



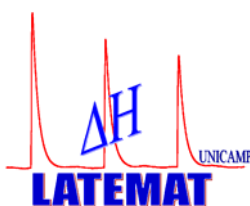
UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



Laboratório de Termoquímica de Materiais



***ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DE SÍLICA E
FILOSSILICATO A PARTIR DE AGENTES SILILANTES
INCORPORADOS COM TIOURÉIA***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CANDIDATO: FERNANDO JOSÉ VOLPI EUSÉBIO DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI

Julho/2006

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

OI4o

Oliveira, Fernando José Volpi Eusébio de.
ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DE SÍLICA E
FILOSSILICATO A PARTIR DE AGENTES SILILANTES
INCORPORADOS COM TIOURÉIA / Fernando José
Volpi Eusébio de Oliveira. -- Campinas, SP: [126], 2006.

Orientador: Claudio Airoidi

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Híbrido. 2. Sílica Gel. 3. Filossilicatos. 4.
Termoquímica. I. Airoidi, Cláudio. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: ORGANOFUNCTIONALIZATION OF SILICA AND PHYLLOSILICATE
FROM SILYLATING AGENTS INCORPORATING THIOUREA

Palavras-chaves em inglês: Hybrid, Silca gel, phyllosilicates, thermochemistry

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Claudio Airoidi (orientador), Carla Beatriz Grespan Bottoli, Edésio
Costa Fernandes Alcântara

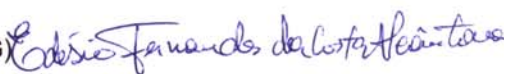
Data de defesa: 31/07/2006

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Claudio Airoidi (Orientador)



Prof. Dr. Edésio Fernandes da Costa Alcântara (IQ-UFG)



Profa. Dra. Carla Beatriz Grespan Bottoli (IQ-UNICAMP)



Este exemplar corresponde à redação final da
Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno
FERNANDO JOSÉ VOLPI EUSÉBIO DE OLIVEIRA,
aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de julho de
2006.



Prof. Dr. Claudio Airoidi

(Presidente da Banca)

Agradecimento Especial

A Deus

Por iluminar meu caminho, não me apontando as soluções, mas me dando força, perseverança, paciência e humildade para entender que ao descobri-las conseguimos sentir um pouco do que é felicidade!

Por criar o universo com suas belezas e mistérios. A natureza é criação, é a linguagem de Deus. A ciência foi criada pelo homem por uma só razão: para percebermos o quanto somos etéreos e insignificantes diante da linguagem de Deus.

Dedicatória

Aos meus pais Durval e Maria Augusta

☞ *Por nunca terem desistido de incentivar meus estudos, embora, em algum tempo, eu tenha dado muitos motivos para isso!*

☞ *Por acreditarem em mim e me darem confiança para seguir minhas tarefas pessoais e profissionais!*

☞ *Por sempre apoiarem minhas decisões, mesmo quando o peito apertava, nos intermináveis períodos longe de casa!*

☞ *Por me ajudarem de todas as formas que alguém poderia ser ajudado!*

A Mônica,

☞ *Pelo amor, amizade e incríveis momentos vividos durante todo esse difícil período para nós dois. Espero que continue sendo essa pessoa iluminada e doce.*

Aos Meus Irmãos Patrícia e Vinicius

☞ *Pela amizade, carinho, cumplicidade e apoio em todas as horas.*

♪ *Aos discos do Floyd, Rush, CCR, Beatles, Doors, Stones ...* ♪

♪ *Que foram cruelmente exigidos durante essa árdua redação* ♪

Ao Professor Dr. Claudio Airolði

Que tem me “aturado” desde a graduação sempre com uma paciência oriental e uma vontade perene de ensinar, discutir e esclarecer dúvidas, não importando sobre o que se falava.....indo da Química ao Futebol (quando o assunto eram as derrotas do melancólico “Palestra”).

Agradeço por contribuir imensamente com a minha formação profissional, fazendo contagiar pela sua admiração e questionamento refinado da mais bela das ciências, além de pregar valores intrínsecos de um homem de caráter, espelhados em sua carreira e vida vitoriosas.

Que Deus o ilumine para que sua missão de perpetuar o conhecimento da Química e, sobretudo, da Vida, continue por muito, mas muito tempo.

Agradecimentos

✧ *Aos professores e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP que colaboraram direta ou indiretamente com a realização deste trabalho.*

✧ *Aos Professores Drs. Carla Bottoli e Gilson Dias por suas importantes contribuições nesse trabalho através do meu Exame de Qualificação e ao Professor Dr. Pedro Volpe pela atenção, incomum, desprendida a este exame.*

✧ *Ao Professor Dr. Edésio Fernandes da Costa Alcântara pela disponibilidade de comparecer em minha banca e incalculável contribuição neste trabalho.*

✧ *Ao Instituto de Química da USP – SP e a Andrea pelos espectros Raman.*

✧ *Aos colegas de laboratório, pelas valiosas discussões no dia-a-dia ou minutos antes das avaliações. Pelas inúmeras risadas, estas fundamentais para transpor as épocas difíceis com um pouco mais de alegria. Agradeço e prezo pela amizade, sucesso e felicidade de todos.*

✧ *Ao colega Dr. José Almir de Almeida Sales pela grande contribuição na minha formação e co-orientação nos tempos de iniciação científica.*

✧ *Aos amigos Carlos Roberto Senise Junior e Mauricio Alex Meirinho pela amizade e o importante e inesquecível período em que moramos junto.*

↳ *À gangue: Alemão, Giacon e Kakaroto, pelas gargalhadas nas disciplinas de laboratório e inesquecíveis momentos dentro e fora da sala de aula.*

↳ *À galera de Sampa, que compreenderam nos momentos em que não voltei pra casa!*

↳ *Aos amigos Camila, Edson, Martha e Maurício pelo carinho, companheirismo e cumplicidade em qualquer hora.....nas boas e nas melhores!*

↳ *Ao amigo Edson Cavalcanti da Silva Filho, pela ajuda crucial na hora da “correria” e pelas intermináveis, porém muito produtivas, discussões sobre ciência. Sabe muito!*

↳ *À Vera, pelas adoráveis aulas de Inglês, que foram e são fundamentais para a minha sobrevivência acadêmica.*

↳ *Aos Caras da banda, por não terem me “demitido” pela ausência nos ensaios em tantos fins de semana.*

↳ *À galera da MED XXXIX, pelas grandes amizades, que pretendo manter para o resto da vida!*

↳ *A Neusa pela amizade e carinho, além do apoio técnico e experiência incomparável!*

↪ *Ao Instituto de Química pelo apoio acadêmico da CPG, representada pela Bel e Rodrigo e suporte técnico, através da Helena, Vanessa, Fabiana, Raquel, Daniel e por aí vai...*

↪ *À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela bolsa concedida.*

“Never express yourself more clearly than you are able to think.”

(Niels Bohr)

RESUMO

Título: ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DE SÍLICA E FILOSSILICATO A PARTIR DE AGENTES SILILANTES INCOIRPORADOS COM TIOURÉIA

Aluno: Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras-chave: sílica, híbridos, filossilicato, adsorção.

Novas matrizes de sílica gel organofuncionalizadas foram preparadas através da incorporação da molécula de tiouréia nos agentes sililantes comerciais de cadeias lineares contendo de um a três átomos de nitrogênio em suas estruturas, na presença de sulfato de amônio, como catalisador. Utilizou-se um novo método de preparação do novo agente modificado não envolvendo a presença de solvente na etapa inicial, o que difere daqueles que usam algum tipo de solvente orgânico, não só na etapa inicial, como também em reações sucessivas de imobilização. As matrizes foram denominadas conforme o número de nitrogênios contidos em suas superfícies, sendo S-NT, S-2NT e S-3NT, de acordo com os crescentes átomos de nitrogênio contidos no agente de origem.

Através do processo sol-gel foram sintetizados os filossilicatos correspondentes às superfícies de sílica modificada. Nessa etapa, os agentes incorporados com tiouréia foram dissolvidos em etanol e adicionados a uma solução de nitrato de níquel em meio básico, obedecendo a relação molar Si/Ni como sendo 4/3. Assim, foram obtidos filossilicatos similares ao talco, que apresenta o magnésio nos sítios octaédricos, envoltos por duas camadas de silicato, onde o silício está acomodado nos sítios tetraédricos. Para a síntese da estrutura similar ao talco natural é fundamental que a razão molar mencionada seja obedecida.

As técnicas de caracterização utilizadas permitiram a compreensão das estruturas, bem como algumas de suas propriedades. Para os filossilicatos, foi fundamental a análise por difração de raios-X, para observar os planos de reflexões correspondentes aos da amostra de estruturas do tipo talco e comparar os sinais e as distâncias interlamelares de todos os materiais.

A capacidade de adsorção de íons cobre foi estudada para as três matrizes de sílica. Os materiais apresentaram capacidade máxima de adsorção crescente na seguinte ordem. S-2NT < SNT < S-3NT, ou seja, a matriz contendo dois átomos de nitrogênio em sua estrutura apresentou menor capacidade, que por sua vez é menor do que a matriz contendo três átomos de nitrogênio nas cadeias. Esse resultado está de acordo com os percentuais de nitrogênio para cada amostra, calculados pela análise elementar.

A energética da interação íons cobre/centros básicos de Lewis foi determinada por titulação calorimétrica. Os dados permitiram obter a isoterma de Langmuir e através de sua regressão linear, calcular os parâmetros termodinâmicos que se apresentaram favoráveis à complexação do cobre.

ABSTRACT

Title: ORGANOFUNCTIONALIZATION OF SILICA AND PHYLLOSILICATE FROM SILYLATING AGENTS INCORPORATING THIOUREA

Author: Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira

Advisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Keywords: silica, hybrid, phyllosilicate, adsorption.

New silica gel organofunctionalized surfaces were synthesized by incorporating the thiourea molecule in the commercial silylating agents with linear chains containing from one to three nitrogen atoms on their structures, in presence of ammonium sulphate as catalyst. This method for new modified silylating agent preparation does not require any solvent for the first step reaction. The most usefull described processes are based on the use of solvent not only on the first step, but also on the immobilization reactions. The materials were named following to the number of nitrogen atoms attached to the aliphatic organic chains containing on surfaces, as S-NT, S-2NT and S-3NT, from one to three nitrogen atoms derived from silylating agents, respectively.

From sol-gel process the analogous phyllosilicates from modified silica surfaces were synthesized. In this step, the functionalized agent was dissolved in ethanol and added to a nickel nitrate solution, in basic condition, following the molar ratio Si/Ni as 4/3. Therefore, the obtained talc-like phyllosilicate, presented the magnesium atom in octahedral sites, which are located between two tetrahedral silicate layers. To synthesize a talc-like structure, the mentioned molar ratio must be obeyed.

The characterization techniques allowed the understanding of the structures, as well as some of properties. For phyllosilicates, the X-ray diffraction patterns were of fundamental importance for observing the typical reflection plans associated with the samples that have a talc-like structure and to compare the signals and the interlamellar space for all materials.

The copper adsorption capacity was studied for all three silica matrices. The materials presented an increasing order of adsorption capacity as: S-2NT < SNT < S-3NT,

e.g., the matrix containing two nitrogen atoms on its structure had lower capacity than the others, including that one of three nitrogen atoms. These data are in agreement with nitrogen percentage values for each sample, evaluated by elemental analysis.

The energetic of the interactions between copper ions/nitrogen Lewis basic centers were followed by calorimetry. Through calorimetric titrations was possible to adjust the results to the Langmuir isotherm and by linear regression and the thermodynamic parameters were calculated and presented favorable for copper complexation.

Currículo

1. Dados pessoais

Nome: Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira
Filiação: Durval Eusébio de Oliveira e Maria Augusta Volpi Eusébio de Oliveira
Nascimento: 16/12/1978 – São Paulo/SP – Brasil
Carteira de Identidade: 28.630.896-4 SSP/SP – 22/09/1998
CPF: 039488264-47
Endereço Residencial: Rua Patuaí, 107
Saúde – São Paulo/SP - Brasil
CEP - 04147-050
Endereço Profissional: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Cidade Universitária Zeferino Vaz
04147-050, SP - Brasil
Telefone: 11 3788-3109
E-mail: volpi@iqm.unicamp.br

2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

2000-2004 - BACHARELADO EM QUÍMICA.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil
2000-2004 - BACHARELADO EM QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS
2004-2006 Mestrado em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil
Orientador: Claudio Airoidi
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

3. Produção científica

- 3.1. Iniciação científica
“Novos agentes sililantes através da imobilização de moléculas orgânicas na superfície de sílica gel”
Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPQ
Número do Processo: 1 12997/2002-3
Instituição do Orientador: Universidade Estadual de Campinas
Período: 01/08/2003 à 31/07/ 2004.
- Iniciação Científica
“Três diferentes modos de ancoramento da molécula 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol em sílica gel para a adsorção de níquel”
Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPQ
Número do Processo: 1 12997/2002-3
Instituição do Orientador: Universidade Estadual de Campinas
Período: 01/08/2002 à 31/07/2003

3.2 Participação em congresso

3.2.1 Resumo

OLIVEIRA, F. J. V. E. ; Airoidi, C. . CALORIMETRY OF COPPER/BASIC CENTER INTERACTIONS FROM THIOUREA MOLECULE ORGANOFUNCTIONALIZED ONTO SILICA GEL SURFACE. In: 2nd International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, 2006, São Pedro, SP, Brasil. **LIVRO DE RESUMOS DO II SYMPOSIUM ON CALORIMETRY AND CHEMICAL THERMODYNAMICS** , p.71, 2006.

OLIVEIRA, F. J. V. E.; Airoidi, C. . ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TIOURÉIA COM TRÊS DIFERENTES AGENTES SILILANTES. In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2005, Poços de Caldas. **LIVRO DE RESUMOS DA 28ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA** , QI-125, 2005.

OLIVEIRA, F. J. V. E.; Airoidi, C. ; J. A. A. Sales ; Petrucelli, G. C. . MESOPOROUS SILICA DERIVED FROM NEW SILYLANT EPOXY GROUP AMMONIA INCORPORATED THERMODYNAMIC DATA ON M^{2+} (M= CO, NI, CU, ZN) CATION ADSORPTION. In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry II Joint Brazilian / Italian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos. **XII BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY II JOINT BRAZILIAN / ITALIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY**, p.339, 2004.

OLIVEIRA, F. J. V. E.; J. A. A. Sales ; Airoidi, C. . INSERÇÃO DE MOLÉCULAS DE AMINOPIRIDINAS EM EPÓXI ORGANOFUNCIONALIZADO NA SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL. In: XI Congresso Interno de Iniciação científica - UNICAMP, 2004, Campinas. **CD-ROM DE RESUMOS DO XI CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO PIBIC – UNICAMP**, E349, 2004.

OLIVEIRA, F. J. V. E.; J. A. A. Sales ; Airoidi, C. . O ANCORAMENTO DA MOLÉCULA 5-AMINO-1, 3,4-TIADIAZOL-2-TIOL DE TRÊS MANEIRAS DIFERENTES. In: XI Congresso Interno de Iniciação científica - UNICAMP, 2003, Campinas. XI Congresso Interno de Iniciação científica - UNICAMP, 2003. **CD-ROM DE RESUMOS DO XI CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO PIBIC – UNICAMP**, E251, 2003.

OLIVEIRA, F. J. V. E.; J. A. A. Sales ; Airoidi, C., TRÊS DIFERENTES MODOS DE ANCORAMENTO DA MOLÉCULA 5-AMINO-1, 3,4-TIADIAZOL-2-TIOL TRÊS DIFERENTES MODOS DE ANCORAMENTO DA MOLÉCULA 5-AMINO-1, 3,4-TIADIAZOL-2-TIOL. In: 26 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Poços de Caldas, 2003, Poços de Caldas. **LIVRO DE RESUMOS DA 26ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, QI – 130, 2003.

1.1. Publicação

OLIVEIRA, F. J. V. E.; Petrucelli, G. C.; J. A. A. Sales; Airoidi, C., SOME FEATURES ASSOCIATED WITH ORGANOSILANE GROUPS GRAFTED BY THE SOL-GEL PROCESS ONTO SYNTHETIC TALC-LIKE PHYLLOSILICATE. Journal of Colloid and Interface Science, 297, (2006), 95.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XXXVII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XLIII
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	XLV
1.INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Silício e alguns compostos.....	1
1.2 Métodos de obtenção da sílica gel.....	3
1.2.1 Silicatos.....	3
1.2.2 Alcoxissilanos.....	3
1.2.3 Tetracloroeto de silício.....	4
1.3 Estrutura e Reatividade.....	5
1.4 Reações de modificações de superfícies.....	9
1.5 Filossilicatos.....	14
1.6 Adsorção.....	18
1.7 Calorimetria.....	21
2.OBJETIVOS.....	24
2.1 Objetivo geral.....	24
2.2 Objetivos detalhados.....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1 Reagentes e Solventes.....	25
3.2 Ativação da sílica gel.....	25
3.3 Preparação dos agentes incorporados com tiouréia.....	26
3.4 Preparação dos Filossilicatos.....	31
3.5 Caracterização dos materiais.....	33
3.5.1 Análise Elementar.....	33
3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....	34
3.5.3 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si	34
3.5.4 Termogravimetria.....	35
3.5.5 Difractometria de raios-X.....	35
3.5.6 Área superficial.....	35

3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	36
3.5.8 Adsorção.....	36
3.5.9 Titulações calorimétricas.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 Análise Elementar.....	41
4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho e Raman.....	47
4.3 Ressonância Magnética Nuclear.....	53
4.3.1 Núcleo de carbono-13.....	53
4.3.2 Núcleo de silício-29.....	58
4.4 Difratomia de raios-X.....	65
4.5 Termogravimetria.....	68
4.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	76
4.7 Adsorção de cobre.....	77
4.8 Calorimetria.....	81
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	89
6. REFERÊNCIAS.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da tridimita vista por cima (a) e por uma face (b)	2
Figura 2. Forma estrutural da sílica gel.....	5
Figura 3. Espécies silanóis dos tipos livre (a), geminal (b) e vicinal (c).....	6
Figura 4. Condensação dos grupos silanóis ao siloxano por aquecimento.....	7
Figura 5. Remoção de água da superfície da sílica por aquecimento contínuo.....	8
Figura 6. Condensação entre os grupos alcóxido e silanóis da superfície da sílica.....	10
Figura 7. Rotas sintéticas homogênea (A) e heterogênea (B).....	12
Figura 8. Processo sol-gel de sílica mesoporosa funcionalizada.....	13
Figura 9. Possíveis conformações de moléculas inseridas no espaço interlamelar.....	16
Figura 10. Estruturas de filossilicatos 2:1 trioctaédrica natural (a) e funcionalizado (b)....	17
Figura 11. Representação da ativação da sílica gel por aquecimento.....	26
Figura 12. Estruturas dos agentes sililantes comerciais N (a), 2N (b) e 3N (c).....	27
Figura 13. Aparato da síntese dos agentes NT, 2NT e 3NT.....	28
Figura 14. Estruturas dos novos agentes sililantes NT (a), 2NT (b) e 3NT (c).....	29
Figura 15. Estruturas dos materiais finais S-NT (a), S-2NT (b) e S-3NT (c).....	30
Figura 16. Aparato para obter os filossilicatos pelo processo sol-gel.....	32
Figura 17. Estrutura 2:1 trioctaédrica dos filossilicatos do tipo talco e espaço interlamelar d.....	33
Figura 18. Fotos do sistema calorimétrico utilizado para determinar os efeitos térmicos do metal com as matrizes.....	37
Figura 19. Possíveis conformações dos agentes sintetizados a partir dos silanos N, 2N e 3N.....	44

Figura 20. Possíveis estruturas para os agentes sintetizados N e 2N.....	46
Figura 21. Possível mecanismo da formação dos novos agentes sililantes.....	46
Figura 22. Espectro infravermelho da sílica gel.....	47
Figura 23. Espectros na região do infravermelho para os materiais S-NT (a), S-2NT (b) e S-3NT (c)	48
Figura 24. Espectros Raman dos materiais S-NT (a), S-2NT (b) e S-3NT (c).....	50
Figura 25. Espectros na região do infravermelho para os materiais F-NT (a), F-2NT (b) e F-3NT (c)	52
Figura 26. Espectro de RMN de carbono para o material S-NT.....	54
Figura 27. Espectro de RMN de carbono para o material S-2NT.....	55
Figura 28. Espectro de RMN de carbono do material S-3NT.....	57
Figura 29. Estruturas das espécies Q^4 (a), Q^3 (b) e Q^2 (c).....	58
Figura 30. Espectro de RMN de silício na sílica gel pura.....	59
Figura 31. Espectro de RMN de silício para o material S-NT.....	60
Figura 32. Representação das espécies T^1 (a), T^2 (b) e T^3 (c).....	60
Figura 33. Espectro de RMN de silício para o material S-2NT.....	61
Figura 34. Espectro de silício para o material S-3NT.....	62
Figura 35. Espectro de silício para o filossilicato F-NT.....	63
Figura 36. Representação esquemática da estrutura lamelar do filossilicato de níquel, configurando as espécies T^1 , T^2 e T^3	64
Figura 37. Difrátogramas dos materiais F-NT (a), F-2NT (b) e F-3NT (c).....	66
Figura 38. Curvas termogravimétricas para as superfícies S-NT (a), S-2NT (b) e S-3NT (c)	69
Figura 39. Curva termogravimétrica do material S-NT e respectiva derivada.....	70

Figura 40. Curvas termogravimétricas para os materiais F-NT (a), F-2NT (b) e F-3NT (c)	73
Figura 41. Curva termogravimétrica do material F-NT e respectiva derivada	74
Figura 42. Micrografias dos materiais preparados através do sal de níquel (a) e magnésio (b)	76
Figura 43. Isotermas de adsorção de íons cobre nas matrizes S-NT (■), S-2NT (▲) e S-3NT (●)	78
Figura 44. Isoterma de adsorção de cobre e a linearização para a matriz S-2NT	79
Figura 45. Isoterma de adsorção de cobre e a linearização para a matriz S-NT	80
Figura 46. Curvas de titulação calorimétrica Q res (▲), Q tit (■) e Q dil (●) para o material S-NT	83
Figura 47. Isoterma de Langmuir e linearização para o híbrido S-NT	83
Figura 48. Curvas de titulação calorimétrica Q res (▲), Q tit (■) e Q dil (●) para o material S-2NT	84
Figura 49. Isoterma de Langmuir e linearização para o híbrido S-2NT	85
Figura 50. Curvas de titulação calorimétrica Q res (▲), Q tit (■) e Q dil (●) para o material S-3NT	85
Figura 51. Isoterma de Langmuir e linearização para o híbrido S-2NT	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO ₄	14
Tabela 2. Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), grau de funcionalização (G), relação carbono/nitrogênio (C/N) e área superficial para as superfícies organofuncionalizadas e filossilicatos.....	42
Tabela 3. Valores da relação C/N teóricos e experimentais para as estruturas dos agentes propostos, considerando as matrizes de sílica modificada e filossilicatos.....	45
Tabela 4. Atribuições das frequências de vibrações (cm ⁻¹) observados nos espectros de infravermelho dos materiais organofuncionalizados de sílica e filossilicato.....	53
Tabela 5. Percentuais de perdas de massa (Δm) com relação à variação de temperatura (ΔT) dos materiais S-NT, S-2NT e S-3NT.....	71
Tabela 6. Percentuais de perdas de massa (Δm) com relação à variação de temperatura (ΔT) dos materiais F-NT, F-2NT e F-3NT.....	75
Tabela 7. Resultados termodinâmicos e coeficientes de correlação do ajuste linear referentes às interações das superfícies S-NT e S-2NT com íons cobre, a $298,15 \pm 0,02$ K.....	88

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

S – sílica gel

T – tiouréia

N – 3-aminopropiltrietoxissilano

2N – N-3-(trimetoxissilil)propiletilenodiamina

3N – N-3-(trimetoxissilil)propildietilenotriamina

S-NT – sílica funcionalizada com o agente N incorporado com tiouréia

S-2NT – sílica funcionalizada com o agente 2N incorporado com tiouréia

S-3NT – sílica funcionalizada com o agente 3N incorporado com tiouréia

F – filossilicato

F-NT – filossilicato de níquel funcionalizado com o agente N incorporado com tiouréia

F-2NT – filossilicato de níquel funcionalizado com o agente 2N incorporado com tiouréia

F-3NT – filossilicato de níquel funcionalizado com o agente 3N incorporado com tiouréia

G – grau de funcionalização

Cs – concentração do sobrenadante

N_f – número de moles fixados na matriz

N^s – número de moles de metal necessário para a formação da monocamada

b – constante de equilíbrio

X – fração molar

Δ_rh – entalpia integral de reação

Δ_{int}h – entalpia de interação no equilíbrio do processo

K – constante que engloba a constante de equilíbrio

ΔH – entalpia molar

ΔG – energia livre de Gibbs molar

ΔS – entropia molar

R – constante universal dos gases ideais com valor de $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

“God made solids, but surfaces were the work of the Devil”.

(Wolfgang Pauli)

1. INTRODUÇÃO

1.1 Silício e alguns compostos

Dentre os elementos que se encontram na crosta terrestre, o silício aparece como um dos mais abundantes, sendo responsável por cerca de 28 % de sua composição, ficando atrás somente do oxigênio, que apresenta um teor de 47 % [1]. Porém, cerca de 60 % do elemento silício presente na Terra encontra-se na forma de silicatos, que são um dos tipos de minerais que ocorrem naturalmente [2].

A sílica, ou dióxido de silício, de fórmula geral SiO_2 , também ocorre naturalmente em uma série de minerais como quartzo, entre outros [3]. O granito, por exemplo, é constituído em sua maior parte por quartzo. Naturalmente, a sílica ocorre principalmente como uma fase cristalina, porém, várias fases podem ser formadas de acordo com as condições do meio, sendo dependentes da temperatura, pressão e grau de hidratação. Em condições de pressão atmosférica, encontra-se a sílica cristalina anidra, a qual é classificada em três diferentes fases, que podem estar em equilíbrio, em função da temperatura:



A estrutura da tridimita é mostrada na Figura 1 e apresenta os átomos de silício no interior dos tetraedros representados, contendo átomos de oxigênio nos vértices dos mesmos, sendo estes compartilhados para formar a rede num plano ou arranjo polimérico, configurando uma estrutura bem orientada.

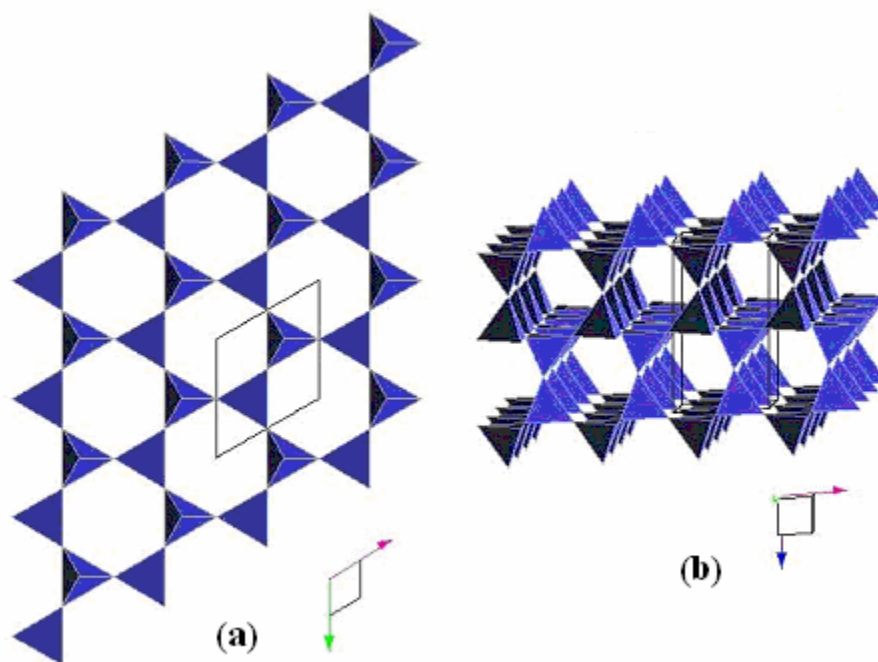


Figura 1. Estrutura da tridimita vista por cima (a) e por uma face (b) .

Atualmente, tem-se utilizado a sílica sintética em vários processos químicos em atividades acadêmicas e tecnológicas. Do ponto de vista estrutural a sílica contém unidades tetraédricas SiO_4 , por isso caracteriza-se como um polímero inorgânico vastamente aplicado à Química de superfícies, como suporte reacional [4-10]. O que se deseja desses suportes é que os mesmos possuam algumas características importantes como estabilidade química, térmica e mecânica, além de boa reatividade superficial. Além disso, a sílica gel é explorada como suporte para a formação de novos materiais nanoestruturados [11-14], em reações de imobilização de grupos funcionais [15-19], como fases estacionárias em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) [20-23], agentes extratores de cátions metálicos presentes em águas e efluentes etc [24-30].

