



UNICAMP



1150070001



IQ
T/UNICAMP OL4it

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Termoquímica de Materiais



**NOVOS AGENTES SILILANTES APLICÁVEIS EM
IMOBILIZAÇÃO, PROCESSO SOL-GEL, FILOSSILICATO E
TERMOQUÍMICA DE INTERAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



Aluna: Andrea Sales de Oliveira
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas – SP

Fevereiro / 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

UNIDADE	11A
Nº CHAMADA	014n
TIPO	UNICAMP
V	EX
TOMBO	BC/ 70001
PROC.	16.123.06
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11.00
DATA	11-9-06

014n

Oliveira, Andrea Sales de.
Novos agentes sililantes aplicáveis em imobilização, processo sol-gel, filossilicato e termoquímica de interação / Andrea Sales de Oliveira. – Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Claudio Airoidi.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Silica. 2. Sililantes. 3. Filossilicato. 4. Sol-gel.
I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

BIB ID. 386812

Título em inglês: New silylating agents used in immobilization, sol-gel process, phyllosilicate and thermochemical of interaction

Palavras-chaves em inglês: Silica, Silylations, Phyllosilicate, Sol-gel

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na Área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Claudio Airoidi (orientador); Celso Ulysses Davanzo, Gilson Herbert Magalhães Dias

Data de defesa: 23/02/2006

Agradecimento Especial

Ao Soberano e Poderoso Deus, Criador de todas as coisas, ao Eterno Deus, Fiel e Bom pastor, pelo grande amor que por mim manifestou através de Jesus e por ter -me concedido a oportunidade de chegar até aqui.

Ao Deus que nos momentos de dificuldade sempre me diz:

“Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres, porque eu sou o teu Deus; eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça”

Isaías 41:10

“Porque eu, o Senhor teu Deus, te tomo pela tua mão direita; e te digo: Não temas, eu te ajudo.

Isaías 41:13

A Ele o meu louvor e gratidão.

Dedicatória

Ao meu esposo Demian, por seu amor, compreensão e incentivo. Pelas inúmeras palavras de conforto e consolo nos momentos de dificuldades. Por se dispor a me ouvir e opinar sobre este trabalho quando precisei. Por compartilharmos mais uma conquista juntos.

Aos meus pais Osvaldo e Maria da Conceição, pelo incentivo que sempre me deram aos estudos, o qual foi imprescindível para chegar até aqui.

Agradecimentos

☺ *Ao Prof. Dr. Cláudio Airolá, por sua orientação, dedicação e paciência durante a realização deste trabalho.*

☺ *Aos professores e funcionários do Instituto de Química que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito deste trabalho.*

☺ *Aos colegas de laboratório: Fernando, Almir, Giovanni, Margarete, Thaís, Kaline, Edson, Ilauro, Vanusa, Angélica, Camila, Hérica, Alzira, Fábio, Eduardo, André, Victor, pela amizade e sugestões.*

☺ *Ao colega de laboratório Júlio, por sua preciosa ajuda na aquisição dos espectros na região do infravermelho.*

☺ *À Neusa pelo apoio técnico, sugestões e amizade.*

☺ *Ao Instituto de Química por seus professores e à coordenação de pós-graduação nas pessoas de Rodrigo e Bel pela cordialidade e apoio .*

☺ *A FAPESP pela bolsa concedida*

RESUMO

Título: Novos agentes sililantes aplicáveis em imobilização, processo sol-gel, filossilicato e termoquímica de interação

Aluna: Andrea Sales de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras-chaves: sílica, sol-gel, filossilicato, adsorção

Novos agentes sililantes foram preparados através da reação do precursor 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano com a molécula de interesse 2-aminofenildissulfeto, que contém centros básicos distintos nitrogênio e enxofre.

Os novos agentes sintetizados foram covalentemente fixados na estrutura polimérica da sílica gel por imobilização, utilizando as rotas homogênea e heterogênea e através do processo sol-gel. Nessa metodologia o novo agente sililante hidrolisa juntamente com o tetraetoxidossilano em meio básico, possibilitando a incorporação de grupos pendentos derivados dos agentes de partida.

A sílica mesoporosa foi obtida através do processo sol-gel no qual ocorre a co-condensação entre grupos silanóis, que são formados na hidrólise, e a conseqüente polimerização para chegar ao produto final, sendo que a presença do direcionador dodecilamina funciona na formação de micela. Neste processo a micela é envolta pelo reagente tetraetoxissilano, que também permite a agregação do novo agente sililante, antes que ocorra o direcionamento da co-condensação da estrutura inorgânica.

O emprego de um sal de magnésio, em meio básico, juntamente com o agente resulta numa estrutura lamelar do filossilicato, contendo a parte orgânica no espaço interlamelar.

As propriedades de adsorção com as novas superfícies foram utilizadas na remoção de metais divalentes como cobre, chumbo e cádmio, os quais têm afinidade com os centros básicos de Lewis da molécula ancorada. A ordem de adsorção observada em todos os casos foi $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Os efeitos energéticos entre os centros básicos dispostos em cadeias pendentes, com os cátions na interface sólido/líquido foram determinados através de titulações calorimétricas.

ABSTRACT

Title: New silylating agents used in immobilization, sol-gel process, phyllosilicate and thermochemical of interactions

Author: Andrea Sales de Oliveira

Supervisor: Claudio Airoidi

Keywords: silica, sol-gel, phyllosilicate, adsorption

New silylating agents were synthesized by reacting the precursor 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane with the molecule of interest 2-aminophenyldisulfide, that contains distinct nitrogen and sulfur basic centres.

The new silylating agents were covalently anchored onto polymeric backbone silica gel by using homogeneous and heterogeneous routes and also through sol-gel process. By applying this methodology, the silylating agent hydrolyses together tetraethoxysilane (TEOS) in basic condition, enabling the incorporation of pendent groups derived from the original agents.

Mesoporous silica was obtained through sol-gel process, in which occurs the co-condensation between silanol groups formed from hydrolysis and followed by polymerization to yield the final product. The presence of dodecylamine in water causes the micelle formation, which is covered by TEOS to permit the aggregation of the silylating agent, before co-condensing the organized inorganic structure.

The use of a magnesium salt in basic condition together with a silylating agent results in a lamellar phyllosilicate, in which inorganic structure the organic moieties are bonding inside the interlamellar space.

The adsorption properties of the new surfaces were explored to cations removal such as copper, lead and cadmium that have affinity for basic Lewis centres, to give the adsorption order $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

The energetic effects between basic centres present in pendent chains and cations at the solid/liquid interface were determined through calorimetric titrations.

CURRÍCULO

1. Dados pessoais

Nome: Andrea Sales de Oliveira
Data de nascimento: 21/03/79
Estado civil: Casada
Nacionalidade: Brasileira
Endereço residencial: Av. Ipê Roxo, 770 – Cond. Manacás casa 08
Villa Flora – Sumaré/SP CEP13175-658
Tel: 19-39031529 ou Cel: 19-97935275
Endereço profissional: Universidade Estadual de Campinas
Cidade Universitária “Zeferino Vaz”
Barão Geraldo - Campinas/SP CP6154
Tel: 19-37883109
E-mail: andreasales@iqm.unicamp.br

2. Formação Acadêmica

1999-2003 Bacharelado em Química Tecnológica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

3. Produção científica

3.1. Iniciação científica

- 3.1.1. Reação de crisotila lixiviada com organossilanos
Período: Agosto/1999 à Dezembro/1999
- 3.1.2. Interação de sulfatos de cobre e de cobalto com crisotila lixiviada
contendo grupos imobilizados aminados
Período: Janeiro/2000 à Julho/2000
- 3.1.3. Preparação de um filossilicato de magnésio lamelar, modificado
com grupos orgânicos derivados da uréia e aplicação na pré-
concentração de moléculas orgânicas poluentes
Período: Agosto/2000 à Julho/2001
- 3.1.4. Síntese e caracterização de um silicato híbrido lamelar de alumínio
obtido através do processo sol-gel
Financiador: PIBIC/CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico
Período: Agosto/2001 à Julho/2002

3.2. Comunicações apresentadas em congresso

- 3.2.1 Sílica-gel organofuncionalizada com novos agentes sililantes contendo 2-aminofenildissulfeto e 2-aminotiofenol, A. S. Oliveira, C. Airoidi, 28^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. **Livro de Resumos da 28^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, p.QM051, 2005.
- 3.2.2 Síntese e caracterização de um silicato híbrido lamelar de alumínio através do processo sol-gel, A. S. Oliveira, C. R. Silva, C. Airoidi, X Congresso Interno de Iniciação Científica, Campinas. **CD-ROM do Caderno de resumos do X Congresso Interno de Iniciação Científica**, p.89, 2002.
- 3.2.3 Síntese e caracterização de um silicato híbrido lamelar de alumínio através do processo sol-gel, A. S. Oliveira, C. R. Silva, C. Airoidi, 25^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. **Livro de Resumos da 25^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, p.QM032, 2002.
- 3.2.4 Preparação de um silicato de magnésio lamelar, modificado com grupos orgânicos derivados da uréia e aplicação na pré-concentração de moléculas orgânicas poluentes, A. S. Oliveira, C. R. Silva, C. Airoidi, IX Congresso Interno de Iniciação Científica, Campinas. **CD-ROM do Caderno de resumos do IX Congresso Interno de Iniciação Científica**, p.81, 2001.
- 3.2.5 Síntese de um novo filossilicato de magnésio lamelar, modificado com grupos orgânicos derivados da uréia, através da rota sol-gel, A. S. Oliveira, C. R. Silva, C. Airoidi, 24^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. **Livro de Resumos da 24^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, p.QM049, 2001.
- 3.2.6 Interação de sulfatos de cobre e cobalto com crisotila lixiviada contendo grupos imobilizados aminados, A. S. Oliveira, M. G. Fonseca, C. Airoidi, VIII Congresso Interno de Iniciação Científica, Campinas. **CD-ROM do Caderno de resumos do VIII Congresso Interno de Iniciação Científica**, p.62-63, 2000.
- 3.2.7 Reação de crisotila lixiviada com organossilanos, A. S. Oliveira, M. G. Fonseca, C. Airoidi, VIII Congresso Interno de Iniciação Científica, Campinas. **CD-ROM do Caderno de resumos do VIII Congresso Interno de Iniciação Científica**, p.62, 2000.

- 3.2.8** Interação de sulfatos de cobre e cobalto com crisotila lixiviada contendo grupos imobilizados aminados, A. S. Oliveira, M. G. Fonseca, C. Aioldi, 23^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. **Livro de Resumos da 23^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, p.Q1131, 2000.
- 3.2.9** Reação de crisotila lixiviada com organossilanos, A. S. Oliveira, M. G. Fonseca, C. Aioldi, 23^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. **Livro de Resumos da 23^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, p.QM090, 2000.
- 3.2.10** A ação quelante de sílica modificada com grupos aminados sobre íons cobre e cobalto - dados termoquímicos, A. S. Oliveira, K. Cecon, M. G. Fonseca, C. Aioldi, 2^o. Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria 1^o. Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas, **apresentação oral e em forma de pôster**, 2000.

3.3. Publicação

3.3.1. Artigo publicado:

M. G. Fonseca, A. S. Oliveira and C. Aioldi, Silylating Agents Grafted onto Silica Derived from Leached Chrysotile, *J. Colloid Interface Sci.*, 240 (2001) 533.

4. Outros

4.1. Estágios:

Abril/2002 à Novembro/2002, Pesquisa e Desenvolvimento, Libby Ind. Com. e Exp. Ltda.

Fevereiro/2000 à Julho/2000, Laboratório de Controle de Qualidade, TST Isolantes Térmicos

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE TABELAS	XIX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Sílica.....	1
1.2. Métodos de obtenção da sílica.....	2
1.2.1. Hidrólise e polimerização de silicatos inorgânicos.....	2
1.2.2. Hidrólise e polimerização de alcoxissilanos.....	2
1.2.3. Hidrólise térmica de SiCl_4	3
1.3. Superfície e estrutura da sílica.....	3
1.4. Modificação da superfície da sílica.....	6
1.4.1. Método de imobilização em superfície.....	7
1.4.2. Método sol-gel.....	9
1.5. Sílica mesoporosa.....	9
1.6. Filossilicato.....	11
1.7. Adsorção.....	14
1.7.1. Isoterma de Langmuir.....	15
1.7.2. Isoterma de Freundlich.....	17
1.8. Calorimetria de adsorção de cátions em híbridos inorgânicos-orgânicos.....	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivo principal.....	20
2.2. Objetivos específicos.....	20
3. PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1. Reagentes e solventes.....	21
3.2. Preparações.....	21
3.3. Síntese do 2-aminofenildissulfeto.....	21
3.4. Limpeza e ativação da sílica.....	22
3.5. Modificações químicas da superfície de sílica-gel.....	23
3.5.1. Imobilização através do processo sol-gel.....	24
3.6. Síntese de sílica mesoporosa.....	25

3.7. Síntese do filossilicato.....	26
3.8. Caracterização.....	26
3.8.1. Análise elementar.....	26
3.8.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	26
3.8.3. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si aplicada a sólidos...27	
3.8.4. Termogravimetria.....	27
3.8.5. Área Superficial.....	27
3.8.6. Difractometria de raios-X.....	27
3.9. Adsorção.....	28
3.10. Titulações Calorimétricas.....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1. Caracterização através de análise elementar.....	31
4.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	33
4.3. Ressonância magnética nuclear de silício.....	38
4.4. Ressonância magnética nuclear de carbono.....	43
4.5. Termogravimetria.....	46
4.6. Caracterizações físicas.....	48
4.7. Difractometria de raios-X.....	49
4.8. Adsorção.....	50
4.9. Titulações calorimétricas.....	65
5. CONCLUSÃO.....	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes formas de grupos silanóis na superfície da sílica gel: isolado (a), vicinal (b) e geminal (c).....	4
Figura 2 – Diferentes formas de ligação entre moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica-gel.....	4
Figura 3 – Desidratação e reidratação da superfície da sílica.....	5
Figura 4 – Reação da superfície da sílica-gel com um agente sililante.....	7
Figura 5 – Rotas para o ancoramento de um agente sililante na superfície da sílica-gel.....	8
Figura 6 – Funcionalização durante o processo sol-gel.....	10
Figura 7 – Esquema da estrutura dos filossilicatos.....	12
Figura 8 – Síntese do 2-aminofenildissulfeto a partir de 2-aminotiofenol.....	22
Figura 9 – Obtenção da sílica modificada pelas rotas heterogênea (A) e homogênea (B).....	23
Figura 10 – Espectros na região do infravermelho do composto 2-aminofenildissulfeto obtido no laboratório (AFD-S) (a) e adquirido comercialmente (AFD-C) (b).....	34
Figura 11 – Espectros na região do infravermelho da sílica-gel (a) e quimicamente modificada com o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano Sil-GPTS (b).....	35
Figura 12 - Espectros na região do infravermelho das sílicas modificadas com o agente sililante GPTS e a molécula orgânica AFD, pela rota heterogênea SiG-AFD-E5 (a) e homogênea SiG-AFD-O1 (b).....	36
Figura 13 – Espectros na região do infravermelho para os compostos obtidos através do processo sol-gel: Sil-M-AFD (a), Sil-S-AFD (b) e Fil-AFD (c).....	37
Figura 14 – Estruturas das espécies Q^4 (a), Q^3 (b) e Q^2 (c).....	38
Figura 15 - Espectro de RMN de ^{29}Si para a sílica gel original.....	39
Figura 16 - Espectros de RMN de ^{29}Si para os compostos obtidos via rota heterogênea SiG-AFD-E5 (a) e homogênea SiG-AFD-O1 (b).....	39
Figura 17 – Estruturas propostas para as espécies T^1 (a), T^2 (b) e T^3 (c).....	40
Figura 18 - Espectros de RMN de ^{29}Si para os compostos obtidos via processo sol-gel: sílica mesoporosa Sil-M-AFD (a), sílica sol-gel Sil-S-AFD (b) e filossilicato de magnésio Fil-AFD (c).....	41

Figura 19 – Possíveis espécies T^1 , T^2 e T^3 presentes na estrutura do filossilicato de magnésio sintetizado (Fil-AFD).....	42
Figura 20 – Espectro de RMN de ^{13}C da sílica modificada com o agente sililante epóxi 2-glicidoxipropiltrimetoxissilano.....	43
Figura 21 - Espectros de RMN de ^{13}C para os compostos preparados através da rota heterogênea SiG-AFD-E5 (a) e homogênea SiG-AFD-O1 (b).....	44
Figura 22 - Espectros de RMN de ^{13}C para a sílica mesoporosa Sil-M-AFD (a), sílica obtida pelo método sol-gel Sil-S-AFD (b) e filossilicato de magnésio Fil-AFD (c).....	45
Figura 23 - Curvas termogravimétricas para os compostos obtidos pelo método homogêneo SiG-AFD-O1 (a) , heterogêneo SiG-AFD-E5 (b), sílica mesoporosa Sil-M-AFD (c), filossilicato de magnésio Fil-AFD (d) e sílica sol-gel Sil-S-AFD (e)	46
Figura 24 – Difratoograma de raios-X para o filossilicato de magnésio (Fil-AFD).....	49
Figura 25 – Estrutura do filossilicato de magnésio trioctaédrico do tipo 2:1, sendo constituído por uma camada de magnésio octaédrico recheada por duas outras de sílica tetraédricas, com distância interlamelar d.....	50
Figura 26 – Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com a matriz obtida pela rota homogênea SiG-AFD-O1.....	51
Figura 27 – Ajuste das isotermas da interação ao modelo de Langmuir dos cátions metálicos Cu^{2+} (●) e Pb^{2+} (■) com a matriz obtida pela rota homogênea (SiG-AFD-O1).....	52
Figura 28 – Ajuste da isoterma da interação ao modelo de Langmuir do cátion metálico Cd^{2+} (▲) com a matriz obtida pela rota homogênea (SiG-AFD-O1).....	53
Figura 29 – Ajuste das isotermas da interação ao modelo de Freundlich dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com a matriz obtida pela rota homogênea (SiG-AFD-O1).....	53
Figura 30 – Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com a sílica mesoporosa Sil-M-AFD.....	55
Figura 31 – Ajuste das isotermas da interação ao modelo de Langmuir dos cátions metálicos Cu^{2+} (●) e Pb^{2+} (■) com a sílica mesoporosa (Sil-M-AFD).....	56

Figura 32 – Ajuste da isoterma da interação ao modelo de Langmuir do cátion metálico Cd^{2+} (▲) com sílica mesoporosa (Sil-M-AFD).....	56
Figura 33 – Ajuste das isotermas da interação ao modelo de Freundlich dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com a sílica mesoporosa (Sil-M-AFD).....	57
Figura 34 – Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com o filossilicato de magnésio Fil-AFD.....	58
Figura 35 – Ajuste das isotermas da interação ao modelo de Langmuir dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com o filossilicato de magnésio (Fil-AFD).....	59
Figura 36 – Ajuste das isotermas da interação ao modelo de Freundlich dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com o filossilicato de magnésio (Fil-AFD).....	60
Figura 37 – Possíveis interação do metal com os centros básicos de Lewis da matriz..	62
Figura 38 – Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobre $0,051 \text{ mol dm}^{-3}$ com $35,0 \text{ mg}$ de filossilicato de magnésio (Fil-AFD), suspensas em $2,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada, em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$ (■), diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ (●) e resultante Σ_rQ (▲).....	66
Figura 39 – Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de chumbo $0,0568 \text{ mol dm}^{-3}$ com $20,0 \text{ mg}$ de filossilicato de magnésio (Fil-AFD), suspensas em $2,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada, em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$ (■), diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ (●) e resultante Σ_rQ (▲).....	67
Figura 40 – Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cádmio $0,0552 \text{ mol dm}^{-3}$ com $20,0 \text{ mg}$ de filossilicato de magnésio (Fil-AFD), suspensas em $2,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada, em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$ (■), diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ (●) e resultante Σ_rQ (▲).....	68
Figura 41 – Ajuste dos dados experimentais a equação modificada de Langmuir para o filossilicato de magnésio Fil-AFD interagindo com cobre.....	69

Figura 42 – Ajuste dos dados experimentais a equação modificada de Langmuir para o filossilicato de magnésio Fil-AFD interagindo com chumbo.....69

Figura 43 – Ajuste dos dados experimentais a equação modificada de Langmuir para o filossilicato de magnésio Fil-AFD interagindo com cádmio.....70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos tetraedros SiO_4	12
Tabela 2 – Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), razão carbono/nitrogênio (C/N) e razão hidrogênio/carbono (H/C) obtidos através de análise elementar do composto 2-aminofenildissulfeto sintetizado (AFD-S), adquirido comercialmente (AFD-C) e valores esperados (VE).....	31
Tabela 3 – Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) obtidos através de análise elementar para os compostos sintetizados: pelo método heterogêneo (SiG-AFD-E5), homogêneo (SiG-AFD-O1), sílica sol-gel (Sil-S-AFD), sílica mesoporosa (Sil-M-AFD) e filossilicato de magnésio (Fil-AFD); densidade (d) de grupos imobilizados por grama de suporte e área superficial (S).....	32
Tabela 4 – Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (Δt).....	47
Tabela 5 - Resultados das isotermas obtidas para a adsorção de M^{2+} (Cu, Pb e Cd) no composto SiG-AFD-O1, ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich, sendo n_f o número de moles fixados; n_s a máxima adsorção; b, n e K_F constantes relacionadas com a energia livre de adsorção, intensidade de adsorção e capacidade de adsorção, respectivamente e R^2 o coeficiente de correlação.....	54
Tabela 6 - Resultados das isotermas obtidas para a adsorção de M^{2+} (Cu, Pb e Cd) no composto Sil-M-AFD, ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich, sendo n_f o número de moles fixados, n_s a máxima adsorção; b, n e K_F constantes relacionadas com a energia livre de adsorção, intensidade de adsorção e capacidade de adsorção, respectivamente e R^2 o coeficiente de correlação.....	58

Tabela 7 - Resultados das isotermas obtidas para a adsorção de M^{2+} (Cu, Pb e Cd) no composto Fil-AFD, ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich, sendo n_f o número de moles fixados, n_s a máxima adsorção; b, n e K_F constantes relacionadas com a energia livre de adsorção, intensidade de adsorção e capacidade de adsorção, respectivamente e R^2 o coeficiente de correlação.....	61
Tabela 8 – Comparação entre os valores de capacidade máxima de adsorção (n_s) mencionados na literatura para diferentes adsorventes, com aqueles obtidos para o filossilicato de magnésio (Fil-AFD).....	64

1. INTRODUÇÃO

1.1. Sílica

Dentre os elementos químicos que constituem a crosta terrestre, o silício é um dos mais abundantes. Uma comprovação deste fato está relacionada com a existência de silicatos que correspondem a 60 % de todo o silício presente na Terra [1].

O nome sílica compreende uma grande classe de compostos com a fórmula geral SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ela ocorre naturalmente em minerais como o quartzo e distribuída em grande parte de rochas como em pedreiras, e em plantas como o bambu, arroz e cevada. Porém, a maior parte da sílica usada em aplicações químicas do cotidiano é de origem sintética. Na forma natural ela ocorre principalmente como uma fase cristalina. Várias fases podem ser formadas, dependendo da temperatura, pressão e grau de hidratação. Na pressão atmosférica a sílica cristalina anidra pode ser classificada em três distintas fases, de acordo com a temperatura:



A cristobalita é transformada na sílica amorfa vidro à temperatura de 1973 K. A forma cristalina envolve um alto grau de ordenamento da estrutura densa. A superfície ativa, que pode participar em alguma interação química ou física, está limitada à superfície externa da partícula cristalina, portanto, a área superficial específica é similar à superfície geométrica.

As sílicas amorfas ocorrem em várias formas. De acordo com a aplicação podem ser utilizadas na fabricação de fibras, folhas, sóis, géis e pó. Uma visão clara sobre as propriedades de todas as formas amorfas pode ser obtida a partir do processo usado para prepará-las [2].

1.2. Métodos de obtenção da sílica

1.2.1. Hidrólise e polimerização de silicatos inorgânicos

Esse método emprega geralmente soluções de silicato de sódio em meio ácido, sendo que no final do processo se obtém partículas de tamanhos irregulares. Devido à fonte de obtenção destes silicatos, que provém da dissolução de areia com hidróxido de sódio logo, a sílica obtida através dessa rota pode apresentar contaminantes como ferro e alumínio [3].

