

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde
a redação final da Tese defendida
por Elza Isabel Suelly Andreotti e
Aprovado pela Comissão Julgadora
24/11/89*

[Handwritten signature]

SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM PIPERAZINA -
PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS EM MEIO ETANÓLICO

Tese de Mestrado

ELZA ISABEL SUELY ANDREOTTI

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Campinas

1989

Hã homens que lutam um dia e são bons.
Hã outros que lutam um ano e são melhores.
Hã aqueles que lutam vários anos e são muito bons.
Porêm, hã os que lutam durante toda a vida.
Estes são imprescindíveis.

Berthold Brech

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A Deus pela vida.

Aos meus pais, *Guido e Antonieta*, que a tornaram concreta e me mostraram que para viver é preciso perseverança, compreensão, honestidade e espírito de realização.

Aos meus parentes consangüíneos e por afinidade, pelo apoio incondicional com suas palavras de confiança e carinho.

Ao Prof. Dr. *Yoshitaka Gushikem*, por sua amizade e orientação segura e constante, acompanhando dia a dia o desenvolvimento do trabalho experimental. Por ter compreendido, defendido e esperado o desenrolar de todos os fatos que retardaram o término desta tese.

Aos amigos do Departamento de Química da UEM, pelo incentivo constante, pelos horários de aula concentrados e pelas aulas substituídas para que eu pudesse concluir os créditos deste curso. Enfim, por terem acreditado e investido no meu potencial profissional.

Aos amigos *Edésio, Gunther, Margarida, Neusa, Wania, Bete, Ziza, Edilson, Mari, Lauro, Missao, Sílvia, Silmara, Severino, Aluísio, Geraldo, Luís, Rita, Júnior, Carlos, Silvana, Dario, Evanise, Claudete e Edemir* pelas valiosas discussões sobre o trabalho desenvolvido, pelos reagentes purificados,

pelas críticas, pelos debates políticos, pelos bate-papos descontraídos e pelos bolos e cafezinhos. Enfim, por terem me proporcionado apoio e tantos momentos agradáveis.

Às amigas Cida, Kátia, Dedê, Rosana, Clara, Reni Regina, Nadir e Ana, pelo apoio na decisão de fazer ou não pós-graduação, por respeitarem o meu espaço, pelas palavras de conforto nos momentos de desânimo, pelas discussões sobre a psicologia masculina, pelas experiências culinárias transmitidas e pelo espírito de cooperação. Enfim, pela convivência fraterna durante os anos de "república".

- À Universidade Estadual de Maringá, pela liberação para a realização do curso.
- À CAPES, pelo indispensável apoio econômico, através da concessão de bolsa de estudos pelo Programa Anual de Capacitação Docente (PACD).
- Ao Prof. Pedro Vasquez da UNICAMP, pela concessão do Programa de Deconvolução de Bandas e pela atenção dedicada durante a utilização do mesmo.
- À Prof.^a Dr.^a Creusa Maieru Macedo Costa da UEM pelas análises elementares de nitrogênio.
- Ao Prof. Dr. Geraldo Vicentini da USP, pela concessão da utilização do espectrofotômetro Cary para obtenção dos espectros eletrônicos.
- À Sílvia e Eliane pelos eficientes trabalhos datilográficos e desenhos.
- Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Meus agradecimentos.

RESUMO

A sílica gel 60 (com área superficial específica de $337 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e a sílica gel 100 (com área superficial específica de $242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) foram modificadas quimicamente com 3-piperazinopropiltrimetoxisilano, obtendo-se, respectivamente, 0,71 e 0,47 mmol $\cdot \text{g}^{-1}$ de moléculas de piperazina imobilizadas (SFPH) sobre a superfície das sílicas, com uma distância intermolecular média de 0,85 nm.

Com a SFPH-100 foram feitos estudos de adsorção dos cloretos de Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) a partir de soluções etanólicas dos mesmos com concentração em torno de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Estes mesmos estudos foram feitos com a SFPH-60 protonada ($\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$), os quais permitiram verificar que a capacidade de adsorção destes íons pela SFPH é maior do que pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$.

A capacidade de adsorção dos cloretos de Co(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, em meio etanólico, diminuiu com a adição de excesso de íons cloreto. Os valores de ϕ para estes íons metálicos, nas condições de $N_f^{\text{máx}}$,

caíram de 0,46; 0,52; 0,75 e 0,56 para 0,39; 0,36; 0,34 e 0,31, respectivamente. Esta diminuição foi atribuída à formação de ânions complexos MCl_4^{2-} , com maior estabilidade em solução. Para o Cu(II) os valores de $\emptyset$, nas condições de $N_f^{m\acute{a}x}$, foram constantes em 0,73, mesmo com excesso de íons cloreto. Isto foi atribuído à menor estabilidade dos ânions complexos $CuCl_4^{2-}$.

Os espectros eletrônicos registrados para os cloretos de Co(II) e Cu(II) adsorvidos pela SFPH e $SFPH_2^+Cl^-$ mostraram que estes íons encontram-se tetracoordenados à superfície formando espécies $(SFPH)_2M^{2+}_{(solv.)} \cdot MCl_4^{2-}$.

Na pré-concentração individual de íons metálicos, a quantidade dos cloretos de Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) percolados, não ultrapassou 3% da capacidade máxima de adsorção das colunas recheadas com SFPH e $SFPH_2^+Cl^-$. Verificou-se que é possível 100% de recuperação destes íons, retidos na coluna recheada com SFPH, empregando-se solução ácida diluída como eluente. Com os íons retidos na coluna recheada com $SFPH_2^+Cl^-$, conseguiu-se aproximadamente 100% de recuperação, empregando-se água bidestilada como eluente. Estes resultados mostraram que os íons metálicos foram mais fortemente retidos pela SFPH.

ABSTRACT

Silica gel 60 (Merck - with specific surface area of $337 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and silica gel 100 (Merck - with specific surface area of $242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) were chemically modified with 3-piperazinopropyltrimethoxysilane. The degree of organofunctionalization was respectively 0.71 and $0.47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ with an average intermolecular distance of 0.85 nm in both cases.

With piperazine modified silica (SFPH), adsorption studies from $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ethanol solutions of Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) chloride were carried out. Similar studies with protonated piperazine modified silica ($\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$) were also carried out. Adsorption capacity of SFPH was shown to be higher than that of $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$.

Adsorption capacities from ethanol solutions of Co(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) by $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ decreased in presence of large Cl^- concentration. The values of fractions θ at the limit of surface saturation (N_f^{max}) for these metals were: 0.39; 0.36; 0.34 and 0.31. The observed decrease was assigned to the formation of stable MCl_4^{2-} complex. Adsorp-

tion of Cu(II) was not affected by addition of the electrolyte.

Electronic spectra of Co(II) and Cu(II) adsorbed on the SFPH and $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ surfaces, have shown that the metal ions are tetrahedrally coordinated with formation of surface complex $(\text{SFPH})_2\text{M}^{2+}(\text{solv.}) \cdot \text{MCl}_4^{2-}$.

In the preconcentration experiments with the individual metal ions, the amount of added metal did not exceed 3% of the exchange capacity of the packing materials (SFPH or $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$). It was achieved a 100% recovery of the metal ions from the column packed with SFPH, using a diluted acid solution as eluent. Recovery of 100% was also achieved from a column packed with $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ using a pure water as eluent. These results showed that metal ions are stronger retained in the column packed with SFPH than with $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$.

ÍNDICE

	Página
I - INT RODUÇÃO.....	01
1.1 - Considerações Gerais.....	01
1.2 - Propriedades da Sílica Gel.....	02
1.3 - Organofuncionalização da Superfície da Sílica Gel.....	06
1.4 - Interações Físicas e Químicas na Adsor- ção sobre Superfície.....	11
II - OBJETIVOS.....	15
III - PARTE EXPERIMENTAL.....	17
3.1 - Solventes.....	17
3.2 - Reagentes.....	17
3.3 - Soluções.....	19
3.4 - Ativação da Sílica Gel.....	19
3.5 - Funcionalização da Superfície da Sílica Gel.....	20
3.6 - Caracterização da Sílica Funcionalizada com Piperazina (SFPH).....	21
3.6.1 - Análise de nitrogênio.....	21
3.6.2 - Medidas de área superficial espe- cífica.....	22
3.6.3 - Espectros de infravermelho.....	22

	Página
3.6.4 - Análise termogravimétrica.....	23
3.7 - Preparação do íon Piperazínio ($\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$)..	23
3.7.1 - Caracterização do $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	24
3.8 - Adsorção de Íons Metálicos pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	24
3.9 - Estudo da Invasão de Espécies Neutras na Adsorção de CuCl_2 pela SFPH.....	27
3.10 - Adsorção de Íons Metálicos pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ na Presença de Íon Cloreto.....	28
3.11 - Espectros Eletrônicos.....	29
3.12 - Pré-Concentração Individual de Íons Metálicos pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	30
3.13 - Equipamentos Utilizados.....	32
IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1 - Funcionalização da Superfície da Sílica Gel com Piperazina.....	34
4.2 - Caracterização do 3-piperazinopropiltrime toxisilano.....	39
4.3 - Caracterização da Sílica Funcionalizada com Piperazina.....	39
4.3.1 - Análise de nitrogênio.....	39
4.3.2 - Medidas da área superficial específica.....	41
4.3.3 - Espectros de infravermelho.....	43
4.3.4 - Análise termogravimétrica.....	45

4.4	- Obtenção do Íon Piperazínio Funcionaliza do ($\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$).....	47
4.5	- Adsorção de Íons Metálicos pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	48
4.6	- Estudo da Invasão de Espécies Neutras na Adsorção de CuCl_2 pela SFPH.....	71
4.7	- Adsorção de Íons Metálicos pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ na Presença de Íon Cloreto.....	74
4.8	- Espectros Eletrônicos.....	82
4.9	- Pré-Concentração Individual de Íons Metá licos pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	86
V	- CONCLUSÕES.....	90
VI	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Diagrama das unidades que formam o esqueleto da sílica.....	03
Figura 2 - Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel.....	04
Figura 3 - Efeito da temperatura na superfície hidroxilada da sílica gel.....	05
Figura 4 - Esquema de interações moleculares ocorrendo na adsorção: a) de uma fase gasosa, b) de uma solução binária.....	12
Figura 5 - Sistema de agitação mecânica termostatizado.....	26
Figura 6 - Sistema usado na pré-concentração e eluição dos íons metálicos.....	31
Figura 7 - Espectro de RMN- ¹ H do 3-piperazinopropiltrimetoxisilano.....	40

- Figura 8 - Espectros de infravermelho da SGP(A);
 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{B})$; $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$
 (C) e SFPH(D)..... 44
- Figura 9 - Curvas Termogravimétricas
 I - Sílica gel pura (SGP)
 II - Sílica gel funcionalizada com piperazina..... 46
- Figura 10 - Isotermas de adsorção de CuCl_2 , em etanol anidro, a 298,0 K, pela SFPH (o) e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (●)..... 52
- Figura 11 - Isotermas de adsorção de CoCl_2 , em etanol anidro, a 298,0 K, pela SFPH (o) e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (●)..... 55
- Figura 12 - Isotermas de adsorção de NiCl_2 , em etanol anidro, a 298,0 K, pela SFPH (o) e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (●)..... 58
- Figura 13 - Isotermas de adsorção de ZnCl_2 , em etanol anidro, a 298,0 K, pela SFPH (o) e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (●)..... 61

- Figura 14 - Isotermas de adsorção de CdCl_2 , em etanol anidro, a 298,0 K, pela SFPH (o) e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (●)..... 64
- Figura 15 - Isotermas de adsorção de HgCl_2 , em etanol anidro, a 298,0 K, pela SFPH (o) e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (●)..... 67
- Figura 16 - Isoterma de adsorção correta de CuCl_2 em etanol (●). A invasão é representada pela diferença entre (o) e (●)..... 73
- Figura 17 - Adsorção de CuCl_2 (◇), CoCl_2 (○), ZnCl_2 (●), CdCl_2 (□) e HgCl_2 (o) versus concentração da solução etanólica de LiCl. Concentração de MCl_2 fixada em todos os pontos experimentais em ~ 0,010 M..... 81
- Figura 18 - Espectro de absorção eletrônica de Co (II) adsorvido..... 83
- Figura 19 - Espectro de absorção eletrônica de Cu (II) adsorvido. Bandas pontilhadas referem-se à deconvolução da curva pelo método Gaussiano..... 85

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Área superficial específica (S_{BET}).....	41
Tabela 2 - Adsorção de CuCl_2 , em meio etanólico, pe la SFPH a 298,0 K.....	50
Tabela 3 - Adsorção de CuCl_2 , em meio etanólico, pe lo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ a 298,0 K.....	51
Tabela 4 - Adsorção de CoCl_2 , em meio etanólico, pe la SFPH, a 298,0 K.....	53
Tabela 5 - Adsorção de CoCl_2 , em meio etanólico, pe lo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K.....	54
Tabela 6 - Adsorção de NiCl_2 , em meio etanólico, pe la SFPH, a 298,0 K.....	56
Tabela 7 - Adsorção de NiCl_2 , em meio etanólico, pe lo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K.....	57
Tabela 8 - Adsorção de ZnCl_2 , em meio etanólico, pe la SFPH, a 298,0 K.....	59

Página

Tabela 9	- Adsorção de ZnCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K.....	60
Tabela 10	- Adsorção de CdCl_2 , em meio etanólico, pela SFPH, a 298,0 K.....	62
Tabela 11	- Adsorção de CdCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K.....	63
Tabela 12	- Adsorção de HgCl_2 , em meio etanólico, pela SFPH, a 298,0 K.....	65
Tabela 13	- Adsorção de HgCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K.....	66
Tabela 14	- Capacidade máxima de adsorção ($N_f^{\text{máx}}$) e Fração ($\emptyset$) da superfície ocupada pelo metal para a SFPH e $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	68
Tabela 15	- Agitação de SFPH . CuCl_2 com HCl 0,20 M para estudo de invasão.....	72
Tabela 16	- Adsorção de CuCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, na presença de LiCl, a 298,0 K.....	76

Tabela 17	- Adsorção de CoCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, na presença de LiCl , a 298,0 K.....	77
Tabela 18	- Adsorção de ZnCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, na presença de LiCl , a 298,0 K.....	78
Tabela 19	- Adsorção de CdCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, na presença de LiCl , a 298,0 K.....	79
Tabela 20	- Adsorção de HgCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, na presença de LiCl , a 298,0 K.....	80
Tabela 21	- Eluição de íons Metálicos retidos em colunas recheadas com SFPH e $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	88

I - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Gerais

Muitos trabalhos têm sido realizados nos últimos anos sobre a síntese e uso de sólidos minerais como adsorventes porque alguns destes sólidos possuem superfícies altamente desenvolvidas, podendo ser usadas como matrizes onde moléculas orgânicas, contendo grupos funcionais, podem ser imobilizadas. Entre estes sólidos está a sílica gel, cuja superfície é recoberta com grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), os quais determinam o comportamento químico da superfície, exercendo importante função nos processos de adsorção (1 - 8).

Entre as moléculas que podem ser imobilizadas sobre a superfície da sílica gel estão os grupos organofuncionais (agentes sililantes) que podem ser moléculas do tipo $\text{X}_3\text{SiR}\emptyset$, onde R é um radical hidrocarboneto, $\emptyset$ é um grupo funcional e X é um grupo capaz de reagir com os grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) da superfície (4, 9).

A utilização de sílica como matriz para imobiliza

ção de grupos organofuncionais, apresenta algumas vantagens quando comparadas com as matrizes orgânicas: i) a sílica pode ser modificada por uma variedade de agentes sililantes (4, 10); ii) os grupos funcionais ancorados na sílica reagem mais rapidamente do que quando ancorados em matrizes orgânicas (11, 12); iii) a sílica tem pequena tendência ao inchamento, comparada às matrizes orgânicas poliméricas, mesmo aquelas com elevado grau de reticulação (4); iv) a sílica gel organofuncionalizada possui uma elevada estabilidade térmica e resistência à radiação (3, 7).

Devido a estas vantagens, a utilização de sílica organofuncionalizada tem se mostrado bastante promissora em aplicações tecnológicas como suporte de catalisadores homogêneos (13, 14), em aplicações analíticas como cromatografia (15, 18), imobilização de enzimas (19, 20), adsorção de íons metálicos de soluções aquosas e não aquosas (meio etanólico e acetônico) (12, 21 - 32) e na pré-concentração de íons metálicos (11, 33 - 44).

1.2 - Propriedades da Sílica Gel

A sílica gel possui uma estrutura constituída de unidades tetraédricas de SiO_4 , distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxano (≡Si-O-Si≡) no seu interior. Na Figura 1 é mostrado o diagrama das unidades que formam o esqueleto da sílica gel (45).

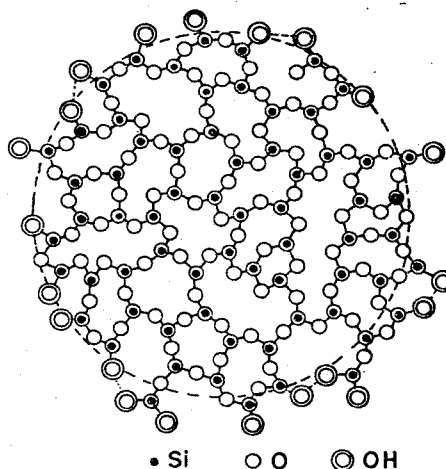


Figura 1 - Diagrama das unidades que formam o esqueleto da sílica.

Estas unidades são formadas durante a condensação do ácido sílico, $\text{Si}(\text{OH})_4$ (2, 5, 6, 46). Embora os grupos siloxanos também sejam encontrados na superfície da sílica gel, as interações de adsorção da superfície com grupos organofuncionais dependem do número e distribuição dos grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) presentes na superfície. Na Figura 2 são mostrados os tipos de grupos silanóis distribuídos sobre a superfície da sílica gel (45).

Vários estudos foram feitos para avaliar a concentração de grupos silanóis na superfície da sílica gel. O teor máximo encontrado de grupos silanóis sobre a superfície, à temperatura de ativação de 423 K é de 4,5 a 8,0 grupos $\cdot \text{nm}^{-2}$, ou 8 $\mu\text{moles} \cdot \text{m}^{-2}$, onde 4,3 $\mu\text{moles} \cdot \text{m}^{-2}$ são atribuídos à concentração dos grupos silanóis livres e 3,7 $\mu\text{moles} \cdot \text{m}^{-2}$ à concentração de grupos silanóis geminais e vicinais (2, 5, 6, 47 - 49).

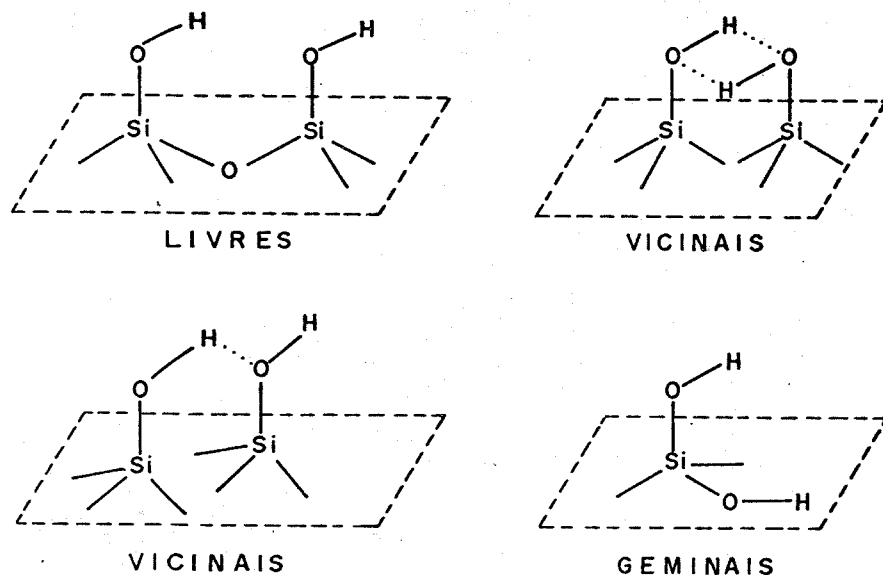


Figura 2 - Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel.

A adsorção de reagentes químicos pela superfície da sílica pode ser dificultada pela presença de água. Vários trabalhos foram realizados sobre a desidratação da sílica gel. Alguns autores propõem a existência de mais de um tipo de ligação envolvendo a molécula de água com a superfície da sílica. Deste modo, além das moléculas de água ligadas aos grupos hidroxilas por pontes de hidrogênio, existiriam moléculas ligadas por ligações coordenadas. Estas ligações se dariam entre um par de elétrons livres do oxigênio da molécula de água e os orbitais d vazios do átomo de silício. Estas moléculas de água se ligam mais fortemente à superfície, somente sendo removidas à temperaturas acima de 473 K (47).

A maioria dos pesquisadores afirma que a água adsorvida fisicamente ou ligada por pontes de hidrogênio aos

grupos silanóis pode ser removida por aquecimento de 373 a 473 K, conseguindo-se, desta forma, a ativação da superfície da sílica gel sem afetar o número de grupos silanóis da superfície. A ativação a temperaturas mais altas reduz a atividade da superfície da sílica gel devido à remoção de grupos silanóis. A ativação entre 473 e 673 K leva a condensação de muitos grupos silanóis vicinais e geminais. Em 673 K começa a condensação dos grupos silanóis livres, aumentando a quantidade de grupos siloxanos (Figura 3). Com isso, é promovida a existência de grupos OH livres-isolados, dificultando, desta forma, a rehidratação (45, 50). A cerca de 1020 K sõ grupos silanóis livres-isolados estarão presentes, a uma concentração em torno de $1,3 \text{ grupos} \cdot \text{nm}^{-2}$ (51).

