiais assim preparados possuem amplas aplicações em áreas como cromatografia<sup>(19)</sup>, análise química<sup>(20)</sup>, catálise<sup>(21)</sup> e controle ambiental<sup>(22)</sup>. O considerável avanço tecnológico nesta área possibilita a produção de materiais sofisticados como aqueles funcionalizados com polímeros altamente orientados ou aqueles que possuem enântio seletividade<sup>(23)</sup>.

As mudanças na superfície da sílica gel ocorrem via grupos silanóis. Reações químicas apropriadas permitem ancorar na superfície compostos orgânicos<sup>(24)</sup>, óxidos metálicos<sup>(25)</sup> e compostos biologicamente ativos<sup>(26)</sup>.

Normalmente a introdução de um ligante específico na superfície da sílica gel se dá em duas etapas:

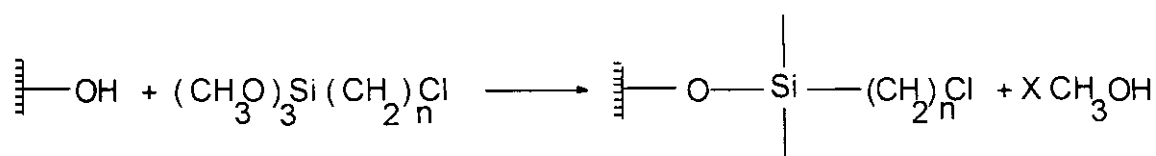
- modificação da superfície
- funcionalização

A etapa de modificação, como o próprio nome indica, modifica a superfície, tornando-a mais reativa frente ao ligante que se lhe deseja ancorar. Atualmente existem vários métodos para a modificação da superfície da sílica gel, como o desenvolvido por Halasz *et al.*, que utiliza reagentes de Grignard<sup>(27,28)</sup>. Há ainda o método desenvolvido por

Grushka, que envolve a síntese de um polipeptídeo na superfície da sílica, para uso em separação de substâncias biologicamente ativas. Porém, o mais utilizado, e o que nos interessa no presente estudo, é o que usa organosilanos (cloro ou alcoxilquilsilanos) como reagentes. Os alcoxilquilsilanos reagem de maneira similar aos clorosilanos mas, como era de se esperar, requerem diferentes condições de reação. Os etoxi e metoxisilanos, que por menor impedimento estérico formam ligações Si-O-Si mais estáveis, são os mais reativos dos alcoxisilanos e, portanto, os mais comumente usados na síntese de fases ligadas<sup>(16)</sup>.

### Reação de Modificação

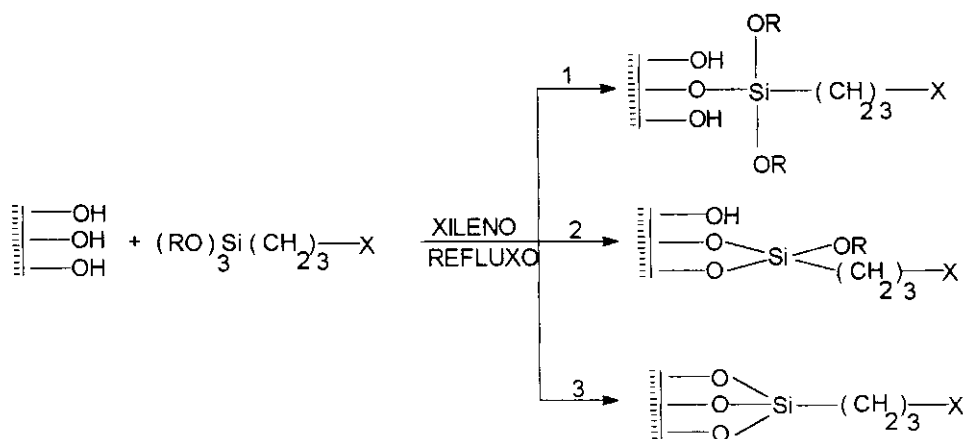
#### Equação 1



SÍLICA GEL

SÍLICA ORGANOMODIFICADA  $1 \leq X \leq 3$ 

Na reação de modificação, o alcoxisilano pode-se ligar à superfície de três maneiras diferentes, como mostra a Figura 5.

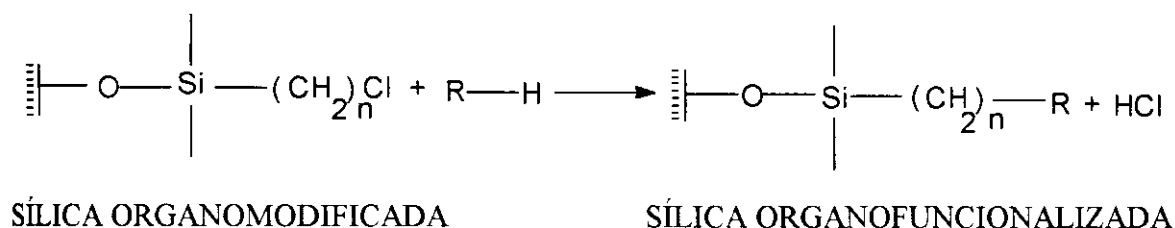


1-monodentado; 2-bidentado; 3-tridentado

Figura 5 - Diferentes maneiras do agente modificador se ligar à superfície da sílica

## Reação de Funcionalização

*Equação 2*



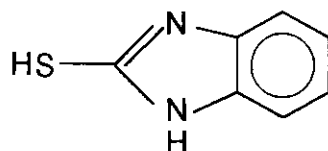
O grupo funcional R(Equação 2) pode ser hidrazina<sup>(29)</sup>, aminopiridina<sup>(30)</sup> e mercapto compostos<sup>(31)</sup>, entre outros.

A reação de organosilanos com a superfície causa alterações físicas e químicas na superfície da sílica. A extensão dessas alterações depende da extensão da cobertura e da natureza dos grupos silanos. A adição de grupos alquilas à superfície da sílica reduz sua área superficial e o volume dos poros e faz com que a superfície se torne mais hidrofóbica<sup>(32)</sup>.

### 1.1.c - SÍLICA FUNCIONALIZADA COM 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOL (SiBz)

No presente estudo, usou-se como ligante para a funcionalização da sílica gel o 2-mercaptobenzimidazol (MBI, Figura 6). Esse ligante possui uma solubilidade limitada em água e forma complexos altamente insolúveis com alguns metais. Por essas propriedades, ele foi utilizado como reagente de co-precipitação de ultra-micro quantidades de diversos metais em solução aquosa, como por exemplo na determinação da quantidade de ouro presente na água do mar.<sup>(33)</sup>

Ligantes que têm o enxofre como átomo doador têm sido usados com sucesso na adsorção e pré-concentração de íons metálicos em soluções aquosas<sup>(34,35,36)</sup>.



*Figura 6- MBI*

O uso do MBI fisicamente adsorvido na superfície da sílica gel, foi inicialmente estudado por Terada<sup>(37)</sup> em um estudo da adsorção de Cu(II) em solução aquosa. Posteriormente estudou-se a adsorção de Cd(II), Hg(II) e Pb(II) em solução aquosa a vários pH.<sup>(31)</sup>

O MBI exerce sua habilidade quelante através dos átomos de nitrogênio ou enxofre (ou ambos), dependendo do pH e da natureza do cátion metálico (ácido duro ou mole conforme a regra de Pearson<sup>(38)</sup>).

A similaridade entre os espectros na região do infravermelho da sílica organomodificada, quando comparado com o espectro do 2-butil-tiobenzimidazol<sup>(39)</sup> (Figura 7), na região compreendida entre 1610-1340  $\text{cm}^{-1}$ , em particular, a presença do modo vibracional a 1485  $\text{cm}^{-1}$  e a 1340  $\text{cm}^{-1}$ , indicam que a ligação entre o grupo funcional e a superfície da sílica dá-se através do átomo de enxofre.

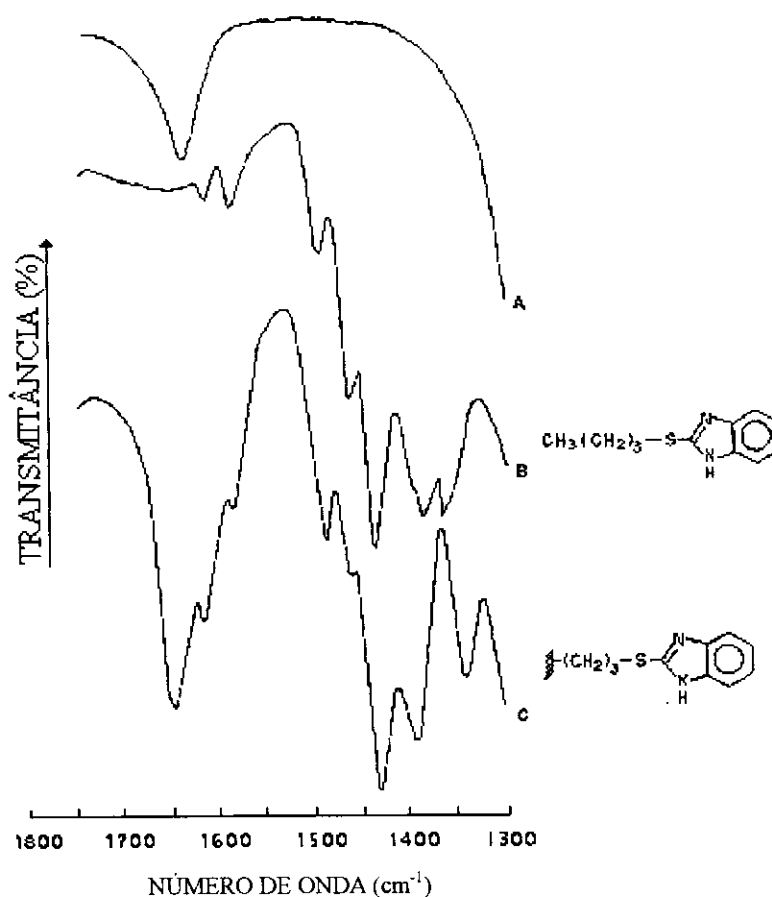


Figura 7- *Espectro infravermelho*

## 1.2 - ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO

A adsorção em solução é um complicado processo de equilíbrio<sup>(40,41,42)</sup> durante o qual moléculas de um componente são substituídos por outros na interface sólido/líquido. Vários são os modelos propostos para descrever tal processo.

No processo de adsorção, a interação entre o adsorvente e o adsorbato pode ser física (fisissorção, na qual a nuvem eletrônica do adsorvente interage como um todo com o adsorbato) ou química (quimissorção, quando ocorre a formação de um novo orbital molecular). Embora nem sempre seja clara tal distinção, a diferenciação entre ambas pode ser feita em termos da espessura da camada adsorvida (maiores para o caso de fisissorção), da reversibilidade da adsorção ou tendo como base a energia envolvida no processo de

adsorbato e o adsorvente formam um sistema homogêneo, ao passo que, na fisissorção as moléculas do adsorbato e do adsorvente podem ser encaradas como dois sistemas independentes. Dependendo da natureza química das espécies envolvidas, o fenômeno de adsorção pode possuir mais de um tipo de interação.

*Grosso modo*, existem quatro tipos de forças interativas: as iônicas, as dispersivas, as químicas e as polares. Nesta última, a interação do tipo ligação de hidrogênio é um caso extremo. As interações entre adsorvente-adsorbato são análogas às interações moleculares em meio condensado.

Os primeiros estudos desenvolvidos com o intuito de se entender o fenômeno da adsorção em solução foram concebidos a partir dos modelos já existentes de adsorção gás-sólido (BET<sup>(43)</sup>, Harkins-Jura<sup>(44)</sup>, Langmuir<sup>(45)</sup>, Freundlich<sup>(46)</sup>), aplicados a soluções diluídas. O método básico para o estudo da adsorção na interface sólido-líquido consiste na determinação da mudança de concentração que ocorre quando uma certa quantidade de solução entra em equilíbrio com uma conhecida quantidade de adsorvente. Com base na mudança de concentração do soluto na solução, a quantidade adsorvida de um dado componente pode ser determinada, e plotada, em função da concentração deste mesmo componente na solução, obtendo-se uma curva conhecida como isoterma de adsorção.

As isotermas de adsorção sólido-solução podem ser classificadas segundo sistema desenvolvido por Giles *et al*<sup>(47)</sup> (Figura 8) e se baseiam na forma inicial da isoterma. São classificadas em quatro classes: S, L, H e C, divididas em subgrupos relacionados ao comportamento em concentrações mais elevadas. Isotermas representadas pela classe L (Langmuir), caracterizadas por sua concavidade para baixo, são as mais comumente encontradas e representam adsorção em monocamadas. As isotermas da classe S são côncavas, seguidas freqüentemente de um ponto de inflexão aparentando a forma de um S. As isotermas de classe H (alta afinidade) apresentam adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração, dando um aparente intercepto no eixo das ordenadas. Por fim tem-se as isotermas da classe C (partição constante), comuns em adsorventes microporosos, que possuem inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

A adaptação feita por Everett<sup>(48)</sup>, para os sistemas sólido-solução das equações desenvolvidas por Langmuir no estudo de sistemas sólido-gás, causou grande impulso na compreensão de tais sistemas. Everett usou um modelo quase-cristalino no qual o retículo global é formado por um conjunto de retículos planos, paralelos à superfície do sólido onde

média da fração molar dos componentes da solução é constante em todos os planos reticulares, exceto naquele imediatamente próximo à superfície sólida. Neste último as frações molares são diferentes devido a adsorção seletiva de um (ou mais) componentes da solução, podendo ser considerada uma fase adsorvida, que consiste de uma quantidade fixa de sítios idênticos de adsorção, formando uma monocamada de adsorção perfeita.

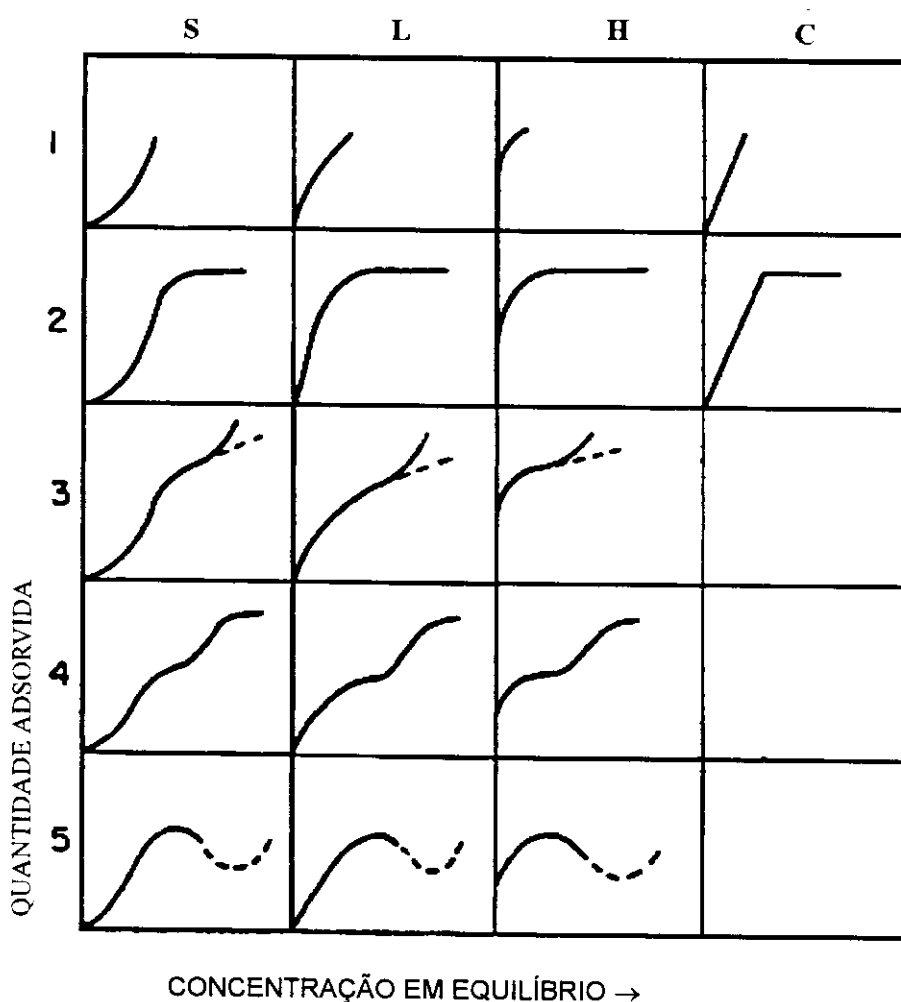
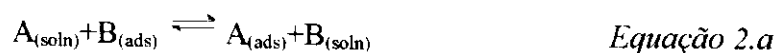


Figura 8- *Classificação de isothermas segundo Gilles*

A equação de Langmuir aplicada a soluções diluídas pode ser obtida considerando o seguinte equilíbrio, à temperatura e volume constante:



A representa o soluto, B o solvente em solução (soln) ou adsorvido (ads).



Tomando  $N_1$  e  $N_2$  como as frações molares do solvente e do soluto na solução, e  $N_1^s$  e  $N_2^s$  as frações molares do solvente e do soluto, respectivamente, na superfície do sólido adsorvente, pode-se então definir uma constante de equilíbrio ( $K$ ) para a adsorção, dada por:

$$K = \frac{N_2^s N_1}{N_1^s N_2} \quad \text{Equação 3}$$

A Equação 3 pode ser reescrita na forma:

$$\frac{N_2^s}{(1 - N_2^s)} = \frac{K N_2}{N_1} \quad \text{Equação 4}$$

Pois  $N_1^s + N_2^s = 1$ .

A Equação 4 pode ser facilmente comparada à seguinte equação de Langmuir para a adsorção gás/sólido:

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = K_2 P \quad \text{Equação 5}$$

$K_2$ ,  $P$  e  $\Theta$  representam, respectivamente, a constante de equilíbrio, a pressão e a fração de sítios ocupados na superfície.

Substituindo  $N_2^s$  por  $n_f/n^s$ , sendo que  $n_f$  é a quantidade em moles do soluto adsorvido e  $n^s$  é o número de sítios de adsorção (que corresponde a quantidade máxima de moles adsorvidos). A equação 4 pode ser reescrita em termos da atividade do solvente e do soluto na solução (a atividade do solvente ( $a_1$ ), por se tratar de soluções diluídas, pode ser considerada constante), da seguinte forma:

$$n_f = \frac{n^s b a_2}{1 + b a_2} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo  $b = K/a_1$  e  $a_2$  a atividade do soluto.

Na Equação 6,  $n^s$  é a medida da capacidade máxima de adsorção na formação da monocamada e  $b$  conhecido, como ‘termo de ligação’, é uma medida da intensidade de adsorção, uma vez que está relacionada diretamente com  $K$ .

Considerando que em soluções diluídas a atividade pode ser considerada como sendo igual à concentração (comportamento ideal), com algumas transformações algébricas pode-se escrever a Equação 6 da seguinte forma:

$$C_s/n_f = 1/(b n^s) + C_s/n^s \quad \text{Equação 7}$$

Em baixas concentrações de equilíbrio do soluto ( $C_s$ ) existe uma proporcionalidade entre  $n_f$  e  $C_s$ . Por outro lado, à medida que  $C_s$  aumenta,  $n_f$  tenderá ao seu valor limite.

Pelo gráfico da equação acima, pode-se obter através dos coeficientes linear e angular os respectivos valores de  $n^s$  e  $b$ .

O cálculo da quantidade de íons metálicos absorvidos da solução por grama do adsorvente ( $\bar{n}_f$ ) pode ser feito usando a seguinte fórmula:

$$\bar{n}_f = \frac{n_a - n_{eq.}}{m} \quad \text{Equação 8}$$

$n_a$  é a quantidade inicial de íons metálicos em solução e  $n_{eq.}$  é a quantidade de íons metálicos em equilíbrio com certa massa ( $m$ ) do adsorvente.

O coeficiente de distribuição ( $D$ ) pode ser calculado pela seguinte equação:

$$D = \frac{\bar{n}_f}{C_s} \quad \text{Equação 9}$$

No caso aqui específico da SiBz, foi observado que o coeficiente de distribuição é influenciado pelo pH da solução, como pode ser visto pela Figura 9. O decréscimo, observado no coeficiente de distribuição a baixo pH, ocorre devido a protonação do átomo

de nitrogênio do grupo  $\text{—N}=\overset{\text{—}}{\underset{\text{—}}{\text{C}}}\text{—S—}$  responsável pela coordenação do íon metálico<sup>(49)</sup>.

Em pH neutro, a coordenação pode ocorrer simultaneamente através dos átomos de nitrogênio e enxofre, enquanto que pH ácido apenas o átomo de enxofre está disponível. O grupo tiol pertence ao grupo das bases moles e tem alta afinidade por ácidos moles ( $\text{Hg}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ ) e baixa afinidade por ácidos intermediários<sup>(37)</sup> ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ ). Entre o pH 3-5 é observado que o decréscimo entre a afinidade do íon metálico e a sílica modificada obedece a regra de Pearson<sup>(38)</sup>. A um pH mais alto ( $\text{pH} > 6$ ), o coeficiente de distribuição aumenta para os ácidos intermediários, devido a maior disponibilidade do nitrogênio, que pertence a categoria das bases duras, para coordenar com estes metais.

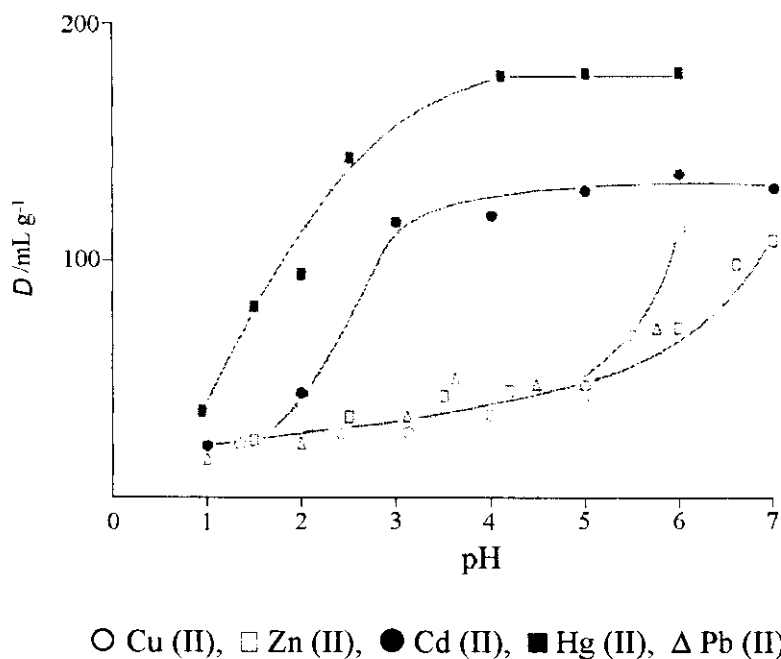


Figura 9- Coeficiente de distribuição da adsorção de cations sobre SiBz, em função do pH

### 1.3 - TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Uma equação do tipo Langmuir, similar a Equação 7, relaciona a energia desenvolvida na adsorção com a concentração em equilíbrio do soluto<sup>(50,51,52)</sup>, pela expressão:

$$\frac{C_s}{q} = \frac{1}{K q_o} + \frac{C_s}{q_o} \quad \text{Equação 10}$$

Nesta equação  $q$  representa a energia desenvolvida na adsorção, quando a concentração em equilíbrio do soluto é  $C_s$ , e  $q_o$  a energia de formação da monocamada. Na obtenção da Equação 10 assume-se que o solvente é deslocado da interface sólido/líquido a uma velocidade proporcional à concentração do soluto, até que se atinja um estado de equilíbrio dinâmico no qual moléculas do soluto deixam a superfície na mesma velocidade em que são adsorvidas. A linearização do gráfico de  $C_s/q$  versus  $C_s$  fornece o valor de  $q_o$ , que combinado com os dados de adsorção dá a variação da entalpia integral de adsorção na saturação ( $\Delta H$ ), calculada pela expressão:

$$\Delta H = q_o/n^s \quad \text{Equação 11}$$

Uma outra maneira de obter a entalpia de adsorção, em uma titulação calorimétrica incremental (TCI), é calculá-la diretamente dos dados calorimétricos, pelo emprego da expressão:

$$\Delta H = \frac{\sum_{i=1}^j q_i}{n_{f,j}} \quad \text{Equação 12}$$

Onde  $q_i$ , representa a energia liberada no  $i$ ésimo ponto, de uma titulação com  $j$  pontos.

Tendo-se o valor da constante de equilíbrio ( $K$ ) para a adsorção (obtida pelo emprego da Equação 10), a variação da energia livre de adsorção ( $\Delta G$ ), pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\Delta G = -R T \ln K$$

*Equação 13*

Onde ( $R$ ) é a constante universal dos gases, e  $T$  a temperatura.

A variação da entropia do processo de adsorção, pode ser calculada, empregando a relação de Gibbs-Helmholtz, dada pela seguinte equação:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

*Equação 14*

## **1.4 - CALORÍMETROS**

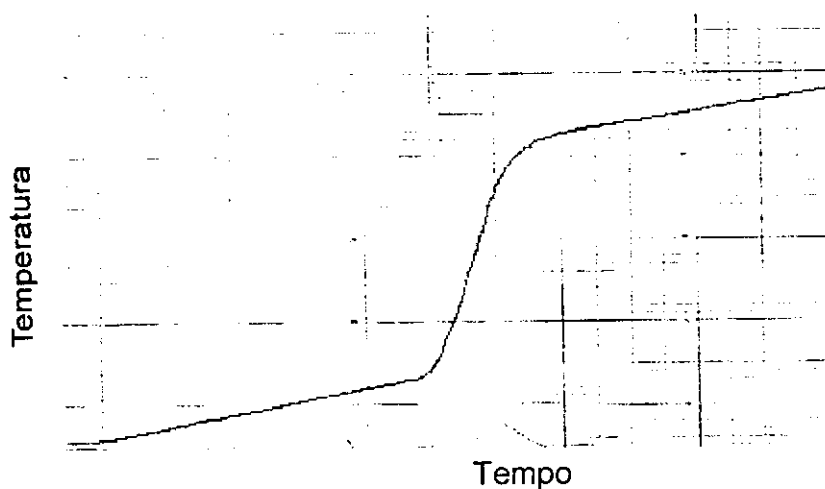
Dentre as diversas classificações possíveis, os calorímetros podem ser diferenciados segundo a sua capacidade (quantidade de substância utilizada nas medidas) e também em relação a troca de energia entre o vaso calorimétrico (recipiente onde se desenvolve o processo em estudo) e o ambiente.

Quanto à capacidade eles podem ser classificados como: calorímetro ou microcalorímetros. Os calorímetros lidam com soluções de volume superior a 20 cm<sup>3</sup> enquanto que os microcalorímetros lidam com um menor volume de solução (inferior a 5 cm<sup>3</sup>).

No que diz respeito à troca de energia entre o vaso calorimétrico e o ambiente, eles podem ser classificados como adiabáticos, isotérmicos e isoperibólicos. Os calorímetros adiabáticos, são muito utilizados em metalurgia<sup>(53,54)</sup> (na determinação da capacidade calorífica de ligas a altas e baixas temperaturas) e nos estudos de transição de fase<sup>(55)</sup> e de propriedades do estado sólido<sup>(56)</sup>. Estes calorímetros possuem uma blindagem adiabática, que é geralmente um recipiente metálico cuja temperatura é equalizada com a do vaso calorimétrico em seu interior, impedindo assim que haja fluxo de energia entre ambos. Nos calorímetros isotérmicos a energia produzida pelos processos exotérmicos é quantitativamente transferida do vaso calorimétrico para um reservatório mantido a uma temperatura constante, ou no sentido inverso, caso o processo seja endotérmico. Entre estes dois extremos, adiabático e isotérmico, há os calorímetros isoperibólicos, nos quais o vaso calorimétrico não está completamente isolado do ambiente, podendo ocorrer portanto

um pequeno fluxo de energia entre ambos, tais calorímetros são eficazes, versáteis e de simples construção<sup>(57)</sup>, podendo ser usados em titulações calorimétricas<sup>(58)</sup>, calorimetria de solução<sup>(59)</sup>, monitoramento de reações<sup>(60)</sup>, e na determinação de entalpias de misturas<sup>(61)</sup>, de adsorção e de diluição<sup>(62)</sup>, entre outras.