1.2.2. Hidrólise e polimerização de alcoxissilanos

Na utilização de alcoxissilanos, como reagente precursor, se obtém materiais com um alto grau de pureza, uma vez que estes tipos de reagentes são produzidos em larga escala pela reação de esterificação de tetracloreto de silício e o respectivo álcool. A purificação dos produtos da reação é então feita através de uma simples destilação. Nesta síntese se emprega a rota sol-gel, que consiste inicialmente na hidrólise do alcoxissilano, que deve ser catalisada pela adição de ácido ou base [4].

Paralelamente à reação de hidrólise ocorre a polimerização, formando o gel propriamente dito. Como se deseja obter particular irregulares, este gel é envelhecido formando um sólido, que é então triturado e calcinado a fim de eliminar as moléculas orgânicas, que eventualmente ficam adsorvidas sobre o sólido [5].

Para a obtenção de partículas esféricas é necessário empregar o método da emulsão antes do envelhecimento do gel, que consiste basicamente na adição de um surfactante no meio reacional, para estabilizar os colóides formados. A velocidade de agitação desta mistura controla o tamanho das partículas e após a agregação destes colóides, se sintetiza um sólido, que também é aquecido para eliminar a parte orgânica do surfactante empregado, obtendo-se partículas extremamente uniformes e esféricas [6].

1.2.3. Hidrólise térmica de SiCl_4

As sílicas pirogênicas são obtidas pela hidrólise de SiCl_4 em altas temperaturas. Aerosil e Cab-o-sil são as mais comumente encontradas no mercado. Elas são partículas extremamente pequenas, não porosas, apresentam formato esférico e possuem baixa densidade. Por esse motivo, estas sílicas são usadas em cromatografia, sendo que sua maior aplicação é como agente tixotrópico em formulações de tintas e cremes, e do ponto de vista acadêmico, é bastante estudada por várias técnicas espectroscópicas [6].

1.3. Superfície e estrutura da sílica

A sílica gel pode ser considerada como um polímero inorgânico formado por unidades tetraédricas SiO_4 . Os átomos de silício internos tendem a manter sua coordenação tetraédrica com o oxigênio para formar a ligação siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Os silícios mais externos completam o seu número de coordenação através da ligação com grupos hidroxilas, os quais são denominados de grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). Na superfície também podem existir grupos siloxanos expostos. Os grupos silanóis são considerados fortes sítios de adsorção, enquanto os grupos siloxanos são considerados com características mais hidrofóbicas [6].

A ligação $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ é relativamente estável, sendo que a causa desse comportamento pode ser interpretada devido à retrodoação do par de elétrons livre do oxigênio para o orbital d vazio do átomo de silício. Esta deslocalização eletrônica faz com que a basicidade de Lewis do átomo de oxigênio diminua consideravelmente, o que dificulta a interação com espécies doadoras, como por exemplo, espécies contendo hidrogênio, que potencialmente tem alta tendência em formar ligações de hidrogênio [5].

Os grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel podem ser divididos em isolados (ou livres), em que o átomo de silício da superfície possui três ligações com o interior da estrutura e a quarta ligação com um grupo hidroxila, como ilustra a Figura 1.

Os silanóis vicinais (ou em ponte), caracterizam os dois grupos silanóis ligados em diferentes átomos de silício, que devido a proximidade suficiente formam a ligação de hidrogênio. Um terceiro tipo de silanóis, denominados silanóis geminais, consistem em dois grupos hidroxilas ligados a um mesmo átomo de silício. Estes grupos estão muito próximos permitindo a formação da ligação de hidrogênio entre eles [2].

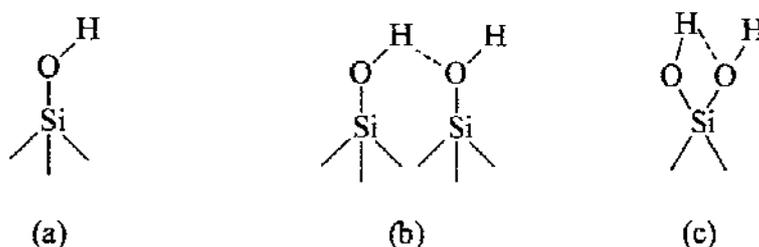


Figura 1 – Diferentes formas de grupos silanóis na superfície da sílica gel: isolado (a), vicinal (b) e geminal (c).

Na superfície da sílica gel podem existir, além dos discutidos grupos silanóis, moléculas de água fisicamente adsorvidas ou ligadas por ligações de hidrogênio, como mostra a Figura 2.

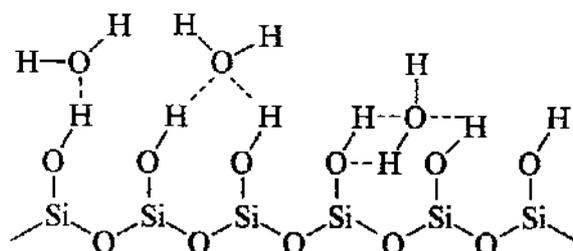


Figura 2 – Diferentes formas de ligação entre moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica-gel.

Esta cobertura dos grupos silanóis pelas moléculas de água influencia na reatividade da superfície. A remoção das moléculas de água por tratamento térmico é um fator importante para tornar livre os grupos silanóis e, conseqüentemente, melhorar a reatividade da superfície da sílica.

O aquecimento da sílica a 423 K durante 8 h, retira as camadas de moléculas de água, obtendo-se uma superfície anidra, conforme mostra a Figura 3. O aumento contínuo da temperatura até 670 K resulta na reação de desidroxilação dos silanóis, e conseqüentemente na superfície só são encontrados os silanóis livres. Se a temperatura não exceder 670 K, o grupo siloxano formado reidroxila novamente, quando exposto a vapores de água.

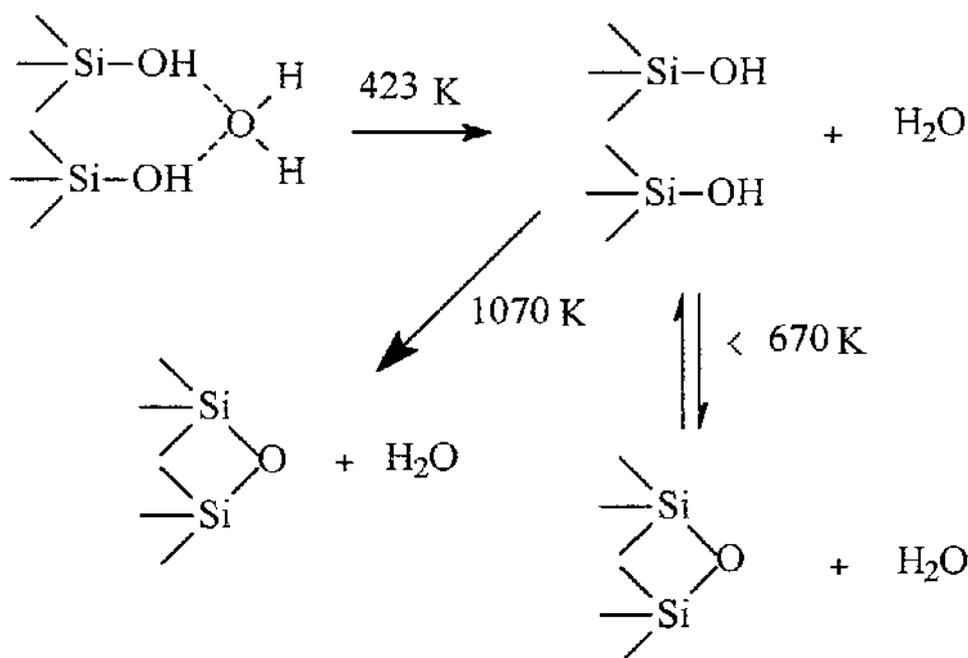


Figura 3 – Desidratação e reidratação da superfície da sílica.

O aquecimento a 1070 K promove uma desidroxilação total e irreversível na superfície do óxido, e o caráter amorfo do material vai lentamente sendo perdido. A superfície que inicialmente era hidrófila passa a ter características mais hidrofóbicas [7].

Como normalmente outras moléculas podem estar adsorvidas à superfície, faz-se necessário um tratamento ácido para remover possíveis impurezas, e eliminar

metais que possam estar adsorvidos na cadeia do polímero, os quais podem interferir no processo, bem como na modificação da superfície. Assim, é importante efetuar sucessivas lavagens com ácido clorídrico diluído, para eliminar as impurezas, permitindo desta forma a obtenção de uma superfície mais homogênea [8].

1.4. Modificação da superfície da sílica

Nos últimos anos tem se pronunciado a tendência em se utilizar matrizes sintéticas, mecanicamente estáveis, ou matrizes de sólido natural, em muitas aplicações como, por exemplo, fase estacionária em cromatografia, extração de cátions de solventes aquosos ou não aquosos, reações catalíticas, troca iônica, cerâmicas e em bioengenharia [9].

A modificação química da superfície da sílica é normalmente feita com agentes sililantes e tem como objetivo principal unir em um só material as propriedades químicas da cadeia orgânica, imobilizada covalentemente à matriz inorgânica, com a rigidez mecânica e a estabilidade térmica do óxido inorgânico [10].

A diversidade de reações destes agentes com superfícies que dispõem de grupos ativos leva às modificações químicas das mesmas, alterando as propriedades, como em materiais híbridos inorgânico-orgânico, em diversos suportes, como em sílica [11,12], filossilicato [13], alumina [14], silicato lamelar [15], montmorilonita [16] etc, unindo num só material propriedades distintas entre si [17-19].

Os agentes sililantes mais comuns podem ser representados pela fórmula geral $(Y)_3\text{-Si-R-X}$, em que X representa o grupo funcional reativo da molécula orgânica, R o espaçamento de uma cadeia, normalmente o grupo $(\text{CH}_2)_3$ entre o átomo de silício e o grupo terminal X. O grupo Y pode ser cloro (Cl) ou alcóxido (OR'), sendo o segundo centro reativo deste reagente, que é facilmente hidrolizado, mesmo na presença de traços de umidade [17-21].

A ligação $\equiv\text{Si-C}$ é bastante estável devido às propriedades específicas do átomo de silício, que possui baixa acidez de Lewis, formando a ligação apolar e é responsável pelo sucesso destes reagentes, dando origem à ligação química efetiva entre a matriz

inorgânica e a cadeia orgânica pendente. Os grupos hidrolizáveis triclorossilil ou trialcossilil apresentam alta reatividade química frente a grupos silanóis, permitindo uma ligação química entre as moléculas orgânicas do agente sililante e a superfície hidroxilada [11,12,19-21], durante a organofuncionalização [21]. Este tipo de reação pode ser genericamente representada como na Figura 4, situação em que a superfície da sílica, contendo grupos silanóis livres, reage com o agente desejado.

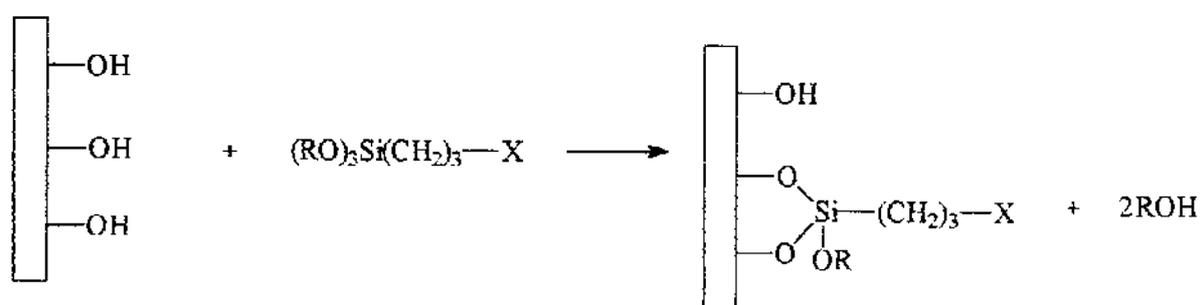


Figura 4 – Reação da superfície da sílica-gel com um agente sililante.

Os organossilanos imobilizados são de grande interesse, principalmente quando a molécula ancorada (X) apresenta em sua composição átomos coordenantes, que são capazes de preconcentrar traços de metais tóxicos em efluentes [22]. De um modo geral, após a imobilização no suporte, o novo material pode ser utilizado em catálise [23] e processos de adsorção [12]. Assim, a importância da sílica gel quimicamente modificada com moléculas do tipo organossilano, é manifestada pela grande quantidade de aplicações [24-28].

1.4.1 Método de imobilização em superfície

Para ter-se a molécula desejada sobre a superfície da sílica-gel, promove-se primeiramente a reação entre o suporte (sílica) e o agente sililante precursor, que é

seguida da reação desta superfície modificada com a espécie química a qual contém o grupo coordenante (L), sendo este método chamado de heterogêneo. Uma outra rota de síntese pode ser empregada, através da reação entre a espécie coordenante (L) e o agente sililante precursor, cuja nova molécula passa a ser ancorada na superfície do substrato inorgânico, caracterizando assim o método homogêneo [29]. Estas duas rotas estão mostradas na Figura 5 e como se nota conduzem ao mesmo produto final de reação.

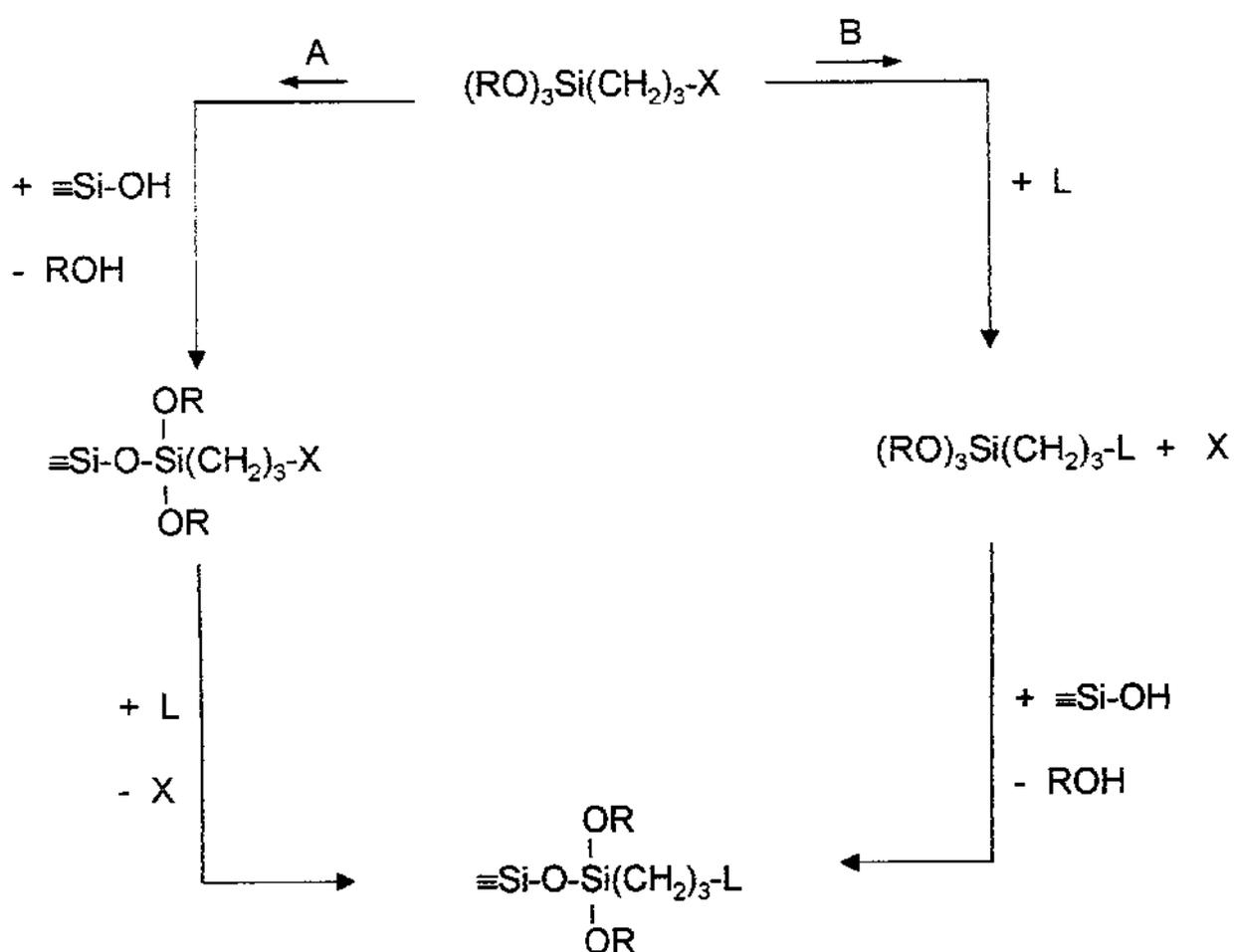


Figura 5 – Rotas para o ancoramento de um agente sililante na superfície da sílica-gel.

1.4.2 Método sol-gel

Neste processo a incorporação do agente sililante na sílica ocorre simultaneamente à formação da rede inorgânica da sílica. O processo consiste na utilização de tetraetoxissilano (TEOS), responsável pela formação do esqueleto da sílica, juntamente com o agente sililante (AS) que se deseja incorporar. Inicialmente, o TEOS e o AS são misturados, em uma proporção estabelecida, em uma mistura contendo água e etanol, seguida da adição de um catalisador, que pode ser base ou ácido, para promover a hidrólise. Nesta polimerização tem-se a formação do híbrido inorgânico-orgânico [30].

O grau de organofuncionalização da superfície pode ser controlado através da escolha prévia da proporção de TEOS e AS. Os materiais obtidos apresentam um alto grau de pureza e homogeneidade, entretanto, não se consegue controlar o tamanho e o formato das partículas formadas e nem o grau de polimerização do agente sililante [5].

1.5. Sílica mesoporosa

As sílicas mesoporosas têm atraído a atenção nos últimos anos, por tratar-se de materiais com tamanhos de poros uniformes na faixa de 1,5 a 10 nm e possuírem alta área superficial [31]. Este tipo de material é largamente empregado em muitas áreas da ciência e tecnologia como adsorventes, suporte catalítico e em colunas cromatográficas [32,33].

A obtenção da sílica mesoporosa se dá através do processo sol-gel no qual ocorre a co-condensação entre grupos silanóis, que são formados na hidrólise, e a conseqüente polimerização para chegar ao produto final, sendo que a presença do direcionador ao meio funciona na formação de micela. Neste processo a micela é envolta pelo reagente TEOS, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, que também permite a agregação do agente sililante, antes que ocorra o direcionamento da co-condensação da estrutura inorgânica, fato que acarreta o direcionamento estrutural, para que sejam formados os poros. A

remoção do surfactante pode ser feita por calcinação, via extração com etanol ou ácido quente [34-37]. Como o próprio processo diz, a calcinação elimina o material orgânico para deixar a estrutura inorgânica, enquanto na extração, os grupos pendentes são mantidos nas superfícies mesoporosas.

Na funcionalização durante o processo sol-gel, o agente sililante genérico $(\text{RSiOEt})_3$ é incorporado à sílica durante o próprio processo de co-condensação, conforme ilustra a Figura 6.

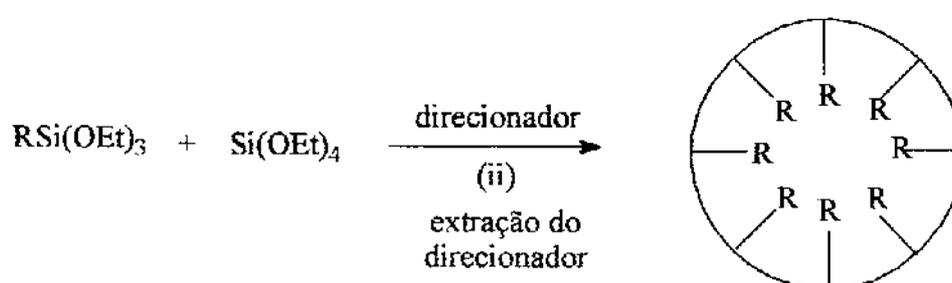


Figura 6 – Funcionalização durante o processo sol-gel.

As mais distintas moléculas têm sido usadas como direcionadores para a obtenção destes híbridos nestas rotas com reconhecido sucesso, dos quais pode-se destacar catiônicos [38], aniônicos [39], bem como direcionadores neutros, tais como as aminas [36], as diaminas [40] e os poliéteres [41]. Todos estes direcionadores permitem a preparação de compostos mesoestruturados, que pode ser feita à base de sílica, aluminossilicatos, bem como dos mais diversos óxidos inorgânicos.

Dentre esta grande quantidade de processos de obtenção de materiais mesoporosos, os métodos de síntese geralmente baseiam-se na utilização de surfactantes iônicos como direcionadores. No entanto, a remoção desta classe de direcionadores consiste na calcinação do material, que para determinados fins é prejudicial.

Recentemente, esta mesma metodologia de obtenção de materiais mesoporosos foi desenvolvida com direcionadores neutros [36,39-41].

A rota de síntese baseada na co-condensação em torno de direcionadores neutros apresenta a grande vantagem de evitar a calcinação no processo de remoção do direcionador, para que os grupos orgânicos ancorados sejam preservados [34,36,41,42].

Os direcionadores neutros são moléculas de características peculiares, os quais apresentam uma cabeça polar e uma cauda apolar, resultando na formação de micelas em solventes polares. A parte apolar, devido à sua hidrofobicidade, direciona-se no centro da esfera formada pela micela para evitar o contato com a água, enquanto a parte polar interage diretamente com as moléculas desse solvente para formar as ligações de hidrogênio [42]. O diâmetro das micelas depende diretamente da natureza do surfactante utilizado como direcionador da reação, o qual varia de 2 a 4 nm [34,42,43].

No presente trabalho empregou-se o direcionador neutro dodecilamina, para a síntese da sílica mesoporosa contendo a molécula orgânica 2-aminofenildissulfeto no interior dos poros.

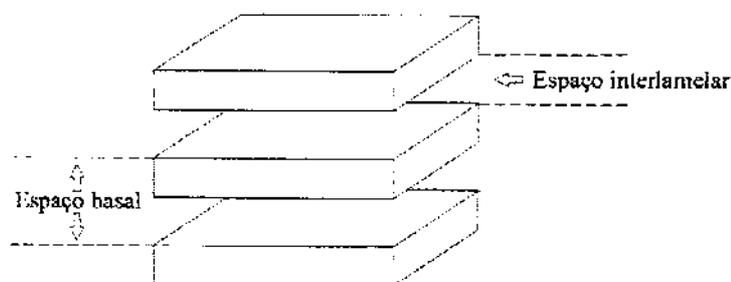
1.6. Filossilicato

A classe mineral dos silicatos é de maior importância, superando qualquer outra, pois cerca de 25 % dos minerais conhecidos e quase 40 % dos minerais comuns são silicatos. Sabe-se que os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação. Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por SiO_4 que, dependendo do tipo de polimerização envolvido, pode formar diferentes grupos de compostos. A estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais. Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes, como mostra a Tabela 1 [44].

Tabela 1 – Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos tetraedros SiO_4

Classe	Arranjos dos tetraedros SiO_4
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos
Ciclosilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou dupla
Filossilicatos	Folhas
Tectosilicatos	Estruturas tridimensionais

A classe dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais. Eles podem ser representados conforme mostra a Figura 7, com disposição de camadas inorgânicas empilhadas. Este empilhamento pode ser organizado ou não, neste último caso tem-se a formação das estruturas denominadas turbostráticas.

**Figura 7** – Esquema da estrutura dos filossilicatos.

As lamelas são constituídas pela fase inorgânica e são mantidas unidas por interações fracas, do tipo van der Waals, sendo que a separação entre as mesmas define o espaço interlamelar.

O composto híbrido de estrutura semelhante a um filossilicato, pode ser entendido como um composto inorgânico de estrutura lamelar, tendo um elemento

metálico envolto por derivados de ortossilicato do agente sililante usado no processo de síntese [44-47].

O estudo de formação de híbrido inorgânico-orgânico tem atraído muitas atenções nos últimos anos. A incorporação de espécies orgânicas convidadas pela intercalação em materiais lamelares expansíveis fornece uma oportunidade única para orientar e manipular espécies intercaladas e para alterar a reatividade e as propriedades eletrônicas e ópticas de ambos, do convidado e do hospedeiro [48,49]. Do ponto de vista tecnológico, esses materiais podem ser empregados como suporte catalítico [39], adsorventes de moléculas orgânicas poluentes [50] ou ainda como reforço em polímeros [36].