Considerando outros suportes inorgânicos semelhantes, a alumina (Al_2O_3) ou titânia (TiO_2) são também conhecidos e aplicados nos processos previamente citados [31-34], porém, neste trabalho foi explorada apenas a sílica gel, com ênfase nas suas propriedades, conforme será exposto nessa dissertação.

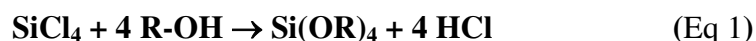
1.2 Métodos de obtenção de sílica gel

1.2.1 Silicatos

Como os silicatos são abundantes na natureza, o simples tratamento do silicato de sódio em meio ácido gera partículas de tamanhos irregulares. O método de extração desse tipo de silicato consiste principalmente da dissolução da areia em hidróxido de sódio. Por isso, esse processo de obtenção de sílica apresenta um alto grau de contaminantes de outros elementos constituintes da matéria prima, como ferro e alumínio [35].

1.2.2 Alcoxissilanos

Uma maneira de se obter sílica gel com alto grau de pureza é através do emprego de alcoxissilanos, que são produzidos em ampla escala pela reação de esterificação do tetracloreto de silício (SiCl_4) e o respectivo álcool (R-OH). Os produtos complexos dessa reação são purificados através de destilações fracionadas. Porém, o que se deseja é a reação completa para dar o produto Si(OR)_4 , conforme mostra a equação 1.



A síntese da sílica é iniciada através do processo sol-gel pela hidrólise do alcoxissilano, que é, geralmente, catalisada por meio ácido ou básico [36]. Concomitantemente à reação de hidrólise ocorre a condensação, ou polimerização, formando o produto na forma de gel. A suspensão é mantida sob envelhecimento até que se forme um sólido, que é triturado e calcinado, a fim de eliminar resíduos orgânicos eventualmente adsorvidos sobre o material formado [37].

Para obter partículas em formas esféricas é necessário utilizar o método da emulsão, antes do gel ser deixado sob envelhecimento. Para isso, adiciona-se um surfactante ao meio reacional, para estabilizar o sistema coloidal formado. Através do controle de velocidade de agitação da mistura é possível controlar o tamanho das partículas, que ao se agregarem formam um sólido, o qual é aquecido para eliminar a parte orgânica e também o surfactante utilizado. Finalmente, são obtidas partículas uniformemente esféricas [38].

1.2.3 Tetracloroeto de silício

As sílicas dos tipos Aerosil e Cab-osil, mais comuns encontradas no mercado, são também denominadas pirogênicas e podem ser obtidas através da hidrólise de tetracloroeto de silício a altas temperaturas. Essas sílicas caracterizam-se por possuírem partículas esféricas extremamente pequenas, não-porosas e apresentam baixa densidade. Devido a essas características as mesmas são empregadas em cromatografia e também potencializam propriedades reológicas em formulações de tintas e cremes [38].

1.3 Estrutura e Reatividade

Como já mencionado, a sílica gel deve apresentar certa reatividade a fim de interagir com grupos ou funções as quais serão incorporadas na sua superfície. Os grupos responsáveis por essa reatividade da sílica gel são os denominados silanóis (Si-OH), presentes na superfície do polímero, conforme mostrado na Figura 2.

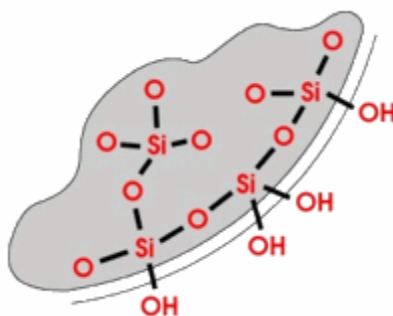


Figura 2. Forma estrutural da sílica gel.

Observa-se no esquema a parte interna da rede polimérica, representada pelas espécies de silício ligados a quatro átomos de oxigênio para formar os siloxanos (Si-O-Si) e a parte superficial, onde os grupos silanóis (Si-OH) desempenham a reatividade do óxido inorgânico. Esses silanóis podem ser encontrados nas formas livre, geminal ou vicinal, conforme mostra a Figura 3.

De acordo com a própria denominação, na forma livre existe apenas um grupo OH ligado a um átomo de silício. Para a estrutura (b), dois grupos silanóis estão ligados a um mesmo átomo de silício da rede inorgânica, possibilitando interação entre ambos através de ligações de hidrogênio. Na espécie vicinal os grupos Si-OH estão acomodados em átomos

de silício vizinhos, configurando também a possibilidade de ligação de hidrogênio entre esses grupos.

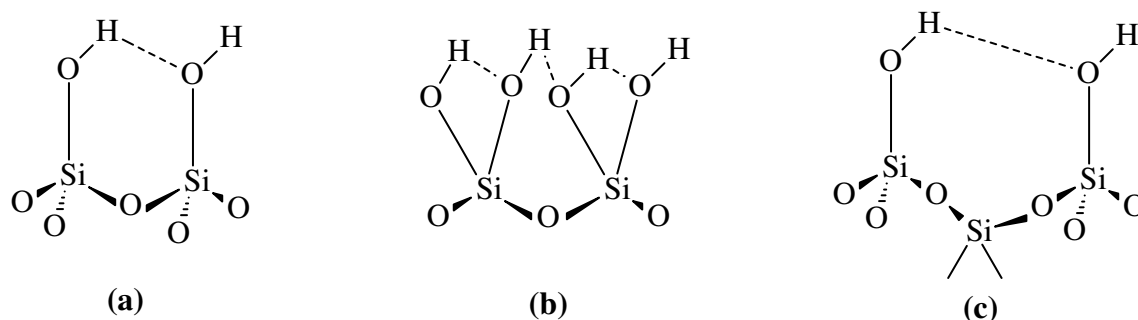


Figura 3. Espécies silanóis dos tipos livre (a), geminal (b) e vicinal (c).

Os silanóis são considerados ácidos de Brønsted, podendo então, interagir com espécies básicas ou ricas em elétrons. A concentração desses grupos na superfície da sílica gel é dada em função de fatores como temperatura, umidade, decorrentes do armazenamento desse material. O esclarecimento sobre a estrutura química desse polímero tem fundamental relevância do ponto de vista da reatividade do óxido [39].

Devido ao fato de haver moléculas de água ligadas através de ligações de hidrogênio aos grupos silanóis da superfície da sílica, é fundamental realizar a ativação, ou remoção dessa água residual, a fim de manter íntegra suas propriedades reativas. Caso os silanóis estejam ligados com moléculas de água, a condensação de alcóxidos, por exemplo, fica impedida por esse fenômeno. Os grupos Si-OH da sílica podem ser convertidos a siloxanos (Si-O-Si) por tratamento térmico [40], como mostra a Figura 4.

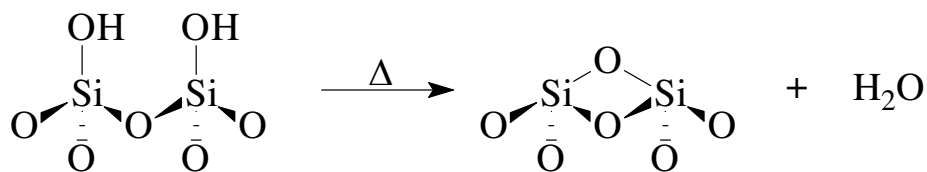


Figura 4. Condensação dos grupos silanóis ao siloxano por aquecimento.

A ligação $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ tem alta estabilidade e esse comportamento é interpretado pelo reforço da ligação covalente com a retrodoação do par de elétrons livre do oxigênio para orbitais **d** vazios do átomo de silício. A deslocalização acarreta uma diminuição na basicidade de Lewis do átomo de oxigênio, dificultando a interação com espécies doadoras como, por exemplo, compostos contendo hidrogênio, que tem forte caráter na formação ligações de hidrogênio [37].

No decorrer da condensação dos silanóis livres para formar as espécies siloxanos, a superfície passa a não apresentar propriedades reativas e, conseqüentemente, uma eventual reação da superfície com um alcóxido, como mencionada anteriormente, não seria efetivada devido à ausência de grupos $\text{Si}-\text{OH}$. Além disso, a superfície contendo grupos siloxano passa a ter características menos hidrofílicas [40].

Assim, é necessário estabelecer os limites entre a eliminação da água residual na superfície e a condensação dos silanóis a siloxanos. O aquecimento da sílica a 420 K, por um período de 8 h, é capaz de retirar camadas de moléculas de água, configurando uma superfície anidra ou também chamada ativada. O aumento da temperatura para 670 K, provoca a desidroxilação do óxido, formando ligações de grupos siloxanos. Nessa temperatura há um “equilíbrio” entre as espécies hidroxí e desidroxiladas, como mostra a Figura 5.

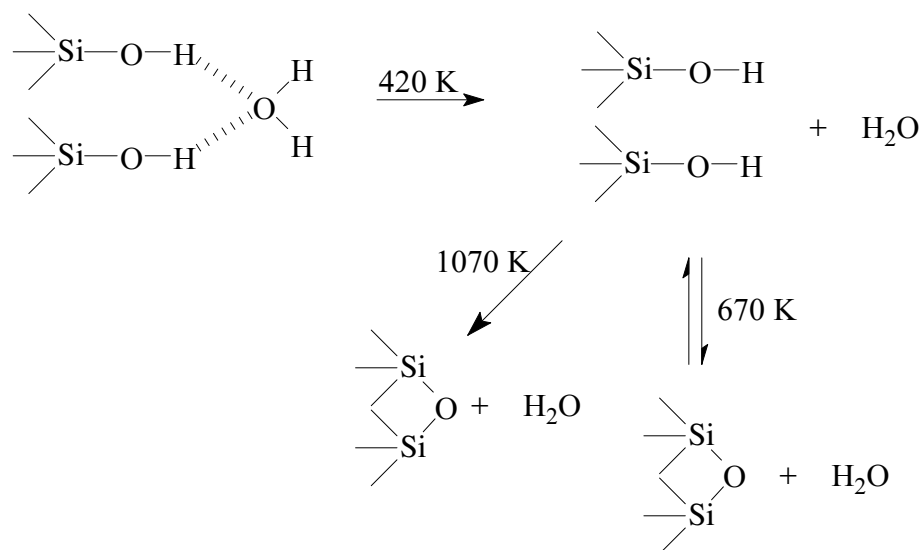


Figura 5. Remoção de água da superfície da sílica por aquecimento contínuo.

A identificação e quantificação desses grupos reativos na superfície da sílica gel é extremamente útil para que se possa confirmar uma ou outra reação sendo que as principais técnicas capazes de fazer essa tarefa são a ressonância magnética nuclear do núcleo de ^{29}Si no estado sólido [41], a espectroscopia na região do infravermelho [42] e análises térmicas. Dessas últimas, pode-se destacar a termogravimetria, que tem sido essencial na quantificação das espécies silanóis contidas na superfície do óxido inorgânico e também no estabelecimento de temperaturas ótimas de trabalho e ativação para sistemas empregando a sílica gel pura ou modificada [43,44].

Além do aquecimento, é aconselhável realizar um tratamento com ácido para que quaisquer impurezas que possam estar contidas entre as cadeias da estrutura da sílica sejam removidas. Através de sucessivas lavagens com ácido clorídrico diluído, é possível obter uma superfície com maior grau de homogeneidade em termos de grupos silanóis e livre de contaminantes que possam comprometer a reatividade do polímero [7].

1.4 Reações de modificação de superfícies

No intuito de desenvolver novos materiais aplicados a processos químicos de interesses acadêmico-tecnológicos, novos estudos buscam compostos para serem utilizados como suportes que apresentem algumas características desejáveis, como estabilidades mecânica, térmica e química. A sílica gel atende às exigências de um bom suporte e é aplicada em processos catalíticos, troca iônica, materiais cerâmicos, adsorvente de gases, além das outras aplicações previamente citadas, como fases estacionárias em CLAE ou extração de metais poluentes [45-49].

O foco principal na modificação química da superfície do óxido é relacionar as propriedades da matriz, no caso a sílica gel, com àquelas do agente modificador imobilizado covalentemente na superfície, o qual pode ser um agente do tipo alcoxissilano modificado com moléculas orgânicas. Assim, o material final apresenta características da matriz inorgânica, como resistência mecânica e térmica e da parte orgânica incorporada, que pode conter grupos básicos de Lewis para conferir propriedades quelantes nesses sítios.

Uma das maneiras mais usuais para modificar a superfície da sílica é através de reações com agentes sililantes, também chamados organossilanos, que podem ser comerciais ou sintetizados em laboratório. Esses reagentes proporcionam uma série de diferentes reações de imobilização, que dão origem aos compostos híbridos inorgânico-orgânicos, os quais podem ser preparados nas formas de sílica modificada, filossilicato, sílica mesoporosa etc.

A fórmula geral desses agentes é representada genericamente por $(\text{RO})_3\text{Si-E-X}$, onde o alcóxido é dado pelos grupos OR, o grupo espaçador, E, geralmente uma cadeia orgânica propil $(\text{CH}_2)_3$, X pode se referir a grupos funcionais do tipo mais simples, como

amino, mercapto, carboxila, cloreto etc. Esses agentes devem ser manuseados sob atmosfera inerte devido à alta sensibilidade à hidrólise dos grupos OR, já que a reação de imobilização é dada por essas espécies [50-52].

Devido à baixa acidez de Lewis do átomo de silício, a ligação entre este átomo e o carbono tem caráter apolar. Por isso, esses silanos são extremamente eficientes em reações de imobilização e proporcionam a efetiva ligação covalente da parte orgânica do agente com suporte inorgânico do óxido. Essa ligação só é possível devido à reatividade dos grupos alcóxido frente aos silanóis presentes na superfície da sílica [11,14,18,45]. O ataque nucleofílico provocado pelos grupos OR sobre os silanóis está representado na Figura 6.

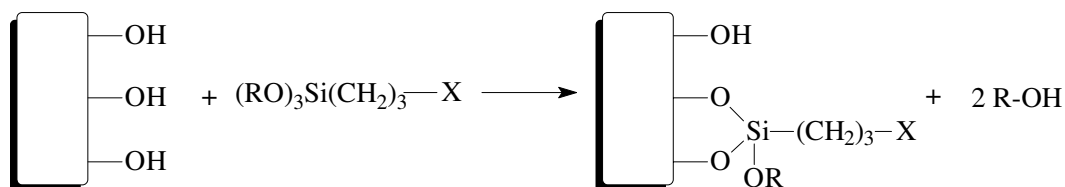


Figura 6. Condensação entre os grupos alcóxido e silanóis da superfície da sílica.

De acordo com a molécula imobilizada na superfície, a parte X contida no agente sililante, após o processo final da reação conduz ao novo material, que pode apresentar propriedades específicas para algumas finalidades como pré-concentração de traços de metais poluentes em águas e efluentes, processos catalíticos ou de adsorção, de modo geral [45,49]. Uma propriedade importante desses materiais está relacionada com a adsorção de cátions metálicos tóxicos. Assim, as matrizes modificadas são bastante úteis no âmbito da Química Verde, que visa a redução de resíduos, a otimização de processos de tratamento de efluentes etc. Atualmente o aspecto ambiental passa a ser inerente à atividade do Químico,

qualquer que seja sua área específica de atuação. Por isso, esses materiais são vastamente descritos na literatura, aplicados nas mais diversas atividades acadêmicas ou industriais [10,11,14,18,45].

Os métodos mais utilizados para organofuncionalizar a superfície da sílica utilizando agentes sililantes são denominados de processos homogêneo e heterogêneo [53]. Essas rotas resultam no mesmo composto, conforme a Figura 7, porém, através da rota homogênea a síntese é realizada modificando-se o agente em questão, para posteriormente imobilizar esse agente na superfície da sílica. Pela rota heterogênea, imobiliza-se o agente sililante previamente à superfície da sílica e, finalmente, substituem-se os grupos terminais do agente por moléculas organofuncionais. Em termos experimentais, a rota heterogênea apresenta-se mais simples, uma vez que os grupos alcóxidos do agente prontamente reagem com os silanóis do óxido, eliminando o risco da não-preservação desses alcóxidos ao longo da etapa, efetivando a reação de imobilização na superfície do polímero. Em contrapartida, a rota homogênea oferece, geralmente, resultados mais satisfatórios quanto ao grau de funcionalização, conforme demonstram os resultados por análise elementar [54]. Ambas as rotas utilizam solventes orgânicos em suas etapas. A Figura 7 apresenta as rotas homogênea (A) e heterogênea (B) para a reação de ancoramento de agentes sililantes na superfície da sílica.

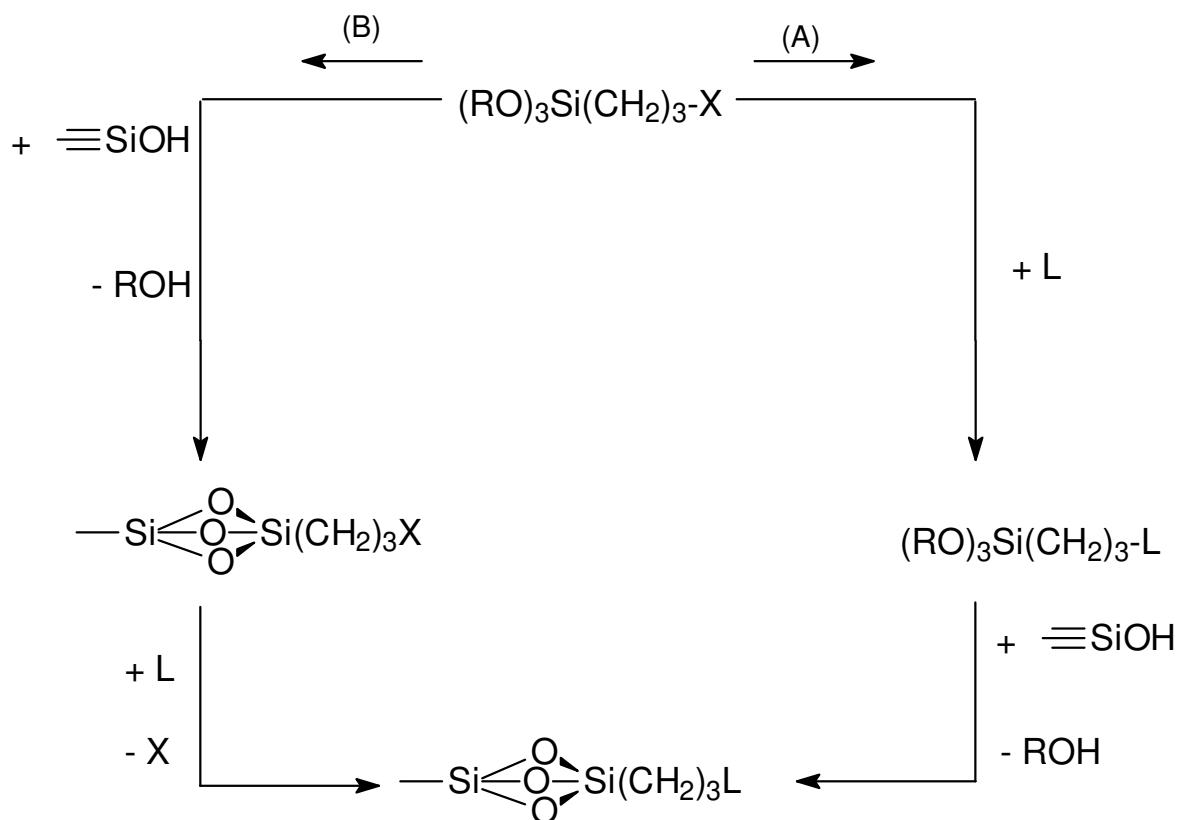


Figura 7. Rotas sintéticas homogênea (A) e heterogênea (B).

O trabalho desenvolvido nessa dissertação buscou a obtenção desses materiais pela rota similar à homogênea, sem a utilização de solvente na etapa de modificação do agente sililante. Essa prática segue os fundamentos da Química Verde, que tem como premissa o aprimoramento científico-tecnológico, sempre buscando a menor geração de resíduos e utilizando processos limpos, considerando em primeiro plano a preservação do meio ambiente em todos os aspectos.

Outro aspecto aqui focado está na obtenção de compostos híbridos inorgânico-orgânicos, que consiste na aplicação do processo sol-gel [55-59]. Esse método permite a condensação do silano concomitantemente à formação da rede inorgânica, utilizando agentes como o tetraetilortossilano (TEOS) como fonte de silício. As velocidades de

hidrólise dos silanóis e condensação dos alcóxidos são distintas e, por isso, é possível formar compostos organofuncionais a partir desse processo reacional. A síntese é catalisada através do controle de pH do meio, isto é, pode ser realizada em meio ácido ou básico. A mistura entre TEOS e o agente sililante desejado determina o parâmetro de funcionalização desses materiais híbridos.

Embora os materiais mesoporosos não tenham sido desenvolvidos nesse trabalho, vale ressaltar que também são preparados através do processo sol-gel. O diferencial é devido à utilização de agentes direcionadores, que são responsáveis pela arquitetura do esqueleto inorgânico. Esses reagentes são, em geral, moléculas volumosas contendo cabeças polares e caudas apolares. Assim, quando adicionadas em água, formam micelas, em torno das quais o TEOS promove a condensação para formação da estrutura mesoporosa. Finalmente, o direcionador é removido através de calcinação ou por extração em Soxhlet, utilizando etanol, por exemplo. Na calcinação, toda a parte orgânica é extraída, porém, esse processo não deve ser utilizado se o material contiver um agente organofuncional. Nesse caso, o método de extração por solvente é mais adequado para a manutenção da estrutura orgânica imobilizada [60-67].

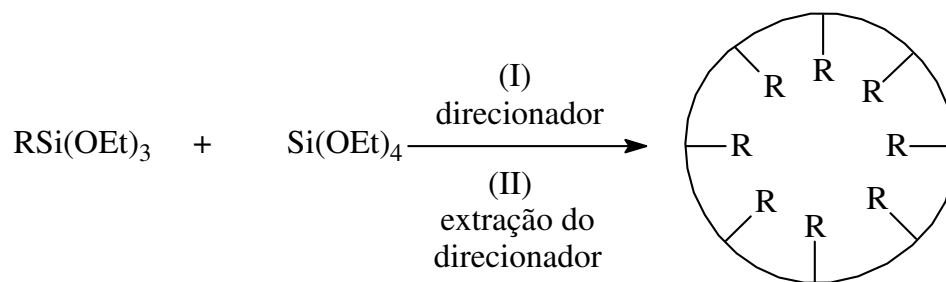


Figura 8. Processo sol-gel de sílica mesoporosa funcionalizada.

Os direcionadores mais utilizados são do tipo surfactantes neutros, aniônicos ou catiônicos, além de aminas de cadeia longa. Até cabelo humano pode ser utilizado como agente direcionador para estruturar sílica mesoporosa [68].

1.5 Filossilicatos

Os silicatos, como já mencionados, são, sem dúvida, a mais importante classe dos minerais que ocorrem na natureza. Os silicatos são compostos estáveis estruturados por unidades tetraédricas, representadas por SiO_4 , que em função do arranjo desses tetraedros, geram espécies classificadas em diferentes classes. As variações estruturais podem se apresentar como tetraedros independentes, com arranjos múltiplos, cadeias simples ou duplas, folhas etc. Portanto, de acordo com o arranjo, os silicatos naturais são classificados conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4 .

Classe	Arranjo dos tetraedros SiO_4
Nesosilicato	Isolados
Sorossilicato	Duplos
Ciclossilicato	Anéis
Inossilicato	Cadeias simples ou duplas
Filossilicato	Folhas
Tectossilicato	Estruturas tridimensionais

As espécies de filossilicatos são, atualmente, as que mais despertam interesses de pesquisadores da área de materiais. As folhas (do grego *phyllos*) elegantemente denominadas de lamelas, estão unidas muito fracamente, através de interações do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio. Como exemplo de compostos lamelares, podemos citar a brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), que consiste em duas camadas de hidroxilas em empacotamento hexagonal compacto, com os íons magnésio ocupando os interstícios. A razão entre os raios do magnésio e dos grupos hidroxila confere a coordenação seis, resultando na máxima estabilidade dos íons hidroxila em torno do metal. Os íons hidroxila ocupam os vértices de um octaedro regular com o íon magnésio no centro. Quando os octaedros estão compartilhados entre octaedros adjacentes, de modo que existam três íons magnésio para cada octaedro contendo íons hidroxila nos vértices, é dado o nome de folha trioctaédrica [69].

Outro grupo relevante é o da gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), constituído por lamelas formadas entre íons hidroxila e íons alumínio. Esses íons, similarmente ao magnésio, formam um poliedro estável de coordenação seis. Porém, devido à carga +3 do íon alumínio, somente 2/3 desses íons podem estar contidos na estrutura da folha trioctaédrica [69].

As estruturas dos membros comuns e mais importantes dos filossilicatos podem ser derivadas pela combinação da folha formada por dois tetraedros de SiO_4 , os quais se combinam para formar o polímero inorgânico, como no caso da gibbsita ou brucita. Como mencionado previamente, as lamelas inorgânicas são, geralmente, neutras e estão unidas por interações fracas de van der Waals.

Os filossilicatos do tipo talco são formados por íons magnésio, obedecendo à razão molar $\text{Si/Mg} = 4/3$. Assim, esses compostos são amplamente estudados em termos de modificação da estrutura inorgânica e da inserção de moléculas nas lamelas, durante a

funcionalização do material [70-72]. Após a entrada de alguma molécula convidada, o espaço interlamelar pode ser alterado em função da dimensão do grupo inserido. Através da análise do espaço interlamelar, determinado por difração de raios-X, encontram-se soluções e justificativas para eventuais modificações na variação de distância nas investigações a fim de desenvolver a troca do metal magnésio por outro como níquel, cobre, zinco e avaliar as alterações morfológicas da estrutura após a substituição [73,74].

Um composto híbrido de estrutura similar ao filossilicato pode ser compreendido como possuindo um elemento metálico em arranjos típicos desses compostos, derivado de um ortossilicato do agente sililante utilizado. O estudo para compostos lamelares híbridos inorgânico-orgânicos é objeto de estudo em muitos aspectos acadêmicos. A inserção de moléculas no interior das lamelas através da intercalação permite manipular a reatividade desses materiais para diferentes aplicações, como pode ser constatado em suportes catalíticos e adsorventes de moléculas orgânicas [75-77]. A Figura 9 mostra as maneiras que as moléculas inseridas podem estar acomodadas nos materiais lamelares, em que o efeito interativo hóspede/hospedeiro acontece normalmente através de interações das moléculas convidadas no interior da cavidade lamelar.

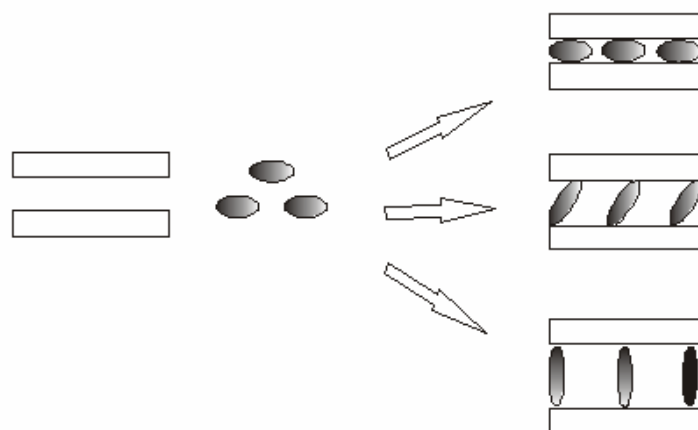


Figura 9. Possíveis conformações de moléculas inseridas no espaço interlamelar.

As estruturas 2:1 trioctaédricas mostradas na Figura 10 podem representar filossilicatos de magnésio ou níquel naturais (a), ou organofuncionalizados com agentes sililantes (b).