Na obtenção dos dados calorimétricos neste trabalho, foram utilizados dois tipos distintos de calorímetros, um isoperibólico cuja construção e operação está descrita em detalhes na parte experimental, e um calorímetro isotérmico LKB modelo (TAM) 2277. Estes dois calorímetros possuem diferentes tipos de sensores para monitoração dos processos desenvolvidos no interior do vaso calorimétrico. O calorímetro isoperibólico utiliza termistores e o LKB (termopilhas), isto faz com que sejam diferentes os tipos de registros obtidos em cada um destes calorímetros. No isoperibólico tem-se o registro da temperatura em função do tempo (Figura 10), enquanto que no LKB tem-se o registro do fluxo de energia em função do tempo (Figura 11), em ambos os casos os resultados são quantificados por calibração elétrica.



*Figura 10- Registro do calorímetro isoperibólico*



*Figura 11- Registro obtido no LKB*

## 1.5 - TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA

A titulação calorimétrica é uma técnica que permite determinação da constante de equilíbrio ( $K$ ) e da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) de uma reação simultaneamente, e essencialmente consiste numa titulação feita dentro de um calorímetro sendo que, para cada adição (titulação calorimétrica incremental) do titulante, tem-se uma variação de entalpia ( $q_i$ ). Cada adição corresponde a uma experiência clássica de calorimetria. Ao final, com uma série de valores de  $q_i$  versus  $n_i$  (quantidade que reagiu), é possível uma série de tratamentos. Entre eles pode-se destacar a construção de curvas do tipo ( $q_i \times n_i$ ), muito útil quando se deseja estudar a distribuição dos vários tipos de sítios de adsorção sobre superfícies de materiais adsorventes, ( $\sum q_i \times \text{Volume adicionado}$ ) quando se deseja obter dados de  $\Delta H$  e  $K$  simultaneamente e também na determinação de valores de entalpias integrais e diferenciais em processos de adsorção. Em qualquer dos dois casos citados, é possível obter a entalpia de adsorção à cobertura zero ( $\theta = 0$ ), ou seja, a entalpia de interação entre sítios mais fortes e as primeiras moléculas adsorvidas, simplesmente extrapolando as curvas para valores de  $n_i = 0$  ( $\theta = 0$ ).

## 2 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo encontram-se detalhes sobre os reagentes, soluções e solventes utilizados; a descrição da construção e testes do calorímetro isoperibólico, a operação deste e do microcalorímetro (TAM) LKB, modelo 2277, ambos utilizados nas titulações calorimétricas. Por fim tem-se as considerações experimentais da síntese e caracterização da sílica organofuncionalizada (SiBz).

### 2.1 - REAGENTES, SOLVENTES E SOLUÇÕES.

#### 2.1.a - REAGENTES.

- Sílica gel (Aldrich) com área superficial de  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , degaseificada e ativada a 423 K por 6 horas, sob vácuo.
- Cloreto de mercúrio(II) (Merck), seco na linha de vácuo por 5h.
- Cloreto de zinco (II)
- Nitrato de prata (Merck), foi usado sem tratamento prévio.
- 3-cloropropil-trimetoxisilano (Aldrich) foi utilizado sem tratamento prévio.
- 2-mercaptobenzimidazol (Aldrich) foi utilizado sem tratamento prévio.
- Tris(hidroximetil)aminometano (THAM) purificado por sublimação a vácuo.
- Cloreto de sódio

#### 2.1.b - SOLVENTES

- Água bidestilada, utilizada em todas as soluções aquosas dos cátions metálicos usados na titulação calorimétrica.



- Etanol (Chenco), deixado por uma noite em repouso com óxido de cálcio (calcinado à 1070 K por 12 h) para posteriormente ser refluxado, sob óxido de cálcio, e destilado a 350K, recolhendo-se a fração intermediária do destilado.
- Xileno, tratado com cloreto de cálcio calcinado, e depois refluxado com benzofenona e fita de sódio, e então destilado.
- Éter dietílico, refluxado com sódio e benzofenona, destilado, e devidamente estocado em atmosfera de Argônio e em presença de peneira molecular 3-A .
- Dimetilformamida (Merck), submetido a uma destilação simples.

### 2.1.c - SOLUÇÕES

- Ácido nítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>, preparada diluindo 7,5 mL do ácido concentrado, e completando o volume para um litro com água bidestilada.
- Solução de EDTA 1,0 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, preparada a partir do sal dissódico, seco por 5 horas em estufa a 350 K.
- Solução dos cátions metálicos foram preparadas, dissolvendo-se a quantidade apropriada do respectivo sal no solvente, água bidestilada ou etanol. No caso da solução etanólica de cloreto de zinco(II), esta foi preparada dentro do glove-bag, em atmosfera de argônio. Desta forma foram preparadas as seguintes soluções:
  - HgCl<sub>2</sub>
    - Etanólica, 0,10 mol L<sup>-1</sup>.
    - Aquosa, 0,20 mol L<sup>-1</sup>.
  - ZnCl<sub>2</sub>
    - Etanólica, 0,05 mol L<sup>-1</sup>.
    - Aquosa, 0,15 mol L<sup>-1</sup>.
  - AgNO<sub>3</sub>
    - Etanólica, 0,10 mol L<sup>-1</sup>.
    - Aquosa, 0,16 mol L<sup>-1</sup>.

As soluções de Zn(II) e Hg(II) foram padronizadas por titulação com EDTA<sup>(63)</sup>, e as soluções de Ag(I) padronizadas pelo método de Mohr<sup>(64)</sup>.

## **2.2 - DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO ISOPERIBÓLICO.**

As titulações calorimétricas incrementais, envolvendo os cátions Ag(I) e Hg(II) foram feitas em um calorímetro isoperibólico de quebra de ampola adaptado para reações sensíveis ao ar, modificado para efetuar titulações calorimétricas incrementais, este calorímetro pode ser dividido em seis partes, sendo estas:

- Vaso calorimétrico;
- Sistema de agitação;
- Sistema de calibração;
- Sistema de detecção;
- Banho termostático.
- Sistema de adição e termostatização do titulante;

Será descrito adiante o funcionamento e o modo de operação de cada uma das partes.

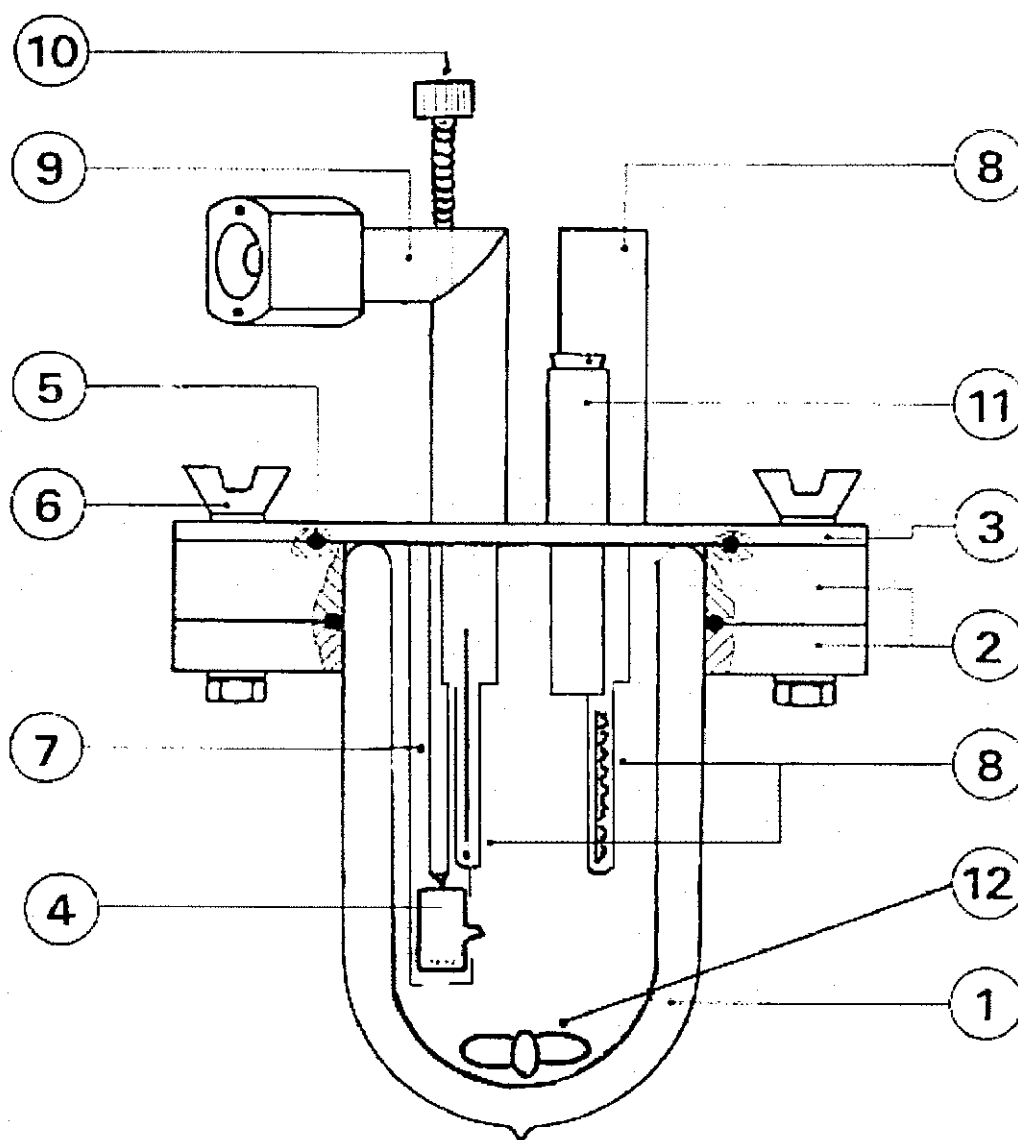
### **2.2.a - VASO CALORIMÉTRICO.**

O vaso calorimétrico (Figura 12), constitui-se de um frasco de Dewar construído em vidro de borossilicato(1) com capacidade de 180 cm<sup>3</sup>, fixado com araldite a uma placa de acrílico (2) de 10 mm de espessura e 70 mm de raio, que por sua vez está preso a uma chapa de latão (3) de 5 mm de espessura e 70 mm de raio por um conjunto de 6 parafusos (6). A vedação do conjunto é feita por um anel de borracha(5). Fixados à tampa encontram-se:

- Dois tubos finos de vidro(8), um para acomodação dos termistores e o outro para acomodação da resistência de calibração;
- Um suporte de ampola (7), em cujo interior corre um parafuso com ponta de safira(10), usado na quebra da ampola(4). Em torno do suporte de ampolas pode ser acomodada uma serpentina de polietileno com 1,0 cm<sup>3</sup> de capacidade, para adição do titulante;
- Uma entrada para passagem do tubo de adição do titulante (11).

Os vidros que recebem os termistores e a resistência de calibração foram diametralmente dispostos, a fim de evitar um "over shoot" nos processos de cinética rápida. O vaso calorimétrico encontra-se imerso no banho termostatizado.

A agitação interior é promovida por uma barra magnética(12), que é acionada por uma placa de agitação(ver seção 2.2.b).



- |                       |                      |   |   |
|-----------------------|----------------------|---|---|
| 1 - Frasco de Dewar   | 4 - Ampola           | 7 - Suporte de ampola                       | 10 - parafuso com ponta de safira               |
| 2 - Placa de acrílico | 5 - Anel de borracha | 8 - termistores e resistência de calibração | 11 - Entrada para o tubo de adição do titulante |
| 3 - Chapa de latão    | 6 - Parafusos        | 9 - Saída para contato elétrico             | 12 - Barra magnética                            |

*Figura 12- Vaso calorimétrico*

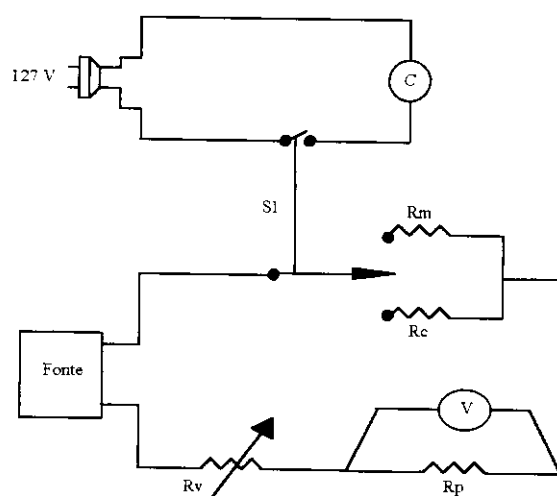
## 2.2.b - SISTEMA DE AGITAÇÃO

O sistema de agitação da amostra no vaso calorimétrico é do tipo magnético, com velocidade controlada. A placa de agitação encontra-se abaixo do banho termostático.

## 2.2.c - SISTEMA DE CALIBRAÇÃO

A determinação da quantidade de energia envolvida no processo é feita pela comparação entre as curvas de termogênese do processo em estudo e da calibração elétrica.

A avaliação do efeito joule na resistência de calibração, é feita através do circuito mostrado na Figura 13. O circuito é alimentado por uma fonte Carls Zeizz-GTF (6 V, 30 W) cuja estabilidade pode ser mantida em  $1 \times 10^{-4}$  V por um intervalo maior que 60 min.



S1 - Chave dupla bipolar

Rm - Resistência muda

Rc - Resistência de calibração

RP - Resistência padrão

C - Cronômetro

V - Voltímetro digital

*Figura 13- Circuito de calibração*

No circuito de calibração (Figura 13) S<sub>1</sub> representa a chave dupla bipolar, C o cronômetro digital eletromecânico (Precision Scientific Co.) que permite leituras de 0,05 s, R<sub>m</sub> a resistência "muda" feita de um fio de Ni-Cr de 20 Ω, R<sub>c</sub> a resistência de calibração

superior por uma liga de Wood, que devido a sua alta condutividade térmica e capacidade térmica ajuda na dissipação do calor;  $R_V$  é uma resistência variável com valor nominal máximo de  $200 \Omega$  (Micropot Potentiometer, modelo 205, Borg Equipament Division) que controla a potência dissipada no vaso calorimétrico;  $R_p$  a resistência padrão que é um fio de manganina de  $23,25 \Omega$ ,  $V$  é um voltímetro digital (E. C. B. modelo MD - 045) cuja leitura máxima é de 1,9999 volts com erro de  $\pm 0,0001$  volt e impedância de entrada maior que  $1.10^9 \Omega$ .

A calibração é feita ligando-se a fonte de calibração com a chave  $S_1$  para a posição  $R_C$  acionando automaticamente o cronômetro C. Conhecendo o tempo de calibração e a corrente que passa em  $R_C$ , calcula-se a energia dissipada pelo efeito joule (para maiores detalhes consultar seção 3.1b.).

#### **2.2.d - SISTEMA DE DETECÇÃO**

A detecção dos processos térmicos que ocorrem no vaso calorimétrico é feita, tendo como sensores dois termistores (Figura 14) do tipo NTC de  $2200 \Omega$  (valor nominal a  $25^\circ\text{C}$  e com uma variação de resistência de  $4\% \text{K}^{-1}$ ) imersos em parafina líquida. Tais termistores foram ligados aos braços de uma ponte de Wheatstone como mostra a Figura 15 onde  $T_1$  e  $T_2$  são os termistores e  $R_1$  uma resistência variável até  $5 \text{K}$  e  $R_2$  uma resistência de  $1,8 \text{k}\Omega$ .

A alimentação da ponte é feita por uma bateria de mercúrio (1,36 volts), que fornece uma voltagem constante além de descarregar exponencialmente ao final de sua vida útil, evidenciando assim, a necessidade de substituição.

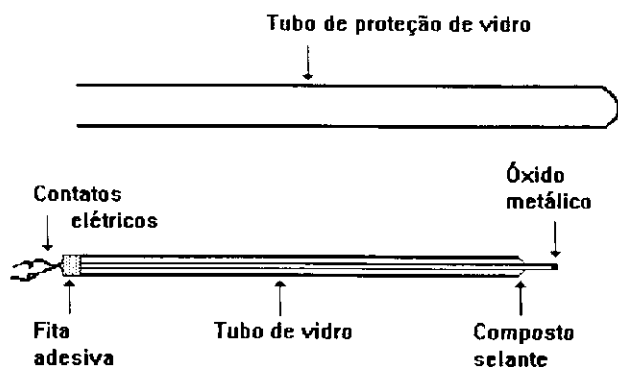


Figura 14- Termistor

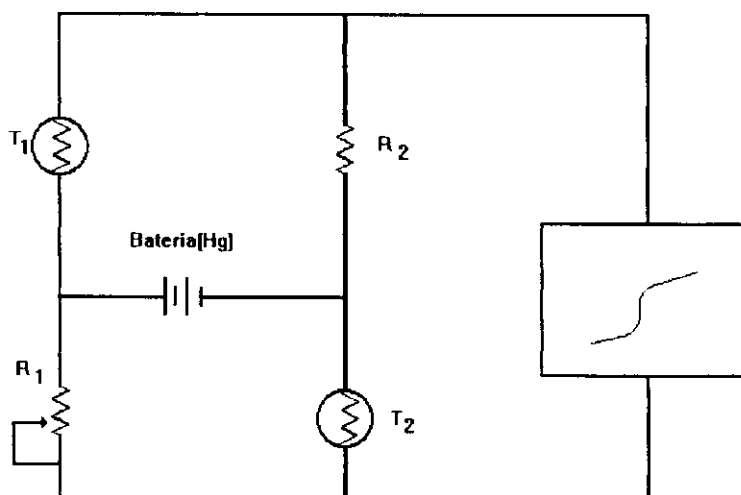


Figura 15- Circuito de detecção

### 2.2.e - BANHO TERMOSTATIZADO

O vaso calorimétrico encontra-se imerso em um banho de água de 40 litros cuja temperatura é regulada por um termostato Heto Denmarck-Ultrathermostat, tipo 05E623 controlado por um termômetro de contato elétrico Slebert & Kohn faixa de trabalho de 0 a 50 °C, correspondendo a 8 cm de haste, regulado para a temperatura de 25 °C. O

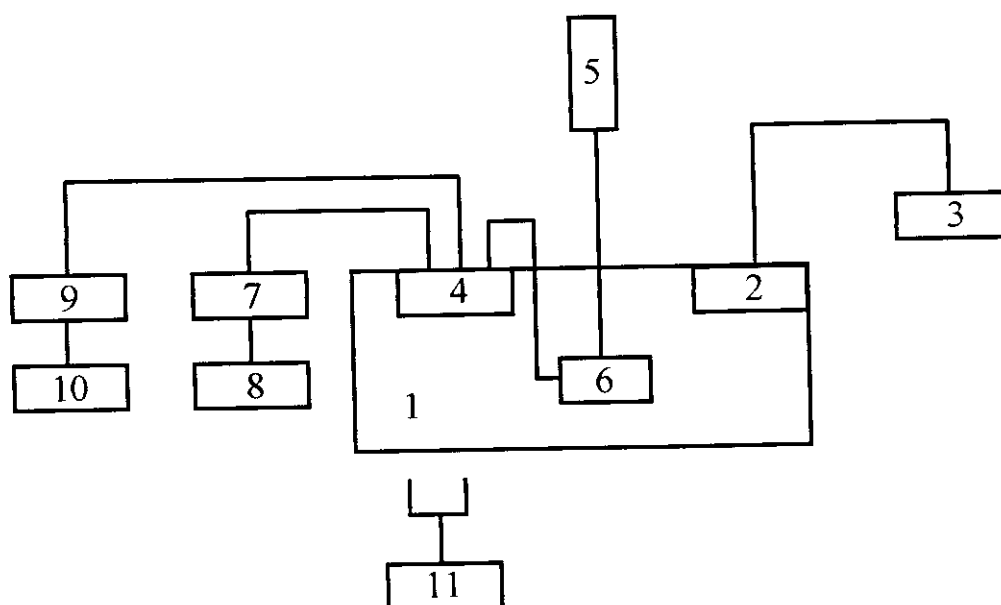
resfriamento do banho é feito por um banho auxiliar (Quimis) que alimenta a serpentina do termostato onde circula água a 22 °C. A temperatura da sala é mantida em torno dos 20 °C.

### 2.2.f - SISTEMA DE ADIÇÃO E TERMOSTATIZAÇÃO DO TITULANTE.

A termostatização do titulante é feita por uma serpentina de polietileno com capacidade de 10 cm<sup>3</sup>, imersa no banho termostatizado. Essa serpentina externa é conectada a uma outra serpentina de polietileno de menor diâmetro, com capacidade de 1.0 cm<sup>3</sup>, localizada no interior do vaso calorimétrico.

A adição do titulante dá-se por meio de uma bureta que permite leituras de até 0,05 cm<sup>3</sup>.

### 2.2.g - DIAGRAMA DE BLOCOS DO CALORÍMETRO



- |                         |                                      |   |
|-------------------------|--------------------------------------|---|
| 1- Banho termostatizado | 5- Bureta de adição do titulante     | 9- Voltímetro                                     |
| 2- Termostato           | 6- Serpentina de adição do titulante | 10- Fonte de alimentação do sistema de calibração |
| 3- Banho auxiliar       | 7- Ponte de Wheatstone               | 11- Placa de agitação                             |
| 4- Vaso calorimétrico   | 8- Registrador                       |   |

### 2.3 - OPERAÇÃO DO CALORÍMETRO

O calorímetro construído pode operar de dois modos: como quebra de ampola (utilizado na calibração química), ou para se fazer titulações calorimétricas incrementais (TCI), como nas determinações da entalpia de adsorção dos cátions metálicos sobre SiBz.

Para operar o calorímetro, ajusta-se o banho auxiliar de modo que este trabalhe a uma temperatura de cerca de 22°C e o termômetro de contato elétrico a 25°C. A temperatura da sala deve ser mantida em torno de 20°C, espera-se até que a lâmpada do painel de controle do termostato (que indica o funcionamento da resistência de aquecimento) esteja pulsando intermitentemente indicando assim que a temperatura do banho está estabilizada.

Caso o calorímetro esteja trabalhando como quebra de ampola, a ampola contendo a amostra é colocada no suporte de ampolas, e o vaso é preenchido com o solvente previamente termostatizado (isto é feito deixando-se em contato com o banho termostático, um frasco de polietileno contendo o solvente), fecha-se o vaso e este é imerso no banho. Regula-se a agitação no interior do vaso e espera-se até que a temperatura no interior do vaso calorimétrico seja um pouco inferior à temperatura do banho termostático, para que ocorra um pequeno fluxo de energia para o interior do vaso fazendo com que inclinação da linha base seja positiva, formando um ângulo em torno de 30° com o eixo temporal. Para aumentar a precisão das medidas, a linha base do período anterior (ver Figura 10) não deve apresentar derivas e deve possuir uma extensão de, pelo menos 5 cm (quanto maior a linha base, menor o erro ao se traçar as retas necessárias para fazer os cálculos do calor dissipado). Inicia-se a calibração elétrica, invertendo a posição da chave  $S_1$  da posição  $R_m$  para a posição  $R_c$ , dando início ao período principal, anota-se o valor da voltagem, e ao findar o tempo de calibração reverte-se a posição da chave  $S_1$ . Espera-se a retomada do regime constante da linha de registro da temperatura versus tempo (período posterior), e deste modo tem-se a termogênese da calibração elétrica. Esta curva será usada na quantificação da energia liberada na reação, cujo termograma é obtido de maneira similar ao da calibração elétrica.

Se o calorímetro estiver operando para efetuar titulações calorimétricas, adiciona-se ao vaso calorimétrico a solução ou suspensão que se deseja estudar, preenche-se as



descritos no parágrafo acima, obtem-se a curva da calibração elétrica, que será usada na quantificação da energia liberada pela adição do titulante no interior do vaso calorimétrico.

## **2.4 - TESTES DE PERFORMANCE DO CALORÍMETRO**

### **2.4.a - TESTE DO BANHO TERMOSTATIZADO**

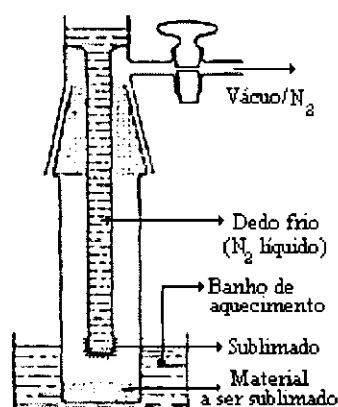
O banho termostaticado foi testado fazendo-se emergir a tampa do vaso calorimétrico, que contém os termistores, diretamente no banho, monitorando assim as alterações na temperatura através de um registrador ECB modelo RB 101 trabalhando na escala de 1mV. Pode-se ver na seção-3.1a um segmento registro (temperatura X tempo) deste monitoramento.

### **2.4.b - CALIBRAÇÃO ELÉTRICA**

Este teste foi feito com o intuito de verificar a precisão do calorímetro, e a reprodutibilidade das medidas nele efetuadas. Para tanto, fez-se várias calibrações elétricas em triplicata, com tempos variados conforme explicado na seção-2.3, com potências de 165,7 e 122,1 mW.

### **2.4.c - CALIBRAÇÃO QUÍMICA**

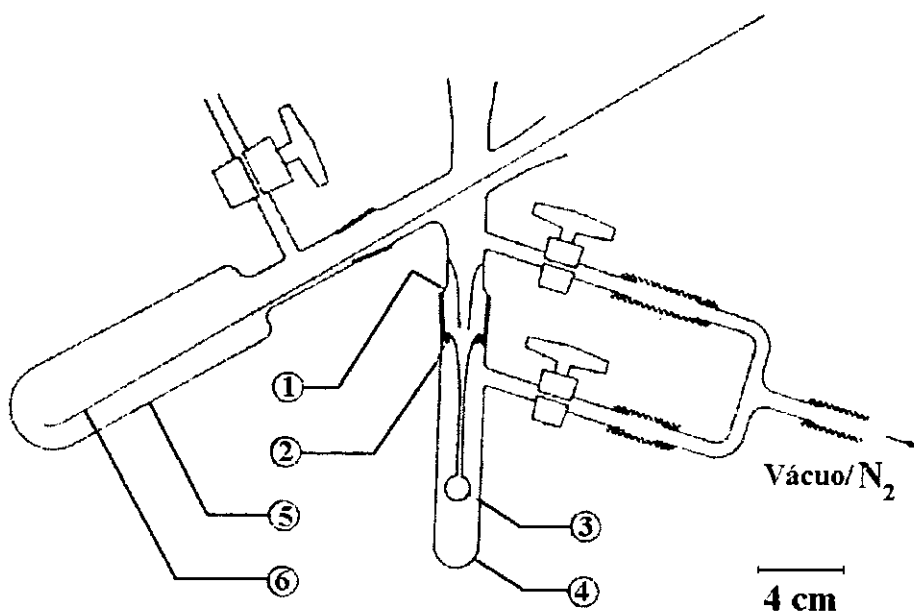
A calibração química foi feita para se testar a exatidão das medidas obtidas no calorímetro, usando como padrão a entalpia da neutralização do tris(hidroximetil)-aminometano (THAM),  $C_4H_{11}O_3N$ , que foi purificado por sublimação a vácuo (Figura 16). A pureza do THAM assim obtido foi determinada por titulação potenciométrica com uma solução de HCl 0,1 M.



*Figura 16- Sublimador usado na purificação do THAM*

Para a calibração do calorímetro, preencheu-se ampolas com o THAM, utilizando-se do aparato de vidro mostrado na Figura 17, selou-se as ampolas com uma chama de butano-oxigênio, sob um fluxo constante de nitrogênio seco. As duas partes da ampola selada foram pesadas, e a massa de THAM determinada por diferença.

A entalpia de neutralização do THAM, foi determinada quebrando-se as ampolas no interior do vaso calorimétrico, contendo  $110 \text{ cm}^3$  de solução de ácido clorídrico  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .



