

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da Tese, defendida por Edésio Fernandes da Costa Alcântara, e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 20/04/1994



Claudio Airoidi

ACETILACETONA, DIACETAMIDA E N-(2-PIRIDIL)-
ACETAMIDA IMOBILIZADAS NA SUPERFÍCIE DE
SÍLICA GEL - PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO,
ADSORÇÃO, TERMOQUÍMICA E ESPECTROSCOPIA DE
COMPLEXOS SUPORTADOS.

Edésio Fernandes da Costa [Alcântara t. (m) 16

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Claudio [Airoidi t

Campinas - 1993

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ACETILACETONA, DIACETAMIDA E N-(2-PIRIDIL)-
ACETAMIDA IMOBILIZADAS NA SUPERFÍCIE DE
SÍLICA GEL - PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO,
ADSORÇÃO, TERMOQUÍMICA E ESPECTROSCOPIA DE
COMPLEXOS SUPORTADOS. *corrigir título*

TESE DE DOUTORADO

Edésio Fernandes de Costa Alcântara

Campinas - 1993

Agradeço:

A DEUS por me presentear com a vida e por tudo de bom que consegui nela.

Se a sabedoria entrou na minha consciência, se o amor enraizou-se no meu coração e se a ciência invadiu minh' alma, então, devo refletir...

Foi porque DEUS me amou, me instruiu e não escondeu a sua sabedoria para me tornar também um sábio. Senhor! Como admiro a Tuas maravilhas que vejo por toda parte, seja pisando neste chão que vivo, seja fitando o imenso céu a fora. Não há uma flor sequer aqui em baixo que não torna Tua glória conhecida. Recebi de Ti a vida e dependendo do Teu cuidado, não há lugar para onde eu possa fugir. Porque Tu, meu DEUS, estais aqui também...

Edésio F.C. Alcântara

Dedico esta tese:

A meus pais Edélio e Maria Eliza, que sempre deram duro na vida para que seus filhos pudessem crescer com respeito e dignidade. Por minha formação, pelo amor, pelo estímulo recebido durante toda minha vida e, sobretudo, pelo que representam.

A meus irmãos Edimar, Mônica e Martinha, pela convivência fraterna, pelo amor que nos une, pela amizade sincera, incentivo e carinho.

A todos aqueles que tentam fazer deste País, uma nação mais justa, mais decente e mais solidária com o seu povo.

Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi

Que com sua seriedade científica, acreditou e depositou confiança em minha pessoa. Por sua amizade, paciência, além da compreensão, incentivo nos momentos difíceis, pelo encorajamento recebido ao longo de vários anos de trabalho, introduziu-me na pesquisa. Sob sua orientação segura, adquiri conhecimentos valiosos que com certeza, me deram estabilidade emocional, o suficiente para acreditar que é possível realizar um sonho. De fato, com essa experiência adquirida, me tornei um profissional mais solidário e consciente de minhas responsabilidades para com as coisas de DEUS, da VIDA e do MUNDO.

Obrigado

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha mais profunda amizade e gratidão:

-Ao Instituto de Química da UNICAMP, que abriu suas portas para que eu pudesse tornar meu sonho em realidade.

-Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelas bolsas de estudo concedidas.

-Aos professores do Instituto de Química da UNICAMP, que me incentivaram e ensinaram a caminhar pelas estradas da ciência.

-Aos Profs. Drs. Aécio Pereira Chagas, Marco Aurélio de Paoli, José de Alencar Simoni, Ronaldo Aloísio Pilli, Pedro Onofrio Volpe, Yoshitaka Gushiken e Carol Collins, pelas discussões, sugestões e pelo apoio recebido durante esses anos de pós-graduação.

-Ao Prof. Dr. Helion Vargas do Instituto de Física da UNICAMP, pela obtenção e discussão dos espectros fotoacústicos e de EPR.

-Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck, pela utilização do aparelho de medir área superficial.

-Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza (UFPb), pelo apoio, incentivo e amizade. Sem você, meu amigo, minha caminhada teria sido muito mais difícil.

-Aos amigos Profs. Drs. Severino Oliveira, Luiz Carlos Ramos, Abílio Leão, João Bosco Lucena, Jose Geraldo Espínola, Josefa Marileide, Maria de Fátima Trindade, Maria da Conceição, Antônio do Valle, Antônio Bezerra e Mário Ugolino (UFPb), pelo incentivo, apoio e pelos momentos de descontração durante nossa convivência na cidade de Campinas.

-Ao Prof. Dr. Natarajan Subramanian, pelos conselhos e incentivos que levaram-me à pós-graduação.

-Aos amigos (*in memoriam*) Afonso Sena Gonçalves, José Santos de Pontes, Maria Zélia da Costa e Maria Nulêda Alencar, que, em vida, sempre estiveram comigo nos momentos mais difíceis. Que DEUS guarde a todos num lugar de muita luz e paz.

-À meus pais, irmãos, cunhado e cunhada, sobrinhos, pelo amor, paciência, estímulo e colaboração recebidos em todos os momentos.

-As famílias Fernandes da Costa e Alcântara de Pontes, pelos incentivos demonstrados.

-As famílias Anesi (Alcídes e mãe Adelaide) e Pires (Adão, Elza e vó Maria), que tão carinhosamente me acolheram, quando de minha estada em Campinas. O apoio de vocês sempre será lembrado.

-A todos os meus amigos que sempre me incentivaram, apoiaram e que souberam me dar conforto nos momentos mais críticos.

-Aos mestres da vida, que repassaram seus conhecimentos no correto exercício do dever abraçado, dando ciência e sabedoria, fazendo-me crescer como homem.

-Aos Profs. Orlando Rocha e Celso Machado e demais colegas da Universidade Federal de Goiás (UFG) pelos incentivos.

-Aos colegas do laboratório (FQI): Sirlei, Silvana, Sílvia, Elza, Evanise, Lillian, Wânia, Rita, Beth, Margarida, Reinaldo, Aluisio, Júnior, Geraldo, Lauro, Lindomar, Günther, Bira, Carlos Peixoto, Carlos Franco, Severino, Luiz Carlos, Edilson, Euler, Cristiano e Devaney pela convivência, pelos momentos de descontração e pelo bom ambiente de trabalho e colaboração.

-Aos Colegas da residência *Jardim Suspenso-77*, Eloi, Geraldo, Rogério, Lucho e Harley, pelo apoio durante nossa convivência em Campinas.

-À Neuzinha Moraes, pela amizade, incentivo e, também, pela ajuda técnica diária.

-Às técnicas: Cássia, Cláudia, Elenice, Helena, Manuela, Sônia e Paula; o pessoal da vidraria, da biblioteca e do xerox (IQ), pelo apoio prestado durante a execução deste trabalho.

-Ao pessoal de Secretaria de pós-graduação.

-Aos demais colegas de pós-graduação e dos esportes, que proporcionaram momentos agradáveis.

-À amiga Edivana pelo incentivo e carinho recebido na cidade de Goiânia.

-Aos amigos Wilmar, Plínio e Sirlei, pelo excelente trabalho de datilografia e de correções desta tese.

-À todos aqueles que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização deste trabalho.

...e a todas as pessoas que fazem e farão parte da minha vida. Principalmente, aquelas que amo e me é importante. Do fundo do meu coração:

meu muito obrigado.

RESUMO

Título: Acetilacetona, Diacetamida e N-(2-Piridil)acetamida Imobilizadas na Superfície de Sílica Gel - Preparação, Caracterização, Adsorção, Termoquímica e Espectroscopia de Complexos Suportados.

Autor: Edésio Fernandes de Costa Alcântara

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Endereço: Instituto de Química, UNICAMP
Caixa Postal 6154, 13081-970 - Campinas, SP, Brasil

Os ligantes acetilacetona(ac), diacetamida(da) e N-(2-piridil)acetamida(pa) foram imobilizados sobre a superfície da sílica gel obtendo-se os produtos $\equiv\text{Si-ac}$, $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-pa}$, respectivamente. Estes materiais foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia no infravermelho, medida de área superficial, RMN- ^{13}C no estado sólido, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. As análises elementares indicaram a presença de 0,616; 0,286 e 0,345 mmol de ac, da e pa ligados por grama de sílica.

Os materiais funcionalizados foram equilibrados com soluções de cloretos divalentes Co, Cu, Ni, Zn, Cd e Hg em etanol e acetona e Cr(VI) em meio ácido à 298K. A adsorção destes íons seguem o modelo da Equação de Langmuir, a qual foi usada para determinar a capacidade máxima (N^s) (mol g^{-1}) e a intensidade de adsorção (K') (l mol^{-1}). Os valores de N^s mostraram que para um determinado cátion metálico, a adsorção em acetona foi sempre maior que em etanol, como mostram as sequências: $\equiv\text{Si-da}$: Cu>Co>Zn em acetona e Cd>Hg>Zn>Ni>Co>Cu em etanol; $\equiv\text{Si-pa}$: Cu>Co>Zn em acetona e Hg=Cd=Zn>Co>Cu>Ni em etanol; $\equiv\text{Si-ac}$: Cu>Co>Zn em acetona e Hg>Cd>Cu>Co>Zn>Ni em etanol. A adsorção de Cr(VI) nas três superfí-

cies segue a ordem de funcionalização.

As titulações calorimétricas das suspensões das superfícies funcionalizadas com as soluções catiônicas em etanol e acetona resultaram em isotermas que obedecem à Equação de Langmuir modificada. A linearização destas isotermas possibilitou a determinação dos parâmetros termoquímicos K_p , ΔH , ΔG e ΔS da interação cátion-ligante suportado. Com exceção do Co com as superfícies $\equiv\text{Si-ac}$, $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-pa}$ em acetona; Zn com $\equiv\text{Si-da}$ em acetona e Hg com a mesma superfície em etanol e Zn com $\equiv\text{Si-ac}$ em ambos os solventes, todos os valores de ΔH foram exotérmicos. Os valores de entalpia revelaram que os processos são mais exotérmicos para o Cu em acetona, na sequência: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co}$ para as três superfícies funcionalizadas.

Os espectros de absorção eletrônica dos complexos suportados dos cátions sugerem: a) uma simetria tetraédrica para Co e Ni, e b) uma simetria octaédrica com fortes distorções tetragonais para o Cu.

ABSTRACT

Title: Acetylacetone, Diacetamide and N-(2-Pyridyl)acetamide Immobilized on Silica Gel Surface - Preparation, Characterization, Adsorption, Thermochemistry and Spectroscopy of Supported Complexes.

Author: Edésio Fernandes da Costa Alcântara

Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Address: Instituto de Química, UNICAMP
Caixa Postal 6154, 13081-970 - Campinas, SP, Brasil.

The ligands acetylacetone(ac), diacetamide(da) and N-(2-pyridyl)acetamide(pa) were immobilized on silica gel surface, giving the products $\equiv\text{Si-ac}$, $\equiv\text{Si-da}$ and $\equiv\text{Si-pa}$, respectively. These materials were characterized through elemental analyses, infrared spectroscopy, surface area measurement, solid state carbon-13 NMR, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The elemental analyses indicated the presence of 0.616, 0.286 and 0.345 mmol of bonded ac, da and pa groups per grama of silica gel.


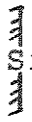
The functionalized materials were equilibrated with divalent chloride solutions of Co, Cu, Ni, Zn, Cd and Hg in ethanol and acetone, and Cr(VI) in acidic medium at 298 K. The adsorption of those ions follow the Langmuir Equation, which was used to determine the maximum capacity (N^S)(molg⁻¹) and the intensity of adsorption (K)(lmol⁻¹). The N^S values for a given metallic cation, indicate that the adsorption in acetone was always larger than in ethanol, as shown in the following sequencies: $\equiv\text{Si-da}$: Cu>Co>Zn in acetone and Cd>Hg>Zn>Ni>Co>Cu in ethanol; $\equiv\text{Si-pa}$: Cu>Co>Zn in acetone and Hg=Cd=Zn>Co>Cu>Ni in ethanol; $\equiv\text{Si-ac}$: Cu>Co>Zn in acetone and Hg>Cd>Cu>Co>Zn>Ni in ethanol. The adsorption of Cr(VI) in the three surfaces follow the same trend as that of the surface

functionalization.

The calorimetric titrations of the suspended functionalized surfaces with cationic solutions in ethanol and acetone gave isotherms which obeyed the modified Langmuir Equation. The linearization of these Equations enable the determination of the thermochemical parameters K_e , ΔH , ΔG and ΔS for cation-ligand supported interactions. With exception of Co with the three surfaces, Zn with $\equiv\text{Si-da}$ in acetone and Hg with the same surface in ethanol and Zn with $\equiv\text{Si-ac}$ in both solvents, all other ΔH values were exothermic. The enthalpy values reveal that the processes are more exothermic with Cu in acetone, following the sequency: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co}$ for all the functionalized surfaces.

The electronic absorption spectra of cation supported complexes suggest: a) a tetrahedral symmetry for Co and Ni and b) an octahedral symmetry with strong tetragonal distortions for Cu.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ac	= acetilacetona
da	= diacetamida
pa	= N-(2-piridil)acetamida
 ou  Si	= superfície de sílica gel
≡Si-OH	= superfície de sílica gel hidroxilada (ou grupo silanol da superfície)
SGP	= sílica gel pura
CPSG	= 3-cloropropilsílica gel
APSG	= 3-aminopropilsílica gel
≡Si-da	= superfície da sílica com a diacetamida
≡Si-ac	= superfície da sílica com a acetilacetona
≡Si-pa	= superfície da sílica com a N-(2-piridil)acetamida
L	= ligante
M	= cátion metálico
≡Si-L-M	= cátion complexado à superfície
S _{BET}	= área superficial específica
Q _{obs}	= efeito térmico observado
Q _D	= efeito térmico de diluição
Q _R	= efeito térmico de adsorção já subtraído do efeito da diluição
Q	= entalpia integral de adsorção necessária à formação de uma monocamada de adsorvato (J)
Q _R /m	= entalpia intergral de adsorção por unidade de massa do material adsorvente (Jg ⁻¹)
ΔH	= variação de entalpia na formação de uma monocamada na superfície
ΔG	= variação de energia livre do sistema
ΔS	= variação da entropia do sistema
N	= fração molar
N _L	= número de moles de grupos ligantes por grama de material funcionalizado (molg ⁻¹)
N _a	= números de moles do soluto adicionado

N^S	= capacidade máxima de adsorção do material (molg^{-1})
N_f	= número de moles do soluto adsorvido por grama de material adsorvente (molg^{-1})
C_s	= concentração do soluto na solução sobrenadante quando se estabelece o equilíbrio de adsorção (mol dm^{-3})
Å	= Angstrom
m	= massa
min	= minuto
cm	= centímetro
cm^{-1}	= número de ondas
ν	= banda de estiramento
δ	= banda de deformação
$^{\circ}\text{C}$	= temperatura em graus Celsius
K	= temperatura em graus Kelvin

Í N D I C E

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	III
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	V
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Adsorventes Inorgânicos.....	01
1.2. Sílica Gel: Considerações Gerais.....	01
1.2.1. Propriedades da sílica gel.....	02
1.2.2. Característica química da superfície.....	08
1.2.3. Reatividade da sílica.....	09
1.2.4. Modificação da superfície de sílica.....	10
1.2.5. Funcionalização da superfície de sílica.....	15
1.2.6. Complexos metálicos suportados.....	20
1.2.7. Propriedades superficiais e aplicações da sílica organofuncionalizada.....	22
1.3. Adsorção em Superfícies Sólidas.....	25
1.3.1. Processos físicos e químicos de adsorção.....	25
1.3.2. Interações moleculares na adsorção.....	26
1.3.3. Modelo de adsorção em superfícies.....	27
1.3.4. Adsorção na interface sólido - líquido.....	27
1.4. Moléculas Ligantes: Considerações Gerais.....	30
1.4.1. N-(2-Piridil)acetamida.....	30
1.4.2. Diacetamida.....	33
1.4.3. Acetilacetona.....	35
1.5. Molécula da Acetilacetona Imobilizada.....	37
1.6. Métodos Espectroscópicos Utilizados na Caracterização das Sílicas Modificadas e Funcionalizadas.....	38
1.6.1. Espectroscopia infravermelho (IV).....	39
1.6.2. Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- ¹³ C) no estado sólido.....	40
1.6.3. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e do visível (EE).....	42

1.6.4. Espectroscopia fotoacústica (PAS).....	45
1.6.5. Ressonância paramagnética de elétrons (EPR).....	50
1.7. Estudos dos Complexos Metálicos Suportados em Sílica.....	52
1.7.1. Absorção óptica de metais de transição em complexos	52
1.7.2. Comportamento paramagnético de metais de transição.	53
1.7.3. Teoria do campo ligante.....	55
1.8. Alguns Aspectos de Imobilização em Sílica Gel.....	57
2. OBJETIVOS.....	59
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	60
3.1. Solventes utilizados e sua purificação.....	60
3.2. Reagentes utilizados e sua purificação.....	61
3.3. Preparações de soluções.....	61
3.4. Desidratação dos cloretos metálicos.....	63
3.5. Sínteses das moléculas ligantes.....	63
3.5.1. N-(2-Piridil)acetamida (pa).....	63
3.5.2. Diacetamida (da).....	64
3.5.3. (3-bromo-acetilacetona) (Br-ac).....	65
3.6. Determinação dos Intervalos de Fusão de Diacetamida e N-(2-Piridil)acetamida.....	67
3.7. Ativação da Superfície da Sílica Gel.....	67
3.8. Reação de Modificação da Superfície da Sílica Gel (SG)...	67
3.8.1. (3-Cloropropiltrimetoxissilano com a superfície de SG)(CPSG).....	68
3.8.2. (3-Aminopropiltriétoxissilano com a superfície de SG)(APSG).....	68
3.9. Reação de Funcionalização da Superfície da sílica Modifi- cada.....	69
3.9.1. Superfície de CPSG com a molécula de N-(2-Piridil)- acetamida (\equiv Si-pa).....	69
3.9.2. Superfície de CPSG com a molécula de diacetamida (\equiv Si-da).....	70
3.9.3. Superfície de APSG com a molécula de 3-bromo-aceti- lacetona (\equiv Si-ac).....	71

3.10. Caracterização das Sílicas Organofuncionalizadas.....	71
3.10.1. Determinação do grau de modificação e funcionalização da superfície da sílica.....	71
3.10.1.1. Análise de cloreto.....	72
3.10.1.2. Análise de nitrogênio.....	72
3.10.1.3. Análise de carbono e nitrogênio.....	73
3.10.1.4. Análise do teor de sítios básicos dos ligantes.....	73
3.11. Análise de Área Superficial Específica (S_{BET}) das Sílicas..	74
3.11.1. Pré-aquecimento das sílicas.....	74
3.11.2. Medidas de área superficial específica (S_{BET}).....	74
3.12. Termogravimetria (TG).....	75
3.13. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	75
3.14. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons ($RMN-^1H$) do Ligante (Br-ac).....	76
3.15. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono ($RMN-^{13}C$) no Estado Sólido.....	76
3.16. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	76
3.17. Adsorção dos Cátions Divalentes e Cromo (VI) Sobre as Superfícies Funcionalizadas.....	77
3.17.1. Cinética de adsorção dos cátions Co(II) em solução acetônica sobre as superfícies $\equiv Si-da$; $\equiv Si-pa$ $\equiv Si-ac$	77
3.17.2. Adsorção dos cátions divalentes sobre as superfícies $\equiv Si-da$; $\equiv Si-pa$ e $\equiv Si-ac$ em soluções acetônicas.....	78
3.17.3. Adsorção dos cátions divalentes sobre as superfícies de $\equiv Si-da$; $\equiv Si-pa$ e $\equiv Si-ac$ em soluções etanólicas.....	79
3.17.4. Adsorção dos cátions Cr(VI) sobre as superfícies de $\equiv Si-da$; $\equiv Si-pa$ e $\equiv Si-ac$ em soluções aquosas na presença de HNO_3 à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	80
3.17.5. Adsorção dos cátions divalentes sobre a superfície de $\equiv Si-ac$ em soluções aquosas em função de pH	80

3.18. Medidas Calorimétricas.....	81
3.18.1. Titulações calorimétricas.....	81
3.18.2. Sistema calorimétrica utilizado.....	81
3.18.3. Termoquímica da interação cátion metálico-ligante suportado em ≡Si-da; ≡Si-pa e ≡Si-ac em soluções acetônicas e etanólicas.....	83
3.19. Análise Quantitativa dos Cátions Metálicos nos Complexos Suportados em ≡Si-da; ≡Si-pa e ≡Si-ac.....	86
3.19.1. Ni(II); Cu(II); Zn(II) e Cd(II).....	86
3.19.2. Co(II) e Hg(II).....	86
3.19.3. Cr(VI).....	87
3.20. Preparação das Amostras dos Complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Cr(VI) Suportados nas Superfícies de ≡Si-da, ≡Si-pa e ≡Si-ac para Análise Estrutural.....	87
3.21. Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta-visível (UV-VIS).....	87
3.22. Espectroscopia Fotoacústica (PAS).....	88
3.23. Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR).....	88
3.24. Regeneração das Sílicas Funcionalizadas Contendo Cátions Metálicos Adsorvidos.....	89
3.25. Estabilidade Química dos Grupos Organofuncionalizados em Sílica.....	89
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
4.1. Caracterização das Moléculas Ligantes.....	90
4.1.1. Ponto de fusão.....	90
4.1.2. Espectro de RMN- ¹ H.....	90
4.1.3. Espectros infravermelho.....	91
4.2. Considerações Sobre as Reações de Organofuncionalização da Superfície da Sílica Gel.....	98
4.3. Caracterização das Superfícies das Sílicas Organofuncionalizadas.....	102
4.3.1. Determinação da quantidade de grupos orgânicos ligados à superfície através das análises elementares..	102
4.3.1.1. Grupos cloropropilas em CPSG.....	103
4.3.1.2. Grupos aminopropilas em APSG.....	104

4.3.1.3.	Grupos ligantes ligados em $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$	105
4.3.1.4.	Sítios de natureza básica em APSG e $\equiv\text{Si-ac}$	105
4.3.1.5.	Distribuição dos grupos cloropropilas e aminopropilas na superfície em relação aos grupos ligantes.....	106
4.3.2.	Determinação da área superficial específica (S_{BET}) das sílicas.....	108
4.3.3.	Estimativa da distância média entre os grupos fun- cionais ligados à superfície.....	113
4.3.4.	Espectros de infravermelho (IV) das sílicas: gel pura; modificadas e funcionalizadas.....	115
4.3.5.	Espectros de ressonância magnética nuclear de car- bono (RMN- $^{13}\text{C}/\text{MAS}$) no estado sólido das sílicas....	123
4.3.6.	Curvas termogravimétricas (TG) das sílicas.....	131
4.3.7.	Curvas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) da sílicas.....	137
4.4.	Adsorção em Solução.....	142
4.5.	Adsorção dos Cátions Divalentes e Cr(VI) sobre as Super- fícies das Sílicas Funcionalizadas.....	146
4.5.1.	Influência do tempo para atingir o equilíbrio de adsorção.....	147
4.5.2.	Isotermas de adsorção dos cátions divalentes sobre as superfícies funcionalizadas em soluções etanó- licas e acetônicas.....	150
4.5.3.	Isotermas de adsorção dos cátions Cr(VI) sobre as superfícies funcionalizadas em soluções aquosas na presença de HNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	170
4.5.4.	Influência do pH na adsorção dos cátions divalentes sobre a superfície de $\equiv\text{si-ac}$ em soluções aquosas...	174
4.6.	Determinação dos Dados Termoquímicos K_e , ΔH , ΔG e ΔS da Interação Cátion Metálico - Ligante Suportado em $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ em soluções Etanólicas e Acetônicas.....	179
4.7.	Formação de Complexos de Metais de Transição suportados nas Superfícies Funcionalizadas.....	203

4.8. Espectros Eletrônicos.....	204
4.8.1. Espectros eletrônicos dos complexos de CoCl_2 suportados nas superfícies $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$	204
4.8.2. Espectros eletrônicos dos complexos de CuCl_2 suportados nas superfícies $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$	212
4.8.3. Espectros eletrônicos dos complexos de NiCl_2 suportados nas superfícies $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$	222
4.8.4. Espectros eletrônicos dos complexos de Cr(VI) suportados nas superfícies $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-pa}$	227
4.9. Espectros de EPR dos Complexos de CuCl_2 e Cr(VI) Suportados em Superfície de $\equiv\text{Si-pa}$	229
4.10. Superfícies Regeneradas e Estabilidade Química dos Grupos Organofuncionalizados.....	231
5. CONCLUSÕES.....	232
6. BIBLIOGRAFIA.....	235

Apêndice-I. Tabelas de dados referentes à adsorção dos cloretos metálicos em solução etanólicas e acetônicas sobre as superfícies de $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$	261
Apêndice-II. Tabelas de dados e gráficos das titulações calorimétricas de suspensão das superfícies $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-pa}$ com os cloretos metálicos em solução.....	271
Apêndice-III. Efeitos térmicos associados à diluição da solução dos cloretos metálicos em $90,0\text{cm}^3$ solventes utilizados.....	284
Apêndice-IV. Listagem do programa em "basic" usado para o cálculo da fração molar (N).....	290

1. INTRODUÇÃO

1.1. Adsorventes Inorgânicos

Os adsorventes inorgânicos são materiais que têm despertado grande interesse ultimamente, tanto do ponto de vista acadêmico, como tecnológico. A propriedade de adsorver física e quimicamente espécies sobre superfícies, faz com que estes adsorventes tenham aplicações variadas, as quais vêm sendo intensificadas. Como exemplos de aplicações destacamos o uso em separações cromatográficas, como catalisadores suportados, troca iônica, pré-concentração de traços metálicos, adsorção de metais, imobilização de enzimas, indústria de vidros e eletrônica [1-10].