Dentre vários sólidos inorgânicos lamelares, as esmectitas, silicato de alumínio e magnésio expandidos, ocupam uma posição especial devido as suas propriedades de adsorção e troca de íon, estabilidade térmica e química, habilidade em entumecer em solventes polares e em orientar e formar filmes transparentes, além de auto-suportáveis durante a secagem [49].

Estudos realizados recentemente na preparação de materiais híbridos inorgânico-orgânico mostram que a rota sol-gel é de grande importância, visto que através da mesma obtém-se nanocompostos com estrutura inorgânica similar àquela do silicato lamelar natural, com a vantagem de se obter, em uma única reação, sob condições brandas, moléculas orgânicas ligadas covalentemente à matriz inorgânica, com a parte orgânica ocupando o espaço interlamelar [12,19,31].

Os filossilicatos de magnésio podem ser preparados através de uma reação de copolimerização de íons Mg^{2+} com trialcoxissilanos do tipo $(R'O)_3Si-R$ em meio alcoólico, na presença de base. Durante o processo, os grupos alcóxidos se hidrolisam formando os grupos silanóis que sofrem uma reação de condensação com o hidróxido de magnésio para formar a fase inorgânica, através da ligação Si-O-Mg [18]. Seguindo esta rota experimental, uma variedade muito grande de materiais pode ser sintetizada, dependendo da funcionalidade do grupo -R do trialcoxissilano.

Os filossilicatos de magnésio modificados têm estrutura similar à do talco. Conforme a literatura, o talco é um filossilicato de magnésio trioctaédrico do tipo 2:1; sendo constituído por uma camada de magnésio octaédrico envolta por duas de sílica

tetraédrica [44]. Assim, os híbridos de filossilicatos trioctaédricos, podem ser considerados como membros da família dos compostos de proporção 2:1, resultando numa estrutura similar àquela encontrada no talco natural, de composição química $\text{Si}_8\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Nestes tipos de estrutura cada átomo de silício é envolto por quatro outros de oxigênio, enquanto que o metal tem número de coordenação seis [51,52].

Utilizando a rota sol-gel de síntese, foi preparado um filossilicato de magnésio contendo a molécula orgânica 2-aminofenildissulfeto no espaço interlamelar. Após a caracterização estrutural este material foi empregado na adsorção de metais em solução.

1.7. Adsorção

A adsorção é a incorporação de uma espécie, também denominada de adsorbato, que se fixa a uma superfície, que tem a função adsorvente. Os processos de adsorção podem ser classificados de acordo com as fases que constituem a interface: líquido/gás, sólido/gás, sólido/líquido e líquido/líquido e de acordo com os tipos de interações que acontecem na superfície tem-se o processo físico (fisissorção), químico (quimissorção) e a troca iônica [53].

A adsorção química é caracterizada pela associação química entre íons ou moléculas em fase sólida, como ocorre entre matrizes inorgânicas funcionalizadas como sílica-gel, contendo grupos que possuam átomos coordenantes como nitrogênio, oxigênio ou enxofre e cátions metálicos em soluções aquosas e não aquosas [54,55]. Estas interações estão associadas à formação de complexos envolvendo os centros básicos coordenantes e os cátions metálicos que atuam como ácidos.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção, que são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Ela mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se

que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente [7].

Considerando-se C_s a concentração de equilíbrio em solução (mmol dm^{-3}) e n_f a quantidade de material adsorvido (mmol g^{-1} de adsorvente), os gráficos de n_f em função de C_s são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida (solução) e a concentração nas partículas adsorventes, em uma determinada temperatura [7].

As isotermas podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade de soluto adsorvida em função da concentração de equilíbrio do soluto e as mais utilizadas na modelagem da adsorção são: Langmuir, Freundlich e Brunauer, Emmett, Teller (BET) [56].

No presente trabalho empregou-se o modelo de Langmuir e Freundlich para ajustar os dados experimentais.

1.7.1 Isoterma de Langmuir

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos [53], considera que:

- as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea. A adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente;
- cada sítio pode acomodar uma e somente uma entidade adsorvida;
- a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A equação de Lagmuir está representada na equação 1:

$$n_f = \frac{bn_s C_s}{1 + bC_s} \quad (1)$$

Em que n_f corresponde à quantidade de soluto adsorvida por massa de adsorvente, C_s à concentração de equilíbrio do soluto, b é uma constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto e n_s é uma constante que representa a cobertura do adsorbato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível, quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida.

Os parâmetros b e n_s são determinados a partir de dados experimentais. Para tal, é feito um ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir, a partir da qual pode-se obter a linearização da curva. A forma linearizada para a equação de Langmuir [56] pode ser representada pela equação 2:

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{C_s}{n_s} + \frac{1}{(n_s \times b)} \quad (2)$$

Caso o sistema obedeça ao modelo da isoterma de Langmuir, o gráfico de C_s/n_f em função de C_s deve dar uma reta com o coeficiente angular correspondente a $1/n_s$ e o coeficiente linear $1/(n_s \times b)$. Assim, o gráfico linear de C_s/n_f em função de C_s confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo.

Como o modelo para a isoterma de Langmuir é bastante teórico e envolve um conjunto de sítios de adsorção uniformes, em vista da não uniformidade das superfícies reais, muitos casos de adsorção não se ajustam a esta isoterma. Assim, a isoterma falha devido à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros específicos, sendo o restante do material diferente. Noutros, devido à própria estrutura

cristalina do material adsorvente, formada por vértices, acarretando, portanto, diferentes calores e capacidades de adsorção.

Assim, a heterogeneidade e interação superficial são fatores de importância considerável na química de superfície e, portanto, somente a experiência poderá dizer se um sistema segue a equação de Langmuir.

Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta, razoavelmente bem, aos dados experimentais de muitos sistemas [7,12,13,25,26].

1.7.2. Isoterma de Freundlich

Outra equação utilizada para descrever o fenômeno da adsorção é a de Freundlich, que foi inicialmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo derivada matematicamente por Appel em 1973. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logarithmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir.

O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície. Assim, a equação de Freundlich corresponde a uma superfície não uniforme, na qual o calor de adsorção diminui com \log de n_f [56]. Este modelo pode ser expresso pela equação 3, e a forma linearizada pela equação 4:

$$n_f = K_F C_s^{1/n} \quad (3)$$

$$\log n_f = \frac{1}{n} \log C_s + \log K_F \quad (4)$$

Em que n_f e C_s têm o mesmo significado da equação de Langmuir, K_F é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção e n é uma constante relacionada

com a intensidade de adsorção. Os valores de K_F e n podem ser obtidos através do gráfico linear de $\log n_f$ em função de $\log C_s$, onde o coeficiente angular é igual a $1/n$ e o coeficiente linear igual a $\log K_F$.

Os modelos de Langmuir e Freundlich são muito usados para descrever a adsorção de íons nos solos [57,58] e também são os mais freqüentemente utilizados para descrever isotermas para aplicações em tratamentos de água [59] e efluentes [7, 12, 21].

1.8. Calorimetria de adsorção de cátions em híbridos inorgânico-orgânicos

A calorimetria é uma ferramenta fundamental para o conhecimento da termodinâmica química. Muitas propriedades termodinâmicas das soluções líquidas de eletrólitos e de não eletrólitos são obtidas através de titulações calorimétricas [60,61]. A técnica é também apropriada para estudar os efeitos interativos que ocorrem na interface sólido/líquido.

Vários trabalhos de adsorção têm sido realizados utilizando métodos calorimétricos [51,60,61]. Porém, poucos trabalhos estão disponíveis na literatura a cerca de parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

A interpretação destes dados de interação que ocorrem na interface sólido/líquido, que caracteriza o sistema heterogêneo, é muito complexo, uma vez que vários processos físicos e químicos contribuem para a energia de adsorção. As interações que ocorrem entre um grupo imobilizado e uma espécie em solução são diferentes daquelas que são realizadas em solução em meio homogêneo. Essas diferenças podem ser atribuídas a fatores como: efeitos de solvatação, efeitos de dipolos e impedimento estérico. O efeito interativo resultante depende da reatividade e disponibilizade do grupo funcional na interface, em relação às espécies presentes em solução [62].

No presente trabalho explorou-se a síntese de híbridos inorgânico-orgânicos, contendo a molécula de interesse 2-aminofenildissulfeto, que possui centros coordenantes distintos como nitrogênio e enxofre. As superfícies obtidas apresentaram

capacidade de extração de metais em solução, cujo efeito interativo destas espécies foram monitorados via calorimetria.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo principal

O uso de um novo agente sililante contendo a molécula 2-aminofenildissulfeto na imobilização em superfície, processo sol-gel, filossilicato e termoquímica de interação.

2.2. Objetivos específicos:

- a) Sintetizar um novo agente sililante a partir do composto 2-aminotiofenol, que ao dimerizar forma ponte de enxofre e reagir a molécula resultante com o precursor 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano;
- b) Utilizar na imobilização em superfície e no método sol-gel, com o intuito de se obter a sílica mesoporosa;
- c) Preparar o filossilicato através do processo sol-gel, situação em que o agente sililante pode ser incorporado à cadeia inorgânica, utilizando a capacidade de hidrólise de um sal em meio alcalino;
- d) Explorar a capacidade de adsorção de cátions a partir de soluções aquosas;
- e) Determinar as grandezas termodinâmicas da interação cátion-centro básico da molécula imobilizada.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes: água oxigenada (Synth), 2-aminotiofenol (ATF) (Aldrich), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) (Aldrich), tetraetoxissilano (TEOS) (Aldrich), dodecilamina (Aldrich), ácido clorídrico (Synth), nitrato de magnésio (Ecibra), hidróxido de sódio (Nuclear), hidróxido de amônio (Carlo Erba), nitrato de chumbo (Vetec), nitrato de cobre (Vetec) e nitrato de cádmio (Vetec) foram utilizados sem prévia purificação. Alguns cuidados foram tomados na manipulação do GPTS e TEOS, como o manuseio em atmosfera inerte para evitar a hidrólise dos grupos alcóxidos. Todas as soluções dos cátions metálicos foram preparadas em água desionizada.

O composto 2-aminofenildissulfeto foi sintetizado (AFD-S) [63] e também obtido comercialmente da Aldrich (AFD-C).

O solvente tolueno (Vetec) foi tratado com sódio metálico e conservado em vidro escuro e o etanol (Chemco) foi utilizado sem prévia purificação.

Utilizou-se sílica gel 60 (Fluka) de granulação entre 70 – 230 mesh.

3.2. Preparações

A solução etanólica de hidróxido de sódio $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ foi preparada dissolvendo-se 10,0 g de hidróxido de sódio em $100,0 \text{ cm}^3$ de etanol.

A solução de ácido clorídrico foi obtida através de diluição do ácido concentrado.

3.3. Síntese do 2-aminofenildissulfeto

A preparação deste ligante baseou-se na dimerização do reagente 2-aminotiofenol em etanol, sofrendo a adição de hidróxido de sódio, em presença de água oxigenada [63], como representa o esquema de reação da Figura 8.

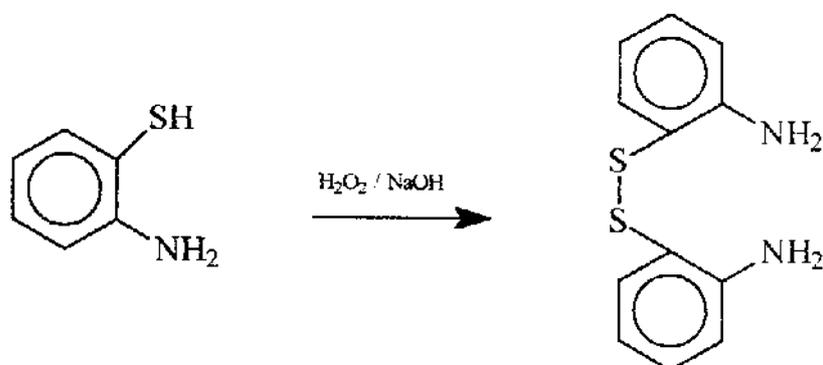


Figura 8 – Síntese do 2-aminofenildissulfeto a partir de 2-aminotiofenol.

Assim, 10,0 cm³ (0,090 mol) de 2-aminotiofenol foram adicionados lentamente em 100,0 cm³ de solução etanólica de hidróxido de sódio 2,5 mol dm⁻³, em banho de gelo e agitação constante. Em seguida, adicionou-se lentamente peróxido de hidrogênio 100 volumes, mantendo-se a temperatura do sistema em torno de 10 °C, por 1 h. Após este período, filtrou-se o sólido em placa porosa e lavou-se com água gelada até pH 7. O sólido obtido foi denominado AFD-S, que foi seco a vácuo na temperatura ambiente por 4 h.

3.4. Limpeza e ativação da sílica

Tratou-se 120 g de sílica gel com 1,0 dm³ de solução de ácido clorídrico 1,0 mol dm⁻³. A suspensão foi agitada por 4 h, mantida em repouso por 15 h, e agitação por mais 4 h. Efetuou-se filtração em funil de placa porosa e lavagem com água desionizada até pH 7. Secou-se em estufa à 423 K por 12 h e a vácuo na temperatura de 421 K por 8 h.

Para a ativação da superfície foram feitas tentativas no sentido de que houvesse a remoção de moléculas de água adsorvidas fisicamente ou ligadas por ligação de hidrogênio para se obter os grupos silanóis livres. Desta forma, antes de cada

modificação química da superfície efetivava-se a ativação da sílica gel através do aquecimento à 421K sob vácuo durante 4 h.

3.5. Modificações químicas da superfície de sílica-gel

A modificação da superfície da sílica foi realizada empregando-se o precursor 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) e a molécula de interesse 2-aminofenildissulfeto (AFD). As modificações foram efetuadas seguindo-se duas rotas distintas: método heterogêneo (A) e método homogêneo (B) [27,64], conforme ilustra a Figura 9.

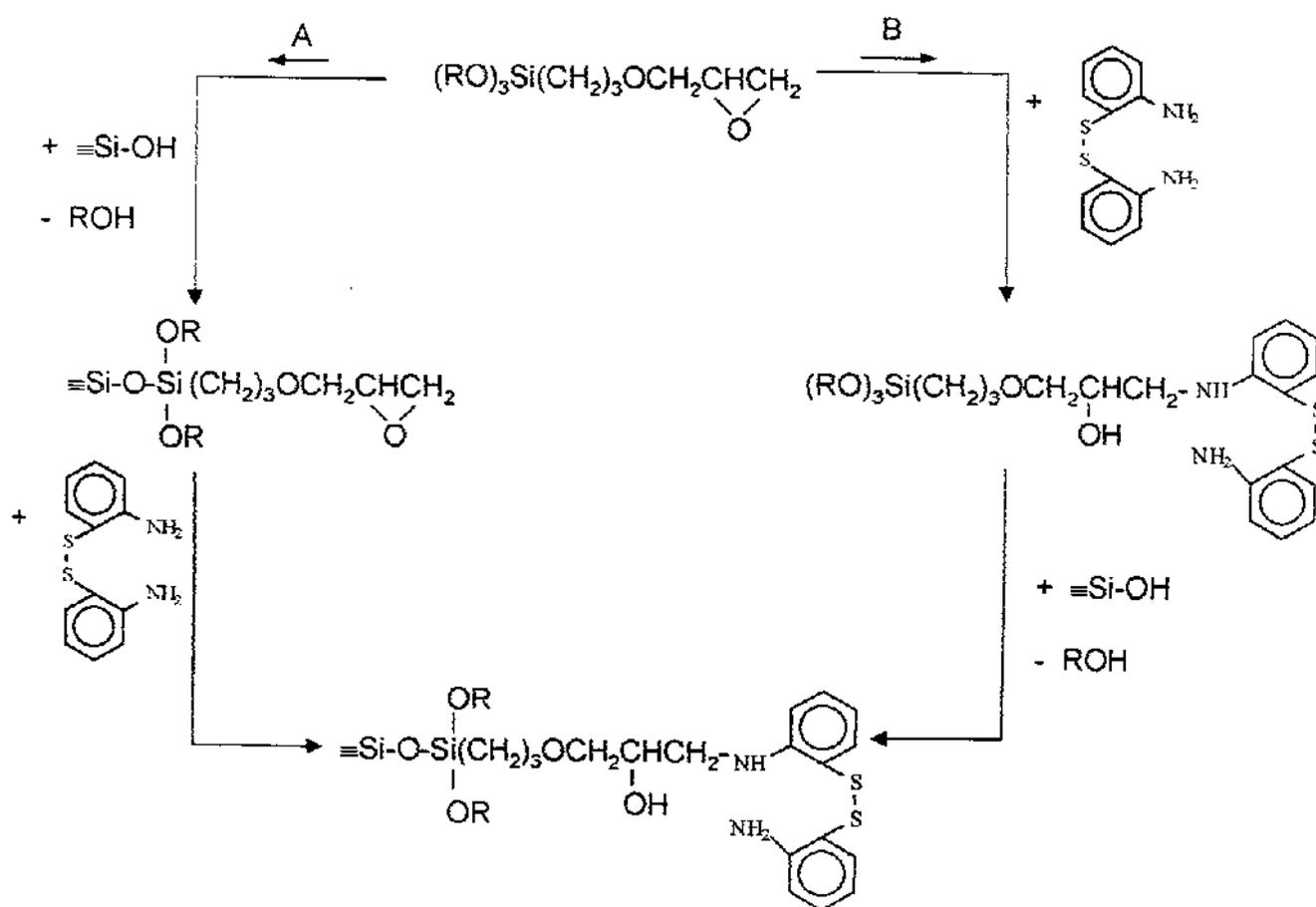


Figura 9 – Obtenção da sílica modificada pelas rotas heterogênea (A) e homogênea (B).

A relação sílica gel/agente sililante foi determinada em função do número de grupos silanóis presentes na superfície. Considerando que a sílica possui aproximadamente 5 OH nm^{-2} , valor considerado uma constante físico química [7,65], tem-se que existem aproximadamente 5 mmol g^{-1} de grupos silanóis disponíveis para interagir com o agente sililante. Assim sendo, empregou-se a relação 1:1, grupos silanóis / agente sililante, em cada modificação.

Na rota heterogênea foram usados 20,0 g de sílica gel ativada que reagiram com $20,0 \text{ cm}^3$ (90,5 mmol) de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, em tolueno. O sistema foi mantido sob agitação mecânica e leve refluxo do solvente, em atmosfera de nitrogênio, durante 72 h. A mistura reacional, depois de resfriada, foi separada por filtração e lavada com tolueno e depois com etanol. O produto obtido SiI-GPTS foi seco a vácuo na temperatura ambiente por 4 h. Na etapa seguinte, 5,0 g de SiI-GPTS reagiram com 6,21 g (25,0 mmol) de 2-aminofenildissulfeto, dando o produto SiG-AFD-E5, após a secagem a vácuo na temperatura ambiente por 4 h.

Na rota homogênea foram suspensos 6,80 g (27,4 mmol) de 2-aminofenildissulfeto em 60 cm^3 de tolueno, que reagiram com $5,5 \text{ cm}^3$ (24,9 mmol) de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano. A mistura foi mantida sob agitação mecânica, atmosfera de nitrogênio e temperatura de 323 K por 144 h. Na etapa seguinte, 5,0 g de sílica ativada foram igualmente suspensas em tolueno. Adicionou-se à mistura reacional o agente sililante dissolvido em tolueno, obtido na etapa anterior, e manteve-se a mistura sob agitação mecânica, atmosfera inerte e refluxo por 72 h. O sólido obtido SiG-AFD-O1 foi resfriado, filtrado, lavado e seco, como descrito anteriormente.

3.5.1. Imobilização através do processo sol-gel

O agente sililante foi preparado dissolvendo-se 4,97 g (0,020 mol) de 2-aminofenildissulfeto em 80 cm^3 de etanol, em seguida, adicionou-se $4,4 \text{ cm}^3$ (0,020 mol) de 3-glicidoxipropiltrimetossilano. A mistura foi mantida em aquecimento a 323 K por 72 h.

Preparou-se duas soluções, a primeira contendo 50 cm³ de etanol, 4,46 cm³ (0,020 mol) de TEOS e 0,020 mol do agente sililante obtido anteriormente. A segunda contendo 5 cm³ de água desionizada, 15 cm³ de etanol e 0,5 cm³ de NH₄OH. Essa mistura foi gotejada lentamente sobre a primeira, sob agitação constante. Após a adição o precipitado foi envelhecido a 313 K por 96 h. Adicionou-se uma porção de etanol e mexeu-se com um bastão de vidro a fim de remover o sólido do fundo do recipiente. Efetuou-se filtração e o sólido foi lavado com etanol, água e fez-se extração Soxhlet utilizando etanol por 72 h. O sólido assim isolado foi denominado Sil-S-AFD, que foi seco à temperatura ambiente por 24 h e sob vácuo por 4 h.

3.6. Síntese de sílica mesoporosa

Primeiramente, preparou-se o agente sililante dissolvendo-se 2,48 g (0,010 mol) de 2-aminofenildissulfeto em 40 cm³ de etanol, em seguida, adicionou-se 2,2 cm³ (0,010 mol) de 3-glicidoxipropiltrimetossilano. Essa mistura foi mantida aquecida a 323 K por 72h.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 6,3 cm³ (0,028 mol) de dodecilamina, 10 cm³ de etanol e 90 cm³ de água desionizada. Agitou-se vigorosamente por 30 min até o aparecimento de uma solução leitosa, como indício de formação de partículas em suspensão, que vem sendo denominado na literatura como micela [40]. Em seguida, foram adicionados simultaneamente ao meio reacional 20 cm³ (0,090 mol) de TEOS e o agente sililante previamente sintetizado. Manteve-se a agitação por 18 h à temperatura ambiente. O sólido resultante denominado Sil-M-AFD foi filtrado e seco ao ar por 24 h. A dodecilamina responsável pela formação dos poros foi extraída em refluxo de etanol em Soxhlet por 72 h. O material foi seco à temperatura ambiente por 24 h e sob vácuo também à temperatura ambiente por mais 4 h.

3.7. Síntese do filossilicato

O filossilicato de magnésio foi preparado empregando-se a relação estequiométrica Si/Mg de 4/3, correspondente à mesma relação encontrada no mineral natural talco.

O agente sililante foi preparado dissolvendo-se 4,97 g (0,020 mol) de 2-aminofenildissulfeto em 80 cm³ de etanol, em seguida, adicionou-se 4,4 cm³ (0,020 mol) de 3-glicidoxipropiltrimetossilano. A mistura foi mantida aquecida a 323 K por 72 h.

Preparou-se duas soluções, a primeira contendo 9,75 g (0,020 mol) de agente sililante em 75 cm³ de etanol e a segunda contendo 3,84 g (0,015 mol) de Mg(NO₃)₂·6H₂O em 75 cm³ de etanol. As duas soluções foram misturadas e em seguida adicionou-se lentamente, sob agitação, 60,0 cm³ de solução de NaOH 0,50 mol dm⁻³. O precipitado formado foi envelhecido durante 48 h a 323 K. Após o envelhecimento, filtrou-se o sólido que foi lavado com água desionizada até pH 7. O sólido denominado Fil-AFD foi seco ao ar por 24 h e a vácuo na temperatura ambiente por 8 h.

3.8. Caracterização

3.8.1. Análise elementar

O grau de funcionalização dos compostos sintetizados foi determinado pelas quantidades de nitrogênio, hidrogênio e carbono, em um aparelho de análise elementar modelo 2400, da Perkin Elmer.

3.8.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos compostos foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, empregando-se pastilha de KBr, em um espectrômetro Bomem – Hartmann & Braun, série MB, com transformada de Fourier, com resolução de 4 cm⁻¹.

3.8.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si aplicada a sólidos

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de ^{13}C e ^{29}Si foram obtidos no espectrômetro Bruker Inova 500, utilizando as técnicas polarização cruzada, rotação do ângulo mágico (CP/MAS), com tempo de contato de 1 ms para o silício e 3 ms para o carbono; e tempo de repetição de 1 s para silício e 3 s para carbono. As frequências utilizadas foram 75,47 e 59,61 MHz para carbono e silício, respectivamente.

3.8.4. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas empregando o aparelho termogravimétrico, modelo 9900 da DuPont na faixa de temperatura ambiente até 1223 K a uma razão de aquecimento de $0,17 \text{ K s}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio.

3.8.5. Área superficial

As determinações de área superficial, volume e tamanho dos poros da sílica mesoporosa foram calculados através da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77K, obtidas usando o analisador Micrometrics ASAP 2010.