1-Junta de vidro; 2-Anel de borracha para a fixação da ampola; 3-Ampola; 4,5-Schlenk; 6-Espátula

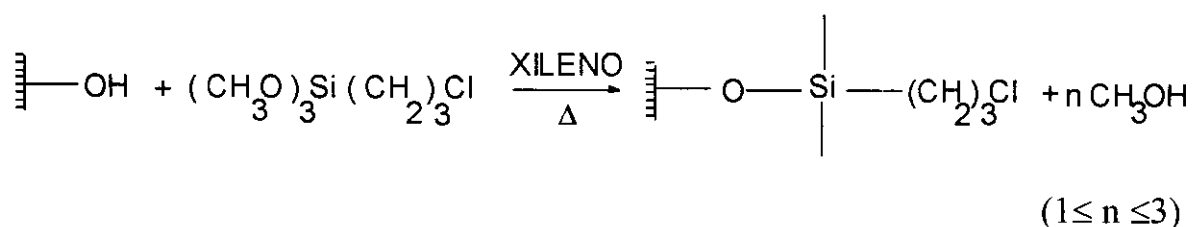
*Figura 17- Aparato para preenchimento e selagem de ampolas em atmosfera inerte.*

## 2.5 - SÍNTESE DA SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA

### 2.5.a - SÍNTESE DO 3-CLOROPROPIL SÍLICA GEL

A um balão de três bocas contendo 50 g de sílica gel ativada (423 K, a vácuo durante 6h), adicionou-se 200 cm<sup>3</sup> de xileno, e mais 12 cm<sup>3</sup> de 3-cloropropil-trimetoxi-silano, utilizando-se uma seringa de vidro previamente limpa e seca. Às bocas do balão foram adaptados, a haste de agitação, a entrada do nitrogênio, e um condensador de bolas contendo um tubo secante em sua extremidade oposta. A mistura aquecida a 383 K foi refluxada por 24h, sob agitação constante em atmosfera de nitrogênio seco. O produto resultante foi filtrado em um funil de placa porosa, lavado com etanol, éter dietílico e seco sob vácuo. A Equação 15 mostra a reação de modificação da superfície da sílica.

Equação 15



### 2.5.b - SÍNTESE DA 3(2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLIL)PROPIL SÍLICA GEL (SiBz)

Para esta síntese fez-se reagir, em um balão de uma boca, 50 g do 3-cloropropil sílica gel, preparado segundo o procedimento descrito na seção anterior, com 12 g (0.08 mol) de 2-mercaptobenzimidazol, dissolvido em 200 cm<sup>3</sup> de DMF. A mistura foi aquecida a 413 K, sob agitação constante por 48 horas. O produto resultante foi filtrado, lavado com dimetilformamida, água (até resultado negativo de cloreto), etanol e éter. O material foi

seco sob vácuo e estocado. A Equação 16 mostra a reação de organofuncionalização da superfície da sílica.

Equação 16



## 2.6 - ANÁLISES DA AMOSTRA

### 2.6.a - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

As análises termogravimétricas, da amostra sintetizada (SiBz) e da sílica gel usada na síntese, foram feitas em uma termobalança DuPont 951, interfaciada com o computador DuPont 9900.

As análises foram feitas, colocando-se cerca de 12 mg da amostra em um dos braços de uma microbalança, situada em um forno, cuja taxa de aquecimento, e a faixa de temperatura das análises podem ser programadas. O registro contínuo da massa da amostra, em função do aumento da temperatura a uma taxa de 10 °C/min., sob um fluxo constante de argônio, fornece as curvas termogravimétricas mostradas na seção 3.2.a.

### 2.6.b - DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

A determinação da área superficial, das amostras de sílica gel e de SiBz, foram feitas no aparelho Flowsorb II 2300, calibrando-se o aparelho com 1,00 cm<sup>3</sup> de nitrogênio líquido e efetuando as medidas, com a amostra devidamente degaseificada, com uma mistura de hélio e nitrogênio

### 2.6.c - ANÁLISE ELEMENTAR

A análise da quantidade de nitrogênio presente na amostra de SiBz sintetizada, foi feita em um analisador elementar Perkin Elmer CHN-2400.

### 2.6.d - DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE PÓ E DA DENSIDADE

O volume de pó e a densidade da amostra de SiBz e da sílica gel utilizada na síntese, foram feitas em um picnômetro de deslocamento de gás MULTIVOLUME PYCNOMETER 1305, adicionando-se cerca de 0,5 g de amostra, em uma cuba de alumínio usada na determinação de volumes inferiores a 5 cm<sup>3</sup>, antes de se fazer as medidas o compartimento que contém a amostra foi purgado seis vezes com o gás hélio, que também foi utilizado para se efetuar as medida.

Na Figura 18 tem-se um diagrama simplificado do MULTIVOLUME PYCNOMETER 1305.

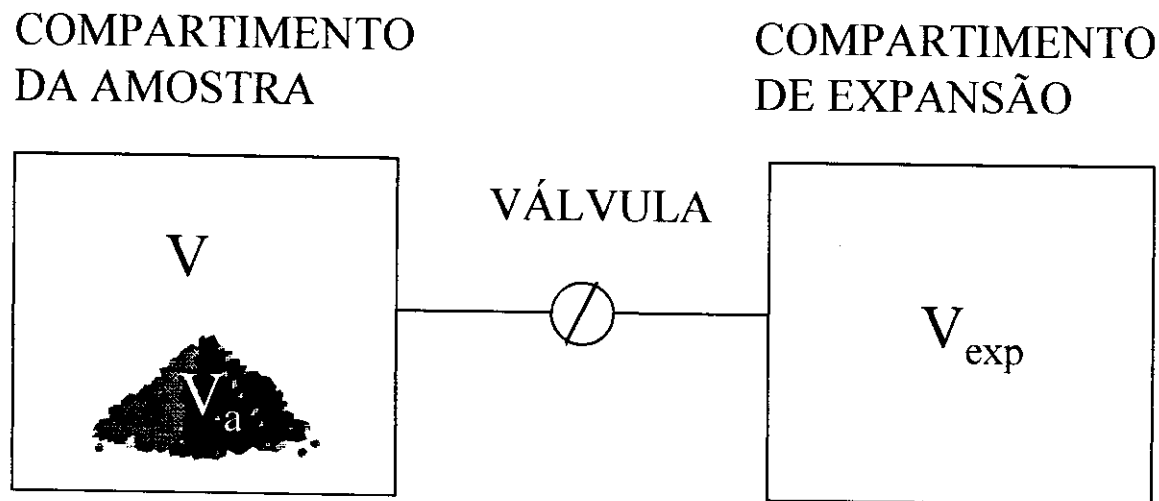


Figura 18 - Diagrama simplificado do MULTIVOLUME PYCNOMETER 1305

Ao se fazer as medidas, inicialmente deixa-se que se estabeleça o equilíbrio no compartimento da amostra e no compartimento de expansão de volume, de modo que estes se encontrem a pressão e temperatura ambiente. Atingido tal equilíbrio fecha-se a válvula e eleva-se a pressão do compartimento da amostra até a pressão  $P_1$ , assumindo que o Hélio comporta como um gás ideal pode-se escrever a seguinte equação de estado:

$$P_1 (V - V_a) = n_c R T_a$$

Equação 17

Sendo  $n_c$  o número de moles do gás no compartimento da amostra,  $V$  o volume do compartimento da amostra,  $V_a$  o volume da amostra,  $R$  a constante dos gases e  $T_a$  a temperatura ambiente.

Para o compartimento de expansão tem-se a seguinte equação de estado:

$$P_a V_{\text{exp}} = n_c R T_a \quad \text{Equação 18}$$

Sendo  $n_c$  o número de moles do gás no compartimento de expansão e  $V_{\text{exp}}$  o volume do compartimento de expansão.

Com a abertura da válvula a pressão cai a um valor intermediário  $P_2$ , para este estado tem-se a seguinte equação:

$$P_2 (V - V_a + V_{\text{exp}}) = n_c R T_a + n_c R T_a \quad \text{Equação 19}$$

Substituindo as equações 17 e 18 em 19 tem-se que:

$$P_2 (V - V_a + V_{\text{exp}}) = P_1 (V - V_a) + P_a V_{\text{exp}} \quad \text{Equação 20}$$

Rearranjando os termos da Equação 20 chega-se a seguinte expressão:

$$V_a = V - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{(P_1 - P_a)}{(P_2 - P_a)} - 1} \quad \text{Equação 21}$$

Redefinindo a Equação 21 em termos da pressão do manômetro, tem-se as seguintes expressões:

$$P_{1g} = P_1 - P_a$$

$$P_{2g} = P_2 - P_a$$

$$V_a = V - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_{1g}}{P_{2g}} - 1} \quad \text{Equação 22}$$

Na Equação 22  $V_{\text{exp}}$  e  $V$  são determinados nos procedimentos de calibração. Esta equação foi utilizada na a determinação da densidade das amostras de SiBz e sílica gel.

## 2.6.e - ENSAIOS MICROGRÁFICOS

As micrografias da amostra, mostradas na seção 3.2.e foram feitas em um MEV (microscópio eletrônico de varredura) Jeol modelo JSM-T300, operando com uma voltagem de aceleração de 20 kV. Para a obtenção das micrografias, utilizou-se amostras de SiBz pura e a que foi usada na titulação calorimétrica com íons prata em meio etanólico\* (SiBz/Ag(I)), que foram previamente secas na linha de vácuo por quatro horas. Fragmentos destes materiais foram imobilizados em um porta amostra de grafite por meio de uma fita de carbono dupla face, e recobertos com carbono em um metalizador Balzers Bal-tec MED 020, as partículas foram então observadas no MEV e fotografadas usando-se um filme de asa 400.

Na Tabela 2 encontram-se informações adicionais das micrografias obtidas por SEI (Secondary Electron Image), e por mapeamento com microsonda de raios-X (EDS).

*Tabela 2 - Informações sobre as micrografias das amostras de SiBz e SiBz/Ag(I)*

MICROGRAFIA	AMOSTRA	AUMENTO	TECNICA
Figura 26	SiBz	100×	SEI
Figura 27	SiBz	750×	SEI
Figura 28	SiBz/Ag(I)	750×	SEI
Figura 29	SiBz/Ag(I)	750×	MAP (S)
Figura 30	SiBz/Ag(I)	750×	MAP (Ag)

Os mapeamentos de enxofre e de prata da superfície mostrados nas figuras 29 e 30, foram feitos utilizando-se um tempo de exposição de trinta minutos, para a obtenção destas micrografias, ao invés de usar o sinal vindo do detector de elétrons que forma a imagem no monitor (SEI), usa-se os sinais de saída vindo do espectrômetro de raios X.

\* Após a TCI com íons prata em meio etanólico, o substrato (SiBz) foi separado da solução sobrenadante, e lavado em um funil de placa porosa, com porções de água, etanol, e éter, e posteriormente levado a secar na linha de vácuo.

## 2.6.f - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POR RMN $^{29}\text{Si}$

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ , mostrados na seção 3.2.f, obtidos pela técnica de polarização cruzada e rotação do ângulo mágico (CP-MAS), foram feitos em um espectrômetro Bruker AC 300P (300 MHz). As condições usadas encontram-se na Tabela 3, onde  $t_c$ ,  $t_r$ ,  $t_{Aq}$  representam, respectivamente, o tempo de contato, de relaxação e de aquisição, e  $N_{ac}$  o número de acumulações.

Tabela 3 - Condições usadas na obtenção dos espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$

AMOSTRA	$t_c / \mu\text{s}$	$t_r / \text{s}$	$t_{Aq} / \text{s}$	$N_{ac}$
Sílica gel	3.000,00	3,000	0,1146880	360
SiBz	3.000,00	3,000	0,1146880	1117

Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, compactando-se cerca de 1 grama do material em um tubo-rotor de óxido de zircônio.

## 2.7 - TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA INCREMENTAL (TCI)

Nas TCI envolvendo os íons  $\text{Hg(II)}$  e  $\text{Ag(I)}$ , feitas no calorímetro isoperibólico, seguiu-se o procedimento descrito abaixo.

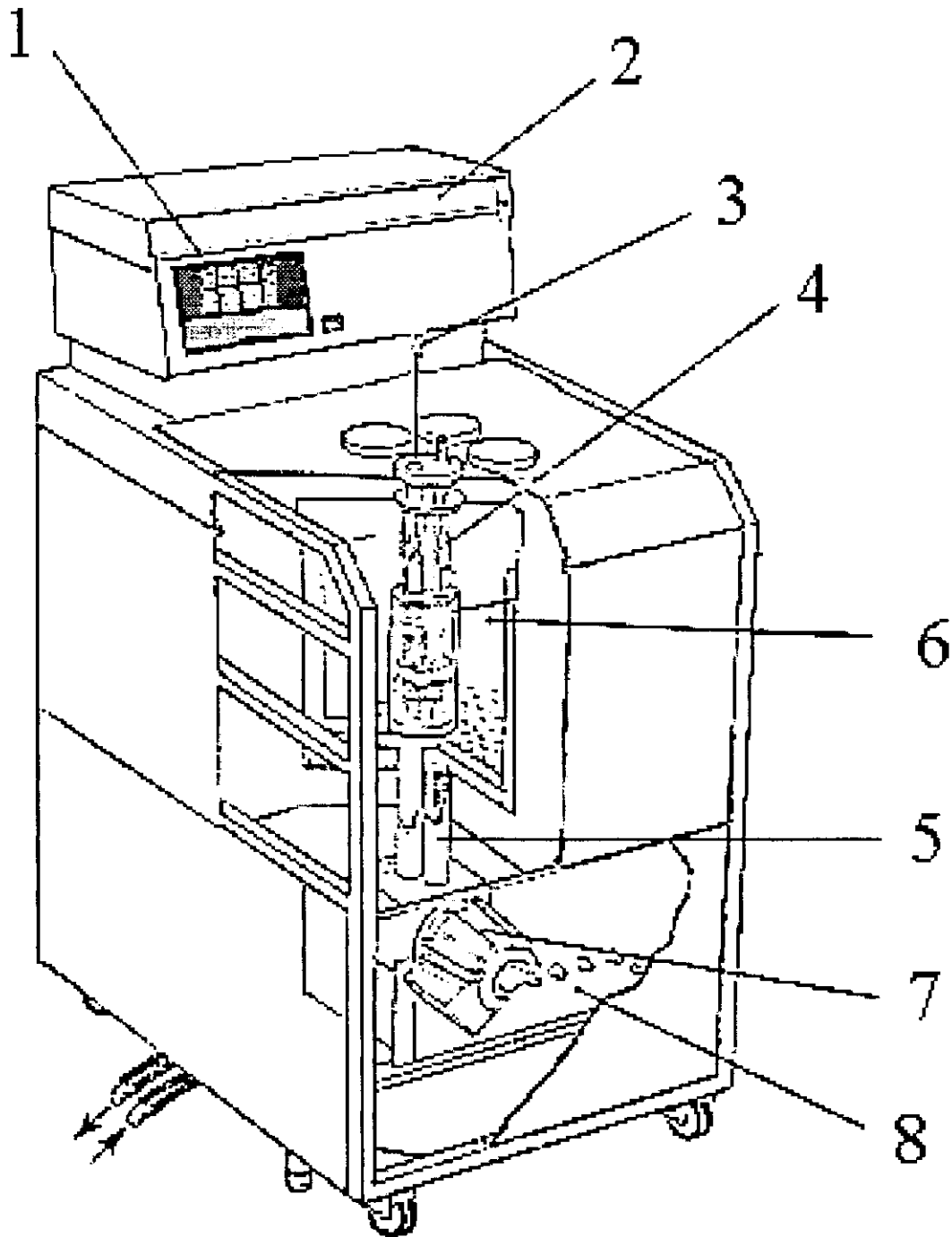
Transferiu-se uma quantidade conhecida de SiBz (ca. de 3 gramas), pesada em balança analítica, para um vaso calorimétrico contendo  $110 \text{ cm}^3$  de solvente (água ou etanol conforme o caso), também conhecidos com precisão analítica. Preencheu-se a bureta e as serpentinas de termostatização com a solução do cátion em estudo (tendo-se o cuidado para não formar bolhas ao longo da serpentina). O vaso calorimétrico foi então fechado e imerso no banho termostático, e a suspensão agitada. Depois de termostatizado o sistema, adicionou-se um volume conhecido do titulante, e fez-se o registro da temperatura versus tempo até que o equilíbrio fosse atingido. Cessou-se a agitação, esperou-se até que o sólido sedimentasse, retirou-se uma alíquota de  $1 \text{ cm}^3$  para análise quantitativa do sobrenadante



Depois de feita a titulação, determinou-se a entalpia de diluição da solução seguindo os passos descritos acima, sem amostra de SiBz, mantendo-se as adições dos mesmos volumes de titulante usados na titulação.

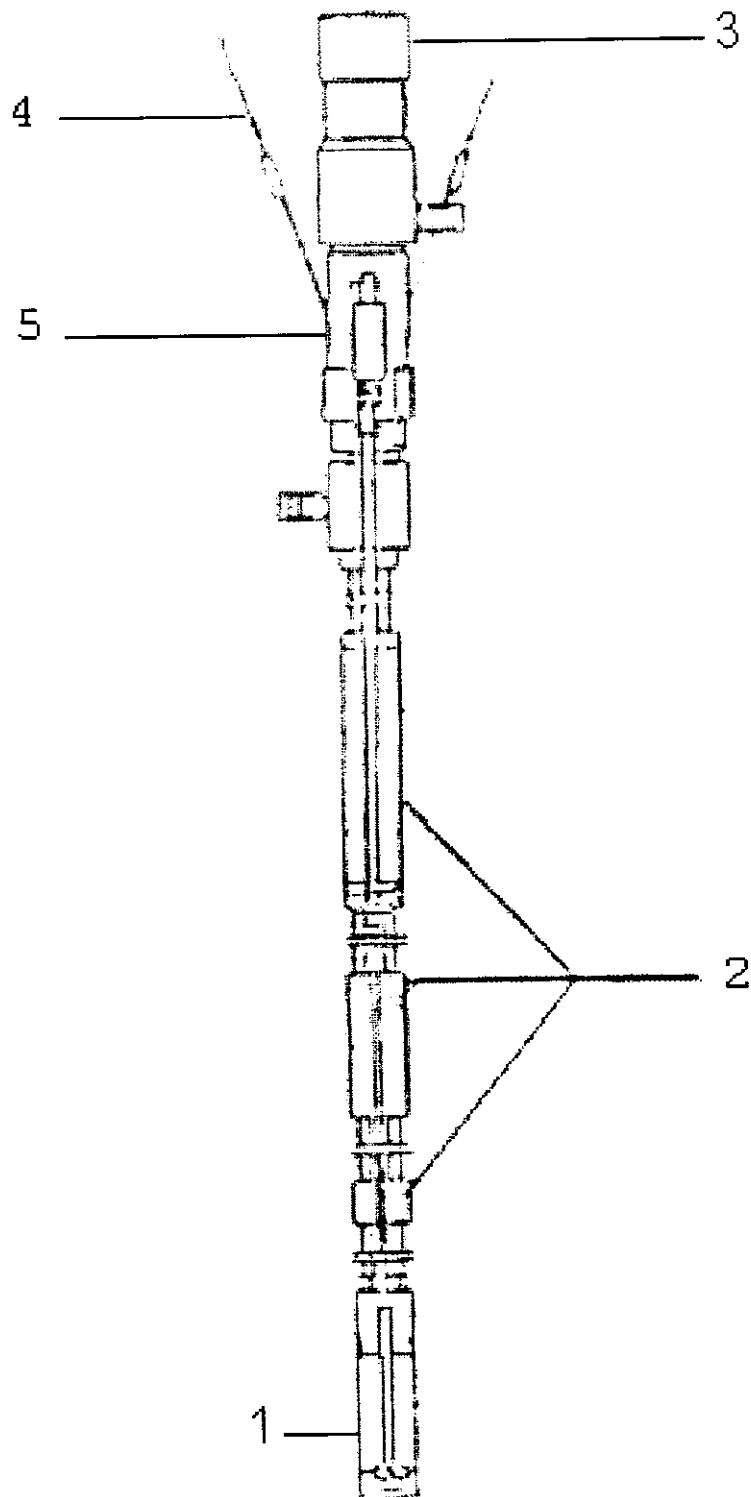
Devido à pequena variação de entalpia na adsorção dos íons Zn(II), as titulações envolvendo este cátion foram conduzidas no microcalorímetro LKB modelo 2277 (TAM), ajustado para trabalhar a 298 K, mostrado na Figura 19.

O microcalorímetro LKB, possui um cilindro de medida, visto na Figura 20 onde se acopla a cela de titulação (1); a agitação no interior da cela de titulação é feita por uma haste metálica adaptada com pás de agitação, movidas por um pequeno motor removível (3), o cilindro de medida possui uma abertura (4) onde é introduzida a cânula que transporta o titulante, que é termostatizada pelos trocadores de calor(2).



1-Voltímetro digital;2- painel de controle; 3-Entrada para a cânula contendo o titulante;  
4-Trocador de calor; 5-Cilindros de medidas; 6-Banho termostático7-Bomba Hidráulica;  
8- Botões termorreguladores

*Figura 19- Diagrama do LKB 2277*

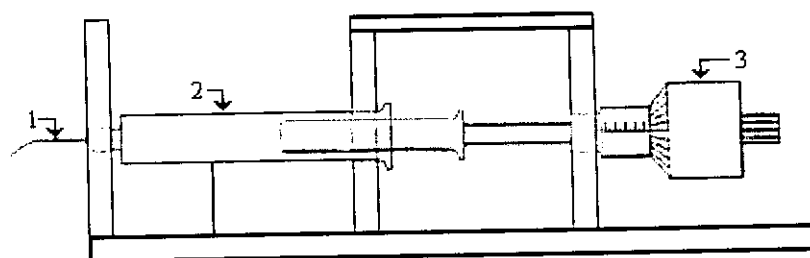


- 1-Cela de titulação; 2-Trocadores de calor; 3-Motor de agitação removível  
4-Abertura que acomoda a cânula (5) por onde passa o titulante

*Figura 20- Cilindro de medida*

O sistema de adição do titulante mostrado na Figura 21, é composto por uma microseringa Hamilton Co (2), com capacidade de  $1,0 \text{ cm}^3$ , cujo êmbolo (em Teflon) se move por meio de um parafuso micrométrico Mitutoyo (3). O titulante é levado à cela de titulação por uma cânula de ouro (1), de  $0,15 \text{ mm}$  de diâmetro interno. Todos estes componentes são fixos por uma estrutura rígida construída com acrílico transparente e parafusos.

Nas titulações usou-se uma cela de ácido inoxidável com capacidade de  $3,5 \text{ cm}^3$ , onde adicionou-se  $2,0 \text{ cm}^3$  do solvente (água ou etanol) e cerca de  $0,2 \text{ g}$  de SiBz (pesados em balança analítica).



1-Cânula de ouro de  $0,9 \text{ mm}$  de diâmetro interno; 2-Microseringa Hamilton Co. com capacidade de  $1,0 \text{ cm}^3$ ; 3-Parafuso micrométrico Mitutoyo

*Figura 21- Sistema de adição do titulante*

## 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 - TESTES DE PERFORMANCE DO CALORÍMETRO CONSTRUÍDO

#### 3.1.a - TESTE DO BANHO TERMOSTATIZADO.

O registro da temperatura x tempo do banho feito conforme descrito na parte experimental (seção 2.4.a) apresentou amplitudes térmicas inferiores a 3mK. A seguir tem-se um segmento deste registro, onde pode-se ver uma distribuição uniforme de pequenas flutuações acima e abaixo de uma temperatura média (temperatura programada do banho).



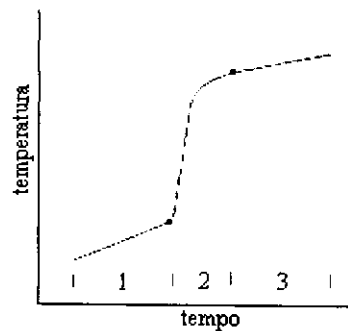
Figura 22- Segmento do registro de temperatura x tempo do banho termostatizado

#### 3.1.b - CALIBRAÇÃO ELÉTRICA

Na calibração elétrica, feita conforme foi descrito na parte experimental seção (2.4.b), obteve-se uma curva sigmoidal representando uma típica termogênese de calibração, composta de três períodos (ver Figura 23). O primeiro período (linha base) onde se tem uma resposta linear da variação da temperatura com o tempo é conhecido como período anterior e engloba desde o início do registro até o início de suprimento de energia elétrica à resistência de calibração, que ocorre quando se inverte a chave  $S_1$  da posição  $R_m$  para a posição  $R_c$  (seção 2.2.c). A partir daí tem-se o chamado período principal, onde a

linha base começa a apresentar uma inclinação mais acentuada, mostrando um aumento da temperatura no interior do vaso calorimétrico devido a energia dissipada por efeito joule pela resistência de calibração ( $R_c$ ), tal período se estende além da queda de tensão na resistência de calibração, quando começa a relaxação térmica do sistema, e onde a inclinação da linha obtida no registro diminui até atingir novamente um regime estacionário, conhecido como período posterior. Neste período como no período anterior, a inclinação da linha do registro torna-se constante, devido a uma constante transferência de energia para dentro do vaso calorimétrico.

Além da energia dissipada pela resistência de calibração no período principal, tem-se ao longo dos três períodos, fontes de ruído térmico, ditas “interferentes”, como a troca de energia devido a pequena diferença de temperatura entre o banho termostatizado e o interior do vaso calorimétrico, a energia desenvolvida na agitação, e a energia dissipada pelo efeito joule nos termistores.



1- período anterior, 2- período principal, 3- período posterior

Figura 23 - Termograma típico de uma calibração elétrica

Na calibração elétrica a altura do pulso térmico é proporcional energia dissipada por efeito joule ( $q_j$ ) pela resistência de calibração ( $R_c$ ) dado pela fórmula:

$$q_j = \int_0^t R_c \times I^2 \times dt \quad \text{Equação 23}$$

Nas condições em que as calibrações elétricas são feitas, a corrente elétrica  $I$  é constante com o tempo de modo que temos:

$$q_j = R_c \times I^2 \times t \quad \text{Equação 24}$$

Substituindo  $I$  por  $V/R_p$  na Equação 24 tem-se:

$$q_j = R_c \times \left( \frac{V}{R_p} \right)^2 \times t \quad \text{Equação 25}$$

Onde ( $V$ ) é a voltagem lida na resistência  $R_p$  e ( $t$ ) é o tempo de calibração, ( $R_c$ ) é o valor da resistência de calibração ( $89,55 \Omega$ ) e ( $R_p$ ) o valor da resistência padrão ( $23.25 \Omega$ ).

Os resultados obtidos das calibrações elétricas a tempos variados estão resumidos nas tabelas 4,5,6 e 7, onde  $\epsilon$  é a constante de calibração, dada pela razão  $q_j/h$  (onde  $h$  é a altura do pulso térmico)

*Tabela 4 - Dados referentes às calibrações elétricas a uma potência de 166 mW*

$V/volt$	$t/s$	$h/cm$	$q_j/J$	$\epsilon/J \text{ cm}^{-1}$
1.0016	24.82	4.34	4.125	0.952
1.0013	25.44	4.40	4.225	0.960
1.0012	25.48	4.43	4.231	0.955
1.0014	30.18	5.23	5.014	0.959
1.0017	30.35	5.29	5.045	0.955
1.0015	30.15	5.22	5.010	0.960
1.0015	35.25	6.11	5.857	0.959
1.0013	35.55	6.20	5.905	0.953
1.0014	35.10	6.13	5.832	0.951
1.0016	40.05	6.99	6.656	0.953
1.0016	39.71	6.92	6.606	0.955
1.0017	39.43	6.86	6.554	0.956
1.0016	45.00	7.84	7.480	0.954
1.0015	45.09	7.87	7.494	0.952
1.0013	45.31	7.88	7.527	0.955
1.0015	50.11	8.71	8.328	0.956
1.0012	50.08	8.70	8.318	0.956
1.0014	50.13	8.71	8.318	0.955
1.0013	55.04	9.56	9.144	0.957
1.0004	55.02	9.55	9.124	0.955
1.0004	55.10	9.56	9.137	0.956
1.0015	60.04	10.41	9.979	0.959
1.0017	60.89	10.57	10.124	0.958
1.0017	60.47	10.50	10.054	0.958

A partir dos valores de da Tabela 4 construiu-se o Gráfico 1, de  $q_j \times h$ .