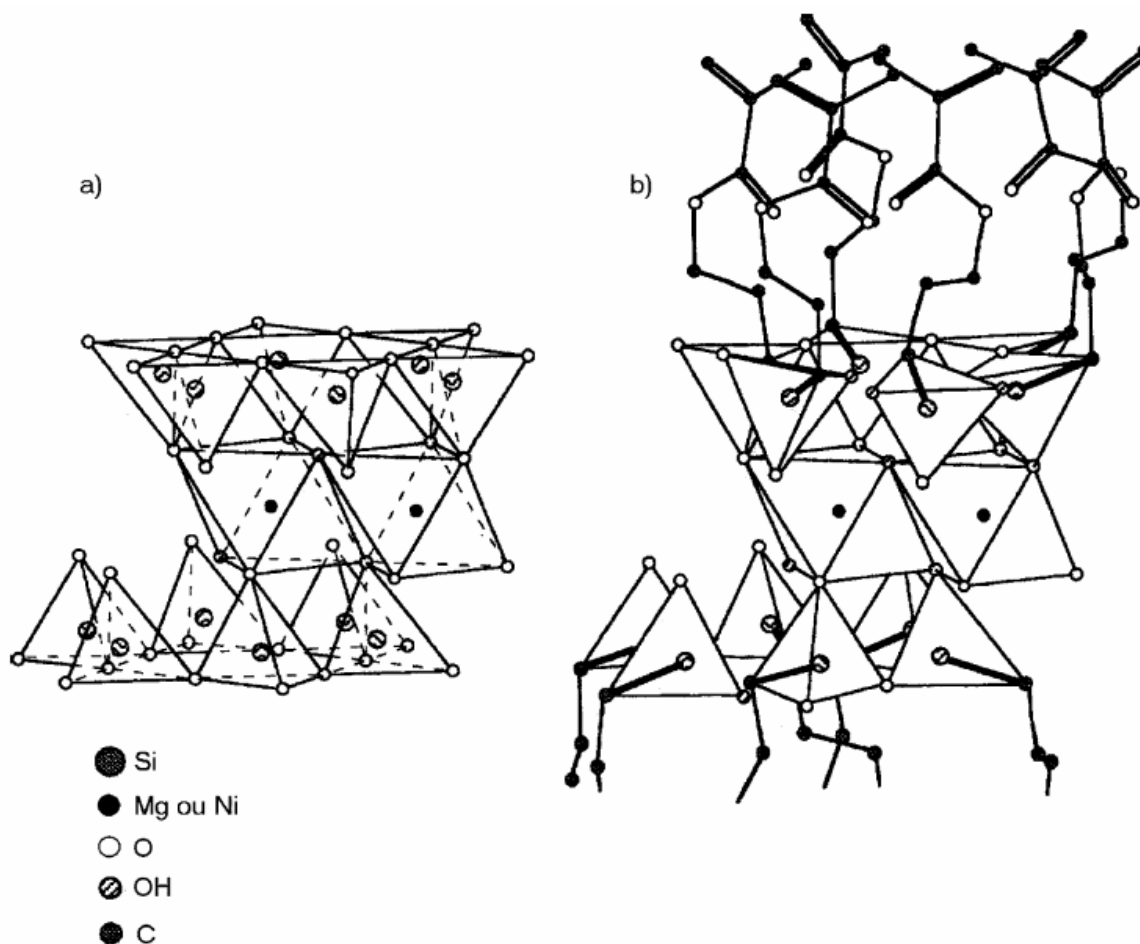


Figura 10. Estruturas de filossilicatos 2:1 trioctaédrica natural (a) e funcionalizado (b).

O método mais utilizado de obtenção desses materiais é o sol-gel. Através desses processos obtém-se compostos nanoestruturados com morfologia inorgânica semelhante àquela do silicato lamelar natural. Do ponto de vista experimental, as condições brandas de preparação geram o produto contendo moléculas funcionais ligadas covalentemente à

superfície do polímero, cujas cadeias pendentes do agente sililante ocupam o espaço interlamelar [78,79].

Os filossilicatos do tipo talco podem ser obtidos através da reação de copolimerização de íons Mg^{2+} com trialcoxissilanos em meio alcoólico, na presença de base. Os grupos alcóxido são hidrolisados formando os grupos silanóis, que sofrem a condensação com o hidróxido de magnésio para organizar a estrutura inorgânica, através da ligação Si-O-Mg [80,81]. Utilizando esse método pode gerar uma infinidade de materiais, de acordo com o grupo funcional inserido.

De acordo com a literatura, os filossilicatos do tipo talco são compostos de magnésio trioctaédricos 2:1 [70,73,74,79-81]. Assim, são constituídos por uma camada octaédrica contendo os íons Mg^{2+} envolta em duas camadas de silicato, com o silício ocupando os sítios tetraédricos. Portanto, os materiais híbridos de filossilicatos do tipo talco, de estrutura trioctaédrica 2:1, resultam numa estrutura similar àquela do talco natural, de fórmula geral $Si_8Mg_6O_{20}(OH)_4$. Essa estrutura apresenta o silício coordenado tetraedricamente e o metal apresenta número de coordenação seis [82,83].

Os filossilicatos híbridos inorgânico-orgânicos são encontrados na literatura aplicados à adsorção de metais, ou intercalação de moléculas dos mais variados tipos e dimensões, além de estudos das interações de moléculas ou íons metálicos adsorvidos a estes materiais através da calorimetria [81,83,84].

1.6 Adsorção

Os processos de adsorção são classificados de acordo com as fases que constituem a interface líquido/gás, sólido/gás, sólido/líquido etc. Conforme os tipos de interações

observados nessas interfaces, tem-se o processo chamado fisissorção, de caráter físico, a quimissorção, de caráter químico e a troca iônica [24].

A adsorção física é caracterizada por apresentar fracas interações do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo e genericamente do tipo van der Waals entre adsorvente e adsorbato. Na adsorção de caráter químico, ocorrem interações iônica e covalente, isto é, efetivas ligações químicas entre as espécies. Um processo muito abordado e explorado é a capacidade de adsorção de cátions metálicos por matrizes de sílica funcionalizada contendo grupos básicos, sendo os mais comuns o nitrogênio e enxofre. De acordo com os centros básicos, o material pode apresentar certa seletividade quanto ao metal a ser adsorvido, levando em conta os conceitos de dureza e moleza de ácidos e bases [85].

Em termos quantitativos, pode-se avaliar a capacidade de adsorção dos materiais através da obtenção da isoterma, que é modelada matematicamente, respeitando as condições de um determinado modelo teórico. A análise da isoterma de adsorção revela a quantidade de soluto que foi adsorvida pela matriz em função da sua concentração no equilíbrio. A determinação dessa capacidade de adsorção é dada pela diferença entre as concentrações inicial e final de soluto. Assim, esse parâmetro reflete quantitativamente a capacidade máxima de adsorção da superfície modificada [40].

Os modelos de isothermas mais comumente encontrados na literatura são descritos por equações relativamente simples e, geralmente, relacionam a quantidade de soluto em função da concentração no equilíbrio do processo. Alguns modelos aplicados são Langmuir, Freundlich e Brunauer-Emmet-Teller (BET), entre outros [86-88].

Como o modelo de Langmuir será abordado nesse trabalho, a descrição envolvendo esse processo constará de maiores detalhes.

O modelo matemático descrito para a isoterma de Langmuir, considera adsorção de gases na interface sólido/gás em monocamada. As considerações fundamentais desse modelo inferem que:

- o comportamento seja de gás ideal;
- as moléculas são adsorvidas em sítios definidos e distribuídos homogeneamente ao longo da superfície, com adsorção em monocamada;
- a adsorção é dada como máxima quando uma camada monomolecular recobre ou ocupa totalmente a superfície do adsorvente;
- cada sítio pode receber uma e somente uma espécie adsorvida;
- a energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não sofre influência da vizinhança, ou seja, cada sítio é independente às adjacências.

A equação de Langmuir é dada pela seguinte expressão:

$$n_f = \frac{bN^s C_s}{1 + bC_s} \quad (\text{Eq 2})$$

Nessa expressão n_f corresponde à quantidade de espécies de soluto adsorvidas por massa de adsorvente, C_s é a concentração de soluto no processo de equilíbrio, b é a própria constante de equilíbrio e representa a afinidade entre a superfície e o soluto e N^s é o número de moles de soluto necessário para a formação da monocamada, ou seja, a capacidade máxima de adsorção.

Os parâmetros b e N^s são obtidos através dos dados experimentais. Para isso, o modelo de Langmuir é adequado a uma equação modificada, dada pela expressão:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^s} + \frac{1}{N^s b} \quad (\text{Eq 3})$$

Essa equação é fruto da regressão linear da isoterma de Langmuir, em que o gráfico C_s/n_f versus C_s gera uma reta de coeficiente angular correspondente a $1/N^s$ e o coeficiente linear é dado por $1/(N^s b)$. Assim, as constantes $b = K$ e N^s são obtidas a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente.

Porém, o modelo de Langmuir é ideal e não leva em conta alguns detalhes experimentais como energias de solvatação, diferentes tipos de sítios etc. Por isso, dependendo do tipo de material empregado na adsorção, não é possível obter perfis de isotermas adequadas ao modelo de Langmuir. Apesar das bases teóricas do modelo terem sido alicerçadas em termos de interfaces sólido/líquido, a equação modificada de Langmuir tem se adequado de modo satisfatório a uma série de sistemas [11,43,44,53,81].

1.7 Calorimetria

A calorimetria é uma técnica capaz de propiciar condições para a determinação da energética envolvida em diversos sistemas químicos, possibilitando o conhecimento de entalpia de ligação, parâmetros relacionados com a solvatação, atividades microbiológicas etc [89-92]. O desenvolvimento de equipamentos cada vez mais sensíveis a mínimas variações de temperatura, tem ajudado na determinação de medidas calorimétricas mais refinadas.

Em se tratando de soluções aquosas de substâncias eletrólitos e não-eletrólitos, uma série de parâmetros energéticos pode ser obtida através da técnica de titulação calorimétrica [89,90].

Na área de adsorção, existem muitas linhas de pesquisa envolvendo métodos calorimétricos [81-84,90]. Com respeito aos parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia, há uma certa escassez literária em termos de resultados.

O grande interesse em investigar por calorimetria materiais de sílica modificada e filossilicatos é obter valiosas informações sobre as interações dos centros básicos de Lewis, disponíveis nas matrizes, com os cátions metálicos, que são centros ácidos, presentes em solventes, sendo mais comumente em soluções aquosas. Essas determinações são de extrema importância ambiental, pois uma vez conhecido o comportamento energético de um dado sistema, atribui-se ao mesmo, aspectos favoráveis ou não em função das interações presentes.

Certamente, a maior dificuldade de trabalhar os dados obtidos é a complexidade dos sistemas estudados. São utilizadas matrizes modificadas, às vezes com vários tipos de sítios de adsorção, onde ocorrem processos físicos e químicos que, em conjunto, contribuem para a detecção de variação de temperatura observada no instrumento. O fenômeno de adsorção para esses sistemas heterogêneos depende de fatores como energias de solvatação, impedimentos estéricos etc. Essa interação resultante depende da disponibilidade do grupo funcional na interface sólido/líquido, que interagem as espécies em solução [93].

Atualmente, buscam-se novos modelos matemáticos derivados dos já pré-determinados, para reduzir o erro sobre as medidas de parâmetros calorimétricos em sistemas mais complexos. Uma possibilidade seria introduzir novos termos matemáticos

referentes a diferentes tipos de sítios. Assim, é possível ajustar os resultados obtidos com maior coerência e precisão [94].

O presente trabalho aborda a síntese de novos agentes sililantes incorporados com tiouréia, sem a utilização de solvente nessa etapa e posterior imobilização desses agentes na superfície da sílica gel. Através do processo sol-gel, foram preparados os filossilicatos de níquel organofuncionalizados com os mesmos agentes previamente preparados para as matrizes de sílica.

Os aspectos estruturais dos materiais obtidos foram estudados por diversas técnicas de caracterização como análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e Raman, ressonância magnética nuclear de sólidos para os núcleos ^{13}C e ^{29}Si , difração de raios-X, análises térmicas e microscopia eletrônica de varredura.

As matrizes de sílica organofuncionalizada foram submetidas à adsorção de íons cobre e ao estudo calorimétrico referentes às interações cátion/centro básico na interface sólido-líquido.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho visa a preparação e imobilização de novos agentes sililantes incorporados com tiouréia sem utilizar solvente no processo, os respectivos filossilicatos de níquel organofuncionalizados, a plena caracterização das matrizes, além do estudo de adsorção e da investigação calorimétrica das interações ácido-base entre íons cobre e centros básicos de Lewis presentes nos materiais sintetizados.

2.2 Objetivos detalhados

- a) Obter os agentes sililantes com incorporação da molécula de tiouréia nos agentes precursores contendo desde um a três átomos de nitrogênio;
- b) Imobilizar os novos agentes na superfície de sílica gel;
- c) Obter os filossilicatos de níquel organofuncionalizado a partir dos novos agentes sililantes através do processo sol-gel;
- d) Estudar a capacidade de adsorção de cobre nas superfícies de sílica modificadas quimicamente;
- e) Determinar as grandezas termodinâmicas da interação cátion/centro básico na interface sólido/líquido.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Solventes

Os agentes sililantes comerciais (Aldrich) 3-aminopropiltrietoxissilano, (**N**), N-3-(trimetoxissilil)propiletilenodiamina, (**2N**) e N-3-(trimetoxissilil)propildietilenotriamina, (**3N**) foram manuseados sob atmosfera inerte de nitrogênio devido à facilidade dos grupos alcóxido (metoxila e etoxila) sofrerem hidrólise, quando expostos ao ar. Esses agentes foram assim denominados de acordo com o número de nitrogênios contidos em suas cadeias. A substância tiouréia (**T**), (Nuclear ou Synth) foi deixada sob vácuo por 2 h antes de sua utilização. Finalmente, a sílica gel (**S**) utilizada foi a do tipo 60 (Fluka) de granulação entre 70-230 mesh e área superficial de aproximadamente $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo submetida ao prévio tratamento de remoção de impurezas e ativação.

No processo de preparação dos filossilicatos (**F**) correspondentes de níquel foram utilizados os compostos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), hidróxido de sódio e álcool etílico P.A. (Synth), e água desionizada Millipore. Estes reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

3.2 Tratamento e Ativação da sílica gel

Em $1,0 \text{ dm}^3$ de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ foram adicionados cerca de 100 g de sílica gel. A solução foi agitada por 4 h e, após esse período, foi deixada sob repouso por mais 12 h. A sílica foi filtrada em funil de placa porosa e lavada com água desionizada até pH 7,0. Finalmente, o produto foi seco em estufa a 423 K por 12 h e deixado sob vácuo,

também a 423 K, por 8 h. O esquema da Figura 11 apresenta os três possíveis estágios quando a sílica gel é aquecida.

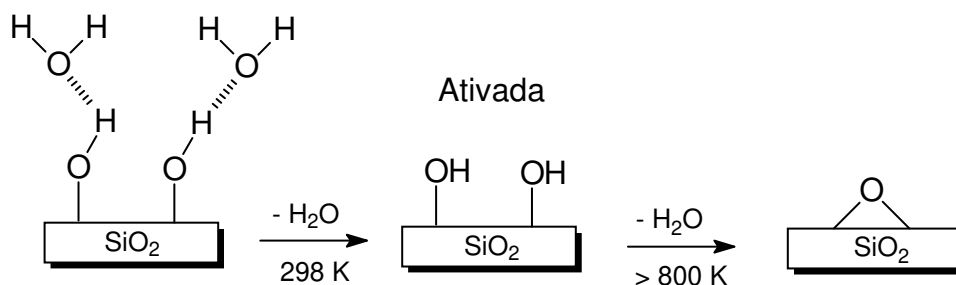


Figura 11. Representação da ativação da sílica gel por aquecimento.

A ativação da superfície da sílica é de fundamental importância para garantir a integridade dos grupos silanóis livres, com a remoção de moléculas de água adsorvidas fisicamente ou ligadas à superfície do polímero (Figura 11). Assim, antes de ser utilizada em cada síntese, a sílica, mesmo após ativação, foi deixada sob vácuo a 423 K durante um período de 4 h.

3.3 Preparação dos agentes incorporados com tiouréia

Os agentes N, 2N e 3N tiveram incorporados a molécula de tiouréia (T) e receberam as denominações NT, 2NT e 3NT, respectivamente. Os novos compostos foram preparados individualmente, misturando-se cada um dos agentes sililantes comerciais nitrogenados com a tiouréia na proporção 2:1, respectivamente. A Figura 12 mostra as estruturas dos silanos comerciais utilizados neste trabalho e da molécula de tiouréia.

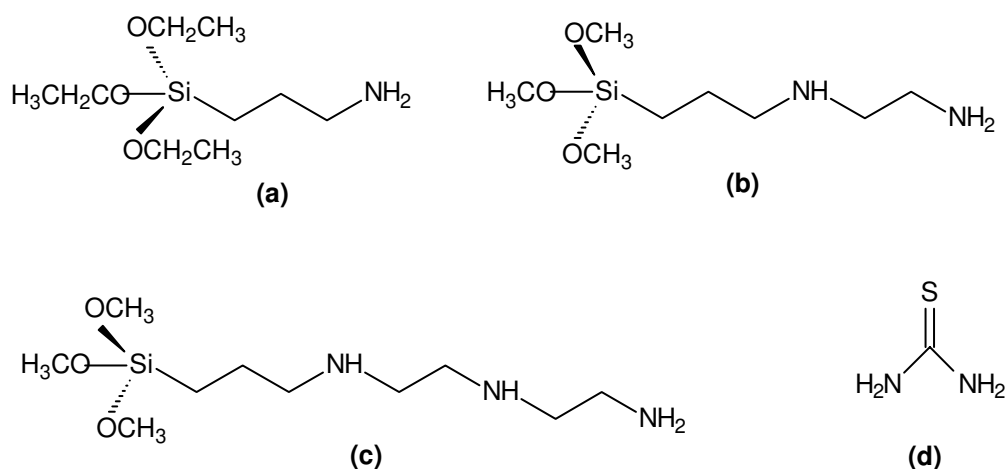


Figura 12. Estruturas dos agentes sililantes comerciais N (a), 2N (b) e 3N (c) e tiouréia (d).

Para a obtenção do agente denominado NT, adicionou-se 10 cm³ do silano N (42 mmol) em 1,63 g de tiouréia (21 mmol) num balão com agitação magnética, em presença de 0,030 g de sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄, que atua como uma espécie de catalisador [95,96]. Essa etapa é similar à rota homogênea, previamente relatada. Porém, a reação ocorreu sem a presença de solvente. Esse tipo de reação não tem precedente descrito na literatura utilizando esse método.

O sistema foi mantido a 423 K durante um período de 15 h em banho de areia e a reação ocorreu sob atmosfera de nitrogênio. O andamento da reação é monitorado pela saída de gases através do tubo secante contendo sílica gel azul. O produto obtido resultou em um óleo amarelado, que imediatamente reagiu com a sílica gel. A reação de imobilização em sílica foi realizada dissolvendo-se todo o produto oleoso (aproximadamente 10 cm³) em etanol, adicionando-se à mistura 5,0 g de sílica gel previamente ativada, em 100 cm³ de tolueno. O aparato reacional foi montado de acordo com a Figura 13.

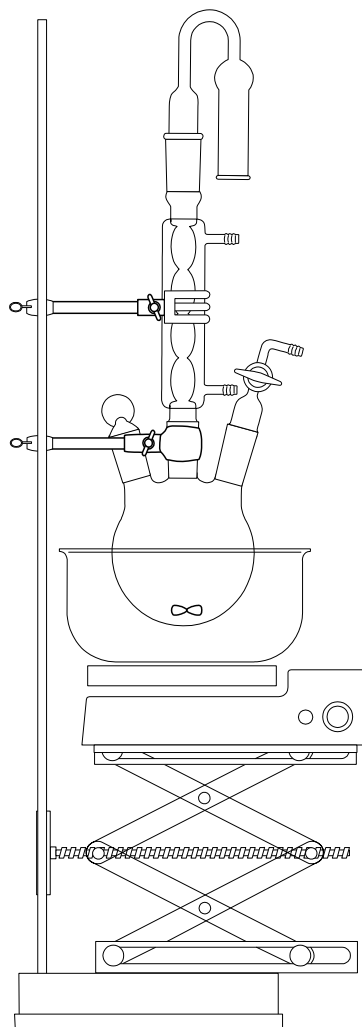


Figura 13. Aparato da síntese dos agentes NT, 2NT e 3NT.

A suspensão foi deixada sob agitação mecânica por 48 h a 353 K. Ao final, o produto sólido amarelado denominado **S-NT** foi filtrado, lavado com água desionizada e deixado sob vácuo por 24 h à temperatura ambiente. A Figura 14 mostra as estruturas esperadas para os novos agentes sililantes preparados.

Para os outros dois agentes **2NT** e **3NT**, foi utilizado o mesmo procedimento, porém, as quantidades em massa foram ajustadas para que a relação molar 2:1 entre silano e tiouréia fosse mantida. Assim, ao final do processo, os novos agentes sililantes **2NT** e **3NT**

foram obtidos e também reagidos com a superfície da sílica gel para dar as superfícies organofuncionalizadas **S-2NT** e **S-3NT**.

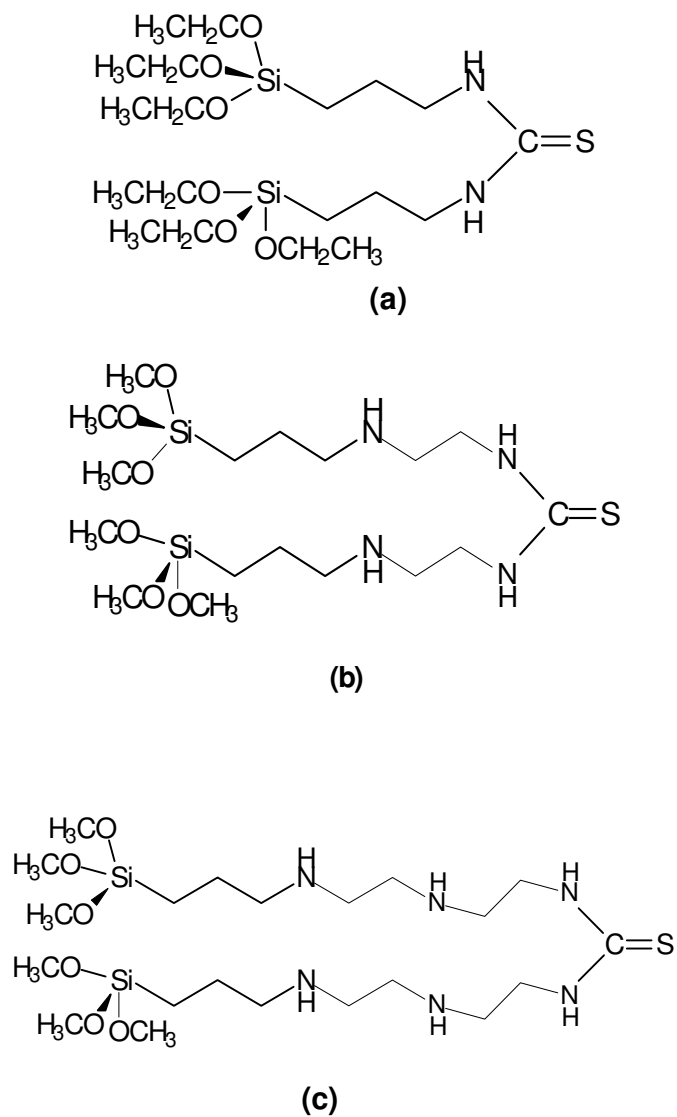


Figura 14. Estruturas dos novos agentes sililantes (a) NT, (b) 2NT e (c) 3NT.

Todos os sólidos finais apresentaram o mesmo aspecto amarelado e suas estruturas estão representadas na Figura 15.

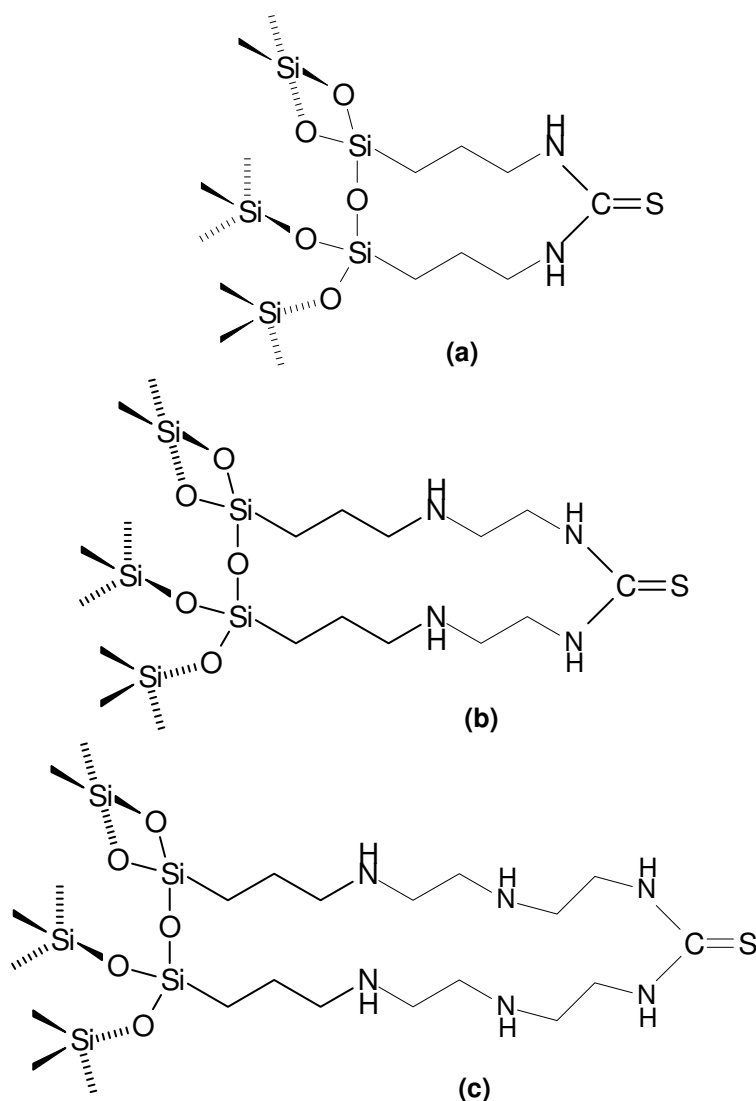


Figura 15. Estruturas dos materiais finais *S-NT* (a), *S-2NT* (b) e *S-3NT* (c).

A massa de sílica utilizada foi baseada na quantidade de grupos silanóis presentes na superfície do polímero. De acordo com a literatura, a sílica possui cerca de 5 grupos OH por nm², esse valor é aceito como uma constante físico-química [97]. Desse modo, estima-se que existam aproximadamente 5 mmol g⁻¹ de grupos silanóis disponíveis para a reação de imobilização. Com isso, garante-se que há um excesso de três vezes de silano a ser

condensado à sílica com relação aos silanóis disponíveis na superfície do polímero inorgânico.

3.4 Preparação dos Filossilicatos

Os filossilicatos de níquel foram preparados obedecendo a razão molar Si/Ni = 4/3, análoga à relação estequiométrica encontrada no talco natural. As estruturas lamelares foram sintetizadas utilizando os novos agentes sililantes como fonte de silício. Os agentes **NT**, **2NT** e **3NT** foram preparados igualmente como descrito na seção 3.3. A razão molar de 4/3 entre Si/Ni deve ser seguida rigorosamente a fim de obter estruturas similares ao talco natural. Para isso, a partir da mesma quantidade do agente utilizado (42 mmol), calcula-se facilmente a quantidade de sal de níquel necessária para respeitar a estequiometria, chegando ao valor de 32 mmol do nitrato de níquel hexaidratado.

A síntese é, então, iniciada pela obtenção dos novos agentes sililantes nas mesmas quantidades descritas na seção 3.3, dissolvendo-os em 75 cm³ de etanol. Paralelamente, a solução do sal de níquel foi preparada a partir da dissolução de 8,2 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O em 75 cm³ de etanol. As soluções do sal e do agente foram misturadas e, sob agitação, foram adicionados 128 cm³ de uma solução de hidróxido de sódio 0,50 mol dm⁻³, que foi preparada a partir de 4,0 g de hidróxido de sódio dissolvidos em 200 cm³ de água desionizada. A suspensão permaneceu sob agitação na temperatura de 323 K durante todo o período de adição de base. Ao término da adição de hidróxido de sódio, a agitação é interrompida e a solução é deixada sob envelhecimento por 48 h [70]. Finalmente, o sólido final foi lavado com água desionizada, filtrado e seco ao ar por 24 h e a vácuo por mais 12 h. O aparato utilizado está mostrado na Figura 16.

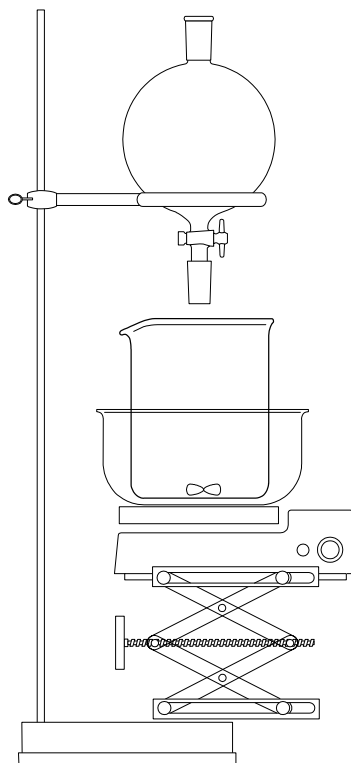


Figura 16. Aparato para obter os filossilicatos pelo processo sol-gel.