3.8.6. Difratoimetria de raios X

O difratograma de raios-X foi obtido no difratômetro de Raios-X da Shimadzu modelo XRD7000. A voltagem utilizada foi de 40 kV, corrente de 30 mA, utilizando a fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=154,06 \text{ pm}$) e varredura de $1,4$ a 70° .

3.9. Adsorção

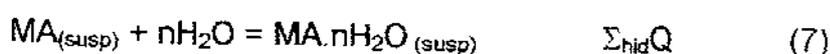
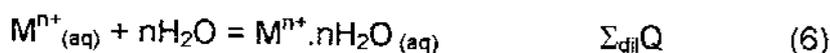
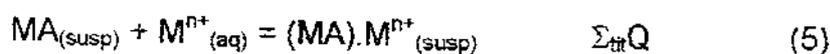
As isotermas de adsorção de chumbo, cádmio e cobre em meio aquoso foram obtidas pelo método de batelada a partir da agitação orbital de 30 mg dos sólidos SiG-AFD-01 (rota homogênea), Sil-M-AFD (sílica mesoporosa) e FIL-AFD (filossilicato) em recipientes de plástico suspensas em 10,0 cm³ de soluções de concentrações crescentes do metal, a 298 ± 1 K, por 5 h. Em seguida, foram extraídas alíquotas da solução sobrenadante e a quantidade de metal remanescente foi determinada por espectrometria de emissão óptica de plasma induzido (ICP-OES) em um aparelho Perkin-Elmer 3000DV. As quantidades adsorvidas n_f foram calculadas aplicando a expressão, $n_f = (n_i - n_s)/m$, em que n_i e n_s são os números de moles do cátion no início e no equilíbrio em solução e m é a massa do material em grama. As isotermas obtidas foram ajustadas ao modelo de Langmuir e Freundlich [56].

3.10. Títulações Calorimétricas

A titulação calorimétrica foi realizada em um microcalorímetro isotérmico LKB 2277. A amostra foi inserida no aparelho através de uma torre de titulação com temperatura estável de 298,15 ± 0,20 K, sob um banho termostatizado. Para cada titulação, uma massa de amostra de 20,0 mg (para cádmio e chumbo) e 35,0 mg (para cobre) foi suspensa em 2,0 cm³ de água desionizada em um vaso de aço inoxidável e agitada vigorosamente. Após atingir o equilíbrio térmico, alíquotas da solução de cátion metálico foram conduzidas através de uma cânula de ouro conectada a uma microseringa que foi introduzida na torre de titulação. Para cada adição de solução, o efeito térmico devido à titulação ($\sum_{tit}Q$) foi obtido até atingir a saturação, indicando um efeito térmico constante. O mesmo procedimento foi usado para monitorar o efeito térmico da titulação da diluição da solução do cátion em água ($\sum_{dil}Q$), sem a presença do sólido no vaso calorimétrico. A última operação consiste da adição de água à suspensão aquosa contendo o sólido, sendo o efeito térmico de hidratação ($\sum_{hid}Q$).

Portanto, numa titulação calorimétrica três etapas de coletas de dados para esse sistema são necessárias:

- titulação da suspensão do material ancorado (MA) com a solução do metal – Equação 5,
- diluição da solução do metal (M^{n+}) no próprio solvente – Equação 6 e
- adição do solvente sobre as matrizes – Equação 7, que normalmente produz efeito nulo.



Com a combinação destes experimentos, o efeito térmico resultante da interação pode ser determinado, através dos somatórios dos efeitos térmicos da titulação menos da diluição – Equação 8.

$$\Sigma_r Q = \Sigma_{tit} Q - \Sigma_{dil} Q \quad (8)$$

Assim, a partir do procedimento de titulações calorimétricas, podem ser obtidas informações sobre o processo energético envolvido nos sistemas investigados. A entalpia de interação ($\Delta_{int}h$) pode ser obtida usando uma expressão derivada da equação de *Langmuir* modificada, em que a entalpia ($\Delta_r h$) e as frações molares do cátion em solução estão relacionadas à equação 9:

$$\frac{X}{\Delta_r h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{int}h} + \frac{X}{\Delta_{int}h} \quad (9)$$

em que X é a soma das frações molares dos cátions metálicos remanescentes em solução após interação, e K é a constante de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio [37]. O gráfico de $X/\Delta_r h$ versus X resulta nos coeficientes angular e linear que determinam $\Delta_{int}h$ e K, respectivamente. A entalpia molar do processo de interação pode ser calculada pela equação 10:

$$\Delta H = \Delta_{int} h / n_s \quad (10)$$

sendo n_s obtido pela equação (1).

O valor de K pode ser utilizado para obter a energia livre de Gibbs através da equação 11:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (11)$$

em que T é a temperatura em escala absoluta e R é a constante dos gases ideais, tendo o valor 8,317 atm L mol⁻¹K⁻¹.

A variação de entropia à temperatura de 298,15 K é obtida pela expressão 12:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (12)$$

Sendo assim, através da calorimetria é possível complementar o estudo do processo de adsorção para se obter as grandezas termodinâmicas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização através de análise elementar

A análise elementar é uma importante ferramenta no estudo de imobilização de quaisquer agentes sililantes em um suporte inorgânico. Esta técnica é extremamente favorável porque permite a quantificação dos grupos imobilizados por unidade de massa de suporte.

Com o resultado dos percentuais dos elementos pode ser calculado o grau de imobilização, porém, o percentual de hidrogênio pode ser influenciado pela possível umidade do material e no caso do carbono, pode acontecer que algum dos grupos alcóxidos não estejam ligados e assim falsear o resultado. Dessa forma, o resultado mais seguro provém do percentual de nitrogênio. Assim, a partir dos percentuais de nitrogênio foi possível determinar o teor do novo agente sililante ancorado nas matrizes e estabelecer sobre a densidade de moléculas orgânicas imobilizadas.

O composto 2-aminofenildissulfeto sintetizado no laboratório (AFD-S) foi caracterizado por esta técnica comparando-se os valores obtidos com aqueles referentes ao mesmo composto adquirido comercialmente da Aldrich (AFD-C) e com os valores esperados, determinados a partir da fórmula molecular $C_{12}H_{12}N_2S_2$. Os resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), razão carbono/nitrogênio (C/N) e razão hidrogênio/carbono (H/C) obtidos através de análise elementar do composto 2-aminofenildissulfeto sintetizado (AFD-S), adquirido comercialmente (AFD-C) e valores esperados (VE).

Composto	C / %	H / %	N / %	C/N	H/C
AFD-S	57,67 ±0,02	4,54 ±0,19	11,02 ±0,11	6,07	0,97
AFD-C	58,00 ±0,19	4,77 ±0,05	11,22 ±0,15	6,09	0,97
VE	58,03	4,87	11,28	6,00	1,00

Observa-se que os valores obtidos para o AFD-S são muito próximos dos valores do composto disponível comercialmente e dos valores esperados. Isto sugere que a síntese do 2-aminofenildissulfeto (AFD) foi bem sucedida.

A determinação do grau de funcionalização dos materiais sintetizados foi baseada na análise elementar de nitrogênio. A Tabela 3 mostra os valores encontrados.

Tabela 3 – Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) obtidos através de análise elementar para os compostos sintetizados: pelo método heterogêneo (SiG-AFD-E5), homogêneo (SiG-AFD-O1), sílica sol-gel (Sil-S-AFD), sílica mesoporosa (Sil-M-AFD) e filossilicato de magnésio (Fil-AFD); densidade (d) de grupos imobilizados por grama de suporte e área superficial (S).

Composto	C / %	H / %	N / %	d / mmol g ⁻¹	S / m ² g ⁻¹
SiG-AFD-E5	11,62	2,12	0,31	0,11±0,04	246
SiG-AFD-O1	10,42	1,67	0,86	0,31±0,03	223
Sil-S-AFD	47,35	5,87	4,56	1,63 ±0,06	nd
Sil-M-AFD	12,14	3,36	1,27	0,46 ±0,01	397
Fil-AFD	44,98	5,02	5,68	1,97 ±0,04	14

nd – não determinado

Observa-se na Tabela 3 que o composto obtido pela rota homogênea (SiG-AFD-O1) apresenta 0,31 mmol g⁻¹ de moléculas ancoradas e para o mesmo material empregando-se a rota heterogênea (SiG-AFD-E5), obteve-se 0,11 mmol g⁻¹. Estes resultados mostram que o processo homogêneo é mais eficiente em relação ao heterogêneo.

Os compostos obtidos através do método sol-gel: sílica sol-gel (Sil-S-AFD), sílica mesoporosa (Sil-M-AFD) e filossilicato de magnésio (Fil-AFD) possuem um maior número de moléculas imobilizadas comparando-se com a imobilização em superfície (SiG-AFD-E5 e SiG-AFD-O1). Estes resultados evidenciam claramente que a rota sol-gel permite um maior grau de funcionalização. O filossilicato (Fil-AFD) foi o material que

apresentou a maior densidade de grupos imobilizados, $1,97 \text{ mmol g}^{-1}$, evidenciando também a efetividade do método, na imobilização de agentes sobre a superfície.

Um outro resultado obtido refere-se às medidas de área superficial determinadas pelo método BET. A sílica gel original apresenta área de aproximadamente $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, observa-se que após a imobilização do agente sililante em sua superfície este valor diminuiu para 246 e $223 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para os compostos obtidos pela rota heterogênea (SiG-AFD-E5) e homogênea (SiG-AFD-O1), respectivamente. Esse comportamento é atribuído à presença dos grupos orgânicos ancorados, os quais impedem a adsorção de nitrogênio nos poros do material durante o processo de medida da área, resultando em decréscimo dos valores, como já observado em outros processos de ancoramento [62]. Os compostos que possuem os maiores teores de agentes imobilizados: sílica sol-gel (Sil-S-AFD) e o filossilicato (Fil-AFD) possuem baixa área superficial $0,21$ e $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A sílica mesoporosa (Sil-M-AFD) é o material que possui maior área superficial, $397 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que era esperado por tratar-se de um material mesoporoso.

4.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho do composto 2-aminofenildissulfeto sintetizado no laboratório (AFD-S) e adquirido comercialmente (AFD-C) estão mostrados na Figura 10.

Os espectros são muito semelhantes entre si. Na região de 3386 e 3270 cm^{-1} tem-se as bandas relativas ao estiramento $\nu(\text{N-H})$. As bandas na região de 3050 cm^{-1} correspondem ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ do anel aromático. Em 1620 cm^{-1} aparecem as bandas relativas à deformação $\delta(\text{N-H})$. O estiramento $\nu(\text{C-N})$ e a deformação $\delta(\text{C=C})$ apresentam bandas em 1246 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} , respectivamente, enquanto a deformação $\delta(\text{C-H})$, fora do plano, para quatro átomos de hidrogênio adjacentes aparece em 757 cm^{-1} . Esta última banda é característica de anel aromático dissustituído na posição orto [66,67].

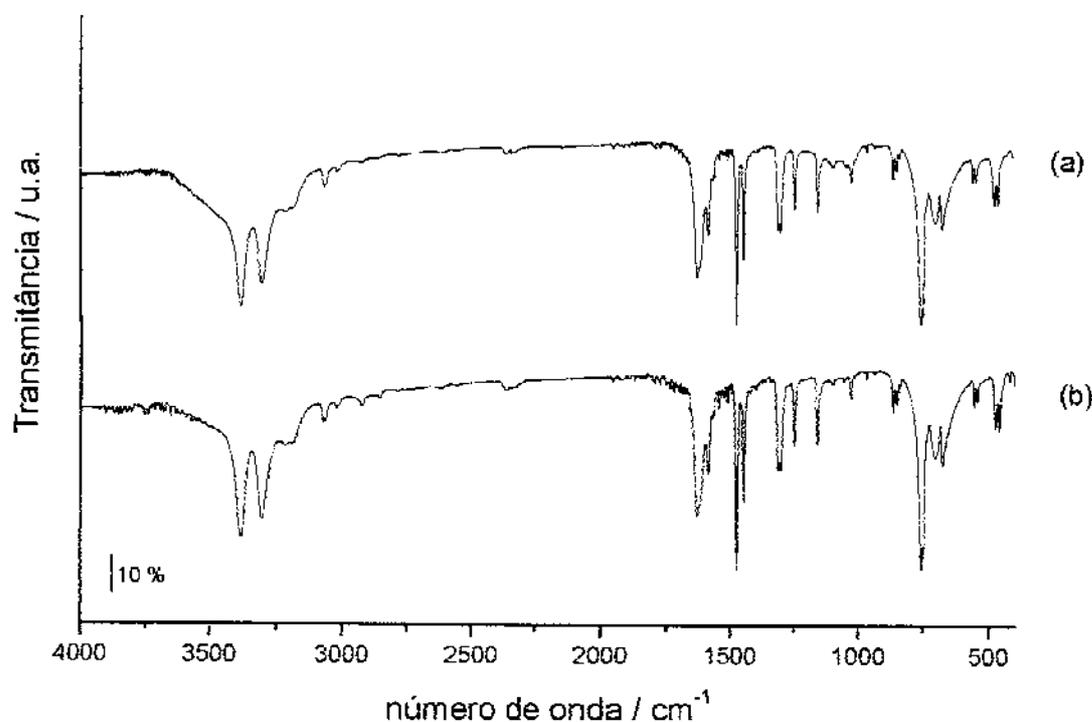


Figura 10 – Espectros na região do infravermelho do composto 2-aminofenildissulfeto obtido no laboratório (AFD-S) (a) e adquirido comercialmente (AFD-C) (b).

Os espectros da sílica utilizada para a imobilização e após a reação com o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (Sil-GPTS) estão na Figura 11.

A banda larga na região de 3500 cm^{-1} observada no espectro da sílica é atribuída ao estiramento dos grupos silanóis, presentes na superfície, além das moléculas de água que se encontram adsorvidas por ligações de hidrogênio. Outra banda também larga na região de 1050 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações siloxanos ($\nu\text{-Si-O-Si}$), que formam o esqueleto polimérico da sílica [5,67].

A banda fraca na região de 1630 cm^{-1} , comum a ambos espectros, deve-se à presença das moléculas de água adsorvidas. Outra banda característica do estiramento da ligação $\equiv\text{Si-OH}$, dos silanóis livres que cobrem a superfície do óxido, foi observada em 965 cm^{-1} , sendo mais intensa na sílica pura. Esse decréscimo de intensidade deve se esperar com a imobilização, pois os grupos silanóis são utilizados no recobrimento através dos agentes sililantes [5].

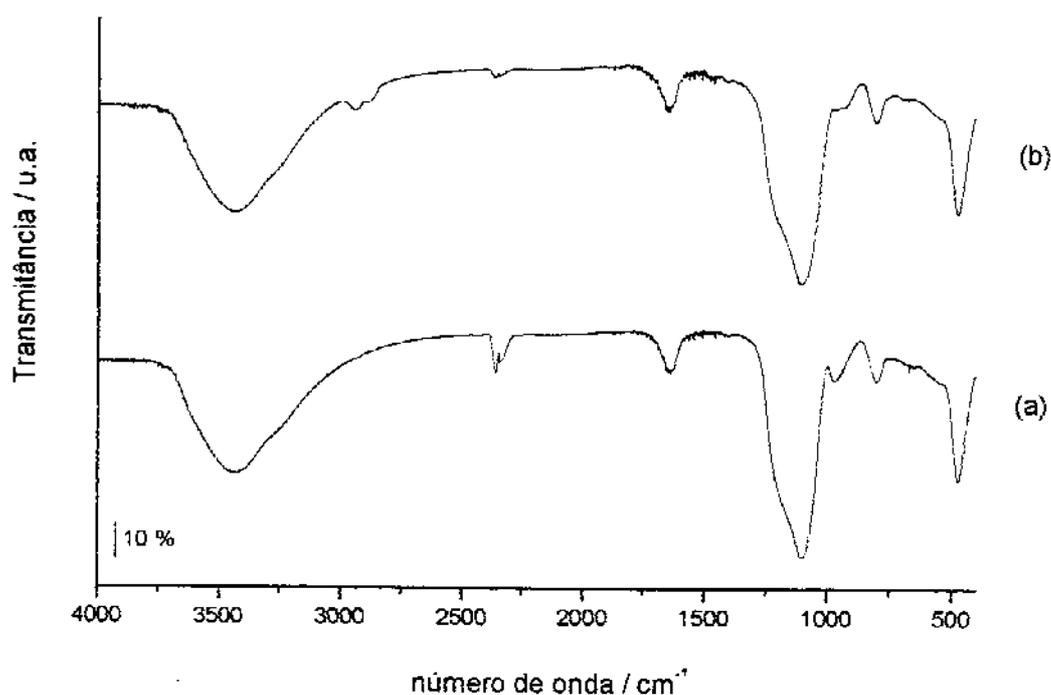


Figura 11 – Espectros na região do infravermelho da sílica-gel (a) e quimicamente modificada com o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano SiI-GPTS (b).

Verificou-se que, após a funcionalização ocorreu o aparecimento de uma nova banda de pequena intensidade na região de 2940cm^{-1} , característica do estiramento $\nu(\text{C-H})$, devido à presença da cadeia carbônica do precursor empregado [66].

Os espectros das sílicas modificadas com o agente silante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) e 2-aminofenildissulfeto (AFD), através da rota heterogênea (SiG-AFD-E5) e homogênea (SiG-AFD-O1), estão mostrados na Figura 12.

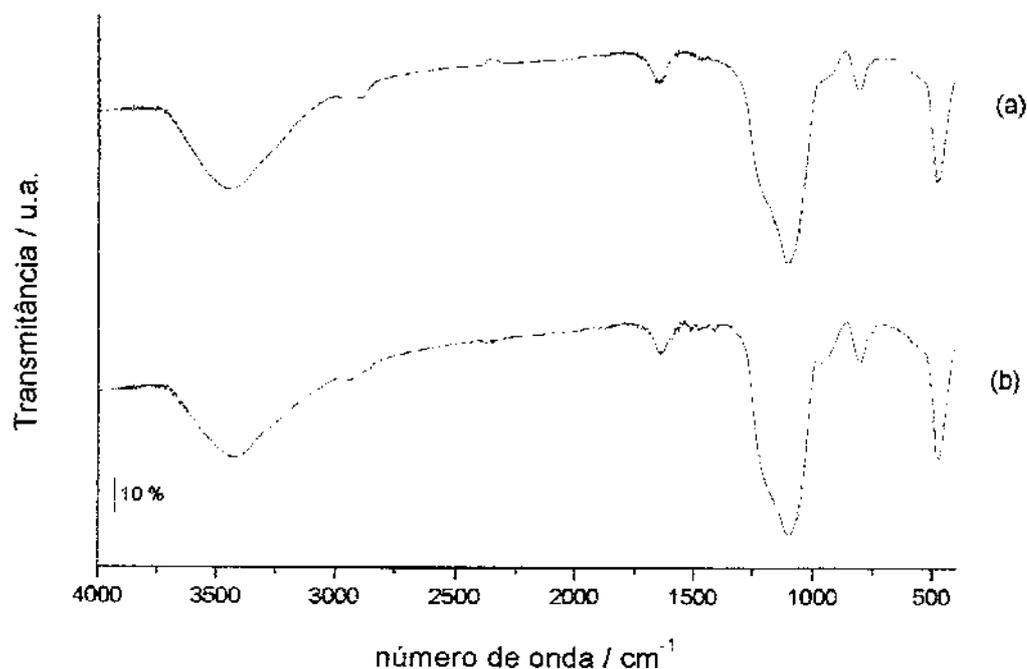


Figura 12 - Espectros na região do infravermelho das sílicas modificadas com o agente sililante GPTS e a molécula orgânica AFD, pela rota heterogênea SiG-AFD-E5 (a) e homogênea SiG-AFD-O1 (b).

Pode-se observar que os espectros da Figura 12 são muito semelhantes ao espectro do Sil-GPTS, ilustrado na Figura 11, mostrando bandas na região de 2940 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ da cadeia carbônica imobilizada e um decréscimo na banda em 965 cm^{-1} , indicando que os grupos silanóis presentes na superfície da sílica foram utilizados na reação com o agente sililante.

Os espectros para os compostos sintetizados através do processo sol-gel: Sil-S-AFD, sílica mesoporosa (Sil-M-AFD) e filossilicato (Fil-AFD) estão mostrados na Figura 13.

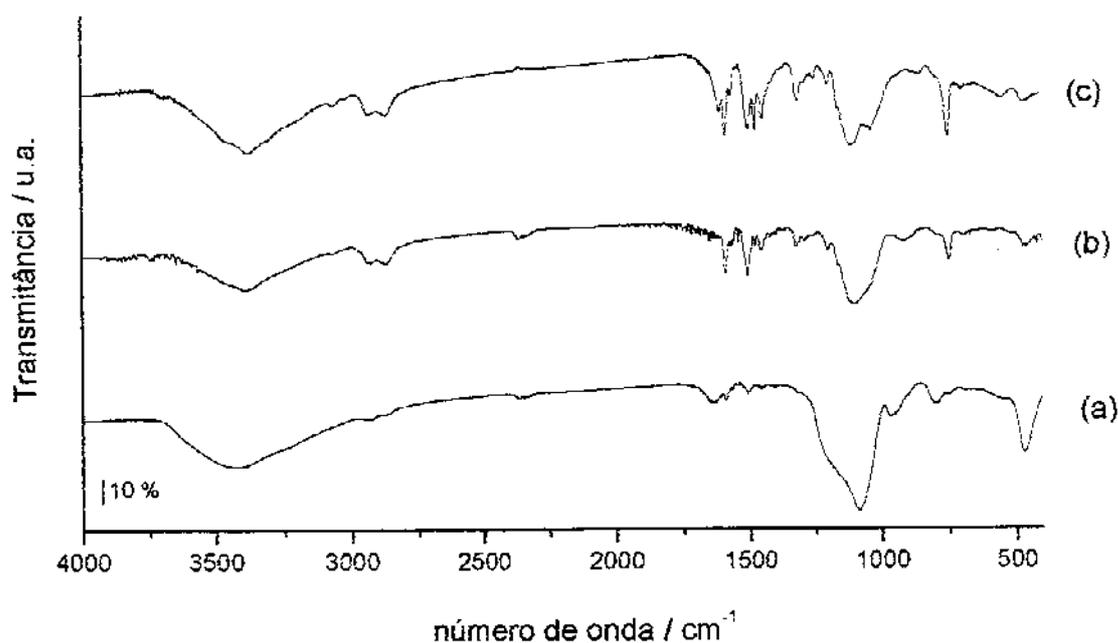


Figura 13 – Espectros na região do infravermelho para os compostos obtidos através do processo sol-gel: Sil-M-AFD (a), Sil-S-AFD (b) e Fil-AFD (c).

O espectro do composto Sil-M-AFD é muito parecido com aqueles obtidos para os materiais sintetizados via imobilização na superfície (SiG-AFD-E5 e SiG-AFD-O1), apresentados anteriormente. Nota-se bandas em torno de 2900, referentes ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ do precursor empregado e observa-se também uma banda em 965 cm^{-1} , correspondente os grupos silanóis originados durante o processo sol-gel.

Os espectros dos compostos Sil-S-AFD e Fil-AFD são muito semelhantes entre si. Observa-se que estes materiais possuem uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} e em 1050 cm^{-1} semelhante ao composto Sil-M-AFD, que são características da estrutura da sílica. Nota-se bandas fracas na região de 2900 cm^{-1} , referentes ao estiramento $\nu(\text{C-H})$, devido à presença da cadeia carbônica do agente sililante. A banda na região de 3050 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\nu(=\text{C-H})$ do anel aromático e em 757 cm^{-1} tem-se a deformação $\delta(\text{C-H})$ fora do plano para o anel aromático dissubstituído na posição orto. Devido ao alto grau de funcionalização estes compostos possuem um espectro mais semelhante ao da molécula 2-aminofenildissulfeto (AFD) mostrado na figura 10. A

intensidade das bandas na região de 2900 cm^{-1} também ilustram o aumento do grau de imobilização

4.3. Ressonância Magnética Nuclear de silício

O espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) de silício 29 no estado sólido permite distinguir os átomos de silício envolvidos em pontes, como no caso do grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$, cujo sinal de ressonância é indicado como Q^4 em -110 ppm . O aparecimento de grupos silanóis livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, correspondem às espécies Q^3 , com valores em -100 ppm . Os silanóis geminais encontrados nos grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, denominados de Q^2 , aparecem em -90 ppm . A Figura 14 ilustra as espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 . Através da rotação do ângulo mágico (MAS) ou associado com polarização cruzada (CP/MAS), obtêm-se a proporção relativa destas diferentes vizinhanças do átomo de silício, que caracteriza os silanóis livres, geminais e presentes em grupos siloxanos [68].