Dentre uma grande variedade de adsorventes inorgânicos existentes, têm merecido especial atenção os óxidos metálicos (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3), zeólitos, argilas naturais e vidros porosos. Estes são os mais utilizados como suporte para o ancoramento de substâncias orgânicas (heterocíclicas, aminas, amidas, enzimas, proteínas e aminoácidos, etc.) e inorgânicas (complexos metálicos, óxidos metálicos, haletos metálicos e compostos organometálicos ou catalisador metálico) [1,11-21].

A estrutura e a distribuição dos poros, a composição química da superfície, propriedades como força mecânica e compressibilidade, formato, tamanho e volume, são alguns fatores importantes na caracterização e classificação dos adsorventes inorgânicos porosos, em função de suas aplicações [22].

1.2. Sílica Gel: Considerações Gerais

Entre os adsorventes inorgânicos mais utilizados como suporte está a sílica gel (SiO_2) [10], cuja superfície é recoberta com grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$), os quais determinam o comportamento químico de sua superfície, exercendo importante função nos proces-

tos de adsorção [6,7,24]. A vantagem do uso da sílica é ser térmica e mecanicamente estável, podendo ser submetida à altas pressões sem danificar sua estrutura, mostra também, grande resistência ao meio usado em recuperações, quando na presença de solventes orgânicos. Uma outra vantagem é o fato de ser disponível comercialmente com alto grau de pureza, a custos relativamente baixos e ter dimensões de áreas e de poros variados. Isso vem facilitar à obtenção de sílicas quimicamente modificadas com os mais variados grupos funcionais.

A utilização de sílica como suporte para imobilizar grupos organofuncionais apresenta algumas vantagens quando comparada com os suportes orgânicos: i) a sílica pode ser modificada por uma variedade de agentes sililantes [25,26]; ii) os grupos funcionais ancorados na sílica reagem mais rapidamente do que quando ancorados em suportes orgânicos [27,28]; iii) a sílica tem pequena tendência ao inchamento, quando comparado aos suportes orgânicos poliméricos, mesmo aqueles com elevado grau de reticulação [25]; iv) a sílica organofuncionalizada possui uma elevada estabilidade térmica e resistência à radiação [29,30].

Devido a estas vantagens, a utilização de sílica organofuncionalizada tem-se mostrado bastante promissora em aplicações como suporte para sínteses orgânicas [31,32], catalisadores homogêneos [33-40], em cromatografia [15,41-43], imobilização de enzimas [44,45], adsorção de espécies [8,28,16,46-57] e na pré-concentração de íons metálicos [27,58-67].

1.2.1. Propriedades da Sílica Gel

A sílica gel possui uma estrutura constituída de unidades tetraédricas de SiO_4 , distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). É um material com características amorfas, resistente, poroso, formando partículas irregulares que podem ser trituradas e selecionadas granulometricamente [68,69].

As sílicas do tipo comercial geralmente empregadas em laboratórios, possuem área superficial específica de 300 a 800m²g⁻¹, com diâmetro médio de poros de 20 a 150 Å[68].

Os parâmetros superficiais da sílica gel associados à adsorção, que são de fundamental importância na utilização desse material são: área superficial específica, volume dos poros, diâmetro médio dos poros, distribuição do tamanho dos poros e tamanho de partículas, por controlarem suas propriedades físicas e químicas [68-70].

A superfície da sílica gel sob condições normais é coberta de grupos silanóis(=Si-OH), enquanto no interior da estrutura sólida, apresentam grupos siloxanos(=Si-O-Si=) [68,71]. Na Figura 1, é mostrada o esqueleto da sílica gel [72].

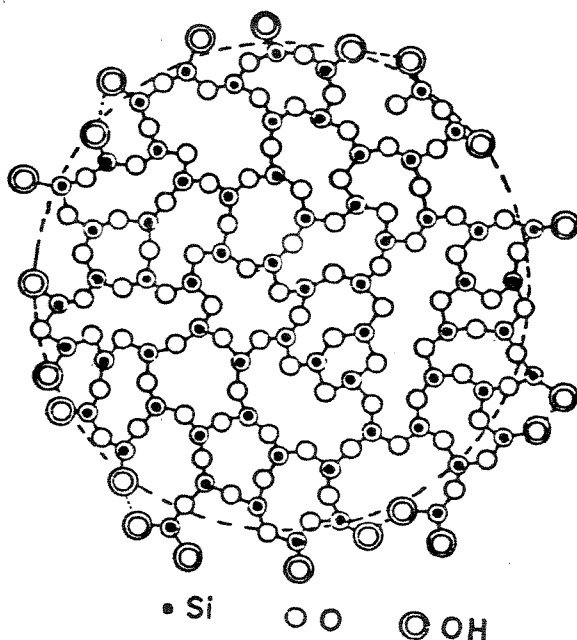


Figura 1. Diagrama representativo do esqueleto da sílica gel.

As unidades que formam este esqueleto provém da condensação do ácido silícico, Si(OH)₄, [68,69,73].

A presença dos grupos silanóis e de moléculas de água fisicamente adsorvida dominam a química da superfície da sílica [68], e exercem importantes funções nos processos de adsorção. Como os átomos de silício da estrutura da sílica gel possuem um arranjo geométrico irregular, os grupos silanóis presos a eles, não mantêm uma distância equivalente entre si [68]. Na Figura 2, são mostrados os possíveis tipos de grupos silanóis, que são: livres (isolados) e pareados (geminais e vicinais) [69,72].

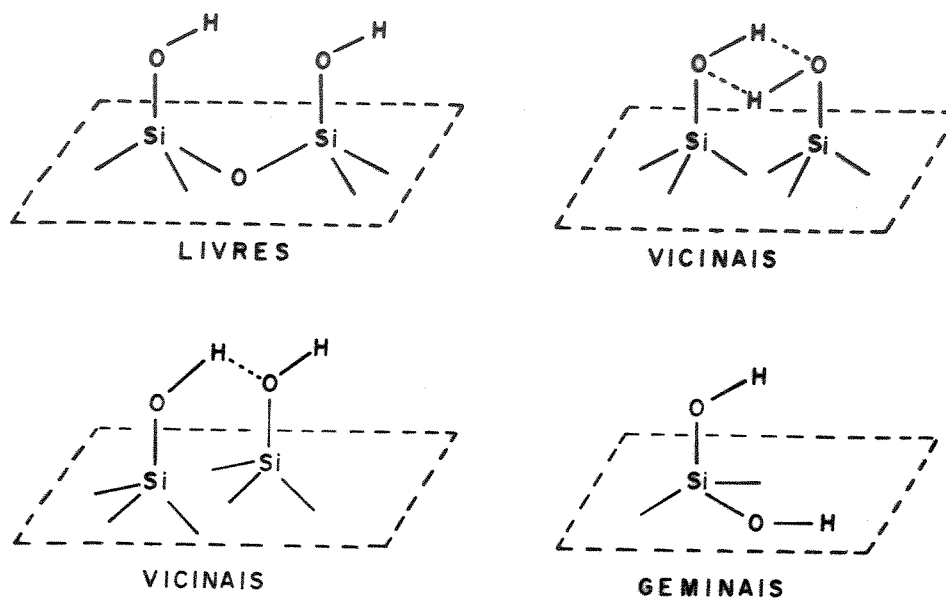


Figura 2. Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel.

A composição química da superfície depende de diversos fatores, entre os quais o tratamento térmico a que ela é submetida.

Estudos sobre a desidratação de água fisicamente adsorvida na superfície da sílica gel mereceram muitas investigações e geraram muitas controvérsias [68,74,75], devido a resultados não concordan-

tes, o que foi atribuído por Iler [68], à enorme variação estrutural existente neste material.

A adsorção de reagentes químicos pela superfície da sílica pode ser dificultada pela presença de água. Alguns autores com base em estudos de desidratação 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 silanóis por pontes de hidrogênio (que são removidas à temperatura inferior), existiriam moléculas ligadas por ligações coordenadas [76,77]. Estas ligações se dariam entre um par de elétrons livres do oxigênio da molécula da água e os orbitais "d" vazios do átomo de silício [77], como pode ser visto através da Figura 3, onde mostra a superfície da sílica gel hidratada. Estas moléculas de água se ligam mais fortemente à superfície, somente sendo removidas à temperatura acima de 473K [76].

Para se ter uma superfície de sílica ativa à adsorção, devem ser consideradas as seguintes condições [78]: a) superfície deve conter um número máximo de grupos silanóis por unidade de área; e b) a remoção de água adsorvida fisicamente ou por pontes de hidrogênio.

A sílica gel apresenta mudanças em sua superfície quando sofre um tratamento térmico progressivo. Essas mudanças podem ser observadas na faixa de temperatura de 298 até 1023K.

Diversos pesquisadores [68,69,73,75,76] afirmam que a água adsorvida fisicamente ou ligada por pontes de hidrogênio aos grupos silanóis pode ser removida por aquecimento de 373 a 423K, conseguindo desta forma, a ativação da superfície sem afetar a quantidade de grupos silanóis da superfície. A ativação à temperaturas mais altas reduz a atividade da superfície da sílica gel devido à remoção de grupos silanóis. Em torno de 443K, inicia-se

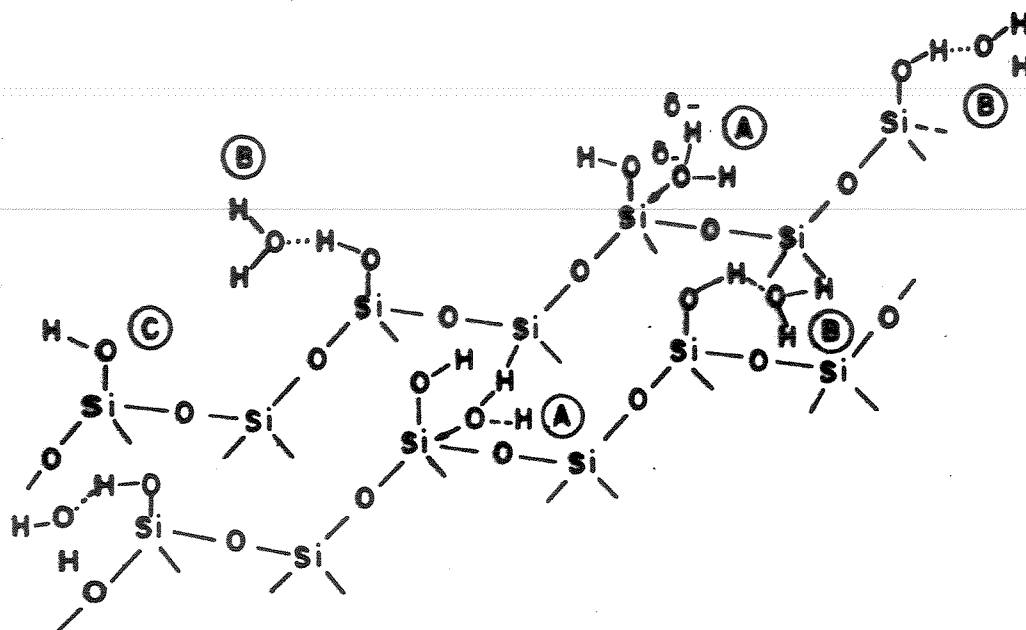


Figura 3. Superfície de sílica gel hidratada (nos pontos A são vistos as interações por ligações coordenadas e nos pontos B as interações por pontes de hidrogênio com moléculas de água; o ponto C mostra grupos silanóis livres.

a condensação dos grupos silanóis, com liberação de mais água e formação de grupos siloxanos [68,79]. O aquecimento entre 473 e 673K leva à condensação de muitos grupos silanóis vicinais e geminais, com liberação de mais água e formação de grupos siloxanos. Em 673K inicia-se a condensação dos grupos silanóis livres, sendo que a maioria dos grupos são vicinais, que podem adsorver água reidratando a superfície [80]. Acima da faixa de 673 a 720K, mais grupos silanóis são removidos, aumentando a quantidade de grupos siloxanos. Com isso, são reduzidos os grupos silanóis livres, dificultando desta forma, a reidratação [72,81]. A cerca de 1020K só grupos silanóis isolados estarão presentes [82-84]. A

Figura 4, mostra as transformações que ocorrem na superfície da sílica gel, quando submetida ao aquecimento progressivo [84].

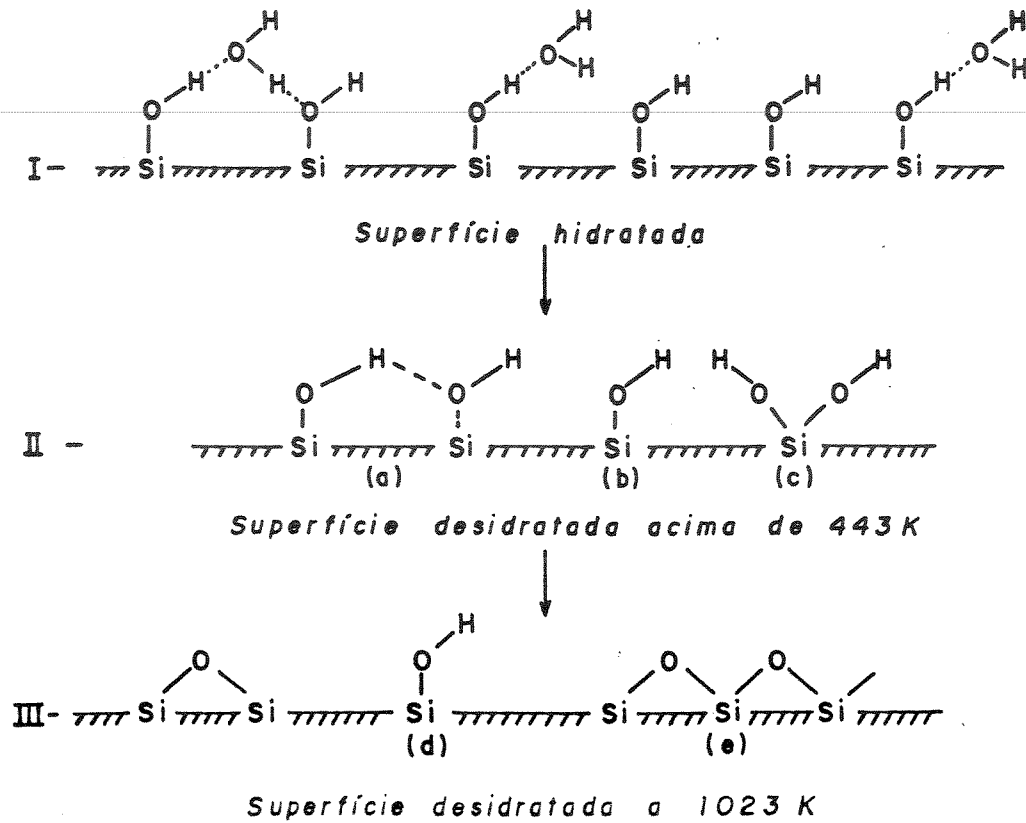


Figura 4. Efeito de aquecimento progressivo sobre a superfície da sílica gel.

I) Superfície hidratada.

II e III) Superfícies desidratadas: (a) grupos silanóis vicinais em ponte de hidrogênio; (b e d) grupo silanol isolado; (c) grupo silanol geminado; (e) grupo siloxano na superfície.

Todas essas variações estruturais (Figura 4), contribuem para explicar as interações de diversas substâncias com a superfície de sílica gel, quando ativada à diferentes temperaturas.

Os parâmetros que requerem a definição para a descrição, satisfatória das propriedades da superfície são: a concentração, a

coordenação e a estereoquímica dos grupos silanóis superficiais [85].

Muitos estudos foram realizados através de técnicas físicas e químicas com o objetivo de caracterizar e avaliar o teor de grupos silanóis e as moléculas de água fisicamente adsorvida na superfície da sílica gel [74,84-105]. O teor máximo encontradas de grupos silanóis sobre a superfície, após à temperatura de aquecimento de 423K é de 8,0 - 13,0 $\mu\text{moles m}^{-2}$, correspondendo então a 4,5-8,0 grupos nm^{-2} , dependendo do tipo de sílica [68,69,85,88,106]. Numa concentração total de grupos silanóis de 8,0 $\mu\text{moles m}^{-2}$, desses, 4,3 $\mu\text{moles m}^{-2}$ (53,7%) são atribuídas à concentração de grupos silanóis livres e 3,7 $\mu\text{moles m}^{-2}$ (46,25%) à concentração de grupos silanóis geminais e vicinais [68,69,76,78,100]. Normalmente é aceito que, a estimativa da quantidade de grupos silanóis acessíveis na superfície da sílica está entre 4,0 a 5,0 grupos(OH) nm^{-2} [74,107].

1.2.2. Característica química da superfície

Os grupos silanóis da superfície comportam-se como um ácido fraco de Bronsted, com pKa em torno de 9,0 [68], cuja reatividade está relacionada com o aumento da nucleofilicidade do oxigênio doador, aumento que é provocado pelo dipolo da ligação hidrogênio - oxigênio [108]. Esses grupos ácidos determinam o comportamento químico da superfície, o que permitem não só interações físicas, como também, interações químicas de várias substâncias, com conseqüentes substituições dos grupos silanóis por moléculas orgânicas, modificando inteiramente suas propriedades superficiais. A extensão das reações que possam ocorrer na superfície depende, portanto, dos tipos e reatividade dos grupos químicos (substituintes) e da estereoquímica dos grupos silanóis [109].

1.2.3. Reatividade da sílica

Os grupos silanóis são os responsáveis diretos pelas modificações químicas que a superfície da sílica possam sofrer [72], apesar de que, os grupos siloxanos também possam sofrer reações [110].

Os processos de ancoramento de uma espécie sobre a superfície da sílica englobam-se basicamente nas reações clássicas de substituição e adição (nucleofílicas e eletrofílicas) e eliminação [111]. A Figura 5, esquematiza essas reações da sílica.

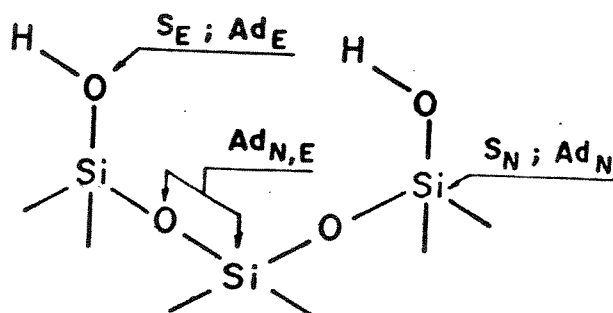


Figura 5. Tipos de reações com a superfície da sílica gel. Substituição nucleofílica (S_N); substituições eletrofílica (S_E); adição nucleofílica (Ad_N); adição eletrofílica (Ad_E) e eliminação (E).

Nos grupos silanóis ocorrem as reações de substituição e de adição eletrofílicas (S_E, Ad_E), com a eliminação de próton, envolvendo espécies eletrofílicas, como por exemplo, cloro, organossilanos, clorossilanos, alcoxissilanos, compostos organometálicos, haletos metálicos e óxidos metálicos. No silício ligado ao silanol ocorrem reações de substituição e de adição nucleofílicas (S_N, Ad_N) de haletos de hidrogênio. No grupo siloxano ocorrem, simultaneamente no oxigênio e no silício, adição nucleofílica e eletrofílica (Ad_N, Ad_E), quando reage, por exemplo, com diboranos [110,111].

1.2.4. Modificação da superfície de sílica

A principal preocupação no processo de fixação de uma espécie na superfície de um suporte, é estabelecer um procedimento de ancoramento, que sirva de base para ligar uma grande variedade de substâncias. Em seguida, utilizar técnicas de análises e teorias que predigam de modo qualitativo e quantitativo, as mudanças nas propriedades da superfície modificada, dos compostos suportados e suas aplicações.

As modificações da superfície de sílica gel via ligação química envolvem uma reação entre este suporte, através da reatividade química dos grupos silanóis e um agente modificador adequado. Essas reações com agentes modificadores, envolvem em geral, moléculas de organossilanos (alcoxissilanos ou clorossilanos) [111-113]. Esta reação de silanização da superfície possibilita a introdução de moléculas orgânicas, que possuem grupos funcionais coordenantes [25,33,78,115]. A presença do componente orgânico constitui a fase quimicamente ancorada, que pode ser de natureza monomérica ou polimérica.

Na estrutura monomérica, as moléculas orgânicas constituem uma camada monomolecular, ligadas quimicamente à superfície. Por outro lado, a estrutura polimérica é caracterizada pela formação de polímeros orgânicos, como acontece nas siliconas que são covalentemente ligadas à superfície [116].

No nosso trabalho, foram feitas duas reações de modificações da superfície da sílica gel, utilizando-se como agentes modificadores as moléculas de 3-cloropropiltrimetoxissilano e 3-aminopropiltriethoxissilano.

A reação destes agentes com os grupos silanóis da superfície é uma reação típica de substituição eletrofílica (S_E), formando uma camada homogênea monofuncional de moléculas ancoradas.

Na reação de modificação da superfície da sílica, o agente modificador pode ligar-se aos grupos silanóis de diferentes maneiras, formando ligações monodentada (tipo-A), bidentada (tipo-B), tridentada (tipo-C) ou ainda a forma cruzada, como mostra a Figura 6 [117]. Geralmente utilizam-se agentes modificadores alcoxissilanos (do tipo trimetoxissilano ou triethoxissilano) [111-113], devido à formação da ligação $\equiv\text{Si-O-Si}$, ser mais estável térmica e hidroliticamente do que outras ligações possíveis, como por exemplo, $\equiv\text{Si-N=}$ ou $\equiv\text{Si-Halogênio}$ [111].

Encontra-se na literatura alguma controvérsia a respeito da quantidade de grupos silanóis que reagem com o agente modificador alcoxissilano $(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{X}$, como visto na Figura 6. Há indicações de que somente um grupo OH da superfície se ligue com o grupo $(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{X}$, formando uma ligação (Tipo-A) [118-120]. Se encontra também, com certa frequência, a formação de duas ligações (Tipo-B) [120,121-123] ou ainda há indicações de três ligações (Tipo-C) [124-127]. Esta parece ser a menos provável, devido ao impedimento estérico. Estudos realizados mostram também, a formação da ligação do tipo cruzada [128]. Portanto, postula-se a formação de estruturas onde as ligações ocorram por um ou por dois grupos silanóis (Tipo-A ou Tipo-B), mas este argumento não descarta a possibilidade da formação de três ligações (Tipo-C).

Recentemente, foram desenvolvidos alguns trabalhos utilizando-se a técnica de RMN [112,117,121] para identificar algumas ligações do tipo siloxanos, formadas na superfície da sílica gel, por meio de reações de silanização com agentes modificadores. A reação do 3-aminopropiltriethoxissilano com a superfície da sílica mostrou

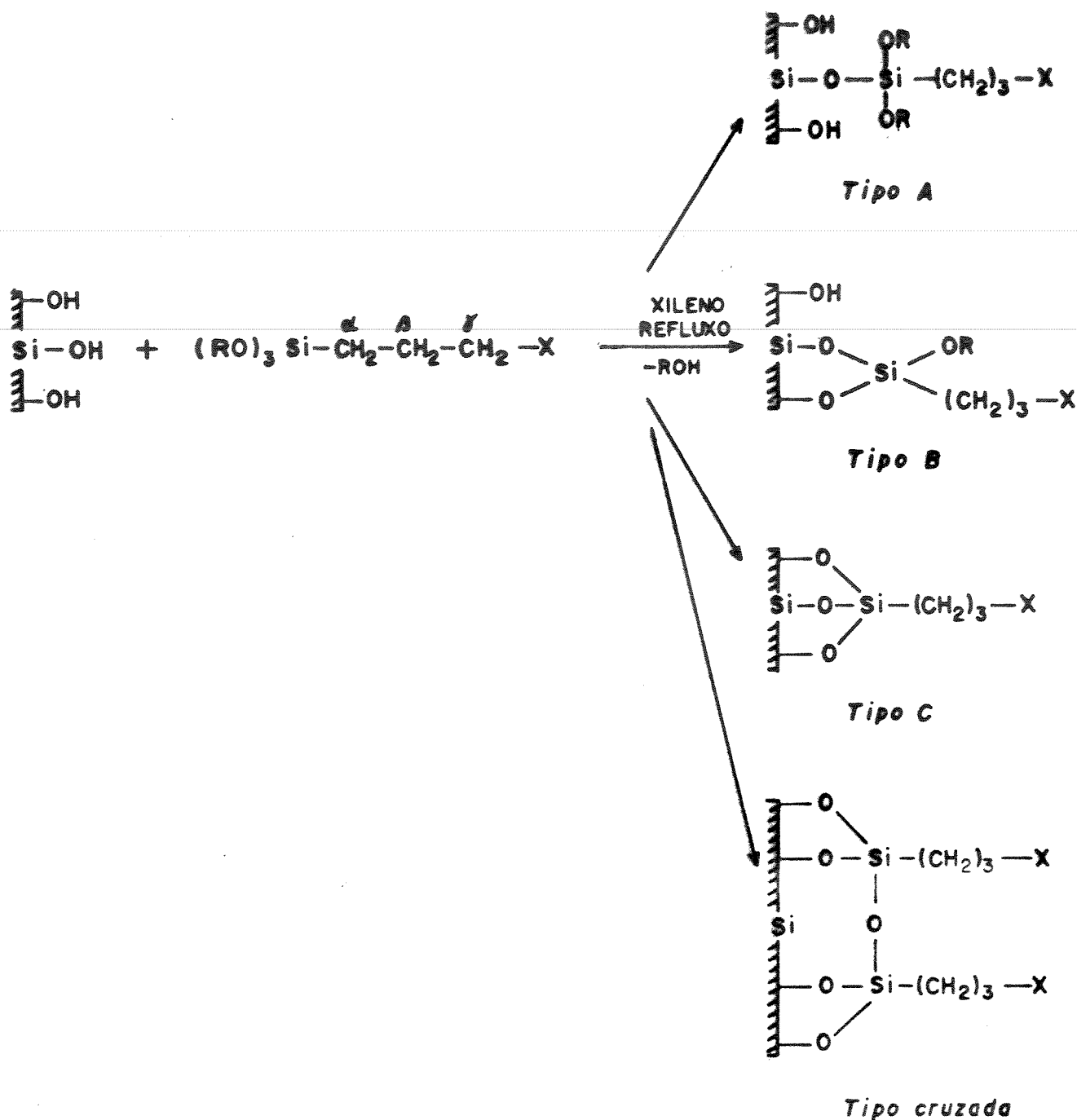
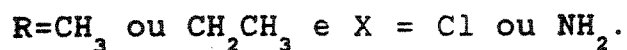


Figura 6. Reação da superfície de sílica gel com propilsilano,



ligações monodentada(A), bidentada(B), tridentada(C) e cruzada. Através da RMN CP/MAS ^{13}C foram identificados os picos em 8,7; 26,5 e 43,9 ppm, referentes aos carbonos α , β e γ da cadeia propílica, respectivamente(Figura 6). No espectro de RMN CP/MAS ^{29}Si foram

identificados os picos referentes às estruturas mostradas na Figura 7 e a partir deste, verificou-se as proporções entre esses três tipos de estruturas, isto é, a distribuição preferencial de cada uma, chegando a 40% da espécie monodentada(A); 55% para a espécie bidentada distribuída entre(B e B') e 5% entre tridentada e cruzada distribuída entre(C e C') [117].