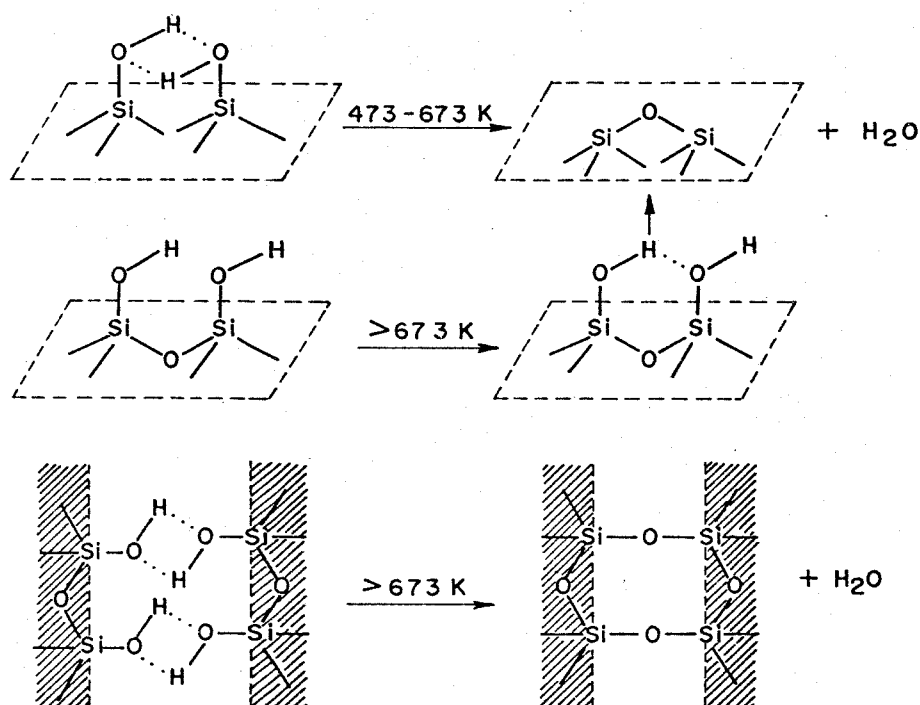


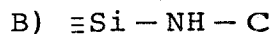
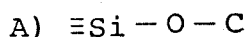
Figura 3 - Efeito da temperatura na superfície hidroxilada da sílica gel.

1.3 - Organofuncionalização da Superfície da Sílica Gel

A sílica é bastante utilizada como suporte inorgânico porque existe uma grande variedade de sílicas com porosidade e superfícies específicas bem definidas (1 - 6).

Seu comportamento químico, determinado pelos grupos silanóis presentes na superfície, permite não só a adsorção física de várias substâncias mas, também, reações químicas com moléculas orgânicas, modificando inteiramente as propriedades da sílica original.

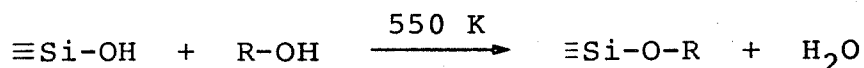
Os principais tipos de ligações entre a superfície e as moléculas orgânicas são (2, 52):



As estabilidades térmica e hidrolítica, assim como a dificuldade de preparação desses tipos de ligações com a superfície, aumentam na seguinte ordem: $A < B < C$.

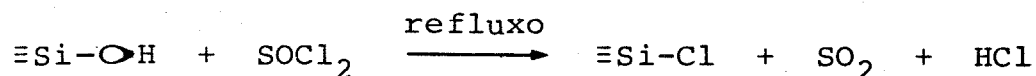
A) Ligação do Tipo $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}$

A superfície da sílica gel sendo constituída por grupos silanóis de caráter fracamente ácido, pode reagir diretamente com os álcoois a temperaturas elevadas:



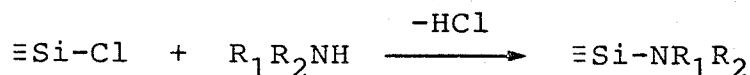
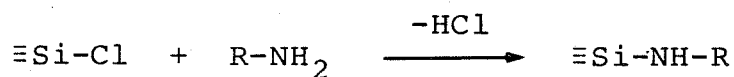
Uma outra maneira de se obter o derivado alcóxido

é clorar primeiramente a superfície com cloreto de tionila e, numa segunda etapa, proceder a reação com álcool (46, 53):



B) Ligação do Tipo $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{C}$

Estas ligações podem ser obtidas reagindo-se a sílica clorada com aminas primárias ou secundárias (54, 55):



onde R = $-\text{COOH}$, NH_2 , aromáticos e outros.

C) Ligação do Tipo $\equiv\text{Si}-\text{C}$

Este tipo de ligação é o preferido para ligar grupos ligantes à superfície da sílica porque é hidrolítica e termicamente mais estável do que as outras ligações e é realizada sob condições brandas (9).

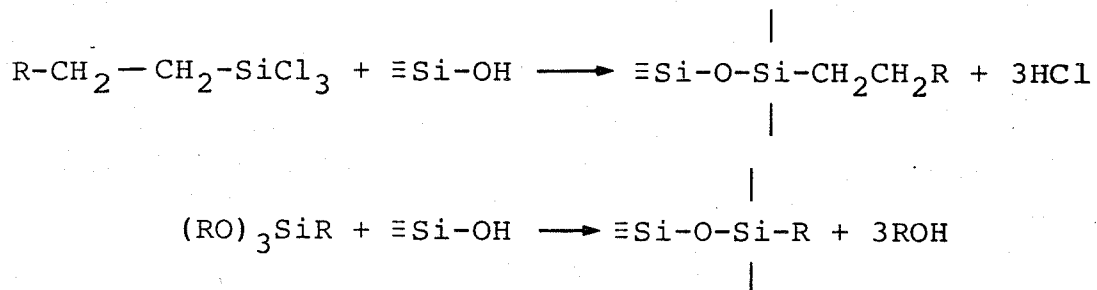
Na literatura são citados vários métodos para obtenção dessa ligação:

1 - Tratamento da superfície clorada com um reagente de Grignard (52):



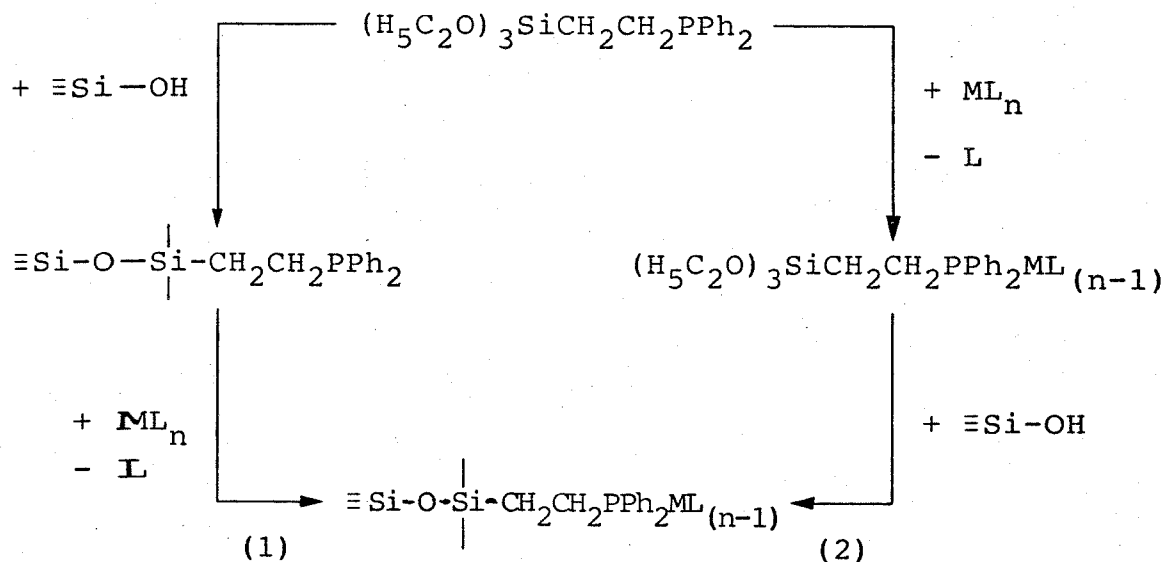
onde R = radical orgânico e X = Cl, Br, I.

2 - Reação dos grupos silanóis da superfície com organoclorossilano ou organoalcóxissilano (4, 6, 9):



onde RO = -OCH₃ ou -OC₂H₅ e R = grupo organofuncional.

Allum e colaboradores (9, 56) foram pioneiros no uso deste tipo de reação com seu estudo sobre complexos de metais de transição suportados, como mostrado no esquema a seguir:



O esquema mostra dois procedimentos (1) e (2), para preparar o mesmo complexo metálico suportado:

No procedimento (1) trata-se a sílica com o grupo organofuncional 4-(difenilfosfina)etiltriétoxisilano e, em seguida, reage-se com um complexo de metal de transição (9, 57).

O procedimento (2) começa com a síntese do complexo de metal de transição contendo 2-(difenilfosfina)etiltriétoxisilano como um ligante. Em seguida, reage-se este complexo com a superfície da sílica.

O procedimento (1) apresenta algumas vantagens, tais como:

- Permite preparar complexos que são instáveis em solução (por exemplo, aqueles que dimerizam), pelo fato de que a rigidez da superfície evita interações moleculares;

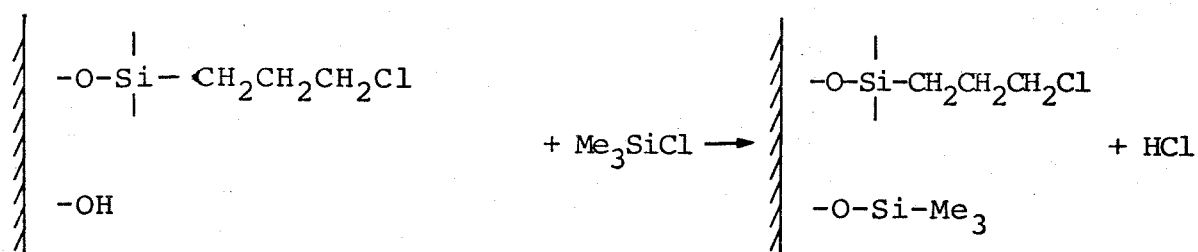
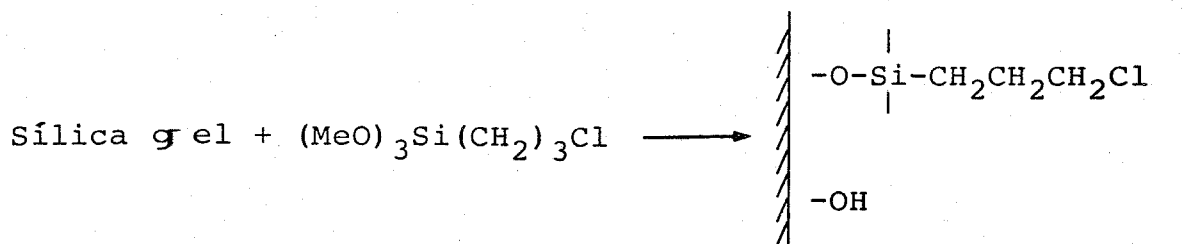
- Permite a preparação de grupos organofuncionais ligados à superfície, a partir de um grupo funcional anteriormente ligado, usando-se métodos que não seriam possíveis de serem realizados utilizando-se o procedimento (2). Por exemplo, reagindo-se $\equiv\text{Si}-\text{O}-\underset{|}{\text{Si}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ com 4-picolil-lítio ($4-\text{LiCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) obtém-se $\equiv\text{Si}-\text{O}-\underset{|}{\text{Si}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, ao passo que a reação do derivado litiado com $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ não acontece, devido à reatividade dos grupos metoxilas (9).

A principal desvantagem do procedimento (1) consiste na dificuldade de caracterização precisa do complexo fornecido na superfície do suporte.

Embora o procedimento (2) permita caracterizar o complexo fora do suporte por técnicas analíticas convencionais, podendo-se controlar a razão metal-ligante, na prática

ca, no entanto, muitos complexos obtidos por este procedimento, não podem ser isolados na forma cristalina, mas sim na forma de óleos que precisam ser purificados, além da possibilidade de ocorrência de hidrólise do silano, com consequente polimerização (9).

A superfície da sílica, depois da reação com os grupos organofuncionais, pode ainda ter grupos silanóis livres, os quais são capazes de complexar íons metálicos. Portanto, é necessária a desativação destes grupos. Isto é feito reagindo-os com clorotrimetilsilano (reação a seguir), o qual não somente dá a proteção necessária, como também aumenta a estabilidade química do suporte polimérico quanto à hidrólise (9, 17, 24, 58).



onde  representa a superfície da sílica gel

1.4 - Interações Físicas e Químicas na Adsorção sobre Superfície

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. Esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra é conhecida como adsorção (59).

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química.

Na adsorção física, nenhuma ligação química é quebrada ou feita e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada. Nesse caso, supõe-se que a superfície não é alterada. Na adsorção física, um átomo ou molécula é preso (a) à superfície por forças de Van der Waals.

Na adsorção química ou quimissorção, um átomo ou molécula é preso(a) à superfície através do recobrimento de orbitais com a formação de fortes ligações químicas. O adsorbato sofre uma mudança química, geralmente formando radicais ou átomos ligados à superfície. Por isso, a superfície e o adsorbato devem ser vistos juntos como uma nova entidade química (60).

Na adsorção de um gás (adsorbato) pela superfície de um sólido (adsorvente), o mecanismo de adsorção depende somente da natureza das forças que atuam entre as moléculas de adsorvente e adsorbato.

O mecanismo molecular de adsorção de uma dada substância numa solução por um adsorvente é muito mais complicado. No caso das mais simples soluções (binárias), a adsorção depende, mesmo em baixas concentrações, dos seguintes fatores (Figura 4):

- Forças atuando entre as moléculas de adsorbato (Z) e a superfície do adsorvente;
- Forças atuando entre as moléculas do solvente (S) e a superfície do adsorvente;
- Forças atuando entre as moléculas componentes da solução (Z e S) na solução e com a superfície do adsorvente (45).

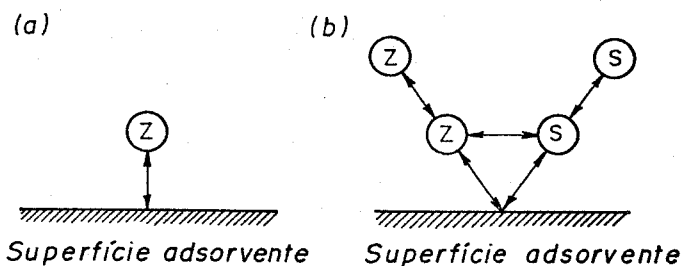


Figura 4 - Esquema de interações moleculares ocorrendo na adsorção: a) de uma fase gasosa; b) de uma solução binária.

Os poucos estudos existentes sobre adsorção em solução tomam como base os modelos usados para adsorção de gases sobre superfície, aos quais são introduzidos parâmetros específicos ou são feitas aproximações de idealidade (61-63).

A adsorção em solução é também fortemente afetada pela polaridade e porosidade da superfície adsorvente. Os grupos silanóis da superfície da sílica gel, por exemplo, formam fortes pontes de hidrogênio com moléculas de água, éteres e álcoois e, interagem fracamente com benzeno e olefinas (6). Geralmente adsorventes não-polares adsorvem melhor solutos não-polares. O efeito da porosidade depende das dimensões dos poros e do tamanho das moléculas do soluto. Aumentando-se a porosidade do material adsorvente, a adsorção de moléculas menores também aumenta.

Os estudos de adsorção de moléculas orgânicas pela superfície da sílica gel, em solução não aquosa, têm abrangido os mais diversos aspectos, desde o posicionamento estereoquímico das mesmas sobre a superfície (2) a estudos espectroscópicos (64) e termoquímicos (65) que visam determinar o grau de interação dessas moléculas com os grupos silanóis, além da influência do solvente na adsorção (66).

Vários estudos sobre a adsorção de íons metálicos na interface solução/superfície funcionalizada foram realizados (29, 31, 67, 68), os quais mostraram que em acetona os íons metálicos são adsorvidos em maior quantidade do que em solução etanólica ou aquosa devido às diferenças de polaridade entre os solventes, isto é, a acetona por ser menos polar é menos solvatante do que o etanol e do que a água, permitindo uma interação maior dos íons metálicos com os ligantes da superfície. Por outro lado, o solvente mais polar além de solvatar melhor os íons metálicos, interage com a superfície bloqueando seus sítios ligantes, provocando des-

ta forma, uma considerável diminuição no grau de adsorção dos íons metálicos pela superfície.

II - OBJETIVOS

Tendo em vista as inúmeras aplicações da sílica gel com a superfície modificada, vários trabalhos foram realizados aqui no Instituto de Química, os quais envolveram a modificação da superfície da sílica gel com imidazol (69), aminopiridinas (31), etilenodiamina (67), íon piridínio (29) e acetilhidrazina (68). Com estes trabalhos foram feitos estudos da termodinâmica da interação metal-ligante imobilizado e estudos de adsorção, pré-concentração e separação de íons metálicos em meio aquoso, etanólico e acetônico. Foram feitos também estudos sobre a interação de bases orgânicas com sílica gel não modificada (65) e sobre as propriedades de troca iônica da sílica gel funcionalizada com íon piridínio (70).

Dando continuidade a estes estudos, neste trabalho imobilizamos o grupo funcional piperazina sobre a superfície da sílica gel, pois a piperazina é uma diamina cíclica $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]$ que atua como agente quelante de íons de metais de transição através dos grupos amino. Em alguns com

plexos a piperazina atua como ligante bidentado quelante (na forma de barco) e em outros complexos atua como ligante bidentado formando ponte (na forma de cadeira) (71 - 82).

Carpino e colaboradores (83) foram os primeiros a utilizar a piperazina quimicamente ligada à superfície da sílica gel, como agente "deblocking scavenging", em substituição ao poliestireno.

A piperazina funcionalizada sobre sílica gel está sendo utilizada também por Mauro e colaboradores para a imobilização de carbonilos heterometálicos (84).

Neste trabalho, a sílica gel funcionalizada com piperazina (SFPH) foi preparada e caracterizada para ser utilizada com os seguintes objetivos:

- Determinar a capacidade de adsorção da SFPH e da SFPH protonada ($\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$) pelos íons metálicos Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) em meio etanólico;

- Estudar a influência do íon cloreto (Cl^-) na adsorção dos cloretos de Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$;

- Propor a forma de coordenação dos íons metálicos Cu(II) e Co(II) com a SFPH e com o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ através do espectro eletrônico destas espécies adsorvidas;

- Verificar a possibilidade de aplicação da SFPH e do $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ na pré-concentração de íons metálicos.

III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Solventes

a) Tolueno (Merck) - Foi utilizado depois de destilado e mantido em contato com fitas de sódio metálico.

b) Éter etílico (Merck) - Foi utilizado sem purificação, na lavagem da sílica gel funcionalizada.

c) Álcool etílico (comercial) - Foi utilizado após ter sido tratado com óxido de cálcio (recém calcinado em mufla a 1173 K, por 2 horas) durante 24 horas e destilado a 351 K. Em seguida, refluxado com uma mistura de iodo e magnésio por 4 horas e destilado (85).

3.2 - Reagentes

a) Sílica gel (Merck) - Foram utilizadas a sílica gel 60 (com tamanho das partículas de 35 a 70 mesh, com diâ

metro médio dos poros de $60 \text{ \AA}$, com área superficial específica, $S_{\text{BET}} = 337 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e a sílica gel 100 (com tamanho das partículas de 70 a 230 mesh, com diâmetro médio dos poros de $100 \text{ \AA}$, com área superficial específica, $S_{\text{BET}} = 242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) como suporte para a reação com o agente modificador.

b) 3-cloropropiltrimetoxissilano (Aldrich Chemical Co.).

c) Piperazina (Aldrich Chemical Co.).

d) Trietilamina (Riedel) - O produto foi refluxado com lentilhas de hidróxido de potássio e destilado.

e) EDTA (Carlo Erba) - Seco em estufa a 353 K por 12 horas e esfriado em dessecador (86).

f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nuclear) - Estes sais hidratados foram obtidos na forma anidra após aquecimento a 423 K à vácuo por 8 horas.

g) CdCl_2 anidro (Baker) e HgCl_2 anidro (Carlo Erba).

h) ZnCl_2 (Ecibra) - Este sal foi obtido na forma anidra após ter sido dissolvido, em atmosfera inerte, em álcool etílico super seco, filtrado e recristalizado após evaporação, a vácuo, do álcool.

Todos os cloretos metálicos foram estocados em frascos de vidro bem vedados, guardados em dessecador e manipulados em atmosfera inerte.

i) Outros reagentes utilizados - Foram utilizados ainda tampões (pH = 10, $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$; pH = 4, HAc/NaAc) e indicadores (murexida, negro de eriocromo-T, xilenol-orange, PAR) necessários para a determinação de cada cloreto metálico (87, 88).

3.3 - Soluções

a) Soluções estoque - Foram preparadas em álcool etílico super seco, com concentração em torno de 5×10^{-3} M, soluções dos cloretos (na forma anidra) de cobre, cobalto, níquel, cádmio e mercúrio. Estas soluções foram padronizadas com solução padrão de EDTA 0,01 M (87, 88).

b) Diluição das soluções - Foram obtidas transferindo-se alíquotas de 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0 e 45,0 ml da solução estoque de cloreto metálico para balão volumétrico de 50 ml e completando-se o volume com álcool etílico super seco.

3.4 - Ativação da Sílica Gel

A sílica gel 60 e a sílica gel 100 foram ativadas através de aquecimento a 423 K, a vácuo, por 8 horas (2, 89). Após este tratamento, a sílica ativada foi mantida em atmosfera de nitrogênio até ser utilizada.