Os filossilicatos obtidos foram denominados igualmente às superfícies de sílica, porém, nesse caso, a letra F simboliza que os agentes foram incorporados às estruturas dos filossilicatos. Assim, os compostos **F-NT**, **F-2NT** e **F-3NT** foram preparados através do processo sol-gel, seguindo a razão molar do talco natural. A estrutura típica denominada 2:1 trioctaédrica bem como o espaço interlamelar **d** são mostrados na Figura 17. Desse modo, o metal níquel encontra-se nos sítios octaédricos, enquanto o silício ocupa o centro dos tetraedros. A distância interlamelar corresponde exatamente a duas unidades do tipo 2:1, medidas do centro de um octaedro até o centro de outro, compondo assim a estrutura inorgânica lamelar. Como nesse espaço podem ser inseridas moléculas numa série de diferentes experimentos, é comum observar variações de acordo com o modo que essas substâncias estão acomodadas no interior da lamela.

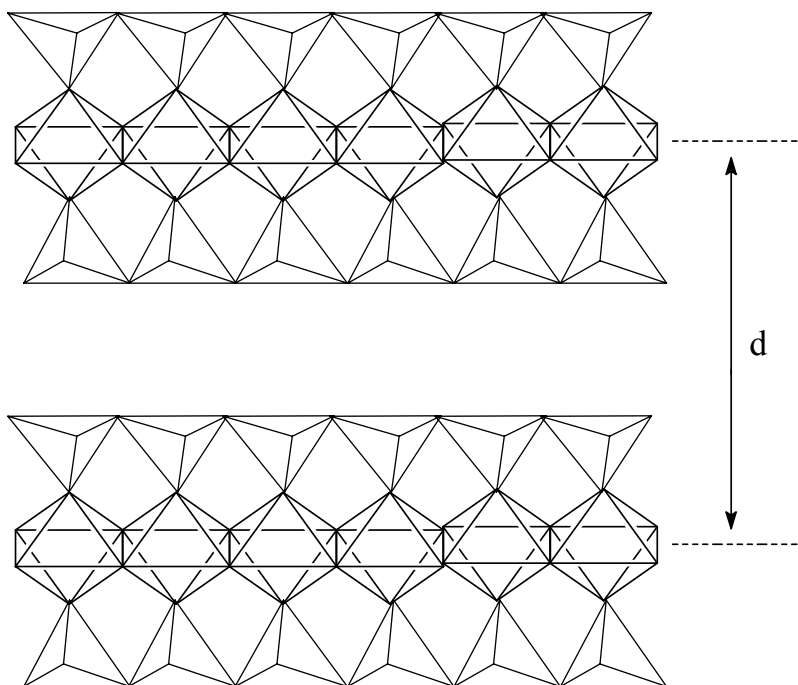


Figura 17. Estrutura 2:1 trioctaédrica dos filossilicatos do tipo talco e espaço interlamelar

d.

Além disso, relacionando o valor de **d** com a área superficial do material é possível inferir que essas moléculas ancoradas podem estar realmente no interior da estrutura ou na superfície do composto, em função da quantidade adsorvida e dessorvida de nitrogênio.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.5.1 Análise Elementar

As amostras das matrizes de sílicas funcionalizadas (S-NT, S-2NT e S-3NT) e dos filossilicatos (F-NT, F-2NT e F-3NT) foram submetidas às análises para a determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio, através das quais foi possível

determinar quantitativamente o grau de imobilização dos materiais silanizados contendo a tiouréia incorporada. Essas análises foram realizadas em um aparelho *Perkin-Elmer*, modelo 2400.

3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho

As pastilhas foram preparadas a partir da relação 10:1 entre KBr e amostra, visto que esta proporção permite obter espectros com melhor definição. As amostras foram maceradas em almofariz de ágata. Após prensar o sólido, resultando na pastilha, foram registrados espectros no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , a 40 varreduras, em um espectrofotômetro *FT-IR BOMEM série MB*.

3.5.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si

Os espectros de ressonância magnética nuclear referentes às amostras de sílica organofuncionalizada e filossilicatos foram obtidos através de um espectrômetro *Bruker AC 300/P* à temperatura ambiente. O procedimento foi realizado compactando-se em torno de 1 grama de amostra em um rotor de óxido de zircônio de 7 mm. As medidas foram obtidas nas frequências de 75,47 e 59,61 MHz para carbono e silício, respectivamente, com velocidade de rotação de 4 kHz, utilizando a técnica de polarização cruzada (CP) com rotação do ângulo mágico (MAS), cujos pulsos de repetição são de 1 e 3 s e tempos de contato de 1 e 3 ms. Foram realizadas 22000 varreduras para o núcleo de silício e 19000 para o carbono.

3.5.4 Termogravimetria

Através do aparelho termogravimétrico 9900 da *DuPont* foram obtidas as curvas de perda de massa em relação a um gradiente de temperatura para cada material. A faixa de temperatura observada foi a partir da temperatura ambiente até 1223 K a um fluxo de aquecimento de $0,17 \text{ K s}^{-1}$, utilizando atmosfera de argônio para purgar o sistema.

3.5.5 Difratometria de raios-X

Para confirmar as estruturas dos filossilicatos preparados foram realizadas análises dos difratogramas de raios X através do instrumento *Shimadzu*, modelo XD3 A, na faixa 2θ entre $1,4$ e 70° . A velocidade de varredura foi de $\sim 0,5^\circ \text{ min}^{-1}$, utilizando a fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda de 154 pm.

3.5.6 Área superficial

Os valores de área superficial foram determinados através do analisador *Micrometrics* ASAP 2010, onde se realizaram a adsorção e dessorção de nitrogênio para cada amostra pelo método BET. Como mencionado previamente, as quantidades de nitrogênio adsorvido e dessorvido permitem a correlação com os valores de espaçamento interlamelar, de modo que sejam obtidas informações a respeito dos grupos que funcionalizam as lamelas, isto é, se esses grupos são encontrados no interior ou na superfície lamelar da estrutura inorgânica.

3.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias dos filossilicatos preparados foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura *JSM 6360LV*, sob vácuo, com aceleração do feixe de 20 kV. As imagens foram obtidas por detecção de elétrons secundários. As amostras foram suportadas em porta-amostras de cobre contendo uma fita de carbono. Após o preparo, as amostras sofreram metalização com ouro para então, serem analisadas.

3.5.8 Adsorção

As isotermas de adsorção de cobre em solução aquosa das matrizes de sílica modificada S-NT, S-2NT e S-3NT foram obtidas através do processo de batelada. Assim, amostras de aproximadamente 30 mg de cada sólido foram suspensas em 10,0 cm³ de solução de metal, em frascos de polipropileno, em faixas de concentração de até 7,5 mmol dm⁻³, partindo-se da solução estoque padronizada 0,050 mol dm⁻³. Em seguida os recipientes foram deixados sob agitação orbital por um período de 4 h, a 298 ± 1 K. Ao final, o sobrenadante foi separado por centrifugação e o teor do metal analisado através da espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) em um equipamento *Perkin-Elmer 3000DV*. O termo n_f , que se refere ao número de moles de cobre adsorvidos por grama de cada matriz funcionalizada, foi obtido através da equação 4:

$$n_f = (n_i - n_s)/m \quad (\text{Eq 4})$$

onde n_i e n_s são o número de moles de cobre no início e no equilíbrio do processo, respectivamente, e m é a massa em gramas, pesada para a obtenção dos dados em cada

ponto do experimento. As isotermas obtidas foram analisadas seguindo o modelo da isoterma de Langmuir [86].

3.5.9 Titulações calorimétricas

As investigações calorimétricas foram realizadas utilizando um calorímetro isotérmico da Thermometric, modelo LKB 2277 (Figura 18). Foram pesadas diretamente na cela calorimétrica, em torno de 20 mg de cada material funcionalizado. Adicionou-se, então, 2,0 cm³ de água desionizada e o vaso calorimétrico foi acoplado à torre do sistema, para finalmente ser inserida no canal do equipamento. O sistema é agitado vigorosamente e o controle de temperatura é rigorosamente realizado através de um banho termostatzado a $298,15 \pm 0,20$ K. Após atingir a estabilidade térmica do sistema, volumes de 10 µL da solução de metal são adicionados periodicamente, através de uma bomba injetora carregada com uma microseringa de volume total 0,50 cm³.



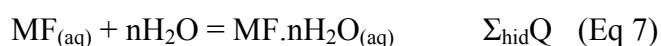
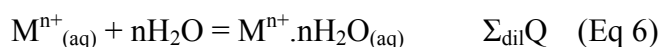
Figura 18. Fotos do sistema calorimétrico utilizado para determinar os efeitos térmicos do metal com as matrizes.

Para o material S-2NT foi utilizada a mesma solução de nitrato de cobre do experimento de batelada. Porém, para as superfícies S-NT e S-3NT foi necessário preparar uma nova solução de nitrato de cobre, pois aquela utilizada inicialmente ($0,050 \text{ mol dm}^{-3}$) não foi suficiente para saturar essas matrizes. Assim, a nova solução de concentração $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ apresentou-se adequada para que a saturação fosse observada.

A cada adição, um efeito térmico ($\Sigma_{\text{tit}}Q$) é registrado pelo sistema de detecção do instrumento, que transforma num sinal eletrônico do equipamento de acordo com o gráfico potência *versus* tempo. Realiza-se o mesmo procedimento para obter o efeito térmico referente à diluição ($\Sigma_{\text{dil}}Q$), isto é, a solução de cobre em água, sem a matriz de sílica. Finalmente, é desejável conhecer o efeito térmico de hidratação ($\Sigma_{\text{hid}}Q$), realizando, por exemplo, através de uma quebra de ampola contendo a matriz estudada no solvente calorimétrico água, operação que deve ser realizada num calorímetro isoperibólico.

Assim sendo, na titulação calorimétrica são realizadas três etapas para que o experimento seja completo. São elas:

- a) titulação da suspensão do material funcionalizado (MF) com a solução de metal (Eq 5);
- b) diluição da solução metálica (M^{n+}) no próprio solvente (água), (Eq 6);
- c) hidratação da matriz (MF) através da adição de solvente (Eq 7), cujo efeito térmico é nulo, daí ser considerado desprezível.



Através desses resultados dos experimentos descritos, determina-se o efeito térmico resultante utilizando a seguinte expressão, lembrando que $\Sigma_{hid}Q = 0$:

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

Após o tratamento dos dados podem ser obtidas informações sobre a energética do processo estudado. Os resultados calorimétricos são aplicados inicialmente à equação modificada de Langmuir, dada pela expressão:

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

onde X é a soma das frações molares de cátions metálicos após a interação com a matriz, K é uma constante de proporcionalidade que engloba a constante de equilíbrio, $\Delta_{int} h$ é a entalpia de interação no equilíbrio do processo e $\Delta_R h$ é a entalpia integral de reação [81].

A isoterma de Langmuir dada pelo gráfico $\Sigma \Delta_R h$ versus X fornece os termos $\Delta_{int} h$ e K através da regressão linear dada pelo gráfico $\Sigma X / \Sigma \Delta_R h$ versus X , sendo os coeficientes angular e linear, respectivamente. Com isso, calcula-se a entalpia molar do processo de interação a partir da equação 10:

$$\Delta H = \Delta_{int} h / N^s \quad (\text{Eq 10})$$

sendo N^s obtido da batelada pelo experimento de adsorção.

Logo, o valor de K pode ser calculado pela equação 11:

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

onde o valor de T é 298,15 K e R é a constante dos gases ideais, tendo o valor 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹.

Finalmente, a entropia é calculada a partir da expressão que relaciona os parâmetros fundamentais da termodinâmica:

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

Após esta sequência de combinações de valores e resultados é possível obter informações sobre a energética do sistema em estudo, para decidir se os resultados levam às interações favorecidas energeticamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Elementar

Essa técnica é de grande valia para o estudo de imobilização de agentes sililantes comerciais ou modificados, na superfície de suportes inorgânicos. Com essas determinações é possível obter quantitativamente o teor de grupos imobilizados por grama de material.

Através dos resultados dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio, é calculado o grau de funcionalização (**G**), que é dado normalmente em função dos sítios de nitrogênio na cadeia pendente dos silanos, por massa de material. Esse cálculo poderia ser realizado também através dos percentuais de carbono ou hidrogênio, porém, esses resultados poderiam ser distorcidos em função de grupos alcóxido remanescentes ou não hidrolisados, para o carbono e pela influência da umidade, que interfere facilmente os valores do hidrogênio.

O grau de funcionalização nos permite calcular faixas de concentração máxima para o experimento de adsorção, visto que os sítios com potencial de adsorção são dados pelos átomos de nitrogênio da cadeia de cada agente silanizante, bem como da molécula de tiouréia imobilizada.

Além de conseguir estimar a capacidade máxima de adsorção ou ocupação dos sítios básicos disponíveis, a análise elementar pode esclarecer alguns aspectos estruturais dos materiais. Verificando-se a relação C/N, pode-se sugerir que cada material pode estar preferencialmente em uma ou outra configuração. A Tabela 2 mostra os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio, razão C/N e área superficial S_{BET} .

Tabela 2. Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), grau de funcionalização (G), relação carbonol/nitrogênio (C/N) e área superficial para as superfícies organofuncionalizadas e filossilicatos.

Matriz	C / %	H / %	N / %	C/N _{exp}	G / mmol g ⁻¹	S / g m ⁻²
S-NT	11,67 ± 0,20	2,88 ± 0,14	6,43 ± 0,05	1,81 ± 0,03	2,29	110,7
S-2NT	11,67 ± 0,80	2,35 ± 0,24	4,50 ± 0,30	2,59 ± 0,15	0,80	206,4
S-3NT	22,15 ± 0,94	5,43 ± 0,37	10,88 ± 0,42	2,04 ± 0,21	1,29	41,9
F-NT	16,13 ± 1,22	4,88 ± 0,04	6,00 ± 0,16	2,69 ± 0,08	2,14	85,9
F-2NT	23,94 ± 0,19	5,84 ± 0,09	11,23 ± 0,05	2,13 ± 0,03	2,00	12,0
F-3NT	23,13 ± 0,03	5,95 ± 0,04	11,47 ± 0,02	2,02 ± 0,01	1,36	7,6

Os dados apresentados na Tabela 2 mostram que o material S-NT, embora se origina do silano contendo apenas um átomo de nitrogênio, possui o maior grau de funcionalização após a imobilização. As superfícies S-2NT e S-3NT apresentaram valores inferiores quanto ao número de grupos funcionais imobilizados ou disponíveis. Isso pode ser atribuído ao aumento no tamanho da cadeia pendente, que aumenta também a mobilidade da mesma após o ancoramento. Assim, os sítios podem estar distribuídos de maneira menos homogênea com relação à primeira superfície, comprometendo a disponibilidade dos centros básicos devido a fatores estéricos.

Na prática é possível que um material de menor grau de imobilização adsorva maior quantidade de cátions com relação a outro com maior grau. Isso pode ser explicado em função dos sítios básicos ao longo da estrutura da cadeia do agente e da molécula incorporada.

Para os filossilicatos observam-se resultados de grau de funcionalização superiores devido ao processo sol-gel, que tem caráter mais efetivo nesse aspecto [54,56]. Os valores para grupos imobilizados desses materiais estão de acordo com a seguinte ordem: F-NT > F-2NT > F-3NT. Este comportamento não segue ao das superfícies organofuncionalizadas e pode ser compreendido em termos de efeitos estéricos, conforme é aumentado o tamanho da cadeia do silano empregado. Portanto, os valores de grau de funcionalização são inversamente proporcionais ao tamanho da cadeia do agente sililante utilizado no processo.

A razão C/N é calculada a fim de esclarecer alguns aspectos estruturais dos agentes sililantes, uma vez que esses não são caracterizados previamente ao processo de imobilização à superfície do óxido inorgânico. A Figura 19 compara as possíveis estruturas dos agentes formadas na reação. Na estrutura (A) é assumida a conformação de acordo com a estequiometria adotada 2:1, entre silano : tiouréia. Como há possibilidade da reação ter ocorrido em um só grupo amino da tiouréia, é razoável a proposta de acordo com a conformação (B). Assim, na estrutura final, ainda restaria um grupo amino intacto proveniente da tiouréia. Essas configurações foram propostas conforme os resultados da razão C/N calculados pela análise elementar. Esse estudo estrutural é muito útil, pois auxilia a compreensão de alguns resultados obtidos por outras técnicas de caracterização.

Os dados da Tabela 3 resumam os valores de relação C/N teórica para as estruturas A e B propostas e a razão C/N experimental estimada pela análise elementar calculadas para as matrizes de sílica e filossilicatos.

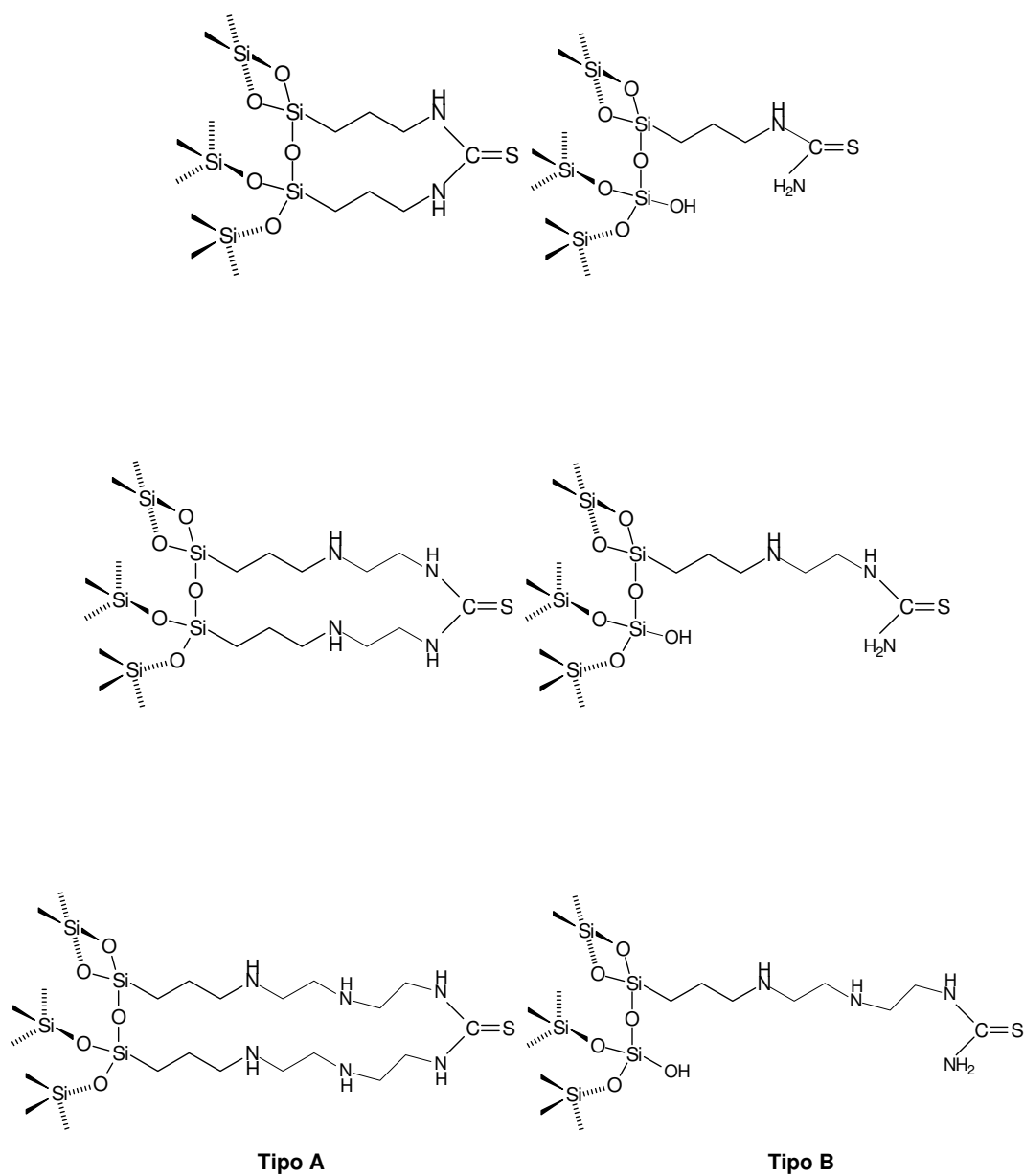


Figura 19. Possíveis conformações dos agentes sintetizados a partir dos silanos *N*,
2N e *3N*.

Tabela 3. Valores da relação C/N teóricos e experimentais para as estruturas dos agentes propostos, considerando as matrizes de sílica modificada e filossilicatos.

Agente	C/N _{teo}		C/N _{exp}	
	A	B	Sílica	Filossilicato
NT	3,50	2,00	1,81	2,69
2NT	2,75	2,00	2,59	2,13
3NT	2,50	2,00	2,04	2,02

Os valores listados na Tabela 3 inferem que quanto mais próximo o valor experimental da relação C/N estiver dos valores teóricos para as estruturas A ou B, o material estará em maior proporção àquela conformação. Assim, observa-se que para o agente NT, ambos os materiais apresentam-se em maior proporção na conformação B, ou seja, naquela em que a condensação ocorreu somente em uma das pontas da tiouréia. Para o agente 2NT, o comportamento é diferenciado, pois a matriz S-2NT deve estar em maior parte na configuração A. Já o filossilicato F-2NT, ocorre conforme a estrutura do tipo B. Finalmente, ambos os materiais derivados do agente 3NT apresentam-se em maiores quantidades de acordo com a conformação da estrutura B.

O comportamento estrutural dos novos agentes, em função da razão C/N, infere que a estrutura ligada às duas pontas da tiouréia, isto é, a efetiva condensação dos dois grupos amino presentes na estrutura, é desfavorecida devido a aspectos de reatividade. A Figura 20 apresenta outras possibilidades estruturais dos novos agentes obtidos favorecidas pelo mecanismo da reação.

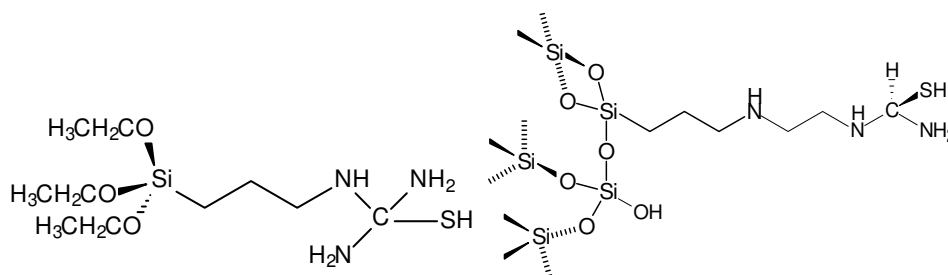


Figura 20. Possíveis estruturas para os agentes sintetizados N e 2N.

Um dos possíveis mecanismos pelos quais os agentes adotam as conformações propostas na Figura 20 está representado na Figura 21, que consiste no ataque nucleofílico do nitrogênio ao carbono da tiouréia.

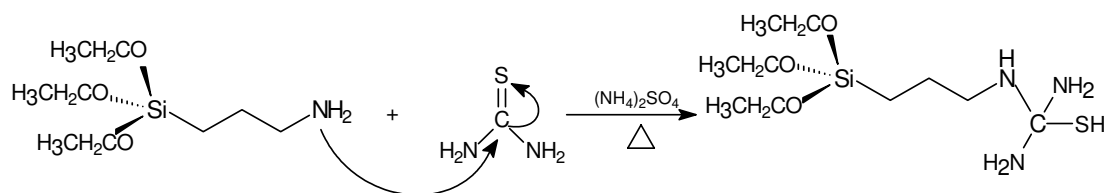


Figura 21. Possível mecanismo da formação dos novos agentes sililantes.

Os valores de área superficial para os filossilicatos organofuncionalizados apresentaram a seguinte ordem para o grau de imobilização: F-NT > F-2NT > F-3NT. Esse fenômeno pode ser explicado através da distribuição randômica das cadeias maiores, que podem estar dobradas sobre a superfície da lamela, impedindo a adsorção e dessorção de nitrogênio. Outra análise pode ser feita levando-se em conta que a cadeia de menor tamanho pode ter se acomodado no interior das lamelas e a superfície tenha ficado livre para uma maior quantidade adsorvida e dessorvida de nitrogênio.

4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho e Raman

A espectroscopia na região do infravermelho fornece importantes contribuições sobre a caracterização desses materiais, principalmente no que diz respeito à observação da parte orgânica incorporada nas superfícies e filossilicatos. A Figura 22 mostra o espectro da sílica gel pura.

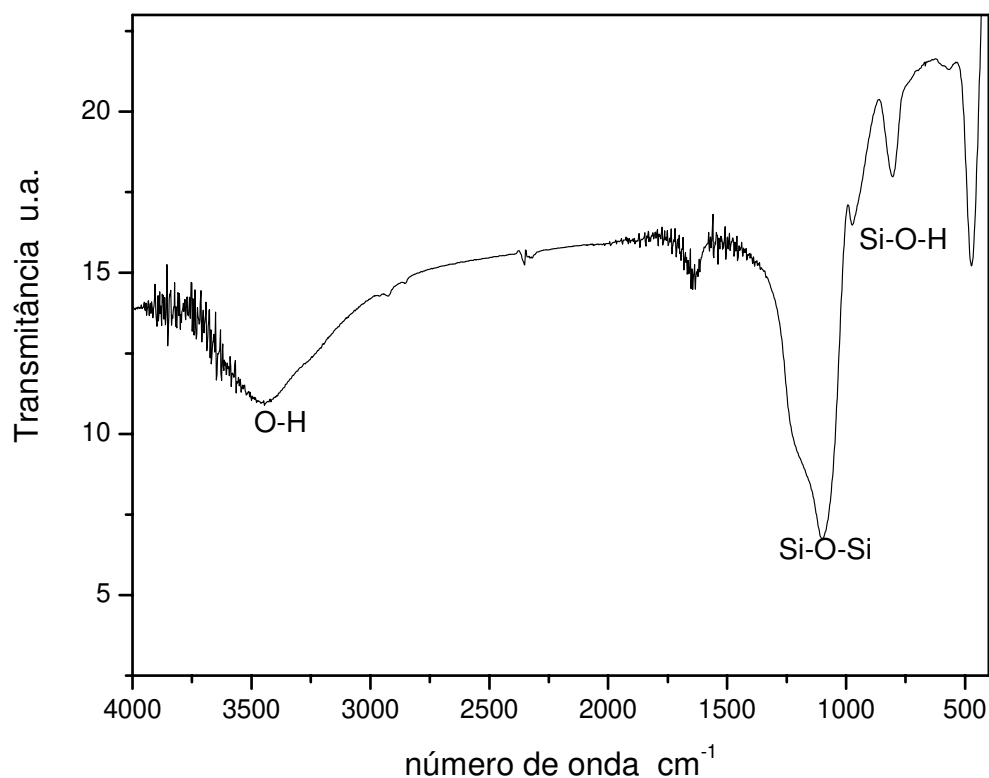


Figura 22. Espectro infravermelho da sílica gel.

O espectro registrado para a sílica pura apresenta típicas bandas dos grupos presentes tanto na rede polimérica, quanto na superfície. Na região em torno de 3400 cm⁻¹ estão localizados os estiramentos dos grupos hidroxila dos silanóis e também de moléculas de água adsorvidas à superfície do óxido através de ligações de hidrogênio. A presença de

água pode ser confirmada através da banda na região de 1630 cm^{-1} , referentes à deformações de moléculas de água. Em 1050 cm^{-1} observa-se uma intensa banda atribuída aos estiramentos dos grupos siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) internos à rede inorgânica. Uma fraca banda é observada em 965 cm^{-1} , referente à deformação dos grupos $\equiv\text{Si-OH}$ livres na superfície do óxido [98]. Os espectros dos materiais S-NT, S-2NT e S-3NT são mostrados na Figura 23.

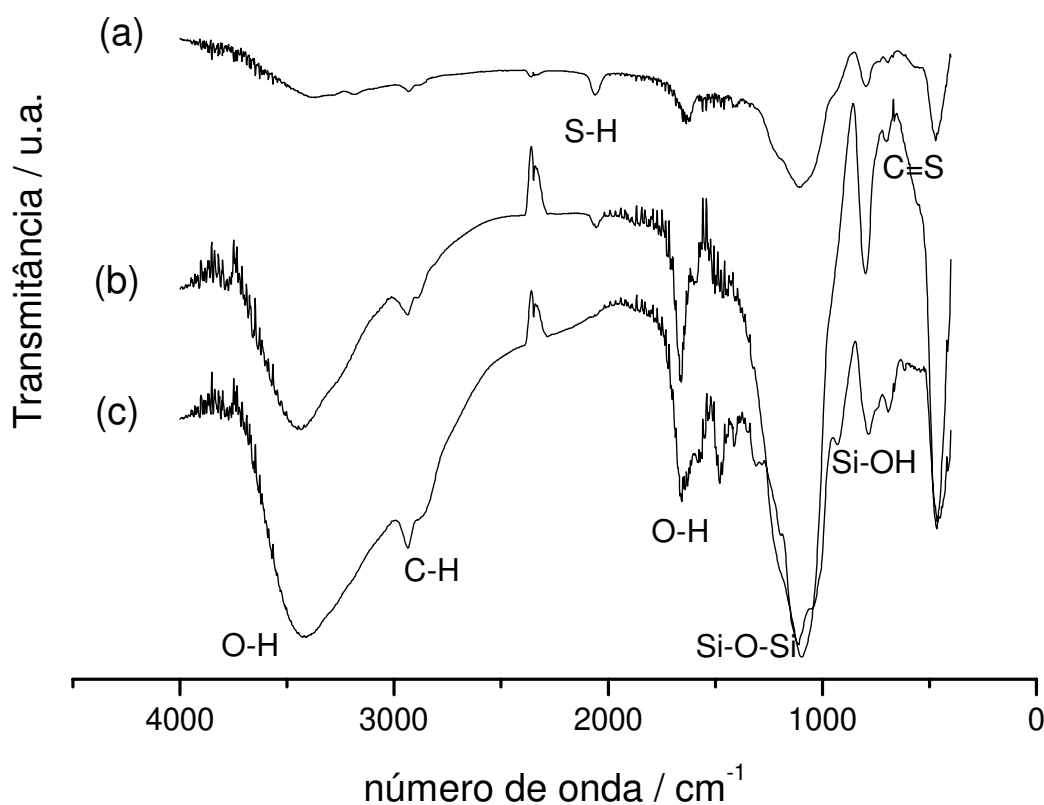


Figura 23. Espectros na região do infravermelho para os materiais (a) S-NT, (b) S-2NT e (c) S-3NT.