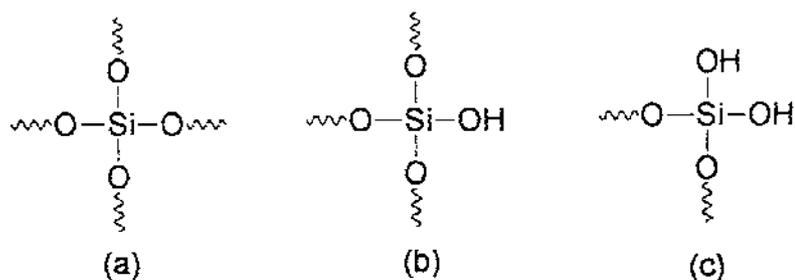


Figura 14 – Estruturas das espécies Q^4 (a), Q^3 (b) e Q^2 (c).

No espectro representando a sílica gel original na Figura 15 foram observados os picos em -110 , -99 e -92 ppm , que correspondem às espécies representadas por Q^4 , Q^3 e Q^2 , respectivamente.

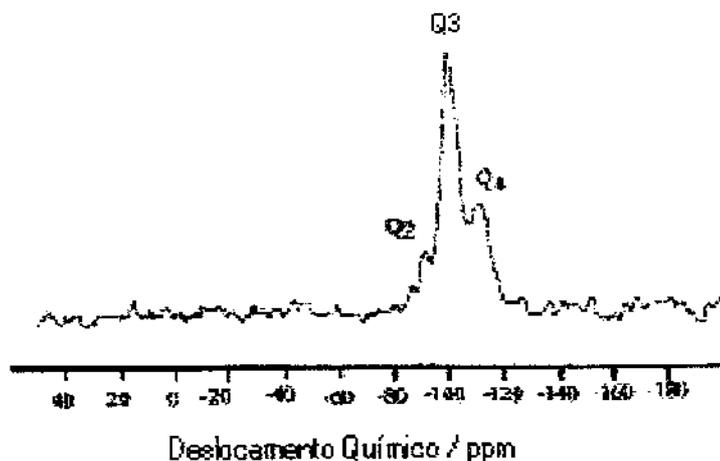


Figura 15 - Espectro de RMN de ^{29}Si para a sílica gel original.

Os espectros da sílica modificada com 2-aminofenildissulfeto via rotas homogênea e heterogênea estão mostrados na Figura 16. Eles apresentam dois picos característicos da estrutura da sílica (Q³ e Q⁴), além de mais dois outros picos que confirmam a imobilização do silano na matriz.

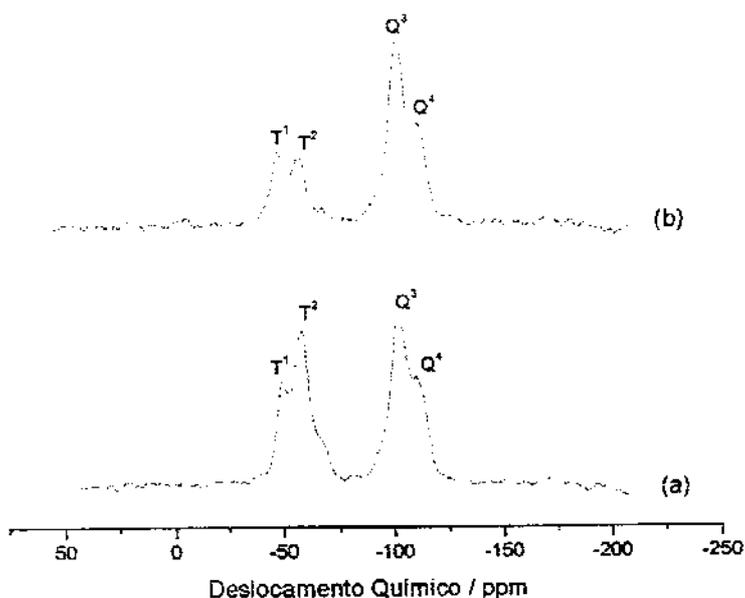


Figura 16 - Espectros de RMN de ^{29}Si para os compostos obtidos via rota heterogênea SiG-AFD-E5 (a) e homogênea SiG-AFD-O1 (b).

O pico em -57 ppm é atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica que pode ser representado pela forma $R-Si^{\cdot}-\text{(OSi}\equiv\text{)}_2\text{(X)}$ definido como T^2 , sendo X um grupo -OH ou metóxi -OCH₃, proveniente do agente sililante de síntese, que não sofreu reação de hidrólise. O pico em -49 é atribuído à espécie $R-Si^{\cdot}-\text{(OSi}\equiv\text{)}_2\text{(X)}_2$, denominada T^1 , também resultante do processo de imobilização do agente utilizado [62].

As possíveis representações das espécies, mencionadas como T^1 , T^2 e T^3 estão mostradas na Figura 17.

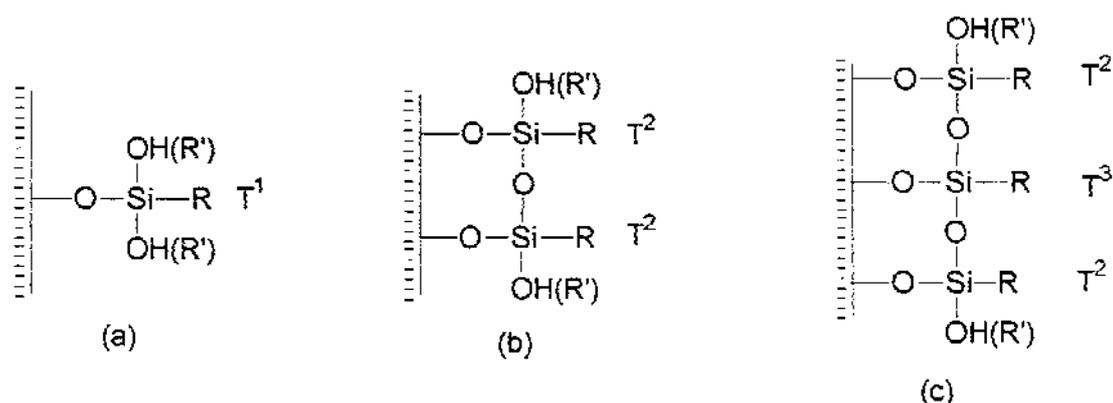


Figura 17 – Estruturas propostas para as espécies T^1 (a), T^2 (b) e T^3 (c).

Os espectros de ^{29}Si dos compostos obtidos via processo sol-gel: Sil-M-AFD, Sil-S-AFD e Fil-AFD estão mostrados na Figura 18.

Observa-se que para a sílica mesoporosa (Sil-M-AFD), aparecem os picos característicos da estrutura do polímero inorgânico sílica (Q^2 , Q^3 e Q^4), além dos picos T^2 e T^3 , indicando a imobilização do grupo orgânico.

Para os materiais provenientes do processo sol-gel, Sil-S-AFD e Fil-AFD, aparecem apenas os picos T^1 , T^2 e T^3 referentes à imobilização do agente sililante [69].

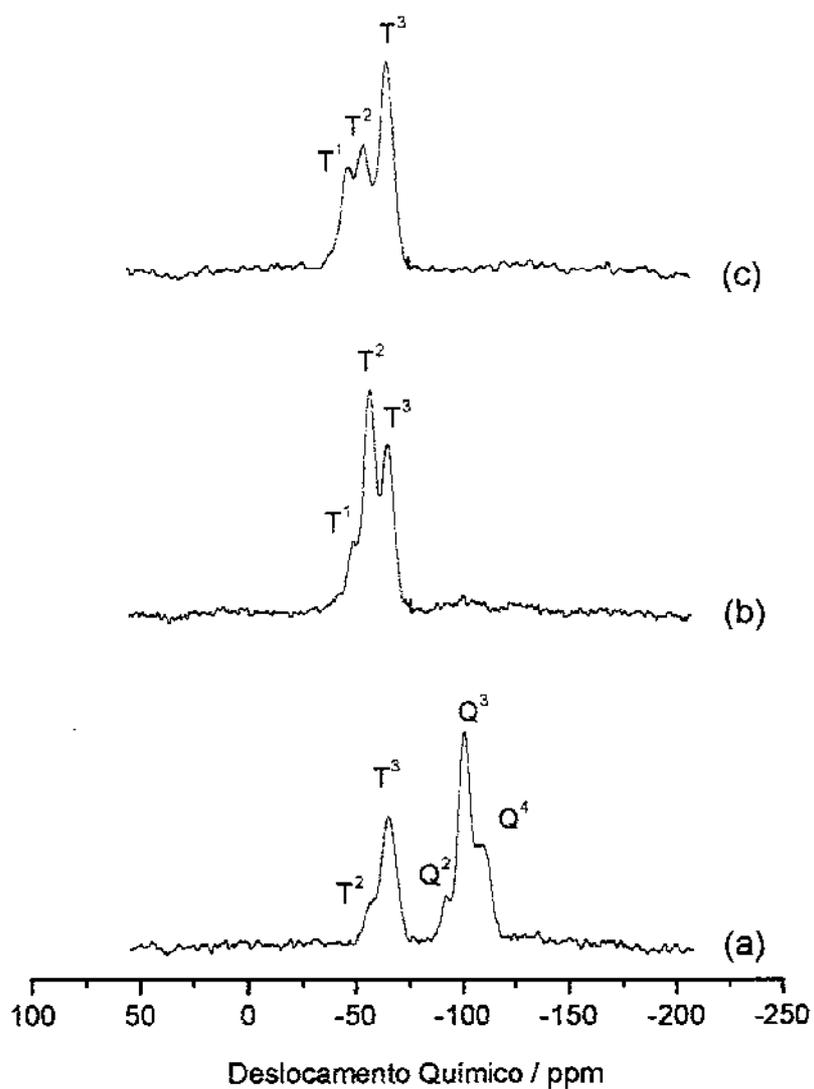


Figura 18 - Espectros de RMN de ^{29}Si para os compostos obtidos via processo sol-gel: sílica mesoporosa Sil-M-AFD (a), sílica sol-gel Sil-S-AFD (b) e filossilicato de magnésio Fil-AFD (c).

No caso do filossilicato de magnésio (Fil-AFD) as espécies citadas podem ser idealizadas como se nota na representação da Figura 19.

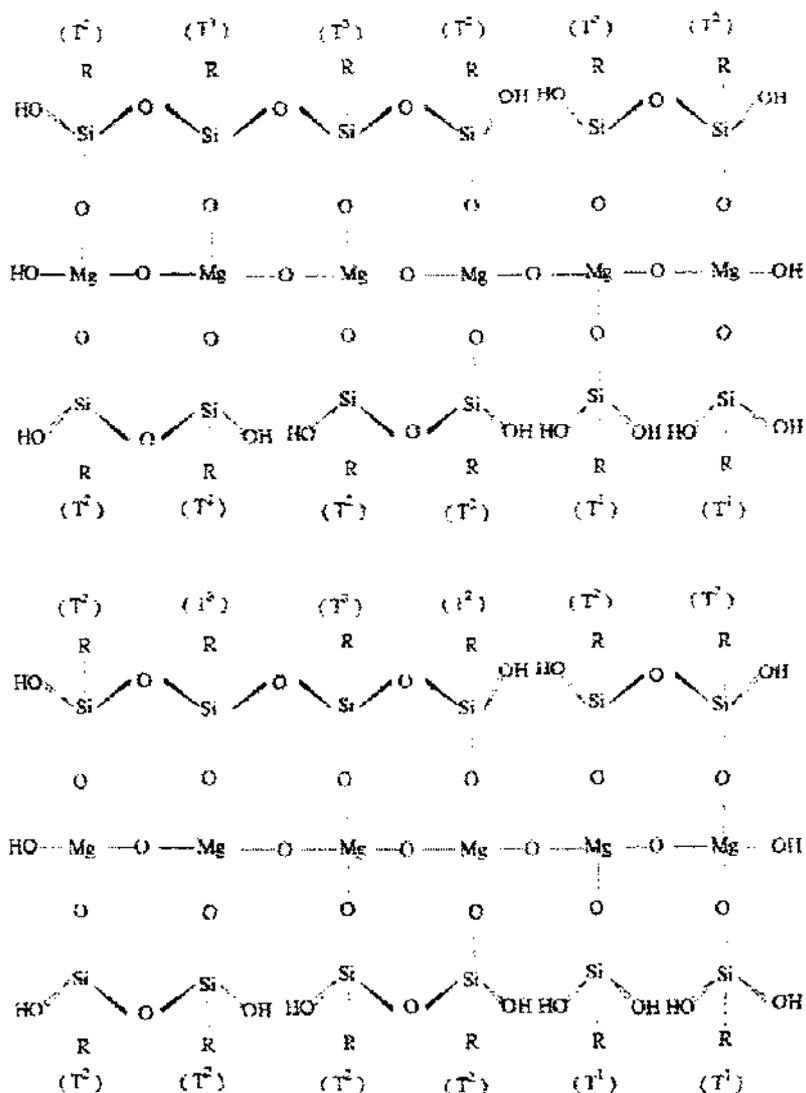


Figura 19 – Possíveis espécies T¹, T² e T³ presentes na estrutura do filossilicato de magnésio sintetizado (Fil-AFD).

Através de uma reação de copolimerização de íons Mg^{2+} com o trialcoxissilano, em meio alcoólico, na presença de base, os grupos alcóxidos do agente sililante se hidrolisam formando os grupos silanóis que sofrem uma reação de condensação com o hidróxido de magnésio para formar a fase inorgânica, através da ligação Si-O-Mg. Desta forma, tem-se a estrutura inorgânica contendo os terminais orgânicos provenientes do agente sililante de partida [51]. Nota-se alguns grupos silanóis

remanescentes que sofreram apenas a reação de hidrólise, como se observa na Figura 19, para as espécies T¹ e T².

4.4. Ressonância Magnética Nuclear de carbono

O espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono 13 pela técnica CP/MAS no estado sólido da Figura 20, mostra a sílica modificada pelo agente precursor epóxido. Os picos em 50 e 45 ppm são atribuídos aos carbonos 6 e 7 do anel epóxido do agente sililante ancorado na superfície da sílica, conforme mostra o esquema de imobilização inserido na Figura 20. Os demais picos foram atribuídos como indicam a numeração dos mesmos [62], notando-se que a presença de um possível grupo metóxido remanescente do agente sililante usado, reforça o pico atribuído ao carbono 6.

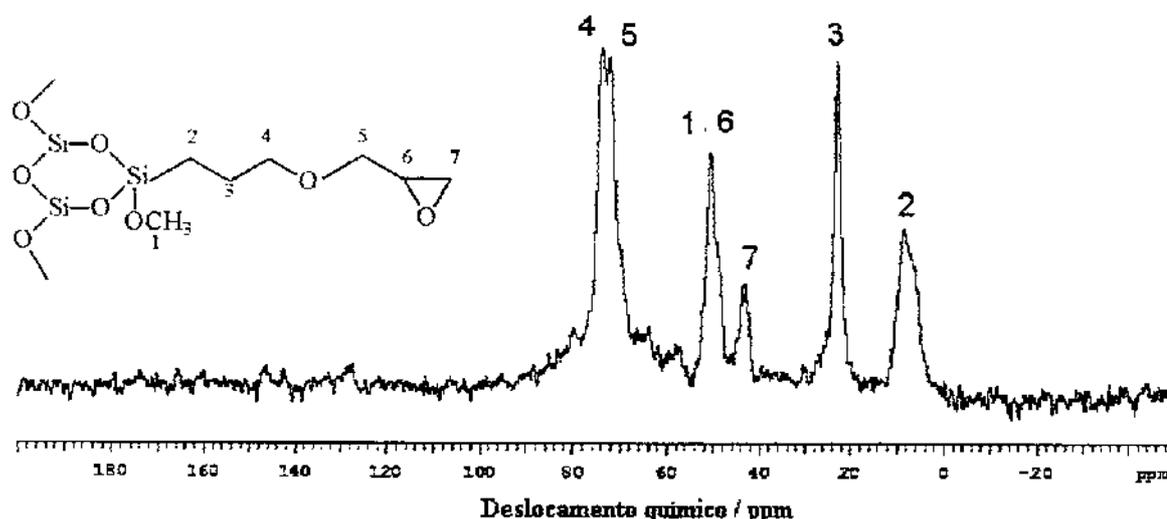


Figura 20 – Espectro de RMN de ¹³C da sílica modificada com o agente sililante epóxi 2-glicidoxipropiltrimetoxissilano.

Os espectros da Figura 21 são referentes aos compostos sintetizados por imobilização em superfície de sílica pelos métodos heterogêneo (SiG-AFD-E5) e homogêneo (SiG-AFD-O1), empregando-se a molécula 2-aminofenildissulfeto. Como se observa em ambos os casos os picos relativos ao carbono 6 e 7 do precursor epóxido estão deslocados para 73 e 48 ppm, respectivamente [62]. Os demais picos da cadeia orgânica do agente precursor são equivalentes em ambos os compostos. Esse comportamento vem confirmar a ligação covalente entre o precursor e a molécula 2-aminofenildissulfeto. Os picos referentes aos carbonos dos anéis aromáticos aparecem na faixa de 100 a 200 ppm com baixa intensidade. Este fato é atribuído à pequena quantidade de moléculas orgânicas ancoradas na superfície da sílica. Muito embora o processo homogêneo conduz a um espectro mais definido, o que também deve refletir no teor de moléculas ancoradas. Conforme mostra a Tabela 3, a densidade de grupos imobilizados é cerca de três vezes em relação ao processo heterogêneo.

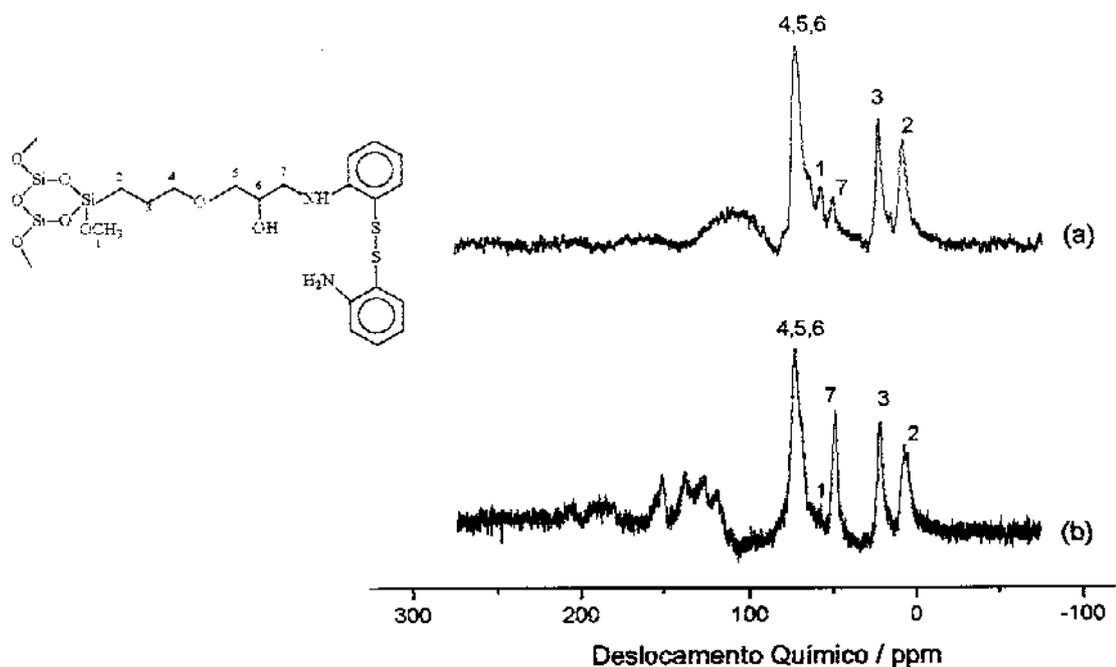


Figura 21 - Espectros de RMN de ¹³C para os compostos preparados através da rota heterogênea SiG-AFD-E5 (a) e homogênea SiG-AFD-O1 (b)

Analisando-se os espectros da Figura 22, para a sílica mesoporosa (Sil-M-AFD), sílica sol-gel (Sil-S-AFD) e para o filossilicato de magnésio (Fil-AFD), verifica-se que eles são muito semelhantes entre si. Como no caso anterior, é possível observar o deslocamento dos picos 6 e 7, comprovando a abertura do anel epóxido. Os picos referentes aos carbonos do anel aromático aparecem na faixa de 95 a 200 ppm. Conforme mostra o esquema de imobilização, em quaisquer casos os grupos pendentes ficam igualmente dispostos quer seja em poros ou em superfícies provenientes do processo sol-gel ou na preparação do filossilicato. Igualmente, a maior densidade de grupos ancorados facilitam a observação mais definida dos picos, como demonstram os valores na Tabela 3.

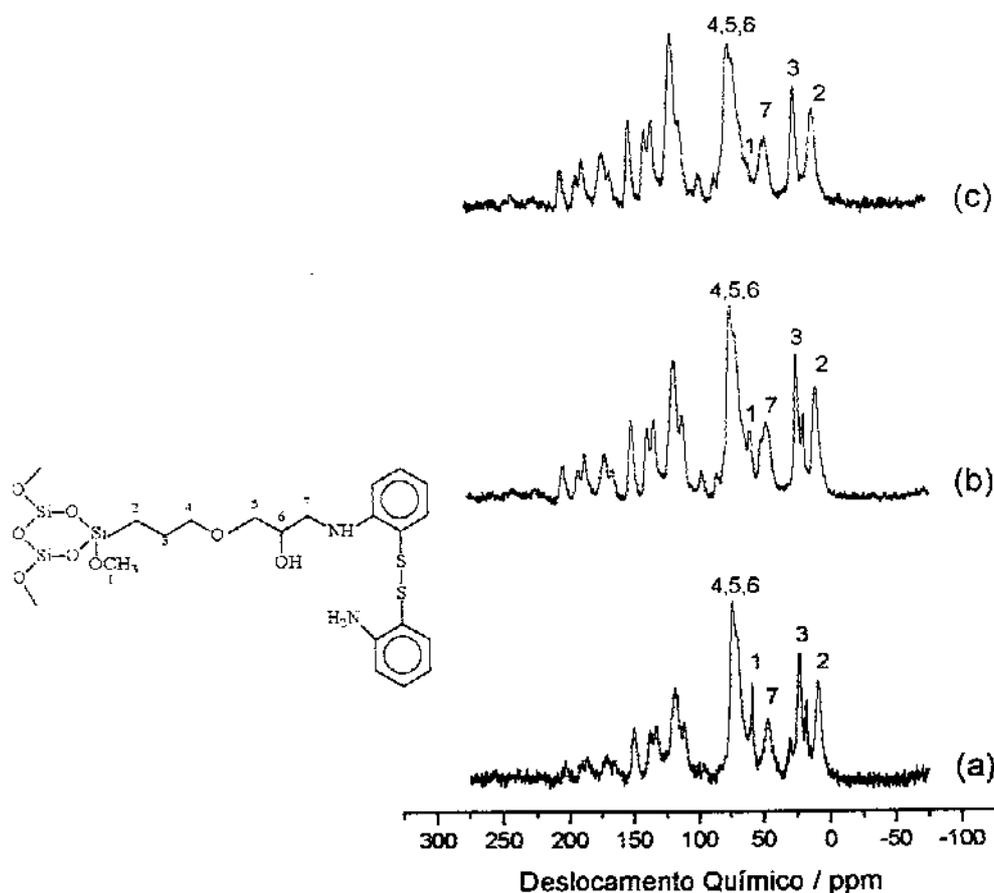


Figura 22 - Espectros de RMN de ^{13}C para a sílica mesoporosa Sil-M-AFD (a), sílica obtida pelo método sol-gel Sil-S-AFD (b) e filossilicato de magnésio Fil-AFD (c).

4.5. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas com a finalidade de se avaliar a estabilidade térmica dos materiais frente a um aquecimento contínuo e controlado.

Na Figura 23 estão apresentadas as curvas dos compostos sintetizados.