3.5 - Funcionalização da Superfície da Sílica Gel

A sílica gel 60 e a sílica gel 100, ativadas, foram funcionalizadas com piperazina conforme método descrito na literatura (83), o qual envolveu duas etapas:

1ª) Reação de 3-cloropropiltrimetoxissilano com piperazina

A uma mistura de 26,0 g (0,30 mol) de piperazina e 10,0 g (0,10 mol) de trietilamina em 90 ml de tolueno, a quente, foram adicionados 20,0 g (0,10 mol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano. A mistura foi refluxada por 12 horas e filtrada, sob nitrogênio, para remover excesso de piperazina e cloroidratos de amina. O produto obtido foi destilado a 413 K a vácuo.

O produto desta reação, dissolvido em tetracloreto de carbono e tendo tetrametilsilano como padrão interno, foi caracterizado por espectro de ressonância magnética nuclear de prótons.

2ª) Reação do agente modificador obtido na 1ª etapa com a superfície da sílica gel

A uma solução de 16,0 g (0,065 mol) do agente modificador obtido na 1ª etapa, em 200 ml de tolueno, foram adicionados 50 g de sílica gel ativada. A mistura foi refluxada e agitada mecanicamente, sob nitrogênio, por 24 horas. Em seguida, a sílica funcionalizada foi filtrada em funil com placa de vidro sinterizado e lavada com álcool etílico,

em extrator Soxhlet, por 24 horas. Novamente a sílica foi colocada no funil com placa de vidro sinterizado e lavada com água bidestilada, ácido clorídrico 0,10 M, bicarbonato de sódio a 1%, água bidestilada até pH neutro, álcool e éter etílico. Finalmente, foi secada a 350 K a vácuo e após passagem de nitrogênio gasoso, a sílica funcionalizada com piperazina (SFPH) foi guardada em frasco limpo e seco num dessecador.

Este mesmo procedimento foi utilizado para funcionalizar a sílica gel 60, exceto que as quantidades de reagentes utilizados foram diminuídas, pois somente 22,0 g de sílica gel 60 foram funcionalizadas.

3.6 - Caracterização da Sílica Funcionalizada com Piperazina (SFPH)

3.6.1 - Análise de nitrogênio

As determinações de nitrogênio presentes no grupo funcional piperazina suportado sobre a sílica gel foram feitas pelo método Kjeldhal (68, 86).

3.6.2 - Medidas de área superficial específica (S_{BET})

A área superficial específica dá a extensão da superfície e é expressa em relação à massa do material ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). O método mais utilizado para esta determinação é o método de Brunauer, Emmett e Teller, conhecido como método BET, que se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido (1, 5).

Neste trabalho foi utilizado este método para as medidas de área superficial específica para a sílica gel pura (SGP) e para a sílica funcionalizada com piperazina (SFPH).

3.6.3 - Espectros de infravermelho

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho, a sílica gel pura (SGP) e a sílica funcionalizada (SFPH) foram secas a 340 K a vácuo, depois trituras até completa pulverização em almofariz de ágata. Em seguida, 8,0 - 12,0 mg de cada sílica foram prensadas em forma de pastilhas e os espectros foram registrados na região de $4000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

3.6.4 - Análise termogravimétrica

Foram feitas análises termogravimétricas para a sílica gel pura (SGP) e para a sílica funcionalizada com piperazina (SFPH) com o objetivo de se obter informação sobre a estabilidade térmica do grupo organofuncionalizado.

Para essas análises foram pesados, diretamente numa termobalança, de 4,00 - 6,00 mg de amostra. Cada amostra foi submetida a um aquecimento de 198 a 1250 K, numa velocidade programada na razão de 10 K/min, sob atmosfera de nitrogênio.

3.7 - Preparação do Íon Piperazínio Funcionalizado ($\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$)

O íon piperazínio ($\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$) foi obtido tratando-se 20,0 g da sílica gel 60, funcionalizada com piperazina (SFPH), com 50 ml de HCl 0,10 M em etanol (90), num erlenmeyer, o qual foi agitado manualmente. A SFPH protonada ou o íon piperazínio, foi filtrado em funil com placa de vidro sinterizado e lavado com água bidestilada até eliminação de todo íon cloreto que pudesse estar em excesso na superfície, o que foi verificado fazendo-se teste, com AgNO_3 , da água de lavagem da sílica. Em seguida, o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ foi lavado com etanol, seco a 340 K a vácuo, estocado num frasco e mantido em dessecador.

3.7.1 - Caracterização do $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$

Os íons cloreto presentes na superfície da sílica funcionalizada com piperazina, resultantes do processo de protonação da mesma com HCl 0,10 M em etanol, foram determinados através de titulação potenciométrica. Para a determinação dos íons cloreto, cerca de 100 mg do $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, em triplicata, foram tratados com 25,0 ml de HNO_3 0,25 M, num erlenmeyer, e agitados por 30 minutos com agitador magnético. Em seguida, a mistura foi filtrada, transferida para um béquer e com agitação magnética foi titulada potenciometricamente com solução padrão de AgNO_3 (86).

3.8 - Adsorção de Íons Metálicos pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$

Com a SFPH e o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ foram feitos experimentos de adsorção a partir de soluções etanólicas de cloretos de Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) e Hg(II) . Preparou-se, inicialmente, soluções estoque dos cloretos metálicos com concentração em torno de 5×10^{-3} M em álcool etílico super seco.

Pesou-se várias amostras, cada uma contendo cerca de 100 mg de sílica funcionalizada, os quais foram transferidos para os tubos de agitação. A cada tubo adicionou-se 50,0 ml de solução de cloreto metálico, obtida pela diluição, com álcool etílico super seco, de diferentes alíquotas da solução estoque.

Depois de bem vedados, os tubos contendo a sílica funcionalizada e a solução do cloreto metálico, foram colocados no agitador com banho termostatizado e agitados durante 4 horas a $298,0 \pm 0,2$ K (Figura 5).

Em seguida, os tubos foram retirados do agitador e após esperar a decantação da sílica funcionalizada com o cloreto metálico adsorvido, as soluções sobrenadantes foram transferidas para tubos de ensaio com tampa.

Destes tubos foram retiradas alíquotas e transferidas para erlenmeyers para evaporação do solvente (álcool) em banho—maria. Após evaporado o solvente, o resíduo foi transferido quantitativamente com cerca de 50 ml de água bi destilada para a cela do espectrocolorímetro. Adicionou-se, então, os reagentes necessários para a determinação do metal e efetuou-se a titulação, após ter sido fixado o comprimento de onda, com solução de EDTA 0,010 M, a qual foi adicionada através de uma microbureta. Com os resultados das titulações, determinou-se a quantidade de metal adsorvido pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$.

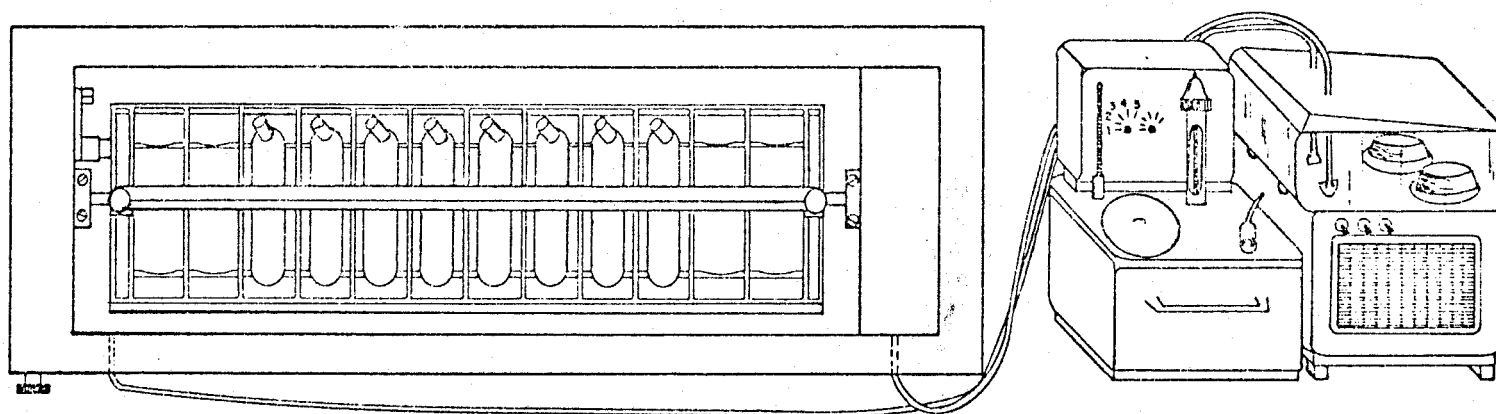


Figura 5 - Sistema de agitação mecânica termostatizado.

3.9 - Estudo da Invasão de Espécies Neutras na Adsorção de CuCl_2 pela SFPH

Este estudo consistiu em agitar 10 tubos com cerca de 100 mg de SFPH e 50,0 ml de solução etanólica de Cu(II), conforme procedimento do item 3.8.

Depois da agitação, a SFPH contendo Cu(II) adsorvido foi decantada e a solução sobrenadante transferida para tubos de ensaio para posterior determinação da quantidade de Cu(II) não adsorvido.

A SFPH contendo Cu(II) adsorvido, de cada tubo de agitação, foi lavada com álcool etílico super seco, secada a vácuo e guardada em frasco de vidro.

De cada frasco de vidro foram pesados cerca de 60 mg da SFPH contendo Cu(II) adsorvido e transferidos para os tubos de agitação, aos quais foram adicionados 50,0 ml de HCl 0,20 M e agitados por quatro horas em banho termostatisado a $29,8,0 \pm 0,2$ K.

Após decantar a SFPH, a solução ácida sobrenadante, contendo Cu(II) que estava adsorvido na superfície da SFPH, foi titulada espectrocolorimetricamente e a quantidade de Cu(II), liberada com a adição do ácido, determinada.

3.10 - Adsorção de Ions Metálicos pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ na Presença de Ion Cloreto

Com o íon piperazínio funcionalizado ($\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$) foram feitos experimentos de adsorção a partir de soluções etanólicas de cloretos de Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II). Preparou-se inicialmente, soluções estoque dos cloretos metálicos com concentração em torno de 0,010 M.

Pesou-se seis amostras, cada uma contendo cerca de 100 mg de $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, os quais foram transferidos para os tubos de agitação. A cada tubo adicionou-se 50,0 ml de solução resultante da mistura de 20,0 ml de solução estoque do cloreto metálico, uma alíquota da solução etanólica de LiCl 0,20 M e álcool etílico super seco até a marca de aferição do balão volumétrico. As alíquotas de LiCl 0,20 M foram distribuídas na seqüência de zero (branco), 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 ml para cada balão volumétrico.

Depois de bem vedados, os tubos contendo o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ e a solução de cloreto metálico com cloreto de lítio, foram colocados no agitador com banho termostatzado e agitados durante quatro horas a $298,0 \pm 0,2$ K.

Em seguida, repetiu-se o mesmo procedimento do ítem 3.8.

3.11 - Espectros Eletrônicos

Para a obtenção dos espectros eletrônicos dos cloretos de cobre e cobalto adsorvidos pela SFPH ($\text{SFPH} \cdot \text{MCl}_2$), foram preparadas quatro amostras. As amostras foram obtidas agitando-se 2,00 mg de SFPH com 50,0 ml de uma solução etanólica, preparada pela diluição de uma alíquota da solução estoque do cloreto metálico $\sim 5 \times 10^{-3}$ M com álcool etílico super seco, exceto para a quarta amostra, para a qual foram utilizados 50,0 ml da solução estoque sem diluição.

Após a agitação o sobrenadante foi decantado e a SFPH contendo o metal adsorvido ($\text{SFPH} \cdot \text{MCl}_2$), para cada amostra, foi lavada com solvente puro, secada a vácuo e guardada num frasco de vidro. A quantidade de metal não adsorvido que ficou no sobrenadante foi determinada através de titulação espectrocolorimétrica.

Em seguida, para a obtenção do registro do espectro eletrônico, cada amostra de $\text{SFPH} \cdot \text{MCl}_2$ em suspensão com CCl_4 foi transferida, com conta-gotas, para uma cela de quartzo com 5 mm de caminho óptico, enquanto que numa outra cela foi colocada sílica gel pura em suspensão com CCl_4 como referência.

O espectro foi registrado na região de 400 - 1500 nm.

Este mesmo procedimento foi utilizado para os espectros eletrônicos dos cloretos de cobre e cobalto adsorvidos pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$.

3.12 - Pré-Concentração Individual de Íons Metálicos pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$

Os experimentos de pré-concentração foram feitos por processos de percolação e eluição dos cloretos de Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) a partir de soluções etanólicas dos mesmos (41).

Para tais experimentos, utilizou-se uma coluna de vidro com diâmetro interno de 0,6 cm e 12 cm de altura. Esta coluna foi recheada com cerca de 1,0 g de SFPH e, por esta coluna, foram passados 100,0 ml de água bidestilada e 50,0 ml de álcool etílico super seco, utilizando-se uma bomba peristáltica a uma vazão de $1,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (Figura 6).

Em seguida, adicionou-se alíquotas de 2,0 ml (10 μmol) de solução etanólica do cloreto metálico. Logo após, percolou-se 25,0 ml de álcool etílico super seco. Os íons metálicos adsorvidos foram então eluídos com 25,0 ml de HCl 0,10 M, exceto o Hg(II) que foi eluído com 25,0 ml de HNO_3 0,10 M.

Após a eluição dos íons, a coluna foi regenerada e ativada pela passagem de 5 ml de bicarbonato de sódio a 1%, 100,0 ml de água bidestilada (até pH neutro) e 50,0 ml de álcool etílico super seco.

Os íons eluídos foram determinados através de titulação espectrocolorimétrica, usando-se EDTA 0,010 M como titulante.

Foi feita também a pré-concentração de íons metá-

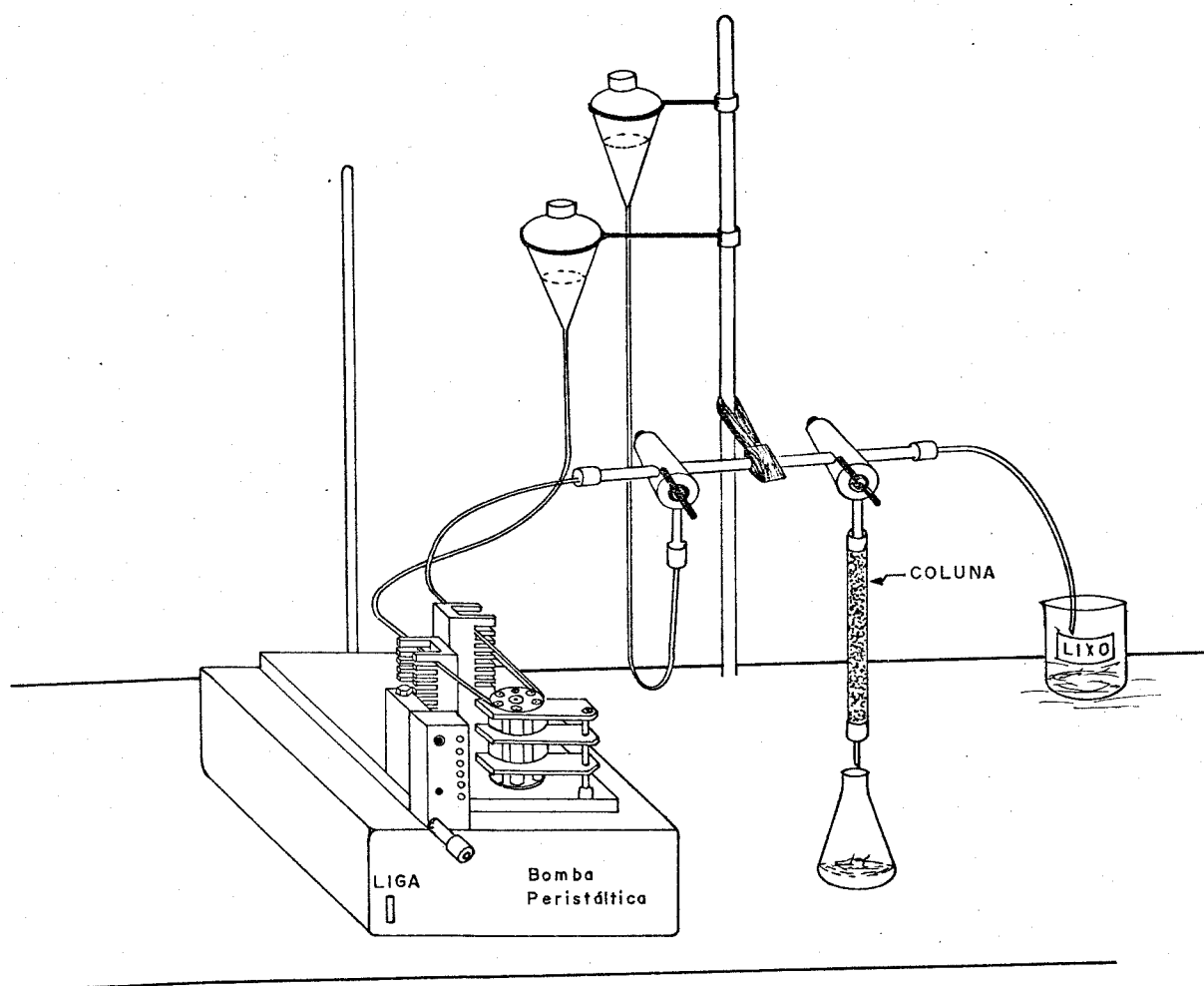


Figura 6 - Sistema usado na pré-concentração e eluição dos íons metálicos.

licos com o íon piperazínio funcionalizado. O íon piperazínio ($\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$) foi obtido pela passagem, na coluna recheada com SFPH, de 100,0 ml de água bidestilada e 25,0 ml de HCl 0,10 M. O excesso de ácido foi retirado pela percolação, através da coluna, de 100,0 ml de água bidestilada (até pH neutro) e 50,0 ml de álcool etílico super seco.

Em seguida, foram percolados 2,0 ml (10 μmol) da solução etanólica do cloreto metálico através da coluna. Logo após percolou-se 25,0 ml de álcool etílico super seco.

Após a eluição de cada íon, a coluna era ativada novamente pela passagem de 25,0 ml de HCl 0,10 M, 100,0 ml de água bidestilada (até pH neutro) e 50,0 ml de álcool etílico super seco.

3.13 - Equipamentos Utilizados

a) Medidor de área superficial CG-2000 da Instrumentos Científicos Ltda. - Utilizado para a medida da área superficial da sílica gel.

b) Espectrômetro Bruker AW-80 - Para obtenção do espectro de RMN- ^1H .

c) Espectrofotômetro Perkin-Elmer 1430 - Para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho.

d) Espectrofotômetro Cary 2300 - Para obtenção dos espectros de absorção eletrônica na região visível.

e) Analisador Termogravimétrico 951-Dupont - Para obtenção das curvas termogravimétricas da sílica gel.

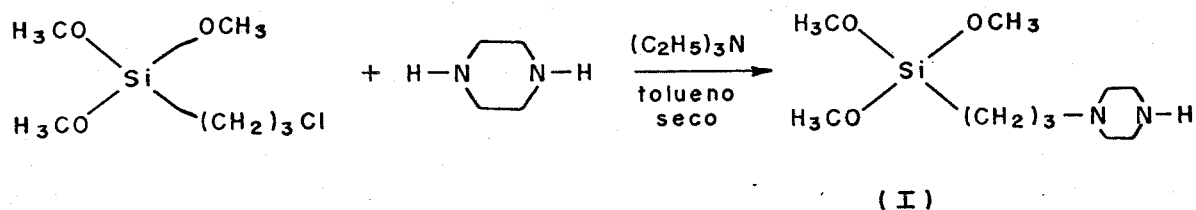
f) Espectrocolorímetro E 1009-Metrohm - Para titulação dos íons metálicos.

g) pH-metro E 500-Metrohm - Utilizado para medir o pH das soluções tampões e para determinar íons cloreto através de titulação potenciométrica.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Funcionalização da Superfície da Sílica Gel com Piperazina

A preparação da sílica funcionalizada com piperazina (SFPH) foi realizada em duas etapas (item 3.5). Na primeira etapa obteve-se o agente modificador (I), reagindo-se 3-cloropropiltrimetoxissilano com piperazina, conforme reação:



Para funcionalizar a sílica gel 100, esta etapa foi feita duas vezes para que a quantidade do agente modificador (I) obtida (16,0 g) fosse suficiente para funcionalizar 50,0 g da sílica.

Para funcionalizar a sílica gel 60, esta etapa foi feita uma vez, pois obteve-se 8,0 g do agente modificador (I), os quais foram suficientes para funcionalizar 22,0 g da sílica.

Para saber se a quantidade do agente modificador (I) era suficiente ou não foi levado em consideração que a partir das informações da literatura (5, 6, 17, 18, 48) a concentração de grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) na superfície da sílica é cerca de 4 a 5 grupos $\cdot\text{nm}^{-2}(\beta_{\text{OH}})$. Conhecendo-se ainda o valor da área superficial específica (S_{BET}) da sílica foi possível fazer um cálculo estimativo da quantidade de mol de grupos silanóis (n_{OH}) disponíveis para cada tipo de sílica (a 100 e a 60).