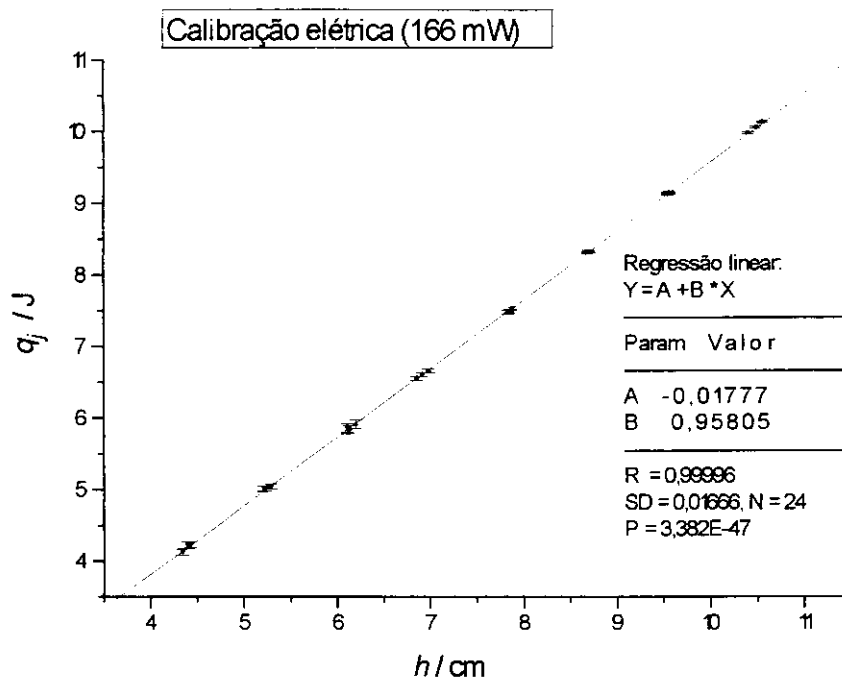


Gráfico 1 - Calibração elétrica (166 mW)

A regressão linear mostra que os pontos ajustam-se perfeitamente a uma reta (correlação linear = 0.99996), e um valor médio para a constante de calibração  $\bar{\epsilon}$ , obtido pela inclinação da reta, igual a:

$$\bar{\epsilon} = 0,958 \pm 0.007 \text{ J cm}^{-1} (\Delta \bar{\epsilon} = 0.73\%)$$

Na Tabela 5 estão apresentados  $\bar{\epsilon}$  médio, a estimativa do desvio padrão ( $\sigma$ ) das acumuladas de tempo.

Tabela 5 - Constantes de calibração (166 mW)

t/s	$\bar{\epsilon} / \text{J cm}^{-1}$	$\Delta \bar{\epsilon} (\%)$	$(\sigma / \text{J cm}^{-1}) 10^3$
25	0.955±0.010	1.05	4.08
30	0.958±0.007	0.73	2.72
35	0.954±0.010	1.05	3.81
40	0.955±0.004	0.43	1.65
45	0.953±0.003	0.34	1.31
50	0.956±0.001	0.17	0.66
55	0.956±0.001	0.14	0.54
60	0.956±0.001	0.14	0.53



Fez-se também calibrações elétricas com tempos variados na potência de 122 mW. Os dados obtidos desta calibração encontram-se na Tabela 6 .

*Tabela 6 - Dados referentes às calibrações elétricas à potência de 122 mW*

V/volt	t/s	h/cm	q <sub>j</sub> /J	ε/J cm <sup>-1</sup>
0.8587	24.52	3.13	2.995	0.959
0.8585	25.20	3.20	3.076	0.959
0.8585	24.90	3.18	3.041	0.9569
0.8584	30.00	3.85	3.662	0.9519
0.8585	30.58	3.92	3.733	0.953
0.8585	29.90	3.81	3.651	0.958
0.8583	35.48	4.52	4.330	0.958
0.8585	35.21	4.52	4.209	0.951
0.8579	35.27	4.46	4.300	0.9513
0.8587	40.04	5.11	4.892	0.957
0.8585	40.37	5.15	4.930	0.957
0.8585	40.10	5.12	4.897	0.957
0.8589	45.00	5.75	5.500	0.957
0.8585	45.34	5.80	5.537	0.955
0.8583	45.97	5.88	5.611	0.954
0.8583	50.00	6.39	6.103	0.955
0.8584	50.08	6.39	6.114	0.957
0.8584	50.63	6.47	6.182	0.955
0.8585	55.13	7.05	6.732	0.955
0.8585	55.17	7.06	6.738	0.954
0.8585	55.09	7.03	6.728	0.957
0.8585	60.42	7.74	7.379	0.953
0.8584	60.08	7.66	7.337	0.958
0.8585	60.10	7.68	7.340	0.956

A partir dos dados da Tabela 6 construiu-se o Gráfico 2 ( $q_j \times h$ )

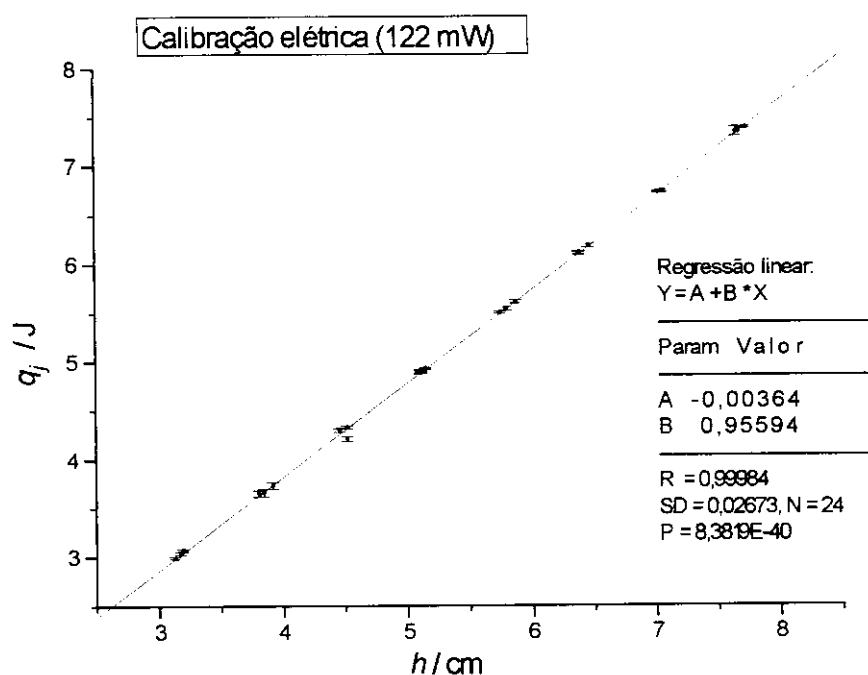


Gráfico 2 - Calibração elétrica (122 mW)

Assim como os pontos do Gráfico 1, os pontos do Gráfico 2 também ajustam-se bem a uma reta com uma correlação linear de (0.99984), e apresentando um valor de  $\bar{\epsilon}$  médio igual a:

$$\bar{\epsilon} = 0.956 \pm 0.011 \quad (\Delta \bar{\epsilon} = 1.18\%)$$

Na Tabela 7 tem-se o erro relativo, para cada intervalo de tempo de calibração na potência de 122 mW.

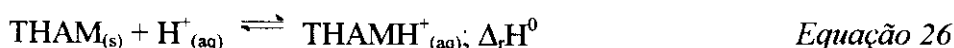
Tabela 7 - Constantes de calibração (122 mW)

t/s	$\bar{\epsilon} / \text{J cm}^{-1}$	$\Delta \bar{\epsilon} (\%)$	$(\sigma / \text{J cm}^{-1}) 10^3$
25	0.958±0.004	0.37	1.43
30	0.952±0.009	0.96	3.70
35	0.956±0.004	0.41	3.83
40	0.957±0.001	0.13	0.49
45	0.955±0.003	0.30	1.31
50	0.955±0.002	0.24	0.66
55	0.955±0.003	0.14	0.54
60	0.956±0.006	0.63	2.27

Os dados da calibração elétrica com tempos e potências variáveis, mostraram que as incertezas tendem a diminuir com o aumento do tempo de calibração, isto ocorre porque o erro relativo à medida da altura diminui com o aumento da mesma, quanto maior o tempo de calibração maior a altura do pulso térmico. Como o erro relativo na constante de calibração, em ambas potências, não foi muito superior a 1%, que é o erro comumente aceito na maioria dos trabalhos em termoquímica, pode-se afirmar que os dados recolhidos no calorímetro apresentam boa precisão. Também pode-se concluir que não há fugas de energia pelos terminais da resistência de calibração pois os valores de  $\bar{\epsilon}$  foram praticamente iguais para duas potências de calibração diferentes.

### 3.1.c - CALIBRAÇÃO QUÍMICA

Na calibração química usou-se como padrão a reação de dissolução/neutralização do tris(hidroximetil)-aminometano (THAM)  $C_4H_{11}O_3N$ , dada pela Equação 26:



Os dados obtidos da titulação potenciométrica, para a determinação da pureza do THAM, estão na Tabela 8, onde  $V_{HCl}$  é o volume gasto de ácido clorídrico ( $0,1046 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ ) na titulação,  $m_{THAM}$  é a massa do THAM titulado.

*Tabela 8 - Resultados da determinação da pureza do THAM*

$V_{HCl} / \text{cm}^3$	$m_{THAM} / \text{mg}$	Pureza / %
18,85	238,93	99,96
16,81	213,14	99,93
14,38	188,73	99,90

Destes dados tem-se que a pureza média do THAM obtido pela sublimação a vácuo foi de 99,93%. As ampolas com o THAM foram seladas em atmosfera de nitrogênio e levadas ao calorímetro. Os dados obtidos estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da calibração química.

$n_{\text{THAM}} \cdot 10^4 / \text{mol}$	$q_p / \text{J}$	$-\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
5,397	16,088	29,810
5,326	16,019	30,077
4,319	12,861	29,777
3,960	11,823	29,856
3,292	9,845	29,907
3,122	9,355	29,996
3,005	8,820	29,351
2,463	7,365	30,026
2,469	7,191	29,120
0,919	2,780	30,310

Esses resultados dão um valor médio para a entalpia de dissolução/neutralização do THAM de  $\Delta_r H^\circ = -29,7 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (incerteza percentual de 1,18%,  $s=0.34 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

O valor encontrado apresenta boa concordância com o valor recomendado por Gunn<sup>(65)</sup> de  $-29,738 \pm 0,003 \text{ kJ mol}^{-1}$ , divergindo percentualmente (não levando em consideração os desvios) em 0,05%.

Os valores da Tabela 9 foram colocados sob forma de gráfico (Gráfico 3) ( $n_{\text{THAM}}$  versus  $q_p$ )

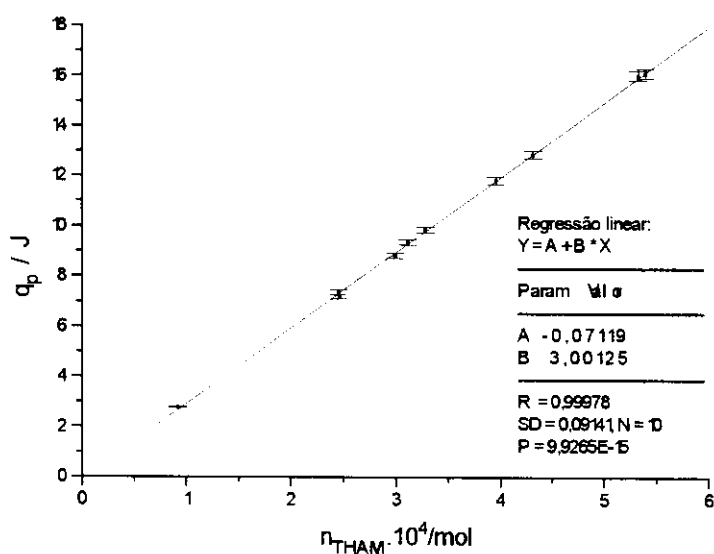


Gráfico 3 - Calibração química

Pelo método dos mínimos quadrados foi obtida a equação da reta com coeficiente de correlação linear de 0,9999.

$$q_p = (29932,36 \times n_{\text{THAM}} - 0,040) J$$

*Equação 27*

## **3.2 - ANÁLISES DA AMOSTRA**

### **3.2.a - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)**

Na análise termogravimétrica da sílica pura, mostrada na Figura 24, onde a perda de massa equivale à efluência de água da superfície na forma de vapor, pode-se distinguir três diferentes processos de desorção, que representam os três tipos distintos de força de interação com que a água pode estar ligada a superfície. O primeiro deles ocorre entre 30 °C e 150 °C e representa, principalmente, a desorção das moléculas de água fisicamente adsorvidas devido a forças dispersivas; e acarreta uma perda percentual de massa de 4,86% em relação a massa original\*. O segundo processo de desorção que ocorre entre 160 °C e 390 °C representa a saída de moléculas de água fortemente ligadas à superfície (provavelmente por ligações de hidrogênio), e possivelmente a perda de moléculas de água devido a condensação dos grupos silanóis vicinais. A terceira etapa que ocorre entre as temperaturas de 390 °C e 940 °C, corresponde principalmente a perda de moléculas de água devido a condensação dos grupos silanóis<sup>66</sup>, e representa uma perda de massa igual a 2,46%. Ao final do processo registrou-se uma perda total de 7,65%.

A análise termogravimétrica da amostra de SiBz, mostrada na Figura 25, apresenta assim como a ATG da sílica gel, uma grande perda inicial de massa, 2,7%, atribuída à desorção de moléculas de água fisicamente adsorvidas, entre as temperaturas de 40-175 °C, seguida de uma lenta e gradual perda, entre as temperaturas de 175 °C e 300 °C, que corresponde, principalmente, à perda de água fortemente adsorvida por pontes de hidrogênio. Diferentemente da análise termogravimétrica da sílica gel, esta amostra

\* Todas as perdas percentuais de massa no texto serão sempre tomadas em relação à massa original da amostra usada para se fazer a medida.

apresentou uma apreciável perda de massa (12,4%) na faixa de temperatura compreendida entre 300-950 °C, atribuída à decomposição térmica da fase ligada, além da desorção de água, decorrente da condensação dos grupos silanóis.

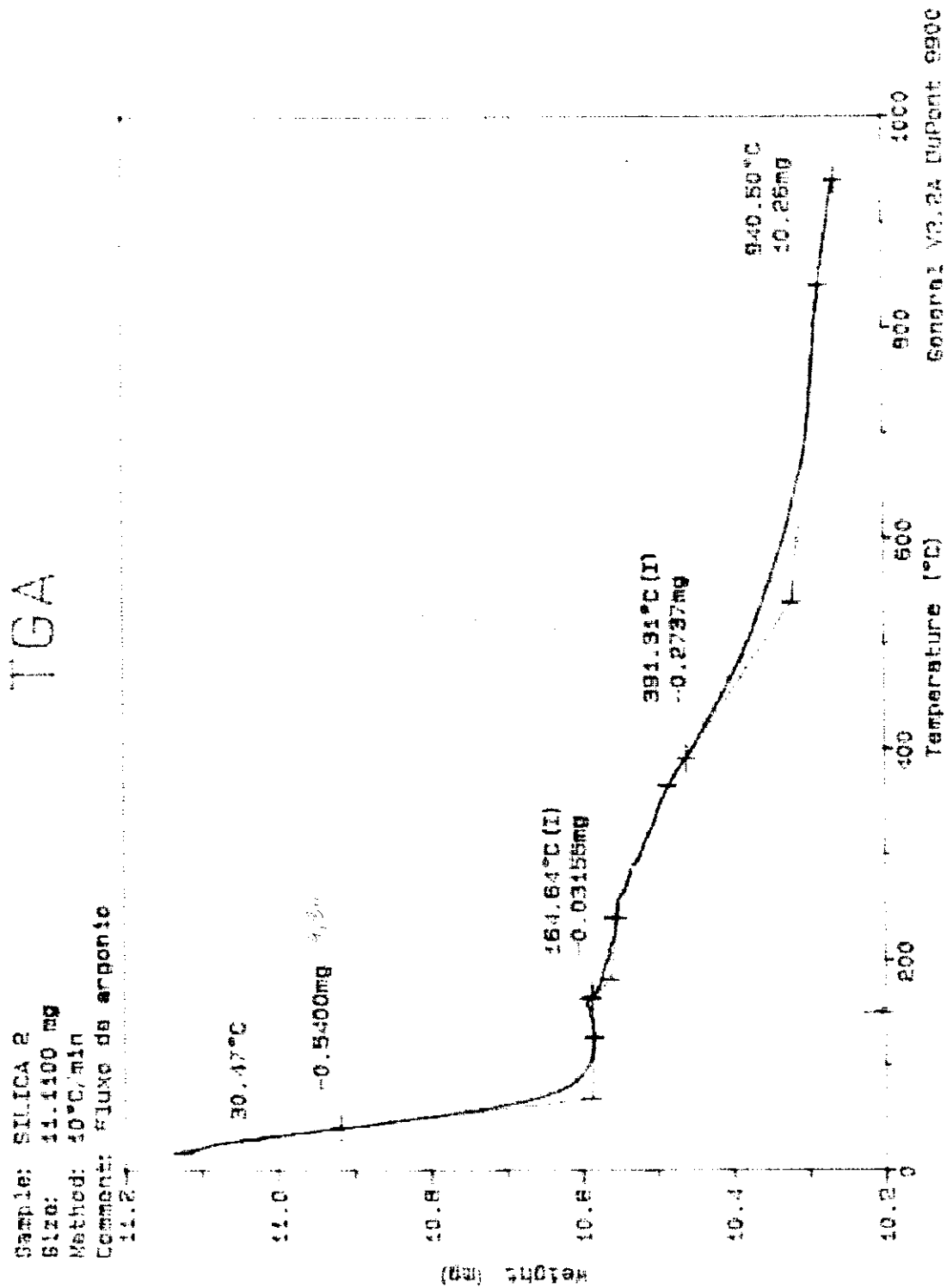


Figura 24 - ATG da sílica gel

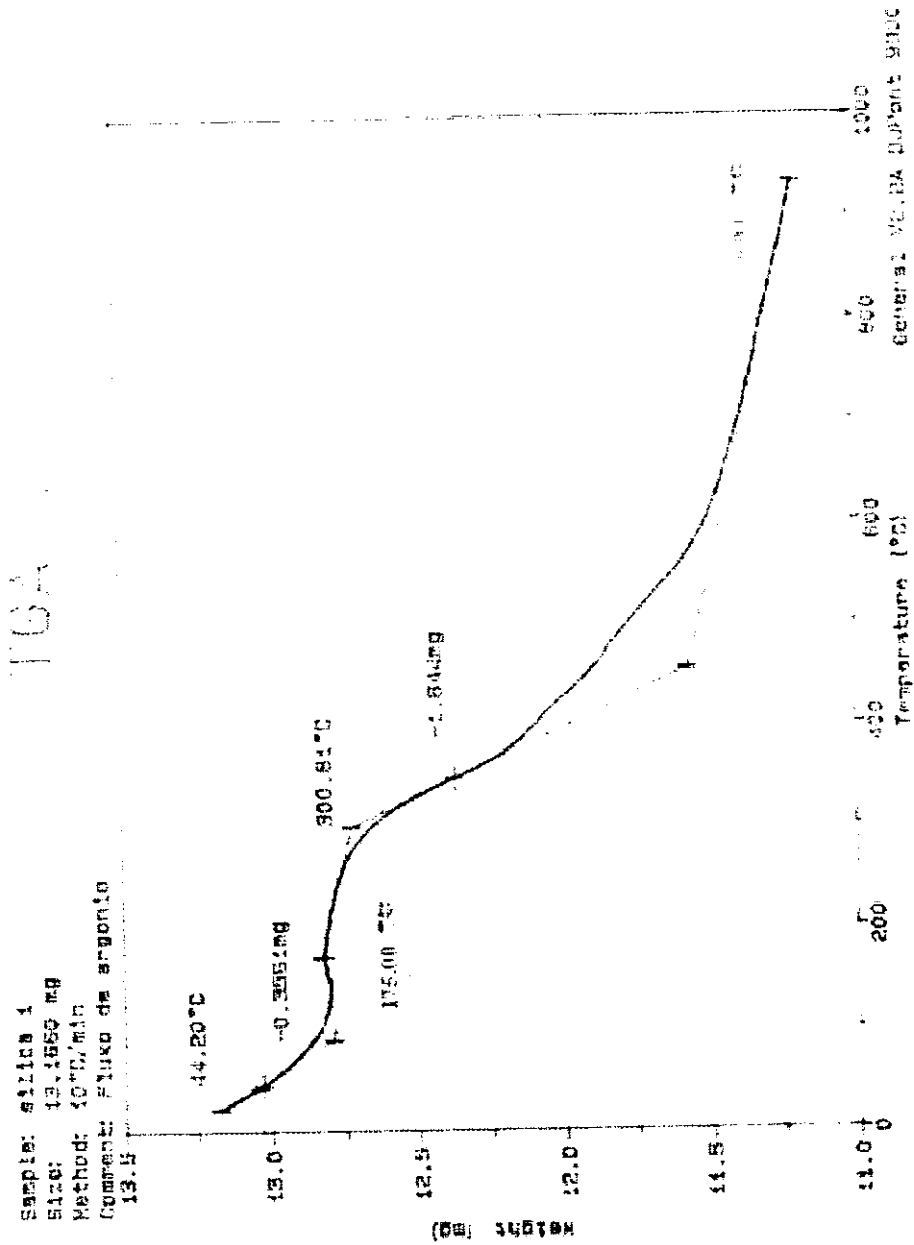


Figura 25- ATG da amostra de SiBz

### 3.2.b - DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

As determinações das áreas superficiais da amostra (SiBz) e da sílica a partir da qual foi preparada, foram feitas pelo método BET, através do monitoramento da adsorção de nitrogênio a 77 K, aplicando-se os dados obtidos na equação de BET:

### 3.2.b - DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

As determinações das áreas superficiais da amostra (SiBz) e da sílica a partir da qual foi preparada, foram feitas pelo método BET, através do monitoramento da adsorção de nitrogênio a 77 K, aplicando-se os dados obtidos na equação de BET:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)}{cV_m} \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 28}$$

onde ( $V_a$ ) é a quantidade de gás adsorvido (moles por grama) a uma pressão de gás ( $P$ ), ( $V_m$ ) é a capacidade de adsorção da mono-camada da superfície (a quantidade de gás adsorvido por grama necessários para formar a mono-camada), ( $P_0$ ) é a pressão de saturação à temperatura utilizada, e ( $c$ ) é uma constante.

Construindo um gráfico de  $\frac{P}{V_a(P_0 - P)}$  versus  $P/P_0$ , obtém-se uma reta com inclinação ( $\phi$ ) e intercepto ( $\phi$ ), onde:

$$\phi = \frac{1}{cV_m} \quad \text{e} \quad \phi = \frac{(c-1)}{cV_m}$$

Do intercepto tem-se que  $c = \frac{1}{\phi V_m}$ . Substituindo-se este valor na expressão da inclinação da reta, obtém-se a seguinte expressão para  $V_m$ :

$$V_m = \frac{1}{\phi + \phi} \quad \text{Equação 29}$$

A partir do valor de  $V_m$ , a área superficial ( $S_{BET}$ ) pode ser facilmente calculada usando-se a expressão:

$$S_{BET} = V_m \times a_m \times N \quad \text{Equação 30}$$

onde ( $a_m$ ) é a área da seção reta da molécula de nitrogênio ( $0,162\text{nm}^2$ ), e ( $N$ ) é a número de Avogadro.



Na Tabela 10 tem-se os dados da análise de área superficial obtidos no aparelho FlowSorb 2300 (Micromeritics Instrument Corporation), para as amostras de interesse.

*Tabela 10 - Dados da determinação de área superficial*

	inclinação/ $\text{g cm}^{-3}$	intercepto/ $\text{g cm}^{-3}$	c	$V_m/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$S_{BET}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
SiBz	0,0101±0,0006	0,0002±0,0001	42,12	96,76	421± 26
Sílica gel	0,0092±0,0005	0,0001±0,0001	65,02	106,71	465 ± 25

Por estes dados, pode-se ver que a organofuncionalização da sílica leva a uma diminuição da área superficial em cerca de 10%. Isto normalmente ocorre quando se introduz grupos alquilas à superfície da sílica<sup>(32)</sup>, tal fato é explicado pela obstrução dos microporos pelas moléculas do ligante, que impedem a entrada das moléculas de nitrogênio

É importante notar que este método fornece o valor da área disponível à molécula de nitrogênio, que pode ser significativamente maior que o valor disponível para a maioria das moléculas de soluto e solventes comumente utilizados.

### 3.2.c - ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar da amostra de SiBz, conforme descrito na seção 3.6.c, forneceu a porcentagem de nitrogênio (1,23%), que resulta em um grau de funcionalização de 0,44  $\text{mmol g}^{-1}$ .

Considerando que os grupos organofuncionais cobrem uniformemente a superfície da amostra, pode-se calcular a densidade superficial ( $d$ ) das moléculas ancoradas, usando a Equação 31:

$$d = \frac{N_0 \cdot N}{S_{BET}} \quad \text{Equação 31}$$

Onde  $N_0$  é o grau de funcionalização ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $S_{BET}$  é a área superficial ( $\text{nm}^2 \text{g}^{-1}$ ).

Substituindo os devidos valores de ( $N_0$ ) e ( $S_{BET}$ ) obtém-se uma densidade superficial de **0,63 moléculas do ligante por  $\text{nm}^2$** .

A distância intermolecular média ( $l$ ), pode ser calculada pela fórmula:

$$l = \left( \frac{1}{d} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 32}$$

Substituindo  $d$  na fórmula acima obtem-se um valor,  $l$  de 13 Å, que é a distancia média entre as moléculas do ligante.

### 3.2.d - DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE PÓ E DA DENSIDADE

Os resultados desta análise, feita conforme descrito na seção 2.6.d, encontram-se na Tabela 11, onde  $P_1$  e  $P_2$  são as pressões lidas, e  $V_a$  é o volume do pó da amostra, calculado pela Equação 33:

$$V_a = V - \frac{V_{exp.}}{\left(\frac{P_1}{P_2}\right) - 1} \quad \text{Equação 33}$$

Onde  $V$  e  $V_{exp.}$  representam respectivamente o volume da cela e o volume do compartimento de expansão, determinados no procedimento de calibração do aparelho.

Tabela 11 - Dados relativos a determinação do volume de pó

SÍLICA GEL			SiBz		
$P_1$ / psig	$P_2$ / psig	$V_a$ / cm <sup>3</sup>	$P_1$ / psig	$P_2$ / psig	$V_a$ / cm <sup>3</sup>
19,315	10,503	0,282	19,469	10,583	0,288
19,569	10,642	0,281	19,327	10,511	0,280
19,697	10,708	0,286	19,486	10,599	0,277
19,770	10,746	0,289	19,665	10,692	0,284
19,628	10,670	0,287	19,557	10,631	0,288
19,459	10,581	0,283	19,523	10,613	0,287
19,748	10,738	0,283	19,645	10,682	0,283
19,584	10,645	0,289	19,529	10,614	0,290
19,561	10,632	0,289	19,434	10,568	0,282
19,433	10,564	0,287	19,523	10,620	0,276

Na Tabela 12 tem-se os valores da massa ( $m$ ) de amostra usada nas medidas, os valores médios do volume das amostras ( $\bar{V}_a$ ) e a densidade ( $\rho$ ).

Tabela 12 - Resultados da determinação do volume e da densidade

SÍLICA GEL			SiBz		
$\bar{V}_a / \text{cm}^{-3}$	m/g	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\bar{V}_a / \text{cm}^{-3}$	m/g	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
0,286	0,59362	2,079±0,003	0,283	0,57695	2,038±0,005

### 3.2.e - ENSAIOS MICROGRÁFICOS

As figuras 25, 26 e 27, mostram as SEI das amostras de SiBz e SiBz com íon prata adsorvido (SiBz/Ag(I)), as figuras 28 e 29 mostram o mapeamento elementar com microsonda de raios-X para enxofre e prata, da superfície mostrada na figura 27. Estes “mapas de pontos” mostram a distribuição do enxofre (presente no ligante) e da prata (adsorvida) na superfície da amostra. No mapeamento de enxofre pode-se ver áreas de maior densidade de pontos, que não são vistas no mapeamento de prata. Isto ocorre devido ao fato da adsorção dos íons prata em meio etanólico, estar aquém do ponto de saturação (seção 3.3.d), levando a uma estequiometria entre a prata e o enxofre inferior a 1:1. Como estas áreas de maior densidade de pontos ocorre apenas em um dos grãos, e principalmente nas áreas de maior rugosidade, deve-se ter cuidado ao afirmar algo sobre elas, pois podem ser originárias de efeitos de topologia e/ou cavidade, que comprometem a análise. Além da produção dos “raios-X característicos”, ocorre também os indesejáveis sinais não característicos de “background”, que são ruídos ocasionados devido a produção de raios-X contínuo (“X-ray continuum” ou o correspondente termo em alemão “Bremmstrahlung” que significa, radiação de frenagem), responsáveis pelos pontos luminosos que aparecem fora dos limites dos grão de sílica. Esta larga banda de ruído de raios-X ocorre devido a redução de velocidade do feixe de elétrons quando estes passam pelo campo eletrostático(coulômbico) perto do núcleo atômico e das camadas eletrônicas mais internas. Em seu caminho, alguns elétrons não são afetados, enquanto outros são drasticamente freados ou até mesmo parados, fazendo com que a perda de energia, irradiada em forma de raios-X, seja variável entre zero e a máxima voltagem de aceleração do feixe.