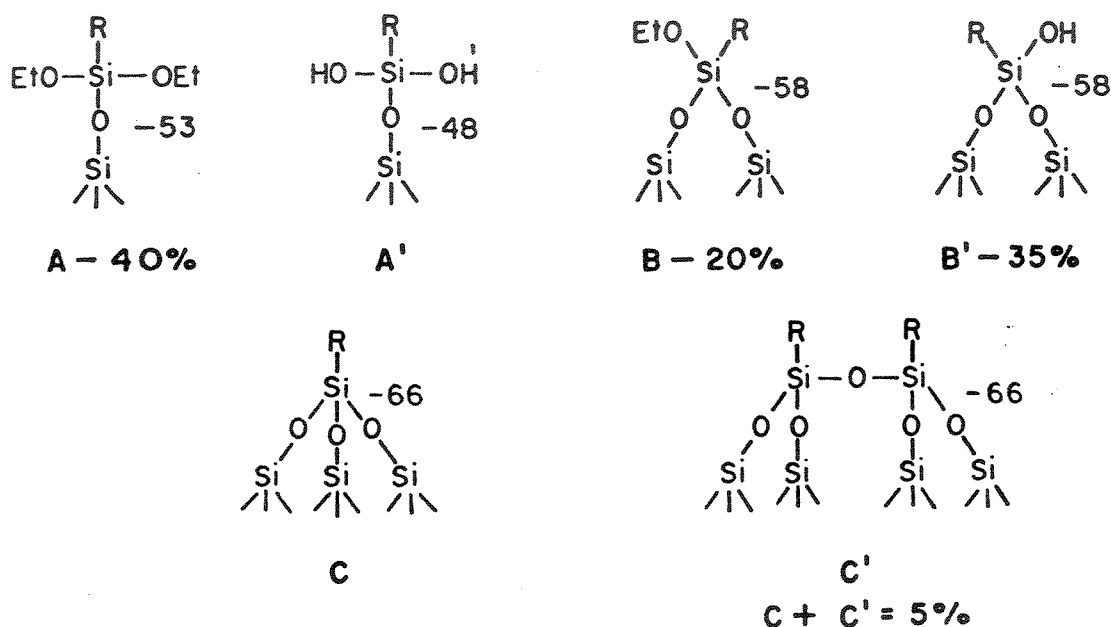


Figura 7. Representação das estruturas formada na superfície de sílica modificada. R = cadeia propílica; Et = C₂H₅.

No entanto, quando esta superfície modificada foi submetida ao tratamento térmico a 473K, foi observada uma redução acentuada dos picos -53 e -58ppm e o aumento do pico em -66 ppm, indicando a

transformação das estruturas mono e bidentadas para a forma tridentada [117].

Na reação em presença de água o produto preferencial formado é de estrutura cruzada, que foi confirmada por difração de raio-X [129].

No processo de modificação, alguns tipos de ligações covalentes podem ser formadas entre a superfície da sílica e o agente modificador: a) $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$; b) $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{C}\equiv$; c) $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$, cuja estabilidade térmica e hidrolítica aumentam na seguinte ordem: $a > b > c$ [16,68]. Com exceção das ligações do tipo $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ (M = metal) formadas no processo de ancoramento de óxidos metálicos e haletos metálicos e das ligações do tipo $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$, os demais tipos de ligações formadas na superfície são muito reativas [16].

Devido à alta estabilidade térmica e hidrolítica, a ligação $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ é a preferida nos processos de ancoramento de compostos organofuncionais na superfície da sílica, os quais seguem o mecanismo de substituição eletrofílica (S_{E}) [25], mostrado no esquema de reação, visto na Figura 8.

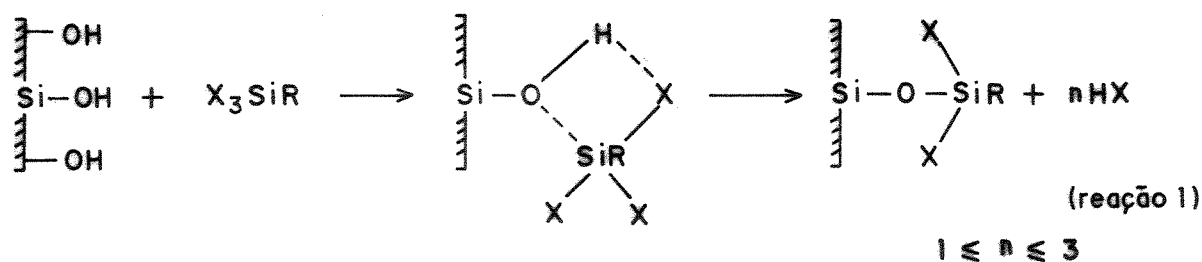


Figura 8. Mecanismo de reação de substituição eletrofílica na superfície de sílica gel. R=Composto orgânico como organossilanos ou composto orgânico ligado a um grupo funcional. X=Grupo de saída, como Cl, Br, I, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$.

Para obtenção da ligação do tipo $\equiv\text{Si-C}\equiv$ vários métodos podem ser empregados. O principal deles consiste na reação da superfície com compostos organoclorossilanos e organoalcoxissilanos [33,137].

Allum e colaboradores [33], justificam o uso desse método pelo fato da reação se passar em temperaturas moderadas e em apenas uma etapa.

Além deste, outros métodos utilizam a superfície de sílica gel previamente clorada que reage com: reagente de Grignard (RMgX , onde R = radical orgânico e X = Cl , Br , I) [130] e com organometálico de lítio [69,139].

As ligações do tipo $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ na superfície de sílica são obtidas a partir da reação direta com álcoois à temperaturas elevadas [68,130,131], ou clorando primeiramente a superfície e, numa segunda etapa, procedendo a reação com o álcool [132].

Observa-se que a cloração da superfície abre caminho para outras reações, devido à alta reatividade da ligação silício-cloro, da mesma forma que os clorossilanos em geral.

Vários reagentes podem ser utilizados na cloração da superfície de sílica como SOCl_2 [132], SiCl_4 [130,133] e TiCl_4 [69].

Deve-se enfatizar que ligações do tipo $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ em superfície hidrolisam facilmente [130,134].

As ligações do tipo $\equiv\text{Si-NH-C}\equiv$, são formadas pela reação da sílica clorada com aminas primárias ($\equiv\text{Si-NH-R}$) ou secundárias ($\equiv\text{Si-NR}_1\text{R}_2$) em mecanismo semelhante ao da ligação $\equiv\text{Si-C}\equiv$ [25,29,134-136] onde, R ligados aos grupamentos amínicos podem trazer outros grupos funcionais, como, COOH , NH_2 , aromáticos, etc. [136].

A Figura 9 sintetiza os diversos procedimentos que podem ser usados para modificar a superfície da sílica gel [10].

1.2.5. Funcionalização da superfície de sílica

O grande avanço na química de sílicas quimicamente modificadas é uma consequência direta de sua crescente aplicabilidade.

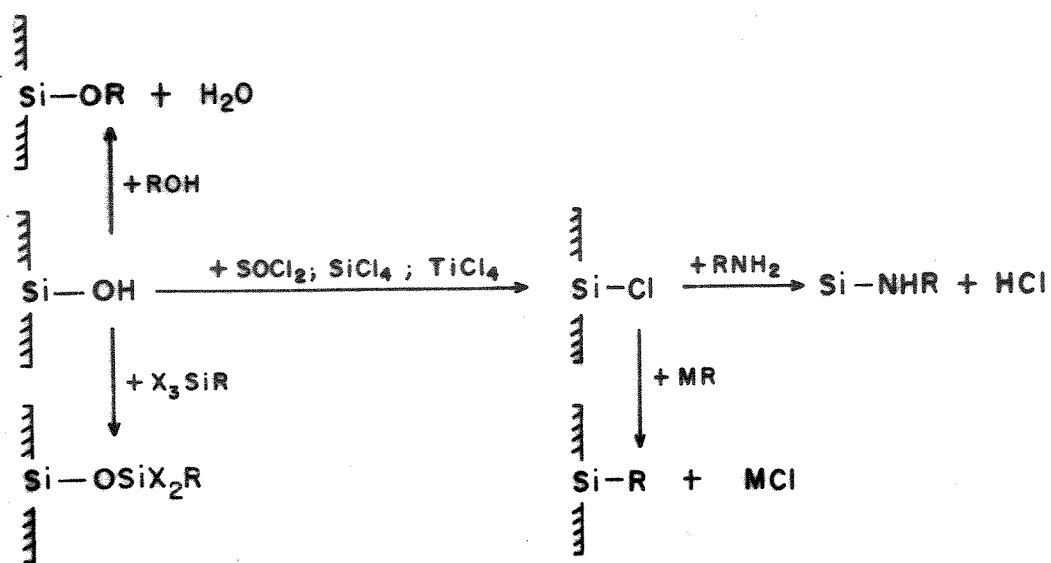


Figura 9. Diagrama das reações de modificações químicas que podem ser realizadas na superfície da sílica gel. R = grupo orgânico (organossilanos); X = grupo de saída, como Cl, Br, I, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$; MR = Composto organometálico, como LiR, XMgR.

O processo de funcionalizar a superfície tem sido extensivamente explorado nestes últimos anos, com a intenção de dotar as mesmas de propriedades específicas, e que estão correlacionadas com o tipo de compostos immobilizados à superfície. Assim, a utilização desses novos materiais obtidos é muito ampla, podendo desempenhar suas atividades de pesquisas acadêmicas ou tecnológicas [68].

Os compostos imobilizados variam desde compostos orgânicos [8,19,25,68,119,140,141], a inorgânicos, como, os óxidos metálicos [18,142,143], complexos metálicos e catalisadores [10,33,144,145], haletos metálicos [146] e compostos biologicamente ativos [147-154].

Basicamente, a superfície de sílica gel pode ser modificada com grupo funcionais, por dois processos: a inorganofuncionalização onde o agente modificador é um óxido metálico ou um haleto metálico [18,142], e a organofuncionalização, onde o agente modificador geralmente é um composto organossilano (alcoxissilanos ou clorossilanos). Estes agentes reagem nas duas extremidades, sendo que uma, reage com a superfície da sílica e a outra, liga-se ao grupo funcional [8,19,36,68].

A reação de modificação da superfície da sílica com compostos inorgânicos (óxidos e haletos metálicos, compostos organometálico), forma uma nova composição, através da formação de uma monocamada da espécie suportada diretamente na superfície [142,146,156].

Os principais métodos de modificação da superfície da sílica por compostos inorgânicos (processo de inorganofuncionalização) podem ocorrer como resultado:

- 1) Uma interação química de grupos reativos(OH) da superfície com o agente modificador;
- 2) Uma reação química preliminar da superfície em relação às reações, envolvendo modificações químicas por compostos inorgânicos;
- 3) A fixação na superfície da sílica gel de um composto organometálico;
- 4) A modificação da superfície por um haleto de metal de transição.

A Figura 10, mostra os principais métodos usados para modificar a superfície da sílica via compostos inorgânicos [146].

Para se fazer uma reação de organofuncionalização da superfície de sílica gel, dois caminhos básicos tem sido usados, como mostra a Figura 11 [16,25].

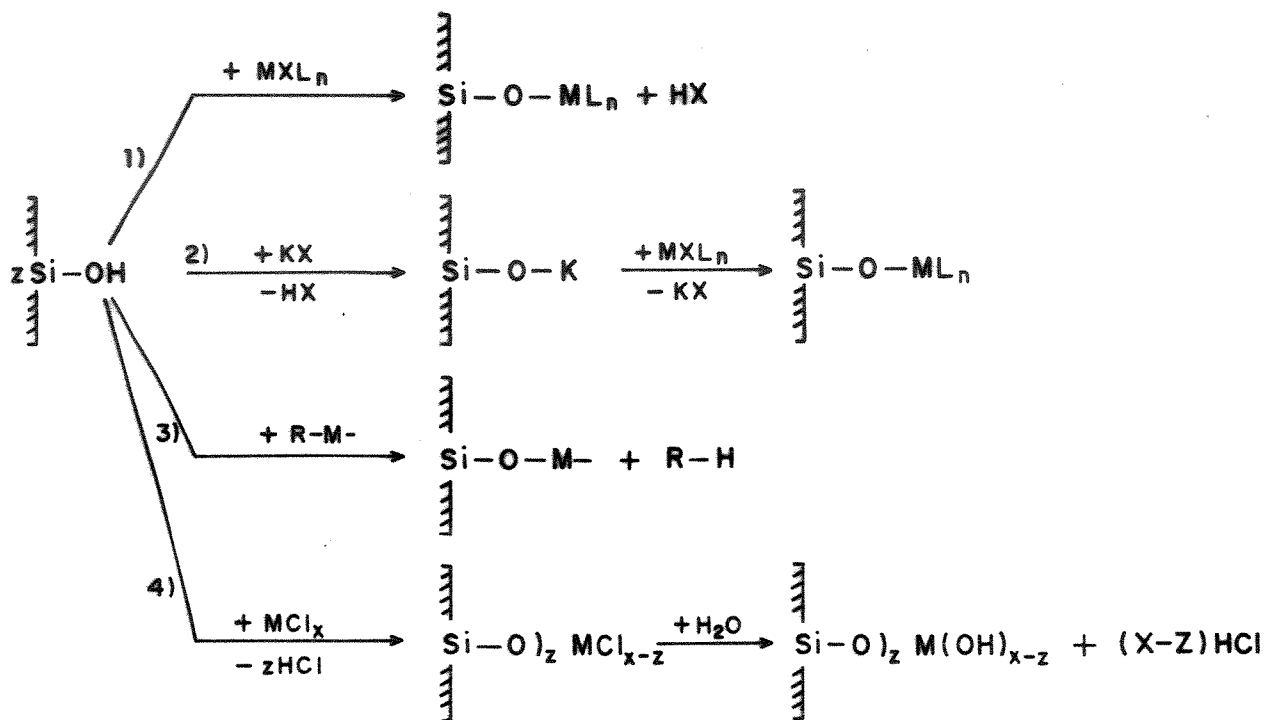


Figura 10. Reações de inorganofuncionalizações com a superfície de sílica gel. X=grupo de saída; K=metal alcalino; R=hidrocarboneto; L=ligante ou grupamento inorgânico.

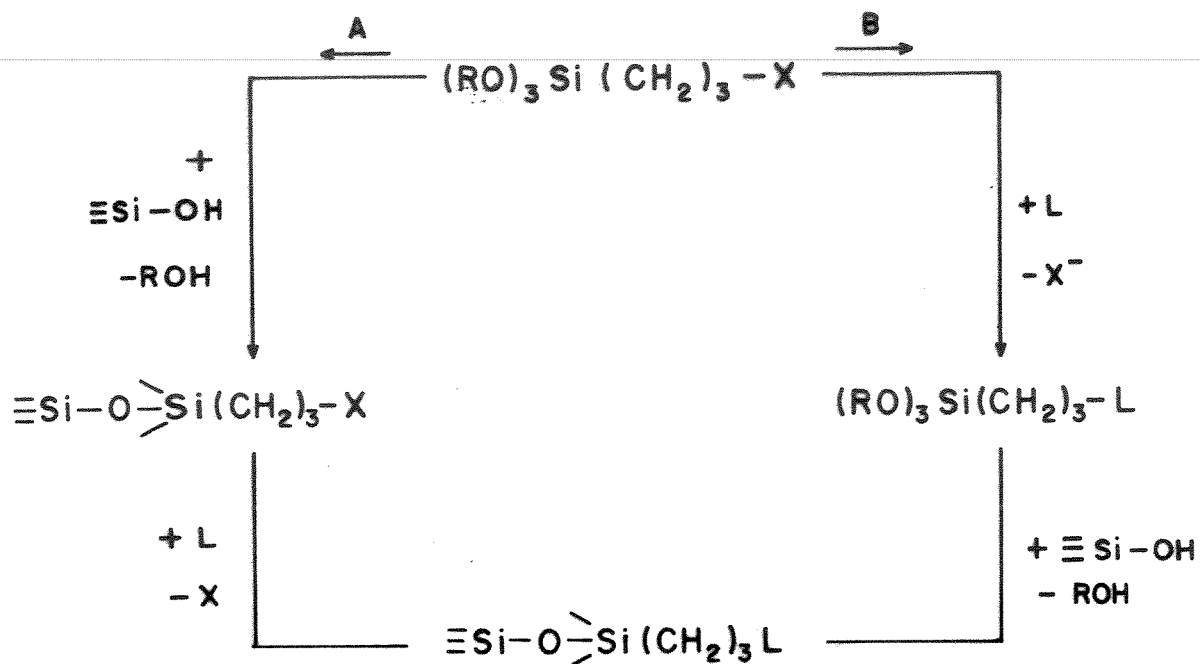


Figura 11. Diferentes maneiras de se introduzir um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica gel. $R=\text{CH}_3$, C_2H_5 ; L =ligante(grupo funcional); x =halogênio, NH_2 , SH , CN , etc.

No caminho (A), a sílica reage com a molécula do grupo funcional desejado. Em (B), observamos primeiro a reação da molécula modificadora com o grupo funcional e posterior reação com a sílica, obtendo-se a mesma sílica funcionalizada por ambos caminhos. Tem-se observado que o caminho (B) produz um rendimento melhor para a funcionalização de espécies, sendo mais fácil e mais precisa a sua caracterização [156], porém o caminho (A) é o mais utilizado, inclusive neste trabalho, devido às facilidades operacionais.

O ligante (L) é uma função orgânica, que pode ser uma proteína ou uma enzima [44,157] ou outras espécies [3,111,158,159].

Quando a superfície da sílica gel é organofuncionalizada, obtém-se os seguintes efeitos sobre os parâmetros da estrutura do poro: i) a reação desses grupos orgânicos com a superfície resulta na deposição de uma camada de certa espessura sobre a superfície [69]; ii) a reação conduz a um aumento específico na massa em relação a quantidade de material de partida. A área superficial específica e o volume específico dos poros da superfície organofuncionalizada devem ser corrigidos, por uma quantidade equivalente; iii) a organofuncionalização da superfície da sílica pode levar a uma alteração em sua polaridade.

A superfície da sílica, mesmo após a reação com os grupos organofuncionais, pode ainda ter grupos silanóis remanescentes, os quais são capazes de complexar íons metálicos, o que depende do meio. Portanto, é necessária a desativação destes grupos. Isto é feito, reagindo-os com clorotrimetilsilano, o qual não somente dá a proteção necessária, como também, aumenta a estabilidade química da superfície em relação à hidrólise [33,128,160].

1.2.6. Complexos metálicos suportados

As interações de íons metálicos com superfícies de materiais adsorventes têm sido objeto de muitas pesquisas, principalmente na área de catálise.

Catalisadores formados de complexos metálicos suportados em sílica, envolvem essencialmente, um composto contendo um metal coordenado à esta superfície.

A introdução de grupos organofuncionais coordenantes na superfície da sílica, possibilita a formação de complexos mais estáveis quimicamente do que os conseguidos com a sílica gel pura.

Por outro lado, quase sempre os complexos já são estudados em meio homogêneo, o que facilita o conhecimento do comportamento frente ao processo catalítico. Assim, torna-se fácil comparar seu

desempenho quanto à sua estabilidade e atividade catalítica nas duas situações.

Os complexos de metais de transição suportados em superfície de sílica gel via grupo funcional, podem ser conseguidos por dois caminhos diferentes [6,10,33], como mostra a Figura 12.

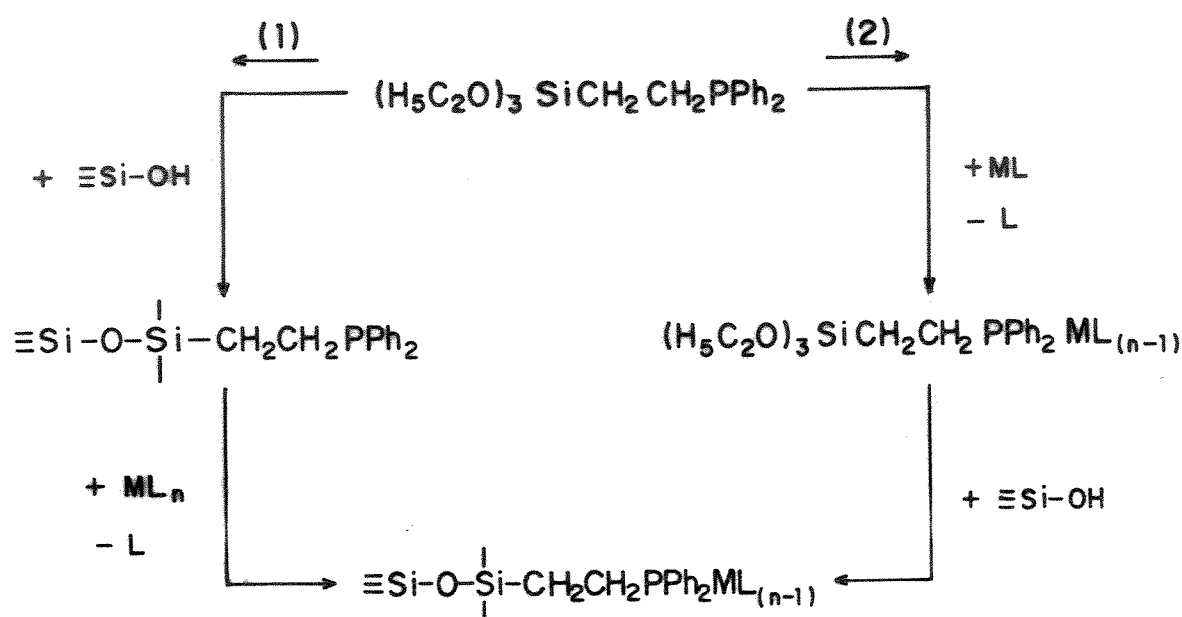


Figura 12. Procedimentos para a formação de complexos suportados em sílica gel.

O primeiro caminho (1), consiste na fixação do grupo funcional (difenílfosfina)etiltrióxissilano na superfície, seguido da reação de complexação com um metal de transição [33,161]. O segundo caminho (2), envolve inicialmente a reação entre o mesmo reagente e um complexo de metal de transição (em meio homogêneo) seguido da fixação desse complexo à superfície.

O caminho (1) apresenta algumas vantagens, tais como: i) permite preparar complexos que são instáveis em solução, pelo fato de que, a rigidez da superfície evita interações moleculares; ii) permite a preparação de grupos organofuncionais ligados à superfície, a partir de um grupo orgânico anteriormente ligado, usando-se métodos que não seriam possíveis de serem realizados através do caminho (2) [33]. Como exemplo, reagindo-se $\equiv\text{Si-O-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ com 4-picolillítio ($4\text{-LiCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) obtém-se $\equiv\text{Si-O-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, ao passo que a reação do derivado litiado com $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ não acontece, devido à reatividade dos grupos metoxilas [33].