O valor de n_{OH} para sílica gel 100 com $S_{\text{BET}} = 242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ foi determinado usando-se a equação

$$\frac{n_{\text{OH}}}{W} = \frac{S_{\text{BET}} \times \beta_{\text{OH}}}{N}$$

onde, S_{BET} = área superficial específica, dada em $\text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

β_{OH} = número de grupos silanóis por nm^2

n_{OH} = quantidade de mol de grupos silanóis por g

W = massa de sílica, em g

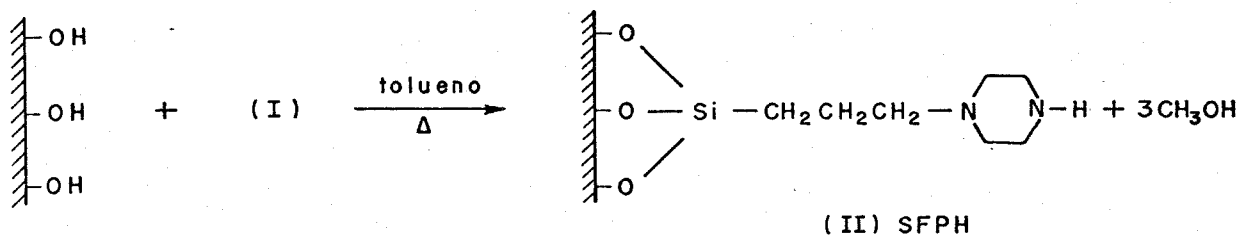
N = número de Avogadro

A partir destes dados foi possível calcular que em 50,0 g de sílica existiriam aproximadamente 0,081 mol de grupos silanóis disponíveis para a reação com o agente modificador (I). Considerando que cada mol do agente modificador (I) consome 3 moles de grupos silanóis (devido às três metoxilas) da superfície da sílica, então para que todos os grupos silanóis (0,081 mol) fossem reagidos seriam necessários aproximadamente 0,030 mol (7,5 g) do agente modificador (I).

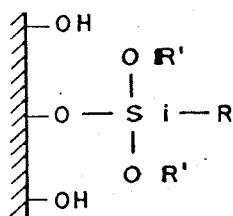
Na prática, no entanto, foram utilizados aproximadamente 16,0 g do agente modificador (I), ou seja, o dobro para garantir o máximo possível de modificação e também pelo fato dos cálculos terem sido feitos a partir da aproximação de que o número de grupos silanóis por nm^2 , $\beta_{\text{OH}} = 4$.

Valendo-se do mesmo raciocínio utilizado para a sílica gel 100, verificou-se que para a sílica gel 60, com $S_{\text{BET}} = 337 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, seriam necessários aproximadamente 4,0 g do agente modificador (I). Na prática, no entanto, foram utilizados 8,0 g para funcionalizar 22,0 g da sílica gel 60 pelas mesmas razões consideradas para a sílica gel 100.

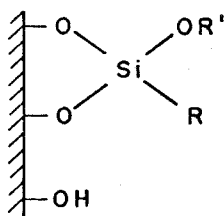
Na segunda etapa, a sílica gel pura (100 e/ou 60, ativada a 423 K à vácuo) foi modificada quimicamente através de reações dos grupos silanóis (Si-OH) da superfície com os grupos metoxilas do agente modificador (I), 3-piperazinopropiltrimetoxisilano, obtendo-se assim, a sílica funcionalizada com piperazina (SFPH), conforme reação:



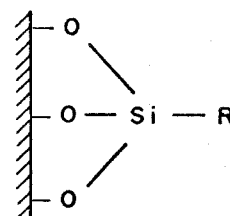
Por razões estéricas, espera-se que somente um ou dois grupos metoxilas ($-OR$) do agente modificador, possam reagir com os grupos silanóis ($\equiv Si-OH$) da superfície da sílica gel (resultando as estruturas 1 e 2), a seguir. Mas, a proposta de formação de ligação dos grupos silanóis com três grupos $-OR$ tem sido defendida (estrutura 3) (17, 48, 91, 92).



(1)

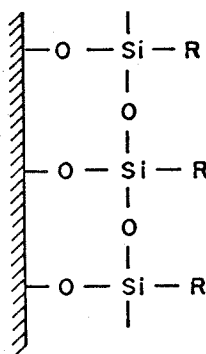


(2)



(3)

Segundo estudos feitos por Waddell e colaboradores (58) a estrutura mais provável para representar as ligações entre os grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) com o agente modificador, seria:



Apesar dessas controvérsias, a evidência de que ocorreu a funcionalização da sílica gel, com grupos 3-piperazinopropiltrimetoxisilano foi o fato da mesma ter adquirido coloração amarelada (marfim). Outra evidência foi sua capacidade de retenção de íons metálicos em solução, modificando sua coloração. Por exemplo, a superfície fica azul quando em contato com uma solução etanólica de CoCl_2 e continua azul mesmo após decantar a solução de CoCl_2 e lavar a superfície com álcool etílico super seco.

4.2 - Caracterização do 3-piperazinopropiltrimetoxissilano

O agente modificador (I) 3-piperazinopropiltrimetoxissilano, obtido como um líquido ligeiramente denso e amarelado, foi identificado através de espectro de RMN-¹H (Figura 7), o qual apresentou os seguintes deslocamentos químicos (δ) (τ 83, 93):

- 0,5 τ (t, 2H, CH₂Si)
- 1,45 (m, 3H, NH + CH₂CH₂CH₂)
- 2,25 (m, 6H, CH₂N)
- 2,75 (m, 4H, CH₂N)
- 3,5 (s, 9H, CH₃O)

onde t, m e s, significam triplete, multiplete e singlete, respectivamente.

4.3 - Caracterização da Sílica Funcionalizada com Piperazina

4.3.1 - Análise de nitrogênio

Através de análise elementar de nitrogênio, encontrou-se que a sílica gel 100 e a sílica gel 60, funcionalizadas com piperazina (SFPH), possuem respectivamente 0,47 e 0,71 mmol . g⁻¹ de piperazina ancoradas.

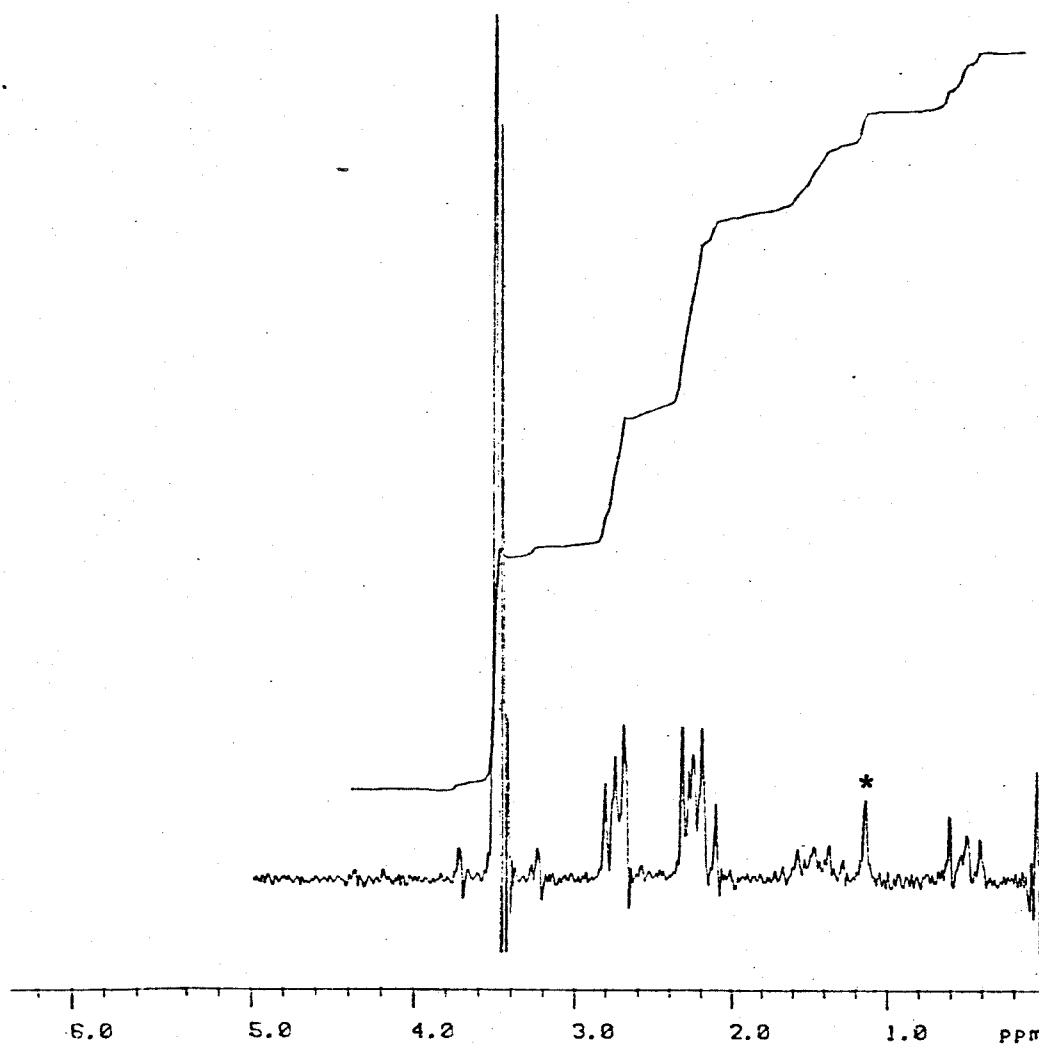


Figura 7 — Espectro de RMN-¹H do 3-piperazinopropiltrimetoxissilano.

(*) Atribuído à impurezas

4.3.2 - Medidas de área superficial específica (S_{BET})

Os resultados obtidos na determinação da área superficial específica (S_{BET}) por grama de sílica gel 60 e 100 puras (SGP) e sílica gel 60 e 100 funcionalizadas (SFPH), são mostrados na Tabela 1:

Tabela 1 - Área superficial específica (S_{BET})

Superfície		$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
SGP	- 60	337	32
SFPH	- 60	305	
SGP	- 100	242	36
SFPH	- 100	206	

Analisando os resultados da Tabela 1, verifica-se que após a funcionalização da superfície da sílica gel pura (SGP-60 $\Rightarrow$ SGP-100) com o 3-piperazinopropiltrimetoxisilano, ocorre uma diminuição na área superficial específica, como mostram os valores de ΔS_{BET} . Esta redução é explicada pelo recobrimento dos poros da superfície da sílica gel pura através dos grupos organofuncionalizados, impedindo dessa forma o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área (94).

Segundo Unger e colaboradores (48), o grau de funcionalização da superfície da sílica gel pode ser expressado em termos da quantidade de grupos funcionais ligados à superfície e por unidade de área, ou seja, a densidade (d) superficial de moléculas, a qual pode ser determinada através da equação:

$$d = \frac{N_o \times N}{S_{BET}},$$

onde, N_o = quantidade de mol de piperazina ancoradas por g de sílica

N = número de Avogadro

S_{BET} = área superficial específica, dada em $\text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Conhecendo-se a densidade (d) superficial de moléculas e sabendo-se que a área (S) ocupada por uma molécula de piperazina será $S = 1/d$, pode-se estimar a distância média (ℓ) entre as moléculas de piperazina funcionalizadas sobre a superfície da sílica gel. Para tal, delimita-se, arbitrariamente, um espaço quadrado sobre a superfície. Sendo a área (S) do quadrado dada por ℓ^2 , a distância média (ℓ) entre as moléculas será $\ell = \sqrt{S}$.

A partir dessas informações, encontrou-se que para a SFPH-60 com $S_{BET} = 307 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e com $7,1 \times 10^{-4}$ moles $\cdot \text{g}^{-1}$ de piperazina ancoradas, $\ell = 0,84 \text{ nm}$.

Para a SFPH-100 com $S_{BET} = 206 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e com $4,7 \times 10^{-4}$ moles $\cdot \text{g}^{-1}$ de piperazina ancoradas, $\ell = 0,85 \text{ nm}$.

4.3.3 - Espectros de infravermelho

Fulcher e colaboradores (95) relataram que as limitações que o espectro de infravermelho apresenta para a caracterização de grupos funcionais quimicamente ligados à superfície da sílica gel são devidas às absorções da matriz sílica gel, as quais obscurecem as absorções do grupo funcional em algumas regiões do espectro.

Apesar dessas limitações pode-se verificar que a superfície da sílica gel foi modificada, comparando-se os espectros (Figura 8) da sílica gel pura (SGP) (A), da piperazina [$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$] (B), do agente modificador [$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$] (C) e da sílica funcionalizada (SFPH) (D).

As principais modificações que podem ser verificadas são:

- Na SGP, a banda que aparece nitidamente em 3725 cm^{-1} é atribuída ao estiramento OH devido aos grupos silanóis; na SFPH esta banda aparece na mesma frequência, mas com menor intensidade, indicando a diminuição dos grupos silanóis devido à funcionalização.

- Na SGP, a banda larga que aparece na região de $2500 - 3700\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento OH da água adsorvida na superfície, na SFPH esta banda larga também aparece, mas com algumas absorções fracas na região de $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$, as quais podem ser atribuídas, se compararmos com os espectros (B) e (C) à estiramento C-H da piperazina.

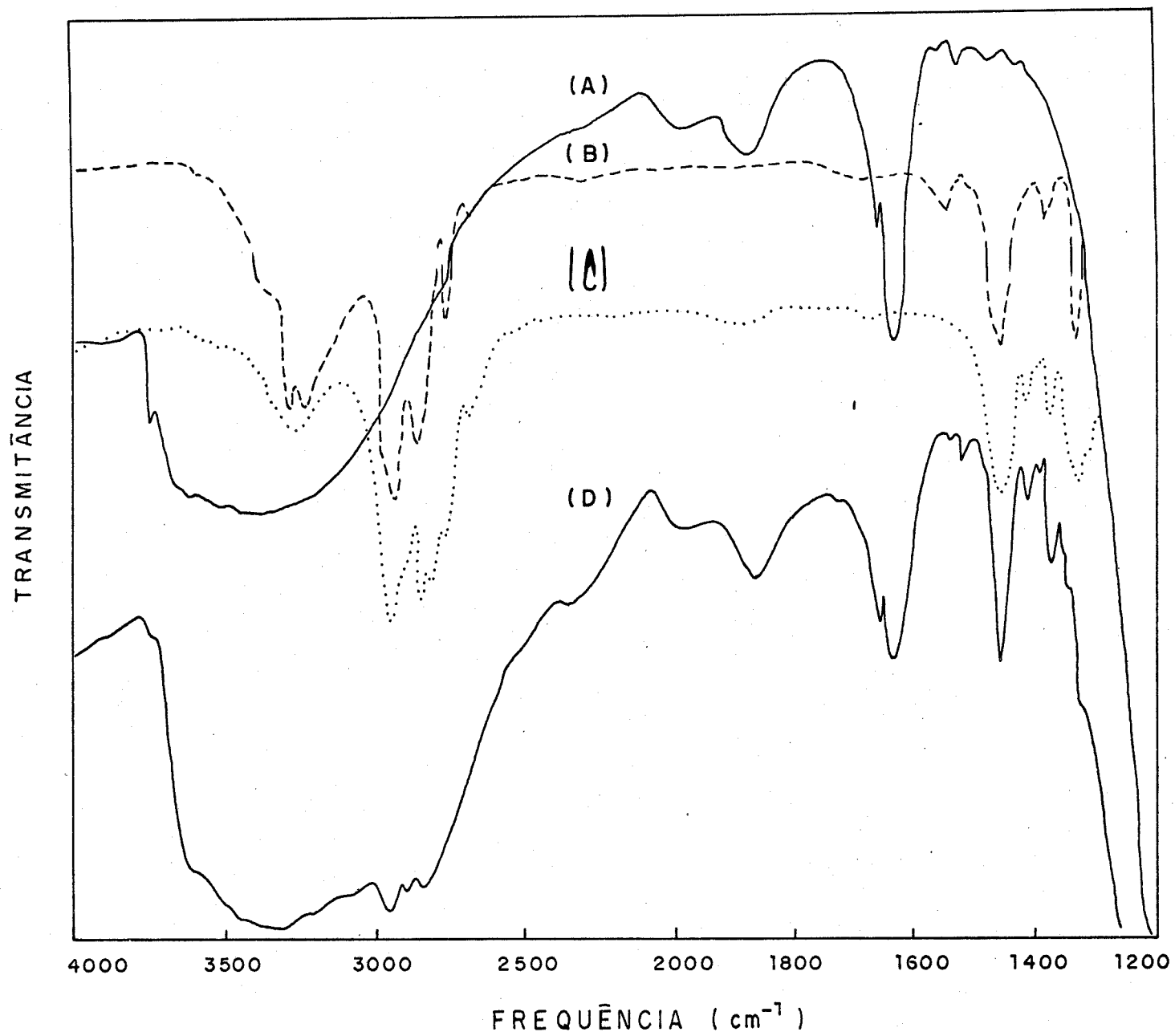


Figura 8 - Espectros de infravermelho da SGP(A); $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (B); $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (C) e da SFPH(D).

- Na SGP, a região de $1350 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ não apresenta bandas de absorção; na SFPH observa-se o aparecimento de novas bandas, as quais indicam que realmente houve a modificação da superfície. A banda mais intensa aparece em 1450 cm^{-1} e é atribuída às deformações CH_2 .

4.3.4 - Análise termogravimétrica (ATG)

As curvas termogravimétricas obtidas (Figura 9) para a sílica gel pura (curva I) e para a SFPH (curva II) mostram a percentagem de perda de massa em função da temperatura.

A curva I se encaixa nos conceitos conhecidos sobre a adsorção de multicamadas de água sobre a superfície da sílica gel, ou seja, duas camadas de água são identificadas com certeza e a existência de três ou mesmo quatro camadas parece ser altamente provável. A terceira camada (mais externa) está fracamente presa e é completamente removida até 340 K . A segunda camada, ainda fracamente presa é também completamente removida por aquecimento até 400 K . A primeira camada está muito fortemente presa à superfície por ligações de hidrogênio aos grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) e não é removida da superfície em temperaturas abaixo de 480 K . Acima de 750 K começa a ocorrer a condensação dos grupos silanóis com liberação de água e formação de grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) (96, 103).

A curva II assemelha-se à curva I até 500 K . Aci-

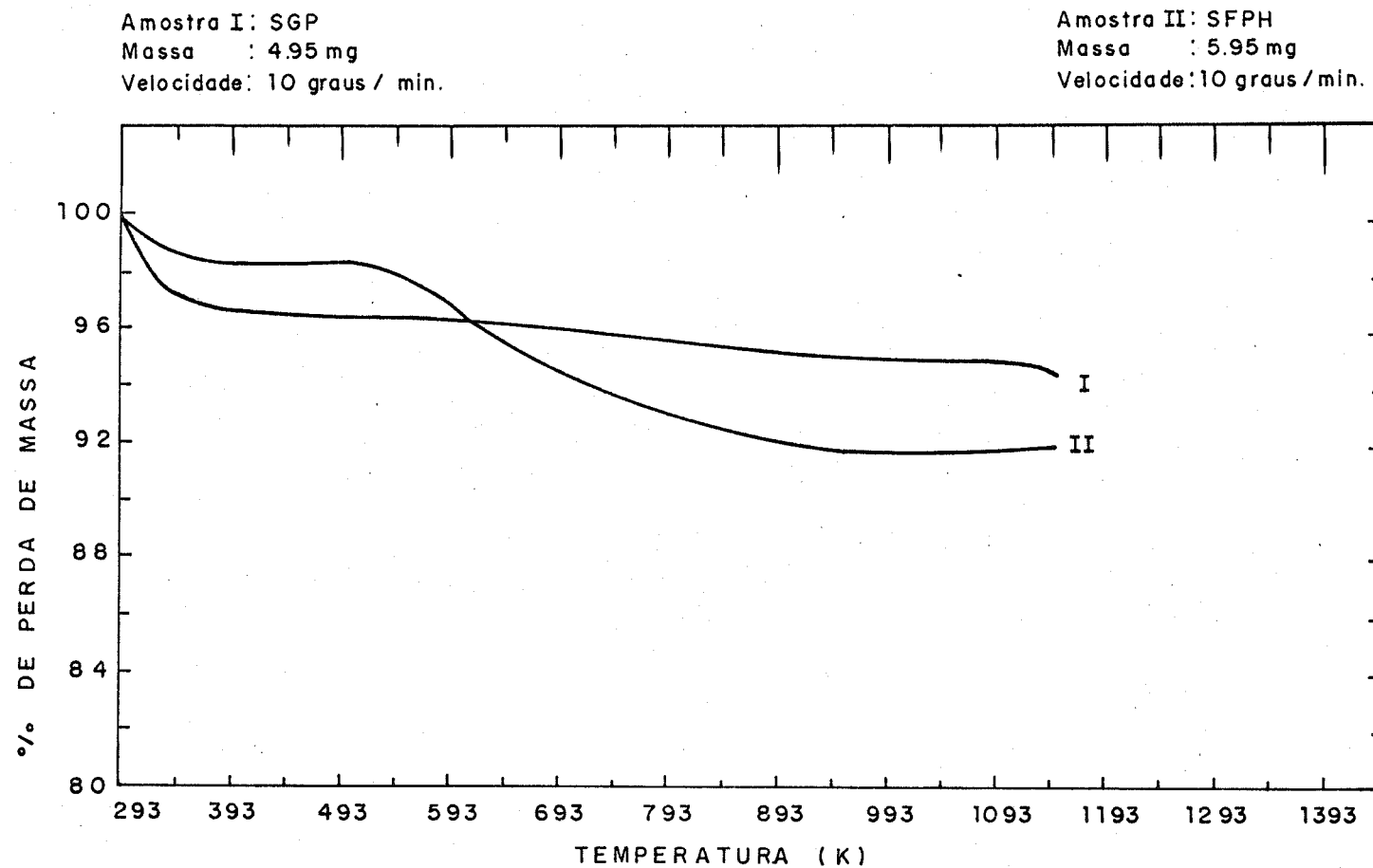


Figura 9 - Curvas Termogravimétricas

I - Sílica gel pura (SGP)

II- Sílica gel funcionalizada com piperazina (SFPH)

ma desta temperatura observa-se uma grande perda de massa da SFPH (curva II) em relação à sílica pura (curva I). Esta grande perda representa a decomposição da matéria orgânica ligada à superfície. Portanto, verifica-se que a SFPH é termicamente estável até 500 K.