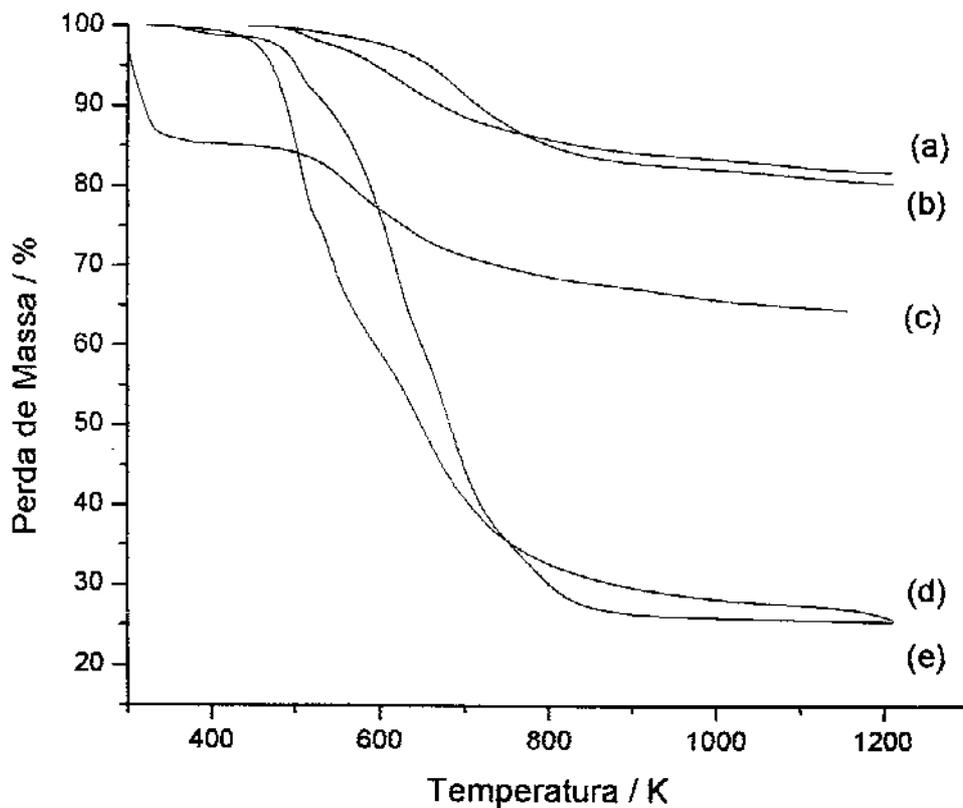


Figura 23 - Curvas termogravimétricas para os compostos obtidos pelo método homogêneo SiG-AFD-O1 (a), heterogêneo SiG-AFD-E5 (b), sílica mesoporosa Sil-M-AFD (c), filossilicato de magnésio Fil-AFD (d) e sílica sol-gel Sil-S-AFD (e).

Um resumo dos resultados das perdas de massa nos processos de decomposição térmica dos materiais sintetizados está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (Δt).

Composto	$\Delta m / \%$	$\Delta t / K$
SiG-AFD-E5	17,9	616 - 783
	1,6	1058 - 1166
SiG-AFD-O1	14,3	588 - 734
	1,7	1047 - 1158
SiI-S-AFD	8,6	466 - 488
	58,6	582 - 687
	6,9	822 - 881
SiI-M-AFD	12,8	315-336
	20,8	556 - 737
FiI-AFD	14,8	722 - 867
	39,8	469 - 530
	34,3	681 - 732

As curvas para os compostos SiG-AFD-O1 e SiG-AFD-E5 possuem um comportamento muito semelhante entre si. Observa-se perdas de massa de 14,3 % no intervalo de 588 a 734 K e de 17,9 % no intervalo de 616 a 783 K, respectivamente. Estas perdas estão relacionadas à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado. Também ocorre perda de massa 1,7 % no intervalo de 1047 a 1158 K para o composto SiG-AFD-O1; e 1,6 % no intervalo de 1058 a 1166 K para o SiG-AFD-E5. Ambas as perdas estão relacionadas à condensação dos grupos silanóis remanescentes, que ao aquecimento formam novas ligações siloxano, como demonstra o decorrer do aumento da temperatura [70].

Para o composto SiI-M-AFD ocorre uma perda de massa de 12,8 % no intervalo de 315 a 336 K, atribuída a perda de água adsorvida na superfície. Ocorre também uma perda de 20,8% no intervalo de 556 a 737 K atribuída à decomposição da parte orgânica. Da mesma forma, a pequena inclinação até o final do aquecimento, também

reflete na condensação de grupos silanóis remanescentes para formar grupos siloxanos.

As curvas termogravimétricas para os compostos Fil-AFD e Sil-S-AFD são bastante similares. Verifica-se uma perda de massa de 39,8 % no intervalo de 469 a 530 K e uma de 34,3 % no intervalo de 681 a 732 K para o Fil-AFD; já para o Sil-S-AFD nota-se uma perda de 8,6 % no intervalo de 466 a 488 K e uma de 58,6 % no intervalo de 582 a 687 K. Estas perdas estão relacionadas à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante. No Sil-S-AFD ocorre uma perda de massa de 6,9 % no intervalo de 822 a 881 referente à condensação dos grupos silanóis.

É possível verificar que para os compostos Fil-AFD e Sil-S-AFD há um aumento de perda de massa pronunciado em relação aos outros materiais. Isso ocorre porque eles possuem uma maior quantidade de grupos orgânicos ancorados, conforme dados de análise elementar, o que resulta numa maior degradação térmica, como quantitativamente é observado na Tabela 3.

4.6. Caracterizações físicas

Os valores de área superficial BET, diâmetro médio de poro e volume médio de poro obtidos para a sílica mesoporosa (Sil-M-AFD) foram $397 \pm 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 3,44 nm e $0,14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Observa-se que o material possui razoável área superficial, com diâmetro médio de poro que caracteriza um material mesoporoso, segundo a classificação da IUPAC [71]. O volume médio de poro baixo é esperado, pois com a imobilização do agente sililante, a cadeia orgânica pendente no interior do poro, faz com que ocorra um decréscimo do valor.

A partir destes dados, é possível verificar que a sílica mesoporosa foi obtida com sucesso, através do processo sol-gel, tendo o controle experimental de uma amina neutra.

4.7. Difratoimetria de raios X

A técnica de difratometria de raios X foi empregada para caracterizar o filossilicato sintetizado (Fil-AFD), já que através dela é possível comprovar se o composto tem características estruturais lamelares.

No difratograma da Figura 24 observa-se que o composto possui baixa cristalinidade quando comparada com típicos compostos inorgânicos lamelares, como por exemplo, o talco natural. Esse decréscimo de cristalinidade pode ser atribuído à presença da cadeia orgânica distribuída no espaço interlamelar. No presente caso, nota-se um pico de baixa intensidade em torno de $9,2^\circ$ referente ao plano 001, correspondendo a uma distância interlamelar 960 pm. Como se observa o pico não é intenso e fino, porém, o valor encontrado está próximo daquele encontrado para o filossilicato natural talco com o valor de aproximadamente 1000 pm [72]. Logo, os dados mostram que a síntese foi bem sucedida.

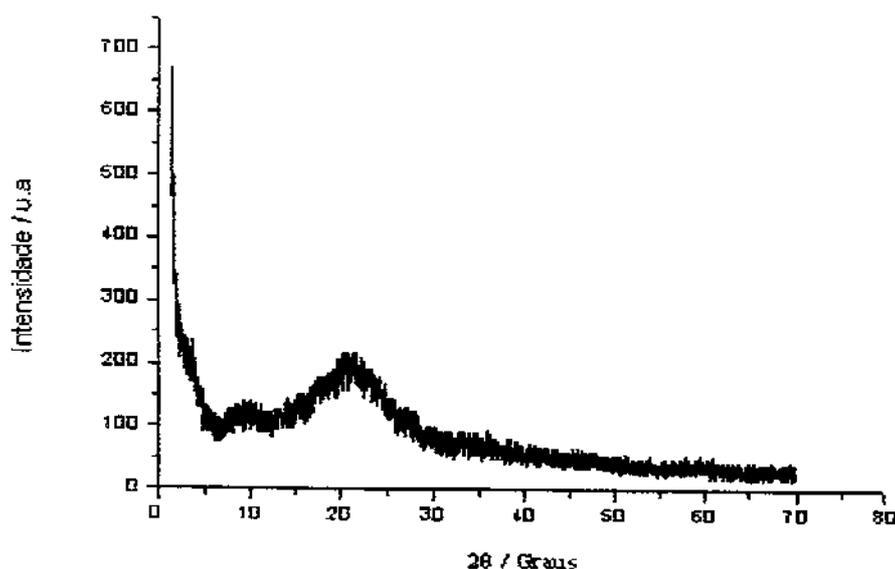


Figura 24 – Difratoograma de raios-X para o filossilicato de magnésio (Fil-AFD).

Desta forma, o filossilicato sintetizado possui estrutura similar à do talco. Sabe-se que o talco é um filossilicato de magnésio trioctaédrico do tipo 2:1, sendo constituído por uma camada de magnésio octaédrico recheada por duas outras de sílica tetraédricas, conforme ilustra a Figura 25 [73]. No caso do filossilicato modificado, obtido pelo processo sol-gel, observa-se que entre as lamelas estão presentes os grupos orgânicos ligados covalentemente, conferindo ao material funcionalidades específicas. A importância dessas sínteses está na obtenção de materiais híbridos com estrutura similar ao talco, contendo os grupos orgânicos entre as lamelas e sem as impurezas comumente encontradas na estrutura do mineral ou na superfície, como ferro e níquel, por exemplo [45].

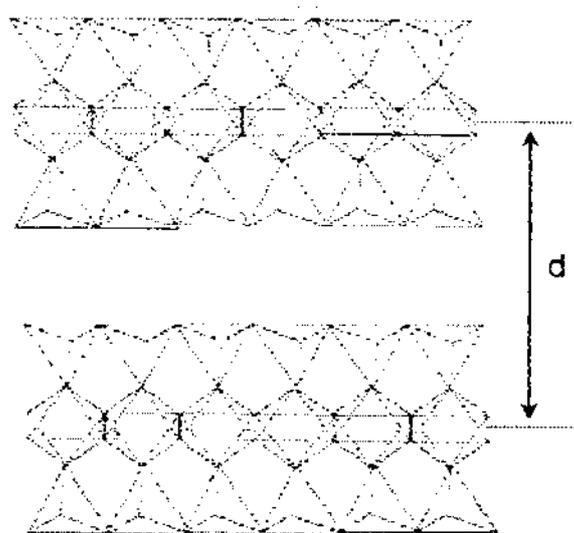


Figura 25 – Estrutura do filossilicato de magnésio trioctaédrico do tipo 2:1, sendo constituído por uma camada de magnésio octaédrico recheada por duas outras de sílica tetraédricas, com distância interlamelar d .

4.8. Adsorção

A incorporação covalente da molécula 2-aminofenildissulfeto (AFD) no agente precursor 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano permite a obtenção de um novo agente sililante que contém dois átomos coordenantes distintos: nitrogênio e enxofre. Estes centros básicos de Lewis disponíveis nas cadeias pendentes são potencialmente úteis

nos efeitos interativos com cátions metálicos, quando dissolvidos em solução. No presente caso, estudou-se a adsorção dos cátions divalentes cobre, cádmio e chumbo, através do método de batelada e os efeitos interativos foram obtidos via calorimetria.

As isotermas de adsorção para os compostos estudados seguiram basicamente o mesmo tipo de perfil, variando quanto à intensidade de adsorção, que está relacionada com a disponibilidade dos centros básicos de Lewis existentes nas cadeias pendentes.

A Figura 26 mostra as isotermas obtidas para o composto SiG-AFD-O1, obtido através da imobilização em superfície pela rota homogênea, que possui $0,31 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos pendentes ligados à matriz inorgânica. Isto significa que existe $0,62 \text{ mmol g}^{-1}$ de enxofre e $0,62 \text{ mmol g}^{-1}$ de nitrogênio que são centros básicos potencialmente capazes de coordenarem com os cátions.

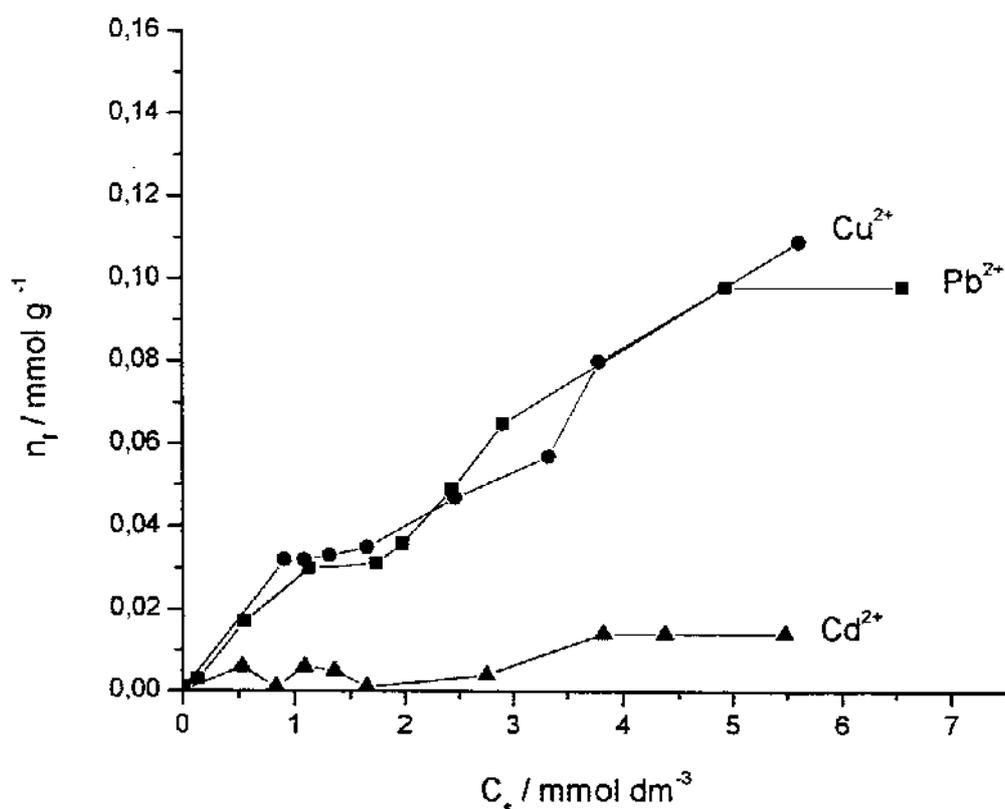


Figura 26 – Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com a matriz obtida pela rota homogênea SiG-AFD-O1.

O número de moles fixados n_f de cobre, chumbo e cádmio foram 0,11, 0,09 e 0,01 mmol g^{-1} , respectivamente. Em relação ao cobre que foi o metal mais adsorvido, considerando sua interação com um único sítio e a quantidade disponível de centros básicos para a interação com o metal 1,24 mmol g^{-1} , logo, tem-se que apenas 8,9 % dos centros foram utilizados na adsorção.

Os resultados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich, com o objetivo de quantificar o processo de adsorção [56-58,74]. As Figuras 27 e 28 mostram o ajuste de Langmuir e a Figura 29 mostra o ajuste de Freundlich.

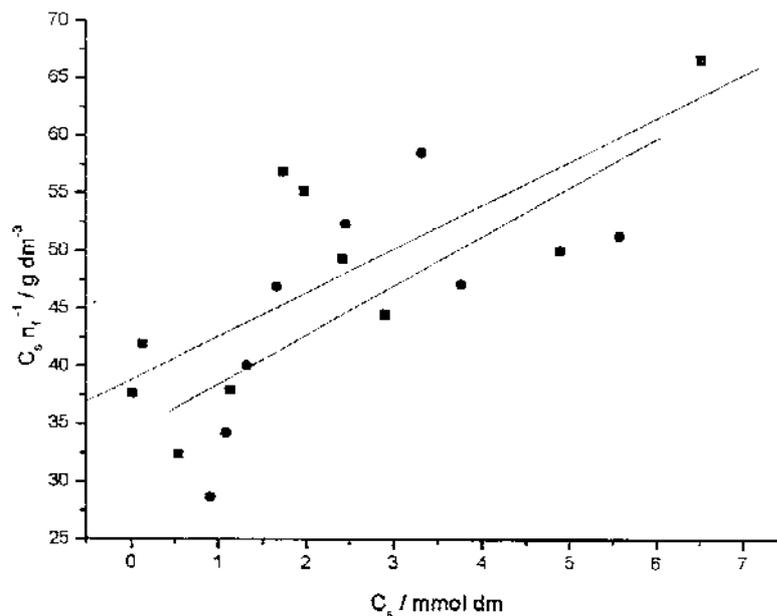


Figura 27 – Ajuste das isotermas da interação ao modelo de Langmuir dos cátions metálicos Cu^{2+} (●) e Pb^{2+} (■) com a matriz obtida pela rota homogênea (SiG-AFD-O1).

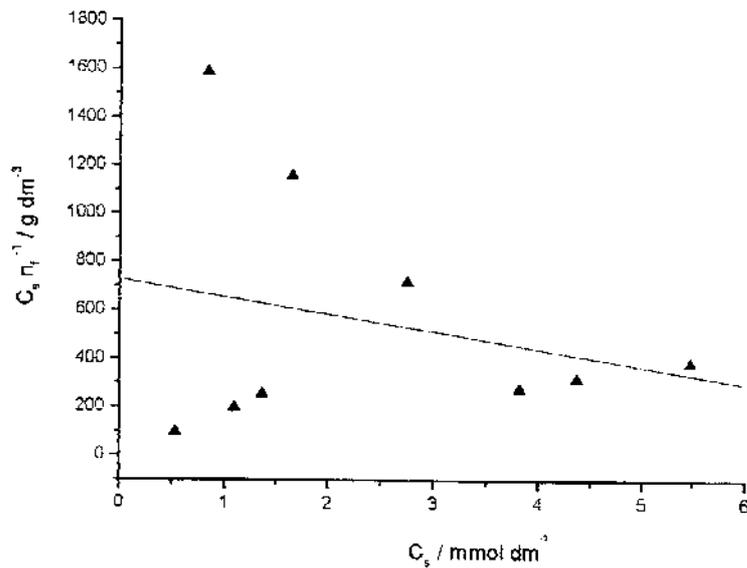


Figura 28 – Ajuste da isoterma da interação ao modelo de Langmuir do cátion metálico Cd^{2+} (▲) com a matriz obtida pela rota homogênea (SiG-AFD-O1).

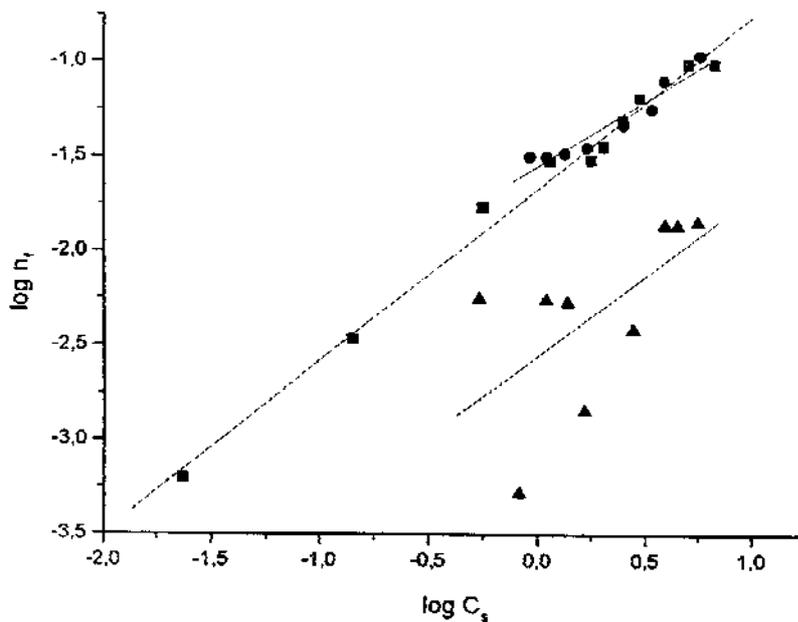


Figura 29 – Ajuste das isotermas da interação ao modelo de Freundlich dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com a matriz obtida pela rota homogênea (SiG-AFD-O1).

Comparando-se visualmente os dois modelos empregados é possível observar que o ajuste de Freundlich aproxima mais os valores experimentais a uma reta. Os resultados obtidos para cada ajuste estão relacionados na Tabela 5.

Analisando-se os coeficientes de correlação (R^2) observa-se que os valores obtidos para o modelo de Freundlich são melhores em relação a Langmuir, pois estão mais próximos de 1. Isto pode ser explicado pelo fato da superfície da matriz ser heterogênea, ou seja, ela possui diferentes sítios de adsorção (nitrogênio e enxofre) e conforme mostra o perfil de cada isoterma, a adsorção ocorre em dois estágios, primeiramente saturando determinados sítios, posteriormente interagindo com outros tipos de sítios. Este sistema é mais adequadamente ajustado ao modelo de Freundlich, que prevê a heterogeneidade da superfície, uma vez que o modelo de Langmuir considera uma superfície homogênea com adsorção em monocamada [75].

Tabela 5 - Resultados das isotermas obtidas para a adsorção de M^{2+} (Cu, Pb e Cd) no composto SiG-AFD-O1, ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich, sendo n_f o número de moles fixados; n_s a máxima adsorção; b , n e K_F constantes relacionadas com a energia livre de adsorção, intensidade de adsorção e capacidade de adsorção, respectivamente e R^2 o coeficiente de correlação.

M^{2+}	Langmuir			R^2	Freundlich		
	n_f (mmol g ⁻¹)	n_s (mmol g ⁻¹)	b (dm ³ mmol ⁻¹)		K_F	n	R^2
Cu	0,11	0,23	0,127	0,694	0,03	1,4	0,959
Pb	0,09	0,26	0,099	0,762	0,02	1,1	0,994
Cd	0,01	-0,01	0,138	-0,248	0,003	1,2	0,613

Os valores de K_F , que é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção e os valores de n_f que representa o número de moles do metal fixados na matriz mostraram que a ordem de adsorção foi $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$.

A Figura 30 mostra as isotermas obtidas para a sílica mesoporosa Sil-M-AFD que possui $0,46 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos pendentes ligados à matriz inorgânica, ou seja, $0,92 \text{ mmol g}^{-1}$ de enxofre e $0,92 \text{ mmol g}^{-1}$ de nitrogênio que são centros básicos potencialmente capazes de coordenarem com o metal

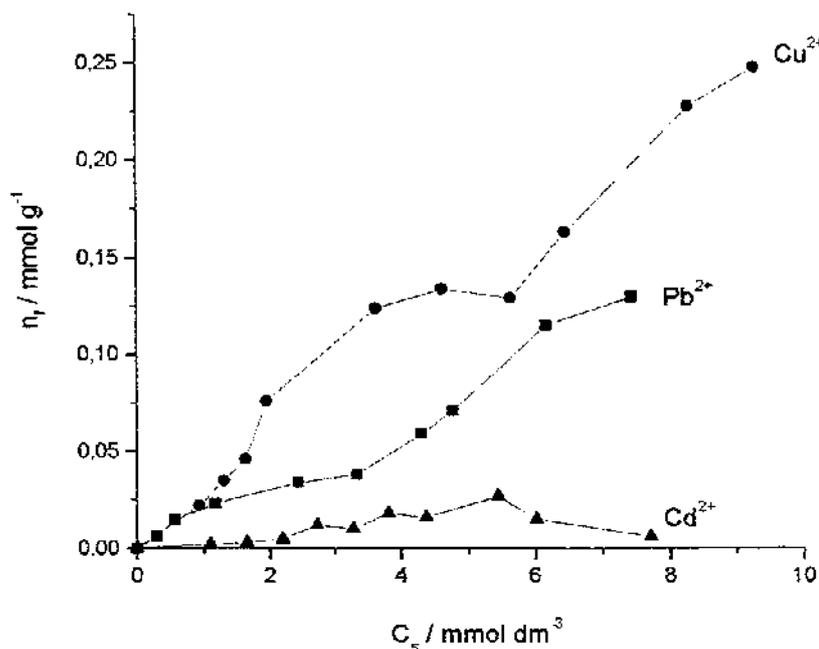


Figura 30 – Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com a sílica mesoporosa Sil-M-AFD.

O número de moles fixados n_f de cobre, chumbo e cádmio foram $0,25$, $0,13$ e $0,02 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente. Em relação ao cobre, a adsorção foi de $13,6 \%$, considerando a quantidade de centros básicos disponíveis para a interação com o metal $1,84 \text{ mmol g}^{-1}$ e interação em único sítio. Na adsorção de cobre e chumbo pode-se observar uma possível isoterma, o que na verdade, indica que um dos centros básicos seja preferido inicialmente.