Na Figura 23 é possível observar a presença de uma larga banda na região em torno de 3400 cm^{-1} em todos os materiais. Essa banda é típica do estiramento O-H proveniente dos grupos silanóis livres na superfície e das moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais através de ligações de hidrogênio. A confirmação da água é dada pela observação das bandas na região em 1630 cm^{-1} , atribuídas à deformações de grupos hidroxila. Na região em 965 cm^{-1} observam-se também deformações O-H, em função dos silanóis livres presentes na superfície do material, porém, essa banda está reduzida em comparação com a sílica pura e tende a desaparecer após a reação de condensação dos silanóis com os alcóxidos dos silanos [98].

A região em 1050 cm^{-1} é muito peculiar desses materiais, levando em conta as características do suporte envolvido e é atribuída aos estiramentos dos grupos siloxano (Si-O-Si) do interior da rede inorgânica [42].

Em torno de 2940 cm^{-1} encontram-se as bandas que são ausentes à sílica pura, referentes aos estiramentos dos grupos C-H, que estão presentes nas cadeias carbônicas dos agentes sililantes empregados. A presença desses estiramentos indica que a reação de imobilização foi efetivamente consumada.

Os estiramentos responsáveis pelos grupos NH e NH_2 , presentes nas estruturas organofuncionalizadas e verificados pela análise elementar, apresentam-se sobrepostas às bandas O-H, fortemente intensas. Essas bandas dos grupos amino não são tão intensas e acabam ficando obstruídas por àquelas dos grupos hidroxila [99]. Para os materiais S-NT e S-2NT observam-se bandas de fraca intensidade que podem ser atribuídas aos estiramentos enxofre-hidrogênio em torno de 2100 cm^{-1} . Ainda referente ao enxofre, observam-se em todos os materiais um leve ombro na região em torno de 765 cm^{-1} , referentes aos estiramentos da dupla ligação entre carbono-enxofre proveniente da molécula de tiouréia.

Tanto os estiramentos S-H como C=S são fracamente observados na região do infravermelho. Por isso, os espectros Raman (Figura 24) para as superfícies organofuncionalizadas foram obtidos, a fim de conseguir mais informações sobre os estiramentos envolvendo o enxofre.

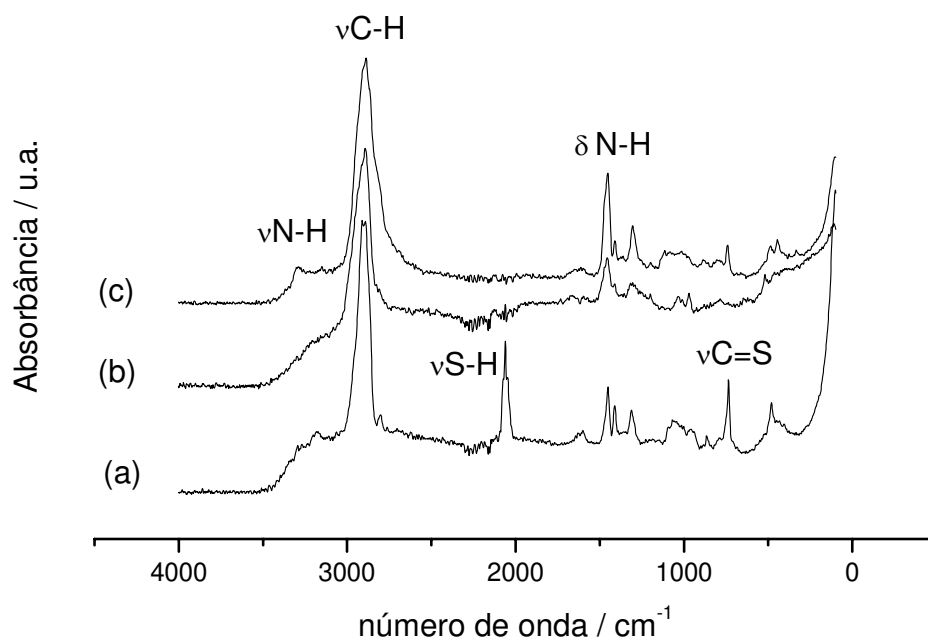


Figura 24. Espectros Raman dos materiais (a) S-NT, (b) S-2NT e (c) S-3NT.

Pela espectroscopia Raman foi possível observar algumas bandas típicas dos materiais que se apresentam mais intensas através dessa técnica. Foi observada para os três materiais a banda muito intensa na região de 2900 cm^{-1} referente ao estiramento C-H, presente nas cadeias pendentes dos agentes sililantes. A presença desse estiramento confirma que os novos agentes sililantes estão ligados covalentemente à superfície do polímero inorgânico. Em 3200 cm^{-1} encontram-se os ombros pouco intensos devido aos estiramentos referentes à ligação nitrogênio-hidrogênio, que estão presentes nas cadeias dos agentes e na molécula de tiouréia. Para o material S-NT observa-se uma intensa banda em

torno de 2100 cm^{-1} , referente ao estiramento enxofre-hidrogênio, da molécula de tiouréia incorporada ao agente sililante.

Esclarecendo alguns aspectos não observados nos espectros na região do infravermelho, as deformações na região de 1450 cm^{-1} são atribuídas aos grupos nitrogênio-hidrogênio. Finalmente, em torno de 756 cm^{-1} observa-se o estiramento da dupla ligação carbono-enxofre da molécula de tiouréia incorporada. Apesar de pouco intensa, essa banda deve se apresentar mais pronunciada pela espectroscopia Raman do que no Infravermelho [85]. Contudo, os espectros Raman elucidaram alguns aspectos como a presença das espécies N-H, obscuras nos espectros na região do infravermelho, além dos grupos S-H e C=S. Esses resultados vêm confirmar mais de perto sobre a posição de que a superfície S-3NT está na conformação do tipo B em maior proporção, conforme indicam os valores de C/N na Tabela 2.

Os espectros de infravermelho para as matrizes de filossilicatos foram obtidos como mostra a Figura 25. Igualmente às matrizes de sílica modificadas, os espectros na região do infravermelho dos filossilicatos sintetizados apresentam uma intensa banda na região de 3400 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos O-H dos silanóis. Além disso, essa banda é atribuída aos estiramentos dos grupos hidroxila das moléculas de água que se encontram adsorvidas à superfície da sílica através de ligações de hidrogênio [99].

As bandas referentes aos estiramentos da ligação nitrogênio-hidrogênio, embora estejam na mesma região aos estiramentos O-H, agora podem ser observadas através de um ombro na região de 3100 cm^{-1} . Esses estiramentos complementam os resultados de análise elementar, pois os grupos amino estão presentes tanto na tiouréia, quanto nas cadeias dos silanos empregados [42,85].

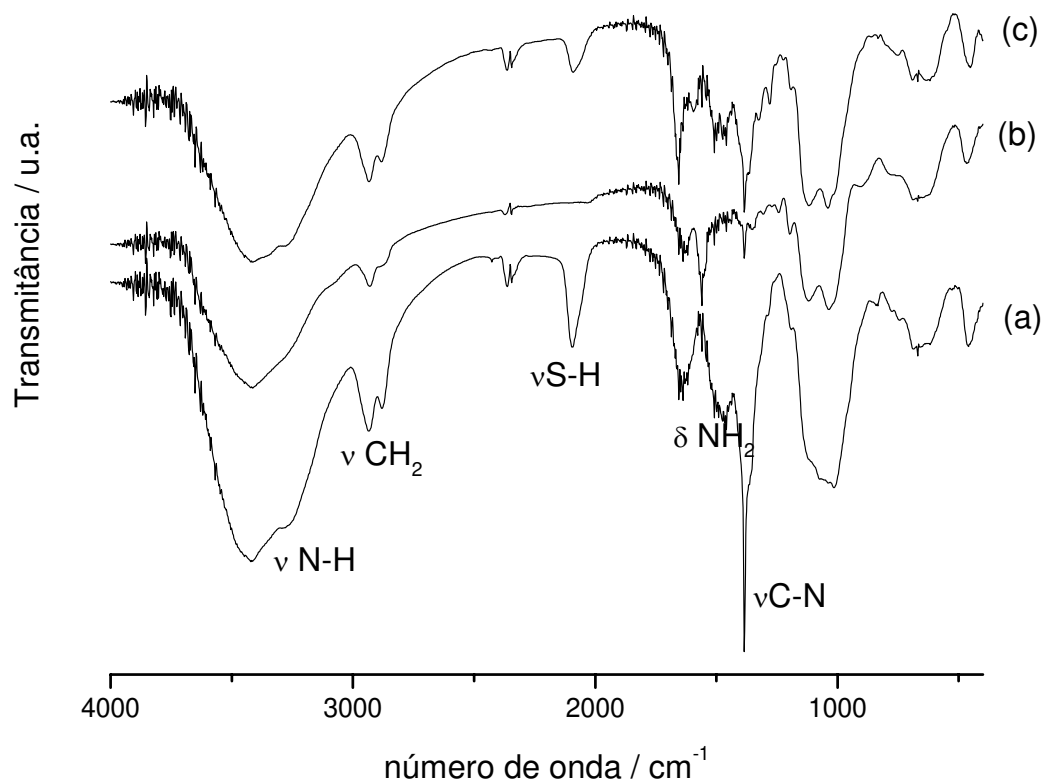


Figura 25. Espectros na região do infravermelho para os materiais (a) F-NT, (b) F-2NT e (c) F-3NT.

Em 2900 cm⁻¹ estão novamente as bandas devido aos estiramentos carbono-hidrogênio. Porém, diferentemente das matrizes de sílica, observam-se desdobramentos dessas bandas referentes a estiramentos simétricos e assimétricos desses grupos. As bandas observadas em torno de 2100 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos enxofre-hidrogênio, bem mais pronunciadas para esses materiais. Em 1450 cm⁻¹ são observadas as deformações nitrogênio-hidrogênio, também mais pronunciados com relação aos espectros das matrizes de sílica. Muito próximo a essa região, estão as bandas referentes aos estiramentos carbono-

nitrogênio em torno de 1400 cm^{-1} , presentes nas estruturas dos novos agentes sililantes preparados, sendo mais acentuada para o filossilicato F-NT [42,99]. A Tabela 4 sumariza as bandas observadas pela espectroscopia do infravermelho para todos os materiais.

Tabela 4. Atribuições das frequências de vibrações (cm^{-1}) observados nos espectros de infravermelho dos materiais organofuncionalizados de sílica e filossilicato.

<i>Bandas</i>	<i>S-NT</i>	<i>S-2NT</i>	<i>S-3NT</i>	<i>F-NT</i>	<i>F-2NT</i>	<i>F-3NT</i>
$\nu\text{O-H}$	3392	3436	3400	3414	3406	3400
$\nu\text{N-H}$	-	-	-	3257	3278	3262
νCH_2	2947	2939	2937	2944	2930	2938
$\nu\text{S-H}$	2056	2075	-	2098	-	2084
$\delta\text{O-H}$	1620	1637	1656	1650	1636	1650
$\delta\text{N-H}$	1495	1505	1498	1487	1557	1493
$\nu\text{C-N}$	-	-	-	1380	1386	1380
$\nu\text{Si-O}$	1042	1095	1059	1010	1023	1031
$\nu\text{Si-OH}$	916	913	922	846	910	-
$\nu\text{C=S}$	712	686	703	753	775	761

4.3 Ressonância Magnética Nuclear

4.3.1 Núcleo de carbono-13

A ressonância magnética nuclear do isótopo de carbono 13 permite analisar o ambiente químico das cadeias pendentes à superfície da sílica. A análise dessa vizinhança,

permite enriquecer aspectos estruturais dos materiais sintetizados ainda obscuros por outras técnicas de caracterização. A Figura 26 apresenta o espectro de ressonância para o material S-NT.

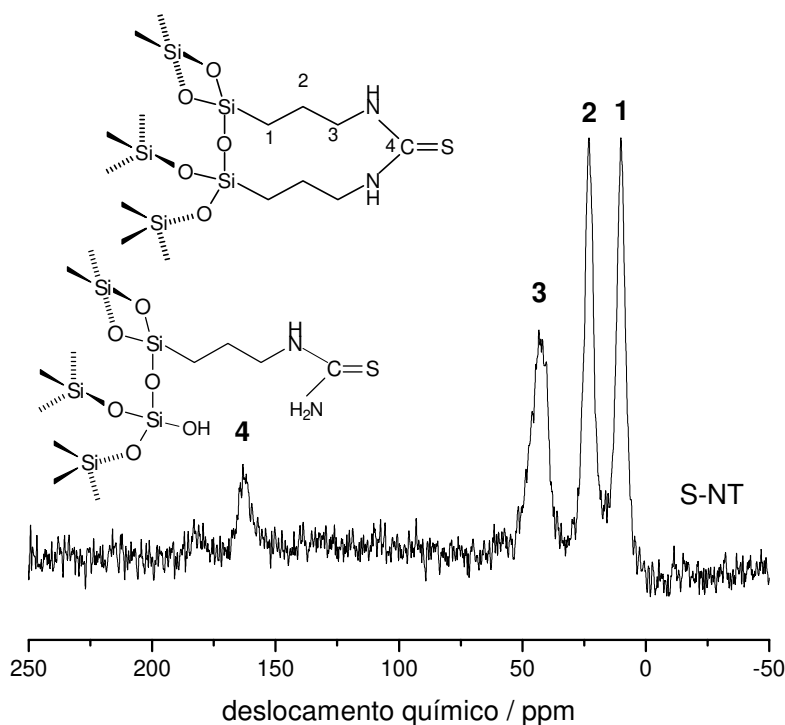


Figura 26. Espectro de RMN de carbono para o material S-NT.

De acordo com a estrutura proposta, observam-se os picos nas regiões de 43, 25 e 10 ppm, que podem ser atribuídos aos carbonos da cadeia propil do agente sililante, conforme numerado na estrutura. Esses sinais são esperados, pois mesmo após a imobilização em sílica gel, a integridade da cadeia orgânica dos agentes empregados deve ser preservada. O pico na região de 165 ppm aparece devido à incorporação da molécula de tiouréia no agente sililante comercial. Esse sinal é característico do carbono ligado ao enxofre, presente na estrutura da tiouréia. Apesar de apresentarmos diferentes possíveis estruturas para os materiais (ver seção 4.1), no caso da análise por RMN os carbonos

Apesar de pouco pronunciado, como esperado, um pequeno sinal em 30 ppm é observado. A esse pico pode-se atribuir o carbono de grupos metoxila remanescentes [102]. Espera-se que esses grupos alcóxido, quando não participam da reação de imobilização, tenham sido hidrolisados pela lavagem do material ao final da síntese. Apesar da grande tendência à hidrólise, resíduos de grupos alcóxido podem ser observados íntegros ou preservados.

Na região do carbono da tiouréia o pico está desdobrado e aparece um novo sinal em torno de 180 ppm. O sinal demarcado pelo carbono 6, pode ser compreendido devido às possíveis conformações dessa ligação entre carbono e enxofre [103]. Conforme mostrado anteriormente na Figura 23, a ligação na tiouréia pode ser encontrada como C=S ou como S-H. Acredita-se que o comportamento do pico desdobrado do carbono 6 possa estar relacionado com essas diferentes formas estruturais. Contudo, o espectro é esclarecedor no que diz respeito à organofuncionalização da sílica, pois observa-se todos os sinais esperados.

O espectro de RMN de carbono do material S-3NT também apresentou os sinais característicos que inferem a efetiva reação de imobilização na superfície do óxido, de acordo com a Figura 28.

Igualmente aos espectros dos materiais previamente apresentados, os sinais relativos à cadeia propil do silano são novamente observados como sendo 1, 2 e 3. Como o agente inicial possui um grupo etileno a mais ao composto anterior, observam-se os sinais referentes a esses deslocamentos, conforme descrito pelo pico numerado de quatro a sete.

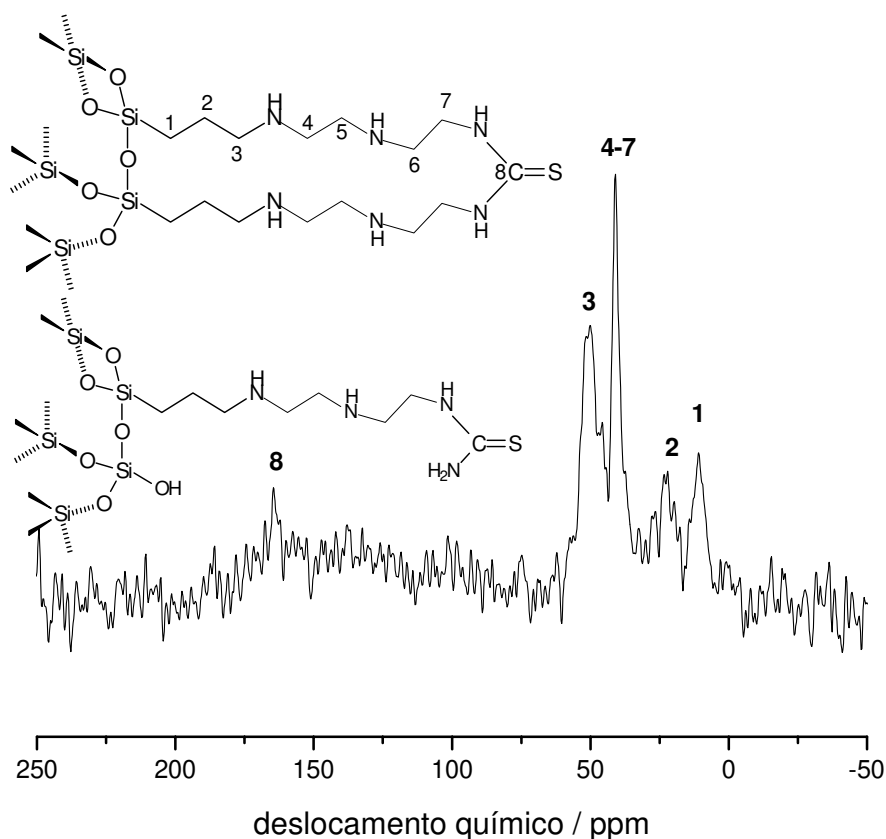


Figura 28. Espectro de RMN de carbono do material S-3NT.

Apesar da linha base estar mais ruidosa nesse espectro, foi possível detectar o sinal em torno de 165 ppm, que é atribuído ao carbono da tiouréia [103]. Com isso foi possível confirmar a incorporação dessa molécula ao agente sililante inicial.

Contudo, a análise de RMN para o núcleo de carbono foi fundamental para verificar a modificação do agente sililante pela tiouréia, graças às valiosas observações dos sinais dos átomos de carbono das cadeias pendentes e do carbono da tiouréia.

4.3.2 Núcleo de silício

A análise dos núcleos do isótopo 29 do silício desse tipo de material híbrido inorgânico-orgânico no estado sólido é de extrema relevância com relação à efetiva imobilização do agente no suporte inorgânico. Verificando os espectros de silício confirma-se a ligação entre o carbono do agente sililante modificado e o silício da superfície [100-103]. A Figura 29 representa as chamadas espécies **Q** que o silício pode apresentar na estrutura da sílica, sem conter qualquer grupo modificado na superfície.

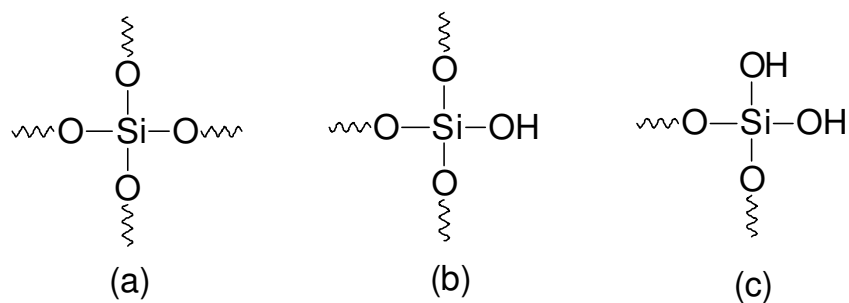


Figura 29. Estruturas das espécies (a) Q^4 , (b) Q^3 e (c) Q^2 .

Na sílica gel pura os sinais observados nas regiões de -110, -99 e -91 ppm correspondem às espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 , respectivamente [81].

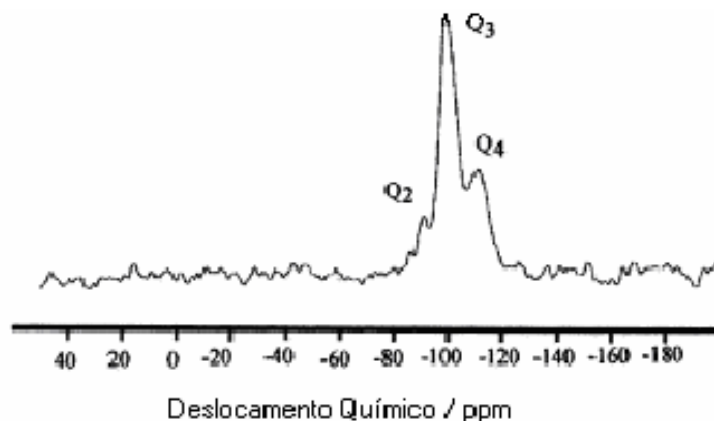


Figura 30. Espectro de RMN de silício na sílica gel pura.

O espectro de RMN de silício referente ao material S-NT está representado na Figura 31. Observa-se uma clara diferença quanto ao espectro da sílica pura. Agora, há um novo conjunto de picos nas regiões entre -50 e -70. Antes de ocorrer a reação de imobilização do agente sililante funcionalizado à superfície do óxido, essa região não apresentava sinal algum.

Os picos em -110 e -99 ppm são atribuídos às espécies Q^4 e Q^3 , respectivamente [81,100]. Essas espécies são observadas, como esperado, no espectro da sílica gel pura, já que representam espécies do silício do interior da rede polimérica e da superfície do suporte. Porém, em -56 ppm é observado um pico referente às espécies T^2 , que se referem a estruturas do tipo $R-Si-(OSi\equiv)_2-X$, onde X pode ser um grupo hidroxila ou metóxi [100]. O grupo R refere-se à cadeia carbônica do agente sililante, isto é, corresponde exatamente à ligação silício-carbono, formada através da reação de imobilização. Em torno de -64 ppm, outro pico, mais pronunciado, é atribuído à espécie T^3 do silício, que pode ser representada por $R-Si-(OSi\equiv)$. Essas espécies estão associadas aos átomos de silício internos à rede.

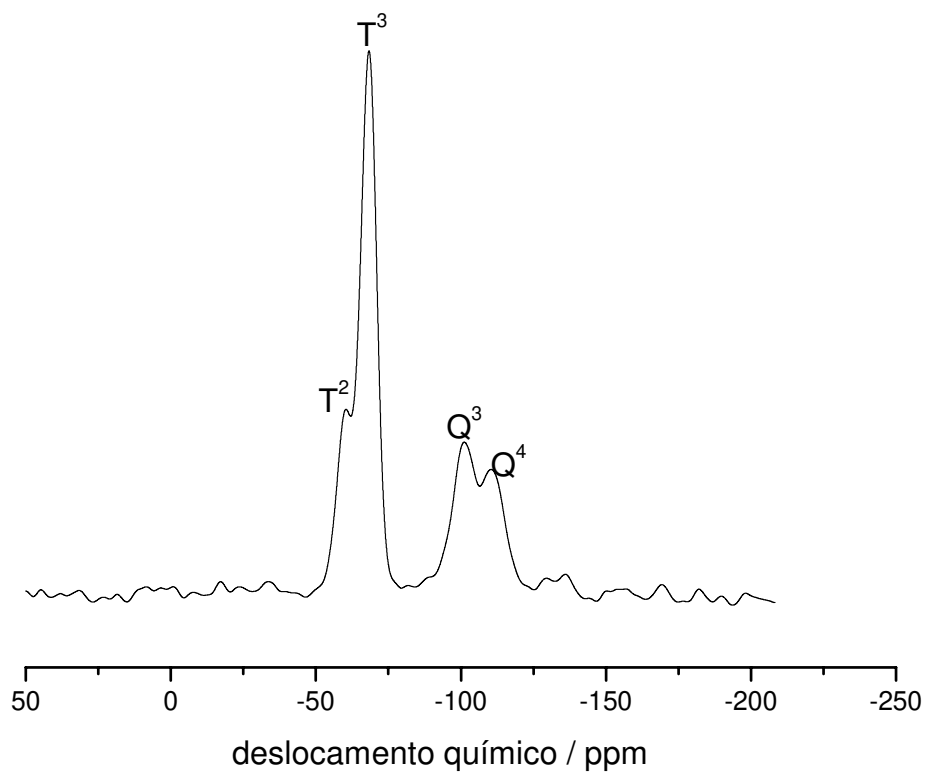


Figura 31. Espectro de RMN de silício para o material S-NT.

A Figura 32 mostra as conformações do silício nas espécies T. Esses picos inferem que o novo agente preparado está covalentemente ligado ao suporte inorgânico [101].

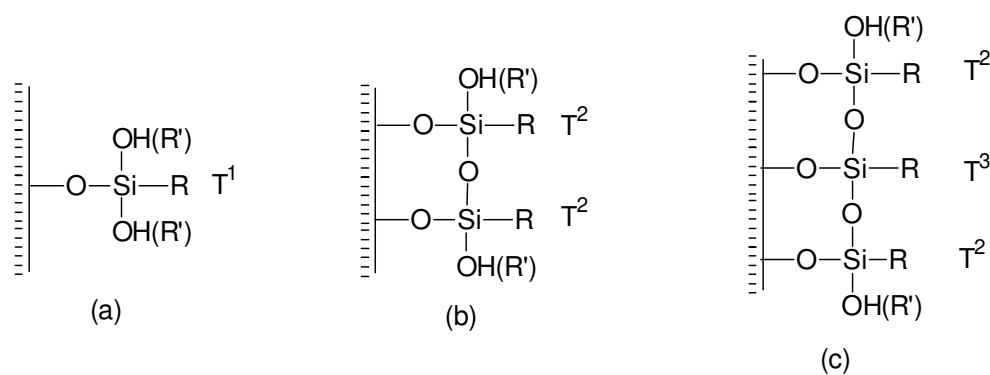


Figura 32. Representação das espécies T^1 (a), T^2 (b) e T^3 (c).

Para o material S-2NT também foram observados os sinais do tipo T, em um espectro muito similar ao primeiro material, que é mostrado na Figura 33.

Os sinais T^2 e T^3 também são observados nesse espectro. Apesar desse material possuir o menor grau de funcionalização, a ligação covalente entre os átomos de silício e carbono foi consumada. As espécies Q^3 e Q^4 também estão presentes, como no caso anterior.

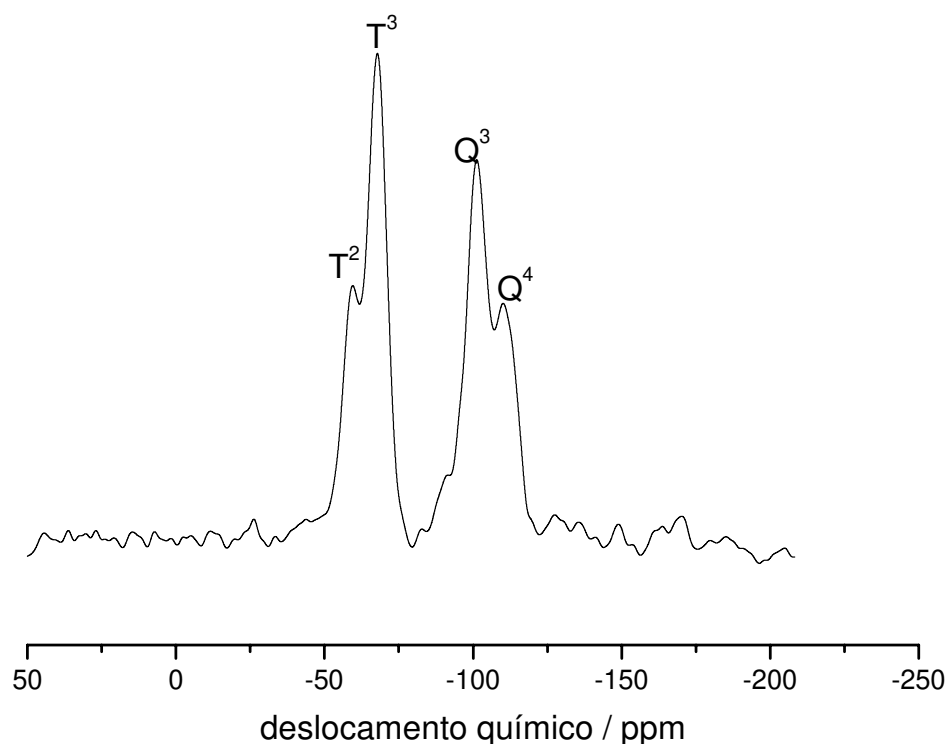


Figura 33. Espectro de RMN de silício para o material S-2NT.