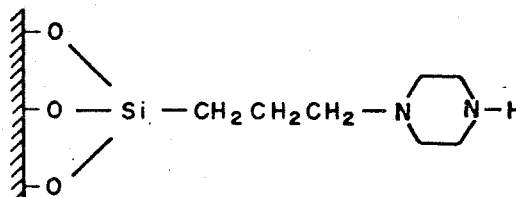
4.4 - Obtenção do Ion Piperazínio Funcionalizado ($\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$)

Dos 22,0 g de SFPH-60 funcionalizados, 20,0 g foram protonados como descrito no item 3.7, obtendo-se o hidrato de piperazina ou ion piperazínio funcionalizado. O grau de protonação do ion piperazínio foi estimado em função da quantidade de íons cloreto presentes, os quais foram determinados através de titulação potenciométrica com AgNO_3 padronizado, obtendo-se $0,52 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de íons cloreto.

A SFPH-60 tem $0,71 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de piperazina ancoradas e isto equivale a $1,42 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de átomos de nitrogênio, pois em cada mol de piperazina temos dois moles de nitrogênio.

Se cada átomo de nitrogênio tivesse sido protonado, o valor de íons cloreto encontrado seria aproximadamente $1,42 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. No entanto, o valor encontrado ($0,52 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) corresponde apenas a um terço deste valor. Isto pode ser justificado se levarmos em consideração que um dos átomos de nitrogênio de cada molécula de piperazina ancorada, conforme representação estrutural mostrada a seguir, está bastante impedido, o que torna difícil a entrada de um pró-

ton:



(II) SFPH

Além disso, existe também a possibilidade de formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de piperazina ancoradas, através de seus grupos amínicos ou entre os grupos amínicos e possíveis grupos silanóis não reagidos durante a funcionalização.

4.5 - Adsorção de Ions Metálicos pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$

A piperazina quimicamente ligada à superfície da sílica gel funcionou como agente complexante dos cloretos de Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) e Hg(II) através dos átomos de nitrogênio de sua estrutura.

Os resultados dos experimentos de adsorção são mostrados nas Tabelas 2, 4, 6, 8, 10 e 12 para a SFPH e nas Tabelas 3, 5, 7, 9, 11 e 13 para o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, onde (N_a) é a quantidade de mol do metal adicionado, (W) é a massa de sí-

lica funcionalizada, (C) é a concentração de metal não adsorvido, ($\emptyset$) é a fração da superfície ocupada pelo metal e (N_f) é a quantidade de mol de metal adsorvido. A máxima quantidade de mol de metal adsorvido ($N_f^{\text{máx}}$) é igual à quantidade de mol de metal adsorvido quando a concentração (C) do metal tende a infinito, isto é,

$$N_f^{\text{máx}} = |N_f|_{C \rightarrow \infty}$$

e cada N_f é calculado efetuando-se a diferença entre a quantidade de mol de metal adicionado e a quantidade de mol de metal do sobrenadante (N_s) (não adsorvido), dividido pela massa de sílica funcionalizada, isto é,

$$N_f = \frac{(N_a - N_s)}{W} = \frac{\sum_m \{ (\text{SFPH})_m \text{MCl}_z \}}{W}$$

onde, $\sum_m \{ (\text{SFPH})_m \text{MCl}_z \}$ = quantidade de mol de metal adsorvido e a somatória se estende sobre todas as espécies sobre a superfície.

Admitindo que cada molécula de piperazina ligada à superfície atue como ligante monodentado, a fração ($\emptyset$) da superfície ocupada pelo metal será:

$$\emptyset = \frac{\sum_m \{ (\text{SFPH})_m \text{MCl}_z \}}{W \cdot N_o} = \frac{N_f}{N_o}$$

Os valores de N_f versus C foram graficados para a SFPH e para o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (Figuras 10 - 15), onde as curvas obtidas para cada metal, são denominadas isotermas.

Tabela 2 - Adsorção de CuCl_2 , em meio etanólico, pela SFPH, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	ϕ	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,09976	0,25	0,23	0,49	0,04
0,10121	0,35	0,31	0,66	0,08
0,10001	0,50	0,41	0,87	0,19
0,10033	0,66	0,49	1,04	0,32
0,10038	0,81	0,56	1,19	0,49
0,10128	1,01	0,64	1,36	0,73
0,10059	1,26	0,68	1,45	1,16
0,10129	1,51	0,70	1,49	1,61
0,10110	1,77	0,73	1,55	2,06
0,10103	2,02	0,75	1,60	2,52
0,10091	2,52	0,73	1,55	3,56

Tabela 3 - Adsorção de CuCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	ϕ	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,10834	0,25	0,15	0,21	0,18
0,10767	0,49	0,26	0,37	0,45
0,10765	0,75	0,31	0,44	0,82
0,10682	0,99	0,39	0,55	1,16
0,10574	1,24	0,43	0,61	1,59
0,10785	1,49	0,45	0,63	2,02
0,10502	1,74	0,47	0,66	2,49
0,10570	1,99	0,51	0,72	2,91
0,10930	2,24	0,52	0,73	3,35
0,10810	2,49	0,53	0,75	3,84

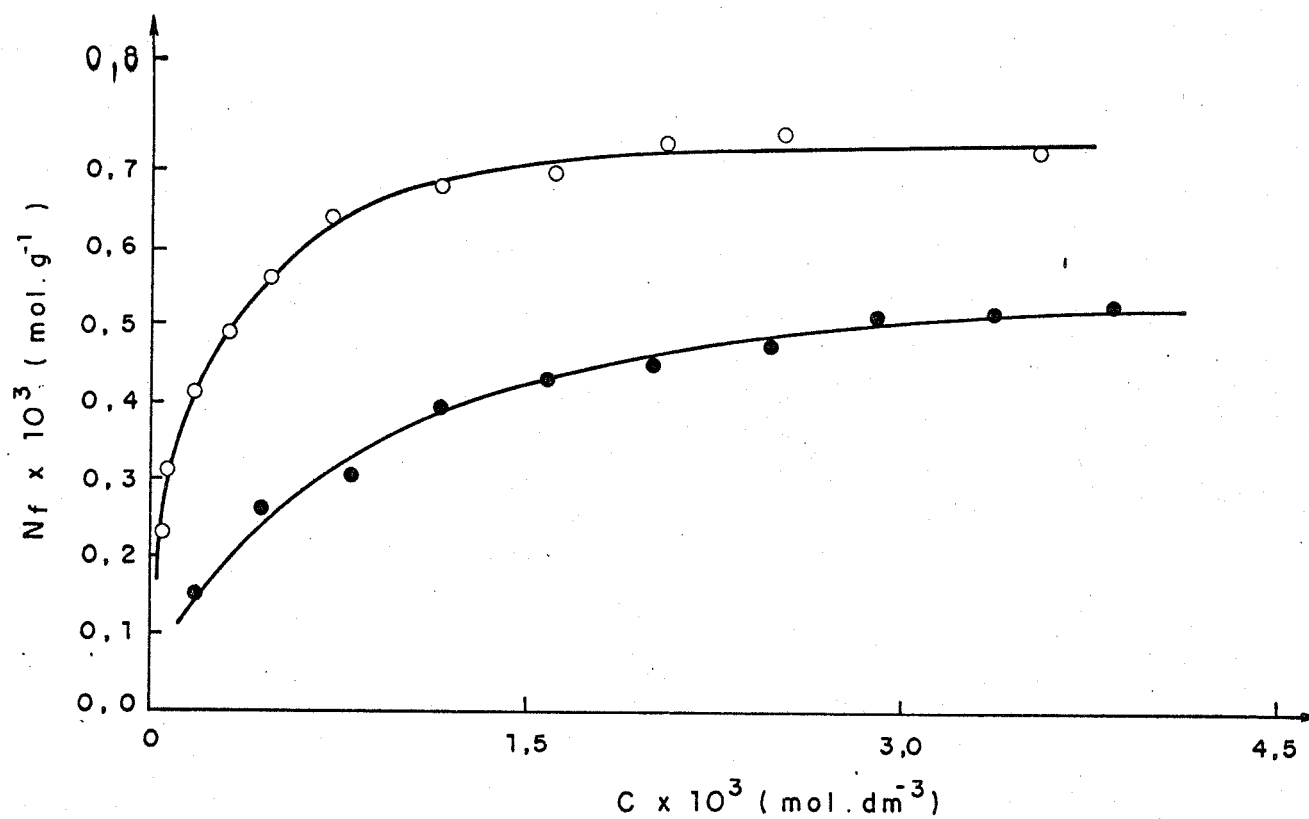


Figura 10 - Isothermas de adsorção de CuCl_2 , em etanol anidro, a $298,0 \text{ K}$, pela SFPH (o) e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (●).

Tabela 4 - Adsorção de CoCl_2 , em meio etanólico, pela SFPH, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	ϕ	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,10113	0,27	0,16	0,34	0,22
0,10017	0,39	0,23	0,49	0,30
0,10130	0,54	0,26	0,55	0,55
0,10052	0,66	0,31	0,66	0,70
0,10011	0,83	0,32	0,68	1,00
0,10098	0,99	0,34	0,72	1,30
0,10119	1,08	0,33	0,70	1,50
0,10103	1,21	0,38	0,81	1,65
0,10105	1,38	0,39	0,83	1,95
0,10053	1,46	0,36	0,77	2,21
0,10088	1,65	0,41	0,87	2,46
0,10079	1,84	0,38	0,81	2,91
0,10100	2,16	0,43	0,91	3,46
0,10090	2,71	0,44	0,94	4,51

Tabela 5 - Adsorção de CoCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$\emptyset$	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,10750	0,27	0,10	0,14	0,34
0,10688	0,55	0,14	0,20	0,79
0,10780	0,82	0,17	0,24	1,28
0,10813	1,09	0,19	0,27	1,77
0,10684	1,37	0,21	0,30	2,29
0,10674	1,64	0,21	0,30	2,83
0,10744	1,91	0,24	0,34	3,31
0,10710	2,19	0,22	0,31	3,89
0,10739	2,46	0,24	0,34	4,39
0,10683	2,73	0,25	0,35	4,94

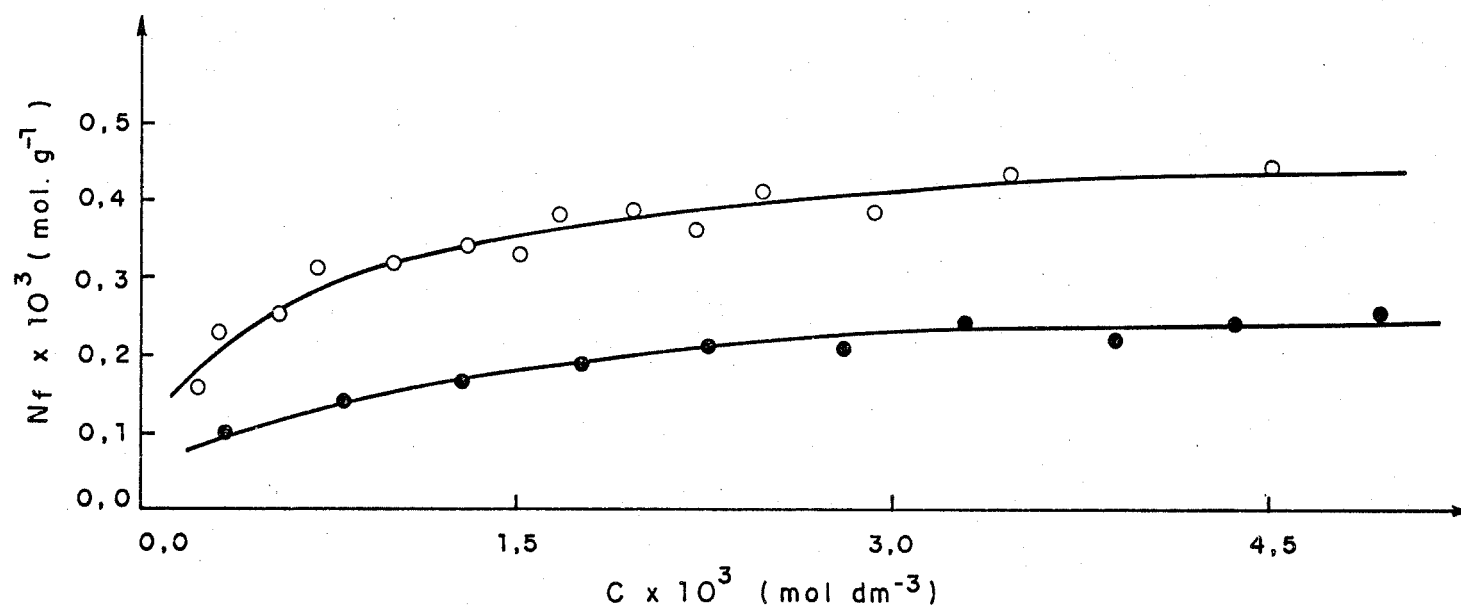


Figura 11 - Isothermas de adsorção de CoCl_2 , em etanol anidro, a $298,0 \text{ K}$, pela SFPH (o) e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (●).

Tabela 6 - Adsorção de NiCl_2 , em meio etanólico, pela SFPH a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	ϕ	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,09948	0,19	0,05	0,11	0,29
0,10016	0,32	0,09	0,19	0,47
0,10007	0,45	0,14	0,30	0,62
0,10009	0,58	0,17	0,36	0,81
0,09930	0,64	0,19	0,40	0,90
0,09964	0,83	0,22	0,47	1,23
0,10031	0,96	0,25	0,53	1,42
0,10010	1,16	0,25	0,53	1,80
0,09944	1,28	0,30	0,64	1,96
0,10048	1,41	0,28	0,60	2,25
0,09919	1,60	0,34	0,72	2,54
0,09920	1,93	0,36	0,77	3,14
0,10100	2,05	0,34	0,72	3,42
0,09909	2,24	0,35	0,75	3,79
0,10000	2,57	0,37	0,79	4,39
0,09968	3,21	0,40	0,85	5,61

Tabela 7 - Adsorção de NiCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$\emptyset$	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,10460	0,25	0	0	0,50
0,10684	0,51	0,01	0,01	0,99
0,10457	0,76	0,02	0,03	1,49
0,10597	1,01	0,02	0,03	1,98
0,10533	1,27	0,04	0,06	2,45
0,10474	1,52	0,04	0,06	2,95
0,10459	1,77	0,04	0,06	3,45
0,10465	2,02	0,05	0,07	3,96
0,10235	2,28	0,05	0,07	4,44
0,10665	2,53	0,05	0,07	4,94

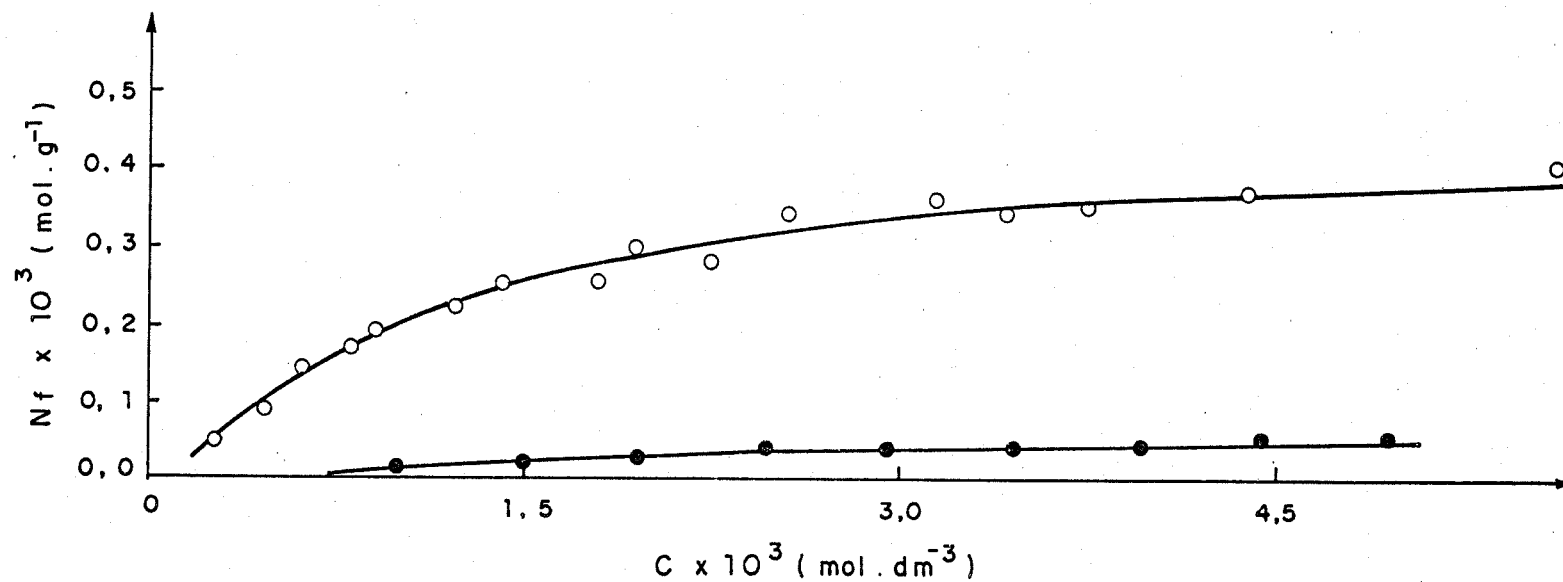


Figura 12 - Isotermas de adsorção de NiCl_2 , em etanol anidro, a $298,0 \text{ K}$, pela SFPH (o) e pelo SFPH_2Cl^- (●).

Tabela 8 - Adsorção de ZnCl_2 em meio etanólico, pela SFPH, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$\emptyset$	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,10010	0,24	0,14	0,30	0,21
0,10106	0,43	0,20	0,43	0,45
0,10112	0,61	0,24	0,51	0,73
0,10075	0,91	0,27	0,57	1,27
0,10096	1,22	0,30	0,64	1,83
0,10062	1,52	0,33	0,70	2,37
0,10011	1,82	0,35	0,75	2,94
0,10043	2,13	0,37	0,79	3,52
0,10085	2,43	0,38	0,81	4,10
0,10074	3,04	0,40	0,85	5,27

Tabela 9 - Adsorção de ZnCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	ϕ	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,10575	0,26	0,13	0,18	0,24
0,10660	0,52	0,18	0,25	0,66
0,10778	0,78	0,21	0,30	1,11
0,10813	1,04	0,23	0,32	1,57
0,10618	1,30	0,25	0,35	2,06
0,10745	1,55	0,26	0,37	2,55
0,10512	1,81	0,27	0,38	3,05
0,10415	2,07	0,27	0,38	3,57
0,10706	2,33	0,29	0,41	4,04
0,10729	2,59	0,28	0,39	4,58

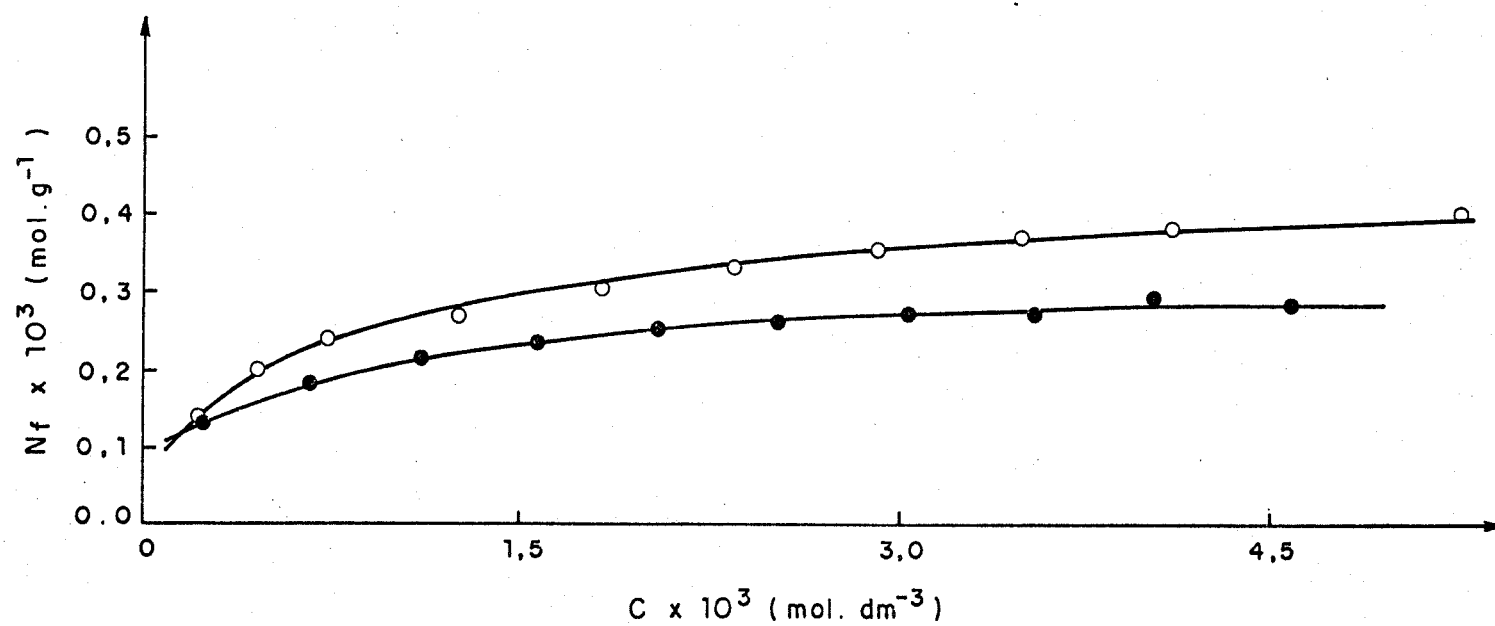


Figura 13 - Isothermas de adsorção de ZnCl_2 , em etanol anidro, a 298,0 K, pela SFPH (o) e pelo SFPH_2Cl^- (●).