A principal desvantagem do caminho (1) é a dificuldade de caracterização precisa da natureza do centro catalítico da superfície. O caminho (2) permite caracterizar o complexo fora da superfície por métodos convencionais de análises, tendo-se a vantagem de controlar a razão metal-ligante. Na prática, no entanto, muitos complexos obtidos por este caminho, não podem ser isolados na forma cristalina, mas sim na forma de óleos que precisam ser purificadas, além da possibilidade de ocorrência de hidrólise do silano, com conseqüente polimerização [33].

1.2.7. Propriedades superficiais e aplicações da sílica organofuncionalizada

As propriedades apresentadas pela sílica organofuncionalizada são determinadas, principalmente, pela natureza das espécies ligadas à superfície. Entretanto, um composto ancorado pode ter suas propriedades alteradas em função do processo de ancoramento e de interações como: i) interações entre as moléculas ligadas e a superfícies; ii) entre as moléculas ligadas e o meio exterior e iii) entre moléculas vizinhas da superfície. Mesmo assim, novas e vantajosas propriedades físicas e químicas são adquiridas pelas sílicas funcionalizadas [3,4,16].

A fixação de moléculas orgânicas complexantes na superfície da sílica faz com que a mesma adquira capacidade efetiva de adsor-

ventes, capaz de extrair íons metálicos de soluções complexas, inclusive da água do mar e de efluentes [3,4,8,16,19,59,60, 162-166].

Nesta área, a sílica funcionalizada apresenta grande aplicação, em virtude da alta seletividade e inexpansibilidade, permitindo assim, o desenvolvimento de um grande número de métodos efetivos de análises orgânica e inorgânica [3,4].

Na área de catálise, os catalisadores de metais de transição ancorados sobre a sílica gel, são classificados como heterogêneos de nova geração. Estes, combinam a atividade e seletividade dos complexos metálicos homogêneos com vantagem tecnológicas dos catalisadores heterogêneos tradicionais [33,39,155].

O uso de catalisadores ancorados em suportes inorgânicos reúne uma série de vantagens em relação aos seus análogos homogêneos: i) os suportes inorgânicos, como a sílica, alumina e zeólitos são relativamente de baixo custo, e o catalisador sobre estes materiais pode ser usado em sucessivas operações; ii) são termicamente estáveis à altas temperaturas; iii) não apresentam seletividade por solvente; iv) tem alta estabilidade hidrolítica e à radiação [3,4].

Em cromatografia, as sílicas quimicamente funcionalizadas encontraram sua maior aplicação. O desenvolvimento da química de sílica funcionalizada evoluiu junto com a cromatografia líquida [134]. Estima-se que, atualmente, cerca de 80% das separações cromatográficas são efetuadas por cromatografia de fase reversa polar, 18% por cromatografia de troca iônica ou fase normal polar, o restante por outras modalidades cromatográficas [15].

As propriedades essenciais da fase estacionária de uma coluna cromatográfica são adsorção, seletividade, estabilidade térmica e hidrolítica, não inchamento e uma cinética de troca rápida [3,4,14,16]. Estas propriedades são obtidas quando se tem grupo organofuncional ligado covalentemente à superfície da sílica, formando uma camada monomolecular [3,4,16,]

As sílicas funcionalizadas podem ser classificadas em grupos, de acordo com o grupamento funcional ancorado, os principais são:

1) As sílicas funcionalizadas com complexantes de íons metálicos. Este grupo é bastante extenso e engloba as sílicas funcionalizadas com aminas, amidas, ácidos carboxílicos, mercapto, aminoácidos, cetonas entre muitas outras [14,15].

a) As sílicas aminadas são excelentes complexantes de cátions de metais de transição e apresentam alta seletividade e eficiência na adsorção de metais nobres em presença de outros metais, como Cu, Fe, Ni, Co, Al e Ca, os quais são componentes constantes em amostras naturais de metais nobres [163-165]. São muito usadas em pré-concentração, separação e adsorção de metais [8,47,49-53, 167,168].

b) Sílicas funcionalizadas com grupamento amida têm forte afinidade de retenção de íons metálicos [55,167].

c) Sílicas funcionalizadas com o grupo mercapto apresenta alta afinidade pelos metais Ag(I), As(III), Cd(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II), os quais são separados e pré-concentrados por este grupo, em amostras de águas naturais e do mar [50,162].

d) Sílicas contendo grupos com átomos de oxigênio como doador. Nesta categoria estão os ácidos carboxílicos, as cetonas e aminoácidos usados geralmente em cromatografia, em pré-concentração de metais e como base para suportar catalisadores homogêneos, são bons complexantes e são muito usados em separação de proteínas [15,16,111,170].

2) As sílicas funcionalizadas com ciclodextrinas. As ciclodextrinas são compostos constituídos de repetidas unidades de glicose, formando uma estrutura de natureza hidrofóbica. São compostos de inclusão semelhantes aos zeólitos, daí serem usadas em cromatografia de inclusão, nas indústrias alimentares, farmacêuticas e agroquímicas [14,15].

3) As sílicas funcionalizadas com compostos biológicos. As sílicas funcionalizadas com proteínas e enzimas são usadas na manufatura de produtos farmacêuticos e químicos, em medicina veterinária, humana ou como sensores em bioanálises [3,171].

1.3. ADSORÇÃO EM SUPERFÍCIE SÓLIDAS

1.3.1. Processos físicos e químicos de adsorção

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 [70]. Em outras palavras, o processo de adsorção pode ser definido como a concentração de uma espécie na interface de duas fase imiscíveis.

No processo de adsorção, a força entre as ligações envolvidas entre o adsorbato (átomos ou moléculas), que estão sendo adsorvidas e o adsorvente (superfície) caracterizam o tipo de processo ocorrido. Podemos diferenciar dois tipos de adsorção: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção.

Na adsorção física, o adsorbato é adsorvido sem que haja mudanças em sua natureza química, [70], ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Nesse caso, supõe-se que a superfície não é alterada e que sua única função é fornecer um campo potencial para o adsorbato. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é preso(a) à superfície de um sólido adsorvente por forças de van der Waals e ligações por pontes de hidrogênio [172-174]. Já na adsorção química, o adsorbato sofre mudanças no seu ambiente químico, ocorrendo a formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente (superfície) [70]. Por isso, o adsorvente e o adsorbato devem ser vistos juntos como uma nova entidade química [172]. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é preso(a) à superfície de um sólido adsorvente através de recobrimento de orbitais, envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas.

1.3.2. Interações moleculares na adsorção

Na adsorção de uma gás(adsorbato) pela superfície de um sólido (adsorvente), o mecanismo de adsorção depende somente da natureza das forças que atuam entre o adsorvente e as moléculas do adsorbato (Figura 13).

O mecanismo de adsorção molecular de uma dada substância em solução por um adsorvente(superfície sólida), é muito mais complicado, pois várias interações estão envolvidas no processo de adsorção. No caso das mais simples, uma solução binária, a adsorção depende, mesmo em baixas concentrações, dos seguintes fatores (Figura 13):

- Forças atuando entre as moléculas do 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 das solução (Z e S) ou seja, o adsorbato(Z) e as moléculas do solvente(S), ambas na camada da superfície do adsorvente, devem ser consideradas [72,175].

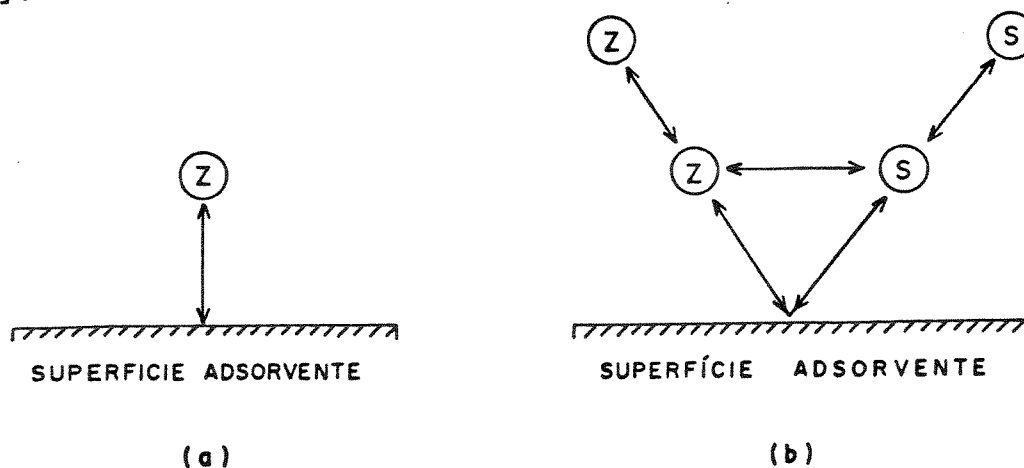


Figura 13. Esquema de interações moleculares que ocorre na adsorção: a) de uma fase gasosa; b) de uma solução binária. Z-molécula do adsorbato, S-molécula do solvente.

1.3.3. Modelo de adsorção em superfícies

A composição e a disposição de átomos ou moléculas numa superfície sólida, são importantes nos processos de adsorção. Assim, o conhecimento dos parâmetros físicos, como área superficial específica (S) ($m^2 g^{-1}$), volume total de poros (V_p) ($ml g^{-1}$), diâmetro médio do poro (d_p) (Å), função de distribuição de poros $f(d_p) = d(V_p)/d(d_p)$ do adsorvente, são obtidas por medidas de adsorção/dessorção de gases [70,176].

Muitos modelos foram desenvolvidos, para explicar o comportamento do fenômeno de adsorção de um gás sobre uma superfície [176-179]. Dentre estes, o modelo de adsorção de Langmuir encontra grande aceitação [177].

O modelo original de Langmuir considera a adsorção em monocamada, localizada e com calor de adsorção independente da extensão de superfície, com intensidade semelhantes às forças existentes entre átomos e moléculas no estado sólido [177].

Este modelo original já sofreu muitas adaptações, entre elas, tem-se o caso da teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que é uma ampliação do modelo original para englobar também adsorção gasosa em multicamadas [180].

1.3.4. Adsorção na interface sólido-líquido

A adsorção na interface sólido-solução (adsorção em solução) pode ser estudada por duas teorias diferentes. A primeira diz que, o fenômeno ocorre através da formação de uma monocamada de adsorção na superfície do adsorvente. A segunda, mais complexa, envolve a formação de multicamadas superficiais.

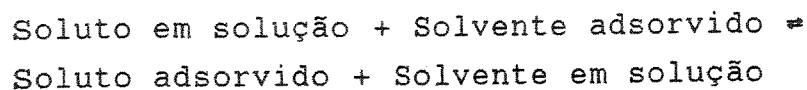
Estes tipo de adsorção é, em geral, similar àquela que ocorre na interface sólido-gás. Entretanto, no primeiro, o fenômeno é mais complexo devido à presença do terceiro componente, isto é, do solvente, cujas moléculas podem, também, ser adsorvidas na superfície do sólido adsorvente. Dessa maneira, elas competem com

as partículas do soluto.

Os processos de adsorção em solução onde predomina a adsorção em monocamada têm sido muito estudados, utilizando-se diversos adsorventes [181,182]. Esse tipo ocorre sempre que uma quantidade adsorvida alcança um valor máximo em determinada concentração e permanece constante.

O processo de adsorção pode ser expresso por medidas de isotermas de adsorção, entendendo-se esta medida como a relação entre a quantidade de adsorvato (no caso soluto), adsorvido sobre a superfície do material adsorvente (sólido), por unidade de massa, a uma dada temperatura e à diferentes concentrações.

Quando o sistema adsorvente-adsorvato apresenta comportamento de adsorção em monocamada, o processo de adsorção pode ser representado pelo equilíbrio [24]:



Quantitativamente, a adsorção em solução pode ser expressa através de vários parâmetros, entre os quais se destacam [183]: N_f , que representa o teor de soluto adsorvido por unidade massa do adsorvente (mol g^{-1}) e C , representa a concentração do soluto na solução, quando se estabelece o equilíbrio de adsorção (mol dm^{-3}).

A adsorção pode ser caracterizada pelas seguintes fatores: i) dependência de N_f com a temperatura T : $N_f = f(T)$; ii) dependência de C com a temperatura T : $C = f(T)$; e iii) dependência de N_f com a concentração C : $N_f = f(C)$.

O gráfico que descreve a função, $N_f = f(C)$ a uma dada temperatura, denomina-se isoterma. Na Figura 14, é mostrado o modelo de isoterma de adsorção em monocamada (Tipo Langmuir).

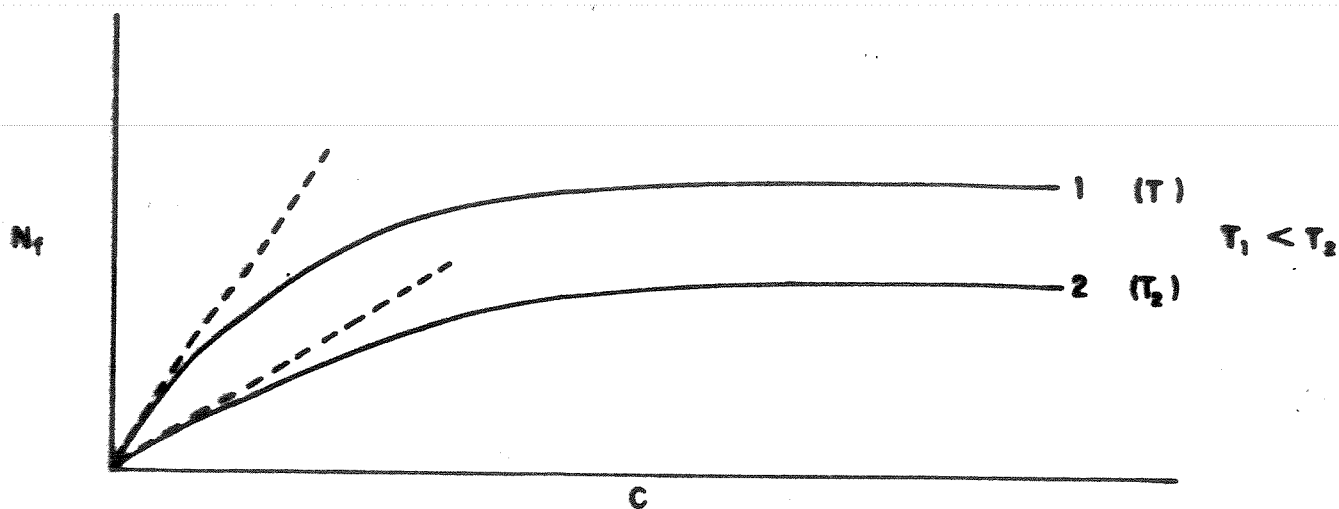


Figura 14. Modelo de isoterma de adsorção (N_f versus C)

O ramo inicial da isoterma, quase reto, indica que, nessa região a adsorção é proporcional às concentrações de equilíbrio, com os valores mais baixos para os parâmetros N_f e C . Nessas condições, existem consideráveis porções da superfície adsorvente que permanecem, ainda livres.

O ramo da isoterma, quase horizontal, corresponde aos valores mais elevados de concentração. Nessa situação, a superfície do material adsorvente se encontra completamente saturada com o adsorvato. Se uma camada monomolecular se formar na superfície adsorvente, a quantidade de substância adsorvida virtualmente não dependerá mais da concentração da solução.

A adsorção em solução é fortemente afetada pela polaridade e porosidade da superfície adsorvente.

Como regra geral, adsorventes não-polares adsorvem melhor solutos não-polares, enquanto que adsorventes polares adsorvem melhor solutos polares.

O efeito da porosidade da superfície adsorvente depende das dimensões de seus poros e tamanho de partículas do adsorvato (soluto). Com o aumento da porosidade do material adsorvente, a adsorção de partículas menores também aumenta. Se as partículas maiores não conseguem penetrar nesses poros, a adsorção decresce ou em alguns casos, esta se torna muito lenta. Dessa maneira, a influência do tamanho dos poros nesses processos pode ter alguma ação seletiva [183].

Quando à natureza química do soluto na adsorção, é difícil fazer alguma generalização para o fenômeno, uma vez que o mesmo depende não só da polaridade da superfície adsorvente, como também das propriedades do solvente. Como já citado anteriormente, na realidade, esses processos envolvem no mínimo três forças de interação: soluto-solvente, soluto-adsorvente, solvente-adsorvente [184-188].

1.4. MOLÉCULAS LIGANTES: Considerações Gerais

As moléculas ligantes que serviram para funcionalizar a superfície das sílicas utilizadas neste trabalho, foram os grupos funcionais N-(2-piridil)acetamida, diacetamida e acetilacetona, os quais faremos algumas considerações a seguir.

1.4.1. N-(2-Piridil)Acetamida)

A N-(2-piridil)acetamida é uma amida cuja estrutura aparece na Figura 15, pois tem como um dos substituintes, a piridina na posição orto, isto evidentemente, faz deste, um ligante que potencialmente apresenta três pontos de coordenação ou seja, o nitrogênio piridínico, o oxigênio da carbonila e o nitrogênio do grupo amida. A interação deste último com os cloretos metálicos divalentes MCl_2 ($M=Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ e Hg) em estudo é pouco provável [189,190].

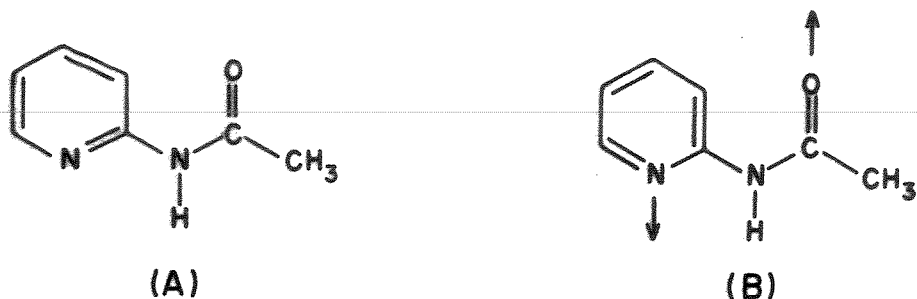


Figura 15. A) Estrutura da N-(2-piridil)acetamida(pa).
 B) Representação de dipolos na molécula de pa.

Esta molécula, pode ser considerada como um derivado da 2-aminopiridina através da acetilação da mesma ou da acetamida em que um hidrogênio é substituído pela piridina na posição orto, apresentando portanto, ligação peptídica. Este tipo de ligação tem despertado interesse no campo da bioinorgânica, envolvendo complexos metálicos, entre os quais, o próprio zinco, com a finalidade de se formular um modelo catalítico enzimático [191,192].

A N-(2-piridil)acetamida é um composto tóxico [193] e apresenta-se como cristais brancos em forma de agulhas, que funde num intervalo de temperatura de 68-69,5 [190,194-196].

São reduzidas as referências da literatura sobre este ligante. Estudos de identificação desse composto foram feitos principalmente através da espectroscopias de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN- ^1H), [197-199] e de infravermelho [200,201]. O seu espectro infravermelho foi exaustivamente estudado por Katritzky e colaboradores [200,201], tendo sido feitas atribuições de praticamente todas as bandas no intervalo de 4000 a 960 cm^{-1} . Na região de baixas frequências algumas atribuições foram feitas por

Monoyama e colaboradores [189] e por Bould e Brisdon [199].

Os estudos realizados usando RMN-¹H, mostraram que o ligante apresenta-se na forma livre em uma estrutura planar (forma Z), com o anel aromático em posição trans ao grupo metílico [197,19]. Esta configuração trans predomina de maneira geral tanto no estado sólido como em solução em amidas N-monossustituídas [199,202,203], salvo em casos onde ocorrem problemas estéricos, como em algumas acetanilidas com substituintes volumosos na posição orto [204].

A explicação para a predominância dessa estrutura na molécula é sua estabilização pela forte interação dipolo-dipolo entre o anel piridínico e o grupo acetamida no mesmo plano [199], (Figura 15), sendo que nos casos das amidas, bem como nos ácidos carboxílicos, comprovou-se que as moléculas tendem a adquirir uma conformação que minimize o momento dipolar [205]. Os dipolos estando em direções opostas dificultam a rotação entre o carbono do anel piridínico e o nitrogênio.

Embora não exista estudo de raio-X para a molécula de pa, a determinação da estrutura por este método da acetanilida sólida, mostrou ser aproximadamente planar, com a carbonila orientada na direção do anel aromático dando configuração trans ou Z [206]. Posteriormente, estudos de RMN-¹H confirmaram esta estrutura em solução, baseados nos valores da contribuição anisotrópica para o deslocamento orto [197].

Dados de raio-X sugerem que a configuração trans é mais estável e tem-se mostrado que em polipeptídeos e proteínas, as ligações peptídicas são predominantemente trans, exceto em alguns oligopeptídeos cíclicos [207].

Com relação aos complexos de N-(2-piridil)acetamida com os metais de transição, o trabalho pioneiro deve-se a Sutton [208], que descreveu a preparação de composto de índio (III), cuja fórmula é $[InX_3.3Pa]$, onde X=Cl, Br, I. Monoyama e colaboradores [189] prepararam e caracterizaram complexos com Pd(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II). Warnke [196], também preparou e caracterizou compostos de coordenação de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Mn(II) com este ligante.

Bould e Brisdon [199] fizeram um estudo sobre as propriedades complexantes e estereoquímicas de algumas amidas secundárias e terciárias derivadas de 2-aminopiridina, entre elas a N-(2-piridil)acetamida. Eles prepararam e caracterizaram complexos com cloreto de Zn(II), além de alguns íons metálicos usados anteriormente [189].

Mais recentemente, Airoidi e colaboradores [190,195] prepararam e caracterizaram complexos desse ligante com alguns lantanídeos e com haletos de Zn(II), Cd(II) e Hg(II), bem como foi estudada toda termoquímica do ligante e dos adutos.

Dos complexos de coordenação obtidos com os íons Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II), a N-(2-piridil)acetamida está agindo como um ligante bidentado, onde a coordenação foi atribuída aos átomos de nitrogênio piridínico e do oxigênio do grupo amida simultaneamente [189,190,195,196,199].

1.4.2. Diacetamida

Dos vários compostos ligantes que doam elétrons através do oxigênio de carbonilas, as amidas alifáticas, que são compostos de fórmula geral $R_1CONHCOR_2$, têm tido especial atenção no estudo da formação de complexos de adição com vários metais lantanídicos [209,210], transição [211-215] e não-transição [216,217].

A diacetamida ($R_1 = R_2 = CH_3$) é a mais simples dentre uma série homóloga de amidas alifáticas contendo o grupo -CONHCO- que atua como um ligante muito especial, devido suas várias possibilidades estruturais [218], como mostra a Figura 16.

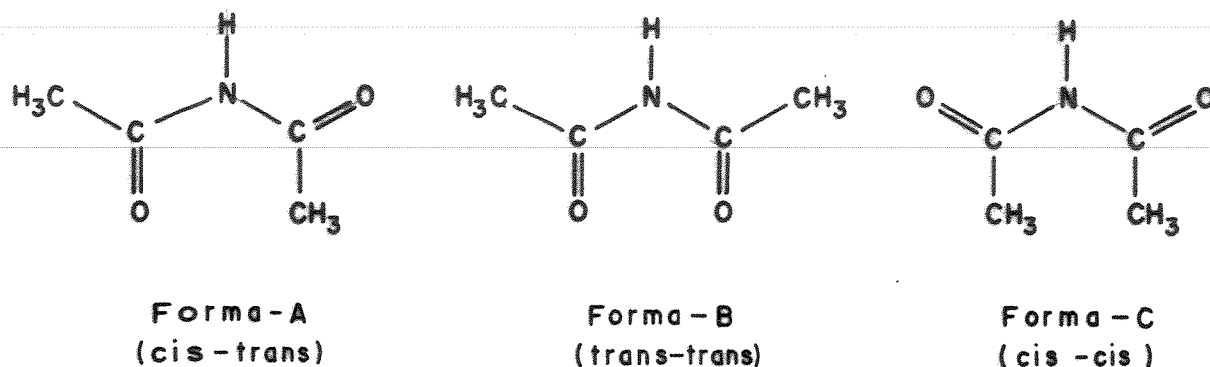


Figura 16. Formas estruturais possíveis da molécula de diacetamida.

Ela pode existir na forma estabilizada, segundo um dímero estável cis-trans(forma-A), que surge da recristalização em metanol, etanol, éter, clorofórmio, tetracloreto de carbono ou a partir de sua forma fundida. Outra possibilidade, é que ela pode também ser isolada como uma espécie monômero trans-trans (forma-B), de estabilidade menor que a forma dímera, que é obtida por cristalização em água e provavelmente esta espécie exista em solução aquosa. Ambas as formas podem existir como sólidas à baixa temperatura, embora a forma-B(a qual é extremamente difícil de isolar) reverte à forma-A [213], devido sua forte tendência em dimerizar. A diacetamida na forma-A é a mais estável das três, contudo o ligante pode estabilizar segundo a forma-B, através de complexação, como sugerem estudos feitos tanto na fase sólida [213,217] quanto em solução [212]. É um composto sólido, que funde em 79°C [219,220].

Estudos sobre a identificação da diacetamida foram feitos através de ponto de fusão, espectrometria de massa; espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton [220] e de infravermelho [213,221,222].

Como ligante, esta molécula é capaz de formar vários complexos de coordenação com metais, mas é muito difícil de se fazer um julgamento, a priori, do meio pela qual está coordenada [214,219].