Como no caso anterior, os resultados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich. As Figuras 31 e 32 mostram o ajuste ao modelo de Langmuir e a Figura 33 o ajuste ao modelo de Freundlich.

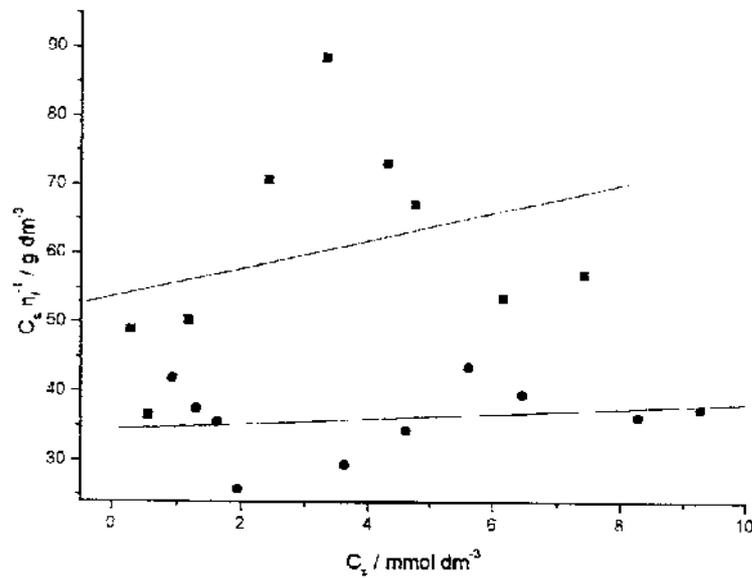


Figura 31 – Ajuste das isotermas da interação ao modelo de Langmuir dos cátions metálicos Cu^{2+} (●) e Pb^{2+} (■) com a sílica mesoporosa (Sil-M-AFD).

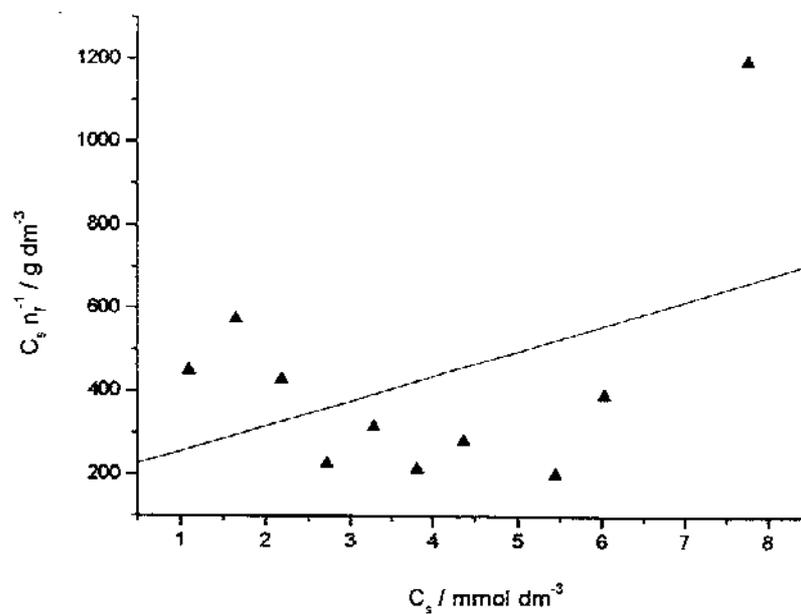


Figura 32 – Ajuste da isoterma da interação ao modelo de Langmuir do cátion metálico Cd^{2+} (▲) com sílica mesoporosa (Sil-M-AFD).

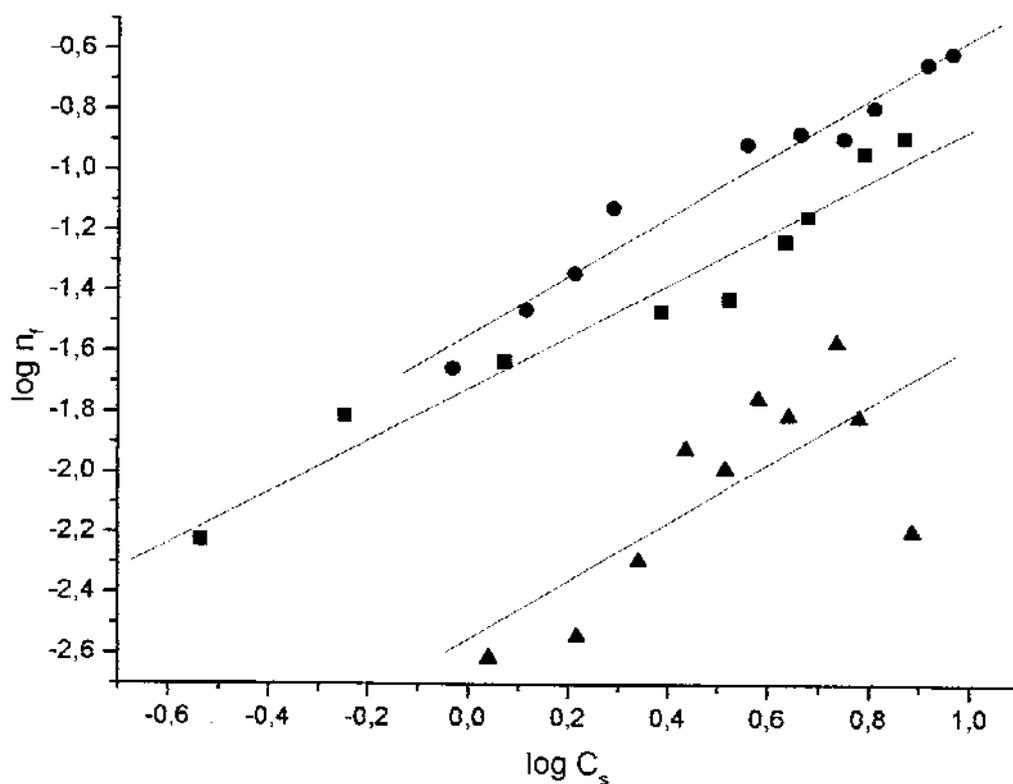


Figura 33 – Ajuste das isotermas da interação ao modelo de Freundlich dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com a sílica mesoporosa (Sil-M-AFD).

O sistema mostrou o mesmo comportamento descrito anteriormente. Os dados listados na Tabela 6 mostram através do coeficiente de correlação R^2 , que o ajuste de Freundlich é o mais adequado. A ordem de adsorção também foi a mesma, conforme indicam os valores de K_F e n_f , sendo obtida a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Tabela 6 - Resultados das isotermas obtidas para a adsorção de M^{2+} (Cu, Pb e Cd) no composto Sil-M-AFD, ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich, sendo n_f o número de moles fixados, n_s a máxima adsorção; b , n e K_F constantes relacionadas com a energia livre de adsorção, intensidade de adsorção e capacidade de adsorção, respectivamente e R^2 o coeficiente de correlação.

M^{2+}	Langmuir				Freundlich		
	n_f (mmol g ⁻¹)	n_s (mmol g ⁻¹)	b (dm ³ mmol ⁻¹)	R^2	K_F	n	R^2
Cu	0,25	2,62	0,01	0,212	0,03	1,0	0,981
Pb	0,13	0,49	0,04	0,327	0,02	1,2	0,977
Cd	0,02	0,02	0,26	0,428	0,003	1,0	0,738

As isotermas de adsorção para o filossilicato de magnésio Fil-AFD estão mostradas na Figura 34. Este material possui 1,97 mmol g⁻¹ de grupos orgânicos ancorados, ou seja, 3,94 mmol g⁻¹ de nitrogênio e 3,94 mmol g⁻¹ de enxofre.

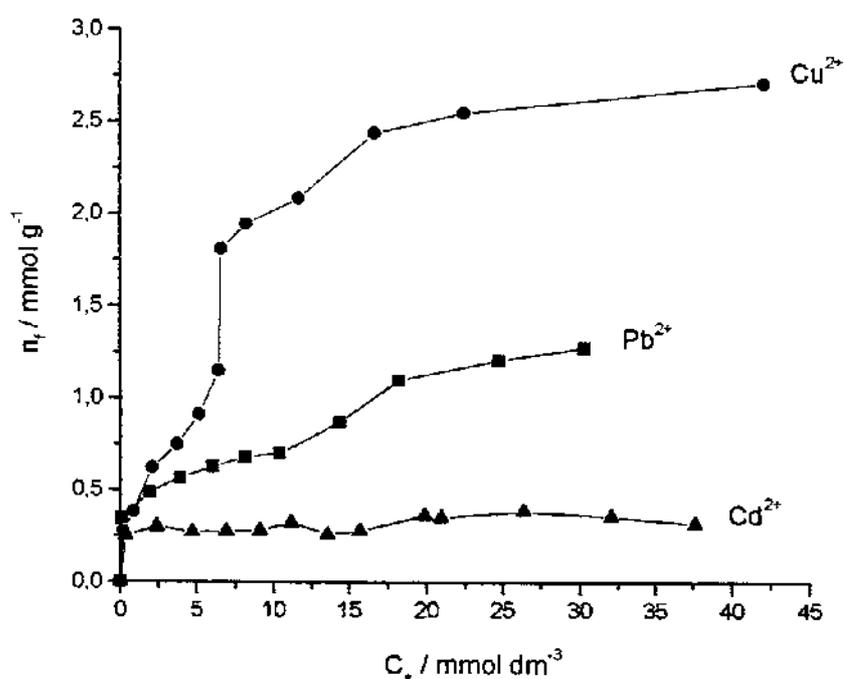


Figura 34 – Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com o filossilicato de magnésio Fil-AFD.

O número de moles de cobre, chumbo e cádmio fixados na matriz n_f foi 2,72, 1,27 e 0,38 mmol g^{-1} , respectivamente. Para o cobre a adsorção foi de 34,5 %, considerando a quantidade de sítios disponíveis $7,88 \text{ mmol g}^{-1}$ e interação com um único sítio.

Os ajustes lineares de Langmuir e Freundlich estão mostrados nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

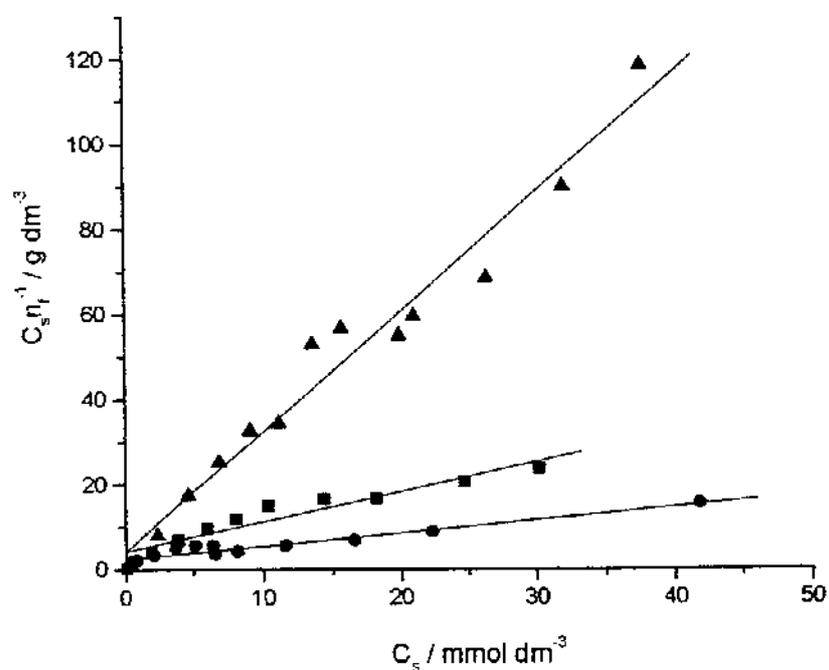


Figura 35 – Ajuste das isoterma de interação ao modelo de Langmuir dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com o filossilicato de magnésio (Fil-AFD).

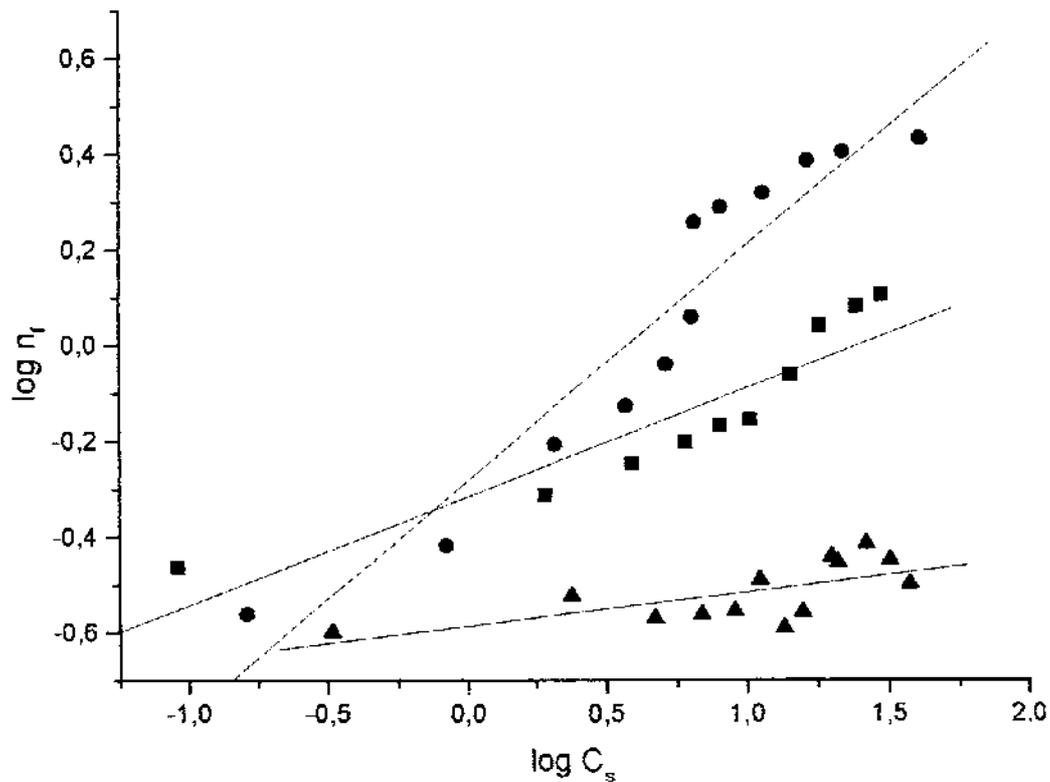


Figura 36 – Ajuste das isothermas da interação ao modelo de Freundlich dos cátions metálicos Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com o filossilicato de magnésio (Fil-AFD).

Neste caso, ambos os modelos ajustam bem os dados experimentais, conforme ilustram os valores do coeficiente de correlação R^2 , mostrados na Tabela 7. A ordem de adsorção também permaneceu a mesma $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Tabela 7 - Resultados das isotermas obtidas para a adsorção de M^{2+} (Cu, Pb e Cd) no composto Fil-AFD, ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich, sendo n_f o número de moles fixados, n_s a máxima adsorção; b , n e K_F constantes relacionadas com a energia livre de adsorção, intensidade de adsorção e capacidade de adsorção, respectivamente e R^2 o coeficiente de correlação.

M^{2+}	Langmuir			R^2	Freundlich		
	n_f (mmol g ⁻¹)	n_s (mmol g ⁻¹)	b (dm ³ mmol ⁻¹)		K_F	n	R^2
Cu	2,72	3,28	0,128	0,960	0,522	2,0	0,955
Pb	1,27	1,42	0,168	0,953	0,484	4,4	0,917
Cd	0,38	0,35	0,697	0,983	0,259	14,0	0,644

No processo de adsorção ocorre a interação ácido-base. Espera-se que metais com caráter mole, como é o caso do chumbo e cádmio tenham maior afinidade pelo centro básico enxofre que também é mole, já metais como o cobre que é considerado duro tenha mais afinidade com o nitrogênio [76]. Porém, conforme ilustra a Figura 37, pode-se propor a ocorrência de interações simultâneas por parte dos dois centros básicos com o mesmo metal. No exercício de se propor possíveis coordenações do metal por centros básicos, existem quatro possibilidades, envolvendo interação monodentadas, bidentadas e tetradentadas. Muito embora os centros básicos derivados da base oxigênio não foram considerados. Claro que se deve lembrar que sempre o contra-íon acompanha o cátion no processo de coordenação.

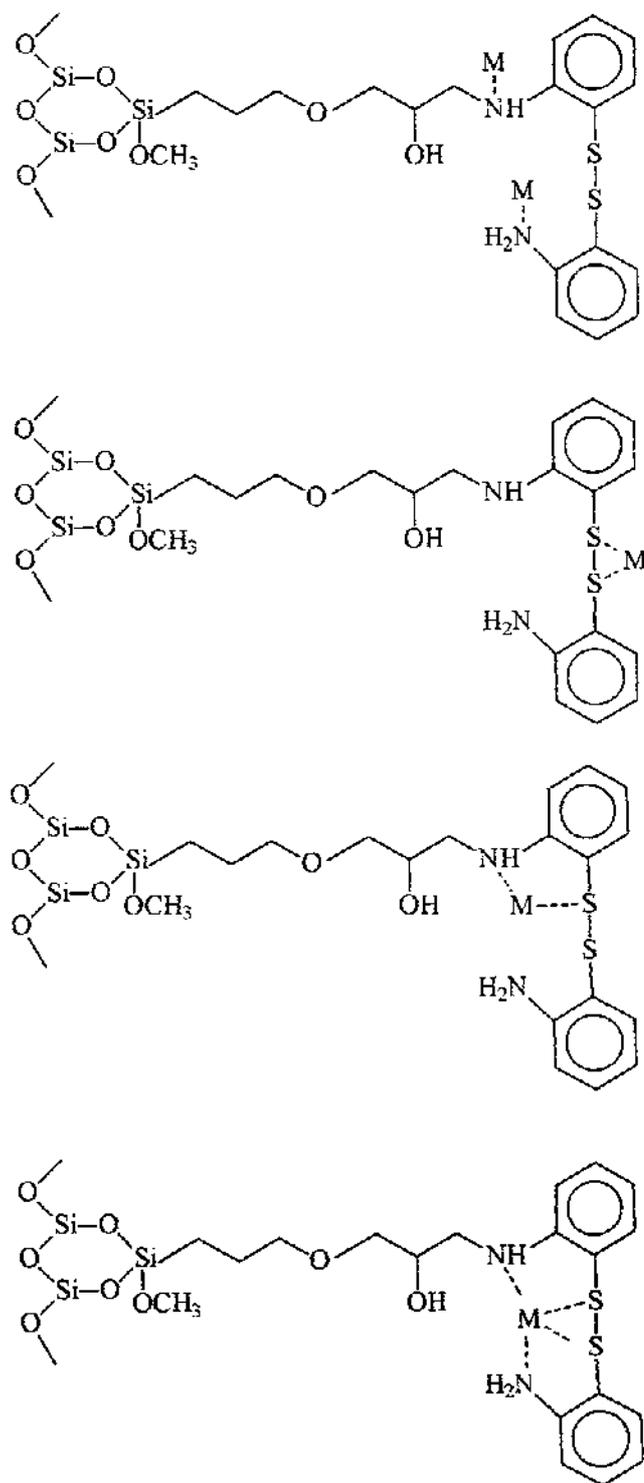


Figura 37 – Possíveis interação do metal com os centros básicos de Lewis da matriz.

Os resultados de adsorção de metais empregando-se o filossilicato de magnésio foram comparados com aqueles citados na literatura utilizando-se outros adsorventes, conforme mostra a Tabela 8. Em alguns casos, os valores mencionados estavam apresentados em mg g^{-1} e foram convertidos para mmol g^{-1} , para possibilitar a comparação.

Tabela 8 – Comparação entre os valores de capacidade máxima de adsorção n_s mencionados na literatura para diferentes adsorventes, com aqueles obtidos para o filossilicato de magnésio (Fil-AFD).

Metal	Adsorvente	N_s (mmol g ⁻¹)	Referência
Cu ²⁺	Sílica modificada com anilina	0,15	[77]
	Casca de banana	0,09	[78]
	Sílica mesoporosa modificada com etilenodiamina	1,4	[37]
	Sílica modificada com 2-aminometilpiridina	0,84	[55]
	Filossilicato de magnésio modificado com mercaptopropiltrimetoxissilano	4,31	[13]
	Talco modificado com 3-aminopropiltrimetoxissilano	2,2	[79]
	Quitosana	0,38	[80]
	Filossilicato de magnésio modificado com 2-aminofenildissulfeto	3,28	Presente trabalho
	<i>Rhizopus nigricans</i>	0,80	[81]
Pb ²⁺	Fosfato ativado	0,75	[82]
	Fosfato natural	0,56	[82]
	Zeolita	0,34	[82]
	Casca de arroz modificada	0,52	[82]
	Membranas de quitosana	0,33	[82]
	Filossilicato de magnésio modificado com 2-aminofenildissulfeto	1,42	Presente trabalho
	Carvão ativo	0,075	[83]
Cd ²⁺	Quitosana modificada com 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formilfenol	0,34	[84]
	Leonardita	0,45	[85]
	Filossilicato de magnésio modificado com 2-aminofenildissulfeto	0,35	Presente trabalho

Pode-se observar que o híbrido inorgânico-orgânico contendo a molécula 2-aminofenildissulfeto tem uma capacidade máxima de adsorção de cobre e chumbo de 3,28 e 1,42 mmol g⁻¹, respectivamente. Estes valores são considerados altos, em relação aos demais adsorventes. Para o cádmio, o valor obtido, 0,35 mmol g⁻¹, foi semelhante aos encontrados para outras superfícies adsorventes. Portanto, com base nestes dados, é possível verificar que este novo material é promissor na remoção de metais em solução.

4.9. Titulações Calorimétricas

As interações ácido-base podem ser monitoradas via titulação calorimétrica, como acontece em uma série de sistemas heterogêneos, como, por exemplo, na adsorção de metais empregando-se filossilicato [51] e sílica modificada [86]. No presente caso para a matriz obtida pelo processo homogêneo SiG-AFD-01 e para a sílica mesoporosa Sil-M-AFD, os efeitos térmicos coletados foram pequenos, semelhantes aqueles obtidos na diluição da solução metálica em água. Este fato é atribuído à baixa adsorção ocorrida nestes materiais, que implica em uma baixa quantidade de energia envolvida neste processo. Para o filossilicato de magnésio Fil-AFD, como a adsorção foi maior, a energia envolvida foi mais pronunciada, sendo possível obter as curvas mostradas nas Figuras 38, 39 e 40.