O espectro de raios-X EDS (espectroscopia de energia dispersiva) é mostrado na Figura 31, onde o eixo da ordenada representa a taxa de contagem e o eixo da abscissa a energia (keV). A identificação e a atribuição dos picos característicos de raios-X, foi feita

por um software que acompanha o aparelho, o que possibilita uma análise qualitativa da superfície. Tal análise identificou as seguintes espécies químicas:

-Alumínio (1,463 keV) sinal do suporte de porta amostra.

-Silício (1,755 keV) presente na matriz

-Enxofre (2,321 keV) presente no ligante MBI

-Cloro (2,643 keV), o que não esperado nem como contra-íon, visto que na titulação utilizou-se nitrato de prata, e as atribuições foram feitas baseando-se nas linhas de emissão  $K\alpha$ , presume-se que tal pico seja referente a linha de emissão L da prata, que faz o overlap com a linha de emissão  $K\alpha$  do cloro.

Nota-se que neste espectro, principalmente na região de menor energia, não possui linha base com zero de contagem, e sim uma contagem variável de “background” causada pelo ruído decorrente do sinal de raios-X contínuo. Estes sinais interferentes estão presentes também nos mapeamentos elementares como foi explicado no início desta seção.



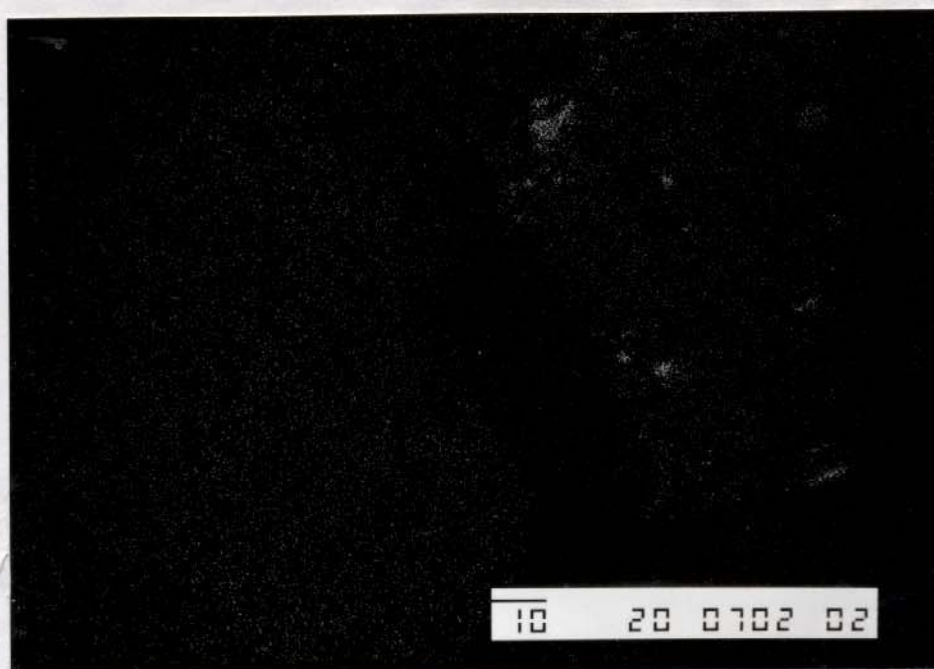
Figura 26 - *SEI SiBz (100X)*



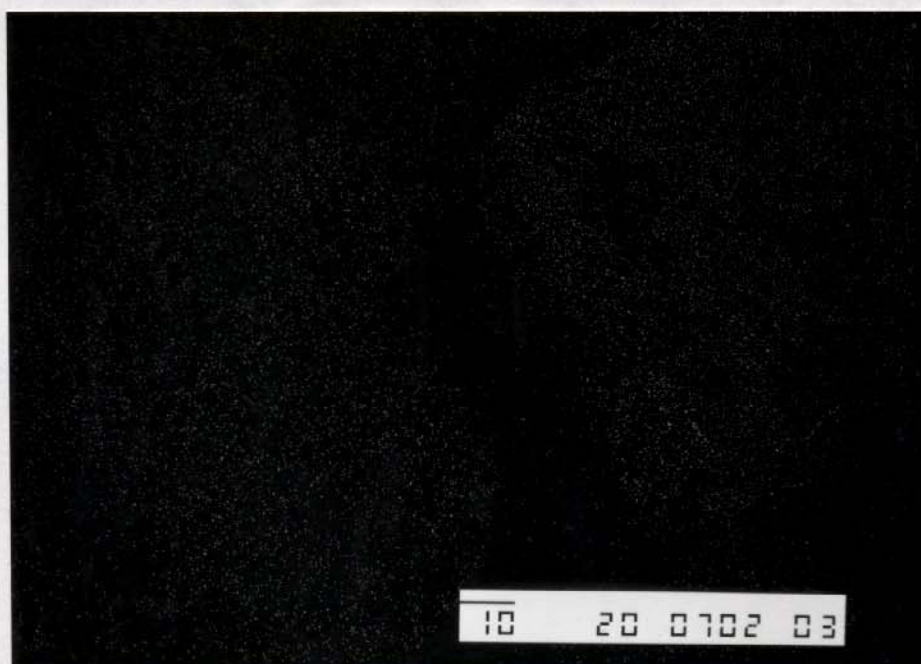
*Figura 27 - SEI SiBz (750X)*



*Figura 28 - SEI SiBz/Ag(I) (750X)*



*Figura 29 - MAP (S) SiBz/Ag(I) (750X)*



*Figura 30 - MAP (Ag) SiBz/Ag(I) (750X)*

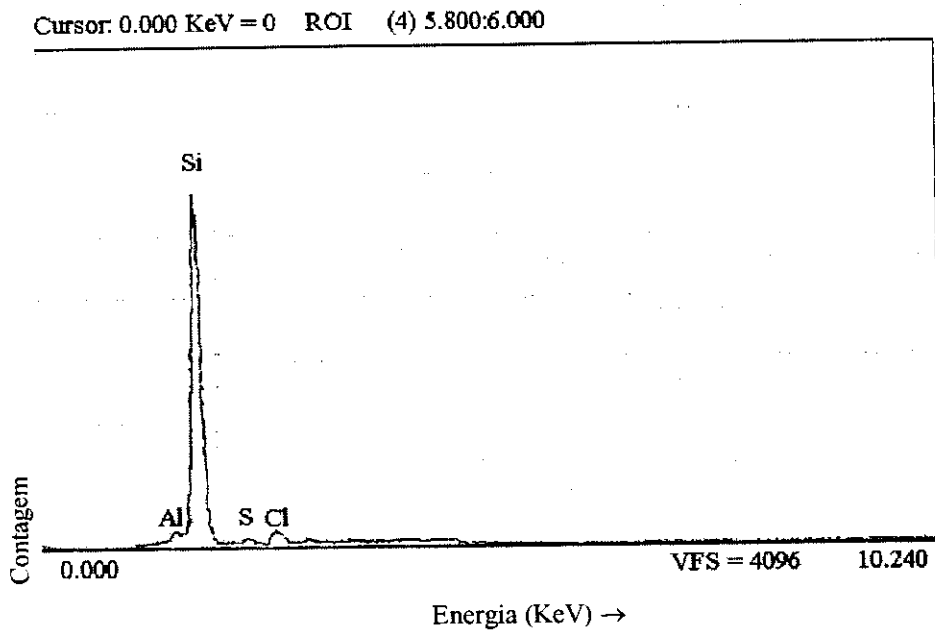


Figura 31 - *Espectro EDS SiBz/Ag(I)*

### 3.2.f - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POR RMN $^{29}\text{Si}$

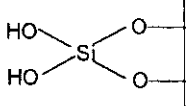
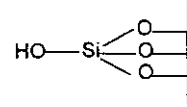
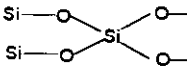
A técnica CP-MAS\* utilizada para obter os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de sólidos, possibilita através da polarização cruzada<sup>(67)</sup>, a transferência da magnetização nuclear do próton (usado como fonte de reservatório de *spin* mais abundante) para o núcleo de silício ( $^{29}\text{Si}$ , espécie isotopicamente diluída), distante não mais do que quatro ligações químicas; já a média das interações magnéticas nucleares dipolo-dipolo, que nos líquidos, devido a rápida difusão rotacional e translacional, é igual a zero, nos sólidos é uma fonte indesejável de alargamento espectral. Tal dificuldade é superada pelo emprego da técnica de “rotação do ângulo mágico” (MAS<sup>(68)</sup>), que elimina todas as interações dipolares, aumentando a resolução espectral.

A técnica de polarização cruzada é muito útil no estudo de superfícies de sílica, pois envolve apenas os núcleos de silício próximos da superfície, onde os prótons são mais abundantes.

Na Figura 32 tem-se o espectro de RMN (CP-MAS)  $^{29}\text{Si}$  da sílica gel utilizada na síntese da amostra de SiBz, onde pode-se ver três bandas distintas, cujas atribuições encontram-se na Tabela 13.

\* *Cross-polarization and magic-angle spinning*

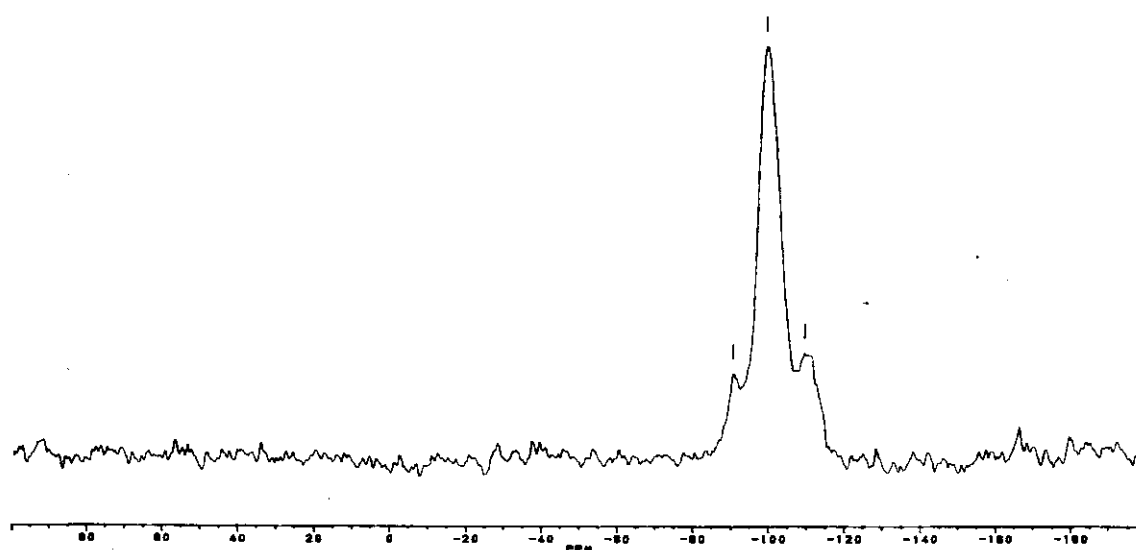
Tabela 13 - Bandas presentes no espectro RMN  $^{29}\text{Si}$  da sílica gel

DESLOCAMENTO/ppm		ATRIBUIÇÃO <sup>(69)</sup>	INTENSIDADE
-91,366		Grupos silanóis geminais	3,101
-100,970		Grupos silanóis livres	15,000
-110,084		Grupos siloxanos	3,854

Devido ao caráter mais eletropositivo do silício frente ao hidrogênio, a blindagem do  $^{29}\text{Si}$  aumenta com o número de ligações siloxanas, fazendo com que os sinais se desloquem para a região de campo mais alto.

Pela intensidade da banda relativa aos grupos silanóis livres, pode-se dizer que: dentre todos os tipos de hidroxilas presentes na sílica, a hidroxila livre é a espécie mais abundante.<sup>(70,71)</sup>

Na , tem-se o espectro de RMN (CP-MAS)  $^{29}\text{Si}$  da amostra de SiBz, o qual apresenta quatro bandas distintas, cujas atribuições encontram-se na Tabela 14.

Figura 32 - RMN (CP-MAS)  $^{29}\text{Si}$  da sílica gel



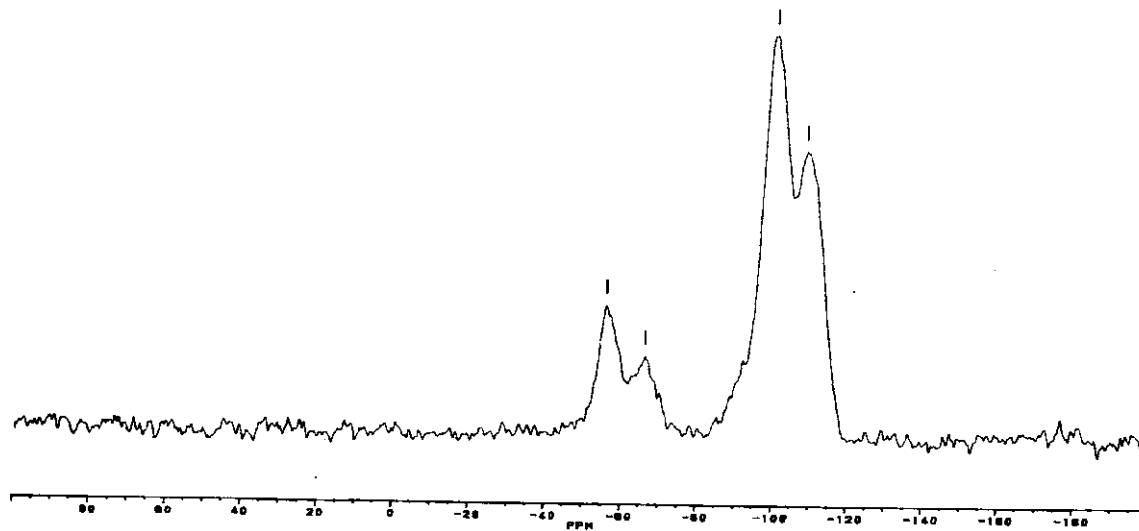
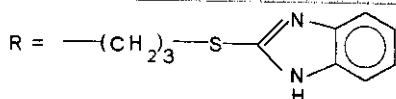


Figura 33 - *RMN (CP-MAS) <sup>29</sup>Si da amostra de SiBz*

Tabela 14 - *Bandas presentes no espectro RMN <sup>29</sup>Si da amostra de SiBz*

DESLOCAMENTO/ppm		ATRIBUIÇÃO <sup>(70)</sup>	INTENSIDADE
-56,656		Grupos dietoxisiloxano	4,871
-66,891		Grupo etoxidisiloxano	2,985
-101,639		Grupos silanóis livres	15,000
-109,742		Grupos siloxanos	10,665



O espectro RMN <sup>29</sup>Si da amostra de SiBz, quando comparado com o espectro da sílica gel, além de apresentar as ressonâncias na região da sílica-silanol(-90 a -100 ppm), apresenta também ressonâncias na região “silana”(-56 a -67 ppm), que ocorrem devido a

formação de novos ambientes químicos, introduzidos na etapa de modificação da superfície, decorrente das diferentes maneiras do agente sililante (3-cloropropil-trimetoxi-silano, que possui mais de um grupo lábil) se ligar à superfície da sílica. Pela intensidade dos sinais na região “silana” pode-se dizer que o ligante liga-se preferencialmente a superfície da sílica por meio de apenas uma ligação siloxana. Por ser o silício mais eletropositivo que o carbono, a blindagem sobre os núcleos de  $^{29}\text{Si}$  cresce com o aumento do número de ligações siloxanas, fazendo com que o sinal relativo ao ambiente do grupo silano ancorado a superfície por uma ligação dissiloxana se apresente em campo mais alto que o do grupo silano ancorado apenas por uma ligação siloxana.

Pelos sinais na região da sílica-silanol pode-se ver, que mesmo após a reação de modificação (Equação 15) a superfície da sílica ainda apresenta grupos silanóis residuais (geralmente apenas 45% das hidroxilas presentes na superfície sílica, participam da reação de modificação<sup>72</sup>). A diminuição dos grupos silanóis livres devido a reação de modificação faz com que a razão entre a intensidade dos sinais relativos ao ambiente dos grupos silanóis livres e dos grupos siloxanos da amostra de SiBz (1,4) seja menor que a correspondente razão para os sinais da sílica gel (3,9).

### **3.3 - ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO**

Os dados obtidos na titulação calorimétrica e os dados de concentração do cátion no sobrenadante, obtidos por absorção atômica, foram analisados conjuntamente usando um programa feito em linguagem pascal ( ver apêndice - 1).

Inicialmente, serão discutidos individualmente a adsorção de cada cátion em meio aquoso e etanólico e, posteriormente, uma análise conjunta.

### 3.3.a - ADSORÇÃO DE Hg(II) EM SOLUÇÃO AQUOSA

Nesta titulação calorimétrica usou-se 3,04583g de SiBz, titulado com uma solução de Hg(II) de concentração 0,200 mol.dm<sup>-3</sup>.

Na Tabela 15 encontram-se os dados desta titulação, onde ( $n_{ads}$ ) representa a quantidade adsorvida em cada ponto da titulação, ou seja, a cada nova adição do titulante, ( $n_f$ ) representa a cobertura da superfície, que é igual a quantidade total fixa do adsorbato ( $n_{f,j} = \sum_{i=1}^j n_{ads,i}$ ), ( $C_s$ ) a concentração do soluto no sobrenadante, ( $q$ ) e ( $q_{dil}$ ) são respectivamente, a energia desenvolvida a cada adição do titulante na titulação e diluição, sendo que a energia de adsorção em cada ponto da titulação ( $q_i$ ) definida por:

$$q_i = q - q_{dil}$$

E a energia de adsorção ( $q_{ads}$ ) a somatória das energias de adsorção a cada ponto da titulação ( $q_{ads} = \sum q_i$ ), tais denominações serão usadas em todos os processos de adsorção.

Tabela 15 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução aquosa de Hg(II)

Ponto	$n_{ads}/\text{mmol} \cdot 10^{-2}$	$n_f/\text{mmol} \cdot 10^{-2}$	$(C_s/\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}) \cdot 10^2$	$-q/J$	$\Sigma -q/J$	$-q_{dil}$	$\Sigma -q_{dil}$	$-q/J$	$-q_{ads}/J$	$-\Delta H/kJ \cdot \text{mol}^{-1}$
1	7,17	7,17	5,97	2,17	2,17	—	—	2,17	2,17	30,25
2	6,34	13,50	19,91	1,53	3,70	—	—	1,53	3,70	24,18
3	5,09	18,59	46,35	1,18	4,88	—	—	1,18	4,88	23,14
4	4,25	22,83	82,23	0,75	5,63	—	—	0,75	5,63	17,53
5	4,76	27,59	113,69	1,05	6,67	—	—	1,05	6,67	21,99
6	3,82	31,40	155,50	0,74	7,41	—	—	0,74	7,41	19,24
7	4,23	35,63	194,42	0,59	7,99	—	—	0,59	7,99	13,83
8	3,28	38,90	244,33	0,52	8,51	—	—	0,52	8,51	15,70
9	3,54	42,44	293,09	0,43	8,93	—	—	0,43	8,93	12,03
10	3,49	45,92	343,94	0,39	9,32	—	—	0,39	9,32	11,15

\*Neste caso  $q_{dil}$  é zero

Para este processo, tem-se a isoterma de adsorção mostrada no gráfico 4 .

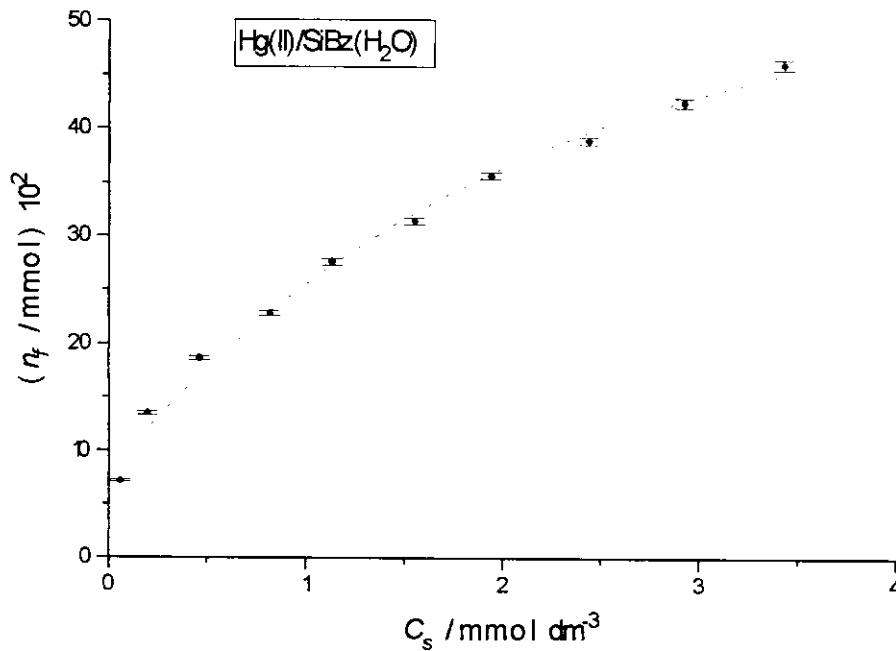


Gráfico 4 - Isotherma de adsorção de Hg(II) em meio aquoso sobre a superfície de SiBz

A isoterma obtida possui concavidade para baixo,  $\left(\frac{\partial^2 n_f}{\partial C_s^2}\right)_{T,P,n_i} < 0$ , sendo da classe L, segundo a classificação de Giles<sup>(42)</sup>.

A linearização desta curva é feita pelo uso da Equação 7:

$$C_s/n_f = 1/(b n^s) + C_s/n^s \quad \text{Equação 7}$$

O resultado obtido neste caso é mostrado no Gráfico 5.

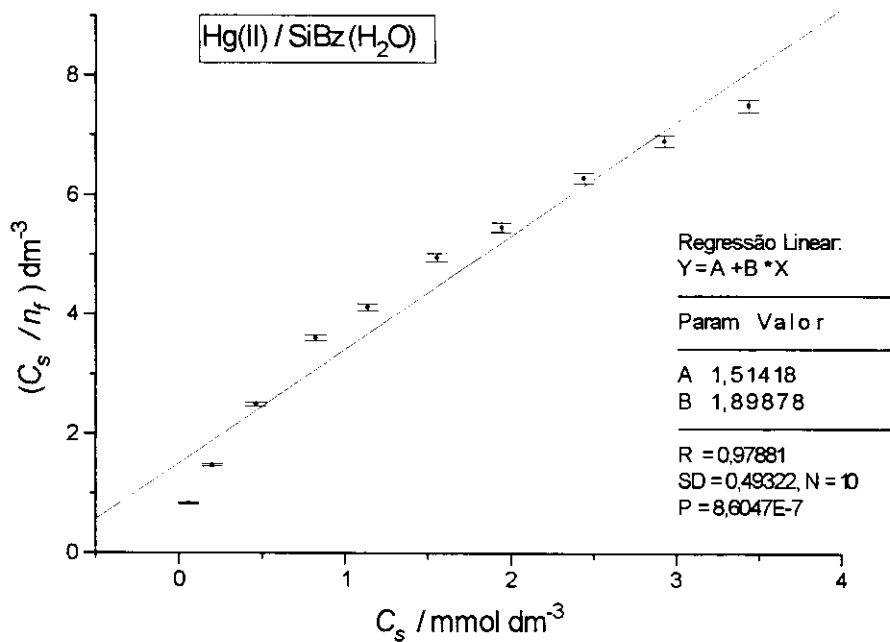


Gráfico 5 - Linearização da isoterma de adsorção de Hg(II) sobre SiBz em meio aquoso

Pelo valor do coeficiente de correlação linear (0,97881), vê-se que os pontos ajustam-se precariamente a reta obtida, e o desvio de tal reta é maior para o primeiro e para o último ponto da titulação calorimétrica. O primeiro ponto da titulação por estar em uma faixa de baixa concentração de íons em solução e por problemas de difusão da solução titulante para dentro do vaso calorimétrico, tem sua análise química comprometida, já o último ponto da titulação encontra-se em uma região onde o emprego de equações do tipo Langmuir não é muito adequado, na verdade equações deste tipo devem ser usadas apenas em regiões de baixa concentração.

Pelo coeficiente angular da reta ( $B$ ), obtida pelo método dos mínimos quadrados, pode-se obter o parâmetro ( $n^s$ ), que é a medida da capacidade máxima de adsorção, na formação da monocamada, que para o presente caso tem o seguinte valor:

$$n^s = 1/B = 52,66 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$$

Tal resultado é concordante com a curva da isoterma obtida, que apresenta uma assíntota horizontal em torno deste valor. Pela quantidade de SiBz usada na titulação tem-

se que a capacidade máxima de adsorção por grama de adsorvente, é igual a  $17,29 \cdot 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$

O termo de ligação ( $b$ ) também pode ser calculado a partir do coeficiente linear ( $A$ ) da reta obtida.

$$b = 1/(An^s) = 1,254 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$$

A partir dos dados calorimétricos, construiu-se a curva  $-q_{ads} \times C_s$ , mostrada no Gráfico 6.

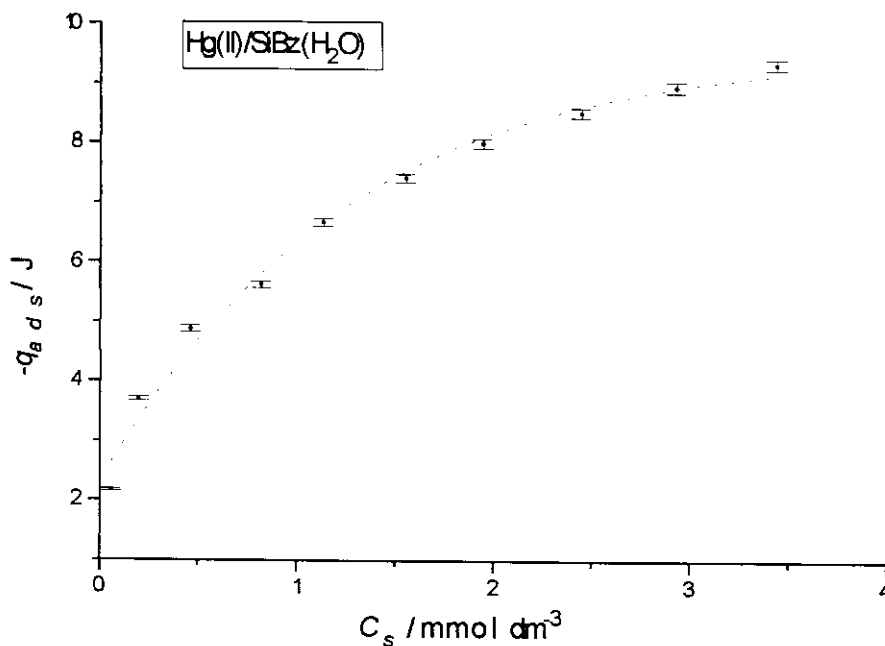


Gráfico 6 - Energia de adsorção de Hg(II) em função da concentração do sobrenadante

A forma da curva obtida assemelha-se à sua respectiva isoterma, e pode também ser linearizada por uma equação similar à equação usada na linearização da isoterma, sendo esta:

$$\frac{C_s}{q_{ads}} = \frac{1}{K q_o} + \frac{C_s}{q_o} \quad \text{Equação 10}$$

Onde ( $q_o$ ), representa a entalpia de formação da monocamada, e  $K$  a constante de adsorção.

A seguir tem-se o gráfico desta equação que foi obtido plotando  $C_s/q_0 \times C_s$ .