Gentile e colaboradores [212] prepararam complexos contendo a diacetamida ligada a Co(II) e Ni(II) em meio acetônico, e sugeriram que a mesma estava coordenada como ligante bidentado na forma trans-trans. Esses mesmos autores, investigaram extensivamente outras complexas de diacetamida [213,216,223].

Kharitonov e colaboradores [214] também prepararam e estudaram as propriedades de coordenação de Co(II) e Ni(II) em solução aquosa, com a diacetamida, dando complexos estáveis, contendo duas moléculas do ligante para cada metal. As análises da estrutura do complexo de Co(II) por Raio-X [214] indicam que a molécula atua como um ligante bidentado, formando um anel quelato de seis membros com coordenação via átomos de oxigênio. Esta conclusão está de acordo com os resultados da espectroscopia infravermelho [217,224], a qual indica que houve uma redução na frequência de estiramento da carbonila C=O, quando coordenada ao metal.

1.4.3. Acetilacetona

As β -dicetonas são ligantes bidentados que formam complexos com quase todos os metais da tabela periódica [225,226]. Dentre as β -dicetonas, o ligante mais simples e o mais investigado é a 2,4-pentanodiona (acetilacetona). Desde a preparação da acetilacetona e compostos similares, a química desses compostos tem tido considerável interesse em suas propriedades e reações que os mesmos podem efetuar. Uma das características mais importantes deste ligante é a presença do grupo β -carbonila, cujo próton do átomo de carbono intermediário permite a existência do equilíbrio tautomérico das formas ceto-enólicas. É um ácido fraco, onde o próton do carbono intermediário pode ser facilmente perdido para formar o ânion enolato com uma distribuição de carga negativa π sobre os

cinco átomos da molécula, compreendendo dois oxigênios e três carbonos não terminais, dando uma estrutura simétrica localizada, como mostra a Figura 17 [225,226].

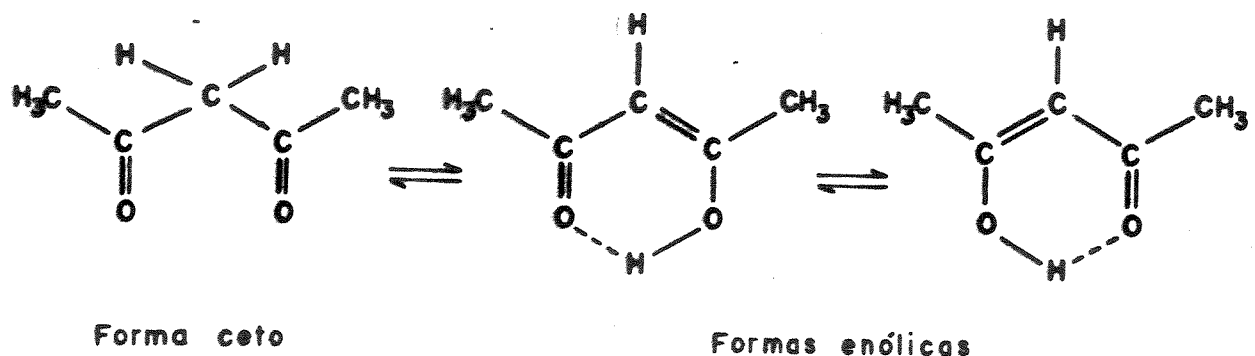


Figura 17. Tautomerismo da β - dicetona.

Desta maneira, a acetilacetona, assim como outros compostos das β -dicetonas capazes de exibir tautomerismo, reagem com cátions metálicos para formar complexos, nos quais o metal substitui o hidrogênio enólico através da ligação bidentada nos dois átomos de oxigênio, de modo que é formado um anel quelato de seis membros [227,228].

Estudos cristalográficos [229] mostram que todos os ânions enolatos coordenados ao metal apresentam a mesma simetria e que os complexos acetilacetona com estruturas octaédricas, as distâncias das seis ligações metal-oxigênio(M-O) são iguais.

Nakamoto e colaboradores [230] discutiram a relação entre o espectro infravermelho e a estabilidade de complexos acetilacetona de metais divalentes. Eles concluíram que a estabilidade desses complexos decresce na ordem paládio>cobre>níquel>zinco.

Diversos aspectos relacionados à síntese, estrutura, ligação e outras propriedades dos complexos β -dicetonas têm sido discutidos em vários artigos de revisão [228,229,231-235].

Além do interesse acadêmico que as β -dicetonas dão para a química, estes compostos têm sido muito usados não somente como implemento químico, mas também em muitas aplicações práticas [228].

1.5. MOLÉCULA DA ACETILACETONA IMOBILIZADA

A imobilização de grupos acetilacetônicos têm sido estudada por vários pesquisadores.

Allum e colaboradores [33] descreveram métodos para imobilizar grupos ligantes, entre os quais, a acetilacetona em superfície de sílica gel. Isto foi feito com a finalidade de preparar complexos de metais de transição para uso em sistemas catalíticos.

Seshadri e Kettrup [236] prepararam a sílica gel suportada com o grupo β -dicetona. Estudos realizados com esta superfície mostraram que a mesma apresenta propriedades seletivas de adsorção para os íons $UO_2(II)$, $Cu(II)$ e $Fe(III)$. A capacidade de troca e a separação do íon $UO_2(II)$ de $Cu(II)$, $La(III)$ e $Th(IV)$, também foram investigados.

Skopenko e colaboradores [237] imobilizaram e caracterizaram por espectroscopia infravermelho e eletrônica de reflectância difusa nas regiões do UV-visível, os complexos acetilacetona de $Cu(II)$, $Ni(II)$ e $Pd(II)$ em superfície de sílica gel.

Skopenko e colaboradores [118] reagiram a acetilacetona (L) com a superfície γ -aminopropil-aerosil(sílica) para obter γ -APA-(acac). Esta superfície foi tratada com soluções de $Cu(OAC)_2$ e $PdCl_2$ em acetona e acetonitrila, formando complexos na razão molar de $M:L=Cu:2L(acetona)$; $Cu:L(acetonitrila)$ e $Pd:2L(acetonitrila)$. A formação desses complexos em superfície foi confirmada pelas espectroscopias infravermelho, eletrônica e EPR.

Kolotuska e colaboradores [119] imobilizaram algumas β -dicetonas em superfícies de sílica gel organomodificadas. A estrutura e as propriedades dos grupos orgânicos ligados foram investigadas por espectroscopia infravermelho e análises térmicas. A adsorção de íons $Co(II)$ e $Cu(II)$ e propriedades catalíticas

destas superfícies quimicamente modificadas foram também estudadas.

Mil'chenko e colaboradores [170] utilizaram a superfície de sílica gel suportada com o grupo acetilacetona no estudo de adsorção de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) em função do pH. Os autores determinaram a capacidade de adsorção, a estabilidade e a simetria dos complexos acetilacetatos na superfície. O espectro de EPR do complexo de Cu(II) mostrou que o mesmo apresenta uma simetria octaédrica com distorção rômica. Já o espectro eletrônico de reflectância difusa (uv-vis) para o complexo de Co(II) apresentou bandas de absorção máxima características de íon Co(II) em um ambiente tetraédrico.

Recentemente, Espínola e colaboradores [51] reagiram o grupo acetilacetona com a 3-propiletilenodiamina ligada a superfície de sílica gel. Esta superfície foi caracterizada por infravermelho e utilizada no estudo de adsorção de cátions divalentes a partir de soluções etanólicas.

Outros pesquisadores [56], também prepararam e utilizaram a superfície de sílica gel quimicamente modificada com a molécula de acetilacetona em análises inorgânicas.

1.6. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DAS SILICAS MODIFICADAS E FUNCIONALIZADAS

Várias técnicas espectroscópicas são bastante úteis na caracterização de superfícies. Na análise da superfície de sílica modificada via ligação química com grupos organofuncionais e outras reações, tais como, a formação de complexos suportados, tem estimulado muitos pesquisadores a buscarem novos métodos físicos de caracterização e conseqüentemente, futuras aplicações para estes materiais. Assim, o comportamento superficial dos mesmos, pode ser estudado através de suas propriedades físicas e químicas, tanto do ponto de vista qualitativo, como quantitativo. Portanto, a utilização simultânea de várias técnicas espectroscópicas podem auxiliar na análise de materiais que apresentam centros paramagné-

ticos, radicais livres, íons metálicos, complexos homogêneos e heterogêneos, com um potencial muito grande na identificação dos sítios ligantes, na elucidação de estrutura local e o ambiente das espécies que estão sendo observadas e suas transformações. Alguns desses métodos que foram utilizadas neste trabalho, serão abordados a seguir.

1.6.1. Espectroscopia infravermelho(IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem sido em todas as áreas de aplicação bastante utilizada. Esta técnica fornece informações sobre ligações químicas, estruturas de espécies presentes e de formação de complexos metálicos suportados em superfície. As investigações básicas foram feitas por Eischens e colaboradores [238]. A partir dos anos 50, muitos artigos relacionam a absorção infravermelho de moléculas quimissorvidas.

Em geral, torna-se difícil identificar as bandas correspondentes às ligações adsorvente-adsorvato. Mudanças nos espectros, entretanto, caracterizam as moléculas adsorvidas quando comparadas com o adsorvato livre. Estas mudanças nos dão informações valiosas sobre a ocorrência da ligação. A espectroscopia IV pode ser uma ferramenta adequada para a distinção entre fisissorção e quimissorção de moléculas. Pode haver ausência de novas bandas de absorção quando o adsorvato torna-se adsorvido, mas isto não constitui uma prova de fisissorção. Por outro lado, o aparecimento de novas bandas inequivocamente estabelece que uma quimissorção ocorreu [239].

Há referências na literatura que tratam do uso da espectroscopia IV na identificação de bandas de absorção características de moléculas ligantes ou íons metálicos ligados à superfície quimicamente modificadas, com graus variados de sucessos [14,119, 237,240-242]. Os primeiros objetivos de tais estudos consistiam em provar a existência de ligantes ligados à superfície de substratos. Berendensen e de Galan [243] apresentaram espectros de IV para uma variedade de fases ligadas e bandas de absorção para a funcionalidade

dade de ligantes específicos. Os espectros obtidos antes e depois da fase modificada não mostraram evidências.

Infelizmente, muitas dificuldades são encontradas nas investigações do emprego de IV no estudo da conformação em fases ligadas em sílica. O principal problema decorre das interferências do material do suporte que, muitas vezes é um forte absorvente no IV e suas transições decorrentes de várias conformações de grupamento alquilas ligados são fracos [14]. Além do mais, interferências de pequenas partículas espalhadas atenuam o sinal. Por outro lado, quando se tem na superfície modificada, íons de metais de transição adsorvidos, as aplicações desta técnica torna-se limitada, pois a região do espectro típico para as absorções de bandas referentes às ligações metal-ligante não são claramente observadas.

A espectroscopia IV convencional limita-se muito ao intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , devido à problemas experimentais relacionados à fontes e detectores. A região de baixa frequência (900 a 400 cm^{-1}) é conhecida como região de energia limitada, onde dificilmente se obtém boa razão sinal/ruído [244]. O problema pode ser superado: esses sinais de interferências são fracos e muitas vezes superpostos. Para superar estes obstáculos, o sinal pode ser melhorado por um sinal mediado com a espectroscopia de transformada de Fourier (FT-IR) [14], que hoje é uma técnica bem estabelecida [245] e bastante aplicada na caracterização de superfícies quimicamente modificadas [246].

1.6.2. Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- ^{13}C) no estado sólido

Uma das técnicas mais promissoras a ser aplicadas no estudo de superfícies quimicamente modificadas é a ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- ^{13}C). Esta técnica fornece informações sobre as relações quantitativas de espécies ligadas, a reatividade, a elucidação de estrutura de ligantes ligados, composição e também,

a formação de complexos sobre superfícies quimicamente modificadas. No entanto, esta técnica esteve durante muitos anos, restrita à sistemas líquidos ou em solução [247]. Em meados da década de setenta a RMN foi estendida à análises de amostras sólidas cristalinas ou amorfas, através do desenvolvimento das refinadas técnicas de rotação de ângulo mágico(MAS) e polarização cruzada (CP) [96-98,113,114,121,248-250].

A combinação CP e MAS minimizou as mudanças químicas, causadas pelas interações anisotrópicas, como também, aumentou a sensibilidade das medidas [57], permitindo assim, obter espectros de amostras sólidas com alto grau de resolução [251], desenvolvendo dessa maneira, estudos importantes na caracterização da estrutura, composição e transformação da superfície de sílica gel pura e modificada [96,112,252-256].

A condição de ressonância de um núcleo magnético é resultado da contribuição das interações representadas pelos deslocamentos químicos isotrópicos pelo acoplamento spin-spin e pelas interações anisotrópicas (interação quadrupolar e dipolo-dipolo) [251,257].

Em sistemas líquidos, as interações anisotrópicas têm influência zero, devido ao rápido movimento molecular isotrópico (movimento Browniano). Por outro lado, em amostras sólidas, as interações anisotrópicas são diferentes de zero, gerando assim, um alargamento nos picos de ressonância [251,257].

Maciel e colaboradores [253] são dominantes no uso da técnica RMN CP/MAS, na caracterização de superfícies de sílica gel pura e funcionalizadas. Leyden e colaboradores [113] utilizaram as técnicas de RMN-¹³C CP/MAS para estudar as estruturas de organossilanos quimicamente ligados na superfície da sílica gel. Shinoda e Saito [248], através da espectroscopia RMN-¹³C CP/MAS estudaram a formação de complexos de íons Pt(II) e Rh(III) na superfície de sílica modificada com ligante aminado. Propuseram estruturas dos complexos formados entre Rh(III) e superfície.

A partir do trabalho de Maciel e colaboradores [96], outras publicações apareceram sobre caracterização de superfície de sílica

gel usando RMN CP/MAS de ^{13}C e ^{29}Si , dando alguns esclarecimentos, sobre a química de superfície de sílica gel pura e modificada.

1.6.3. Espectroscopia Eletrônica na Região Ultravioleta e do Visível(EE)

Os complexos de metais de transição imobilizados num suporte de superfície sólida [258] e superfície quimicamente modificada [259] são de grande interesse industrial, principalmente no campo da catálise. Naturalmente, as propriedades catalíticas desses materiais dependem do estado de oxidação do íon metálico e da sua estrutura no complexo.

Sabe-se que a imobilização e a formação desses complexos em tais superfícies não tem sido suficientemente estudada. Investigações a esse respeito têm sido feitas através da espectroscopia eletrônica, com o intuito de se ter conhecimento acerca dos sítios de coordenação e da estrutura local de um complexo metal-ligante suportado.

A espectroscopia eletrônica nas regiões do ultravioleta-visível (UV-vis) tem se tornado uma técnica de determinação estrutural altamente eficaz, principalmente na análise de estrutura de espécies complexos de íons de metais de transição.

Um íon metálico isolado com orbitais d de mesma energia ou degenerados sob o efeito de um campo ligante, perde a degenerescência pelo desdobramento desses orbitais em níveis de energia distintos. A espectroscopia eletrônica fornece informações a respeito das bandas de transições eletrônicas entre os níveis de energia do íon, de seu estado fundamental para estados excitados num complexo.

O espectro eletrônico pode ser convenientemente obtido na faixa de 2500 a 200 nm. Nesta faixa do espectro podem ser observadas quatro tipos de bandas de transições: a) transições do tipo $d-d$ (transições internas); b) transições por transferência de carga; c) transições nos ligantes e d) vibrações de combinação dos ligantes na região do infravermelho próximo [260].

As transições eletrônicas são controladas pelas regras de seleção, distinguindo-se entre transições permitidas e as transições proibidas [261]. Enquanto ocorrem as transições permitidas, as transições proibidas também podem ocorrer, só que mais raramente e apresentam em consequência, intensidades muito menores.

As transições que envolvem uma variação de número quântico secundário $\Delta l = \pm 1$, são transições permitidas pela regra de seleção de Laporte. Estão proibidas todas as transições envolvendo a redistribuição dos elétrons numa única camada quântica. Quando se trata de íons dos metais de transições, não se deve produzir nenhuma absorção devido às transições internas na camada d. A regra de Laporte é vulnerável e sua vulnerabilidade se explica pela ocorrência de complexos com carência de centro de simetria e de modo menos significativo, pelo fato de se produzirem vibrações moleculares com o íon do metal, permanecendo parte de seu tempo fora da sua posição de equilíbrio. Nos dois casos os orbitais d e p podem se sobrepor e as transições deixam de ser transições d-d puras. As transições proibidas podem ocorrer com uma pequena intensidade, proporcionalmente ao grau de sobreposição dos orbitais d e p. Portanto, quando um íon metálico forma parte de um composto, uma transição envolvendo transferência de elétron de um orbital d para outro, implica num certo caráter de transferência de um orbital d para outro p.

Outra regra de seleção, refere-se às transições entre níveis energéticos onde o elétron não altera o seu spin ($\Delta S = 0$). Em outras palavras, num átomo livre ou em compostos, então proibidas as transições eletrônicas com variação do número de elétrons com spins desemparelhados, raramente aparecendo na absorção. Tais transições estão proibidas pela multiplicidade.

Levando-se em conta estas considerações, a teoria prevê as transições d-d fracas. Nos complexos tetraédricos, a intensidade das transições d-d devem ser bem maiores, embora menores em relação às transições permitidas, pois o íon metálico não se encontra no

centro da simetria.

Geralmente, as bandas situadas na região correspondente a maiores comprimentos de onda podem ser interpretadas como bandas de transições $d-d$. A absorção muito intensa na região correspondente a menores comprimentos de onda é devido à transições eletrônicas permitidas, como por exemplo, as bandas de transferência de carga.

Na verdade, o espectro depende, portanto, da estereoquímica do composto, que pode variar com o valor da energia de estabilização do campo ligante e com o grau de distorção ao qual a estereoquímica do composto está sujeita.

Moléculas que possuem altas simetrias podem sofrer o efeito de distorção de Jahn-Teller. Esta distorção, quebra a degenerescência, levando a molécula a assumir simetrias mais baixas [262,263].

A transmissão de luz no plano polarizado, através de um monocristal com faces orientadas, resulta em informações detalhadas a respeito da transição $d-d$ de compostos de coordenação. Às vezes torna-se difícil a interpretação dos espectros eletrônicos de determinados compostos, por causa das bandas extremamente fracas que não podem ser vistas. Outras dificuldades também encontradas na elucidação dos espectros, são o surgimento de bandas de alta intensidade que são atribuídas não só como bandas de transferência de carga, mas também, devido ao efeito de solventes utilizados nas medidas espectrais. Para compostos policristalinos ou em forma de pó, entretanto, resulta num espectro difuso e, conseqüentemente, as atribuições das transições ocorridas tornam-se incertas [264].

Por outro lado, a interpretação do espectro fornece informações a respeito do ambiente do íon no complexo, podendo-se assim, levar a determinação precisa da simetria para a vizinhança química do ligante, ao qual o íon complexo está submetido.

1.6.4. Espectroscopia Fotoacústica(PAS)

O efeito fotoacústico (ou optoacústico) foi descoberto em 1880 por Graham Bell [265], ao perceber que quando incidia um feixe de luz solar, rapidamente interrompido, sobre uma substância sólida colocada em uma célula, era produzido um som que podia ser ouvido através de um tubo conectado à célula.

Embora a técnica fotoacústica tenha sido utilizada a partir de 1930 em estudos de absorção de luz por gases [266] devido ao desenvolvimento de microfones sensíveis, o efeito análogo para sólidos e líquidos não foi estudado da mesma maneira. Na década de setenta é que foram iniciadas investigações nesse sentido. Entretanto, seu uso em espectroscopia e sua aplicação à propriedades de sólidos só ocorreu a partir de 1973 através de Parker [267] e Rosencwaig-Gersho [268], que desenvolveram as bases teóricas e experimentais do efeito.

A espectroscopia fotoacústica(PAS), caracteriza-se pela incidência de uma radiação modulada, de comprimento de onda conhecido, sobre uma amostra sólida situada numa célula fechada contendo gás,(normalmente ar), conforme mostra a Figura 18. Na absorção desta radiação o aquecimento periódico produz uma variação de pressão do gás no interior da célula, criando a onda acústica, que é detectada através de um microfone sensível, resultando no sinal fotoacústico.

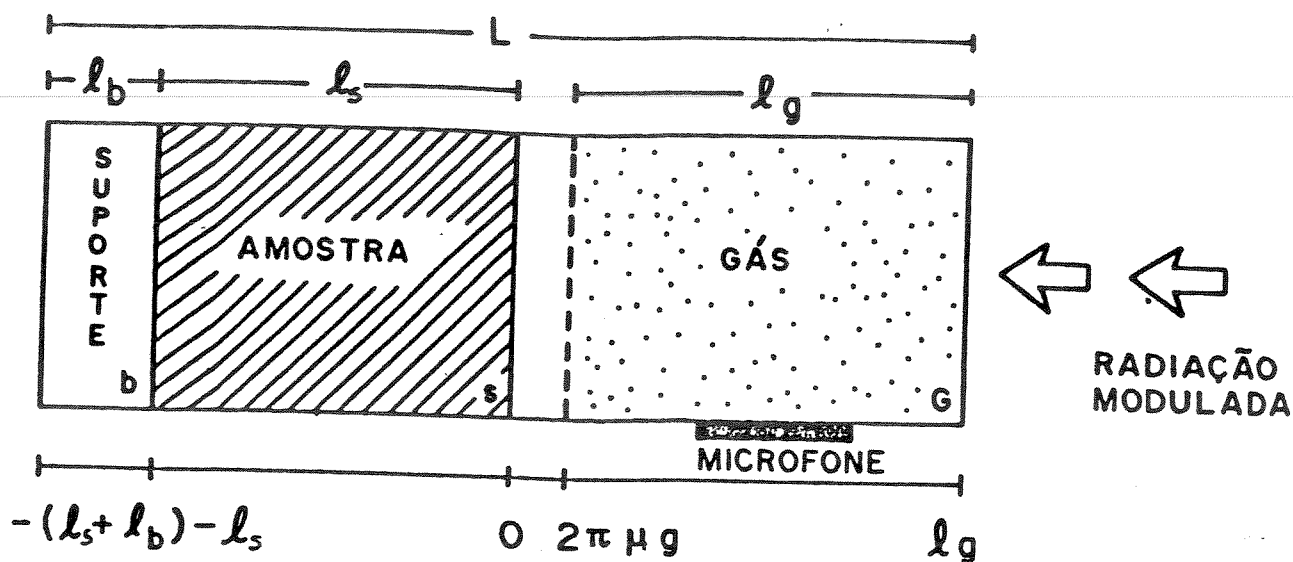


Figura 18. Esquema de uma célula fotoacústica. Mostrando-se a posição da amostra, do suporte e da coluna de gás.

Na Figura 18, μ_g é conhecido como o comprimento de difusão térmica do gás que é igual a $\sqrt{2\alpha_g/w}$. A amostra de espessura l_s é colocada em contato com um suporte de comprimento l_b e com uma camada gasosa (ar) de comprimento l_g , a qual é selada por uma janela de quartzo, através da qual a luz modulada pode incidir na amostra contida na célula de comprimento L. O gás é mantido em contato com um microfone que pode detectar variações de pressão no gás. O sinal gerado depende das propriedades ópticas e térmicas das amostras, que passaremos a discutí-las:

1.6.4.1. Absorção óptica

Neste processo físico a luz não é absorvida totalmente na superfície de um material, e à medida que a radiação penetra no material, as moléculas vão interagindo com os fótons e absorvendo-os de maneira que, a intensidade do feixe luminoso vai diminuindo exponencialmente. A distância da penetração do feixe de luz no material diminui até a intensidade inicial reduzir-se à $1/e$, o que caracteriza a absorção óptica. O parâmetro que mede essa absorção é chamado comprimento de absorção óptica (l_{β}) e especifica o caráter óptico do material.

Após a absorção, ocorrem processos de transferência de energia térmica que é gerada nos pontos da amostra onde a luz penetrou, ocorrendo a transmissão dissipativa de calor para o resto do material por condução, caracterizando a difusão térmica. Este fenômeno da expansão térmica é devido à excitação não-homogênea da amostra, que gera ondas elásticas, que se propagam de maneira não-dissipativa para o resto da amostra.

1.6.4.2. O Sinal Fotoacústico em Sólidos

O sinal fotoacústico em sólidos pode ser gerado basicamente por três processos: difusão térmica, expansão térmica e flexão termoelástica.

a) No processo de difusão térmica [268], o calor gerado na amostra devido à absorção da radiação se difunde através dela e é transferido para o gás, fazendo com que uma pequena camada desta sofra expansão e funcione como um pistão acústico.

b) No processo de expansão térmica [269], o aumento de temperatura devido à absorção de radiação faz com que a amostra, como um todo, sofra expansão e conseqüentemente contração, de modo que a superfície que está em contato com o gás gere um sinal fotoacústico.

c) A flexão termoelástica [270], apresenta um comportamento análogo ao processo de expansão térmica, ocorrendo quando as bordas da amostra estão presas ao suporte, ou quando há um gradiente de temperatura na espessura da amostra. Nesta situação, sendo maior a absorção da radiação próxima à superfície, uma vez que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade, haverá um gradiente de temperatura na amostra, que fará com que planos situados em profundidade diferentes sofram dilatações térmicas distintas. Assim ocorrerá dilatação térmica periódica no plano, que resulta em vibração normal a este plano. Esta vibração gera o sinal acústico no gás.