Um aspecto interessante é a comparação entre as magnitudes dos sinais Q e T. Mesmo que a análise seja qualitativa, é possível perceber que as intensidades dos sinais T são muito próximas, porém um pouco acima, em relação aos sinais Q. Comparado ao

primeiro material, nota-se que os sinais T são mais pronunciados. Acredita-se que essa diferença é devido à quantidade de grupos imobilizados na superfície do polímero.

Finalmente, o espectro do material S-3NT está mostrado na Figura 34.

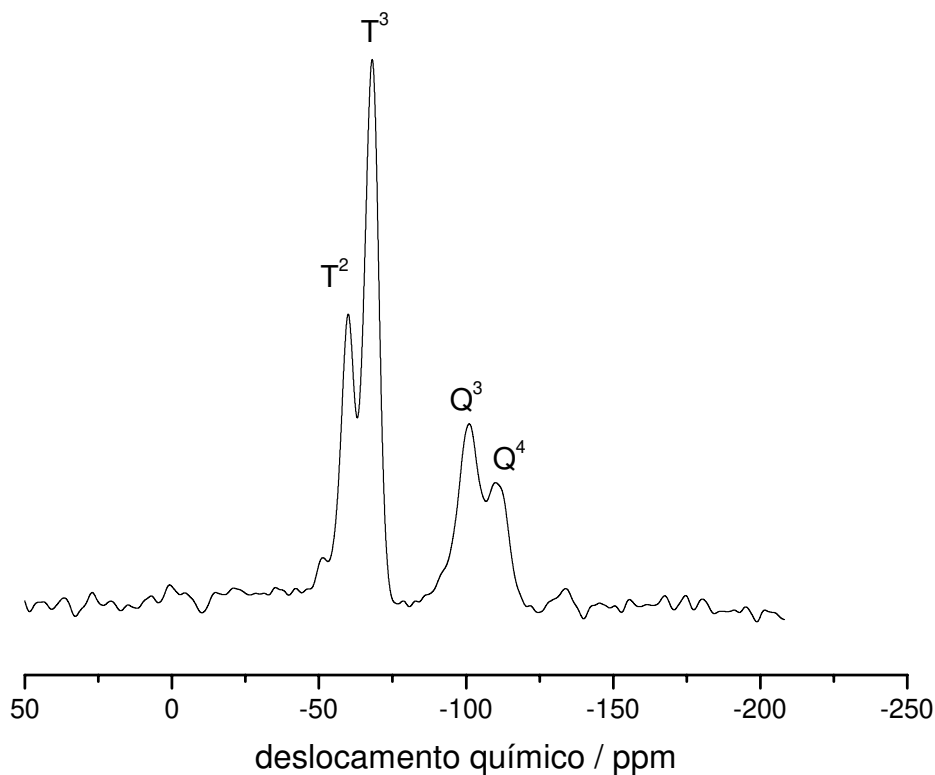


Figura 34. Espectro de silício para o material S-3NT.

Nesse caso, também foi confirmada a ligação covalente entre o novo agente e o suporte. Os sinais T^2 e T^3 são observados nas regiões de -56 e -64 ppm, respectivamente. Comparando as magnitudes desses sinais com os sinais Q, verifica-se que os sinais T apresentam-se mais intensos, podendo-se correlacionar esse fato com o maior grau de funcionalização.

O espectro de RMN de silício no estado sólido do filossilicato F-NT foi obtido nas mesmas condições aos das matrizes de sílica modificada. A peculiaridade desses materiais consiste no fato de não apresentarem espécies Q [79]. A Figura 35 mostra o espectro típico de um filossilicato do tipo talco, no qual não são observadas as espécies Q na região entre – 90 e –110 ppm, como deveria aparecer num composto ancorado [102].

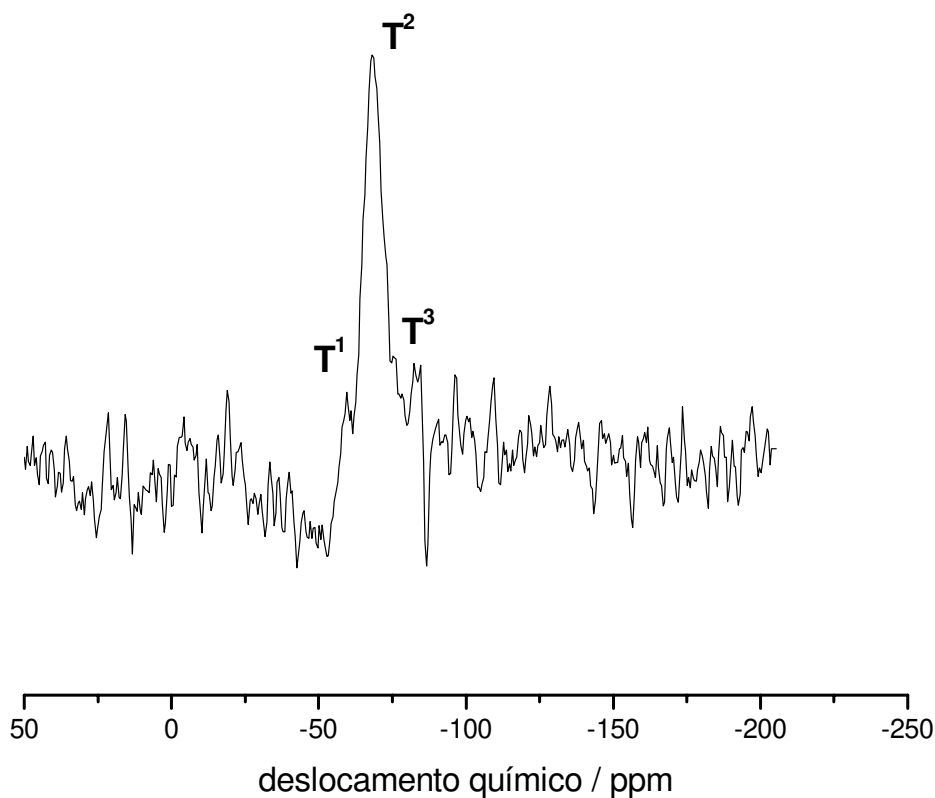


Figura 35. Espectro de silício para o filossilicato F-NT.

Esse comportamento é fruto do compromisso estrutural entre os grupos envolvidos e está mostrado na Figura 36.

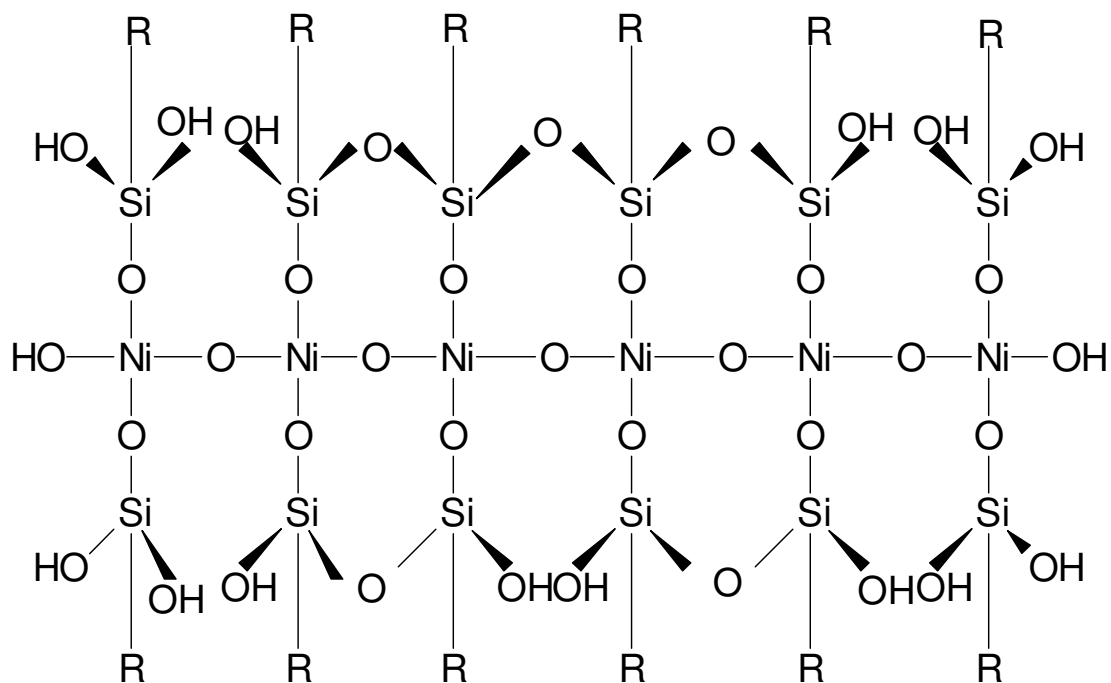
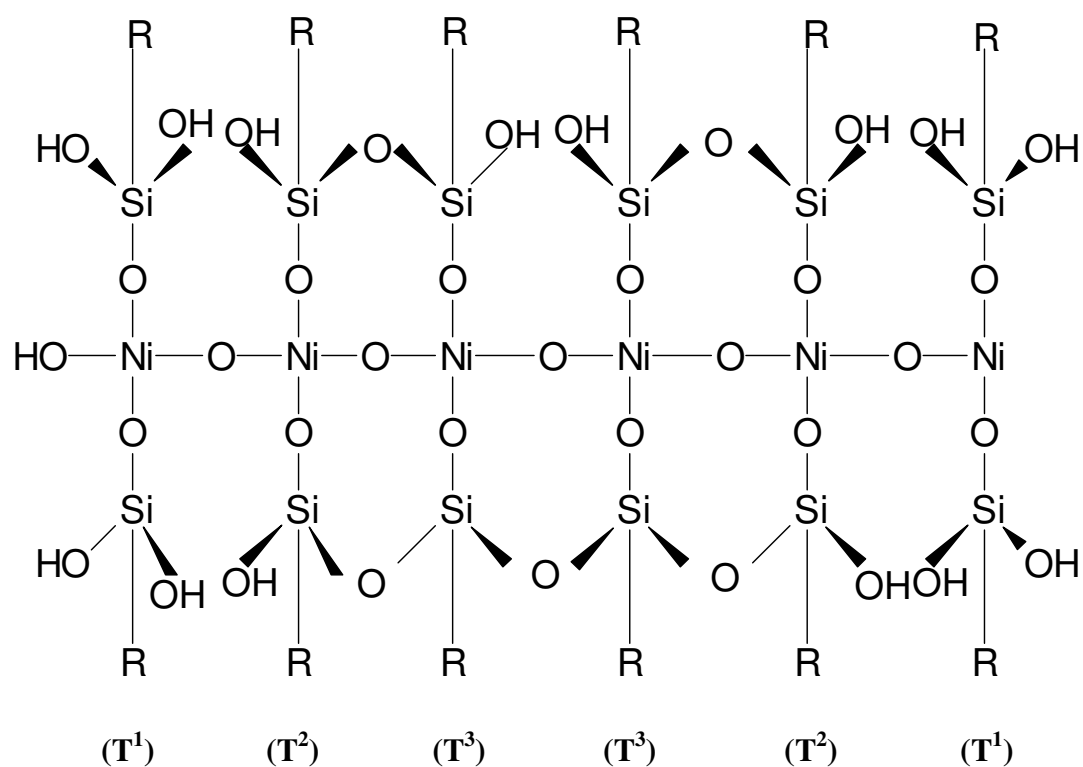


Figura 36. Representação esquemática da estrutura lamelar do filossilicato de níquel, configurando as espécies T^1 , T^2 e T^3 .

Os picos característicos do RMN de silício do material F-NT são observados na região de -59, -67 e -79 ppm, referentes às espécies T^1 , T^2 e T^3 [79,80]. Devido ao tipo de conformação adotada pelo silício nesses materiais, assim torna-se fácil compreender a ausência das espécies Q, presentes nas matrizes de sílica. A Figura 36 mostra um esquema das lamelas de um filossilicato de níquel, no qual o grupo R são as cadeias orgânicas dos agentes sililantes incorporados com tiouréia. Se os picos das espécies Q forem observados nesse espectro, pode-se considerar a hipótese de alguma falha experimental no processo sol-gel, que acabou comprometendo a estrutura lamelar do composto final.

Esta evidência enriquece de maneira relevante os aspectos conformacionais dos filossilicatos, pois comprovam a formação do composto inorgânico similar ao talco natural, mesmo substituindo-se o magnésio pelo níquel. Obviamente, esses resultados, adicionados às análises na região do infravermelho e elementar devem ser complementados com a difração de raios-X, que passa a ser a principal caracterização desses materiais.

Em termos gerais, a ressonância magnética nuclear dos núcleos de carbono e silício no estado sólido, foram de extrema importância para desvendar aspectos estruturais dos materiais, além de comprovar a reação de imobilização dos novos agentes obtidos, inferindo que estes se encontram ligados covalentemente à superfície do suporte inorgânico.

4.4 Difractometria de Raios-X

A análise por difração solidifica as informações obtidas a respeito dos materiais lamelares até aqui obtidas. De acordo com os planos basais referentes à estrutura do talco, é possível avaliar se as estruturas dos filossilicatos de níquel correspondem realmente à

esperada estrutura do mineral natural. Além de observar os planos característicos, é usual obter o valor do espaçamento interlamelar (**d**) para estudar a variação desse parâmetro em função das moléculas inseridas em reações de intercalação ou através de sínteses utilizando agentes sililantes modificados, como no presente trabalho [79-81].

Os difratogramas dos materiais F-NT, F-2NT e F-3NT estão apresentados na Figura 37.

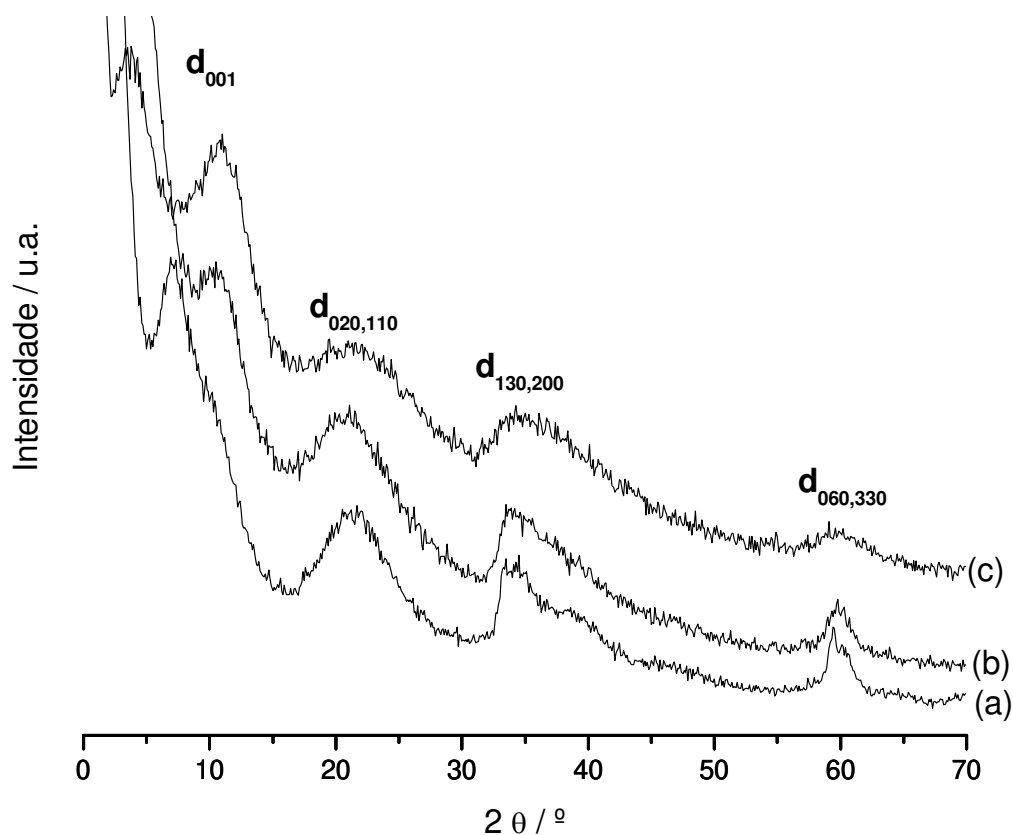


Figura 37. Difratogramas dos materiais F-NT (a), F-2NT (b) e F-3NT (c).

Os planos referentes ao talco natural são exatamente os quatro planos observados para os filossilicatos híbridos inorgânico-orgânicos obtidos em laboratório. Os picos

apresentam-se largos em função da desordem interlamelar provocada pela organofuncionalização da estrutura [104]. Para todos os materiais é possível observar o pico basal, além de três reflexões em regiões de ângulos mais altos. Na região de $2\theta = 59^\circ$ o plano de reflexão observado (060) é característico em estruturas de esmectitas [105]. Essa informação é consistente com a estrutura 2:1 trioctaédrica. A reflexão (020) em $2\theta \cong 20^\circ$ também é observada e tem relevância para este tipo de material devido por conferir característica de compostos organo-minerais. Em função do valor do ângulo do plano basal d_{001} foram calculadas as distâncias interlamelares (d), cujos valores foram **1193, 886 e 818 pm**, para os materiais **F-NT**, **F-2NT** e **F-3NT**, respectivamente. Quando comparados à distância interlamelar do talco natural, sendo **934 pm**, pode-se inferir que o agente contendo a menor cadeia carbônica pode estar inserido entre as lamelas, aumentando a distancia d com relação ao modelo do talco natural [106]. Já para os agentes de maior cadeia, observam-se valores inferiores ao talco. Assim, em decorrência de efeitos estéricos, esses agentes podem estar acomodados na superfície do material, ao invés de estarem distribuídos internamente à estrutura lamelar, o que é observado quando o talco natural é preparado com agentes sililantes [107].

Para evidenciar os resultados relacionando o plano basal d_{001} e a distância interlamelar d , devemos rever os resultados de área superficial para esses compostos. Os valores de área superficial específica apresentaram a seguinte ordem decrescente: **F-NT > F-2NT > F-3NT**, com os respectivos valores de **85,9; 12,0 e 7,6 g m⁻²**, conforme a Tabela 1. Esses valores ajudam de maneira significativa a compreender a relação entre os diferentes tamanhos das cadeias pendentes dos agentes sililantes e a variação do espaço interlamelar. O fenômeno pode ser compreendido do ponto de vista de quanto maior o

tamanho da cadeia do agente empregado, maior a dificuldade deste em se acomodar entre as lamelas e, conseqüentemente, não estando no interior interlamelar, esses grupos maiores devem estar na superfície, reduzindo assim, a área disponível para adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso, durante o processo de medida de área.

Portanto, a análise por raio-X é de fundamental importância com relação a aspectos estruturais dos filossilicatos miméticos aqui preparados. Além disso, relacionando as distâncias **d** com os valores de área específica e o tamanho da cadeia, verifica-se um comportamento que sugere que apenas a menor cadeia (NT) está inserida no espaço interlamelar. As maiores estariam acomodadas superficialmente às lamelas.

4.5 Termogravimetria

Os experimentos de análises térmicas referentes à termogravimetria geram curvas de perda de massa em função do gradiente de temperatura e sua derivada, também com relação a este parâmetro. Com isso, é possível obter importantes informações sobre a temperatura de degradação dos grupos pendentes à superfície dos materiais. É através da termogravimetria que se pode estimar a quantidade de grupos silanóis disponíveis na superfície de sílica gel [40,44]. Experimentos como esses auxiliam fortemente no planejamento estequiométrico de uma dada reação na superfície do polímero inorgânico, de modo que essa informação é fundamental para efetuar reações de imobilização em superfície ou qualquer outro processo desejado.

Através desses resultados são observadas as perdas de massa em regiões características para cada tipo de material. Em superfícies modificadas como as matrizes S-NT, S-2NT e S-3NT, as curvas têm um aspecto bastante peculiar e, geralmente, três perdas

de massa podem ser atribuídas. A Figura 38 mostra as curvas termogravimétricas para as matrizes de sílica organofuncionalizadas.

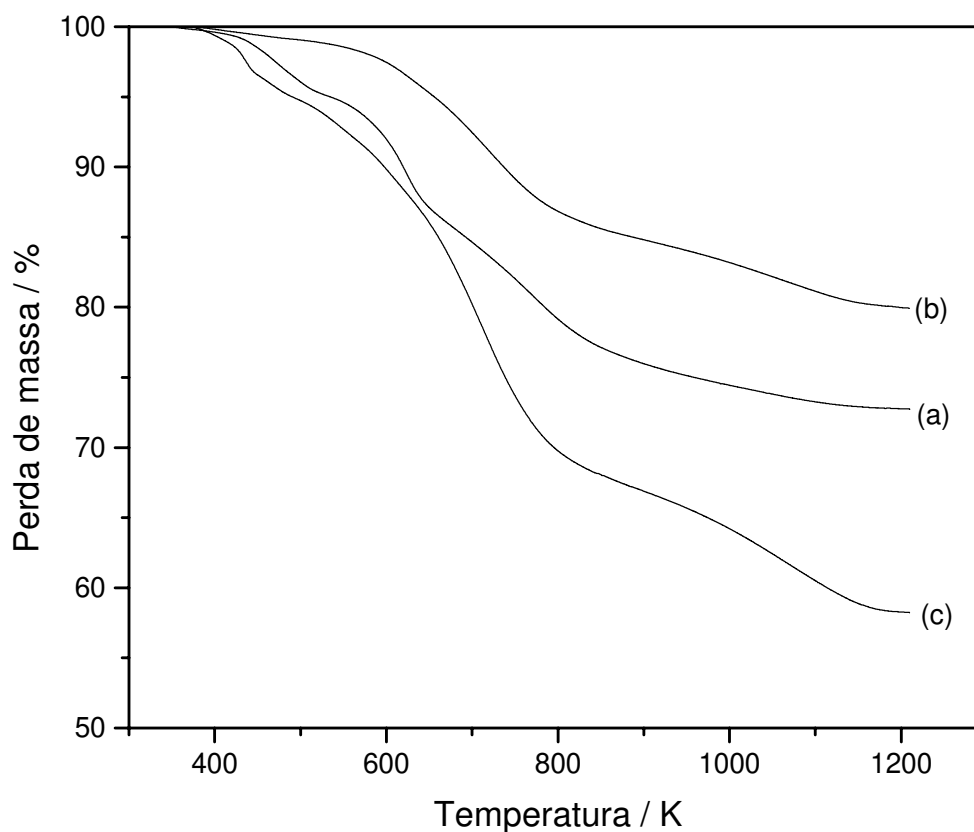


Figura 38. Curvas termogravimétricas para as superfícies (a) S-NT, (b) S-2NT e (c) S-3NT.

As curvas termogravimétricas geram derivadas que apresentam mais claramente os sinais para cada inflexão da curva, de acordo com a Figura 39. Em casos onde ocorram perdas simultâneas de grupos diferentes, a derivada torna-se extremamente útil para observar esses fenômenos. Porém, para estimar quantitativamente as perdas de massa de

materiais complexos com superfícies ancoradas, o procedimento mais adequado seria realizar o experimento de termogravimetria acoplado a um espectrômetro de massas [108].

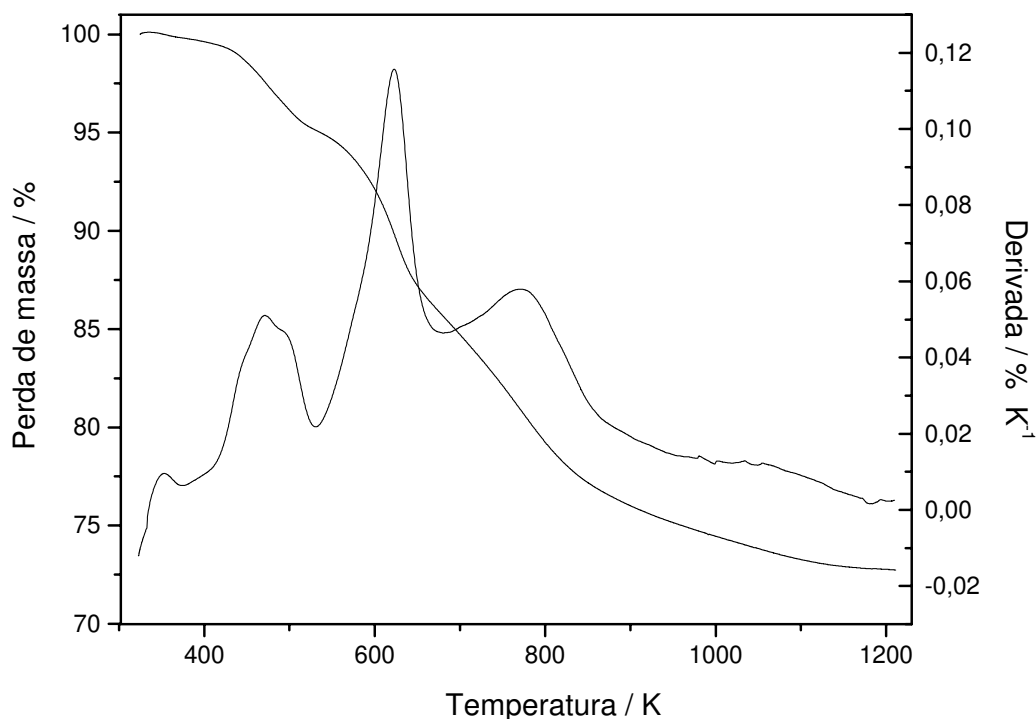


Figura 39. Curva termogravimétrica do material S-NT e respectiva derivada.

Para todas amostras foi possível observar perdas de massa em três regiões típicas para esses materiais. A primeira perda ocorre do início até aproximadamente 500 K. Esse intervalo é característico da saída de moléculas de água fisiossorvidas na superfície através de ligações de hidrogênio. Embora o material tenha sido deixado sob vácuo por 2 h antes do experimento, os grupos silanóis livres, ou que não reagiram na imobilização, tendem facilmente a adsorver moléculas de água. Assim, a total isenção de água na superfície desses compostos torna-se praticamente inviável. Esse fato pode ser confirmado através da

observação da Figura 39, onde um pequeno sinal pode ser devido à presença de umidade na matriz, que pode ter sido adquirida no processo de preparação dessa amostra. Desse modo essa água foi eliminada antes daquelas fisiossorvidas na superfície do material.

Os valores de perda de massa percentual em função do gradiente de temperatura estão sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4. Percentuais de perdas de massa (Δm) com relação à variação de temperatura (ΔT) dos materiais S-NT, S-2NT e S-3NT.

Material	Δm / %	ΔT / K
S-NT	4,9	420 – 503
	9,6	590 – 641
	12,4	745 – 893
S-2NT	0,97	346 – 454
	14,3	618 – 789
	4,5	993 – 1136
S-3NT	5,0	398 – 450
	26,7	634 – 776
	8,0	990 – 1149

A segunda perda de matéria, ocorrida entre o primeiro intervalo até cerca de 790 K, está associada à decomposição da cadeia orgânica pendente, visto que representa para todas as superfícies, com exceção da S-NT, o intervalo de maior percentual de perda. Essa

informação é bastante valiosa do ponto de vista que os compostos podem ser utilizados em processo catalíticos, que podem ocorrer em temperaturas mais elevadas. Assim, pode-se estabelecer uma temperatura ótima de emprego do material, sem que suas propriedades sofram alterações significativas.

Finalmente, a última perda em torno de 900 K até o término do aquecimento pode ser atribuída aos grupos silanóis livres sendo condensados, e assim convertidos a grupos siloxano (Si-O-Si) [108,109].

O comportamento esperado em termos de perda de massa, seguiria a seguinte ordem S-NT < S-2NT < S-3NT. Porém, a ordem observada para as matrizes de sílica foi S-2NT < S-NT < S-3NT. Esse fenômeno está associado não apenas ao grau de funcionalização, determinado por análise elementar, mas está atrelado aos valores absolutos de material incorporado na superfície. Ao observarmos as quantidades de nitrogênio presentes nas matrizes e também determinadas pela análise elementar, na Tabela 2, verificamos que os valores percentuais são de 6,43, 4,50 e 10,88 % N, referentes aos materiais obtidos com os agentes contendo um, dois e três nitrogênios, respectivamente. Assim, é aceitável admitir que esses valores estão diretamente ligados às quantidades de material incorporado na superfície da sílica. Portanto, levando-se em conta esses resultados, a ordem observada experimentalmente torna-se coerente para esses compostos.