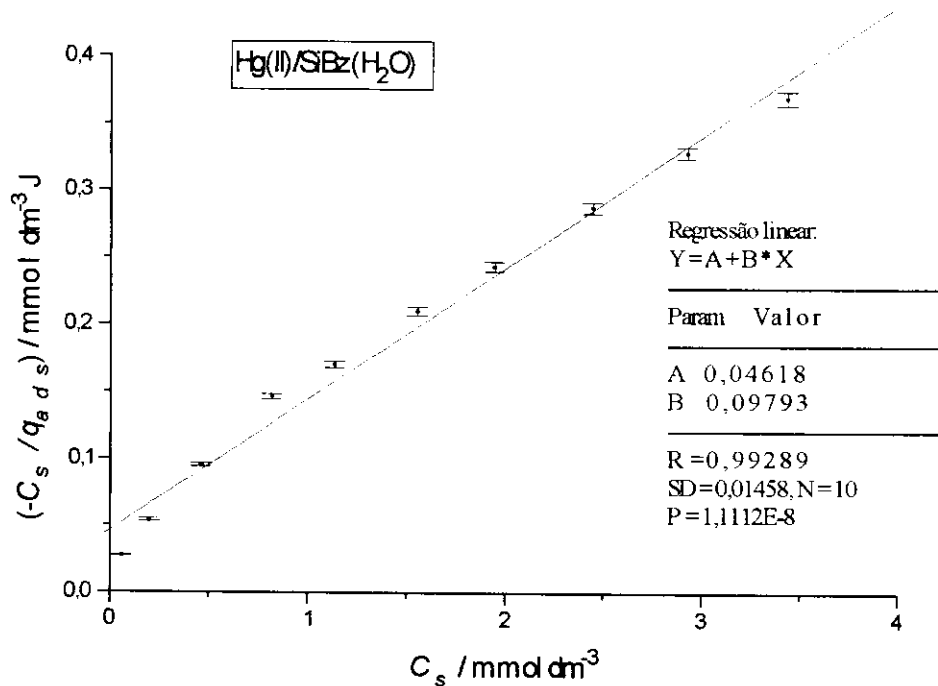
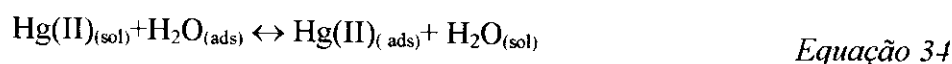


Gráfico 7 - Linearização da curva  $q_{ads} \times C_s$  para a titulação de Hg(II) em meio aquoso

O valor do coeficiente de correlação linear (0,99289), mostra que os dados, alinham-se ao longo de uma reta, embora os primeiros e os últimos pontos estejam sistematicamente abaixo da reta obtida. O desvio no caso do primeiro ponto da titulação, pode ocorrer devido a difusão do titulante para a suspensão, já no caso dos últimos pontos o desvio ocorre devido ao fato das equações do tipo Langmuir, como a usada na linearização, serem aplicáveis apenas em regiões de menor concentração, podendo ocorrer desvios tanto negativos (como no presente caso) como positivos nas regiões de maiores concentrações.

Pelo recíproco do coeficiente angular da reta, obtém-se um valor de -10,21J para a entalpia de formação da monocamada ( $q_0$ ), e um valor de -3,35J para a entalpia de formação da monocamada por grama de SiBz. O valor obtido para  $q_0$  é condizente com o valor do patamar que tende a alcançar a curva do gráfico de  $q_{ads} \times C_s$ .



$$K = \frac{N_{\text{HgII}}^{\text{S}} N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} N_{\text{HgII}}} = \frac{1}{q_0 A} \quad \text{Equação 35}$$

Onde os sub-índices (ads) e (sol) representam respectivamente, as espécies adsorvidas e em solução, ( $N^{\text{S}}$ ) e ( $N$ ) são respectivamente, as frações molares na superfície da amostra de SiBz e em solução.

Substituindo os devidos valores da entalpia de formação da monocamada ( $q_0$ ) e ( $A$ ), na Equação 35, obtém-se um valor de ( $K$ ) igual a 2,12.

A variação da entalpia integral de adsorção na saturação ( $\Delta H$ ), pode ser calculada pela expressão:

$$\Delta H = q_0 / n^{\text{S}} \quad \text{Equação 11}$$

Obtendo assim um valor de  $-19,38 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a entalpia integral de adsorção.

A variação da entalpia integral de adsorção, em uma titulação calorimétrica, também pode ser calculada usando a seguinte expressão:

$$\Delta H = \frac{\sum_{i=1}^j q_i}{n_{f,j}} \quad \text{Equação 12}$$

No presente caso ( $j=10$ ) o numerador e o denominador desta expressão, encontram-se na última linha da Tabela 15, levando a um valor de  $-20,30 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a variação da entalpia integral de adsorção. A pequena diferença entre os valores da variação da entalpia integral de adsorção, encontrada por estes dois diferentes métodos, deve-se ao fato que a energia de adsorção liberada a partir do décimo ponto da titulação, é inferior ao limite de detecção do calorímetro usado, impossibilitando que a titulação fosse, até à saturação completa da amostra de SiBz.



A partir do valor da constante de adsorção ( $K$ ), a variação de energia livre de adsorção pode ser calculada pela expressão:

$$\Delta G = -R T \ln K \quad \text{Equação 13}$$

Onde ( $R$ ) é a constante dos gases e ( $T$ ) a temperatura absoluta.

A variação da energia livre de adsorção, calculada neste processo foi de  $-1,86 \text{ J mol}^{-1}$ , a diminuição da energia livre, mostra ser o processo espontâneo.

Empregando a relação de Gibbs-Helmholtz, a variação da entropia ( $\Delta S$ ) para o processo é igual à:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad \text{Equação 14}$$

Obtendo assim um valor de  $\Delta S$  igual à  $-58,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

### 3.3.b - ADSORÇÃO DE Hg(II) EM SOLUÇÃO ETANÓLICA

Nesta titulação utilizou-se 3,00183g de SiBz, e como titulante uma solução etanólica de cloreto de mercúrio(II),  $0,0952 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Os dados desta titulação encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução etanólica de Hg(II)

Ponto	$n_{ads}/\text{mmol } 10^2$	$n_f/\text{mmol}$	$(C_s/\text{mmoldm}^{-3})$	$-q/J$	$\Sigma q/J$	$-q_{dl}/J$	$\Sigma q_{dl}/J$	$-q/J$	$-q_{ads}/J$	$-\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
1	3,06	0,031	0,148	1,21	1,21	0,58	0,58	0,63	0,63	20,59
2	2,02	0,051	0,393	1,08	2,29	0,71	1,29	0,37	1,00	18,32
3	1,21	0,063	0,723	0,82	3,11	0,67	1,96	0,15	1,15	12,40
4	1,68	0,080	1,025	1,09	4,2	0,57	2,53	0,52	1,67	30,95
5	1,57	0,095	1,352	0,91	5,11	0,58	3,11	0,33	2,00	21,02
6	2,51	0,121	1,603	0,82	5,93	0,60	3,71	0,22	2,22	8,76
7	1,44	0,134	1,973	0,85	6,78	0,59	4,30	0,26	2,48	18,06
8	1,94	0,154	2,311	0,76	7,53	0,50	4,80	0,26	2,73	13,40

9      2,47      0,179      2,611      0,70      8,23      0,50      5,30      0,20      2,93      8,10

No Gráfico 8 tem-se a isoterma de adsorção de íons Hg(II) sobre SiBz, em meio etanólico.

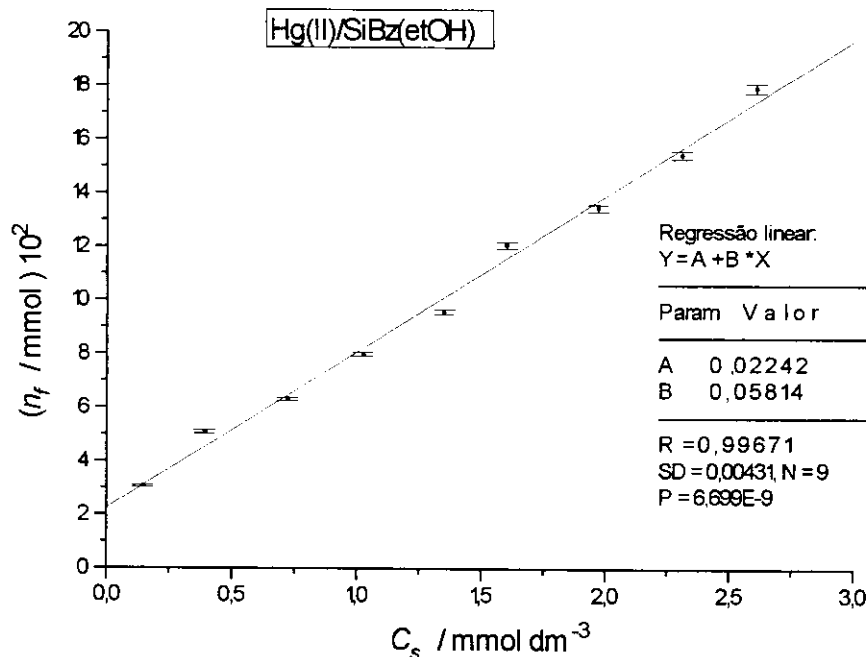


Gráfico 8 - Isoterma de adsorção de Hg(II) em meio etanólico sobre a superfície de SiBz

Nesta isoterma observa-se uma linearidade, entre a cobertura ( $n_f$ ) e a concentração do sobrenadante, cujos pontos alinham-se em uma reta com o coeficiente de correlação igual a 0,99671.

A linearidade desta isoterma, indica uma partição constante dos íons Hg(II) entre a solução e a superfície da amostra de SiBz, mostrando que o número de sítios ativos permanece constante em toda a faixa de concentração do sobrenadante estudada, assim, à medida em que os sítios vão sendo cobertos, novos sítios aparecem, expandindo a superfície disponível. Por esta linearidade, a isoterma recebe uma classificação C segundo Giles<sup>(42)</sup>. As equações de Langmuir usadas no caso anterior (adsorção de Hg(II) em meio aquoso), não são aplicáveis a este tipo de isoterma, ficando assim impossível, a determinação dos parâmetros obtidos anteriormente.

O Gráfico 9, mostra os efeitos térmicos da adsorção em função da concentração do sobrenadante.

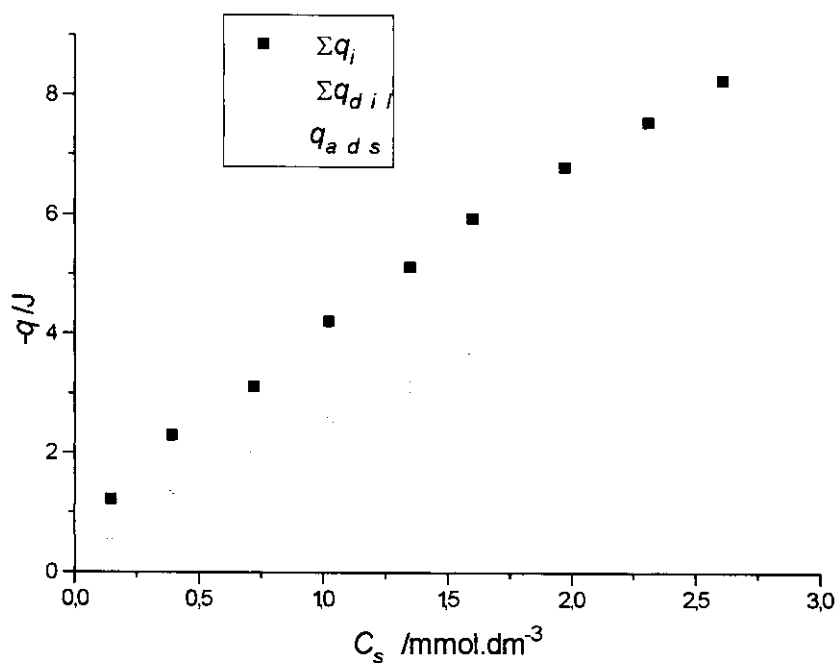


Gráfico 9 - Efeitos térmicos de adsorção e diluição de Hg(II) em meio etanólico

Neste caso tem-se uma linearidade entre a entalpia de adsorção e a concentração em equilíbrio do sobrenadante, cujos pontos se dispõem ao longo de uma reta, com um coeficiente de correlação linear igual a 0,99152, como pode-se ver no gráfico 10.

A variação da entalpia integral, calculada segundo a Equação 12, foi de  $-16,37 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

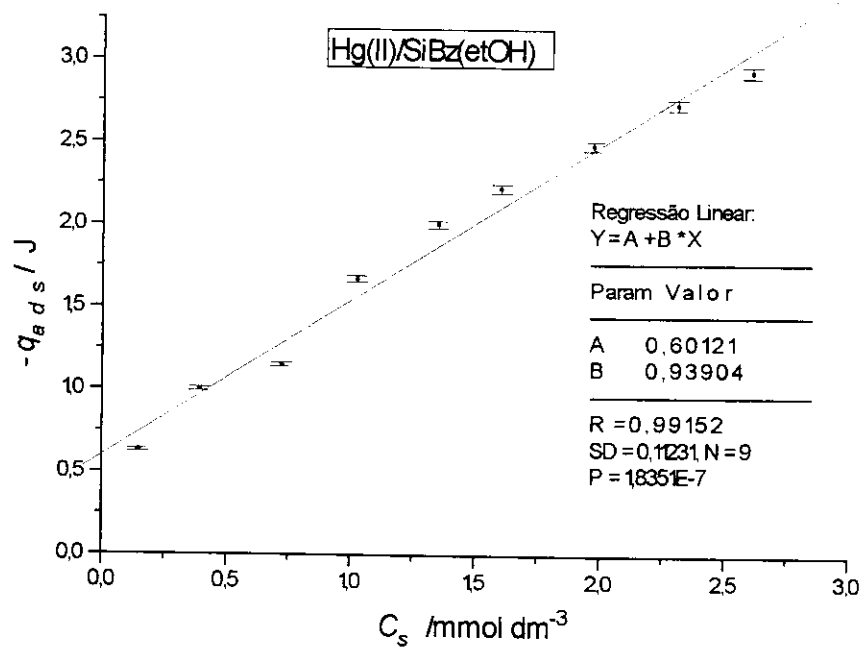


Gráfico 10 - Energia de adsorção de Hg(II) em função da concentração do sobrenadante

### 3.3.c - ADSORÇÃO DE Ag(I) EM SOLUÇÃO AQUOSA

Nesta titulação usou-se uma massa de 2,93269g da amostra de SiBz, e como titulante uma solução de nitrato de prata 0,1617 mol dm<sup>-3</sup>.

Os dados desta titulação estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução aquosa de Ag(I)

Ponto	$n_{ads}/\text{mmol } 10^2$	$n_i/\text{mmol } 10^2$	$C_s/\text{mmol dm}^{-3}$	$-q/J$	$\Sigma q/J$	$-q_{dil}$	$\Sigma q_{dil}$	$-q/J$	$-q_{ads}/J$	$-\Delta H/kJ.mol^{-1}$
1	6,87	6,87	0,11	3,97	3,97	—	—	3,97	3,97	57,79
2	6,56	13,43	0,25	2,14	6,11	—	—	2,14	6,11	32,62
3	6,89	20,32	0,36	2,31	8,42	—	—	2,31	8,42	33,53
4	5,89	26,21	0,54	1,48	9,90	—	—	1,48	9,90	25,13
5	5,52	31,73	1,07	1,09	11,00	—	—	1,09	11,00	19,75
6	3,83	35,56	1,23	0,90	11,90	—	—	0,90	11,90	23,50
7	1,03	36,59	1,89	0,85	12,75	—	—	0,85	12,75	82,52
8	1,28	37,87	1,46	0,62	13,37	—	—	0,62	13,37	48,44
9	3,00	40,87	2,76	0,48	13,85	—	—	0,48	13,85	16,00

\* $q_{dil}=0$

A isoterma relativa a esta titulação, é da classe L2, segundo a classificação de Giles<sup>(42)</sup> como se pode ver pelo Gráfico 11.

A linearização da isoterma, obtida pelo emprego da equação do tipo Langmuir (Equação 7), está mostrada no Gráfico 12, e os parâmetros obtidos a partir desta, estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros obtidos com a linearização da isoterma de adsorção

coeficiente angular/ $\text{mmol}^{-1}$	coeficiente linear/ $\text{dm}^{-3}$	$n^s/\text{mmol}$ (capacidade máxima de adsorção)	$b/\text{dm}^{-3} \text{mmol}^{-1}$ (termo de ligação)
1,996	1,178	0,501	1,694

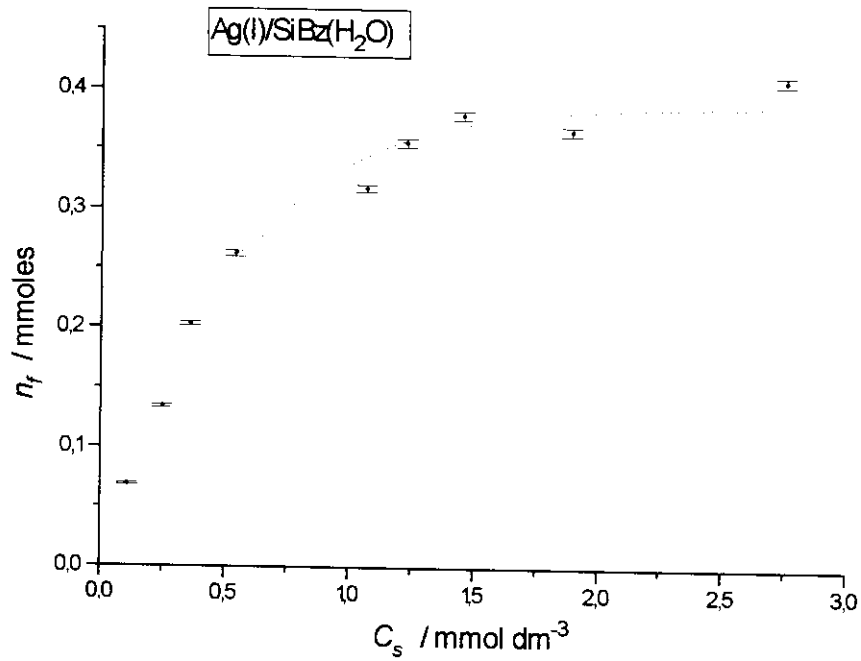


Gráfico 11 - Isoterma de adsorção de Ag(I) em meio aquoso sobre a superfície de SiBz

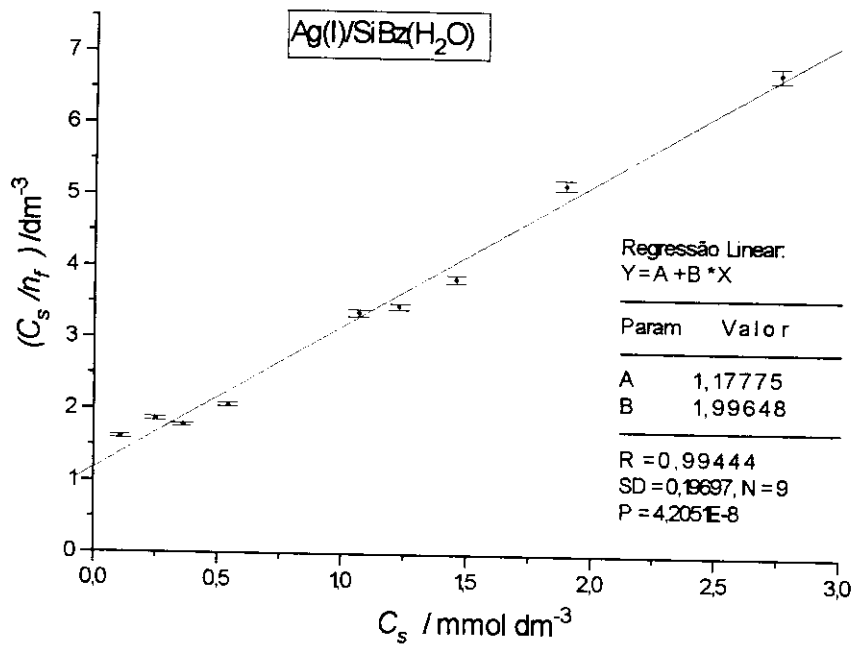


Gráfico 12 - Linearização da isoterma de adsorção de Ag(I) sobre SiBz em meio aquoso

Os pontos se ajustam a uma reta com um coeficiente de correlação linear igual a 0,9944. A capacidade máxima de adsorção obtida na linearização, é superior à quantidade total adsorvida ao final da titulação (0,408 mmol). Este valor apesar de não ser absurdo e não muito diferente do esperado, é um pouco superior ao patamar que tende a atingir a isoterma. Levando-se em conta a massa de SiBz utilizado na titulação, tem-se que a capacidade máxima de adsorção por grama de sílica funcionalizada, é de 0,170 mmol/g.

Os dados calorimétricos podem ser visto no Gráfico 13 de  $q_{ads}$  versus  $C_s$ .

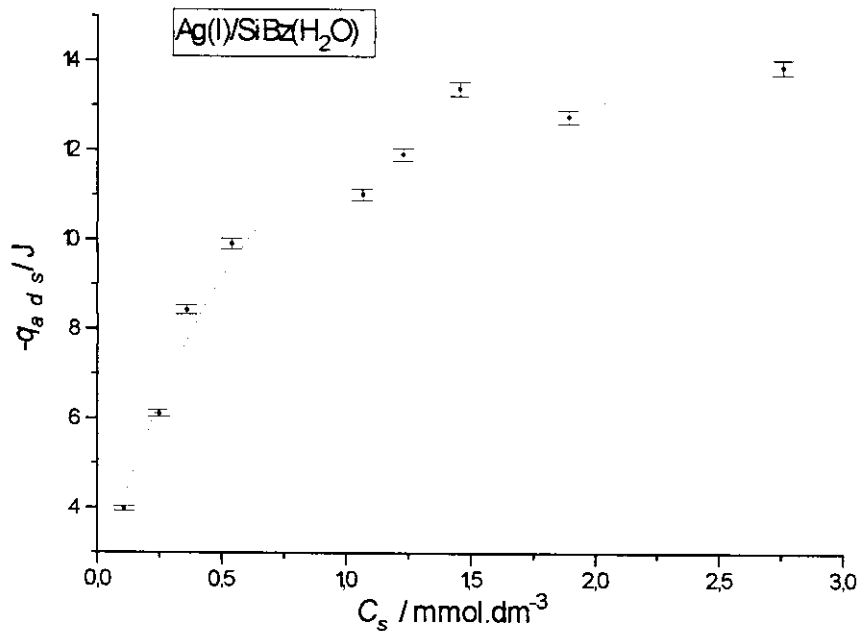


Gráfico 13 - Energia de adsorção de  $Ag(I)$  em função da concentração do sobrenadante

Da linearização desta curva, pelo emprego da Equação 10, obtém-se o Gráfico 14

A partir da equação da reta obtida por regressão linear, obteve-se os dados apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Parâmetros obtidos na linearização da curva  $q_{ads}XC_s$

coeficiente angular/ $J^{-1}$	coeficiente linear/ $\text{mmol dm}^{-3}J^{-1}$	entpia de formação da monocamada ( $q_0$ )/J	constante de equilíbrio de adsorção
0,0648	0,02186	15,43	2,96

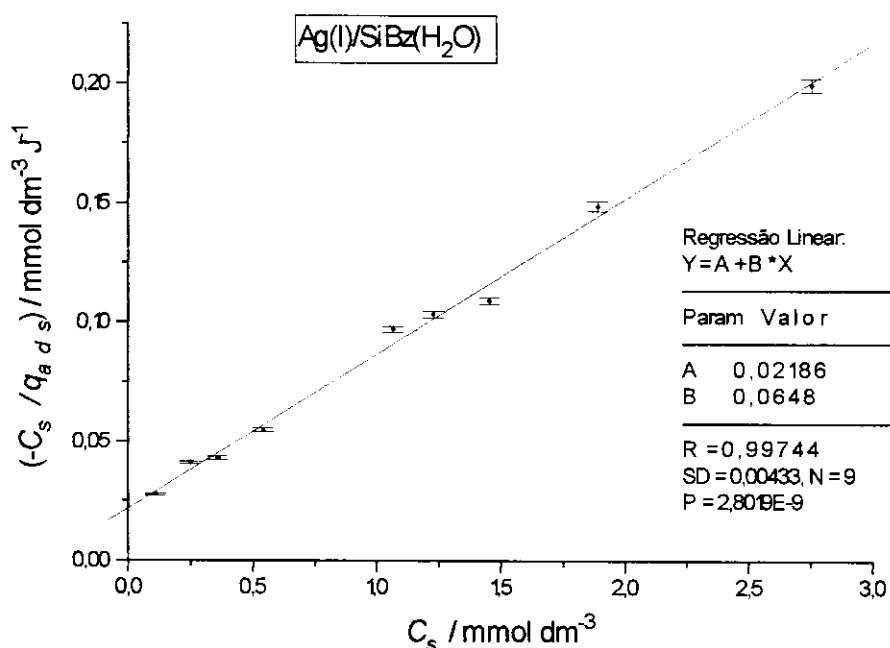


Gráfico 14 - Linearização da curva  $q_{ads} \times C_s$  para a titulação de  $Ag(I)$  em meio aquoso

Assim como no caso anterior, a entalpia de formação da monocamada obtida pelos parâmetros da Equação 10, mostra-se um pouco superior ao patamar atingido pela curva do Gráfico 13. A entalpia de formação da monocamada por grama de SiBz, é de 5,26 J/g.

A variação da entalpia integral de adsorção ( $\Delta H$ ), calculado pela Equação 12 é de -33,89 kJ mol<sup>-1</sup>, e de -30,80. kJ mol<sup>-1</sup> pela Equação 11

Com o valor da constante de adsorção ( $K$ ), a variação da energia livre de adsorção ( $\Delta G$ ) calculado pela Equação 13 é de -2,69 kJ mol<sup>-1</sup>, e a variação da entropia do processo ( $\Delta S$ ) calculado pela relação de Gibbs-Helmholtz, é de -94,58 J.mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

### 3.3.d - ADSORÇÃO DE $Ag(I)$ EM SOLUÇÃO ETANÓLICA

Para esta titulação, utilizou-se 2,04746g de SiBz, e como titulante, uma solução etanólica de nitrato de prata 0,09921 mol dm<sup>-3</sup>, que mostrou efeito térmico de diluição.

Os dados desta titulação encontram-se na Tabela 20.



Tabela 20 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução etanólica de Ag(I)

Ponto	$n_{ads}/\text{mmol } 10^2$	$n_f/\text{mmol } 10^2$	$C_s/\text{mmol dm}^{-3}$	$-q/J$	$\Sigma q/J$	$-q_{dif}/J$	$\Sigma q_{dif}/J$	$-q_f/J$	$-q_{ads}/J$	$-\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
1	4,23	4,23	0,0661	1,53	1,53	0,26	0,26	1,27	1,27	30,02
2	4,14	8,37	0,1417	1,29	2,82	0,27	0,53	1,02	2,29	24,64
3	4,97	13,34	0,1427	1,17	3,94	0,24	0,77	0,93	3,22	18,71
4	4,40	17,74	0,1973	1,04	5,03	0,18	0,95	0,86	4,08	19,55
5	4,06	21,80	0,2891	0,86	5,89	0,13	1,08	0,73	4,81	17,98
6	4,85	26,65	0,3032	0,75	6,64	0,10	1,18	0,65	5,46	13,40
7	3,31	29,96	0,4521	0,64	7,28	0,10	1,28	0,54	6,00	16,31
8	4,21	34,17	0,5552	0,56	7,84	0,09	1,37	0,47	6,47	11,16
9	3,69	37,86	0,6847	0,49	8,33	0,10	1,47	0,39	6,86	10,57

A partir da quantidade fixa ( $n_f$ ) e da concentração do sobrenadante ( $C_s$ ), obtém-se a isoterma mostrada no Gráfico 15. A curva obtida, por ser côncava em relação ao eixo de concentração e não ter atingido o patamar, apresenta-se como uma isoterma de Langmuir, da classe L1 pela classificação de Giles<sup>(42)</sup>.

Os pontos do gráfico de  $C_s / n_f$  versus  $C_s$  (Gráfico 16), ajustam-se a uma reta, com coeficiente de correlação linear igual a 0,97425. A partir da equação desta reta, são obtidos os parâmetros da Tabela 21. A linearização destes dados só mostrou resultados satisfatórios após a supressão de 2 pontos da titulação. É comum em calorimetria, desprezar-se o primeiro ponto da titulação calorimétrica, principalmente por problemas de difusão da solução titulante para o titulado.