Tabela 10 - Adsorção de CdCl_2 , em meio etanólico, pela SFPH, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	ϕ	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,10122	0,24	0,11	0,23	0,26
0,10087	0,34	0,13	0,28	0,41
0,10086	0,48	0,16	0,34	0,65
0,10132	0,65	0,19	0,40	0,88
0,10127	0,78	0,23	0,49	1,09
0,10087	0,98	0,26	0,55	1,42
0,10141	1,22	0,30	0,64	1,84
0,10140	1,46	0,36	0,77	2,20
0,10137	1,71	0,38	0,81	2,64
0,10144	1,95	0,43	0,91	3,04
0,10139	2,20	0,44	0,94	3,50
0,10149	2,44	0,45	0,96	3,96

Tabela 11 - Adsorção de CdCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$\emptyset$	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,10788	0,25	0,17	0,24	0,15
0,10712	0,51	0,23	0,32	0,52
0,10790	0,76	0,27	0,38	0,94
0,10976	1,02	0,31	0,44	1,35
0,10837	1,27	0,34	0,48	1,80
0,10890	1,52	0,38	0,54	2,23
0,10862	1,78	0,42	0,59	2,65
0,10870	2,03	0,45	0,63	3,09
0,10823	2,29	0,46	0,65	3,57
0,10876	2,54	0,47	0,66	4,02

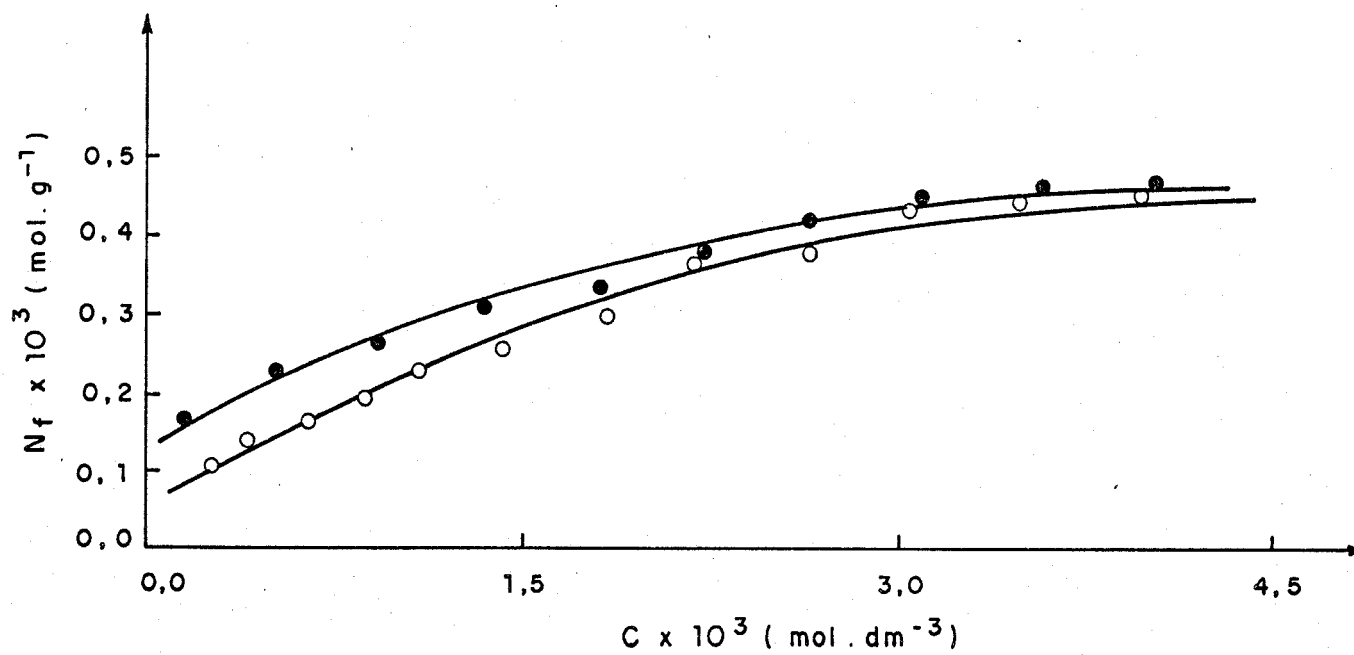


Figura 14 - Isotermas de adsorção de CdCl_2 , em etanol anidro, a 298,0 K, pela SFPH (o) e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (●).

Tabela 12 - Adsorção de HgCl_2 , em meio etanólico, pela SFPH, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$\emptyset$	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,10114	0,32	0,15	0,32	0,32
0,10138	0,50	0,29	0,62	0,42
0,10174	0,76	0,38	0,81	0,73
0,10140	0,94	0,42	0,89	1,04
0,10174	1,13	0,45	0,96	1,35
0,10139	1,32	0,44	0,94	1,75
0,10138	1,57	0,49	1,04	2,15
0,10171	1,89	0,52	1,11	2,72
0,10100	2,20	0,54	1,15	3,31
0,10120	2,52	0,48	1,02	4,06
0,10152	2,83	0,50	1,06	4,65
0,10126	3,15	0,54	1,15	5,21

Tabela 13 - Adsorção de HgCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	ϕ	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,10220	0,25	0,18	0,25	0,12
0,10180	0,49	0,24	0,34	0,51
0,10396	0,74	0,28	0,39	0,90
0,10464	0,99	0,31	0,44	1,32
0,10320	1,24	0,36	0,51	1,74
0,10393	1,49	0,37	0,52	2,20
0,10372	1,73	0,37	0,52	2,71
0,10284	1,98	0,40	0,56	3,13
0,10297	2,23	0,40	0,56	3,64
0,10351	2,48	0,40	0,56	4,12

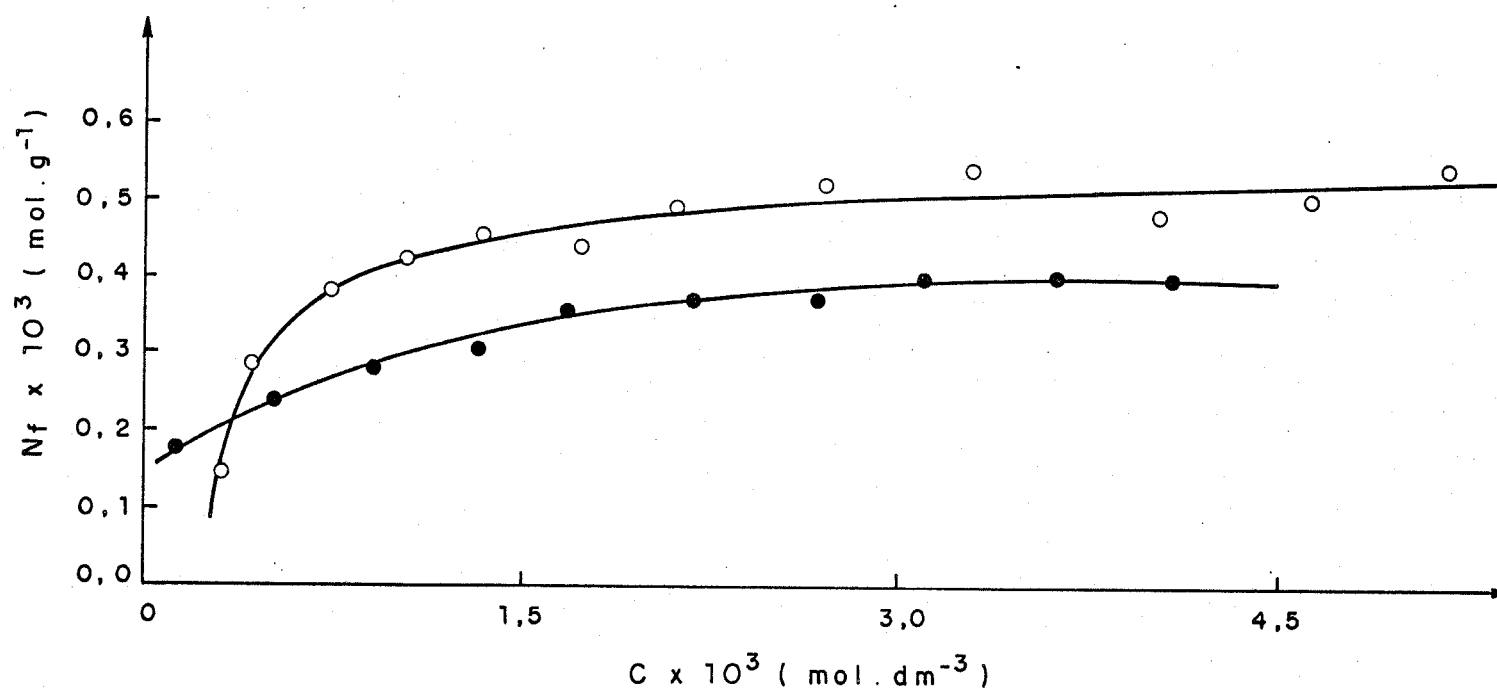


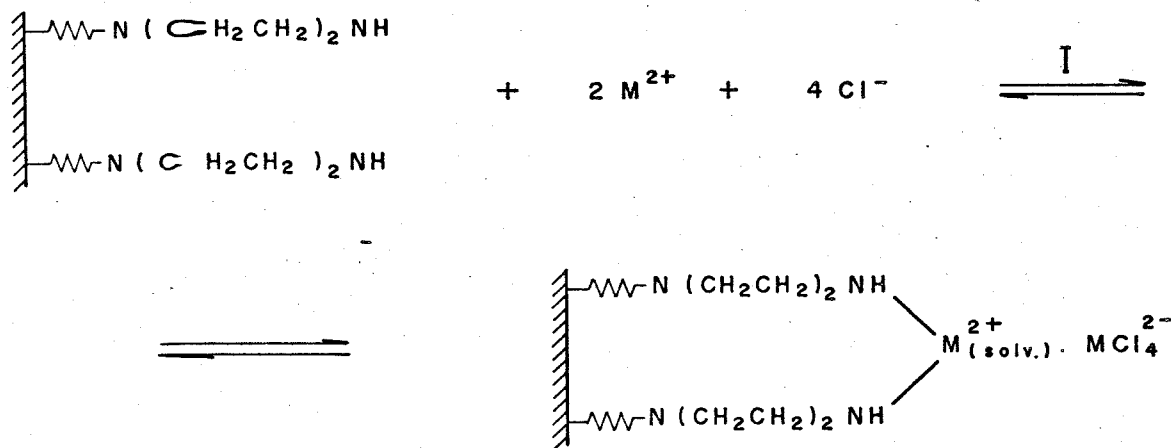
Figura 15 - Isothermas de adsorção de HgCl_2 , em etanol anidro, a 298,0 K, pela SFPH (o) e pelo SFPH_2Cl^- (●).

Comparando-se, através das isotermas obtidas, a capacidade máxima de adsorção ($N_f^{\text{máx}}$) de íons metálicos pela SFPH (com $N_0 = 0,47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de piperazina) e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (com $N_0 = 0,71 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de piperazina) e suas respectivas frações ($\emptyset$), verifica-se que a quantidade de íons metálicos adsorvidos pela SFPH é maior do que a quantidade adsorvida pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ (Tabela 14).

Tabela 14 - Capacidade máxima de adsorção ($N_f^{\text{máx}}$) e Fração ($\emptyset$) da superfície ocupada pelo metal para a SFPH e $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$

Íon Metálico	$N_f^{\text{máx}}$			
	SFPH	$\emptyset$	$\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	$\emptyset$
Cu (II)	0,74	1,5	0,52	0,7
Co (II)	0,44	0,9	0,24	0,3
Ni (II)	0,38	0,8	0,05	0,1
Zn (II)	0,39	0,8	0,28	0,4
Cd (II)	0,45	0,9	0,45	0,6
Hg (II)	0,52	1,1	0,40	0,5

Para a SFPH o mecanismo de adsorção pode ser representado pelo seguinte equilíbrio:

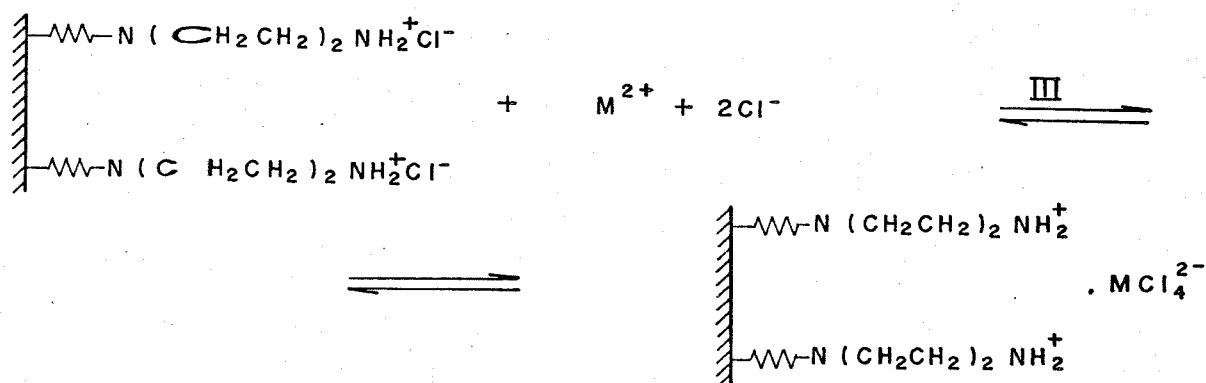
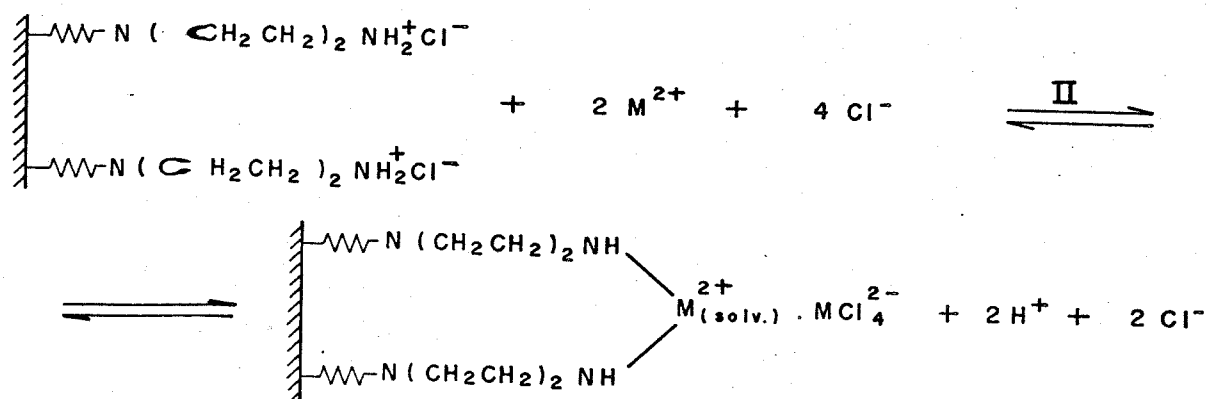


onde , representa a superfície com o grupo propil

Desta forma, admite-se que apenas um átomo de nitrogênio de cada molécula de piperazina se coordena ao metal, pois o átomo de nitrogênio ligado ao grupo propil está muito impedido estericamente. Como os valores de ϕ para todos os metais estudados é aproximadamente 1,0, presume-se que há formação, em solução, de ânions complexos MCl_4^{2-} , os quais são adsorvidos através de interações eletrostáticas. Isto nos leva a supor que a proporção metal-ligante é 1:1, ou seja, existem dois átomos de metal para duas moléculas de piperazina ancoradas, onde um dos átomos de metal está coordenado aos átomos de nitrogênio e o outro à espécie

MCl_4^{2-} ligada à matriz por interações eletrostáticas.

Para o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ supõe-se que dois equilíbrios de adsorção podem estar presentes:



No equilíbrio II há deslocamento do próton do íon piperazínio pelo metal e no equilíbrio III os ânions complexos MCl_4^{2-} são adsorvidos por interações eletrostáticas.

Assim, as diferenças na quantidade de metal adsorvido pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ podem ser atribuídas ao fato de que no $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ houve diminuição dos sítios de coordenação devido à protonação dos átomos de nitrogênio.

Outro fator que deve ser considerado no processo de adsorção é a influência do solvente através de suas interações com o adsorbato e com a superfície adsorvente, compe

tindo pelos sítios de coordenação (29, 31, 45, 66 - 68, 99).

4.6 - Estudo da Invasão de Espécies Neutras na Adsorção de CuCl_2 pela SFPH

Como pode ser verificado na Tabela 14, a quantidade de Cu(II) adsorvida pela SFPH ($N_f^{\text{máx}} = 0,74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), excede a capacidade de adsorção da superfície ($N_o = 0,47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), ou seja, a fração da superfície ocupada pelo Cu(II) , $\phi = 1,5$, portanto, maior que 1.

Com o procedimento realizado no item 3.9, foi possível verificar, após titular o Cu(II) eluído pela adição do ácido, que o valor real de $N_f^{\text{máx}}$ para o Cu(II) é igual a $0,49 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabela 15) e não $0,74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Portanto, a diferença de aproximadamente $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de Cu(II) (I_f), retirada no processo de lavagem com álcool etílico super seco da SFPH contendo Cu(II) adsorvido, refere-se à invasão de espécies não ligadas ao grupo funcional piperazina no processo de adsorção (Figura 16).

Assim, $0,74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de Cu(II) (N_f') é a soma das espécies adsorvidas ao grupo funcional mais as espécies não ligadas, ou seja,

$$N_f' = \frac{\sum \{ (\text{SFPH})_m (\text{MCl}_z) \}}{W} + I_f = N_f + I_f$$

Tabela 15 - Agitação de SFPH . CuCl_2 com HCl 0,20 M para estudo de invasão

W (g)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$N'_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$I_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$C \times 10^3$ (mol . dm ⁻³)
0,06127	0,20	0,23	0,04	0,04
0,06067	0,26	0,31	0,05	0,08
0,06105	0,35	0,41	0,06	0,19
0,06048	0,40	0,49	0,10	0,32
0,06147	0,45	0,56	0,11	0,49
0,06147	0,47	0,64	0,16	0,73
0,06146	0,49	0,68	0,19	1,16
0,06123	0,49	0,70	0,21	1,61
0,06113	0,49	0,73	0,24	2,06
0,06128	0,48	0,74	0,27	2,52
0,06141	0,48	0,73	0,26	3,56

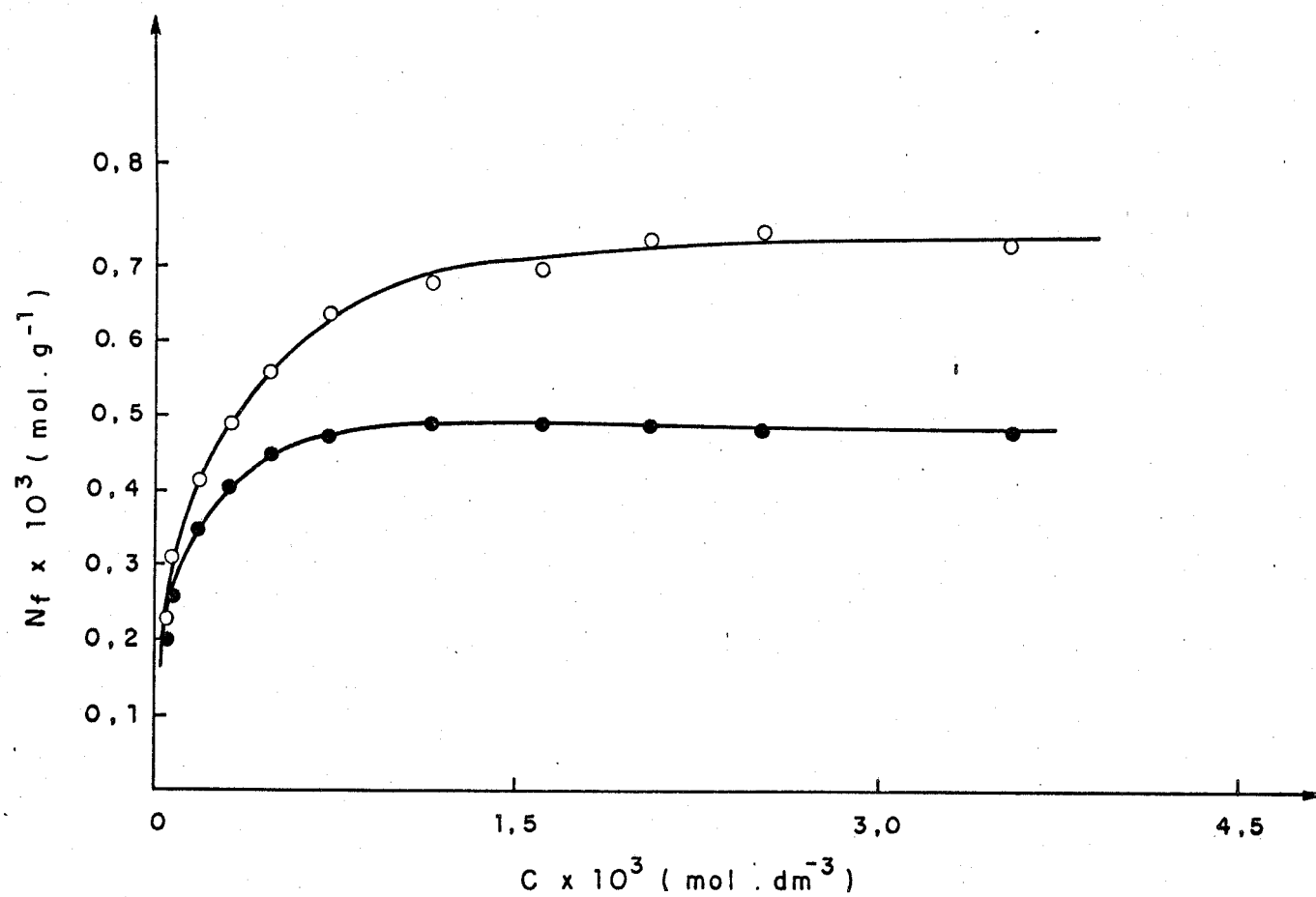


Figura 16 - Isotherma de adsorção correta de CuCl_2 em etanol (●).