Os filossilicatos também foram submetidos à termogravimetria. Os resultados para os materiais lamelares mostraram um comportamento similar às estruturas de sílica modificada. Foram observadas as três perdas de massa nas regiões típicas referentes à saída de moléculas de água fisiossorvidas nos materiais, da decomposição das cadeias orgânicas pendentes e, finalmente, da condensação dos grupos siloxano a partir dos silanóis remanescentes, para dar os grupos siloxano.

As curvas termogravimétricas dos filossilicatos sintetizados são apresentadas na Figura 40.

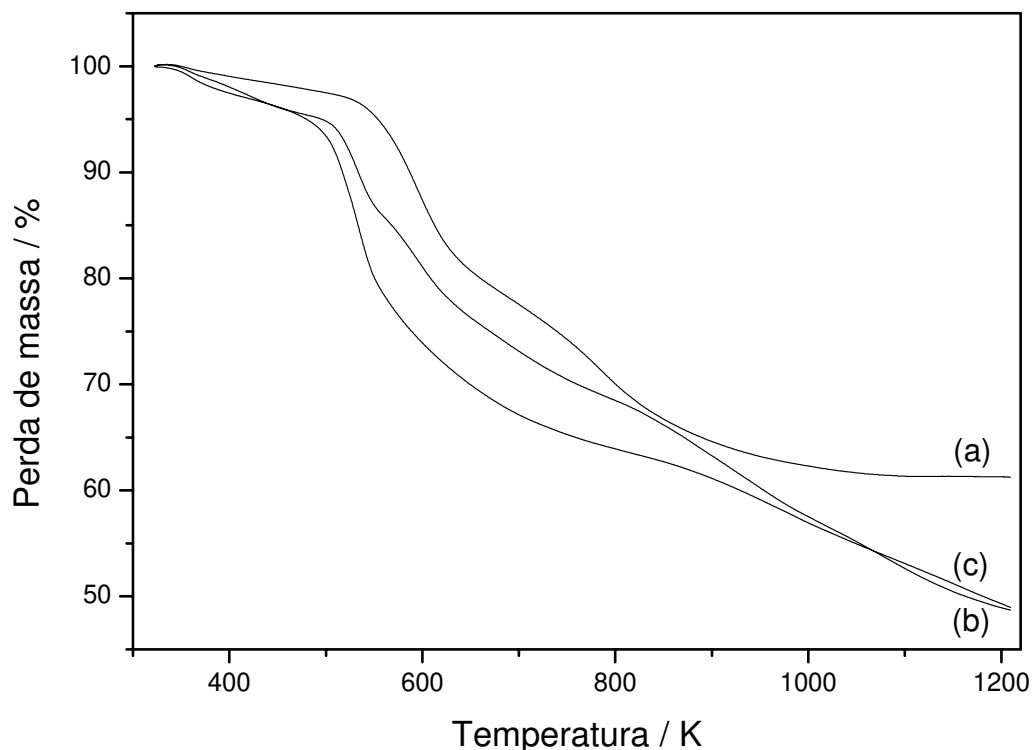


Figura 40. Curvas termogravimétricas para os materiais (a) F-NT, (b) F-2NT e (c) F-3NT.

Os resultados seguem o perfil apresentado nas matrizes de sílica. Agora, a ordem crescente para as perdas de massa foi F-NT < F-3NT $\cong$ F-2NT. Igualmente à análise anterior, acredita-se que é possível correlacionar a quantidade de nitrogênio presente nas amostras com a parte orgânica incorporada na rede inorgânica. Assim, os percentuais de nitrogênio para essas matrizes são 6,0, 11,2 e 11,5 % N, conforme a Tabela 2, para os

filossilicatos sintetizados com os agentes contendo um, dois e três nitrogênios nas cadeias. Assim, o material com o menor percentual de nitrogênio apresentou a menor perda de massa total (**F-NT**). Os outros dois (F-2NT e F-3NT), por apresentarem valores muito próximos dessas porcentagens, conferiram perdas de massa totais praticamente iguais.

Do mesmo modo que as matrizes de sílica, as derivadas das curvas termogravimétricas dos filossilicatos também foram obtidas, conforme mostra a Figura 41.

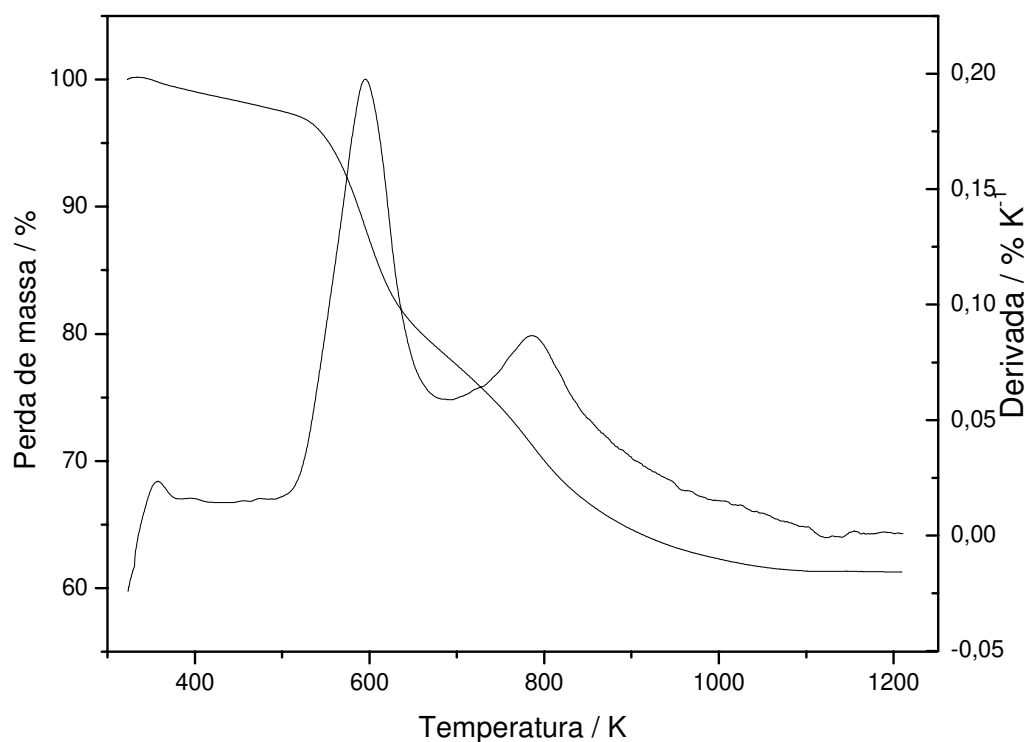


Figura 41. Curva termogravimétrica do material F-NT e respectiva derivada.

A Tabela 5 apresenta os valores de perdas de massa relativos ao gradiente de temperatura para os compostos lamelares preparados. Os percentuais de perda de massa correspondem às três etapas de decomposição descritas na sílica.

Tabela 5. Percentuais de perdas de massa (Δm) com relação à variação de temperatura (ΔT) dos materiais F-NT, F-2NT e F-3NT.

Material	Δm / %	ΔT / K
F-NT	2,40	358 – 555
	19,3	555 – 627
	16,3	757 – 895
F-2NT	4,40	343 – 513
	26,3	513 – 653
	19,6	653 – 1078
F-3NT	2,90	345 – 505
	32,3	345 – 580
	14,0	813 – 1027

Devido à diferente cinética de hidrólise e condensação do processo sol-gel, os filossilicatos costumam apresentar maiores valores de decomposição térmica, isto é, como a estrutura é arquitetada e funcionalizada em uma etapa, a parte orgânica incorporada tem maior relevância nessa estrutura com relação às matrizes de sílica [79].

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas micrografias dos filossilicatos de níquel para que fosse verificada a manutenção da estrutura similar ao talco, mesmo quando este cátion substitui o magnésio. O fator chave nesse caso é o equilíbrio de cargas, ou seja, é necessário que o cátion substituinte possua a mesma carga efetiva em relação ao da estrutura natural. Além dos filossilicatos de níquel, foi preparado um material similar ao F-NT, porém utilizando o sal de magnésio no lugar do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Essa amostra de filossilicato de magnésio foi preparada apenas para efeito de comparação com níquel, pois a síntese desses materiais utilizando o cátion magnésio apresentou algumas dificuldades de obtenção do material.

Dessa forma, esperava-se que as estruturas dos materiais lamelares sintetizados tanto com sal de níquel quanto de magnésio apresentassem morfologias similares. A Figura 42 mostra as micrografias dos filossilicatos de níquel e magnésio.

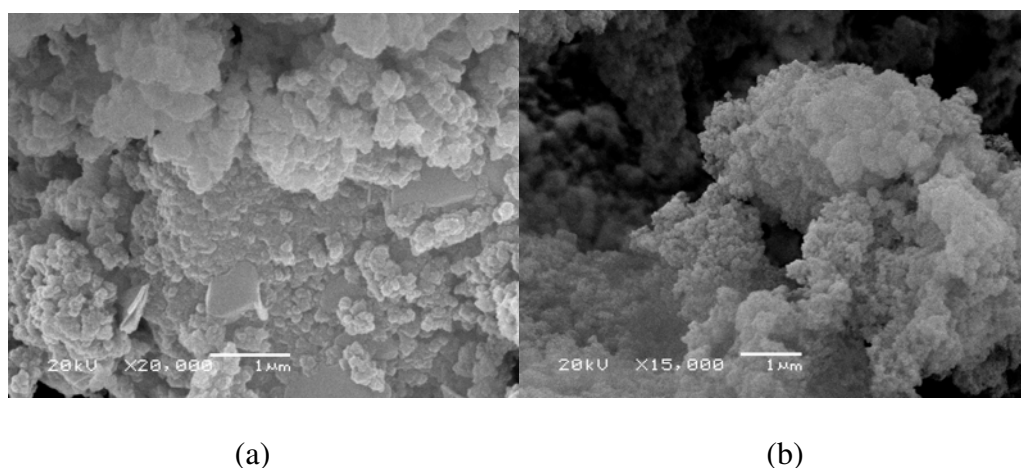


Figura 42. Micrografias dos materiais preparados através do sal de níquel (a) e magnésio (b).

A observação da Figura 42 permite concluir que mesmo alterando o cátion ocupante do sítio octaédrico da estrutura, esta não apresentou modificações significativas do ponto de vista morfológico. Contudo, devido à manutenção estrutural de compostos como este, é possível obter filossilicatos similares ao talco utilizando outros sais como cobre, níquel etc [110].

4.7 Adsorção de Cobre

A adsorção de íons cobre foi estudada apenas para as superfícies de sílica organofuncionalizada. Através da incorporação da molécula de tiouréia nos agentes sililantes empregados, foram obtidos novos agentes sililantes contendo mais de um tipo de sítio capazes de adsorverem cátions metálicos. Para esses híbridos, os sítios com este potencial são os átomos de nitrogênio e enxofre. De acordo com a conformação das estruturas preparadas, diferentes tipos de sítios são constituídos, isto é, um átomo de nitrogênio ao longo de uma cadeia carbônica constitui um tipo de sítio. Porém, pode haver, devido à proximidade, combinações entre sítios, por exemplo, o nitrogênio e o enxofre constituindo um centro quelante na coordenação com o metal. Essa complexidade estrutural tem gerado grandes dificuldades de interpretar o que realmente está ocorrendo durante o processo de adsorção. Para isso, novas equações têm sido propostas, levando em conta uma série de parâmetros como tipos diferentes de sítios e heterogeneidade de superfícies, os quais estão ausentes ao modelo de Langmuir aqui seguido [87].

As matrizes S-NT, S-2NT e S-3NT foram usadas na adsorção de íons cobre através do método de batelada. A Figura 43 apresenta as isotermas de adsorção de íons cobre pelas matrizes híbridas.

A investigação da capacidade de adsorção de íons cobre pelas matrizes modificadas conduziu à seguinte ordem: S-3NT > S-NT > S-2NT, com os valores 1,25; 1,10 e 0,47 mmol g⁻¹, respectivamente. Apesar do material S-3NT não possuir o maior valor de grau de funcionalização ($G = 1,29 \text{ mmol g}^{-1}$), este apresentou a maior capacidade de adsorção, sendo esta quase de 100 % em relação ao parâmetro G .

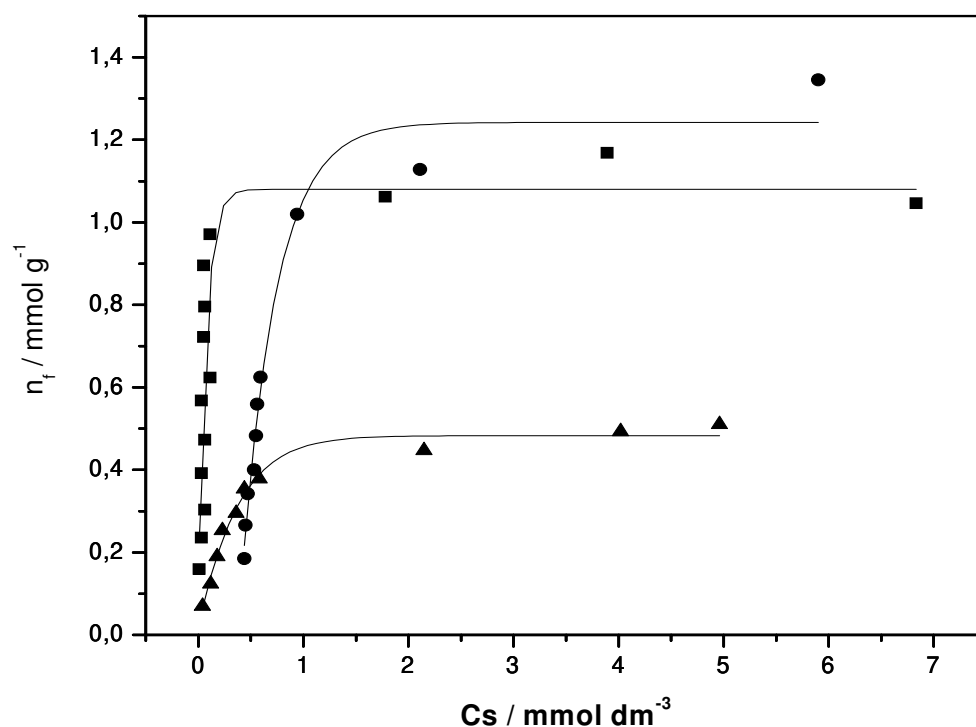


Figura 43. Isotermas de adsorção de íons cobre nas matrizes S-NT (■), S-2NT (▲) e S-3NT (●).

Esse comportamento pode ter sido em função das cadeias pendentes do agente 3NT possuírem três nitrogênios, com grande potencial em quelar o cátion disponível. Os materiais S-NT e S-2NT apresentaram capacidades máximas de adsorção em torno de 50 % de seus valores totais. Assim, apesar do material S-2NT ser constituído pelo agente

contendo dois átomos de nitrogênio em sua cadeia, este possui o menor grau de imobilização, conseqüentemente, a menor quantidade de sítios disponíveis para adsorção.

A partir da isoterma de adsorção mostrada na Figura 43, obtém-se às respectivas linearizações através da regressão linear dada pelo gráfico $C_s N_f^{-1} / C_s$. A retas e as isotermas originais dos materiais S-2NT e S-NT estão representadas nas Figuras 44 e 45.

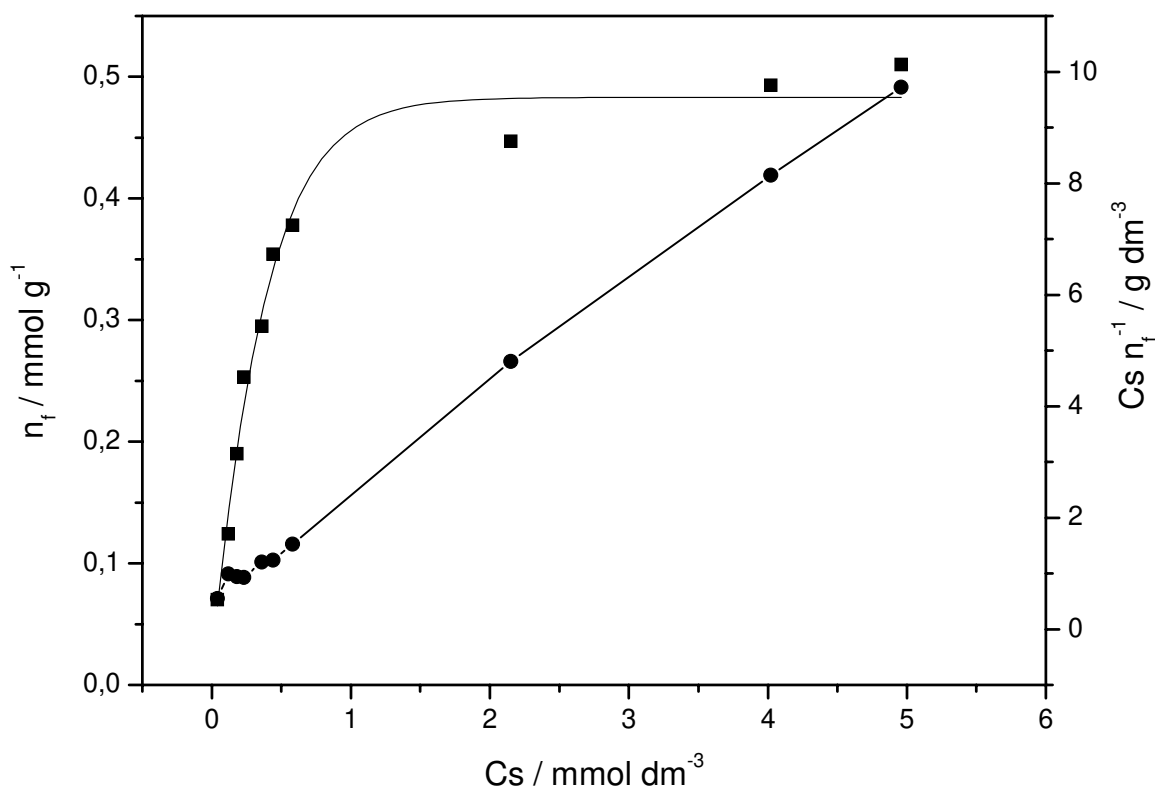


Figura 44. Isotherma de adsorção de cobre e a linearização para a matriz S-2NT.

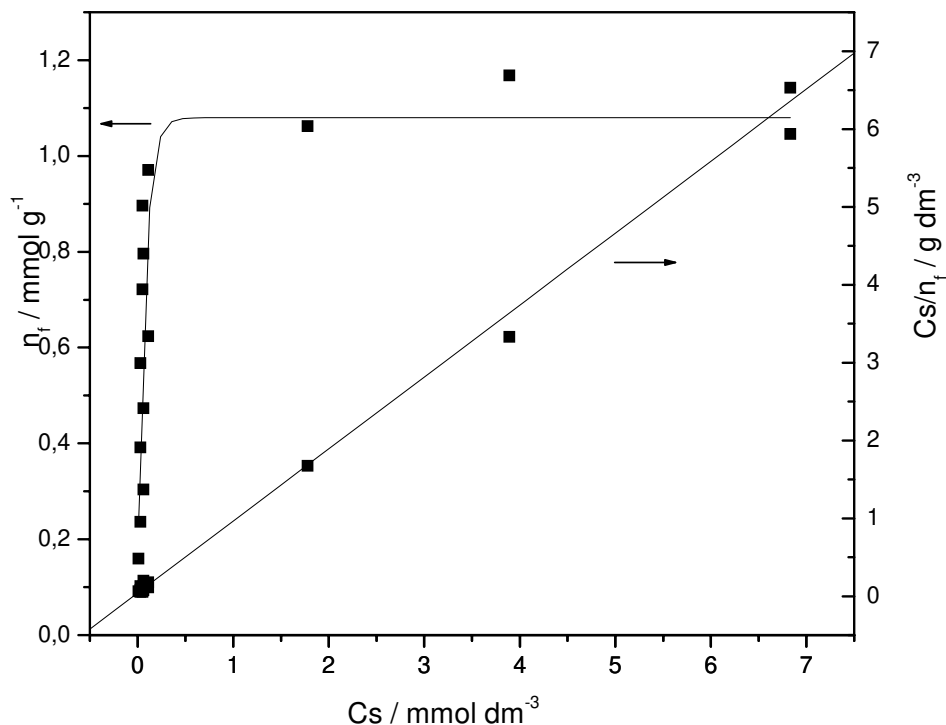


Figura 45. *Isoterma de adsorção de cobre e a linearização para a matriz S-NT.*

A linearização da isoterma do material S-3NT não se apresentou adequada, ou seja, não possui um coeficiente de correlação linear satisfatório, comprometendo os valores dos coeficientes angular e linear. Para as outras duas matrizes, foi efetuado o tratamento completo dos dados experimentais da batelada.

A partir das retas obtidas, são extraídos os coeficientes angular e linear da equação modificada de Langmuir que se referem aos parâmetros N^s e b , respectivamente.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^s} + \frac{1}{N^s b} \quad (\text{Eq 11})$$

O coeficiente linear b é a própria constante de equilíbrio e o valor N^s confere o número de íons, em mol, necessário para a formação da monocamada. Esses valores serão utilizados no experimento de calorimetria, que será apresentado na seção a seguir.

Contudo, o estudo de adsorção de cátions metálicos nesse tipo de superfície organofuncionalizada é de extrema importância acadêmica e também ambiental, pois é relatado que apenas traços metálicos presentes em águas e efluentes podem causar danos incomensuráveis ao meio e ao ser humano [112-115]. Nesse aspecto, as matrizes sintetizadas mostraram-se eficientes e promissoras na remoção de íons cobre em solução.

4.8 Calorimetria

A energética de interações entre íons metálicos (ácidos de Lewis) e sítios de nitrogênio ou enxofre de matrizes organofuncionalizadas (centros básicos de Lewis) tem despertado cada vez mais o interesse da comunidade acadêmica, no intuito de obter informações sobre aspectos favoráveis do sistema. Essas interações ácido-base podem ser determinadas através da calorimetria de solução, utilizando a técnica de titulação calorimétrica [115,116].

Além das medidas entre o metal e a matriz, o experimento de diluição foi realizado para descontar o efeito térmico do metal em água, sem a presença da matriz no vaso calorimétrico.

Foram realizadas titulações calorimétricas utilizando uma solução de nitrato de cobre, para os materiais S-NT, S-2NT e S-3NT. Em função da possibilidade de linearização e obtenção dos parâmetros termodinâmicos, os resultados apresentados não obedecem a ordem numérica da nomenclatura do material. As curvas de titulação calorimétrica e isoterma de Langmuir do material **S-NT** estão mostradas nas Figuras 46 e 47.

As curvas de titulação calorimétrica representam o somatório do efeito térmico para cada adição de íons cobre sobre a matriz em estudo. O experimento (Q_{tit}) é descontado da

curva de diluição (Qdil) para, finalmente, resultar na curva referente ao efeito térmico em função do volume de solução de cobre adicionado ao longo do processo. Espera-se que haja a saturação dos sítios presentes na matriz ao longo das adições, configurando o perfil de Langmuir. Porém, devido à complexidade de novos materiais híbridos nanoestruturados, tem-se observado alguns desvios ao comportamento do modelo de Langmuir. Essas alterações podem ser atribuídas a diferentes tipos de sítios básicos na matriz, o que dificulta a correlação do metal na monocamada, cujos resultados tornam difícil o ajuste ao modelo de Langmuir. Na Figura 47 são mostradas a isoterma de adsorção de Langmuir e sua respectiva linearização.

Nesse caso, foi possível obter a isoterma de Langmuir, cuja regressão linear gera os coeficientes angular e linear, que são referentes aos valores de $1/\Delta h_{int}$ e K , respectivamente. A constante K , presente na equação de Langmuir para a calorimetria, é uma constante de proporcionalidade e engloba a constante de equilíbrio (K) [115].

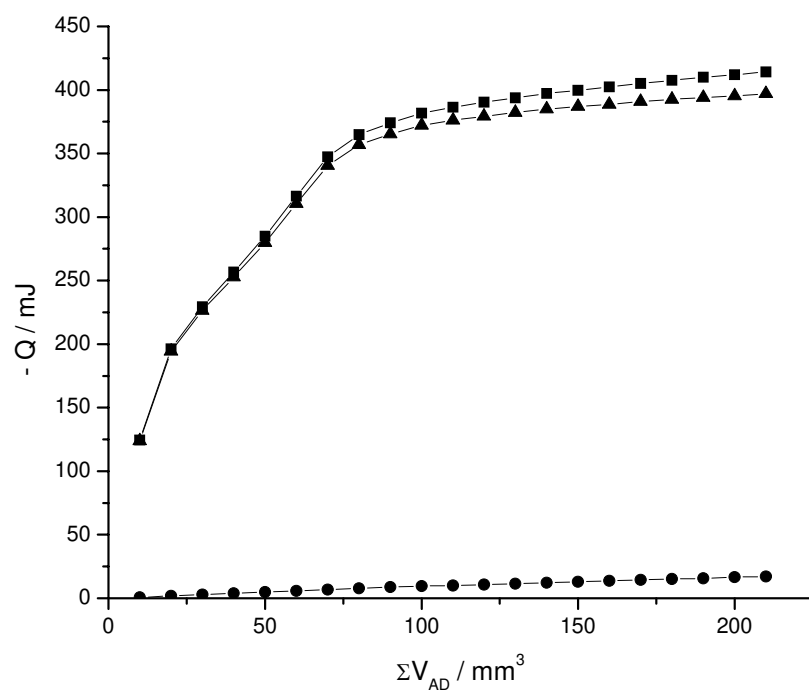


Figura 46. Curvas de titulação calorimétrica Q_{res} (▲), Q_{tit} (■) e Q_{dil} (●) para o material S-NT.

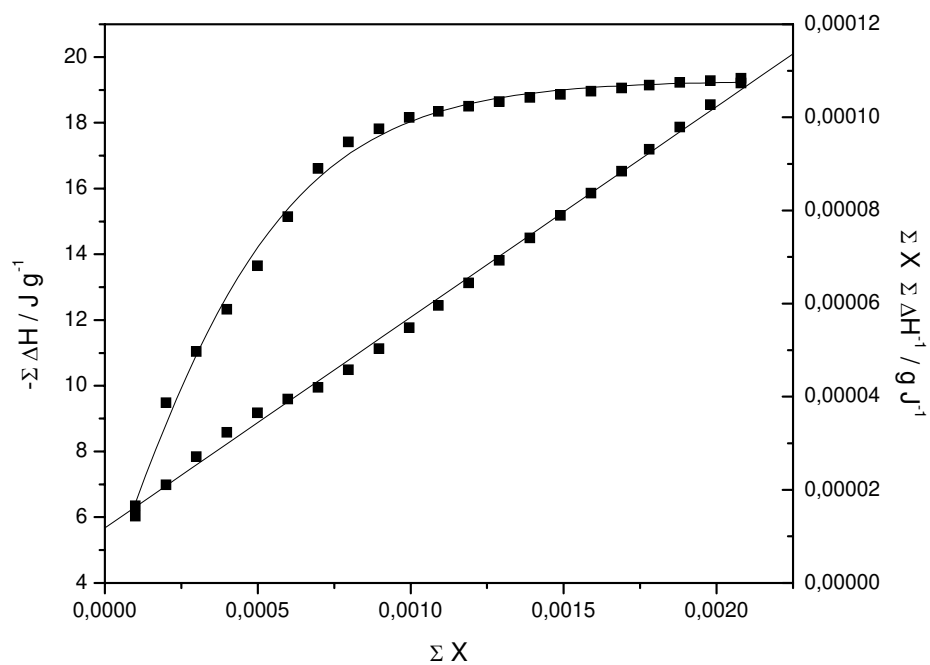


Figura 47. Isotherma de Langmuir e linearização para o híbrido S-NT.

Através da regressão linear da isoterma de Langmuir foram obtidos os valores dos parâmetros Δh_{int} e K . A obtenção dos valores de entalpia, energia livre de Gibbs e entropia é dada através da combinação dos resultados dos experimentos de adsorção de batelada [81,116].

A energia livre é, então, calculada utilizando a constante de equilíbrio obtida pelo coeficiente linear da batelada, utilizando a expressão:

$$\Delta G = - RT \ln k \quad (\text{Eq 12})$$

onde R é a constante universal dos gases $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $T = 298,15 \text{ K}$.

O valor calculado para a energia livre de Gibbs foi de $\Delta G = -12,30 \pm 0,10 \text{ kJ mol}^{-1}$, mostrando que o efeito interativo é espontâneo para a quelação cobre/centro básico.