Tabela 21 - Parâmetros obtidos com a linearização da isoterma de adsorção

coeficiente angular/ $\text{mmol}^{-1}$	coeficiente linear/ $\text{dm}^{-3}$	$n^s/\text{mmol}$ (capacidade máxima de adsorção)	$b/\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1}$ (termo de ligação)
1,4133	0,83988	0,708	1,682

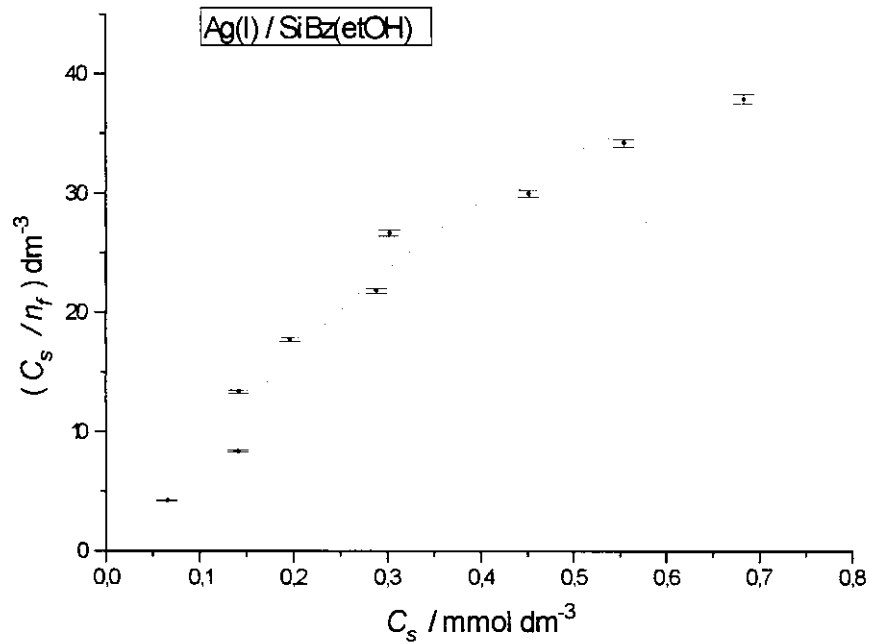


Gráfico 15 - Isoterma de adsorção de Ag(I) em meio etanólico sobre a superfície de SiBz

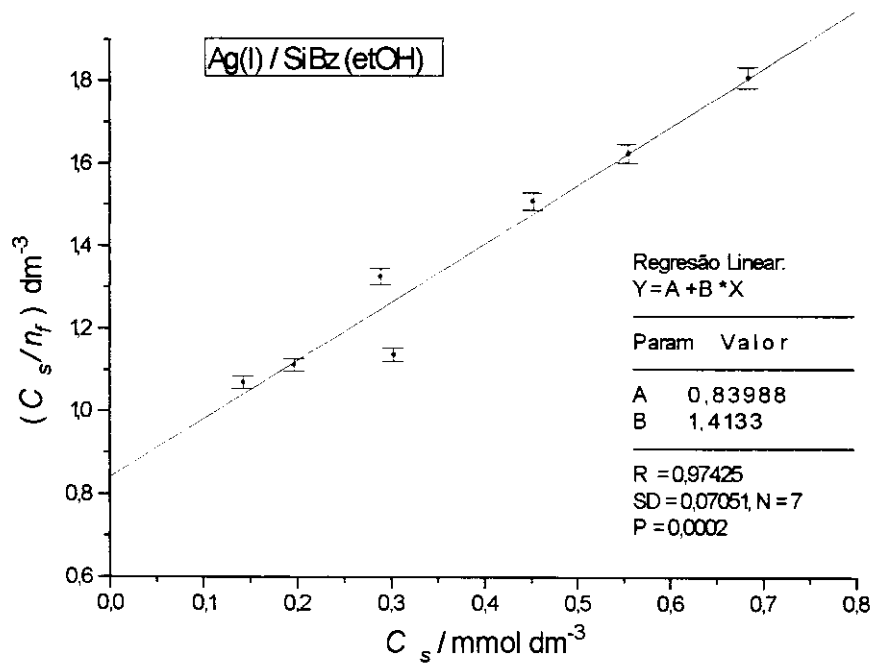


Gráfico 16 - Linearização da isoterma de adsorção de Ag(I) sobre SiBz em meio etanólico

Nas condições da titulação calorimétrica, tem-se que a capacidade máxima de adsorção é igual a 0,346 mmoles por grama de SiBz.

O Gráfico 17, mostra os efeitos térmicos dos processos de diluição e adsorção.

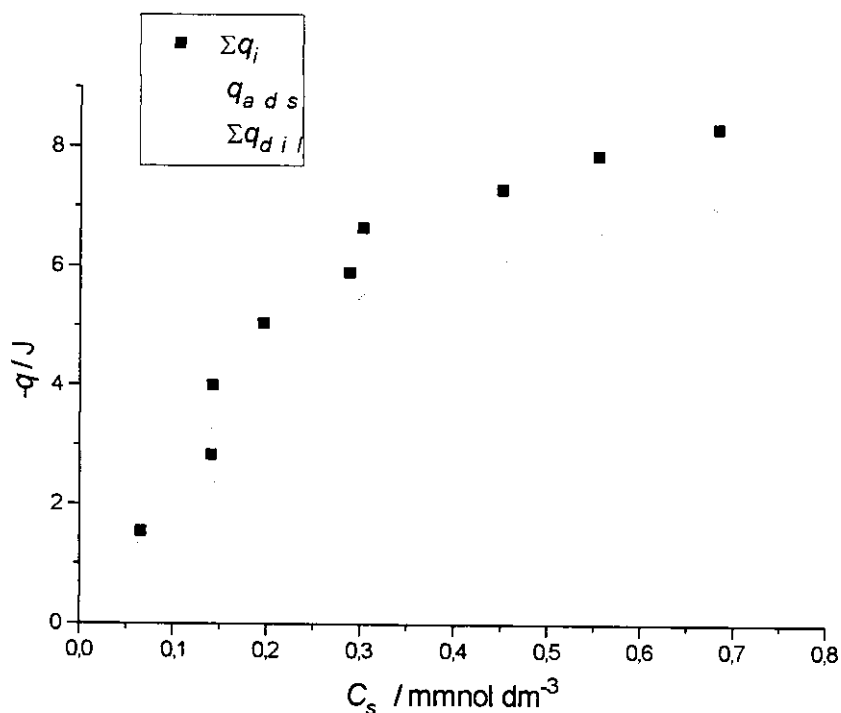


Gráfico 17 - Efeitos térmicos de adsorção e diluição de Ag(I) em meio etanólico

A linearização dos pontos relativos à energia de adsorção ( $q_{ads}$ ), mostrado no Gráfico 18, obtido pelo emprego da Equação 10, só foi possível, assim como aconteceu com a linearização da isoterma, com a eliminação dos dois pontos iniciais da titulação calorimétrica.

Os pontos do Gráfico 18 se dispõem em uma reta, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9955. A partir da equação da reta obtida por regressão linear, calculou-se os valores da variação da entalpia formação da monocamada ( $q_0$ ) e da constante de equilíbrio de adsorção ( $K$ ), dispostos na Tabela 22.

Tabela 22 - Parâmetros obtidos na linearização da curva  $q_{ads} \times C_s$

coeficiente angular/ $J^{-1}$	coeficiente linear/ $\text{mmol dm}^{-3} J^{-1}$	calor de formação da monocamada ( $q_0$ )/J	constante de equilíbrio de adsorção
0,1041	0,02801	9,61	3,715

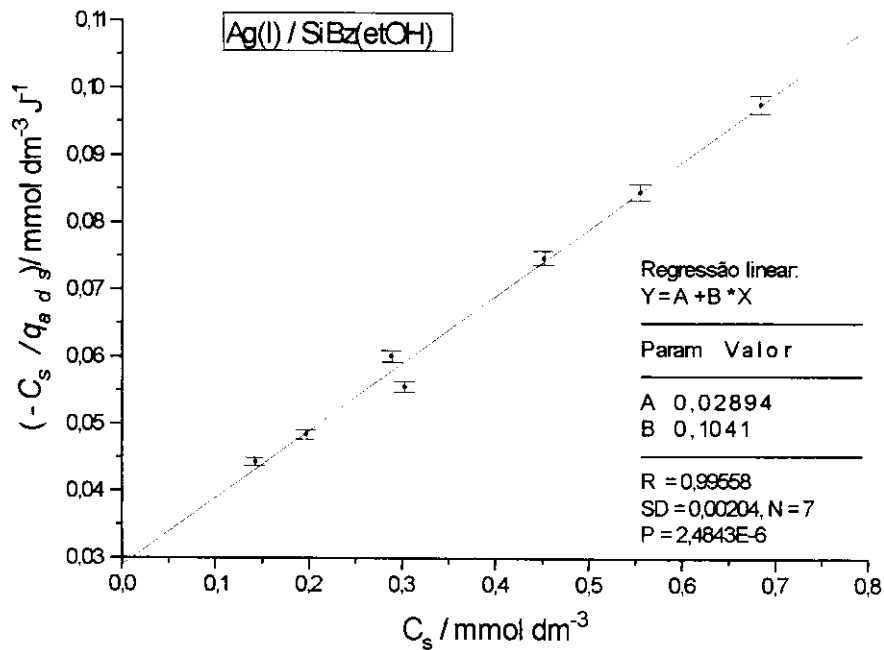


Gráfico 18 - Linearização da curva  $q_{ads} \times C_s$  para a titulação de  $Ag(I)$  em meio etanólico

A variação da entalpia de formação da monocamada por grama de SiBz, é de  $-4,69 \text{ J/g}$ .

Substituindo os valores da capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ) e a variação da entalpia de formação da monocamada ( $q_0$ ), na Equação 11 obtém-se o valor de  $-13,11 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a variação da entalpia integral de adsorção ( $\Delta H$ ) do processo. Usando a Equação 12 para o cálculo da variação da entalpia integral de adsorção, chegou-se ao valor de  $-18,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Substituindo o valor da constante de adsorção ( $K$ ), na Equação 13, obtém-se um valor de  $-3,25 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a variação da energia livre de adsorção ( $\Delta G$ ).

A partir dos valores da variação da entalpia integral de adsorção ( $\Delta H$ ), obtido a partir da Equação 11, e da energia livre de adsorção ( $\Delta G$ ), aplicando-se a relação de Gibbs-Helmholtz, Equação 14, obtém-se o valor de  $-33,07 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , para a variação da entropia ( $\Delta S$ ) do processo.

### 3.3.e - ADSORÇÃO DE Zn(II) EM SOLUÇÃO AQUOSA

Devido a pequena energia desenvolvida nos processos de adsorção envolvendo o íon zinco, optou-se por fazer a titulação no calorímetro LKB 2277 (TAM).

Nesta titulação utilizou-se 0,21260 g de SiBz, e como titulante uma solução aquosa de cloreto de zinco (II), 0,1476 mol dm<sup>-3</sup>.

Na Tabela 23 estão os dados obtidos nesta titulação calorimétrica.

Tabela 23 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução aquosa de Zn(II)

Ponto	$n_{ads}$ / $\mu$ mol	$n_f$ / $\mu$ mol	$C_p$ /mmol dm <sup>-3</sup>	$-q$ /mJ	$\Sigma q$ / mJ	$-q_{dil}$ /mJ	$\Sigma q_{dil}$ / mJ	$-q$ /mJ	$-q_{ads}$ / mJ	$-\Delta H$ /kJ mol <sup>-1</sup>
1	0,174	0,174	0,59	9,56	9,56	5,04	5,04	4,52	4,52	25,98
2	0,091	0,265	1,21	6,56	16,12	4,16	9,20	2,40	6,92	26,37
3	0,077	0,342	1,94	5,68	21,80	3,92	13,12	1,76	8,68	22,86
4	0,072	0,414	2,60	5,45	27,25	4,14	17,26	1,31	9,99	18,19
5	0,092	0,506	3,11	4,69	31,94	3,52	20,78	1,17	11,16	12,72
6	0,021	0,527	3,59	4,35	36,29	4,07	24,85	0,28	11,44	13,33
7	0,078	0,605	4,41	4,58	40,87	3,66	29,51	0,92	11,36	11,79
8	0,075	0,680	4,78	4,11	44,98	3,80	32,31	0,31	12,67	4,13

A isoterma do processo está mostrada no Gráfico 19, onde pode-se ver que os pontos alinham-se ao longo de uma reta, com coeficiente de correlação linear igual a 0,99604, recebendo, devido a sua linearidade, a classificação C1 (partição constante), segundo o sistema de classificação de Giles<sup>(42)</sup>. A forma desta isoterma, de certa forma revela um pouco do mecanismo de adsorção dos íons Zn(II) pela superfície da sílica modificada. O fato desta ser linear indica que o número de sítios de adsorção permanece constante por toda a faixa de concentração do sobrenadante, ou seja, a medida que os sítios vão sendo cobertos, outros novos surgem, fazendo com que a superfície disponível se expanda proporcionalmente com a quantidade de cátions Zn (II) adsorvidos.

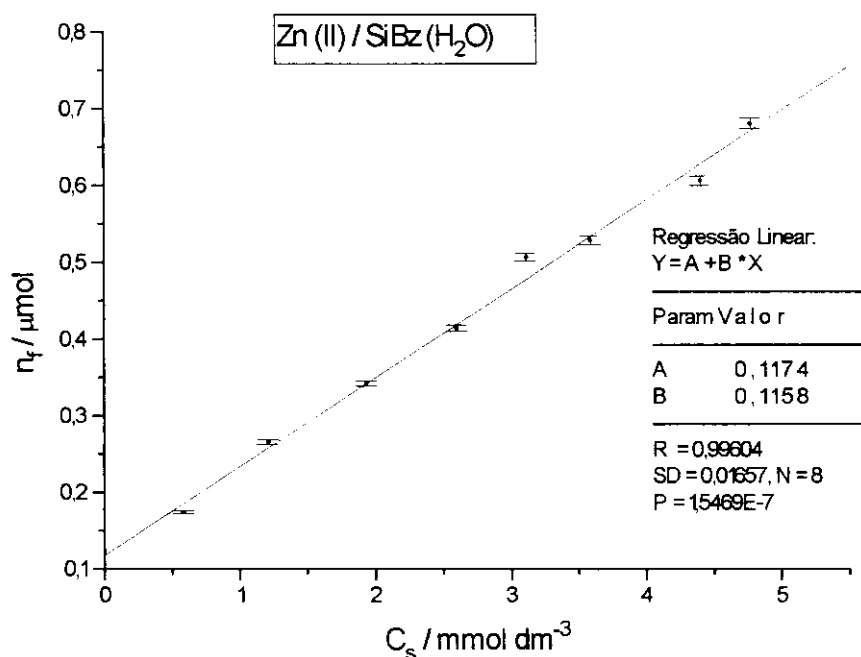


Gráfico 19 - Isoterma de adsorção de Zn(II) em meio aquoso sobre a superfície de SiBz

O Gráfico 19 indica, também, que apesar das medidas estarem sendo conduzidas em um calorímetro mais sensível ainda assim não foi possível acompanhar o processo de adsorção até a saturação, visto que a isoterma não mostra sinais de atingir o patamar que indica a saturação da superfície. Tal isoterma não pode ser tratada utilizando-se equações do tipo Langmuir, ficando portanto indeterminados os parâmetros como capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ) e o termo de ligação ( $b$ ).

O Gráfico 20 mostra os dados energéticos da titulação e também da diluição do titulante, a partir dos quais foi possível calcular a energia de adsorção ( $q_{ads}$ ).

A curva apresentada no Gráfico 20 pode, com sucesso, ser linearizada utilizando a Equação 10, e os parâmetros obtidos de tal linearização encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24 - Parâmetros obtidos na linearização da curva  $q_{ads} \times C_s$

coeficiente angular/ $\text{mJ}^{-1}$	coeficiente linear/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{J}^{-1}$	calor de formação da monocamada ( $q_0$ )/ $\text{mJ}$	constante de equilíbrio de adsorção
0,0611	0,09856	16,37	0,620

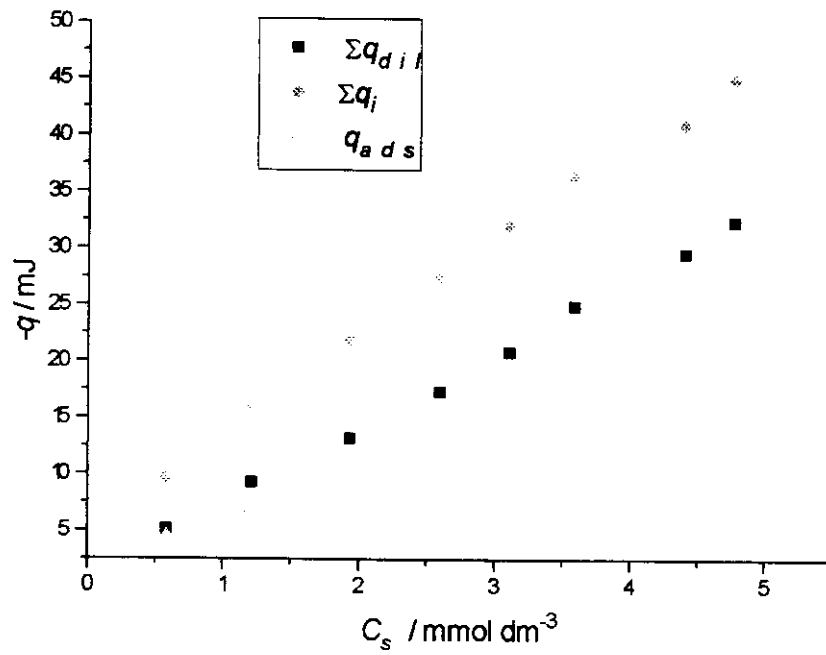


Gráfico 20 - Efeitos térmicos de adsorção e diluição de Zn(II) em meio aquoso

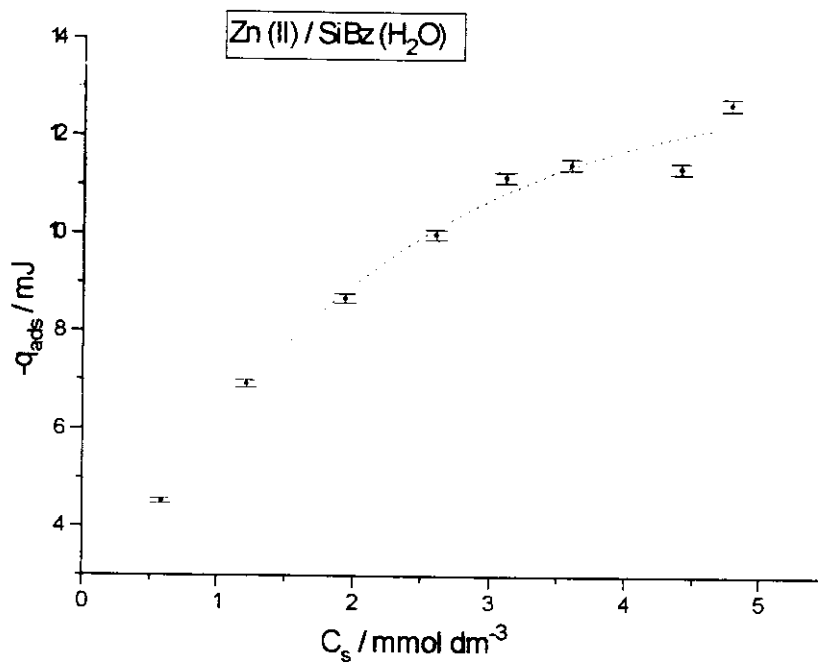


Gráfico 21 - Energia de adsorção de Zn(II) em função da concentração do sobrenadante

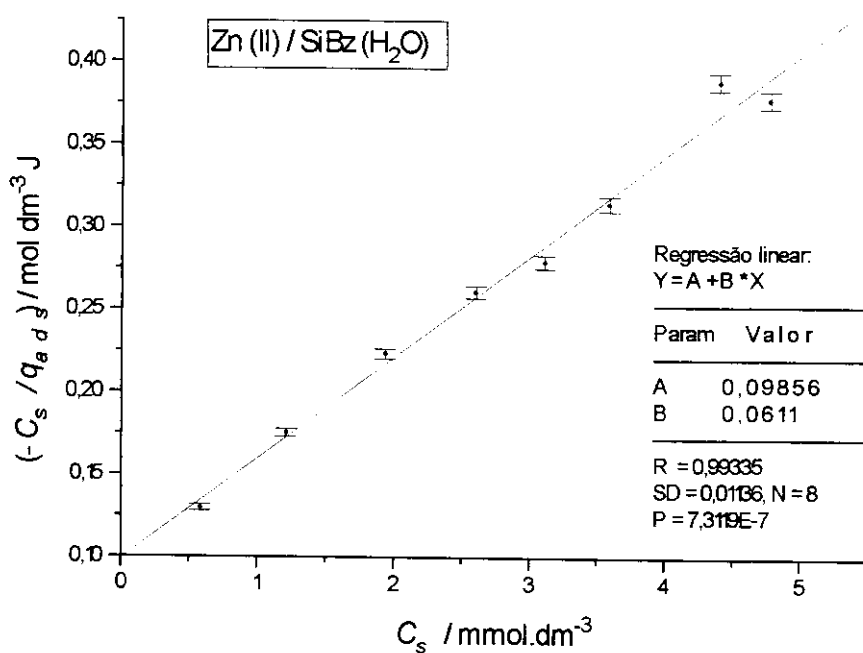


Gráfico 22 - Linearização da curva  $q_{ads} \times C_s$  para a titulação de Zn(II) em meio aquoso

O valor do entalpia de formação da monocamada por grama de SiBz, é de -77,00 mJ/g.

Aplicando o valor da constante de equilíbrio de adsorção ( $K$ ) no cálculo da variação da energia livre de adsorção ( $\Delta G$ ) (Equação 13) obtém-se o valor de 1,19 kJ mol<sup>-1</sup>.

O cálculo da variação da entalpia integral de adsorção ( $\Delta H$ ), a partir da Equação 12, forneceu para esta, o valor de -18,63 kJ mol<sup>-1</sup>.

O cálculo da variação da entropia ( $\Delta S$ ) para o processo, feito a partir da relação de Gibbs-Helmholtz, foi de -66,48 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

### 3.3.f - ADSORÇÃO DE Zn(II) EM SOLUÇÃO ETANÓLICA

Para esta titulação utilizou-se 0,22183g de SiBz, e como titulante uma solução etanólica de cloreto de Zn (II) 0,0508 mol dm<sup>-3</sup>.

Os resultados desta titulação estão na Tabela 25.



Tabela 25 - Dados da titulação calorimétrica de SiBz com solução etanólica de Zn(II)

Ponto	$n_{ads}/\mu\text{mol}$	$n_f/\mu\text{mol}$	$C_s/\text{mmol dm}^{-3}$	$-q/\text{mJ}$	$\Sigma-q/\text{mJ}$	$-q_{dil}$	$\Sigma-q_{dil}$	$-q/\text{mJ}$	$-q_{ads}/\text{mJ}$	$-\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$
1	0,30	0,30	0,06	11,12	11,12	—	—	11,12	11,12	37,07
2	0,25	0,55	0,13	10,56	21,68	—	—	10,56	21,68	42,24
3	0,32	0,87	0,18	10,20	31,88	—	—	10,20	31,88	32,28
4	0,35	1,22	0,21	11,24	43,12	—	—	11,24	43,12	32,11
5	0,33	1,54	0,24	10,81	53,93	—	—	10,81	53,93	33,06
6	0,35	1,89	0,27	11,82	65,75	—	—	11,82	65,75	33,77
7	0,33	2,22	0,31	9,35	75,10	—	—	9,35	75,10	28,33
8	0,36	2,59	0,33	10,07	85,17	—	—	10,07	85,17	27,66
9	0,34	2,92	0,37	9,58	94,72	—	—	9,58	94,72	28,51
10	0,34	3,26	0,40	10,24	104,96	—	—	10,24	104,96	30,12
11	0,33	3,59	0,44	9,81	114,77	—	—	9,81	114,77	29,73
12	0,35	3,94	0,47	10,36	125,13	—	—	10,36	125,13	29,60
13	0,30	4,24	0,52	8,15	133,28	—	—	8,15	133,28	27,17

\* $q_{dil} = 0$ 

A partir dos valores da quantidade fixa juntamente com as respectivas concentrações de equilíbrio do sobrenadante, construiu-se a isoterma, mostrada no Gráfico 23. A isoterma obtida difere de todas as outras, até então analisadas, pois é inicialmente convexa em relação ao eixo de concentração, possuindo também um ponto de inflexão, a partir do qual a curva torna-se levemente côncava em relação ao eixo de concentração, recebendo a classificação S2<sup>(42)</sup>, tal isoterma não pode ser tratada com uma equação do tipo Langmuir, como a Equação 7.

É mostrado no Gráfico 24, o somatório das energias liberadas em cada ponto da titulação ( $q_{ads}$ ) versus a concentração em equilíbrio do sobrenadante. A curva assemelha-se à sua respectiva isoterma, mostrada no Gráfico 23 que, como no caso anterior, não pode ser linearizada pelo emprego de equações do tipo Langmuir, como a Equação 10.

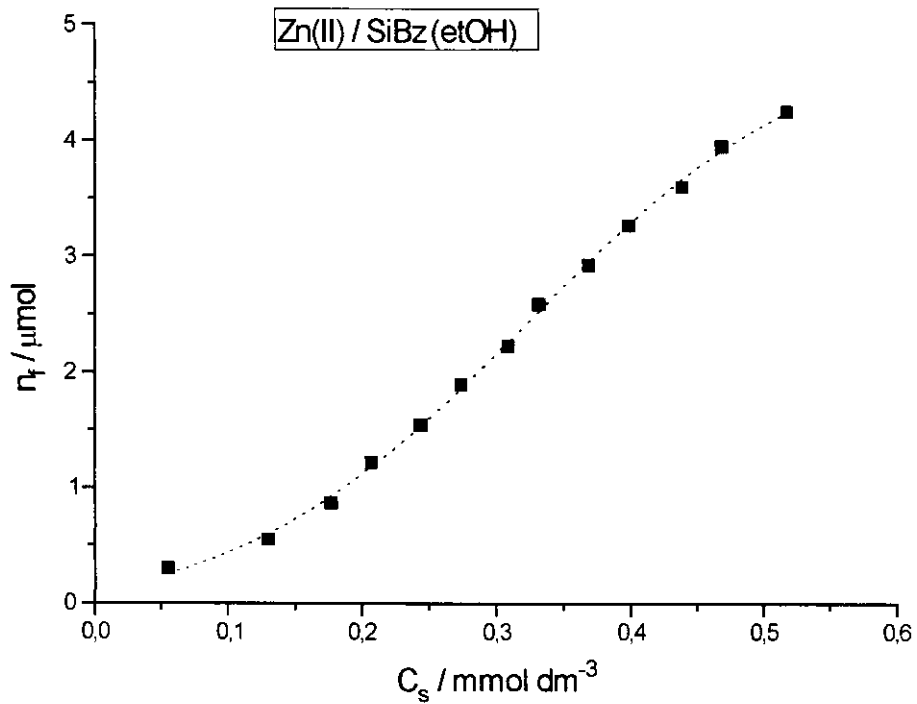


Gráfico 23 - Isoterma de adsorção de Zn(II) em meio etanólico sobre a superfície de SiBz

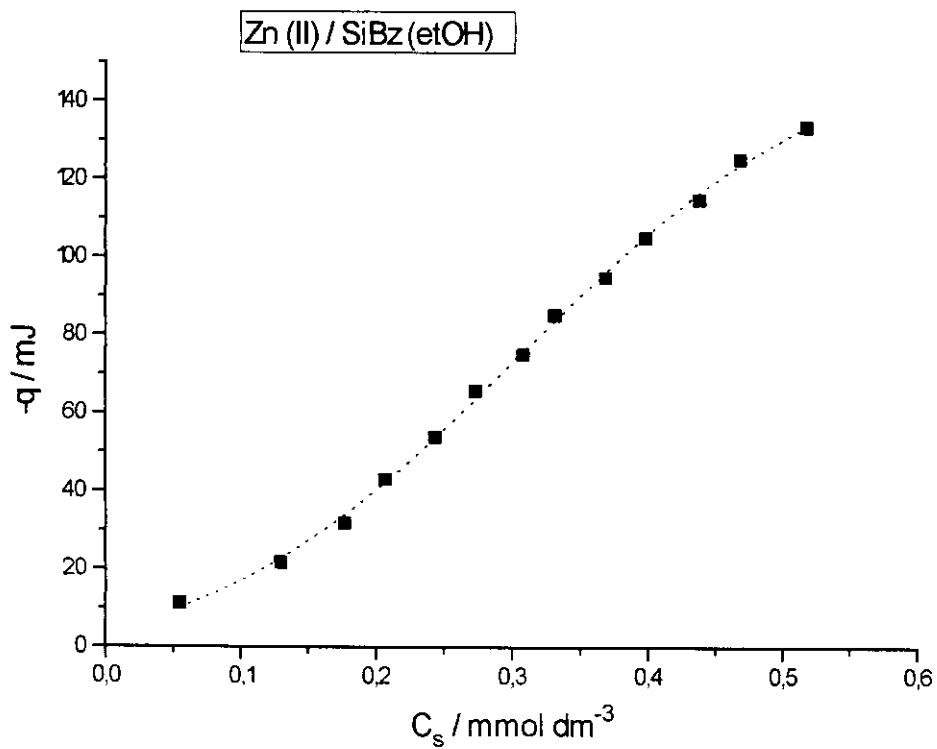


Gráfico 24 - Energia de adsorção de Zn(II) em função da concentração do sobrenadante

O cálculo da variação da entalpia integral de adsorção ( $\Delta H$ ), a partir da Equação 12, forneceu para esta, o valor de  $-31,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 3.4 - DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

Aqui serão analisados, em conjunto, os resultados de todas as titulações calorimétricas efetuadas, e para isto, tem-se na Tabela 26, um sumário destes resultados, onde  $\bar{n}^s$  e  $\bar{q}_0$  representam respectivamente a capacidade máxima de adsorção e a entalpia de formação da monocamada, por grama de SiBz.