A invasão é representada pela diferença entre (o) e (●).

4.7 - Adsorção de Íons Metálicos pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ na Presença de Íon Cloreto

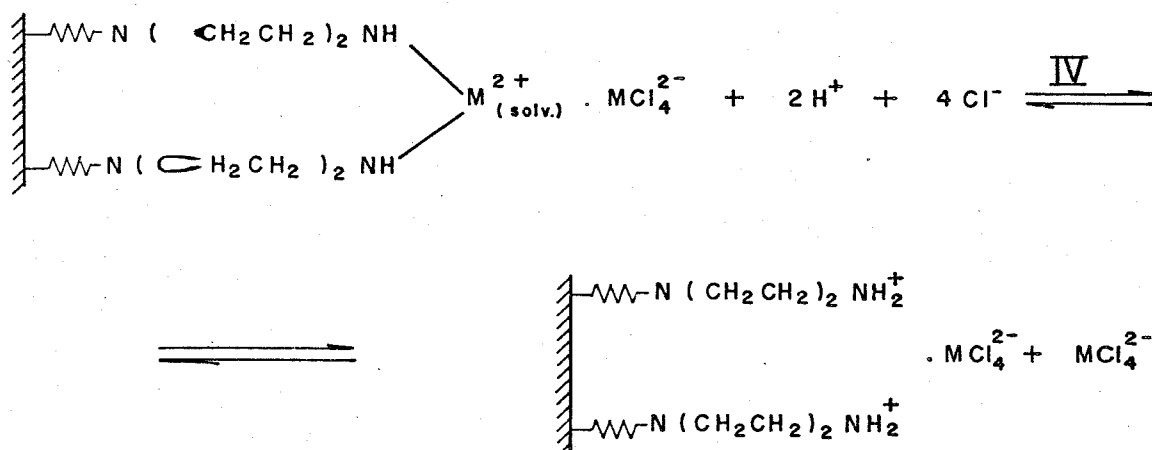
Como o objetivo deste estudo foi verificar a influência do íon cloreto na adsorção dos cloretos de Cu(II) , Co(II) , Zn(II) , Cd(II) e Hg(II) pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, a concentração destes íons metálicos foi mantida constante em aproximadamente 1×10^{-2} M em meio etanólico e a concentração do íon cloreto foi variada de 0 a 0,12 M. Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 16 - 20.

Na Figura 17 são graficados, para cada íon metálico, os valores de N_f versus a concentração de íons cloreto, provenientes do LiCl .

Através desses gráficos verifica-se que a capacidade de adsorção de Co(II) , Zn(II) , Cd(II) e Hg(II) pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ diminui à medida que se aumenta a concentração de íon cloreto, enquanto que a capacidade de adsorção de Cu(II) permanece inalterada.

Isto pode ser melhor entendido levando em consideração que a adsorção de íons metálicos pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ ocorre conforme o equilíbrio (II) (item 4.5).

Neste equilíbrio os valores de ϕ para Co(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II), nas condições de $N_f^{\text{máx}}$ (Tabelas 17 - 20), são 0,46; 0,52; 0,75 e 0,56, respectivamente. Com a adição de íons cloreto em excesso, estes valores caem, respectivamente para 0,39; 0,36, 0,34 e 0,31. Esta diminuição é atribuída à formação de espécies MCl_4^{2-} (29, 104 - 107) com maior estabilidade em solução, conforme equilíbrio (IV):



Este equilíbrio não ocorre para o Cu(II), pois os valores de ϕ deste íon, nas condições de $N_f^{\text{máx}}$, permaneceram em 0,73, mesmo com a adição de excesso de íons cloreto (Tabela 16).

Tabela 16 - Adsorção de CuCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, na presença de LiCl , a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$\emptyset$	$C(\text{LiCl}) \times 10^2$ (mol . dm ⁻³)
0,10642	1,99	0,52	0,73	0
0,11072	1,99	0,52	0,73	1,2
0,10788	1,99	0,52	0,73	3,6
0,10658	1,99	0,52	0,73	6,0
0,10966	1,99	0,52	0,73	8,4
0,10736	1,99	0,51	0,73	12,0

Tabela 17 - Adsorção de CoCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, na presença de LiCl , a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$\emptyset$	$C(\text{LiCl}) \times 10^2$ (mol . dm ⁻³)
0,10431	2,08	0,33	0,46	0
0,10645	2,08	0,33	0,46	2,0
0,10731	2,08	0,31	0,44	4,0
0,10493	2,08	0,28	0,39	6,0
0,10583	2,08	0,28	0,39	8,0
0,10665	2,08	0,28	0,39	12,0

Tabela 18 - Adsorção de ZnCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, na presença de LiCl , a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	$\emptyset$	$C(\text{LiCl}) \times 10^2$ (mol . dm ⁻³)
0,10287	2,28	0,37	0,52	0
0,10599	2,28	0,31	0,44	2,0
0,10373	2,28	0,28	0,39	4,0
0,10627	2,28	0,25	0,35	6,0
0,10553	2,28	0,26	0,37	8,0
0,10501	2,28	0,25	0,35	12,0

Tabela 19 - Adsorção de CdCl_2 , em meio etanólico, pelo $\text{SPPH}_2^+\text{Cl}^-$,
na presença de LiCl , a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	ϕ	$C(\text{LiCl}) \times 10^2$ (mol . dm ⁻³)
0,10740	2,42	0,53	0,75	0
0,10781	2,42	0,31	0,44	2,0
0,10630	2,42	0,26	0,37	4,0
0,10697	2,42	0,24	0,34	6,0
0,10502	2,42	0,24	0,34	8,0
0,10745	2,42	0,24	0,34	12,0

Tabela 20 - Adsorção de HgCl_2 , em meio etanólico, pela SFPH_2Cl^+ , na presença de LiCl , a 298,0 K

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$N_f \times 10^3$ (mol . g ⁻¹)	ϕ	$C(\text{LiCl}) \times 10^2$ (mol . dm ⁻³)
0,10368	2,06	0,40	0,56	0
0,10444	2,06	0,29	0,41	2,0
0,10288	2,06	0,24	0,34	4,0
0,10554	2,06	0,22	0,31	6,0
0,10438	2,06	0,22	0,31	8,0
0,10528	2,06	0,22	0,31	12,0

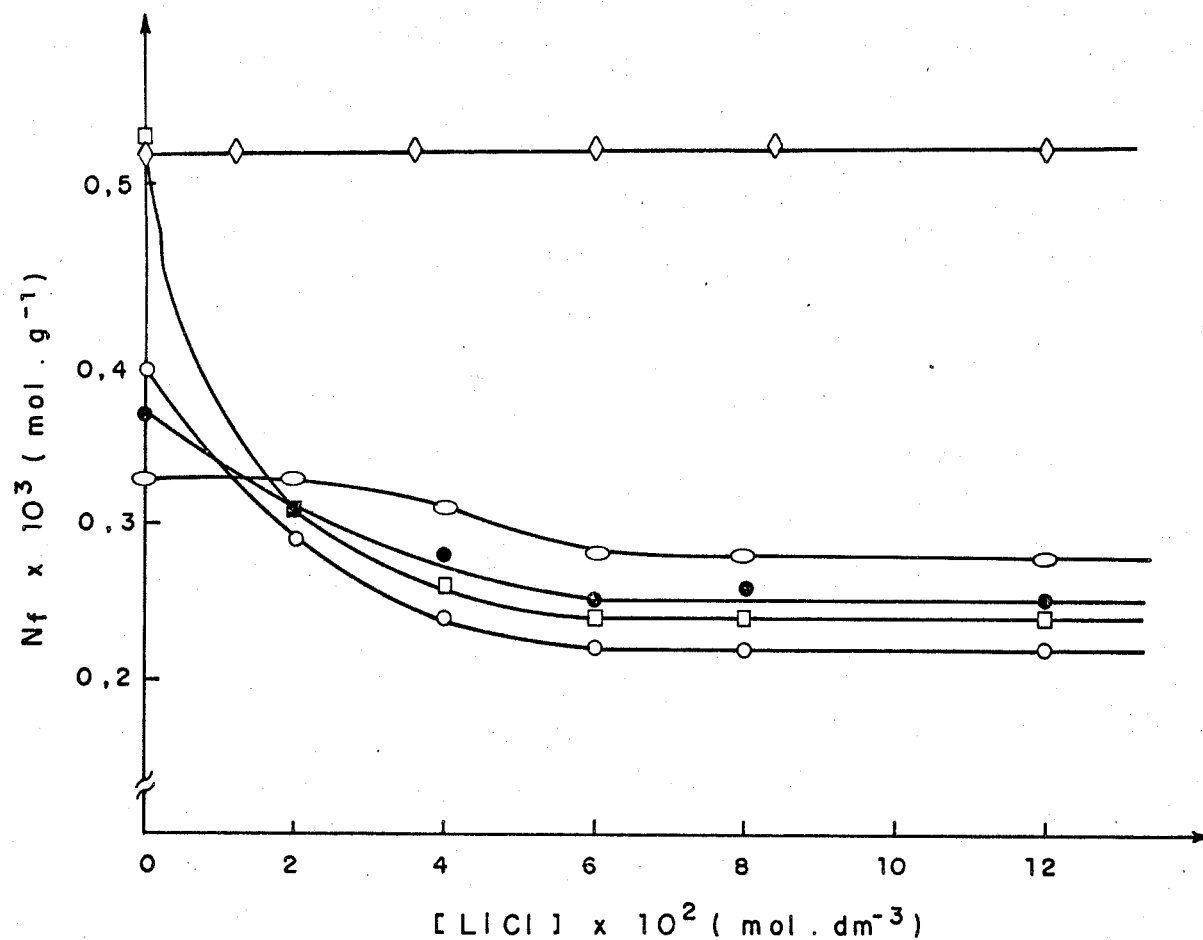


Figura 17 - Adsorção de CuCl_2 ($\diamond$), CoCl_2 ($\circ$), ZnCl_2 ($\bullet$), CdCl_2 ($\square$) e HgCl_2 ($\circ$) versus concentração de solução etanólica de LiCl. Concentração de MCl_2 fixada em to dos os pontos experimentais em $\sim 0,010 \text{ M}$.

4.8 - Espectros Eletrônicos

Com a finalidade de se obter informações sobre a forma de coordenação dos cloretos de cobre e cobalto com a SFPH e com o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, foram registrados espectros de absorção eletrônica, na região de 400 - 1500 nm, usando-se tetracloreto de carbono como meio em cela de quartzo com 5 mm de caminho óptico. Utilizou-se tetracloreto de carbono porque este tem índice de refração (CCl_4 , $n_D^{20} = 1,4595$) próximo ao índice de refração da sílica (SiO_2 , $n_D^{20} = 1,45845$), minimizando desta forma, o efeito do espalhamento da luz (101).

Para registrar o espectro eletrônico da SFPH e do $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ contendo Co(II) adsorvido, com coloração azul intensa, foram preparadas amostras da SFPH e do $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ com diferentes frações ($\emptyset$) de metal ocupando a superfície, isto é, para a SFPH as frações foram 0,38 e 0,85 e para o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ foram 0,14 e 0,44. Os espectros registrados para estas amostras foram semelhantes, indicando que os tipos de complexos formados na superfície são os mesmos para qualquer quantidade de metal adsorvido.

O espectro de absorção eletrônica do Co(II) adsorvido apresentou uma banda larga na região de 560 - 750 nm (Figura 18) atribuída à transição do estado fundamental $^4\text{A}_2$ para o estado $^4\text{T}_1(\text{P})$, típica do íon $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ num ambiente tetraédrico. Esta banda larga é resultante da sobreposição de bandas não permitidas que ganham intensidade devido ao acoplamento spin-órbita que permite transições de estados $^4\text{T}_1(\text{P})$ para estados dubletes excitados (75, 97, 102, 108, 109, 111).

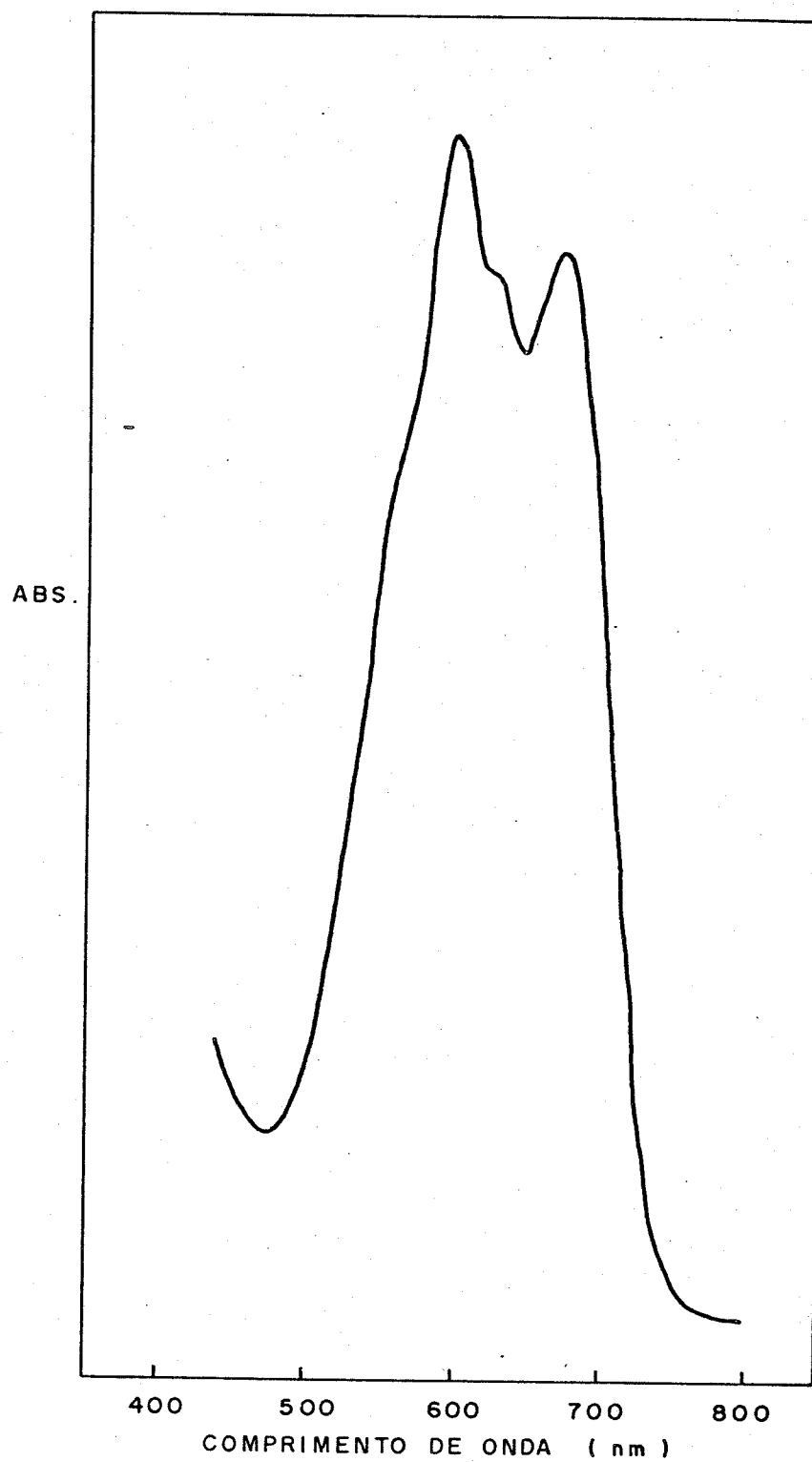


Figura 18 - Espectro de absorção eletrônica de Co(II) adsorvido.

Para registrar o espectro eletrônico de Cu(II) adsorvido pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, em meio etanólico, foram preparadas amostras com diferentes frações ($\emptyset$) da superfície ocupada pelo metal.

Para a SFPH, as frações ($\emptyset$) foram 0,3; 0,55 e 1,0. A coloração apresentada pela superfície contendo Cu(II) adsorvido nestas frações foi verde azulado, verde e amarelo, respectivamente.

Da mesma forma que o Co(II), a adsorção de Cu(II) pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ ocorreu com a formação da espécie $(\text{SFPH})_2\text{M}^{2+}(\text{solv.})\text{MCl}_4^{2-}$.

Os espectros de absorção eletrônica do Cu(II) adsorvido (Figura 19) apresentaram bandas largas. Para cada banda foi feita a deconvolução pela aplicação do método Gaussiano. Com isso foi possível verificar que cada uma dessas bandas é a soma de duas sub-bandas (A e B).

Comparando-se as bandas dos espectros 1, 2 e 3 verifica-se que com o aumento de $\emptyset$ o máximo dessas bandas encontra-se ligeiramente deslocado para comprimento de onda maior. Isto acontece porque a medida que a fração ($\emptyset$) da superfície ocupada pelo metal é maior (de 0,3 para 1,0) há um aumento na concentração de espécies CuCl_4^{2-} sobre a superfície, o que pode ser verificado pelo aumento na intensidade das sub-bandas B e, simultaneamente um decréscimo na intensidade das sub-bandas A. Estas sub-bandas são atribuídas às espécies $(\text{SFPH})_2\text{Cu}^{2+}(\text{solv.})\text{CuCl}_4^{2-}$, onde um íon Cu(II) se encontra ligado à piperazina através do átomo de nitrogênio e o outro à espécie CuCl_4^{2-} ligada à matriz por interações ele

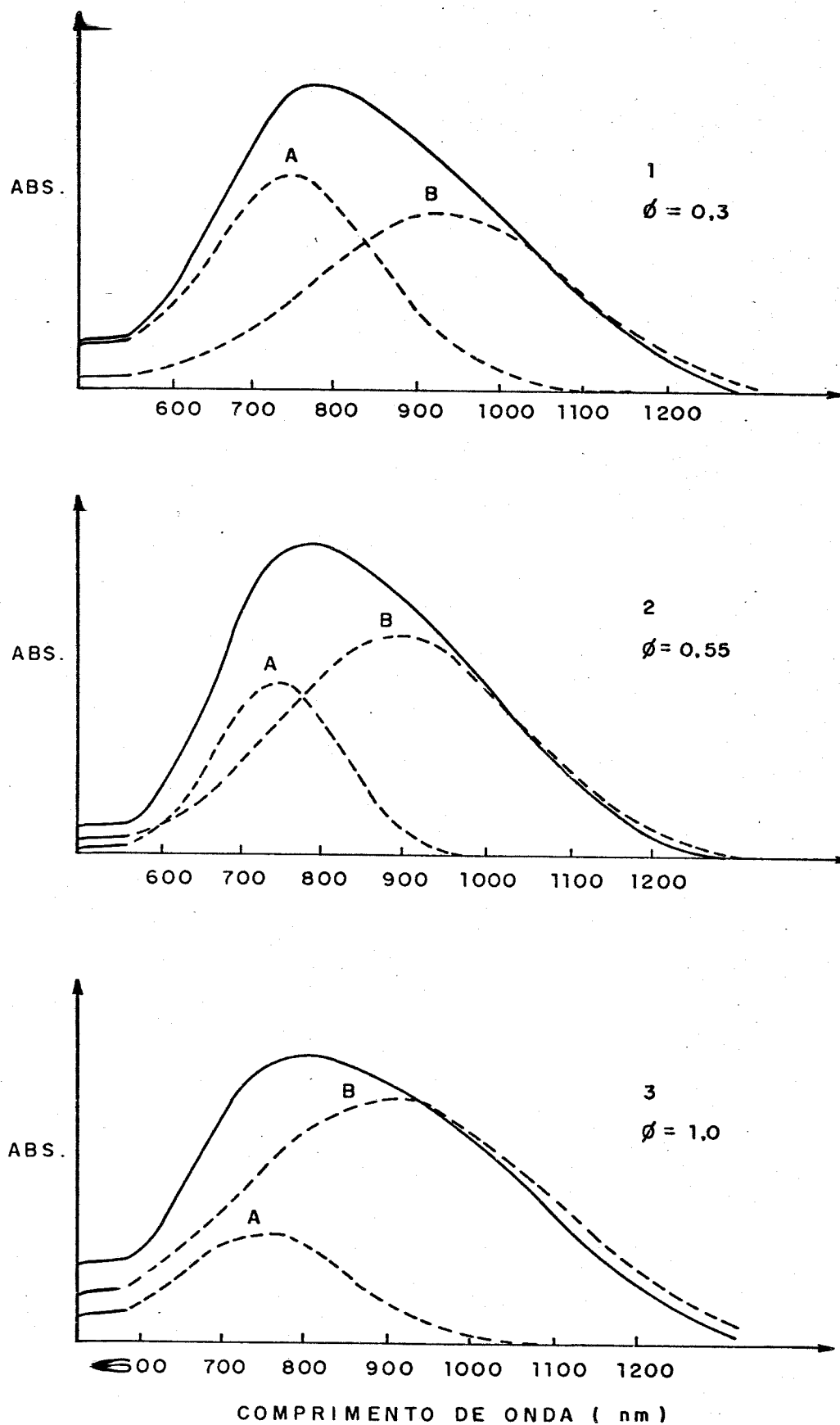


Figura 19 - Espectro de absorção eletrônica de Cu(II) adsorvido. Bandas pontilhadas referem-se à deconvolução da curva pelo método Gaussiano.

trostático as (20, 27, 90, 98, 102, 109, 110, 111).

4.9 - Pré-Concentração Individual de Íons Metálicos pela SFPH e pelo SFPH_2Cl^-

A determinação a nível de traços de íons metálicos em águas naturais, por exemplo é, muitas vezes, precedida por uma etapa de pré-concentração que é utilizada para aumentar a concentração dos metais a serem analisados a níveis que sejam facilmente e seguramente medidos (39, 69, 103, 104).