O valor de ΔH é obtido através da equação 13:

$$\Delta H = \Delta h_{int} / N^s \quad (\text{Eq 13})$$

sendo Δh_{int} e N^s obtidos através dos coeficientes angulares das regressões lineares da calorimetria e da batelada, respectivamente. A entalpia de interação ácido-base foi calculada, apresentam o valor de $\Delta H = -14,1 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor negativo da entalpia de interação também mostra que a interação é favorável e confere aspectos energeticamente favoráveis desse processo, para o sistema estudado.

Por fim, a entropia (ΔS) pode ser calculada através da equação fundamental da termodinâmica, para $T = 298,15 \text{ K}$, dada pela expressão 14:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq 14})$$

Assim, o termo entrópico apresentou o valor de $\Delta S = + 6 \pm 1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Com isso, verifica-se que esse parâmetro também se apresenta favorável do ponto de vista energético, pois se observa $\Delta S > 0$.

As curvas de titulação calorimétrica e isoterma de Langmuir para os materiais S-NT e S-3NT não foram representadas, porém, são análogas às Figuras 46 e 47. Através da linearização da isoterma da batelada e de Langmuir foram calculados os parâmetros termodinâmicos para essas superfícies, de acordo com as equações 12, 13 e 14. Para essas matrizes o perfil de saturação da curva de titulação calorimétrica foi observado utilizando-se uma solução de cobre $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$.

As curvas de titulação calorimétrica e isoterma de Langmuir dos materiais S-2NT e S-3NT estão representadas nas Figuras de 48 a 51.

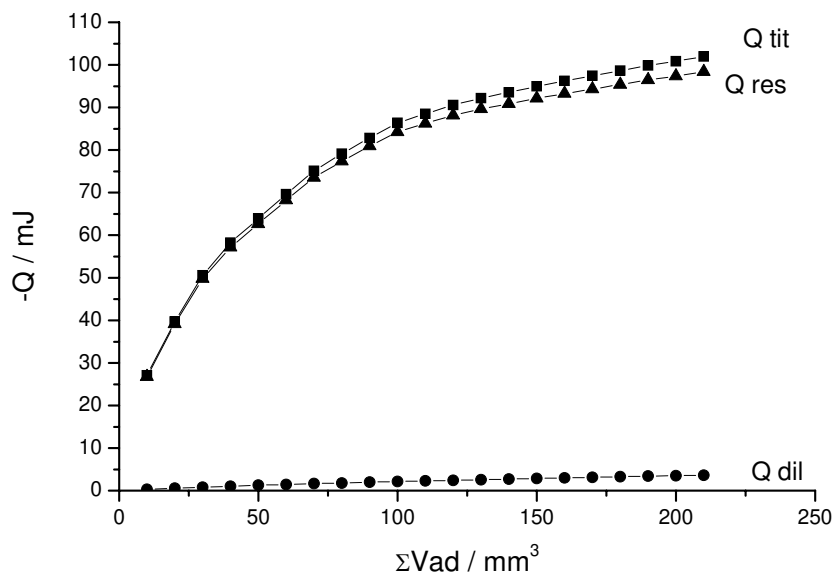


Figura 48. Curvas de titulação calorimétrica Q_{res} ($\blacktriangle$), Q_{tit} ($\blacksquare$) e Q_{dil} ($\bullet$) para o material S-2NT.

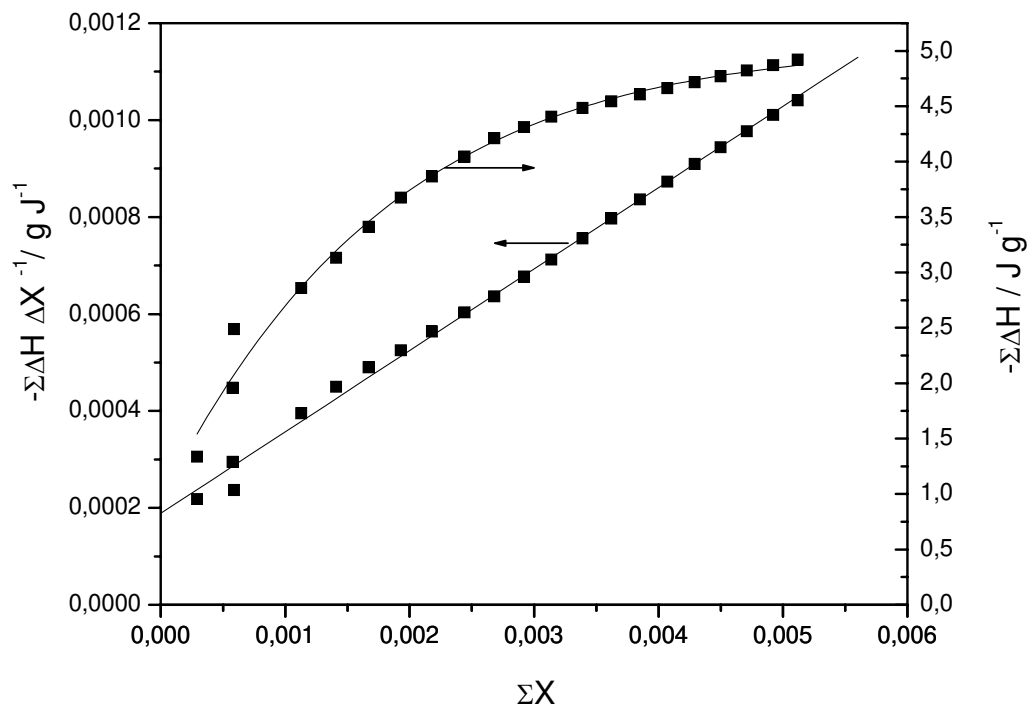


Figura 49. Isoterma de Langmuir e linearização para o híbrido S-2NT.

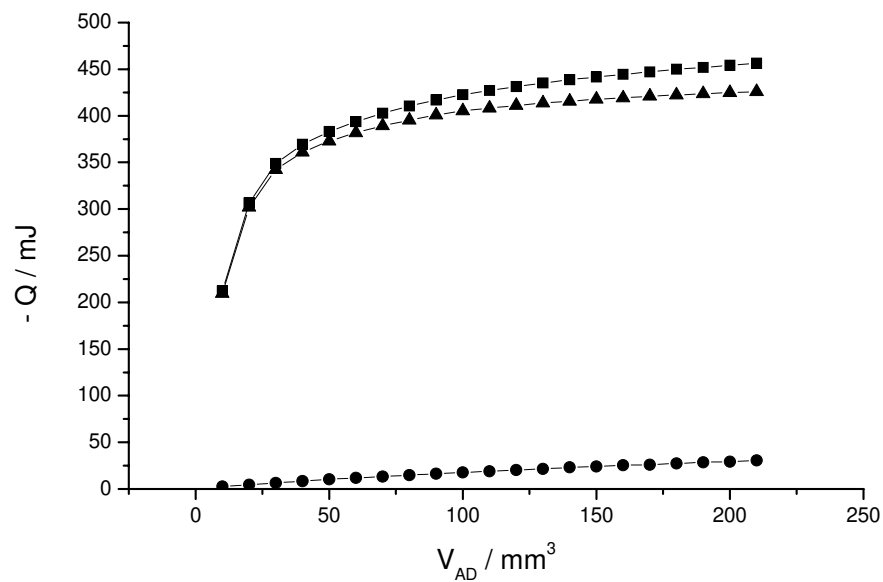


Figura 50. Curvas de titulação calorimétrica Q_{res} (▲), Q_{tit} (■) e Q_{dil} (●) para o material S-3NT.

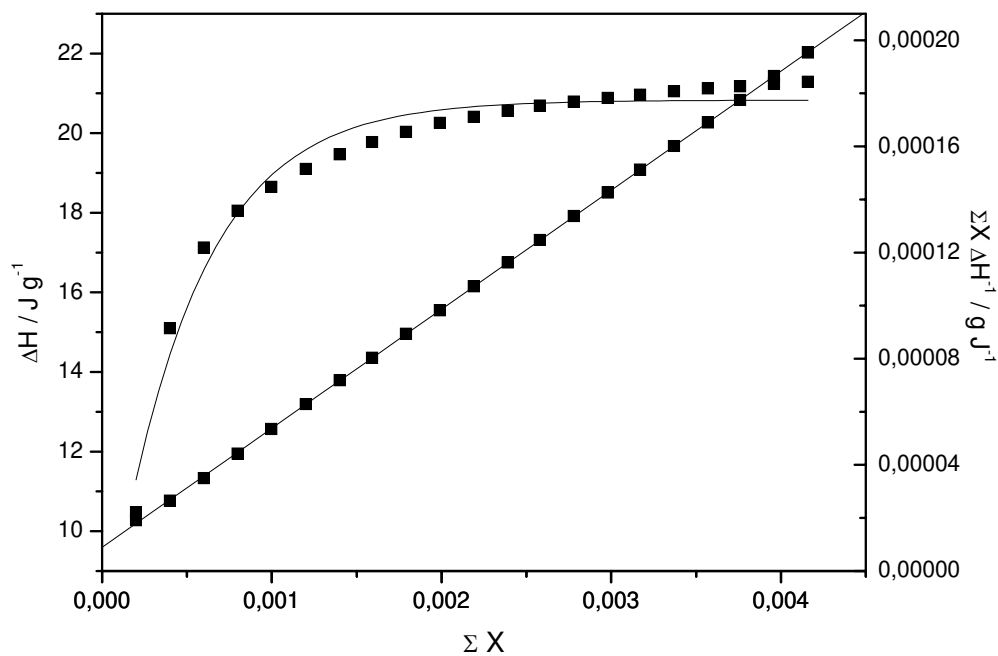


Figura 51. Isotherma de Langmuir e linearização para o híbrido S-3NT.

Os resultados calorimétricos que geraram os valores de energia livre, entalpia e entropia para as interações das matrizes S-NT, S-2NT e S-3NT com íons cobre estão sumarizados na Tabela 6. O valor do coeficiente de correlação da reta (R) também é apresentado para cada linearização.

Os valores apresentados conferem características energeticamente favoráveis para as interações das matrizes com íons cobre, de modo que os valores de energia livre e entalpia apresentam-se negativos e os valores do termo entrópico são positivos, exceto para o sistema S-3NT, previamente discutido.

Tabela 6. Resultados termodinâmicos e coeficientes de correlação do ajuste linear referentes às interações das superfícies S-NT e S-2NT com íons cobre, a $298,15 \pm 0,02$ K.

<i>Matriz</i>	<i>- ΔG / kJ mol⁻¹</i>	<i>- ΔH / kJ mol⁻¹</i>	<i>ΔS / J K⁻¹ mol⁻¹</i>	<i>R</i>
S-NT	12,3 ± 0,1	14,10 ± 0,10	6 ± 1	0,9987
S-2NT	16,8 ± 0,1	12,00 ± 0,03	16 ± 1	0,9982
S-3NT	15,6 ± 0,1	12,09 ± 0,20	12 ± 1	0,9999

Os valores da Tabela 6 mostram que as interações entre os íons cobre e os centros básicos das matrizes de sílica funcionalizada apresentam-se com magnitudes próximas. Com isso, a investigação calorimétrica das interações de cátions metálicos com centros adsorventes das matrizes organofuncionais mostrou-se de extremo interesse para utilizar esses materiais na remoção de metais de ambientes aquáticos e efluentes, fornecendo valiosas informações da energética dos sistemas [81,83,84, 115-118].

5.0 Conclusões

Os novos agentes sililantes NT, 2NT e 3NT foram obtidos através da incorporação da molécula de tiouréia nos agentes sililantes nitrogenados. O sucesso da reação traz progressos no âmbito da Química Verde, pois essa etapa foi desenvolvida sem a utilização de solvente, fato inédito para este tipo de material. Esses compostos híbridos inorgânico-orgânicos foram imobilizados à superfície da sílica gel em etapas subseqüentes. Além das matrizes de sílica funcionalizadas, foram também obtidos os filossilicatos de níquel correspondentes (F-NT, F-2NT e F-3NT), utilizando os mesmos silanos incorporados com tiouréia, através do processo sol-gel.

As caracterizações dos materiais apresentaram-se satisfatórias e devido à complementaridade dos resultados puderam-se estabelecer aspectos importantes em termos estruturais tanto para as superfícies organofuncionalizadas quanto para os filossilicatos.

Os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio e razão C/N fornecidos por análise elementar foram fundamentais no esclarecimento de aspectos estruturais dos novos agentes sintetizados. Embora a estrutura proposta inicialmente tenha sido averiguada, outras conformações surgiram em função de facilidades sobre o mecanismo da reação.

Os espectros na região do infravermelho e Raman revelaram bandas típicas referentes aos grupos imobilizados na superfície dos materiais. A análise por ressonância magnética nuclear dos núcleos de carbono e silício no estado sólido atuou de modo imprescindível para o esclarecimento das estruturas obtidas. Nos espectros de RMN-¹³C foram observados os picos característicos dos agentes sililantes incorporados com a tiouréia. Na ressonância magnética de silício, além das espécies **Q**, observadas na sílica pura, estiveram também presentes as espécies do tipo **T**, que confirmam que os agentes

imobilizados estão ligados covalentemente à superfície do óxido inorgânico. Para os filossilicatos, o espectro de RMN de silício mostrou-se típico dessa espécie, já que apenas os picos referentes às espécies do tipo **T** devem estar presentes na estrutura lamelar.

A termogravimetria apresentou aspectos importantes quanto aos grupos responsáveis pela funcionalização dos compostos sintetizados em termos da temperatura de decomposição por aquecimento dessas matrizes. Com o aquecimento foram observadas perdas de massa características desse tipo de material funcionalizado suportado em sílica gel. Observaram-se três perdas que foram atribuídas à saída de água residual presente na superfície do polímero, à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado e, finalmente à condensação dos grupos silanóis a siloxanos. Essas perdas estão relacionadas às quantidades de material incorporadas à superfície da sílica que foi baseada no percentual de nitrogênio analisado. Porém, para uma determinação quantitativa mais refinada seria adequada a análise térmica acoplada a um espectrômetro de massas.

A análise por raios-X para as amostras de filossilicatos foi crucial para confirmar a estrutura similar ao talco natural, mesmo substituindo-se o magnésio pelo níquel. O parâmetro **d**, referente ao espaçamento interlamelar foi obtido através da Lei de Bragg, utilizando o ângulo do plano basal d_{001} e apresentaram os valores de 1193, 886 e 818 pm, para F-NT, F-2NT e F-3NT, respectivamente. Os valores podem ser relacionados aos os resultados de área superficial BET para os compostos lamelares, que foram de 86,0, 12,0 e 7,60 g m⁻², para F-NT, F-2NT e F-3NT, respectivamente. Esse comportamento sugere que o agente de menor cadeia pode estar inserido no interior das lamelas, aumentando assim, o valor de **d** com relação ao talco natural. Já os materiais de cadeia mais longa podem estar acomodados na superfície do composto, reduzindo assim, os valores de área superficial e espaço interlamelar.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar alguma possível variação morfológica das estruturas lamelares, quando o magnésio, da estrutura natural do talco, é substituído pelo níquel. Porém, analisando as micrografias foi observado que não houve alterações significativas entre as estruturas dos filossilicatos de magnésio e de níquel, salientando que a amostra de magnésio foi obtida somente para efeito de comparação. Com isso, conclui-se que é possível obter outros materiais lamelares de filossilicatos, utilizando outros sais de metais de mesma carga ao magnésio.

Através do método de batelada, foram estudadas as capacidades máximas de adsorção de íons cobre para as superfícies de sílica. Esses parâmetros forneceram os resultados 1,10; 0,47 e 1,25 mmol g⁻¹ para S-NT, S-2NT e S-3NT, respectivamente. Graças à regressão linear das isotermas obtidas foram obtidos os coeficientes angular e linear, referentes ao termo N^s e K, respectivamente. Esses valores são utilizados em conjunto com o experimento de titulação calorimétrica.

Os aspectos energéticos do sistema centros básicos/Cu(II) foram investigados por calorimetria de solução. Para as sílicas S-NT, S-2NT e S-3NT as interações com íons cobre revelaram-se energeticamente favoráveis. Esse fenômeno foi observado através dos parâmetros termodinâmicos calculados a partir do experimento de batelada e titulações calorimétricas.

Esse conjunto de dados infere que o sistema é energeticamente favorável em todos os aspectos, quando da efetivação da interação cobre/centros básicos na interface sólido/líquido.

Portanto, a discussão sobre os fenômenos envolvidos nas reações e aplicações dos sistemas aqui apresentados, infere que estas superfícies híbridas organofuncionalizadas têm plenas condições de ampliar seus horizontes no ramo científico-tecnológico. Porém, o

aprimoramento dessas estruturas pode conduzir de maneira otimizada a processos cada vez mais limpos e sistemas aplicados à preservação do meio ambiente.

“This is not the end. This isn’t the beginning of the end. This is the end of the beginning”. (Winston Churchill)

Perspectivas Futuras

- Aprofundar os estudos sobre a estabilidade química e térmica dos grupos imobilizados em todas as matrizes (sílicas e filossilicatos);
- Explorar os experimentos de adsorção dos materiais com outros cátions metálicos, estudando aspectos de seletividade em função de diferentes tipos de sítios básicos (nitrogênio e enxofre);
- Acompanhar as interações das matrizes com outros cátions através da calorimetria;
- Verificar a capacidade máxima de adsorção das matrizes em outros solventes, como etanol, acetona, acetonitrila etc;
- Investigar aspectos cinéticos de adsorção através da isoterma de tempo;

7.0 Referências

1. N. Greenwood, A. Earnshaw, “*Chemistry of Elements*”, Pergamon Press, England, **1984**.
2. A. G. S. Prado, E. A. Faria, *Quim. Nova*, 28 (**2005**) 544.
3. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, O. K. Medhi, “*Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*”, 4th Ed, Pearson Education, USA, **1993**.
4. B .K. Das, J. H. Clark, *Chem. Commun.* (**2000**) 605.
5. J. Brown, L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (**1999**) 69.
6. E. F. S. Vieira, J. A. Simoni, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 7 (**1997**) 2249.
7. B. Buszewski, M. Jazierska, M. Welniak, D. Berek, *J. High Resol. Chromatogr.* 21 (**1998**) 267.
8. V. Z. Bermudez, L. D. Carlos, L. Alcácer, *Chem. Mater.*, 11 (**1999**) 569.
9. H. A. Mottola, J. R. Steimetz, “*Chemically Modified Surfaces*”, Elsevier, New York, **1992**.
10. D. E. Leyden, W.T. Collins, “*Chemically Modified Surfaces in Science and Industry*”, Gordon and Breach, London, **1988**.
11. C. Airoidi; L. N. H. Arakaki, *J. Colloid Interface Sci.*, 249 (**2002**) 1.
12. L. Balzano; D. Cauzzi; C. Mucchino; G. Predieri; A. Tiripicchio, *J. Mol. Catal. A.: Chem.* 204-205 (**2003**) 737.
13. S. Hayashi; K. Fujiki; N. Tsubokawa, *React. Func. Polym.*, 46 (**2000**) 193.
14. J. A. A. Sales; A. G. S. Prado; C. Airoidi, *Polyhedron*, 21 (**2002**) 2647.
15. L. N. H. Arakaki , J. G. P. Espínola , M. G. da Fonseca , S. F. de Oliveira , A. N. de Sousa , T. Arakaki; C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 273 (**2004**) 211.

16. P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Mcquarrie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2000) 101.
17. L. N. H. Arakaki, L. M. Nunes, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 228 (2000) 46.
18. M. G. Voronkov, N. N. Vlasova, Y. N. Pozhidaev, *Appl. Organometal. Chem.*, 14 (2000) 46.
19. G. Hernández, R. Rodríguez, *J. Non-Cryst. Solids*, 246 (1999) 209.
20. L. M.L.A. Auler, C. R. Silva, K. E. Collins, C. H. Collins, *J. Chromatogr. A.*, 1073 (2005) 127.
21. C. R. Silva, C. Airoidi, K. E. Collins, C. H. Collins, *J. Chromatogr. A*, 1114 (2006) 52.
22. R. B. Silva, C. R. Silva, C. Airoidi, C. H. Collins, I. C. S. F. Jardim, *Microchem. J.*, 82 (2006) 150.
23. C. B. G. Bottoli, K. E. Collins, C. H. Collins, *J. Chromatogr. A*, 948 (2002) 121.
24. J. A. Simoni, C. Airoidi, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, *Colloids Surf. A*, 166 (2000) 109.
25. S. Radi, A. Ramdani, Y. Lekchiri, M. Morcellet, G. Crini, L. Janus, M. Bacquet, *New J. Chem.*, 27 (2003) 1224.
26. A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawai, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.*, 1145 (2000).
27. T. Schilling, P. Schramel, B. Mlchalke, G. Knapp, *Microchim. Acta*, 116 (1994) 83.
28. W. Szezeponiak, A. Szymanski, *Anal. Chem.*, 41 (1996) 193.
29. J. G. P. Espinola, S. F. Oliveira, W. E. S. Lemus, A. G. Souza, C. Airoidi, J. C. A. Moreira, *Colloids Surf. Sci. A*, 166 (2000) 45.
30. U. Wingenfelder, B. Nowack, G. Furrer, R. Schulin, *Water Res.*, 39 (2005) 3287.
31. Soler-Illia, G. J. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, *J. Chem. Rev.*, 102 (2002) 4093.

32. K. Bourikas, Ch. Fountzoula, Ch. Kordulis, *Appl. Catal. B*, 52 (2004) 145.
33. S. Lu, H. Zhang, C. Zhao. X. Wang, *Polym.*, 46 (2005) 10484.
34. D. Enache, M. R. Auberger, K. Esterle, R. Revel, *Colloids Surf. A*, 220 (2003) 223.
35. R. Arshady, *J. Chromatogr.*, 586 (1991) 181.
36. C. R. Silva, C. Airoidi, *J. Colloid interface Sci.*, 195 (1997) 381.
37. I. M. Nahhal, R. V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) 19.
38. J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A*, 779 (1997) 29.
39. K. K. Unger, “*Porous Silica, Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*”, 2nd ed, Elsevier, New York, 1979.
40. C. Airoidi, R. F. Farias, *Quim. Nova*, 23 (2000) 496.
41. S. Nakata, Y. Tanaka, S. Asaoka, M. Nakamura, *J. Mol. Struct.*, 441 (1998) 267.
42. K. Nakamoto, “*Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, John Wiley & Sons, New York, 1986.
43. A. R. Cestari, C. Airoidi, *J. Thermal Anal.*, 44 (1995) 79.
44. R. F. Farias, C. Airoidi, *J. Thermal Anal.*, 53 (1998) 51.
45. P.K. Jal; S. Patel; B. K. Mishra, *Talanta*, 62 (2004) 1105.
46. C. Airoidi, E. F. C. Alcântara, *J. Chem. Thermodyn.*, 27 (1995) 623.
47. C. Airoidi, M. R. M. C. Santos, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1479.
48. L. A. M. Gomes, P. M. Padilha, J. C. Moreira, N. L. Dias Filho, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.*, 5 (1998) 494.
49. A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Anal. Chim. Acta*, 432 (2001) 201.
50. Z. Liu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3543.
51. V. Deschler, P. Kleinschimit, P. Panster, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 25 (1996) 236.
52. L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 22 (1999) 246.

53. J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 70 (2002) 135.
54. L. Ukrainczyk, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 531.
55. E. J. Nassar, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *Quim. Nova*, 25 (2002) 27.
56. C. J. Brinker, G. W. Scherer, “*Sol-Gel Science*”, Academic Press, New York, 1989.
57. L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 33.
58. G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 147 (1992) 363.
59. M. R. Bruschmeiser, *J. Chromatogr. A*, 918 (2001) 233.
60. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267 (1995) 865.
61. Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, 268 (1995) 1324.
62. P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature*, 368 (1994) 321.
63. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267 (1995) 865.
64. C. Boissière, A. Larbot, van der Lee, P. Kooyman, E. Prouzet, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2902.
65. H. Yoshitake, *New J. Chem.*, 29 (2005) 1107.
66. A. -C. Voegtlin, F. Ruch, J. L. Guth, J. Patarin, L. Huve, *Microporous Mater.*, 9, 1997, 95.
67. S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35 (1996) 1102.
68. N. Li, X. Li, W. Wang, S. Qiu, *Mater. Chem. Phys.*, 91 (2005) 223.
69. R. E. Grim, “*Clay Mineralogy*”, McGraw-Hill, New York, 1953.
70. Y. Fukushima, M. Tani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69 (1996) 3667.
71. B. Velde, “*Introduction to Clay Minerals*”, Chapman & Hall, Londres, 1992.
72. K. A. Carrado, P. Thiyagarajan, R. E. Winans, R. E. Botto, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 794.

73. M. G. Fonseca, E. C. Silva Filho, R. S. A. Machado Junior, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola, S. F. Oliveira, C. Airoidi, *J. Sol. State Chem.*, 177 (2004) 2316.
74. M. G. Fonseca, C. R. Silva, J. S. Barone, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 789.
75. T. R. Macedo, C. Airoidi, *Microporous Mesoporous Mater.*, no prelo.
76. C. Airoidi, L. M. Nunes, R. F. Farias, *Mater. Res. Bull.*, 35 (2000) 2081.
77. V. S. O. Ruiz, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 420 (2004) 73.
78. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Langmuir*, 15 (1999) 5048.
79. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1457.
80. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 5 (2003) 699.
81. J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 297 (2006) 95.
82. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 21 (1999) 3687.
83. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 64 (2001) 273.
84. M. G. Fonseca, J. A. Simoni, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 369 (2001) 17.
85. A. G. S. Prado, J. A. A. Sales, R. M. Carvalho, J. C. Rubim, C. Airoidi, *J. Non-Cryst. Solids*, 333 (2004) 61.
86. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361.
87. B. Ozkaya, *J. Hazard. Mater.*, B129 (2006) 158.
88. S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
89. K. N. Marsh, P. A. G. O'Hare, "Solution Calorimetry", IV, Blackwell Scientific Publications, London, 1994.
90. S. J. Gill, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.*, 16 (1984) 343.

91. M. Normant, T. Lapucki, E. Schmolz, I. Lampercht, *Thermochim. Acta*, 422 (2004) 49.
92. N. Barros, C. Airoldi, J. A. Simoni, B. Ramajo, A. Espina, J. R. Garcia, *Thermochim. Acta*, 441 (2006) 89.
93. R. H. Ottewill, C. H. Chester, A. L. Smith, “*Adsorption from Solution*”, Academic Press, New York, 1983.
94. F. F. Sodré, E. Lenzi, A. C. S. Costa, *Quim. Nova*, 24 (2001) 324.
95. M. G. Voronkov, L. I. Belousova, Yu. N. Pozhidaev, N. N. Vlasova, *Russ. J. Gen. Chem.*, 71 (2001) 1861.
96. L. I. Belousova, N. N. Vlasova, Yu. N. Pozhidaev, M. G. Voronkov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 71 (2001) 1879.
97. I. T. Zhuravlev, *Langmuir*, 3 (1987) 316.
98. Y. V. S. Rao, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36 (1997) 2661.
99. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, “*Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*”, Saunders College, Orlando, 1996.
100. R. M. Silverstein, F. X. Webster, “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*”, 6 Ed, LTC, Rio de Janeiro, 2000.
101. B. Pfeleiderer, K. Albert, E. Bayer, *J. Chromatogr.*, 506 (1990) 343.
102. M. Luhmer, J. B. d'Espinose, H. Hommel, A. P. Legrand, *Magn. Reson. Chem.*, 14 (1996) 911.
103. C. A. Fyfe, Y. Zhang, P. Aroca, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 3252.
104. N. T. Whilton, S. L. Burkett, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 1927.
105. K. A. Carrado, P. Thiagarajan, R. E. Winans, R. E. Botto, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 794.

106. JCPDS card 13-0558.
107. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 277.
108. L. M. Nunes, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 328 (1999) 416.
109. S. Kutahara, K. Takada, T. Sakata, H. Murashi, *J. Colloid Interface Sci.*, 84 (1981) 591.
110. R. Carleer, G. Reggers, M. Ruysen, J. Mullens, *Thermochim. Acta*, 323 (1998) 169.
111. B. Knoblich, Th. Gerber, *J. Non-Cryst. Solids*, 296 (2001) 81.
112. M. A. A. Akl, I. M. M. Kenawy, R. R. Lasheen, *Microchem. J.*, 78 (2004) 143.
113. E. Chekmeneva, J. M. Díaz-Cruz, C. A., M. Esteban, *Anal. Biochem.*, 348 (2006) 252.
114. N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier, *Water Res.*, 37 (2003) 3079.
115. C. Airoidi, em “*Química de Coordenação – Fundamentos e Atualidades*”, R. F. Farias, Ed. Átomo, Campinas, p.123, 2005.
116. J. A. A. Sales, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 427 (2005) 77.
117. J. A. A. Sales, C. Airoidi, *J. Non-Cryst. Solids*, 330 (2003) 142.
118. A. G. S. Prado, B. S. Miranda, L. F. Zara, *J. Hazard. Mater.*, 120 (2005) 243.