Tabela 26 - Resultados obtidos nas titulações calorimétricas

cátion	solvente	$\bar{n}^s /$ mmol.g <sup>-1</sup>	b	$\bar{q}_0 / \text{J}$	K	$-\Delta H^{\#}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$-\Delta H^*$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$-\Delta G$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$-\Delta S^{\#}$ /J.K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$-\Delta S^*$ /J.K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Hg (II)	água	0,17	1,25	3,35	2,12	19,38	20,30	1,86	58,76	61,85
	etanol	—	—	—	—	—	16,37	—	—	—
Ag( I)	água	0,17	1,69	5,26	2,96	30,80	33,89	2,69	94,58	104,65
	etanol	0,35	1,68	4,69	3,72	13,11	18,11	3,25	33,07	49,84
Zn(II)	água	—	—	0,077	0,62	—	18,63	-1,19	—	66,48
	etanol	—	—	—	—	—	31,43	—	—	—

# calculado a partir da Equação 11

\* calculado a partir da Equação 12

Nos processos de adsorção em que foi possível obter a variação da energia livre ( $\Delta G$ ), observou-se para todos estes, exceto para a adsorção do Zn(II) em meio aquoso, um valor negativo, mostrando, como era de esperar, a espontaneidade dos processos. Sendo tais processos entropicamente desfavoráveis, é necessário, para que sejam espontâneos, que sejam entalpicamente dirigidos, ou seja, exotérmicos, como é o caso de todos os processos estudados.

Nas TCI efetuadas, ve-se pelos valores da variação da entalpia de adsorção em cada ponto (última coluna das tabelas de resultados das respectivas titulações), que estes são maiores no início da titulação, indicando que os sítios básicos mais ativos, são os primeiros

a serem preenchidos. A heterogeneidade energética da superfície fica evidente nos gráficos apresentados a seguir, onde a cobertura ( $\theta$ ) é igual a:

$$\theta = \frac{n_r}{n^s}$$

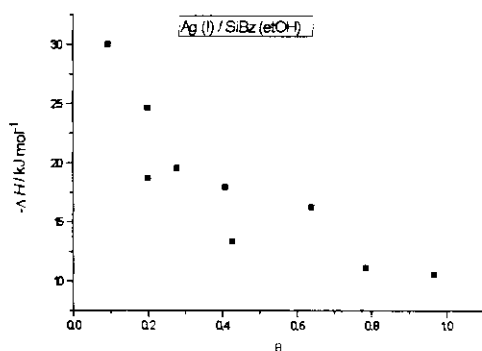


Gráfico 25 - Cobertura x Entalpia de adsorção

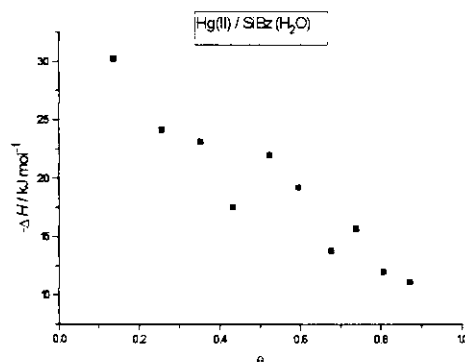


Gráfico 26 - Cobertura x Entalpia de adsorção

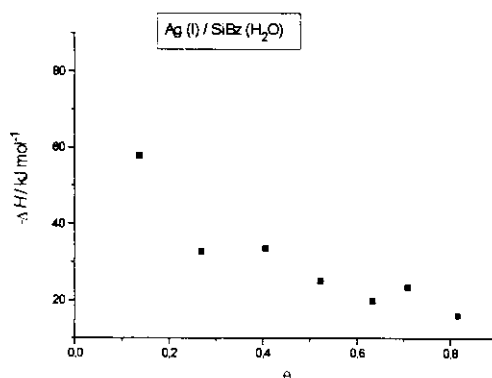


Gráfico 27 - Cobertura x Entalpia de adsorção

Uma explicação possível para que a variação da entalpia em cada ponto da titulação seja menos exotérmica com o aumento da cobertura, é que a maior proximidade entre os cátions adsorvidos aumentaria a repulsão coulômbica, diminuindo assim, a interação entre estes e o ligante.

Para a melhor compreensão dos processos de adsorção estudados, é necessário elucidar os vários tipos e a magnitude das possíveis interações entre o ligante, o solvente e o soluto. Quanto à interação entre os cátions metálicos e o ligante MBI utilizado na funcionalização da sílica, sabe-se que, devido a presença do átomo de enxofre, que é uma base mole (classe *b*), este apresenta, conforme a regra de Pearson<sup>(38)</sup>, uma grande afinidade por ácidos moles (classe *a*), como os cátions metálicos Ag(I) e Hg(II), e pouca afinidade por ácidos intermediários como o Zn(II); como a dureza de um ácido tende a aumentar com o aumento da carga e a diminuição do raio iônico, temos pelos valores tabelados dos raios iônicos do Zn(II), Ag(I) e Hg(II), que se encontram na Tabela 27, a seguinte ordem crescente de dureza:



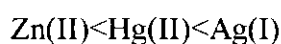
*Tabela 27 - Raio e carga iônica dos cátions metálicos estudados*

CATION	CARGA IÔNICA	RAIO IÔNICO <sup>73</sup> / nm
Zn(II)	+2	0,083
Hg(II)	+2	0,112
Ag(I)	+1	0,113

\*Os valores foram tabelados de acordo com o sistema empírico desenvolvido por Goldschmidt<sup>(74)</sup>, que no caso dos íons monoatômicos correspondem aos raios iônicos termoquímicos<sup>(75)</sup>, que são os valores normalmente utilizados em trabalhos de termoquímica, no entanto, cabe ressaltar que devido a inúmeras complicações envolvendo a carga atribuída aos íons em solução e assimetria das moléculas de alguns solventes (como a água e o etanol) não existe até o presente momento dados confiáveis sobre raios iônicos em solução.

A diferença entre o tamanho dos raios iônicos dos cátions estudados, pode vir a explicar o fato da isoterma de adsorção de Zn(II) em meio aquoso ser do tipo C, pois o fato deste cátion ter o menor raio iônico, facilitaria a sua penetração nos microporos do substrato, ocasionando uma isoterma do tipo C, característica deste tipo de adsorção.

Tendo em conta apenas a dureza dos cátions metálicos, pode-se dizer que a afinidade entre os cátions metálicos e o ligante (MBI) obedece a seguinte ordem:



Esta ordem de afinidades, concorda com os valores da constante de equilíbrio ( $K$ ) das titulações em meio aquoso (ver Tabela 26), ou seja:

$$K_{Zn(II)} < K_{Hg(II)} < K_{Ag(I)}$$

Porém ao se analisar os processos de adsorção, que ocorrem nas titulações calorimétricas, um outro fator importante a ser levado em conta, além da habilidade quelante do ligante frente aos cátions metálicos, é a interação soluto-solvente, que pode ser estudada, a partir dos valores da variação dos potenciais termodinâmicos  $\Delta X$  ( $X=H, G, S$ ) de hidratação (caso o solvente seja a água) ou de solvatação (caso o solvente seja o etanol). Na Tabela 28 encontra-se alguns destes dados recolhidos da literatura.

Tabela 28 - Dados termodinâmicos

	$\Delta H_{\text{hidr}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{hidr/solv}} / \text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta S_{\text{hidr}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
	Água <sup>(76,77)</sup>	Água	Etanol <sup>(78)</sup>	Água <sup>(79)</sup>
Ag(I)	-487,9	-610,9 <sup>(80)</sup>	-443,5	-92
Hg(II)	-1853,5	-3825,5	—	-180
Zn(II)	-2069,0	-2027,6	-1974,8	-268

Os dados da Tabela 28 em conjunto com os da Tabela 27, mostram que a entropia de hidratação dos cátions é afetada pelo tamanho e pela a carga dos mesmos. O aumento da carga ou a diminuição do raio, que equivalem ao aumento da dureza do cátion, levam a uma grande imobilização das moléculas de água em torno destes cátions, provocando uma perda de entropia, que é refletido no decréscimo da entropia com a hidratação. Comparando os valores da variação de energia livre ( $\Delta G_{\text{hidr}}$ ) e da entropia ( $\Delta S_{\text{hidr}}$ ) para os cátions, pode-se afirmar que a habilidade de solvatação pela água, cresce na seguinte ordem:

$$Ag(I) < Hg(II) < Zn(II)$$

Como no processo de adsorção o solvente e a fase ancorada competem pelo soluto, uma maior solvatação dificulta o processo de adsorção, pois o soluto necessita romper uma maior cadeia de moléculas de solvente até ser adsorvido. Levando em conta o que foi dito a respeito da afinidade dos cátions metálicos com o ligante e a seqüência de solvatação

proposta acima, as seqüências dos valores esperados para a constante de equilíbrio ( $K$ ) e a variação de energia livre ( $\Delta G$ ) concordam com as experimentais, em meio aquoso.

$$K_{Zn(II)} < K_{Hg(II)} < K_{Ag(I)}$$

$$\Delta G_{Ag(I)} < \Delta G_{Hg(II)} < \Delta G_{Zn(II)}$$

Como para os íons prata o  $\Delta G_{hid}$  é menor que o  $\Delta G_{solv}$ . (ver dados da Tabela 28) o processo de solvatação explicaria também o fato da capacidade de adsorção dos íons prata em etanol ( $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$ ) ser maior do que em água ( $0,17 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Infelizmente não há dados disponíveis para o preenchimento completo da Tabela 28 e também de valores de  $\Delta H_{solv}$  dos íons. Conforme mostra a equação 2A a variação das grandezas termodinâmicas nos processos, como aqui estudados, tornam-se complicadas pois é muito difícil separar ou identificar quantitativamente alguns fatos. Para não estender muito esta discussão, basta que se atenha ao seguinte fato: Quantas moléculas de solvente, que solvatam a superfície e o soluto (ion) são removidas no processo de adsorção?

## 4 - CONCLUSÃO

Pelo estudo desenvolvido, sobre a adsorção de cátions sobre a superfície de SiBz, pôde-se concluir que:

- O calorímetro isoperibólico construído, devido a precisão e exatidão dos dados obtidos, encontra-se em condições de efetuar adequadamente, estudos calorimétricos, que utilizem as técnicas de quebra de ampola ou de titulação calorimétrica.

- As isotermas de adsorção dos cátions Zn(II), Ag(I), Hg(II) sobre a superfície de SiBz em meio etanólico e aquoso podem ser classificadas como sendo do tipo L para as adsorções de Hg(II) e Ag(I) em meio aquoso e para a adsorção em meio etanólico dos íons Ag(I), do tipo C para as adsorções dos cátions Hg(II) em meio etanólico e para os cátions Zn(II) em meio aquoso, e finalmente do tipo S para a adsorção de Zn(II) em meio etanólico.

- Pela técnica da titulação calorimétrica incremental, foi possível obter diretamente, para os sistemas estudados, o cálculo da entalpia de adsorção.

- Os cátions cujas isotermas de adsorção foram classificadas como sendo do tipo L, são passíveis de serem estudados pelo modelo de adsorção em mono camadas (Langmuir), pelo uso de equações do tipo Lagmuir.

- As adsorções de Hg(II), Zn(II) e Ag(I) em meio aquoso e de Ag(I) em meio etanólico, são entalpimetricamente dirigidas.

- Um dos principais fatores que influencia os processos de adsorção em meio aquoso, é a extensão de hidratação do cátion.

- A superfície da sílica sintetizada(SiBz), é energeticamente heterogênea, sendo que os sítios básicos mais ativos são os primeiros a serem ocupados. Isto é válido considerando a ferramenta utilizada nesta avaliação: sonda (ion) e o parâmetro ( $\Delta H$ ).



**APÊNDICE - 1**

```
type
vetor=array[1..15] of real;
var
  q,qdil,nads,nsob,Cs:vetor;
  i,n:integer;
  soma,C,s,v,Va,Vr,Vv,f,pa,leitura:real;
  function a:real;
  begin
    a:=(Leitura*f*Vv)/(Pa*1000)
  end;
begin
  (*parte analitica*)
  write('Conc. do titulante (mol/l)=');
  readln(C);
  write('peso atomico do cation (g/mol)=');
  readln(Pa);
  write('Volume inicial (mL)=');
  readln(Vv);
  write('numeros de pontos da titulacao ');
  readln(n);
  writeln;
  for i:=1 to n do
    begin
      writeln('PONTO',i);
      writeln(' ');
      write('volume adicionado de titulante (mL)=');
      readln(Va);
      Vv:=Vv+Va;
      write('volume da aliquota retirada (mL)=');
      readln(Vr);
      write('Valor da leitura do ponto ',i,' na absorcao atomica (ppm)=');
      readln(leitura);
      write('fator de diluicao=');
      readln(f);
      nsob[i]:=a;
      if i=1
      then nads[i]:=(C*Va)-a
      else nads[i]:=(C*Va)+nsob[i-1]-a;
      writeln('A quantidade adsorvida no ponto ',i,' foi de: ');
```

---

```
writeln(nads[i], ' mmoles');
Vv:=Vv-Vr;
writeln;
end;
soma:=0;
s:=0;
for i:=1 to n do
begin
  write('q[');
  write (i);
  write(']=');
  readln(q[i]);
  write('qdil[');
  write(i);
  write(']=');
  readln(qdil[i]);
  write('nads[');
  write(i);
  write(']=');
  readln(nads[i]);
  writeln;
  soma:=SOMA+q[i]-qdil[i];
  s:=s+nads[i];
end;
v:=soma/s;
writeln('o valor=',v);
writeln;
writeln;
writeln;
  end.
```

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> Boehm, H. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 5, 533 (1966).
- <sup>2</sup> Schmidbaur, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 4, 201 (1965).
- <sup>3</sup> Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, N. Y. (1976).
- <sup>4</sup> Cadogan, D. F. e Sawyer, D. T., *Anal. Chem.*, 42, 190 (1970).
- <sup>5</sup> Elkington, P. A., Curthoys G., *J. Phys. Chem.*, 72, 3475 (1968).
- <sup>6</sup> Scott, R. P. W., *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 15, 49 (1981).
- <sup>7</sup> Sindorf, D. W. e Maciel, G. E., *J. Phys. Chem*, 87, 5516 (1983).
- <sup>8</sup> Bermudez, V. M., *J. Phys. Chem.*, 75, 3249 (1971).
- <sup>9</sup> Wood, D. L. e Rabinovich, E. M., *Appl. Spectr.*, 43, 263 (1989).
- <sup>10</sup> Zhdanov, S. P.; Kosheleva, L. S. e Titova, T. I., *Langmuir*, 3, 960 (1987).
- <sup>11</sup> Benvenutt, E., Gushiken, Y. e Davanzo, C., *Appl. Spectr*, 46, 1474 (1992).
- <sup>12</sup> Vleeskens, J. M., *Thesis, Univerity of Technology*, Delf, The Netherlands, (1959).
- <sup>13</sup> Boer, J. H. e Vleeskens, *Koninkl.ned.Akad.Wet.*, Proc. B61, 2, 85 (1957).
- <sup>14</sup> Oscik, J., "Adsorption", John Wiley & Sons, N. Y. (1982).
- <sup>15</sup> Armistead, C. G.; Hockey, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, 63, 2549 (1967).
- <sup>16</sup> Tertykl, V. A. e Belyakova L. A., *Mendeleiv Chem. J.*, 34, 159(1989).
- <sup>17</sup> Kubota, L. T., Gushiken, Y., Castro, S. e Moreira, J. C., *Colloids and Surfaces*, 57, 211 (1991).
- <sup>18</sup> Tertyky, V. A, Belyakova, L. A. e Polonskaya, I. N., *Soviet. Prog. Chem.*, 55, 25 (1989).
- <sup>19</sup> Jen, J. F., Jen, H., Cheng, F. C.; Yang, G. K., *Anal. Chim. Acta*, 292, 23 (1994).
- <sup>20</sup> Maksimova, I. M., Kukhto, A. A., Morosanova, E.; *Zh. Anal. Khim.*, 49, 695 (1994).
- <sup>21</sup> Kao, C. Y., Huang, K. T., Wan, B. Z.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2066 (1994).
- <sup>22</sup> Hardwick, S., Mcmanus. J. F., U. S. US. 5.320.817.
- <sup>23</sup> Haginaaka, J., Murashima, T., Seyama, L., *J. Chromatogr.*, 677, 229 (1994).
- <sup>24</sup> Deschler, U., Kleinschimit e Panster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 236 (1986).
- <sup>25</sup> Dubrovenskii, S. D., Malygin, A. A., *Zh. Obshch. Kim.*, 64, 177 (1994).
- <sup>26</sup> Bachinski, N., Paschoalin, V. M.; Paiva, C. L.; Silva, J. T.; Ponek, A. D.; *Bras. J. Med. Biol. Res.*; 27, 627 (1994).
- <sup>27</sup> Locke, D. C., Schmermund, J. T. e Banner, B., *Anal. Chem.*, 44, 90 (1972).
- <sup>28</sup> Kirkiland, J. J., *J. Chromatog.*, 9, 206, (1971).
- <sup>29</sup> Airoidi, C. e Alcantara, E.F.C., *Colloid Surfaces*, 39, 291 (1989).
- <sup>30</sup> Airoidi, C e Gonçalves, A.S., *Polyedron*, 8, 2901 (1989).
- <sup>31</sup> Moreira, J.C. e Gushiken, Y., *Mikrochim. Acta*, 111, 107 (1990).
- <sup>32</sup> Leiden, D.E., "Silanes Surfaces and Interfaces", Gordon and Breach Science Publishers, N.Y. (1986).
- <sup>33</sup> Weiss, H.; Lai, M., *Anal. Chim. Acta*, 28, 242 (1963).
- <sup>34</sup> Zhou, Y., Zhu, G; Wang, Er., *Fenxi Shiyanshi*, 13, 85 (1994).
- <sup>35</sup> Belyakova, L. A., Polonskaya, I. N., Tertykh, V. A., *Ukr. Khim. Zh.*, 54, 1035 (1988).

- <sup>36</sup> Szczepaniak, W., Szymanska, A. *Chem. Anal.*, 32, 273 (1987).
- <sup>37</sup> Terada, K., Matsumoto K., Kimura, H., *Anal. Chim. Acta*, 153, 237 (1983).
- <sup>38</sup> Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533 (1963).
- <sup>39</sup> Kullar, I. P., Agarwala, U., *Can. J. Chem.*, 53, 1165 (1975).
- <sup>40</sup> Everett, D. H., *Pure Appl. Chem.*, 58, 967 (1986).
- <sup>41</sup> Schay, S., Nagy, L. G., *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 302 (1972).
- <sup>42</sup> Goworek, J., Kusak, *Langmuir*, 9, 2624 (1993).
- <sup>43</sup> Bruneaur, S., Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1754 (1935).
- <sup>44</sup> Harkins, W. D., Jura, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1366 (1944).
- <sup>45</sup> Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1861 (1918).
- <sup>46</sup> Adamson, A. W., "Physical Chemistry of Surfaces", Interscience Publisher, N. Y. (1967).
- <sup>47</sup> Giles, C. H. e Smith, D., *J. Colloids and Interface Sci.*, 47, 755 (1974).
- <sup>48</sup> Everett, D.H., "Specialist Periodical Reports", The Chemical Society, London, vol. 3, (1978).
- <sup>49</sup> Raper, E. S., *Coord. Chem. Rev.*, 61, 115 (1985).
- <sup>50</sup> Patel, R. M., Alelen, T., *Powder Technol.*, 2, 111 (1968).
- <sup>51</sup> Patel, R. M., Alelen, T., *J. Appl. Technol.*, 20, 165 (1970).
- <sup>52</sup> Patel, R. M., Alelen, T., *J. Colloid Interface*, 35, 647 (1971).
- <sup>53</sup> Gavrichev, K. S., Solozhenko, V. L., Gorbunov, V. E., Golushine, L. N., *Thermochim. Acta*, 217, 77 (1993).
- <sup>54</sup> Tsuju, T., Kato, T., Naito, K; *J. Nucl. Mater.*, 201, 120 (1993).
- <sup>55</sup> Artman, J. I., Boerio, J, *J. Therm. Anal.*, 132, 141 (1992).
- <sup>56</sup> Grønvold, F., *Pure Appl. Chem.*, 63, 927 (1993).
- <sup>57</sup> Sunner, S, Wadso, I., *Sci. Tools*, 13, n<sup>o</sup> 1, 1(1969).
- <sup>58</sup> Michael, J, Butt, M. D., Cullis, P. M., *Thermochim. Acta*, 211, 49 (1992).
- <sup>59</sup> Velich, V., Sohnel, O., Costa-Bauza, A., Kroupa, M., *Cryst. Res. Technol.*, 27, 1133 (1992).
- <sup>60</sup> Eppingen, K, Broecker, H. C., *DECHEMA Monogr.*, 127, 333 (1992).
- <sup>61</sup> Miles, M. H; Bush, B. F., *Front Sci. Ser.*, 4, 113 (1993)
- <sup>62</sup> Templer, C., Groszek, A., Lindheimer, M., Paryka, S., *Calorim. Anal. Therm.*, 19, c25.1 (1988).
- <sup>63</sup> Flaschka, H. A., "EDTA Titracion, an Introduction to Theory and Praticce", 2<sup>o</sup> Ed. Pergamon Press, Oxford (1967).
- <sup>64</sup> Vogel, I, "Vogel's Textbook of Quantitative Analysis", 4<sup>o</sup> Ed. John Wiley & Sons, N.Y. (1978)
- <sup>65</sup> Gunn, S. R., *J. Chem. Thermodyn.*, 2, 535 (1970).
- <sup>66</sup> Lang, R. K., *J. Colloid Sci*, 20, 231 (1965).
- <sup>67</sup> Pinnes, A., Gibby, M. G., Waugh, J. S., *J. Chem. Phys.*, 59, 509 (1973).
- <sup>68</sup> Andrew, E. R., Eades, R. G., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 216, 398 (1953).
- <sup>69</sup> Scholten, A. B., Janssen, H., Haan, J. W.; Cramers, C. A., *J. High Resolut. Chromatogr.*, 17, 77 (1994).
- <sup>70</sup> Sindorf, D. W., Maciel, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1487 (1983).
- <sup>71</sup> Sindorf, D. W., Maciel, G. E., *J. Phys. Chem.*, 87, 5516 (1983)

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> Boehm, H. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5, 533 (1966).
- <sup>2</sup> Schmidbaur, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 4, 201 (1965).
- <sup>3</sup> Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, N. Y. (1976).
- <sup>4</sup> Cadogan, D. F. e Sawyer, D. T., *Anal. Chem.*, 42, 190 (1970).
- <sup>5</sup> Elkington, P. A., Curthoys G., *J. Phys. Chem.*, 72, 3475 (1968).
- <sup>6</sup> Scott, R. P. W., *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 15, 49 (1981).
- <sup>7</sup> Sindorf, D. W. e Maciel, G. E., *J. Phys. Chem*, 87, 5516 (1983).
- <sup>8</sup> Bermudez, V. M., *J. Phys. Chem.*, 75, 3249 (1971).
- <sup>9</sup> Wood, D. L. e Rabinovich, E. M., *Appl. Spectr.*, 43, 263 (1989).
- <sup>10</sup> Zhdanov, S. P.; Kosheleva, L. S. e Titova, T. I., *Langmuir*, 3, 960 (1987).
- <sup>11</sup> Benvenutt, E., Gushiken, Y. e Davanzo, C., *Appl. Spectr*, 46, 1474 (1992).
- <sup>12</sup> Vleeskens, J. M., *Thesis, Univerity of Technology*; Delf, The Netherlands, (1959).
- <sup>13</sup> Boer, J. H. e Vleeskens, *Koninkl.ned.Akad.Wet.*, Proc. B61, 2, 85 (1957).
- <sup>14</sup> Oscik, J., "Adsorption", John Wiley & Sons, N. Y. (1982).
- <sup>15</sup> Armistead, C. G.; Hockey, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, 63, 2549 (1967).
- <sup>16</sup> Tertykl, V. A. e Belyakova L. A., *Mendeleiv Chem. J.*, 34, 159(1989).
- <sup>17</sup> Kubota, L. T., Gushiken, Y., Castro, S. e Moreira, J. C., *Colloids and Surfaces*, 57, 211 (1991).
- <sup>18</sup> Tertyky, V. A, Belyakova, L. A. e Polonskaya, I. N., *Soviet. Prog. Chem.*, 55, 25 (1989).
- <sup>19</sup> Jen, J. F., Jen, H., Cheng, F. C.; Yang, G. K., *Anal. Chim. Acta*, 292, 23 (1994).
- <sup>20</sup> Maksimova, I. M., Kukhto, A. A., Morosanova, E.; *Zh. Anal. Khim.*, 49, 695 (1994).
- <sup>21</sup> Kão, C. Y., Huang, K. T., Wan, B. Z., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2066 (1994).
- <sup>22</sup> Hardwick, S., Mcmanus, J. F., U. S. US. 5.320.817.
- <sup>23</sup> Haginaaka, J., Murashima, T., Seyama, L., *J. Chromatogr.*, 677, 229 (1994).
- <sup>24</sup> Deschler, U., Kleinschimit e Panster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 236 (1986).
- <sup>25</sup> Dubrovenskii, S. D., Malygin, A. A., *Zh. Obshch. Kim.*, 64, 177 (1994).
- <sup>26</sup> Bachinski, N., Paschoalin, V. M.; Paiva, C. L.; Silva, J. T.; Ponek, A. D.; *Bras. J. Med. Biol. Res.*; 27, 627 (1994).
- <sup>27</sup> Locke, D. C., Schmermund, J. T. e Banner, B., *Anal. Chem.*, 44, 90 (1972).
- <sup>28</sup> Kirkiland, J. J., *J. Chromatog.*, 9, 206, (1971).
- <sup>29</sup> Airoidi, C. e Alcantara, E.F.C., *Colloid Surfaces*, 39, 291 (1989).
- <sup>30</sup> Airoidi, C e Gonçalves, A.S., *Polyedron*, 8, 2901 (1989).
- <sup>31</sup> Moreira, J.C. e Gushiken, Y., *Mikrochim. Acta*, 111, 107 (1990).
- <sup>32</sup> Leiden, D.E., "Silanes Surfaces and Interfaces", Gordon and Breach Science Publishers, N.Y. (1986).
- <sup>33</sup> Weiss, H.; Lai, M., *Anal. Chim. Acta*, 28, 242 (1963).
- <sup>34</sup> Zhou, Y., Zhu, G; Wang, Er., *Fenxi Shiyanshi*, 13, 85 (1994).
- <sup>35</sup> Belyakova, L. A., Polonskaya, I. N., Tertykh, V. A., *Ukr. Khim. Zh.*, 54, 1035 (1988).