Para a eluição dos íons metálicos foram feitos testes preliminares, através da percolação pela coluna recheada com SFPH, com solução etanólica de ácido cítrico (99), água bidestilada, etanol super seco, mistura de água com etanol e ácidos clorídrico e nítrico em várias concentrações, pois o objetivo era eluir a maior quantidade possível de cada metal com o menor volume possível de eluente. O ácido cítrico foi testado para eluir Co(II) da SFPH, mas não houve eluição. Com água bidestilada foram necessários aproximadamente 200 ml para conseguir 80% de eluição de Co(II) e 30% de eluição de Cu(II) da SFPH.

Na Tabela 21 são mostrados os resultados obtidos, neste trabalho, para a eluição dos cloretos de Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II), os quais foram percolados em coluna tendo sílica funcionalizada como fase estacionária. A quantidade de íons percolados não ultrapassou

3% da capacidade máxima de adsorção da fase estacionária utilizada.

Os resultados indicaram que a SFPH retém os íons metálicos mais fortemente do que o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, pois para se conseguir eluir os íons metálicos que foram percolados através da coluna recheada com SFPH foi necessário utilizar solução diluída de ácido clorídrico ou nítrico, enquanto que os íons percolados através da coluna recheada com $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, foram totalmente eluídos, exceto Hg(II) , com água bidestilada e, até mesmo com etanol, como no caso da eluição do Ni(II) .

Embora a SFPH e o $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ não sejam bons para separação seletiva de metais, visto que estas superfícies retém os diversos tipos de íons metálicos com a mesma intensidade, eles são bons adsorvedores, podendo ser melhor empregados na pré-concentração.

Tabela 21 - Eluição de Íons Metálicos retidos em colunas recheadas com SFPH e $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$

Quantidade (μmol) de Íons Metálicos	Cu(II)				Co(II)				Ni(II)			
	SFPH	% eluição	$\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	% eluição	SFPH	% eluição	$\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	% eluição	SFPH	% eluição	$\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	% eluição
Adicionados	10,68	-	9,95	-	10,00	-	9,99	-	9,44	-	10,10	-
Eluídos com 25,0 ml de álcool etílico super seco	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,09	90
Eluídos com 25,0 ml de água bidestilada	0	0	9,34	94	0	0	9,67	97	0	0	10,10	100
Eluídos com 25,0 ml de HCl 0,10 M	10,68	100	9,95	100	10,0	100	9,99	100	9,44	100	10,10	100

Tabela 21 - Eluição de Íons Metálicos retidos em colunas recheadas com SFPH e $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$
(continuação)

Quantidade (μmol) de Íons Metálicos	Zn(II)				Cd(II)				Hg(II)			
	SFPH	% eluição	$\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	% eluição	SFPH	% eluição	$\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	% eluição	SFPH	% eluição	$\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$	% eluição
Adicionados	10,32	-	10,0	-	10,12	-	10,06	-	9,92	-	9,99	-
Eluídos com 25,0 ml de álcool etílico super seco	0	0	0	0	0	0	0,30	3	0	0	0	0
Eluídos com 25,0 ml de água bidestilada	0	0	9,94	99	0	0	10,06	100	0	0	7,27	73
Eluídos com 25,0 ml de HCl 0,10 M	10,32	100	10,00	100	9,90	98	10,06	100	3,50	35	7,50	75*

* Eluído com HNO_3 0,10 M

V - CONCLUSÕES

1 - A modificação das superfícies da sílica gel 60 (com área superficial específica de $337 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e da sílica gel 100 (com área superficial específica de $242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) com o agente modificador 3-piperazinopropiltrimetoxisilano foi evidenciada pelo decréscimo nas medidas de área superficial específica das superfícies modificadas (SFPH) que passaram a ser 305 e $206 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

2 - Outra evidência da modificação da superfície foi obtida através da análise elementar de nitrogênio das SFPH-60 e SFPH-100, encontrando-se, respectivamente $0,71$ e $0,47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de moléculas de piperazina ancoradas.

3 - Os dados de área superficial e de teores de nitrogênio permitiram estimar que a densidade superficial é de $1,4$ molécula de piperazina por nm^2 , o que equivale a uma distância intermolecular média de $0,85 \text{ nm}$.

4 - Os experimentos de adsorção dos cloretos de Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, em meio etanólico, mostraram que a capacidade de retenção destes íons pela SFPH segue a ordem $\text{Cu(II)} > \text{Hg(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$ e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ segue a ordem $\text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Hg(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$. Verificou-se que a adsorção destes íons pela SFPH é maior do que pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ e estas superfícies apresentam maior seletividade pelo íon Cu(II).

5 - A capacidade de adsorção dos cloretos de Co(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ diminuiu com a adição de excesso de íons cloreto. Os valores de ϕ para estes íons metálicos, nas condições de $N_f^{\text{máx}}$, caíram de 0,46; 0,52; 0,75 e 0,56 para 0,39; 0,36; 0,34 e 0,31, respectivamente. Esta diminuição foi atribuída à formação de ânions complexos, MCl_4^{2-} , com maior estabilidade em solução. Para o Cu(II) os valores de ϕ , nas condições de $N_f^{\text{máx}}$, foram constantes em 0,73, mesmo com excesso de íons cloreto. Isto foi atribuído à menor estabilidade dos ânions complexos CuCl_4^{2-} .

6 - Os espectros de absorção eletrônica registrados para o Co(II) e Cu(II) adsorvidos pela SFPH e pelo $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$ apresentaram bandas largas. Para o Co(II) a banda aparece na região de 500 - 750 nm, atribuída à transição do estado fundamental $^4\text{A}_2$ para o estado $^4\text{T}_1(\text{P})$, típica do íon CoCl_4^{2-} num ambiente tetraédrico.

Para o Cu(II) a banda aparece na região de 500 - 1300 nm, com o máximo em torno de 800 nm. A deconvolução desta banda pelo método Gaussiano apresentou duas sub-bandas, as quais foram atribuídas às espécies $(\text{SFPH})_2\text{Cu}^{2+}_{(\text{solv.})}$ e CuCl_4^{2-} , onde um íon cobre (II) se encontra ligado à piperazina através do átomo de nitrogênio e o outro à espécie CuCl_4^{2-} ligada à matriz por interações eletrostáticas.

7 - Na pré-concentração individual de íons metálicos, a quantidade de cloretos de Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) percolada, não ultrapassou 3% da capacidade máxima de adsorção das colunas empacotadas com SFPH e $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$. Verificou-se que é possível 100% de recuperação individual dos íons Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) e Cd(II) retidos na coluna empacotada com SFPH, empregando-se 25,0 ml de HCl 0,10 M como eluente. Para o Hg(II) conseguiu-se apenas 35% de recuperação empregando-se 25,0 ml de HNO_3 0,10 M. Quando estes mesmos íons foram retidos na coluna de vidro empacotada com $\text{SFPH}_2^+\text{Cl}^-$, obteve-se aproximadamente 100% de recuperação individual dos íons, empregando-se 25,0 ml de água bidestilada como eluente. Exceto o Hg(II) que tanto com água bidestilada quanto com ácido nítrico, obteve-se apenas 75% de eluição. Verificou-se assim, que os íons metálicos foram mais fortemente retidos pela SFPH.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces". 3^a Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.
- 2 - Iler, R.K., "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 3 - Lisichkin, G.V.; Kudryavtsev, G.V.; Nesterenko, P.N., J. Anal. Chem. USSR., 38(9)(1983), 1288.
- 4 - Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P., Angew. Chem. Int. Ed., 25(1986) 236.
- 5 - Unger, K., Angew. Chem. Int. Ed., 11(4)(1972) 267.
- 6 - Boudart, M., Chemtech., (1974) 370.
- 7 - Kudryavtsev, G.V.; Lisichkin, G.V.; Ivanov, V.M., J. Anal. Chem. USSR., 38(1983) 16.

- 8 - Neimark, I.E., Theoret. and Exp. Chem., 23(5) (1987) 539.
- 9 - Allum, K.G.; Hancock, R.D.; McKenzie, S.; Pitkethly, R.C.; Robinson, P.J., J. Organomet. Chem., 87 (1975) 203.
- 10 - Mizhinitiskii, M.D.; Yuzhelevskii, Yu. A., Russian Chem. Rev., 56(4) (1987) 355.
- 11 - Marshall, M.A.; Mottola, H.A., Anal. Chem., 57(1985) 729.
- 12 - Sokozhenkin, P.M.; Semikopnyi, A.I.; Sharf, V.Z.; Lisichkin, G.V., Russian J. Phys. Chem., 62(2) (1988) 218.
- 13 - Capka, M.; Hetflejš, J., Coll. Czech. Chem. Commun., 39(1974) 154.
- 14 - Michalska, Z.M.; Webster, D.E., Chemtech, (1975) 118.
- 15 - Boumabraz, M.; Davydov, V.Ya.; Kiselev, A.V., Chromatographia, 15(12) (1982) 751.
- 16 - Gimpel, M.; Unger, K., Chromatographia, 16(1982) 117.

- 17 - Grushka, E.; Kikta Jr., E.J., Anal. Chem., 49(12)
(1977) 1004 A.
- 18 - Sander, L.C.; Wise, S.A., Crit. Rev. Anal. Chem., 18
(4) (1987) 299.
- 19 - Suckling, C.J., Chem. Soc. Rev., 6(1977) 215.
- 20 - Filipov, A.P.; Zyatkovskii, V.M.; Karpenko, I.A.,
Theoret. and Exp. Chem., 17(3) (1981) 278.
- 21 - Belyakova, L.A.; Polonskaya, I.N.; Pestunovich, A.E.;
Vlasova, N.N.; Voronkov, M.G., Dokl. Phys. Chem.,
299(3) (1988) 264.
- 22 - Vertinskaya, T.E.; Kudryavtsev, G.V.; Tikhomirova, T.
I.; Fadeeva, V.I., J. Anal. Chem. USSR., 40(8)
(1985) 1090.
- 23 - Golubev, V.B.; Kudryavtsev, G.V.; Lisichkin, G.V.;
Mil'chenko, D.V., Russian J. Phys. Chem., 59(11)
(1985) 1674.
- 24 - Dudley, V.; Lindoy, L.F.; Sallin, D.; Schlaepfer, C.
W., Aust. J. Chem., 40(1987) 1557.

- 25 - Alimarin, I.P.; Fadeeva, V.I.; Kudryavtsev, G.V.; Loskutova, I.M.; Tikhomirova, T.I., Talanta, 34(1) (1987) 103.
- 26 - Mil'chenko, D.V.; Kudryavtsev, G.V.; Lisichkin, G.V., Russian J. Phys. Chem., 60(9) (1986) 1425.
- 27 - Burggraf, L.W.; Kendall, D.S.; Leyden, D.E.; Pern, F. J., Anal. Chim. Acta, 129(1981) 19.
- 28 - Mil'chenko, D.V.; Kudryavtsev, G.V.; Ponomarev, D.V.; Lisichkin, G.V., Russian J. Phys. Chem., 61(10) (1987) 1485.
- 29 - Iamamoto, M.S.; Gushikem, Y., J. Colloid Interface Sci., 129(1989) 162.
- 30 - Tancredo, A.; Moreira, J.C.; Gushikem, Y.; Nascimento, O.R., Colloids and Surfaces, 19(1986) 41.
- 31 - Airolidi, C.; Gonçalves, A.S., Colloids and Surfaces, 28 (1987) 199.
- 32 - Shinoda, S.; Saito, Y., Inorg. Chim. Acta, 63(1982) 23.
- 33 - Skopenko, V.V.; Lishko, T.P.; Trofimchuk, A.K.; Sukhan, T.A., Soviet. Prog. Chem., 52(8) (1986) 31.

- 34 - Watanesk, S.; Schilt, A.A., Talanta, 33(11)(1986)
895.
- 35 - Leyden, D.E.; Luttrell, G.H., Anal. Chem., 47(9)
(1975) 1612.
- 36 - Leyden, D.E.; Luttrell, G.H.; Nonidez, W.K.; Werho,
D.B., Anal. Chem., 48(1)(1976) 67.
- 37 - Leyden, D.E.; Luttrell, G.H., Anal. Chim. Acta, 84
(1976) 97.
- 38 - Leyden, D.E.; Steele, M.L.; Jablonski, B.B., Anal.
Chim. Acta, 100(1978) 545.
- 39 - Volkan, M.; Ataman, O.Y.; Howard, A.G., Analyst, 112
(1987) 1409.
- 40 - Sutthivaiyakit, P.; Kettrup, A., Anal. Chim. Acta,
169(1985) 331.
- 41 - Terada, K.; Inoue, A.; Inamura, J.; Kiba, T., Bull.
Chem. Soc. Jpn., 50(5)(1977) 1060.
- 42 - Howard, A.G.; Volkan, M.; Ataman, D.Y., Analyst, 112
(1987) 159.

- 43 - Samara, C.; Kouimtzis, Th.A., Anal. Chim. Acta, 174
(1985) 305.
- 44 - Simonova, L.N.; Kudryavtsev, G.V.; Bruskina, I.M.; Is
pravnikova, V.V., J. Anal. Chem. USSR., 42(6)
(1987) 827.
- 45 - OsCik, J., "Adsorption", John Wiley & Sons, New York,
1982.
- 46 - Boehm, H.P., Angew. Chem. Int. Ed., 5(6) (1966) 533.
- 47 - Cadogan, D.F.; Sawyer, D.T., Anal. Chem., 42 (1970)
190.
- 48 - Unger, K.K.; Becker, N.; Roumeliotis, P., J. Chromat.,
125 (1976) 115.
- 49 - Peri, J.B.; Hensley Jr., A.L., J. Phys. Chem., 72
(1968) 2926.
- 50 - Armistead, C.G.; Hockey, J.A., Trans. Faraday Soc.,
63 (1967) 2549.
- 51 - Thorp, J.M., J. Phys. Chem., 66 (1962) 1086.
- 52 - Locke, D.C.; Schmermund, J.T.; Banner, B., Anal. Chem.,
44 (1972) 90.

- 53 - Deuel, H.; Wartman, J., Helv. Chim. Acta, 42(1959) 1160.
- 54 - Strauss, V.P.; Leung, Y.P., J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 1476.
- 55 - Brust, O.E.; Sebéstian, I.; Haláz, I., J. Chromatog., 83(1973) 15.
- 56 - Bailey, D.C.; Langer, S.H., Chem. Rev., 81(2) (1981) 109.
- 57 - Rastogi, A.K., Chemtech, (1975) 353.
- 58 - Waddell, T.G.; Leyden, D.E.; De Bello, M.T., J. Am. Chem. Soc., 103(1981) 5303.
- 59 - Ciola, R., "Fundamentos de Catálise", 1ª Ed., EDUSP, São Paulo, 1981.
- 60 - Clark, A., "The Chemisorptive Bond-Basic Concepts". Academic Press, New York, 1974.
- 61 - Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60(1938) 309.
- 62 - Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 40(1918) 1361.

- 63 - Everett, D.H.; Podoll, R.T., J. Colloid Interface Sci., 82(1981) 14.
- 64 - Griffiths, D.M.; Marshall, K.; Rochester, C.H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70(1974) 400.
- 65 - Airoldi, C.; Santos Jr., L.S., Thermochim. Acta, 104 (1986) 111.
- 66 - Partiff, G.D.; Rochester, C.H., "Adsorption from solution at the solid/liquid interface". Academic Press, London, 1983.
- 67 - Airoldi, C.; Gushikem, Y.; Espínola, J.G.P., Colloids and Surfaces, 17(1986) 317.
- 68 - Alcântara, E.F.C., "Superfície de Sílica Gel Suportada com Acetilhidrazina - Propriedades, Caracterização e Quimissorção dos Ions Metálicos Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em Etanol e Acetona". Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP, 1987.
- 69 - Moreira, J.C.; Gushikem, Y., Anal. Chim. Acta, 176 (1985) 263.
- 70 - Gushikem, Y.; Moreira, W.C., Colloids and Surfaces, 25(1987) 155.

- 71 - Singh, L.K.; Mitra, S., J. Chem. Soc. Dalton Trans.,
9(1987) 2089.
- 72 - Kukushkin, Yu.N.; Yurinov, V.A., Russian J. Inorg. Chem.,
16(4) (1971) 601.
- 73 - Okishi, Y.; Imai, Y.; Aida, K., J. Inorg. Nucl. Chem.,
35(1973) 101.
- 74 - Murthy, A.S.N.; Quagliano, J.V.; Vallarino, L.M.,
Inorg. Chim. Acta, 6(1) (1972) 49.
- 75 - Marcotrigiano, G.; Menabue, L.; Pellacani, G.C., J.
Coord. Chem., 7(1977) 1.
- 76 - Mel'nik, G.S.; Artemenko, M.V.; Pokhodnya, G.A.; Shey
chenko, L.I.; Tesvetkova, T.M., Soviet. Prog. Chem.,
47(10) (1981) 18.
- 77 - Mel'nik, G.S.; Artemenko, M.V.; Pokhodnya, G.A.; Shey
chenko, L.I.; Suprunenko, P.A., Soviet. Prog. Chem.,
48(1) (1982) 1.
- 78 - Mel'nik, G.S.; Artemenko, M.V.; Sereda, E.S.; Supru-
nenko, P.A., Soviet. Prog. Chem., 47(6) (1981) 28.
- 79 - Mel'nik, G.S.; Artemenko, M.V.; Sereda, E.S.; Supru-
nenko, P.A., Soviet. Prog. Chem., 46(2) (1980) 26.

- 80 - Mel'nik, G.S.; Artemenko, M.V.; Sereda, E.S., Soviet. Prog. Chem., 45(9)(1979) 17.
- 81 - Martin, F.G.; Watson, H.R., J. Chem. Soc., (1958) 2772.
- 82 - Aroney, M.; Le Févre, R.J.W., J. Chem. Soc., (1960) 2161.
- 83 - Carpino, A.L.; Mansour, E.M.E.; Knapczyk, J., J. Org. Chem., 48(1983) 666.
- 84 - Casagrande Jr., O.L.; Mauro, A.E.; Kubota, L.T.; Moreira, J.C., "IV Simpósio Nacional de Química Inorgânica", Rio de Janeiro, RJ, 1988.
- 85 - Vogel, A.I., "Química Orgânica", Vol. 1, 3ª Ed., Ao Livro Técnico S.A. e EDUSP, Rio de Janeiro, 1971.
- 86 - Vogel, A.I., "Análise Inorgânica Quantitativa", 4ª Ed., Guanabara, Rio de Janeiro, RJ, 1981.
- 87 - Flaschka, H.A., EDTA Titrations - An Introduction to Theory and Practice, 2ª Ed., Pergamon Press, Oxford, 1967.
- 88 - Schwarzenbach, G., "Complexometric Titrations". Interscience Publishers Inc., New York, 1960.

- 89 - Frye, J.S.; Hawkins, B.L.; Maciel, G.E., J. Catal., 98(2) (1986) 444.
- 90 - Marcotrigiano, G.; Menabue, L.; Pellacani, G.C., Inorg. Chem., 15(10) (1976) 2333.
- 91 - Hercules, D.M.; Cox, L.E.; Onisick, S.; Nichols, G.D.; Carver, J.C., Anal. Chem., 45(11) (1973) 1973.
- 92 - Sindorf, D.W.; Maciel, G.E., J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3767.
- 93 - Silverstein, R.M.; Bassler, C.G.; Morrill, T.C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1974.
- 94 - Kitahara, S.; Takada, K.; Sakata, T.; Muraishi, H., J. Colloid Interface Sci., 84(1981) 519.
- 95 - Fulcher, C.; Crowell, M.A.; Bayliss, R.; Holland, K. B.; Jezorek, J.R., Anal. Chim. Acta, 129(1981) 29.
- 96 - Scott, R.P.W.; Traiman, S., J. Chromatog., 196(1980) 193.
- 97 - Skopenko, V.V.; Trofimchuk, A.K.; Zaitsev, V.N., Russian J. Inorg. Chem., 27(19) (1982) 1458.

- 98 - Zai tsev, V.N.; Skopenko, V.V., Trofimchuk, A.K.,
Russian J. Inorg. Chem., 29(5)(1984) 700.
- 99 - Kubota, L.T., "Propriedades da Sílica Gel Modificada
com Grupos Iminosalicilaldeído e sua Utilização na
Extração de Íons Metálicos em Meio Etanólico. Tese
de Mestrado, Instituto de Química da UNESP. Arara-
quara, SP, 1988.
- 100 - Ryan, D.K.; Weber, J.H., Talanta, 32(9)(1985) 859.
- 101 - Filipov, A.P.; Karpenko, G.A., Theoret. and Exp.
Chem., 14(1978) 333.
- 102 - Cotton, A.F.; Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Che-
mistry", 4^a Ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 103 - Scott, R.P.W., Faraday Symp. Chem. Soc., 15(1980) 49.
- 104 - Perciner, J.; Eliezer, I.; Marcus, Y., J. Phys. Chem.,
69(9)(1965) 2955.
- 105 - Koplitz, L.V.; McClure, D.S.; Crerar, D.A., Inorg.
Chem., 26(1987) 308.
- 106 - Vasil'ev, V.P.; Kozlovskii, E.V.; Mokeev, A.A.,
Russian J. Inorg. Chem., 27(6)(1982) 825.

- 107 - Griffiths, T.R.; Anderson, R.A., J. Am. Chem. Soc.
Faraday Trans. I, 80(1984) 2361.
- 108 - Kakalova, E.; Populova, O., Russian J. Inorg. Chem.,
27 (12)(1982) 1777.
- 109 - Lever, A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy".
Elsevier Publishing Company, London, 1968.
- 110 - Skopenko, V.V.; Glushchenko, L.V.; Trofimchuk, A.K.;
Miroshnikov, O.N., Soviet. Prog. Chem., 48(6)
(1982) 6.
- 111 - Quagliano, J.V.; Banerjee, A.K.; Goedken, V.L., Vallarino, L.M., J. Am. Chem. Soc., 92(3) (1970) 482.