A Figura 19, mostra uma visão pictórica dos três processos de geração do sinal fotoacústico. Estes processos, estão simultaneamente presentes, mas existem situações experimentais que podem privilegiar um deles, tornando-o predominante sobre os demais.

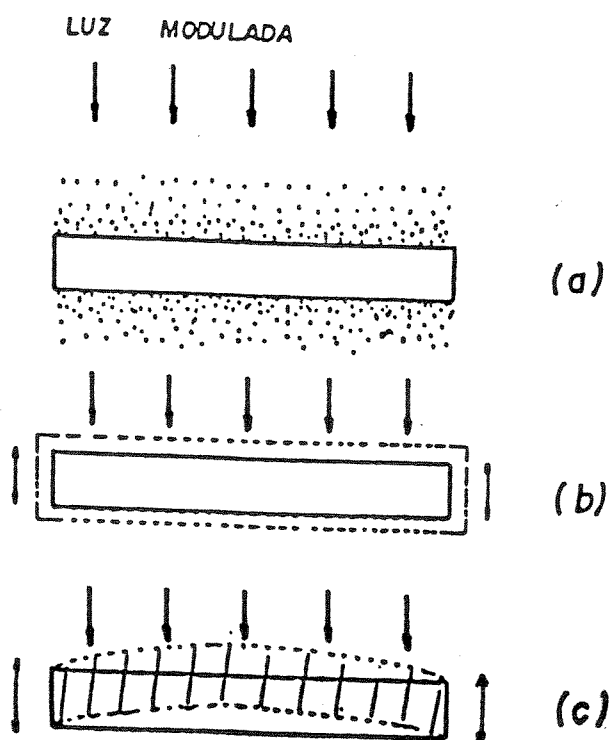


Figura 19. Visão pictórica dos processos de geração do sinal fotoacústico: a) difusão térmica; b) expansão térmica e c) flexão termoelástica.

A detecção do sinal acústico é feita por um microfone ligado à célula de gás através de um duto. Este sinal é pré-amplificado e depois transferido a um amplificador sintonizado, que fornece a intensidade e à fase do sinal fotoacústico, em relação a um sinal de referência, enviado pelo modulador mecânico de radiação.

1.6.4.3. Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica fornece o espectro de absorção de um material, em função do comprimento de onda λ . Apresenta vantagens em relação à espectroscopia óptica convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento), que são:

1) A possibilidade de realização de espectroscopia numa ampla faixa do espectro eletromagnético (ultra-violeta, infravermelho, raio-X, microonda) usando-se sempre o mesmo detector.

2) É uma medida direta da absorção, de modo que a luz transmitida, refletida ou espalhada não contribui para o sinal.

3) É possível a obtenção de espectro de amostras opticamente opacas como em pó, que são altamente espalhadoras de radiação.

4) Trata-se de uma técnica não destrutiva.

5) Permite analisar o perfil de profundidade de uma amostra e efetuar microscopia superficial.

6) O sinal é detectado em fase, de forma que se pode extrair informações a partir da intensidade e da fase do sinal fotoacústico.

7) Além das propriedades ópticas, as térmicas também podem ser estudadas, uma vez que o efeito fotoacústico é também uma forma de calorimetria, cujas variações detectáveis na temperatura do gás são da ordem de 10^{-6} °C. Dentro as propriedades térmicas, podemos destacar a medida de difusividade térmica uma das mais significativas.

Recentemente, a PAS mostrou-se ser um bom método para à aquisição de informação espectroscópica de superfícies sólidas quimicamente modificadas [271-273]. Até o momento, as superfícies

quimicamente modificadas foram caracterizadas qualitativamente, mas o método tem potencial para prover informações quantitativas acerca da cobertura da superfície nestes materiais [271].

1.6.5. Ressonância Paramagnética de Elétrons(EPR)

A ressonância paramagnética de elétrons(EPR) é um ramo da espectroscopia de absorção, baseada na absorção ressonante na região de microondas, por elétrons desemparelhados, quando os mesmos encontram-se sujeitos ao efeito de um campo magnético externo [274-277].

Esta espectroscopia está limitada na detecção de espécies paramagnéticas, isto é, aquelas que possuem elétrons desemparelhados, podendo ser átomos, moléculas, íons radicais ou íons de metais de transição [278,279]. Estas caracterizam-se por terem um momento angular de origem orbital ou de spin eletrônico. A técnica possibilita a medida direta do efeito Zeeman, ou seja, o desdobramento de um determinado estado J (acoplamento spin-orbita) ou S (spin) por um campo magnético, dando origem a estados distintos M_J ou M_S .

A aplicação de um campo magnético H_0 às espécies mencionadas contendo elétrons desemparelhados, os dipolos magnéticos ou spin, ao absorverem energia, passam a ter um número finito de possíveis orientações do momento magnético, que se orientará paralelo ou antiparalelamente ao campo aplicado. Cada orientação representa um nível distinto de energia, a qual está associada ao estado estacionário caracterizado pelo número quântico magnético M_S .

No caso simples, onde não há interação do spin do elétron com o do núcleo, a energia do sistema spin-campo magnético [280] é dada pela Equação 1.

$$E = - g\beta H_0 M_S \quad (\text{Equação 1})$$

onde: g é o fator de Landé, o qual no caso de elétron livre assume

o valor de 2,000 . A constante β é denominada de magneton de Bohr.

Para um elétron desemparelhado, a equação a mostra que a energia só pode ter dois valores, dependendo do M_s assumir o valor de $+1/2$ ou $-1/2$, o que por sua vez implica em duas orientações possíveis para o spin: no sentido do campo H_0 (paralelo) ou contrário H_0 (antiparalelo). A transição entre os dois estados M_s se dará quando for fornecida energia ao sistema.

A diferença entre os dois níveis de energia para um valor arbitrário de H_0 é dada pelo Equação 2.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g\beta H_0 \quad (\text{Equação 2})$$

Se no sistema de spins incidir um fóton (onda eletromagnética) de energia $h\nu_0$, onde h é a constante de Planck e ν_0 a frequência do fóton na região de microondas, de tal forma que essa energia seja igual a ΔE , promoveremos transições do nível do menor para o de maior energia, sendo essa a condição de ressonância do ponto de vista quântico. Nessa condição temos:

$$h\nu_0 = g\beta H_0 \quad \therefore hW_0/2\pi = g\beta H_0 \quad \therefore \hbar W_0 = g\beta H_0$$
$$\therefore W_0 = g\beta H_0/\hbar \quad (\text{Equação 3})$$

A Equação 3, fornece a frequência de ressonância e define a relação de proporcionalidade entre o fator g e a constante giro-magnética para o elétron.

Por razões técnicas, o espectro de EPR é normalmente representado pela curva da primeira derivada de intensidade de absorção com relação ao campo aplicado [274]. A partir da curva obtida do experimento pode-se conhecer o valor do campo de ressonância H_0 , que juntamente com a frequência da radiação incidente, fornece o parâmetro característico do sistema em estudo, que é o fator g , visto na Equação 3.

No caso da ressonância paramagnética de elétrons, os átomos

ou íons tem suas propriedades magnéticas, como momento magnético e momento angular fortemente dependentes das vizinhanças. Para um átomo ou íon sujeito ao efeito de grupos ligantes surgem outras interações com outros elétrons e com o núcleo, de modo que estas grandezas assumem valores bastante diferentes daqueles para o átomo ou íon considerados livres. Isto porque, os elétrons desemparelhados das subcamadas incompletas do átomo (ou íon), que dão origem ao momento de dipolo não nulo, sofrem interações com as cargas elétricas dos átomos (ou íons) vizinhos.

1.7. ESTUDOS DOS COMPLEXOS METÁLICOS SUPORTADOS EM SÍLICA

Superfícies de sílica funcionalizada com moléculas ligantes quando complexada com íons da primeira série de transição são estudadas através das espectroscopias eletrônica (EE), fotoacústica (PAS) e de ressonância paramagnética de elétrons (EPR). Aqui, apresentaremos a teoria de absorção óptica para os complexos metálicos [263,281-283] e o comportamento paramagnético dos metais de transição em complexos [284,285].

1.7.1. Absorção óptica de Metais de Transição em Complexos

A complexão de íons da primeira série de transição por ligantes suportados em sílica provoca absorções nas regiões do ultravioleta, visível e do infravermelho próximo [263,286,287]. As transições eletrônicas são responsáveis pelas bandas geradas, e as dificuldades para estudá-las estão na simultânea presença dos íons em diferentes estados de valência ou de coordenação [281].

O tratamento teórico adotado neste estudo é geralmente o da teoria do campo ligante. Os espectros obtidos para estes materiais podem ser classificados em duas categorias bem distintas: na primeira, chamada de bandas fracas, com coeficiente de extinção molar (ϵ) variando de 0,01 a 250 l mol⁻¹cm⁻¹. Essas bandas geralmente ocorrem em regiões de baixa energia (6000 a 500 cm⁻¹) e são

proibidas pela regra de seleção de Laporte [281]. No entanto, estas transições de dipolo acoplada às vibrações moleculares relaxam a regra, provocando as transições. As bandas fortes, consideradas como uma segunda categoria de espectros obtidos, ocorrem quando há transferência de carga do íon metálico para os ligantes e vice-versa. A intensidade destas bandas são bem maiores que as da primeira categoria e ocorrem essencialmente na região do ultravioleta [288].

1.7.2. Comportamento Paramagnético dos Metais de Transição

Conforme mencionado anteriormente, os metais de transição complexados podem apresentar elétrons desemparelhados, sendo portanto paramagnéticos devido ao seu momento magnético associado ao spin(S) e ao momento angular orbital(L). Nestes sistemas existem duas situações bem diferenciadas, em termos de simetria, que podem influenciar a absorção ressonante [289]: a) ocorre quando os cátions paramagnéticos estão coordenados por seus ligantes numa simetria regular, apresentando um comportamento parecido ao de "elétrons livres" com um fator g próximo de 2,00 e b) existem distorções de simetria em torno do íon paramagnético que, geralmente são do tipo axial e/ou rômbrica. Estas podem modificar sensivelmente o fator g, afastando-o do valor 2,00.

Duas outras interações podem ser acrescentadas a este sistema: a hiperfina devido ao spin nuclear e a interação spin-spin. A interação spin-spin é de origem puramente magnética e surge da interação de um dipolo magnético com o campo magnético local dos ligantes. Este campo local varia de sítio para sítio, fazendo com que a ressonância se desloque aleatoriamente em torno do campo de ressonância, provocando o aparecimento de linhas bastante largas, que podem chegar à ordem de 1000 gauss. O tempo de vida deste sistema é chamado de tempo de relaxação spin-spin, T_2 , que em termos clássicos corresponde à medida do tempo médio de duração de um trem de onda emitida ou absorvido por um íon no processo de ressonância

paramagnética.

Na tabela 1. estão representadas as configurações eletrônicas e os estados de oxidação dos íons paramagnéticos em estudo, com os respectivos fatores g, onde: L é o momento angular orbital; S é o momento magnético de spin eletrônico total; I é o momento magnético de spin nuclear total; L' é o momento angular orbital efetivo e g é o fator de Landé. Na verdade, L' efetivo representa o momento angular após a aplicação do campo cristalino, e é, escolhido como aquele que descreve o estado fundamental do íon [290].

Tabela 1. As configurações eletrônicas, os estados de oxidação de alguns íons paramagnéticos em estudo, simetrias e os fatores g.

Config	Ions	L	S	I	Simetria	L'	G
d^7	Co^{2+}	3	1		<i>Octaédrica</i>		2,00
					<i>distorcida</i>		4,20
d^8	Ni^{2+}	3	3/2		<i>Octaédrica</i> e <i>Tetraédrica</i>		2,00
d^9	Cu^{2+}	2	1/2	3/2	<i>Octaédrica</i> <i>com</i> <i>distorção</i> <i>tetragonal</i>	0	$g_1=2,30$ $g_1=2,06$

1.7.3. Teoria do Campo Ligante

Esta teoria tem os fundamentos iniciados na teoria de campo cristalino [291-293], a qual caracteriza-se por considerar que os níveis de energia dos íons são separados pela perturbação do campo elétrico dos ligantes mais próximos.

Na Teoria de campo ligante o desdobramento de orbitais d é ainda acompanhado por um teor de participação covalente da ligação, com um incremento da energia de estabilização de campo cristalino [294,295].

Os complexos formados em superfície de sílica funcionalizada mostram que as simetrias mais comuns encontradas são octaédricas, seguidas pelas tetraédricas [8,19,61,170]

A correspondência de notação dos termos entre as notações de Mülliken, Tanabe-Sugano e Bethe (que é também empregado neste texto) é:

Mülliken	A_1	A_2	E	T_1	T_2
Tanabe-Sugano	A_1	A_2	E	F_1	F_2
Bethe	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5

Na Tabela 2, estão representadas as configurações eletrônicas para os íons metálicos de camada $3d$ em estudos, com os estados de oxidação de cada elemento, as suas respectivas bandas de absorção, transições eletrônicas e possíveis simetrias.

A identificação das bandas, das transições e simetrias são feitas através da combinação de várias técnicas espectroscópicas e da teoria do campo ligante. No que se refere as bandas de absorção para os complexos suportados em sílica (obtidas neste trabalho), as mesmas foram comparadas com aquelas observadas para os estudos de vidro soda line sílica dopado com íons de metais de transição, quando os diagramas de energia de Tanabe-Sugano foram recalculados por Bates [281].

Tabela 2. As configurações eletrônicas dos íons em estudo, os estados de oxidação, as bandas de absorção transições eletrônicas e possíveis simetrias.

Ions	Transições	Bandas (nm)	Simetria
Cr^{3+}	$4\Gamma_2 \rightarrow 4\Gamma_4 (F)$	450	<i>Octaédrica</i> <i>ligeiramente</i> <i>distorcida</i>
	$\rightarrow 4\Gamma_5 (F)$		
	$\rightarrow 2\Gamma_3 (F)$	670	
	$\rightarrow 2\Gamma_4 (F)$	(sobrepostas)	
Co^{2+}	$4\Gamma_4 \rightarrow 4\Gamma_2 (F)$	694	<i>Tetraédrica</i>
		555	
	$4\Gamma_4 \rightarrow 4\Gamma_4 (P)$	500	
		465	
Ni^{2+}	$3\Gamma_2 (F) \rightarrow 3\Gamma_4 (P)$	450	<i>Tetraédrica</i>
	$3\Gamma_4 (F) \rightarrow 3\Gamma_4 (P)$	560	
	$3\Gamma_4 (F) \rightarrow 3\Gamma_5 (P)$	630	

Cu^{2+}	$2\Gamma_{t3} \rightarrow 2\Gamma_{t1}$	780	<i>Octaédrica</i>
	$\rightarrow 2\Gamma_{t4}$		<i>com forte</i>
	$\rightarrow 2\Gamma_{t5}$		<i>distorção</i>
			<i>tetragonal</i>
Cr^{6+}	<i>transferência</i> <i>de carga</i>	380	<i>Tetraédrica</i>

1.8. ALGUNS ASPECTOS DE IMOBILIZAÇÃO EM SÍLICA GEL

Várias moléculas foram imobilizadas em superfície de sílica gel nestes últimos dez anos [8,18,19,47-50,52,53]. Nestes estudos, as novas superfícies foram usadas para retirar cátions a partir de soluções aquosas e não aquosas, mostrando serem bastante úteis, inclusive para concentrar cátions de soluções diluídas. A termoquímica de complexação das superfícies funcionalizadas [8,46,47-49], foi explorada com vários cátions, principalmente da primeira série de transição, em solução não-aquosa. Os complexos suportados destes cátions tiveram as estruturas atribuídas através de espectroscopia eletrônica.

A proposta de trabalho desta tese consiste em imobilizar as moléculas de acetilacetona, diacetamida e N-(2-piridil)acetamida sobre a superfície de sílica gel. Das três superfícies obtidas apenas a acetilacetona já fora imobilizada e alguns dados envolvendo a caracterização, complexação catiônica e pré-concentração são descritos na literatura [51,56,118,119,170,236,237]. Porém como se sabe, o sucesso na quantidade dos grupos imobilizados depende do

método de síntese. Neste sentido buscou-se uma nova rota de síntese para imobilizar esta molécula. Por outro lado nenhum dado existe na literatura que trata da imobilização das outras duas moléculas.

2. OBJETIVOS

Busca-se neste trabalho modificar a superfície de sílica gel através de imobilização de moléculas, que potencialmente apresentam propriedades coordenantes bidentadas como acetilacetona, diacetamida, N-(2-piridil)acetamida. Estas novas superfícies são caracterizadas através de análises elementares e várias técnicas no sentido de se ter idéia qualitativa, quantitativa e da disposição dos grupos ancorados na superfície.

Uma vez caracterizada as superfícies, exploram-se as respectivas potencialidades em adsorver cátions metálicos de soluções aquosas e não aquosa, as características dos complexos formados, bem como, aspectos termodinâmicos da interação cátion metálico - molécula ancorada na interface sólido-líquido.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo será feita uma descrição dos métodos de purificação dos solventes, reagentes e dos cloretos metálicos. Serão vistos também, os métodos de preparação dos ligantes, das modificações e funcionalizações da superfície da sílica gel, bem como, os métodos analíticos e instrumentais utilizados na caracterização destes materiais.

Os solventes e reagentes utilizados em todas as sínteses e experimentos de adsorção catiônica e da termoquímica da interação cátion metálico-ligante suportado em sílica foram purificados e secos, conforme procedimentos descritos [296,297], os quais serão resumidamente apresentados a seguir.

3.1. Solventes Utilizados e Sua Purificação

ÁGUA BIDEUTILADA - Foi utilizada nas lavagens dos materiais modificados e funcionalizados, como também, nas preparações de soluções e nas determinações analíticas dos íons metálicos.

ACETONA(Comercial) - Foi seca, colocando-se em contato com sulfato de cálcio (previamente calcinado a 673K por 4h) durante 12h. Essa mistura foi refluxada por 2h e destilada a 329K.

ETANOL(Comercial) - O mesmo foi tratado com óxido de cálcio, previamente calcinado a 1173K, por 2h. Refluxou-se a mistura etanol-óxido de cálcio durante 24h, seguido de destilação. O etanol super seco foi obtido, quando refluxou-se o etanol anteriormente destilado, com uma mistura de iodo e magnésio por 3h e destilado.

DICLOROMETANO(Merck-PA) e TETRACLORETO DE CARBONO(Carlo Erba-PA) - Estes solventes foram utilizados sem purificação.

CLOROFÓRMIO(Merck-PA) - Foi tratado com cloreto de cálcio anidro durante 24h e destilado.

ÉTER ETÍLICO(Merck-PA); BENZENO(Merck-PA) e n-HEXANO(Merck-PA) - Estes solventes foram tratados com cloreto de cálcio durante 24h e destilados, aos quais foram colocados fitas de sódio metálico

12h. Após a decantação, foram novamente destilados.

XILENO(Reagen-PA) - Foi tratado com cloreto de cálcio anidro por 24h. Após a separação do secante, adicionou-se fitas de sódio metálico por 48h e destilado.

3.2. Reagentes Utilizados e sua Purificação

SÍLICA GEL(Merck) - Foi utilizada a sílica gel 60, com área superficial específica, $S_{BET} = 503 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro médio dos poros 60 Å e tamanho de partículas entre 80-170 mesh (0,088-0,188mm).

ACETAMIDA(Carlo Erba-PA) - A mesma foi sublimada a vácuo, seguida de recristalização em éter etílico e seca novamente a vácuo a 313K.

2-AMINOPIRIDINA(Carlo Erba-PA) - Este composto foi recristalizado várias vezes em éter etílico até obtenção de um sólido branco, que foi seco a vácuo na temperatura ambiente durante 4h.

ANIDRIDO ACÉTICO(Fischer-PA) e ACETILACETONA(Merck-PA) - Foram purificados por destilação a 412K.

TRIETILAMINA(Riedel-PA) e PIRIDINA(Reagen-PA) - Foram refluxados com pastilhas de hidróxido de potássio por 4h e destilado.

EDTA(Anidrol-PA) - Foi seco a 358K numa estufa por 3h, deixando-se o mesmo resfriar num dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

BROMO (Baker-PA); 3-CLOROPROPILTRIMETOXISSILANO(Merck-PA) e 3-AMINOPROPILTRIETOXISSILANO(Merk-PA) - Estes produtos foram utilizados sem quaisquer tratamentos.

3.3. Preparações de Soluções

SOLUÇÕES ESTOQUE - Foram preparadas soluções dos cloretos metálicos divalentes de Co, Ni, Cu, Zn e Hg nos solventes etanol super seco e acetona seca, com concentrações em torno de $5,0 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$. Também foram preparadas soluções de mesma concentração dos

mesmos sais hidratados em água bidestilada. As soluções de $K_2Cr_2O_7$ adicionaram-se ácido nítrico $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Todas as soluções tiveram as concentrações conhecidas através da padronização com solução de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ [298-300].

SOLUÇÃO PADRÃO DE EDTA - Foi preparada a partir do sal etilenodiaminotetracetato dissódico em água bidestilada e guardada em frascos de polietileno.

DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES - No estudo de adsorção em batelada dos íons metálicos pelas superfícies funcionalizadas, foi preciso preparar novas diluições para cada íon metálico usado, partindo-se da solução estoque. Estas soluções foram obtidas, tomando-se alíquotas de $5,0$ a $50,0 \text{ cm}^3$, com variação de $5,0$ a $5,0 \text{ cm}^3$, da solução estoque de cada cloreto metálico no solvente utilizado num total de dez amostras, transferindo-se para o balão volumétrico de 50 cm^3 e completando-se o volume com o mesmo solvente.

SOLUÇÃO DE $AgNO_3$ - Esta solução com concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ foi preparada, após o $AgNO_3$ ter sido seco em estufa a 423 K por 3 h . A mesma foi padronizada com solução padrão de cloreto de sódio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, através de titulação potenciométrica.

SOLUÇÃO TAMPÃO $pH=1,0$ e $2,0$ (KCl/HCl ou HNO_3) - Foi preparada tomando-se 250 cm^3 de solução de KCl $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ e um volume de solução de HCl e/ou HNO_3 $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ para ajustes até pH desejado.

SOLUÇÃO TAMPÃO $pH=3,0$ e $4,0$ (Biftalato de potássio/ HCl e $NaOH$) - Foi preparada, tomando-se 200 cm^3 de solução de biftalato de potássio $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ e um volume de solução de HCl $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ para ajustes de $pH=3,0$ e um volume de solução de $NaOH$ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ é usado no ajuste de $pH=4,0$.

SOLUÇÃO TAMPÃO $pH=5,0$ e $6,0$ ($HAC/NaAC$) - Foi preparada tomando-se 200 cm^3 de solução de ácido acético (HAC) $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ e um volume de solução de acetato de sódio ($NaAc$) para ajustes até pH desejado.

SOLUÇÃO TAMPÃO $pH=7,0$; $8,0$ e $9,0$ ($THAM/HCl$) - Foi preparada tomando-se 200 cm^3 de solução de tris(hidroximetil)aminometano ($THAM$) $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ e um volume de solução de HCl $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ para

ajustes até pH desejado.

SOLUÇÃO TAMPÃO pH=10 ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$) - Foi preparada dissolvendo-se 32,0g de NH_4Cl em 285cm^3 de NH_4OH concentrado e diluiu-se a 500cm^3 com água bidestilada [299].

3.4. Desidratação dos Cloretos Metálicos

Todos os sais de metais de transições ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; CoCl_2 ; NiCl_2 ; CuCl_2 ; ZnCl_2 ; CdCl_2 e HgCl_2), foram utilizados na forma anidra (quando serviram para preparar soluções em etanol e acetona), fazendo a secagem dos mesmos na forma hidratada, sob vácuo (quando necessário) numa determinada temperatura, em banho de óleo, conforme procedimento descritos a seguir.

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-PA) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nuclear-PA) - Estes sais foram aquecidos a 423K a vácuo, sob banho de óleo, durante 8h para o cobalto [301] e 6h para o níquel [302].

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck-PA) e $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ecibra-PA) - Estes sais foram obtidos na forma anidra, após o aquecimento a vácuo a 383K durante 6h para o Cobre [303] e 443K para o zinco, em banho de óleo [304].

CdCl_2 (Baker-PA) e HgCl_2 (Merck-PA) - Estes sais, ambos anidros, foram secos sob vácuo durante 4h à temperatura ambiente.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Vetec-PA) - O dicromato de potássio, foi utilizada sem qualquer tratamento prévio.

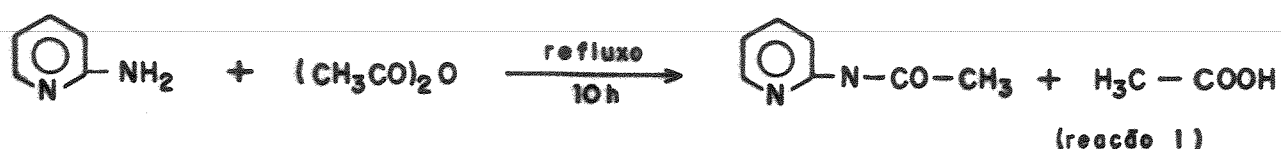
Após a secagem, os sais foram estocados em frascos plásticos bem vedados e guardados em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. Com a exceção dos sais de cádmio e mercúrio, os demais foram manipulados em atmosfera inerte.