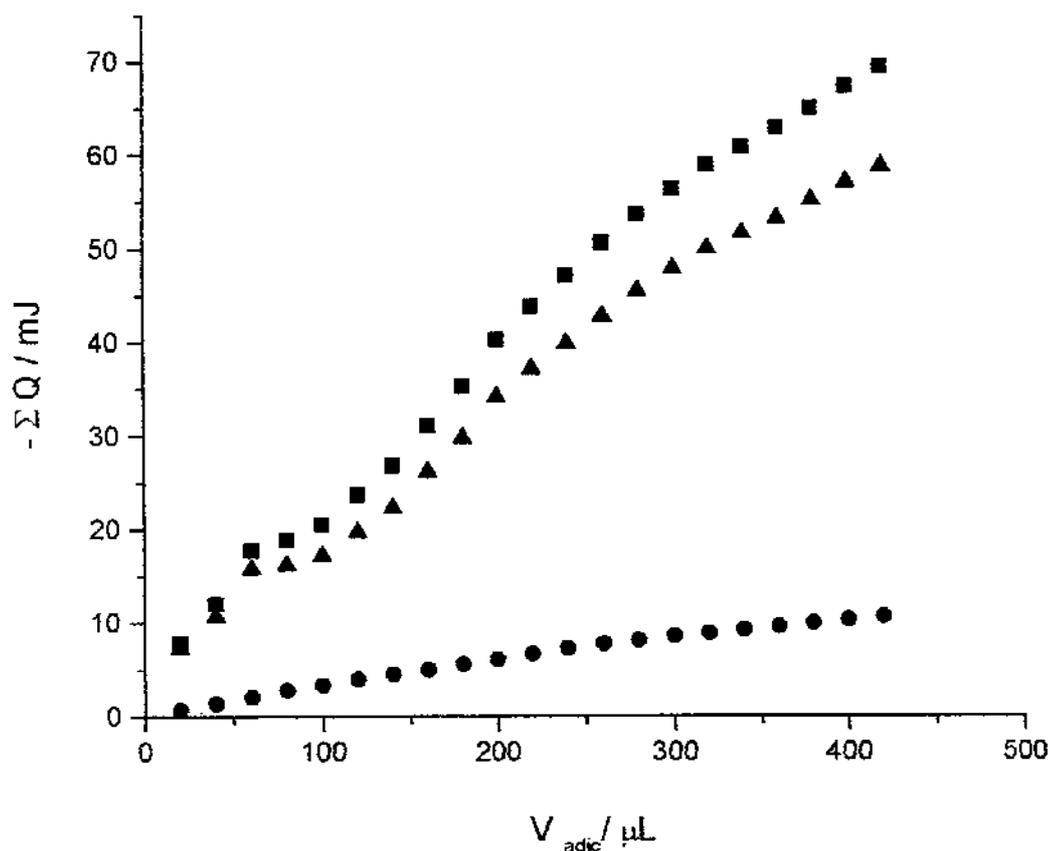


Figura 38 – Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobre $0,051 \text{ mol dm}^{-3}$ com $35,0 \text{ mg}$ de filossilicato de magnésio (Fil-AFD), suspensas em $2,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada, em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$ (■), diluição $\Sigma_{dil}Q$ (●) e resultante Σ_rQ (▲)

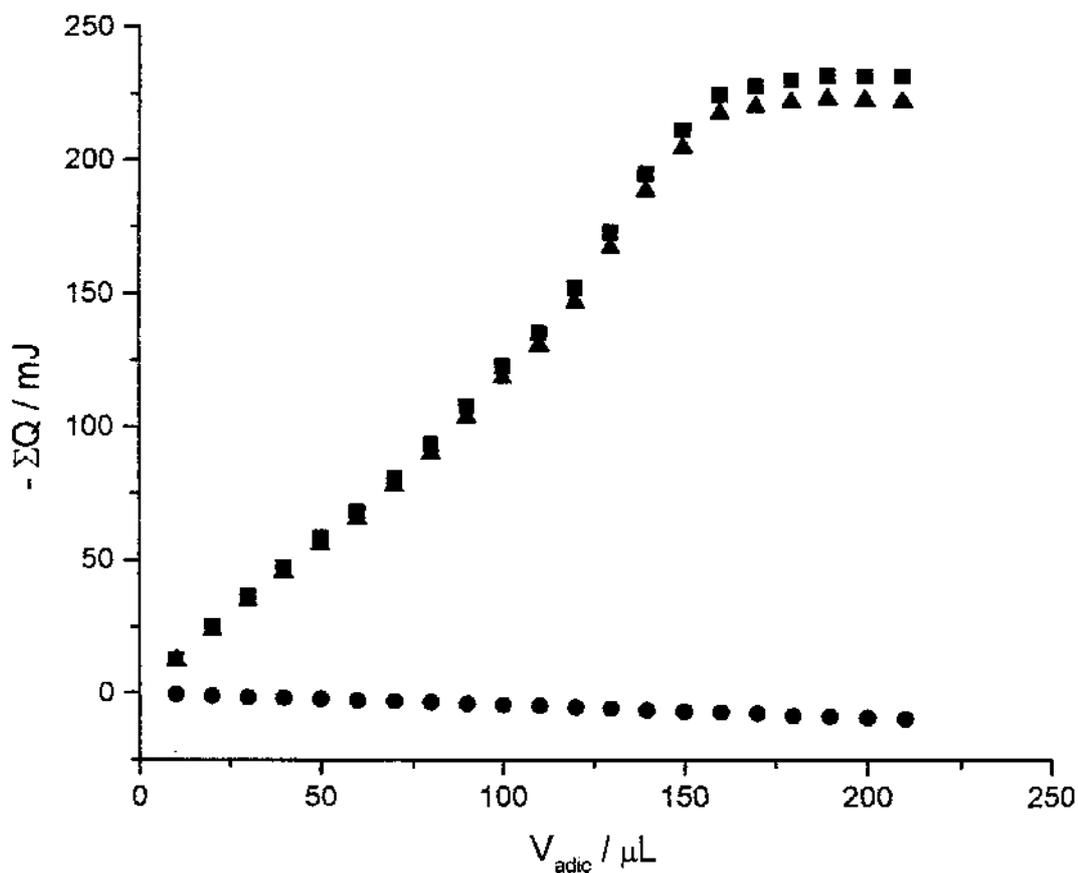


Figura 39 – Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de chumbo $0,0568 \text{ mol dm}^{-3}$ com $20,0 \text{ mg}$ de filossilicato de magnésio (Fil-AFD), suspensas em $2,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada, em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$ (■), diluição $\Sigma_{dil}Q$ (●) e resultante Σ_rQ (▲).

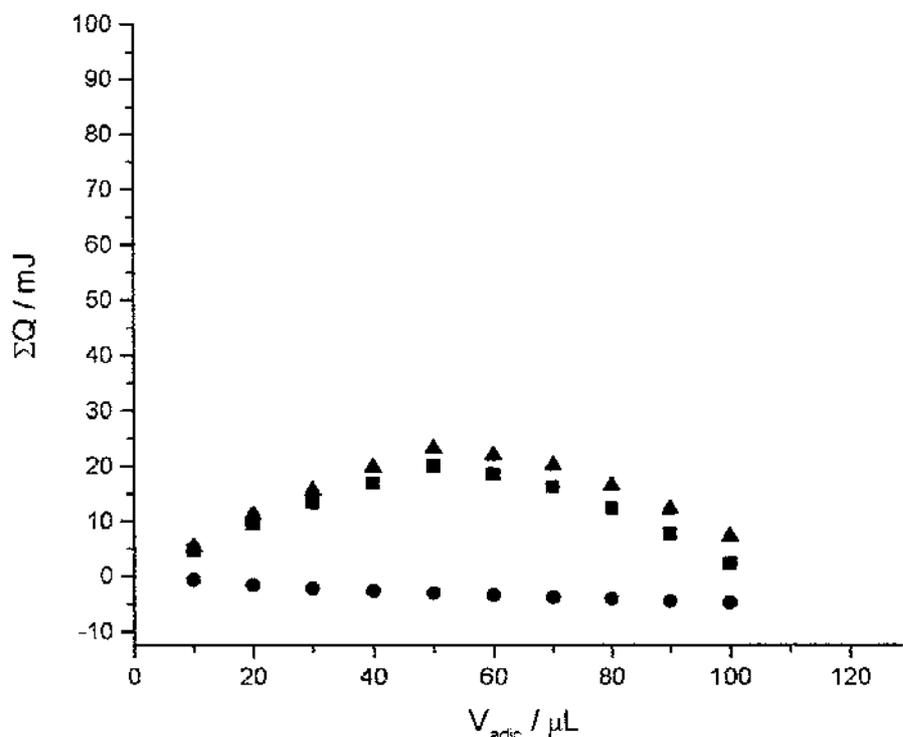


Figura 40 – Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cádmio $0,0552 \text{ mol dm}^{-3}$ com $20,0 \text{ mg}$ de filossilicato de magnésio (Fil-AFD), suspensas em $2,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada, em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tot} Q$ (■), diluição $\Sigma_{dil} Q$ (●) e resultante $\Sigma_r Q$ (▲).

É possível observar que a interação do filossilicato com cobre e chumbo trata-se de um processo exotérmico evidenciado pelo valor negativo de ΣQ . Para o cádmio, o processo mostrou-se endotérmico, através dos valores positivos de ΣQ .

A equação modificada de Langmuir foi aplicada aos sistemas, conforme descrito na parte experimental e esse procedimento tem sido ajustados a vários sistemas heterogêneos [7,12,21,57-59]. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 41, 42 e 43.

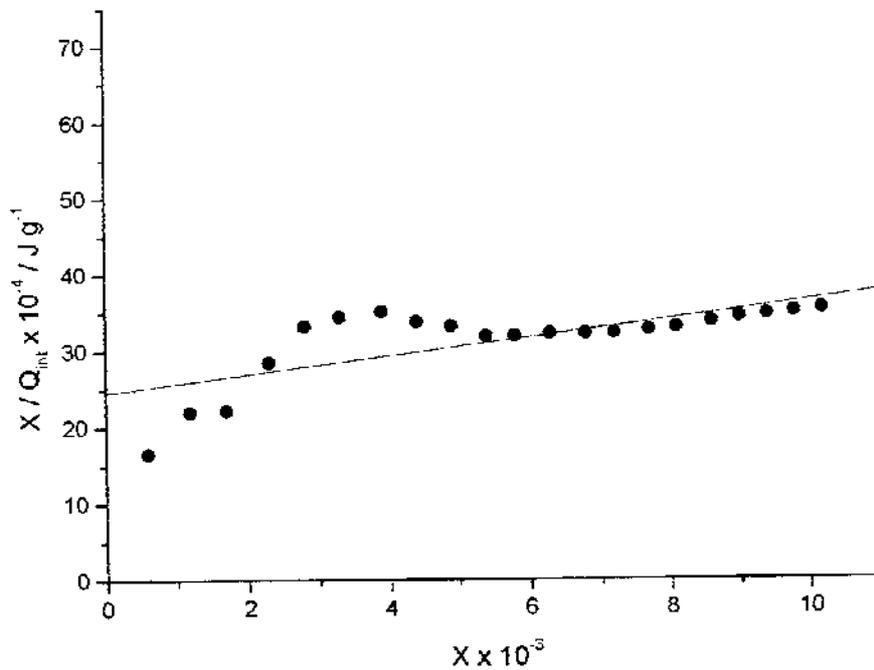


Figura 41 – Ajuste dos dados experimentais a equação modificada de Langmuir para o filossilicato de magnésio Fil-AFD interagindo com cobre.

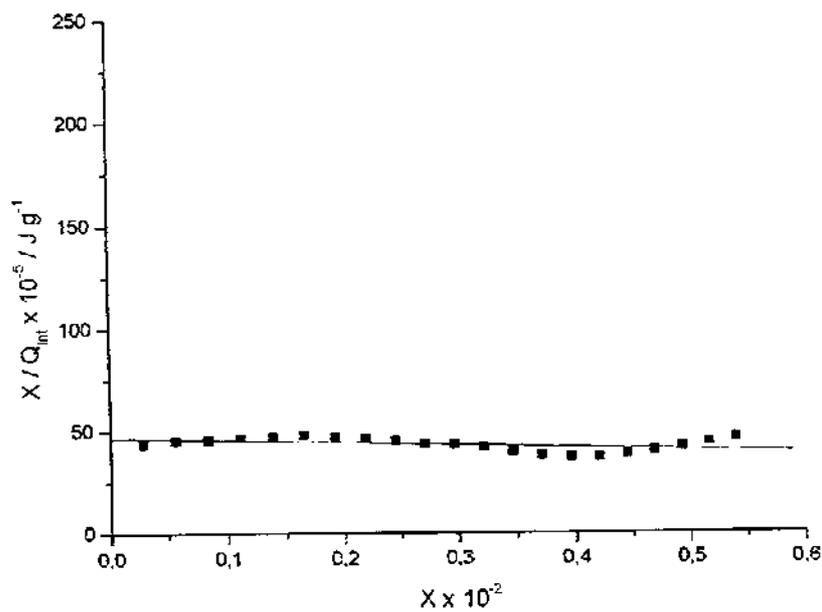


Figura 42 – Ajuste dos dados experimentais a equação modificada de Langmuir para o filossilicato de magnésio Fil-AFD interagindo com chumbo.

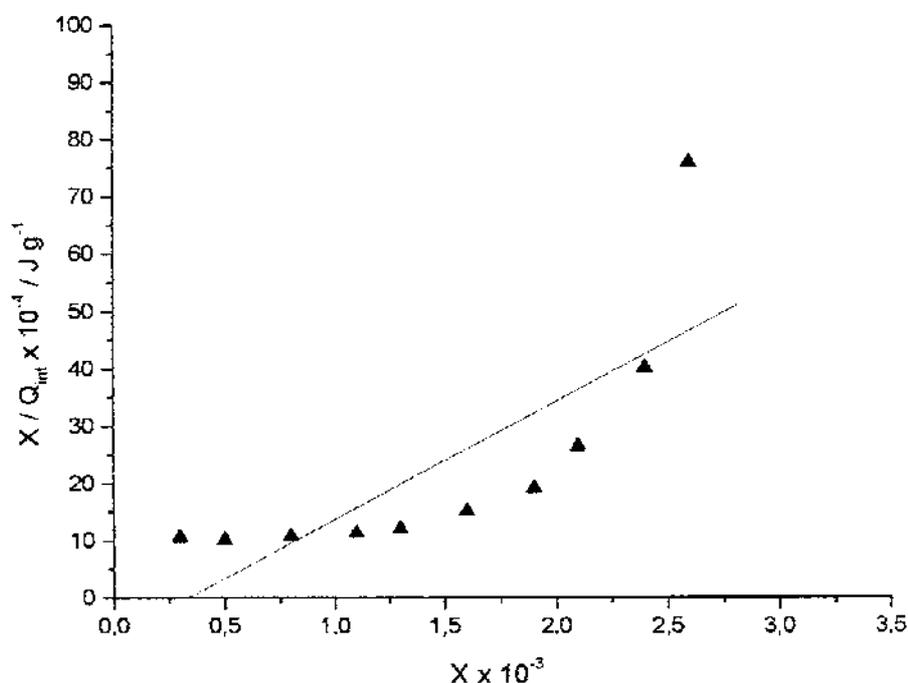


Figura 43 – Ajuste dos dados experimentais a equação modificada de Langmuir para o filossilicato de magnésio Fil-AFD interagindo com cádmio.

Os valores do coeficiente de correlação R^2 para as curvas mostradas nas Figuras 41, 42 e 43 foram 0,713, -0,559 e 0,783, respectivamente. Observa-se que o ajuste dos dados experimentais à equação modificada de Langmuir não mostrou-se adequado a estes sistemas. Este fato pode ser explicado como descrito anteriormente devido a heterogeneidade de sítios na superfície do material. Sendo assim, não foi possível obter as variáveis termodinâmicas entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para esses sistemas estudados.

5. CONCLUSÃO

O composto 2-aminofenildissulfeto pôde ser facilmente obtido em laboratório, via dimerização do composto precursor 2-aminotiofenol. Sendo esta molécula de grande interesse para a formação de novos agentes sililantes, por possuir centros básicos distintos.

A obtenção do híbrido inorgânico-orgânico contendo a molécula 2-aminofenildissulfeto foi realizada através da imobilização em superfície e uso do método sol-gel. Esse último processo mostrou-se mais eficiente com obtenção de um maior teor de grupos orgânicos covalentemente imobilizados na superfície inorgânica formada. Dentre os materiais sintetizados, o filossilicato de magnésio foi o material que apresentou a maior quantidade de moléculas ancoradas, $1,97 \text{ mmol g}^{-1}$. Este composto mostrou possuir estrutura lamelar, com distância interlamelar de 960 pm, valor semelhante ao filossilicato natural talco com aproximadamente 1000 pm.

A sílica mesoporosa, contendo o grupo orgânico 2-aminofenildissulfeto foi obtida com sucesso. Isto foi comprovado através do valor de diâmetro médio de poro, sendo 3,44 nm, que está na faixa de material mesoporoso e através da ressonância magnética nuclear para o núcleo de ^{13}C em que foi possível verificar o aparecimento das espécies T^2 e T^3 , referentes à imobilização da cadeia orgânica via ligação covalente.

A caracterização dos compostos sintetizados através da técnica de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si aplicada a sólidos, foi uma importante ferramenta para a comprovação da incorporação do agente sililante à matriz por meio de ligação covalente. Isso foi possível pela observação das espécies T^1 , T^2 e T^3 , que são características do silício ligado à cadeia carbônica, confirmando a existência da ligação covalente silício-carbono.

A termogravimetria confirmou que os materiais contendo maior densidade de grupos orgânicos imobilizados, a sílica sol-gel (Sil-S-AFD) e o filossilicato de magnésio (Fil-AFD), possuem menor estabilidade térmica.

Os estudos de adsorção de metais divalentes mostrou que a ordem de adsorção para as matrizes estudadas foi $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. A matriz que apresentou a maior capacidade de adsorção foi o filossilicato de magnésio (Fil-AFD). Pelo fato da molécula

orgânica, contendo diferentes centros básicos de Lewis, estar presente no espaço interlamelar, este material é promissor na sorção de metais em solução.

A distinção entre os dois centros básicos das cadeias pendentes se torna difícil, uma vez que a interação com o metal pode ocorrer de forma simultânea com os mesmos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. G. S. Prado, E. A. Faria, *Quim Nova*, 28 (2005) 544.
- [2] E. F. Vansant, P. van der Voort and K. C. Vrancken, "Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface", Elsevier, New York, 1995.
- [3] R. Arshady, *J. Chromatogr.*, 586 (1991) 181.
- [4] C. R. Silva, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 195 (1997) 381.
- [5] C. R. Silva, "Aplicação de sílica, contendo o grupo etilenodiamina ancorado, como fase estacionária para CLAE", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, 1998.
- [6] J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A.*, 779 (1997) 29.
- [7] C. Airoidi, R.F. Farias, *Quim Nova*, 23 (2000) 496.
- [8] B. Buszewski, M. Jezierska, M. Welniak, D. Berek, *J. High Resol. Chromatogr.*, 21 (1998) 267.
- [9] P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, 62 (2004) 1005.
- [10] P. van der Voot, E. F. Vansant, *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.*, 19 (1996) 2723.
- [11] J. A. A. Sales, A.G.S. Prado, C. Airoidi, *Polyhedron*, 21 (2002) 2647.
- [12] C. Airoidi, L. N. H. Arakaki, *J. Colloid Interface Sci.*, 249 (2002) 1.
- [13] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 359 (2000) 1.
- [14] T. Hanaoka, H. P. Kormann, M. Kroll, T. Sawitowski, G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 6 (1998) 807.
- [15] D. Mochizuki, A. Shimojima, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 12082.
- [16] B. M. Choudry, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 251.
- [17] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquairre, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 101.
- [18] M. G. Voronkov, N. N. Vlasova, Y. N. Pozhidaev, *Appl. Organometal. Chem.*, 14 (2000) 287.
- [19] Z. Liu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3543.
- [20] V. Deschler, P. Kleinschmitt, P. Panster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1996) 236.
- [21] L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 22 (1999) 246.
- [22] A. G. S. Prado, L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 2206.
- [23] J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, (1998) 853.
- [24] A.G.S. Prado, C. Airoidi, *Green Chem.*, 4 (2002) 288.
- [25] L. N. H. Arakaki, A. N. de Sousa, J. G. P. Espinola, S. F. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 249 (2002) 290.
- [26] C. Airoidi, L. N. H. Arakaki, *Polyhedron*, 20 (2001) 929.
- [27] M. R. M. C. Santos, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 183 (1996) 416.
- [28] J. G. P. Espinola, J. M. P. Freitas, S. F. Oliveira, C. Airoidi, *Colloids Surf. A*, 87 (1994) 33.
- [29] M. L. Hair, em "Silanes, Surfaces and Interfaces", D. E. Leyden, Ed., Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
- [30] C. R. Silva, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 195 (1997) 381.
- [31] C. Y. Mou, H.P. Lin, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 137.
- [32] J. H. Kwak, J. E. Herrera, J. Z. Hu, Y. Wang, C. H. F. Peden, *Appl. Catal. A: Gen.*, 300 (2006) 109.

- [33] C. R. Silva, I. C. S. F. Jardim, C. Airoidi, *J. Chromatogr. A.*, 913 (2001) 65.
- [34] K. Kurt, T. Asefa, N. Coombs, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3452.
- [35] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 2999.
- [36] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Surface Sci.*, 590 (2005) 51.
- [37] C.C. Chen, E. J. Mckimmy, T. J. Pinavaia, K. F. Hayes, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2003) 4758.
- [38] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartulli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2633.
- [39] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267 (1995) 865.
- [40] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269 (1995) 1241.
- [41] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2 (1993) 17.
- [42] D. J. Macquarrie, *Green Chem.*, 1 (1999) 195.
- [43] D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, S. Tailland, K. Uting, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 1843.
- [44] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 26 (2003) 699.
- [45] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Langmuir*, 15 (1999) 5048.
- [46] M.G. Fonseca, J.S. Barone, C. Airoidi, *Clays Clay Miner.*, 48 (2000) 638.
- [47] C.R. Silva, M.G. Fonseca, J.S. Barone, C. Airoidi, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 175.
- [48] R. S. Hiratsuka, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *Quim. Nova*, 18 (1995) 171.
- [49] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-Gel Science, "Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"*, Academic, San Diego, 1990.
- [50] X. Liu, J. Li, L. Zhou, D. Huang, Y. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, 415 (2005) 198.
- [51] M.G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 21 (1999) 3687.
- [52] M.G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Cal.*, 64 (2001) 273.
- [53] P. W. Atkins, *"Physical Chemistry"*, Oxford University Press, 4ª. Ed., New York, 1994.
- [54] J. A. Simoni, C. Airoidi, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, *Colloids Surf. A*, 166 (2000) 109.
- [55] J. A. A. Sales, F. P. Faria, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Polyhedron*, 23 (2004) 719.
- [56] M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj, *J. Colloid Interface Sci*, 279 (2004) 307.
- [57] E. M. Vieira, A. G. S. Prado, M. D. Landgra, M. O. O. Rezende, *Quim. Nova*, 22 (1999) 305.
- [58] F. F. Sodré, E. Lenzi, A. C. S. Costa, *Quim. Nova*, 24 (2001) 324.
- [59] D. A. Fungaro, J. C. Izidoro, R. S. Almeida, *Eclét. Quim.*, 30 (2005) 31.
- [60] J. L. Oscarson, R. M. Izatt, J. O. Hill, P. R. Brown, em *"Solution Calorimetry"*, vol IV, K. N. Marsh, P. A. G. O'Hare, Ed., Blackwell Scientific Publications, London, p. 211, 1994.
- [61] S. J. Gill, I. Wadso, *J. Chem. Thermodynamics*, 16 (1984) 343.
- [62] J. A. A. Sales, "Novos agentes sililantes derivados do precursor epóxido na imobilização e síntese de sílica mesoporosa", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, 2003.
- [63] B. C. Mondal, A. K. Das, *Indian. J. Chem*, 41 (2002) 1821.
- [64] C. Airoidi, M. R. M.C. Santos, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 14179.
- [65] I. T. Zhuravlev, *Langmuir*, 3 (1987) 316.

- [66] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy", 2ª. Ed., Saunders, New York, 1996.
- [67] L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, 2ª Ed., New York, 1958.
- [68] M. Luhmer, J. B. d'Espinose, H. Hommel, A. P. Legrand, *Magnetic Resonance Imaging*, 14 (1996) 911.
- [69] J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, aceito para publicação.
- [70] R. F. Farias, C. Airoidi, *J. Therm. Anal.*, 53 (1998) 751.
- [71] IUPAC Manual of symbols and Terminology, *Pure Appl. Chem.*, 31 (1972) 578.
- [72] M. Jaber, J. M. Brendlé, L. Delmotte, R. L. Dred, *Solid State Sci.*, 7 (2005) 610.
- [73] B. Velde, "Introduction to Clay Minerals", Chapman & Hall: Londres, 1992.
- [74] T. Adhikari, M. V. Singh, *Geoderma*, 114 (2003) 81.
- [75] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, *Dyes Pig.*, 69 (2006) 210.
- [76] D. F. Shriver, P. W. Atkins, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, 3ª Ed., new york, 1999.
- [77] R. A. Jacques, R. Bernardi, M. Caovila, E. C. Lima, C. Airoidi, J. C. P. Vaghetti, F. A. Pavan, *J. Braz. Chem. Soc.*, enviado para publicação.
- [78] A. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, *Water Sci. Technol.*, 47 (2002) 185.
- [79] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Mater. Reserch Bulletin*, 36 (2001) 277.
- [80] I. S. Lima, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 241 (2004) 133.
- [81] Z. R. Holan, B. Volesky, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 53 (1995) 133.
- [82] M. Mouflih, A. Aklil, S. Sebtí, *J. Hazard Mater.*, B119 (2005) 183.
- [83] R. L. Ramos, J. R. R. Mendez, J. M. Brown, L. F. Rubio, R. M. G. Coronado, *Water Sci. Technol.*, 35 (1997) 205.
- [84] J. K. C. Justi, V. T. Fávere, M. C. M. Laranjeira, A. Neves, R. A. Peralta, *J. Colloid Interface Sci.*, 291 (2005) 369.
- [85] C. Lao, Z. Zeledón, X. Gamisans, M. Sole, *Sep. Purif. Technol.*, 45 (2005) 79.
- [86] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Cal.*, 70 (2002) 135.