3.5. Sínteses das Moléculas Ligantes

3.5.1. N-(2-piridil)acetamida(Pa)

A preparação deste ligante baseou-se na acetilação da 2-aminopiridina, com alguma modificação do método original [189].

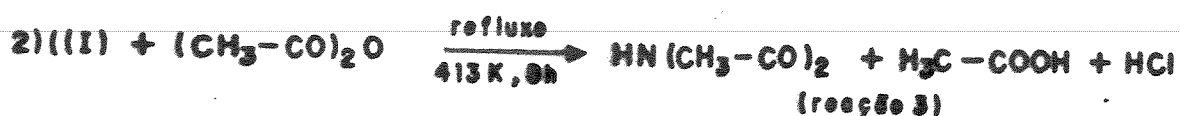
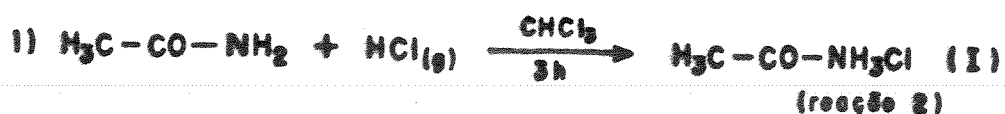
Assim, 21,0g(0,22 mol) de 2-aminopiridina reagem com 25,0g(0,22 mol) de anidrido acético sob refluxo durante 10h, segundo o esquema da reação:



O ácido acético e o anidrido acético remanescentes foram destilados à pressão normal a 390K, enquanto que o produto foi destilado a vácuo na faixa de temperatura de 328 a 333K. O óleo resultante destilado solidificou-se rapidamente à temperatura ambiente. O sólido foi dissolvido em 20cm³ de água bidestilada, a solução neutralizada com solução diluída de carbonato de sódio e, extraída com cinco porções de 30cm³ de diclorometano. Após, retirou-se todo esse solvente num evaporador rotativo, até o aparecimento de um óleo incolor. Adicionou-se a este, uma mistura de 3:1 de n-hexano(75,0cm³) e benzeno(25,0cm³) sob agitação vigorosa, o recipiente foi colocado num banho de gelo para cristalização. Parte da mistura de solventes foi evaporada e logo, houve o aparecimento de cristais brancos em forma de agulhas, que após a secagem a vácuo à temperatura ambiente, obteve-se 22,0g(74%) da N-(2-piridil)acetamida. A identificação desse ligante foi feito através de ponto de fusão e da espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

3.5.2. Diacetamida(da)

Esta preparação foi efetuada segundo método já descrito [219], porém com pequenas alterações. O processo de síntese da diacetamida é feito em duas etapas:



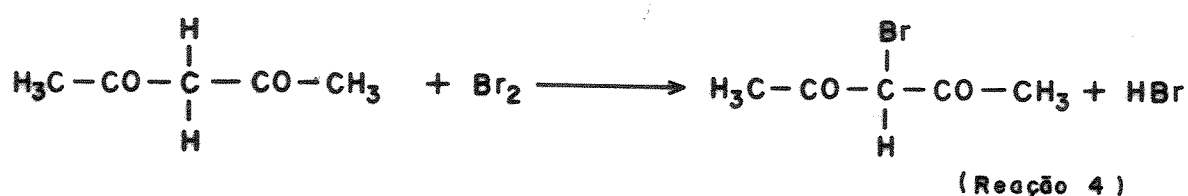
Na primeira etapa, 77,60g(0,30 mol) de acetamida foram dissolvidas sob agitação magnética em 200 cm³ de clorofórmio seco e transformadas em seu cloridrato por meio da reação em solução com cloreto de hidrogênio seco durante 3h, que foi borbulhado de um gerador, quando adicionou-se lentamente ácido sulfúrico em cloreto de sódio. O cloridrato de acetamida(I) foi separado do meio da reação por filtração em placa porosa. O sólido branco foi seco a vácuo por 3h a temperatura de 273K, obtendo-se 27,5g. Na segunda etapa, 27,5g(0,29 mol) do cloridrato de acetamida foram dissolvidos em 60,0g(0,64 mol) de anidrido acético sob agitação magnética e aquecidos até refluxo por 8h. O excesso de anidrido acético e ácido acético foram destilados da mistura. Em seguida, o produto é destilado a vácuo na faixa de temperatura interna de 350 a 353K, obtendo-se um líquido viscoso claro, que cristaliza sob banho de gelo. Este produto é recristalizado em éter etílico seco, cujo sólido é seco a vácuo a 273K, tendo um rendimento de 20,0g(68%). A diacetamida foi caracterizada como na preparação anterior.

3.5.3. 3-Bromo-Acetilacetona(Br-ac)

A síntese da molécula de 3-bromo-2,4-pentanodiona(3-bromo-acetilacetona) foi efetuada conforme método descrito [305], com algumas alterações.

Uma mistura de 10,0g(0,10 mol) de acetilacetona recém destilada e 500cm³ de hidróxido de sódio 0,25mol dm⁻³ foi coloca-

da em um balão de fundo redondo de duas bocas (de 1000cm³). Foi adaptado a esse sistema, um funil de adição, um agitador magnético e um condensador de refluxo acoplado a um tubo aspirador (para remover ácido bromídrico formado). O balão reacional foi imerso em um banho de gelo, sob agitação. Uma solução de 16,0g (0,10 mol) de bromo e 40,0g (0,39 mol de brometo de sódio em 150 cm³ de água bidestilada foi adicionada lentamente via funil de adição durante 30 minutos, após o qual, agitou-se magnéticamente por igual tempo. A acetilacetona reagiu de forma muito rápida com o bromo, para obter 3-bromo-acetilacetona, segundo a reação:



A mistura foi extraída com sete porções de 100cm³ de éter etílico. A solução extraída foi lavada com uma solução saturada de cloreto de sódio a frio por três vezes com porções de 100cm³, em funil de separação. O líquido resultante foi seco com sulfato de magnésio anidro e filtrado. O solvente foi removido sob pressão reduzida em linha de vácuo à temperatura ambiente. Obteve-se 10,25g (60%) do composto bromado em forma de um óleo de coloração amarelo escuro, instável à umidade do ar e altamente lacrimojante. O mesmo foi estocado sob nitrogênio seco e guardado em um refrigerador. Este produto foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de próton e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

3.6. Determinação dos Intervalos de Fusão de Diacetamida e N-(2-Piridil)acetamida

Para os ligantes diacetamida(da) e N-(2-piridil)acetamida (pa), os intervalos de fusão foram determinados com o sólido em lamínulas de vidro e submetido ao aquecimento programado no aparelho PF 52-Metler. O aquecimento em ambos os casos, procedeu-se numa velocidade de 3K/min. Essas medidas foram feitas em triplicata.

3.7. Ativação da Superfície da Sílica Gel

A modificação da superfície envolve a reação entre os grupos silanóis(OH) da superfície com um agente modificador apropriado [78]. A ativação da superfície com remoção de moléculas de água adsorvida fisicamente [68] ou ligadas por pontes de hidrogêneo [75,306] facilita a reação detes grupos silanóis com o agente modificador.

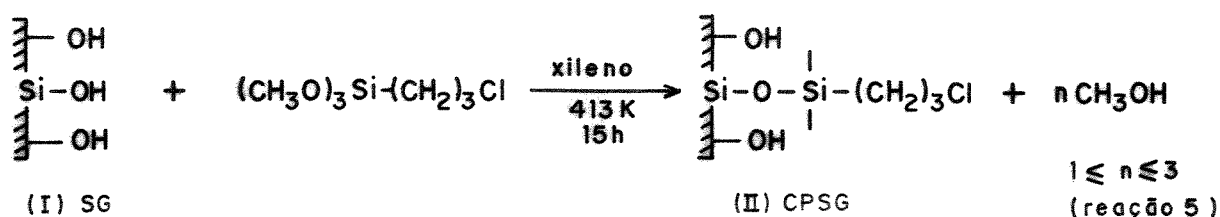
Cerca de 100g de sílica gel foram ativadas, através do aquecimento a 423K a vácuo, durante 6h [68,307]. Após o tratamento, passou-se nitrogênio seco. Em seguida, a sílica foi guardada em frasco vedado e mantida num dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

3.8. Reação de Modificação da Superfície da Sílica Gel(SG)

Nestas sínteses, os grupos silanóis reagem com os agentes silanizantes, 3-cloropropiltrimetoxissilano e 3-aminopropil-trietoxissilano. Estas modificações das superfícies foram efetuadas de acordo com o método descrito [33], com algumas alterações.

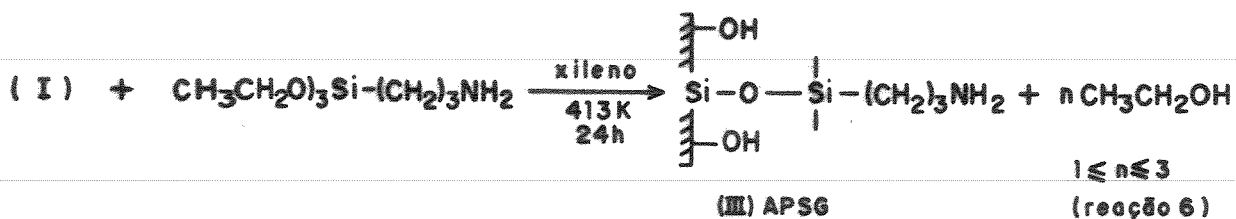
3.8.1. 3-Cloropropiltrimetoxissilano com a Superfície de SG (CPSG)

Nesta preparação, 65,0g de sílica gel ativada foram suspensas em 200cm³ de xileno seco, em um balão de fundo redondo de duas bocas de 500cm³, contendo condensador de refluxo, funil de adição e agitador mecânico. Esta suspensão foi aquecida em banho de óleo a 337K, sob agitação, seguindo-se a adição de 25,0g(0,126 mol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano dissolvidos em 25cm³ de xileno. Manteve-se a suspensão em refluxo a 413K durante 15h. A mistura reacional, após resfriada, foi separada por filtração em funil de placa porosa, sendo primeiramente lavada com xileno e seguida de sucessivas lavagens com água bidestilada, etanol, acetona e éter etílico. O produto obtido 3-cloropropilsílica gel(CPSG) foi seco a vácuo a 393K por 5h e estocado.



3.8.2. 3-Aminopropiltriétoxissilano com a Superfície de SG (APSG)

Para esta síntese, fez-se a suspensão de 30,0g de sílica gel em 150cm³ de xileno como no caso anterior. A mistura foi aquecida em banho de óleo a 313K, sob agitação, quando sofreu adição de 13,0g(0,059 mol) de 3-aminopropiltriétoxissilano, dissolvido em 10 cm³ de xileno. Manteve-se a mistura reacional sob refluxo a 413K por 24h. O processo de filtração e lavagem deste material, foi idêntico ao anterior. O produto obtido 3-aminopropilsílica gel(APSG) foi seco a vácuo a 393K durante 5h.

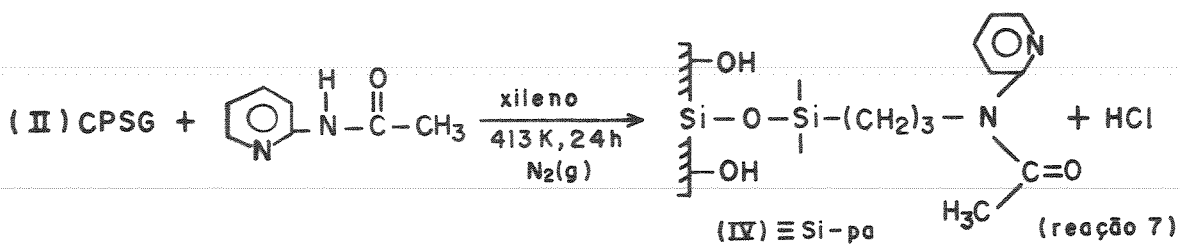


3.9. Reação de Funcionalização da Superfície da Sílica Modificada

As sílicas modificadas anteriormente, reagiram com as moléculas ligantes diacetamida(da), N-(2-piridil)acetamida(pa) e 3-bromo-acetilacetona(Br-ac), como serão descritas a seguir:

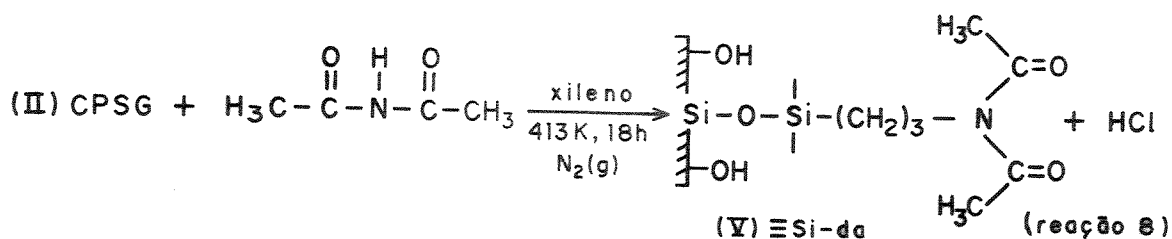
3.9.1. Superfície de CPSG com a Molécula de N-(2-Piridil)Acetamida ($\equiv\text{Si-pa}$)

Esta reação de funcionalização foi feita a partir de 25,0g de 3-cloropropilsílica gel(CPSG) suspensas em 100cm³ de xileno em um balão de três bocas de fundo redondo de 250cm³ como no caso anterior. Esta suspensão foi aquecida em banho de óleo a 373K, sob agitação, seguindo-se da adição de uma mistura de 12,0g(0,090 mol) de N-(2-piridil)acetamida e 9,5g(0,094 mol) de trietilamina dissolvidas em 30cm³ de xileno. Esta mistura foi refluxada, sob atmosfera de nitrogênio durante 24h. Após o resfriamento, a sílica funcionalizada $\equiv\text{Si-pa}$ foi filtrada em placa porosa, lavada a frio com xileno, seguida de sucessivas lavagens com água bidestilada, etanol acetona e éter etílico. Finalmente, o produto obtido $\equiv\text{Si-pa}$ foi seco a vácuo a 393K durante 6h. Este material foi guardado sob nitrogênio seco num dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.



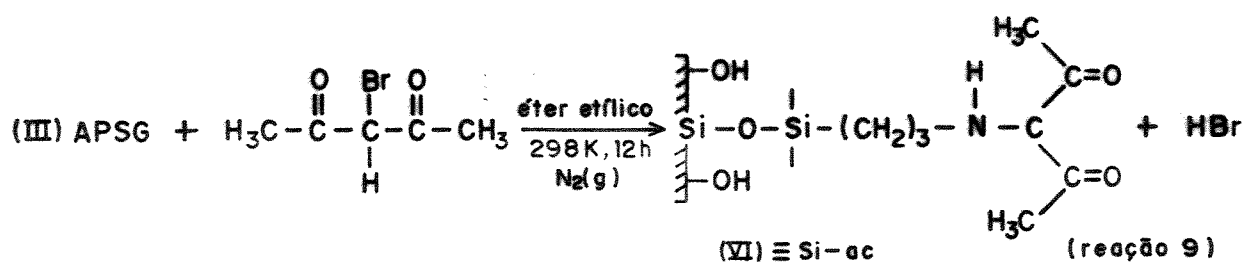
3.9.2. Superfície de CPSG com a Molécula de Diacetamida(≡ Si-da)

O mesmo procedimento da reação anterior foi utilizado, exceto a quantidade de reagentes usados. Nesta funcionalização 30,0g de CPSG foram suspensas em 100cm³ de xileno em um balão de três bocas de fundo redondo de 250cm³ e aquecidos em banho de óleo a 373K, sob agitação, seguida da adição de uma mistura de 8,0g(0,080 mol) de diacetamida e 8,0g(0,080 mol) de trietilamina dissolvidas em 30cm³ de xileno. A mistura foi refluxada, sob atmosfera de nitrogênio duante 18h. O processo de separação, lavagens e secagem, seguem-se ao caso anterior. A reação de funcionalização da superfície CPSG com a molécula de diacetamida, resultando em ≡Si-da, é mostrada abaixo:



3.9.3. Superfície de APSG com a Molécula de 3-Bromo-Acetilacetona ($\equiv\text{Si-ac}$)

Nesta síntese, 25,0g da superfície APSG foram suspensas em 90 cm³ de éter etílico em um balão de três bocas de fundo redondo de 250cm³, como nas preparações precedentes. Foram adicionados lentamente à suspensão, 10,0g(0,50 mol) de 3-bromo-acetilacetona(Br-ac) dissolvidas em 30cm³ de éter etílico. Essa mistura foi agitada mecanicamente, sob atmosfera de nitrogênio, à temperatura ambiente por 12h. A superfície mudou sua coloração inicial de branca para amarelo escuro. O material foi filtrado em placa porosa e lavado sucessivamente com éter etílico, seguida de novas lavagens, com água bidestilada, etanol, acetona e novamente com éter etílico. A superfície funcionalizada $\equiv\text{Si-ac}$, foi seca a vácuo a 395K, durante 5h.



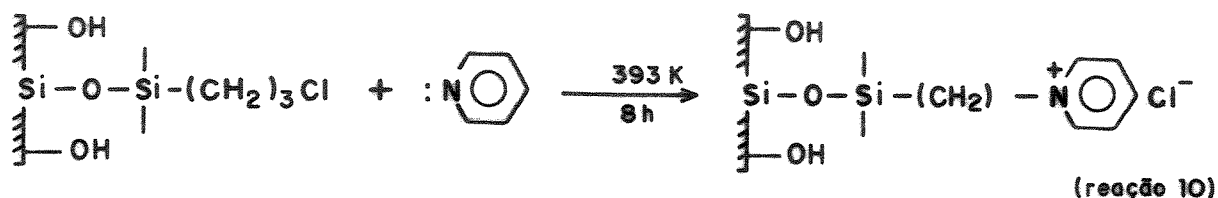
3.10. Caracterização das Sílicas Organofuncionalizadas

3.10.1. Determinação do Grau de Modificação e funcionalização da Superfície da Sílica

A quantidade de grupos organofuncionais ligados à superfície da sílica gel, foram determinados mediante análises de cloreto, nitrogênio, carbono e dos sítios básicos dos ligantes suportados, através da análise ácida com HCl 0,10mol dm⁻³.

3.10.1.1. Análise de Cloreto

O teor de cloro ligado covalentemente na superfície de CPSG, foi determinado pela transformação do mesmo em cloreto iônico, após ter reagido com a piridina, formando-se cloreto de piridínio [8,308]. Nesta operação, reagiram-se 3,0g de CPSG com 20cm³ de piridina recém-destilada. A mistura foi aquecida a 393K sob agitação por 8h. Após o resfriamento, o material obtido $\equiv\text{Si-PY}^+\text{Cl}^-$ foi filtrado e lavado com etanol, água bidestilada e seguida de secagem a vácuo por 3h à 383K.



Em seguida, cerca de 0,10g de $\equiv\text{Si-PY}^+\text{Cl}^-$ foram acidificados com 20cm³ de ácido nítrico 0,10mol dm⁻³ em erlemeyer, sob agitação durante 40 minutos à temperatura ambiente. Após a filtração, o material foi lavado diversas vezes com água bidestilada, para garantir a completa remoção dos íons cloretos. Na solução recolhida, determinou-se quantitativamente os íons cloretos através da titulação potenciométrica em um potenciômetro digital pH-metro E 500-Metrohm, usando-se solução padrão de nitrato de prata 0,010 mol dm⁻³. As determinações foram efetuadas em triplicata.

3.10.1.2. Análise de Nitrogênio

O teor de nitrogênio nas amostras de sílicas modificada APSG e funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-Pa}$, foram determinadas quantitativamente pelo método de Kjeldhal [308,309], usando-se em sistema de microdestilação. Nessas análises foram empregadas cerca de 0,10g

da Sílica, seguido do tratamento com 2,0cm³ de ácido sulfúrico concentrado, 0,40g de sulfato de potássio, 0,50g de sulfato de cobre e 3,0cm³ de água bidestilada. Em seguida, deixou-se essa mistura em digestão a 520K por 8h. Após este tempo, a mistura foi resfriada e transferida para o microdestilador contendo água bidestilada e aquecida. O sulfato de amônio formado na digestão foi hidrolizado com 20,0cm³ de uma solução concentrada de tiosulfato de sódio 5% e hidróxido de sódio 40%, liberando o nitrogênio em forma de amônia, que foi destilada a vapor e recolhida em frascos com 10,0cm³ de uma solução de ácido bórico 0,5%, contendo indicador misto de vermelho de metila e verde de bromocresol. A amônia presente foi titulada com uma solução padrão de ácido clorídrico 0,01mol dm⁻³. As determinações foram efetuadas em triplicata.

3.10.1.3. Análise de Carbono e Nitrogênio

Amostras de sílicas modificadas e funcionalizadas foram submetidas à microanálise para a determinação dos teores de carbono e nitrogênio dos grupos organofuncionais ligados à superfície. Essas análises, foram realizadas num aparelho Perkin-Elmer 240 da Rhodia S.A., em Paulínia - SP.

3.10.1.4. Análise do Teor de Sítios Básicos dos Ligantes

Os grupos organofuncionalizados de natureza básica ligados à superfície da sílica foram determinadas, colocando-se cerca de 0,400g da amostra em tubos de vidro contendo 10cm³ de solução de HCl 0,10mol dm⁻³. A mistura foi agitada durante 1h à temperatura ambiente. O sólido foi decantado e daí retirou-se alíquotas da solução sobrenadante, que foram tituladas com solução equimolar de NaOH previamente padronizada, usando-se fenolftaleína como indicador. As determinações foram efetuadas em triplicata.

3.11. Análise de Área Superficial Específica(S_{BET}) das Sílicas

3.11.1. Pré-Aquecimento das Sílicas

O pré-aquecimento da sílica gel pura SGP e funcionalizadas $\equiv\text{Si}-\text{da}$, $\equiv\text{Si}-\text{da}$, $\equiv\text{Si}-\text{pa}$ e $\equiv\text{Si}-\text{ac}$, foram feitos em um forno acoplado ao medidor de área. Para tal, utilizou-se uma cela de vidro apropriada, sendo que cada amostra foi aquecida durante 1h em atmosfera de nitrogênio gasoso(N_2), com uma vazão de $40\text{cm}^3/\text{min}$, na temperatura de 413K. Após esse tempo, retirou-se então, a cela de vidro do forno contendo amostra e deixou-se resfriar à temperatura ambiente. Logo após, foi feita a medida de área superficial específica(S_{BET}) de cada amostra.

3.11.2. Medidas de Área Superficial Específica(S_{BET})

As medidas de áreas superficiais específicas das sílicas citadas anteriormente, foram feitas num medidor de área superficial CG-2000 da Instrumento Científicos Ltda, usando-se o método de BET [180]. nesta determinação, empregou-se a técnica de adsorção física de nitrogênio $\text{N}_2(\text{g})$ à diversas pressões à temperatura de nitrogênio líquido 77K.

Esta técnica consiste em passar uma mistura de 10% de $\text{N}_2(\text{g})$ em $\text{He}(\text{g})$ sobre uma amostra do sólido à temperatura de 77K, a uma vazão de $300\text{cm}^3/\text{min}$., nas pressões de 1,2; 1,5 e 2,0 atmosferas a pressões relativas (P/P_0) entre 0,18 e 0,30 [70].

O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão parcial causa uma alteração na composição de saída detectada por condutividade térmica, cujo sinal é registrado e integrado para determinar a área dos picos.

Após a adsorção, o $\text{N}_2(\text{g})$ é dessorvido pelo aquecimento da amostra, provocado pela retirada do frasco contendo o nitrogênio líquido. Os picos de adsorção e dessorção são registrados com sinais contrários, porém com a mesma linha base que corresponde à

posição de equilíbrio da amostra. Somente o pico de dessorção é empregado no cálculo das áreas.

3.12. Termogravimetria(TG)

As curvas termogravimétricas da sílica gel pura SGP e das sílicas funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ foram obtidas em uma termobalança DuPont 1090B - Módulo 951 TGA, interfaciada a um computador DuPont - modelo 9900 [310].

A técnica utilizada consiste no registro contínuo da perda de massa da amostra em função da temperatura. Todas as sílicas, foram previamente ativadas à mesma temperatura(393K). Amostra pesando cerca de 3,5 a 24,0mg é colocada em um cadinho de platina situado no eixo da balança. Cada amostra é submetida a um aquecimento contínuo de 298 a 1243K, numa velocidade programada na razão de 10K/min, sob fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$ com vazão média de $120 \text{ cm}^3/\text{min}$. A variação de temperatura da amostra é medida por um termopar de cromel-alumel com junção próximo à amostra.

3.13. Calorimetria Exploratória Diferencial(DSC)

As curvas de calorimetria exploratória diferencial da sílica gel pura SGP e das sílicas funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$), foram obtidas no mesmo aparelho anterior, com o módulo 910 DSC [310].

A técnica DSC, foi empregada para se verificar mudanças físicas ou químicas, que ocorrem na superfície das sílicas funcionalizadas através do fluxo de calor dos ligantes suportados, quando submetido ao aquecimento. A amostra a ser analisada é colocada em uma pequena panela de alumínio, tendo como referência uma outra panela idêntica vazia, e ambas, são submetidas ao aquecimento à mesma temperatura. Quaisquer fenômenos que ocorram na amostra desequilibram esta igualdade, cujo efeito é registrado e pode ser traduzido numa determinação entálpica.

Para fazer essas medidas, pesou-se aproximadamente de 2,5 a 5,0 mg da amostra, que é colocada na panela de alumínio e aquecida num forno, na faixa de 298 a 753K, numa velocidade programada de 10 K/min, sob fluxo de $N_2(g)$, cuja vazão é de $120\text{ cm}^3/\text{min}$.

3.14. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN- 1H) do Ligante(Br-ac)

O composto oleoso de cor amarelo escuro do ligante 3-bromoacetilacetona foi identificado por RMN- 1H , utilizando-se o aparelho espectrômetro Bruker AW - 80. A amostra foi dissolvida em tetracloreto de carbono(CCl_4), tendo-se como padrão interno tetrametilsilano (TMS).

3.15. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN- $^{13}C/MAS$) no Estado Sólido

Os espectros de RMN- $^{13}C/MAS$ das sílicas modificadas CPSG, APSS e das sílicas funcionalizadas $\equiv Si-da$, $\equiv Si-pa$ e $\equiv Si-ac$ foram obtidos no espectrômetro AC 300/P Bruker.

Obtiveram-se os espectros compactando-se aproximadamente 1,0g de cada sílica no estado sólido em um tubo-rotor de óxido de zircônio a $75,46\text{ MHz}$. A técnica utilizada foi a de rotação de ângulo mágico(MAS).

3.16. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho(IV)

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho de sílica gel pura SGP, sílicas modificadas CPSG, APSS sílicas funcionalizadas $\equiv Si-da$, $\equiv Si-pa$, $\equiv Si-ac$ e de moléculas ligantes sintetizadas, utilizou-se um espectrofotômetro infravermelho - Specord-M 80. as sílicas foram secas a 393K a vácuo, depois trituradas até completa pulverização em almofariz de ágata. Em seguida, 7,0 a 9,0mg de cada material foram prensadas em forma de

pastilhas a três toneladas métricas durante 1 min, e assim, os espectros foram registrados na região de 4000 a 1200 cm^{-1} . Os espectros das moléculas ligantes, diacetamida(da) e N-(2-piridil)acetamida(pa), foram obtidos, preparando-se pastilhas das mesmas com KBr; enquanto que para a molécula de 3-bromo-acetilacetona (Br-ac), usou-se a técnica de filme em janela de NaCl. Sendo que, todos os espectros das moléculas ligantes foram registrados na região de 4000 a 600 cm^{-1} .

3.17. Adsorção dos Cátions Divalentes e Cromo(VI) Sobre as Superfícies Funcionalizadas

3.17.1. Cinética de Adsorção dos Cátions Co(II) em Solução Acetônica Sobre as Superfícies $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$.

Nos experimentos de adsorção, o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio é um fator importante. Assim, procura-se determinar a quantidade de íons metálicos adsorvidos nas superfícies funcionalizadas em função do tempo de agitação.

Neste sentido, fez-se o estudo cinético da adsorção dos íons Co(II) em soluções acetônicas pelas superfícies funcionalizadas através do sistema de batelada. Pesaram-se dez amostras de cada material funcionalizado com massas fixas em torno de 0,20g, as quais foram transferidas para tubos de agitação em presença de uma alíquota de 30 cm^3 de uma solução estoque 5,0 $\times 10^{-3}$ mol dm^{-3} do íon Co(II) em acetona (mantendo-se constante o número de mol do íon metálico em todos os tubos de agitação) e completou-se o volume final para 50 cm^3 no mesmo solvente. Os tubos foram colocados sob agitação mecânica em banho termostatizado a 298,0 \pm 0,2K (Figura 20), variando-se o tempo de agitação de (2,0; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 60 e 90 minutos). Durante o processo de agitação, os tubos foram retirados após cada tempo determinado. O material funcionalizado contendo os íons Co(II) adsorvido, foi separado da solução por decantação. Em seguida, retiraram-se alíquotas da solução sobrena-

dante que foram evaporadas em banho-maria e a quantidade dos íons Co(II), foi determinados por titulação com solução padrão de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Com os dados obtidos, construíram-se isotermas relacionando o número de mol dos íons Co(II) adsorvidos por grama do material funcionalizado (mol g^{-1}) em função do tempo de agitação (min).

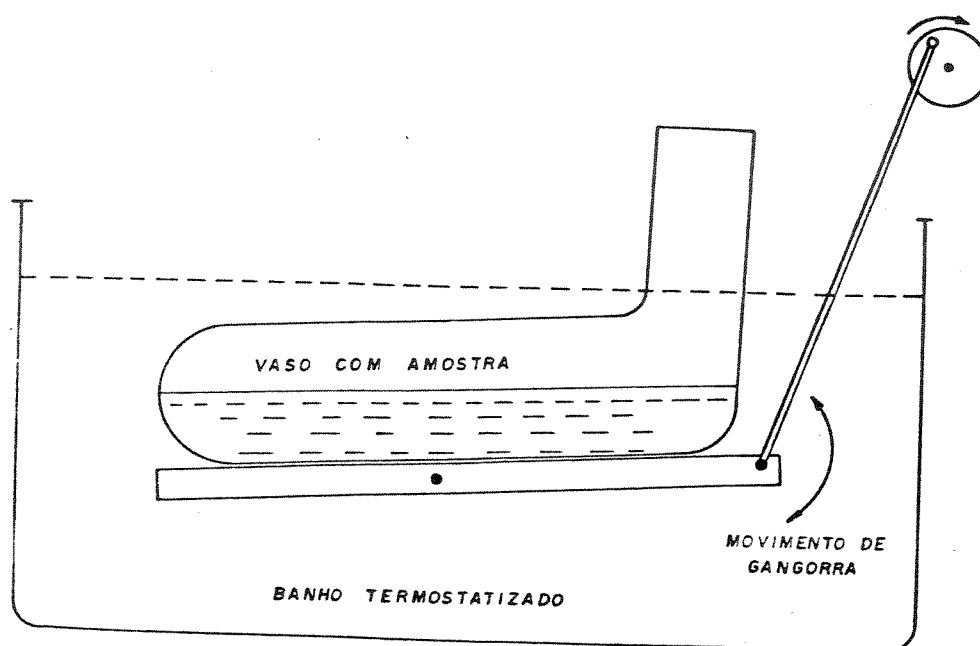


Figura 20. Sistema de agitação mecânica em banho termostático à 298K.

3.17.2. Adsorção dos Cátions Divalentes Sobre as Superfícies de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ em Soluções Acetônicas

As isotermas de adsorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) e Cr(VI) em equilíbrio com as superfícies funcionalizadas, foram obtidas utilizando-se também o processo de

batelada (Figura 20).

Para construir as isotermas de adsorção, pesaram-se cerca de 0,20g de amostra de cada superfície funcionalizada e transferida para frascos de agitação. Adicionaram-se 50cm³ de solução do cloreto metálico de concentração na faixa de 5,0x10⁻⁴ a 5,0x10⁻³ mol dm⁻³ foram obtidas pela diluição em acetona de diferentes alíquotas (5,0; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 cm³), tomadas da solução estoque e completada seu volume final para 50cm³ de solução. Todos os frascos assim preparados foram bem vedados e colocados no agitador mecânico em banho termostaticado a 298,0 ± 0,2K e agitados durante 1h (tempo escolhido conforme procedimento anterior). Deixou-se a sílica funcionalizada decantar por 15 minutos e os sobrenadantes foram transferidos para tubos de ensaios com tampa. Transferiram-se alíquotas das mesmas para erlemeyers para evaporação do solvente em banho-maria. Os resíduos foram transferidos quantitativamente com cerca de 40cm³ de água bidestilada para a cela do espectrocolorímetro. Adicionaram-se o tampão e o indicador adequado e fixou-se o comprimento de onda (λ) necessário para determinação de cada íon metálico. Efetuou-se a titulação colorimétrica, usando o espectrocolorímetro E 1009-Metrohm, com solução padrão de EDTA 1,0x10⁻² mol dm⁻³ adicionada por meio de uma microbureta. As determinações foram feitas em duplicatas. Com os resultados, construíram-se isotermas de adsorção, relacionando-se a quantidade de íons metálicos adsorvidos por grama das superfícies funcionalizadas(mol g⁻¹) utilizadas, contra as concentrações dos íons metálicos sobrenadantes(mol dm⁻³).

3.17.3. Adsorção dos Cátions Divalentes Sobre as Superfícies de ≡Si-da, ≡Si-pa e ≡Si-ac em Soluções Etanólicas

Para a obtenção das isotermas de adsorção dos mesmos íons metálicos pelas superfícies funcionalizadas em soluções etanólicas, utilizou-se o procedimento anterior. A análise dos íons Hg(II), foi determinada em solução, sem a evaporação do solvente.

3.17.4. Adsorção dos Cátions Cr(VI) Sobre as Superfícies de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ em Soluções Aquosas na Presença de HNO_3 à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

Na obtenção das isotermas de adsorção dos íons Cr(VI) em soluções aquosas em presença de ácido nítrico, seguiu-se o mesmo procedimento com a variação de concentração de $5,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Após a agitação em banho termostaticado, a concentração dos íons Cr(VI) foi determinada num espectrofotômetro da Micronal - Modelo B 380, usando um comprimento de onda (λ) fixo em 390 nm. A quantidade do íon Cr(VI) adsorvido por grama do material funcionalizada foi determinada por diferença das concentrações, antes (no caso, as soluções sendo tomadas como padrões) e após o processo de adsorção (no sobrenadante).

3.17.5. Adsorção dos Cátions Divalentes Sobre as Superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em Soluções Aquosas em Função do pH

A influência do pH na adsorção dos íons metálicos pelas superfícies funcionalizadas em solução aquosa foi estudada mantendo-se constante a concentração dos íons e variando-se o pH das mesmas, usando-se também o processo de batelada já descrito anteriormente. Para tal, pesou-se cerca de 0,20g de amostra de cada superfície funcionalizada em frascos de agitação. Em cada frasco foram adicionados 50 cm^3 de uma solução contendo determinada quantidade do íon metálico ($1,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do íon metálico que pudesse saturar a superfície). Estas soluções foram obtidas a partir de: a) solução estoque $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de cada íon metálico em água bidestilada com 10 cm^3 da solução tampão KCl e HCl ambos $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ para ajustes de pH entre 1,0-2,0; b) com biftalato de potássio $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ e HCl ou NaOH ambos a $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ para ajustes de pH entre 3,0-4,0; c) com HAC e NaAC ambos a $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ para ajustes de pH entre 5,0 - 6,0 e d) com THAM e HCl a $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ para ajustes do pH entre 7,0-9,0. Nesta operação, o volume final

após completa diluição era sempre 50cm³. Essa mistura foi agitada durante 1h em banho termostático a 298,0±0,2K. Após esse tempo, deixou-se em repouso por 15 minutos. Retiraram-se três alíquotas da solução sobrenadante e determinou-se a quantidade de íons metálicos adsorvido por grama de cada material funcionalizado, por titulações complexométricas com solução padrão de EDTA 1,0x10⁻² mol dm⁻³.

3.18. Medidas Calorimétricas

3.18.1. Titulações Calorimétricas

A técnica de titulação calorimétrica [311,312] permite determinações, que levam à obtenção de parâmetros termodinâmicos tais como: a variação de entalpia(ΔH) e a constante de equilíbrio (K) e conseqüentemente, a variação de energia livre(ΔG), como também, a variação de entropia(ΔS) de uma reação.

A titulação é feita em recipiente mantido no interior do calorímetro, onde o efeito térmico, Q_{obs} , decorrente da adição do titulante no recipiente contendo a solução a ser titulada, é registrado após cada incremento [313].

A adição do titulante pode ser contínua ou incremental. Na titulação contínua, o titulante é adicionado com velocidade constante durante um certo tempo, e o efeito térmico é registrado até cessar o processo de adição. Esta técnica é muito utilizada em processos rápidos [313].

No nosso caso, o titulante foi adicionado através do processo de titulação incremental, o qual descreveremos brevemente a seguir.

3.18.2. Sistema Calorimétrico Utilizado

As titulações calorimétricas foram realizadas em um sistema calorimétrico LKB 8700-2. Este sistema consta de um vaso calorimétrico com capacidade de 100cm³, provido de um termistor de 2000 ohms e uma resistência de calibração de 50 ohms, um tubo capilar com

entrada para adição do titulante, um agitador de ouro preso na tampa de bronze cromado, onde se fixa o vaso calorimétrico (Figura 21), o qual é hermeticamente ajustado em uma jaqueta de bronze cromada.

O titulante é termostatizado em uma serpentina de teflon, a qual está ligada a uma bureta automática Methohm Herisau-Modelo Multi Dosimat E 415, com leitura de até $0,01\text{cm}^3$. Todo este sistema de serpentina e jaqueta é mergulhado num banho termostatizado a 298K, mantido constante em aproximadamente 0,001K, o qual é controlado por um segundo banho termostatizado, mantido a 297K.

O termistor de 2000 ohms(sensor de efeito térmico), do vaso de reação, está ligado a uma ponte de Wheatstone, que utiliza um galvanômetro eletrônico, microvoltímetro detector de nulo 155, da Keithley Instruments, cuja saída está ligada a um registrador.

A calibrações elétrica é feita pela resistência de 50 ohms, um cronômetro eletrônico e uma fonte de corrente, com potência de saída regulável entre 20 a 500 mW. a medida da resistência é feita através de um potenciômetro com intervalo de medida de 0,99000 a 1,01199V.

A exatidão e a reprodutibilidade do calorímetro foi determinada anteriormente [156].

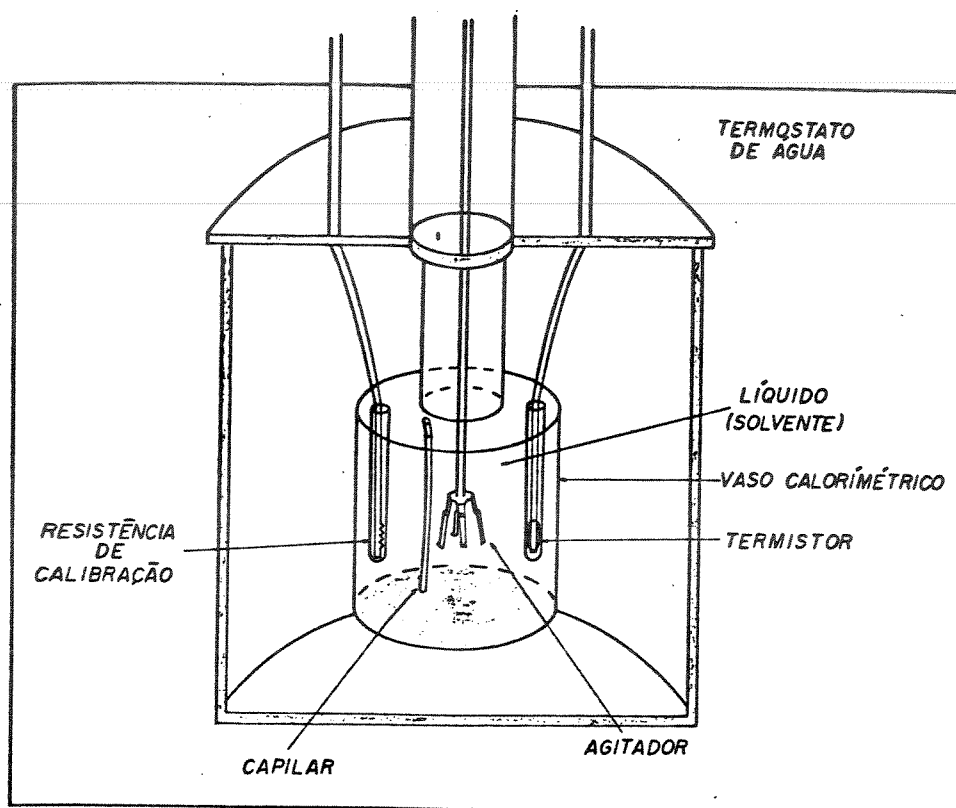


Figura 21. Esquema do vaso de reação usado em titulações calorimétricas.

3.18.3. Termoquímica da Interação Cátion Metálico - Ligante Suportado em $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, em Soluções Acetônicas e Etanólicas

As medidas dos efeitos térmicos proveniente das interações químicas dos íons metálicos em soluções acetônicas e etanólicas, com os ligantes suportados na sílica, foram obtidas por meio da técnica de titulação calorimétrica, usando o sistema LKB, descrito anteriormente.

As titulações calorimétricas foram iniciadas após ter-se no vaso calorimétrico, aproximadamente 0,20g da sílica funcionalizada, mantida em suspensão em 90cm^3 de solvente (etanol ou acetona)

termostalizado a 298K. O titulante (soluções dos íons metálicos) com concentração conhecida em torno de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, foi termostatizado numa serpentina de teflon a 298K, em cujo banho se encontra o vaso calorimétrico. Alíquotas da solução de cada íon metálico foram adicionadas ao vaso da reação de forma incremental e a suspensão foi mantida sob vigorosa agitação. Três etapas devem ser consideradas:

a) Titulação da superfície funcionalizada em etanol ou acetona com soluções dos íons metálicos em 90 cm^3 .

b) Diluição do titulante (soluções dos íons metálicos) em 90 cm^3 de solvente.

c) Imersão da superfície funcionalizada no solvente. Constatase que neste caso o efeito térmico é nulo.

Para cada adição incremental do titulante, registrou-se um efeito térmico que aparece graficamente com um deslocamento $d(\overline{ab})$, da linha base "1" traçada pelo registrador, provocado pela reação do íon metálico com o ligante suportado, que corresponde ao efeito térmico (calor) observado (Q_{obs}) dada pela Equação 4.

Após um certo tempo, o sistema volta ao equilíbrio, obtendo-se nova linha base "2" que sofre novo deslocamento $d'(\overline{cd})$, devido à calibração elétrica no meio, formando em seguida uma outra linha base "3".

$$Q_{obs} = ri^2t \frac{d(\overline{ab})}{d'(\overline{cd})} \quad (\text{Equação 4})$$

Para fazer a calibração elétrica passa-se uma corrente i na resistência r , num intervalo de tempo t , dissipando assim, uma certa quantidade de calor, provocando um deslocamento $d'(\overline{cd})$ correspondente ao efeito térmico (calor) (Q_{cal}) que é dada pela Equação 5. A Figura 22 ilustra o processo exotérmico de uma titulação calorimétrica.

$$Q_{cal} = ri^2t$$

(Equação 5)

Os valores de calor Q_{obs} destes processos foram determinados por comparação dos deslocamentos referentes aos efeitos térmicos da reação (d) e de calibração (d'), tomados quando as áreas de cada lado dos seguimentos d e d' são considerados iguais. Os cálculos dessas variações de calor, foram feitas de acordo com o método de Dickinson [314].

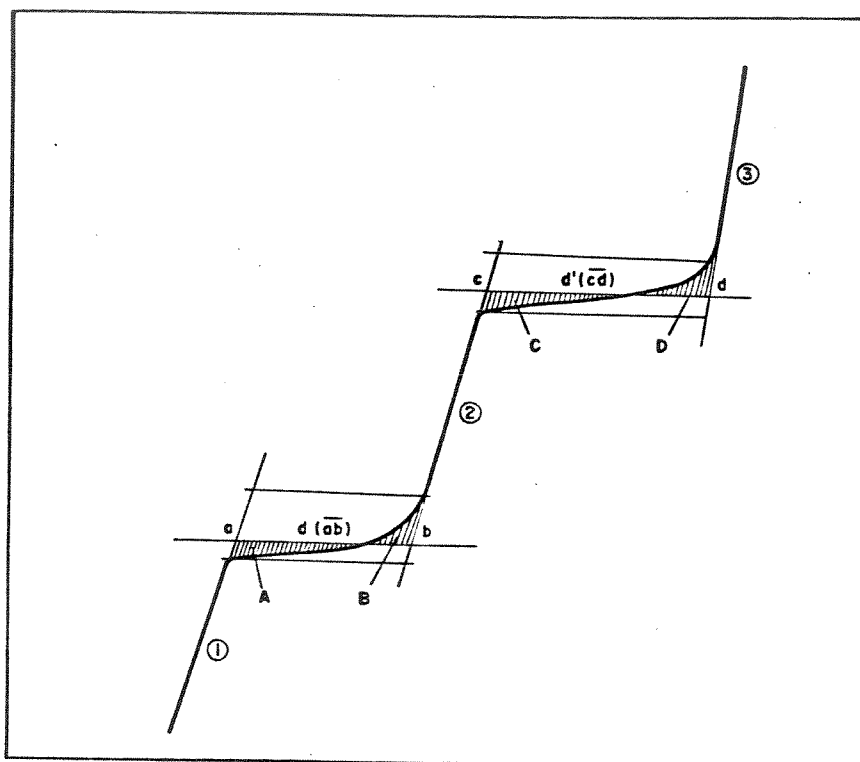


Figura 22. Ilustração de um processo exotérmico de titulação calorimétrica, sendo que:

- 1 - Representa a linha base antes da adição do titulante;
- 2 - a linha base após a adição do titulante e a 3 - linha base após a calibração elétrica.

$d(ab)$ - representa o deslocamento da linha base devido à adição do titulante; $d'(cd)$ - representa o deslocamento da linha base devido à calibração elétrica.

A, B, C e D - áreas, sendo $A=B$ e $C=D$.

3.19. Análise Quantitativa dos Cátions Metálicos nos Complexos Suportados em $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$

As análises quantitativas dos íons metálicos em solução foram feitas por titulações colorimétricas e medidas espectrofotométricas, usando-se soluções padrões de EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ como titulante [298-300], exceto para o íon dicromato.

3.19.1. Ni(II); Cu(II); Zn(II) e Cd(II)

Adicionaram-se 10-15 gotas de solução tampão de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ (pH=10) em cada amostra e juntou-se a estas, 2 gotas de solução indicadora de murexida para Cu(II) e Ni(II) e negro de eriocromo T para Zn(II) e Cd(II), logo aparecendo a cor amarela e violeta, respectivamente. Efetuou-se a titulação espectrocolorimétrica em $\lambda = 450\text{nm}$ e 620nm . No ponto de equivalência, a viragem é da cor amarela para violeta e violeta para azul, respectivamente.

3.19.2. Co(II) e Hg(II)

Adicionaram-se 2 gotas da solução indicadora xilenol-orange (cor violeta), seguida da adição de 4-8 gotas da solução de HCl a $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ até a mudança da coloração violeta para amarelo. Logo após, adicionou-se HMTA (hexametilenotetraamina) sólida até a solução retornar à cor violeta (pH=6,0). Efetuou-se a titulação espectrocolorimétrica em $\lambda=570\text{nm}$. No ponto de equivalência, a viragem é da cor violeta para amarela. No caso do Hg(II) adicionou-se água bidestilada, 2 gotas da solução indicadora, seguida da adição de 20-25 gotas de HNO_3 . Seguindo-se o mesmo procedimento para

o Co(II).

3.19.3. Cr(VI)

Determinou-se a concentração do íon Cr(VI) em solução, usando-se $\lambda=390\text{nm}$. Fazendo-se a leitura das soluções tomadas antes de serem usadas no processo de adsorção. Após o processo, tomou-se alíquotas das soluções sobrenadantes, as quais foram novamente analisadas. A quantidade do íon Cr(VI) adsorvido foi determinado por diferença de suas concentrações antes e após a adsorção.

3.20. Preparação das Amostras dos Complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Cr(VI) Suportados nas Superfícies de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ Para Análise Estrutural

As amostras dos complexos suportados de MCl_2 [$\text{M(II)}=\text{Co, Ni, Cu}$] e Cr(VI) provenientes do estudo de adsorção em soluções acetônicas, etanólicas e aquosas (com concentrações variadas) pelas superfícies $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, foram lavadas com o mesmo solvente e secas a vácuo a 393K durante 2h. Após secagem, estes materiais complexados foram colocados em frascos de vidros, vedados e guardados em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. As análises estruturais destes complexos foram feitas por meio de técnicas espectroscópicas como: EE, PAS e EPR.

3.21. Espectroscopia Eletrônica(EE) nas Regiões do Ultravioleta - Visível(UV-VIS)

O registro do espectro eletrônico foi obtido fazendo-se uma suspensão de cada amostra do complexo suportado nas superfícies $\equiv\text{Si-da-MCl}_2$, $\equiv\text{Si-pa-MCl}_2$ e $\equiv\text{Si-ac-MCl}_2$, onde $\text{M(II)}=\text{Co, Ni}$ e Cu em tetracloreto de carbono (CCl_4). Esse material em suspensão foi transferido para a cela de medida espectral por meio de um contágotas. O solvente foi escolhido por possuir índice de refração

(CCl_4 , $\eta_D^{20}=1,4595$) bem próximo ao índice de refração da sílica gel (SiO_2 , $\eta_D^{18}=1,45845$), o que minimiza desta forma, o efeito de espalhamento de luz pelas partículas sólidas [352], permitindo assim, obter espectros de boa qualidade. Os espectros eletrônicos dos complexos suportados de CoCl_2 , CuCl_2 , e NiCl_2 , foram registrados num Espectrofotômetro Cary 2300 na região de 1300-300 nm, usando-se uma cela de quartzo de 0,1cm de caminho óptico para os complexos de Co(II) e Cu(II), enquanto que para o complexo de Ni(II), obteve-se em cela de 0,5cm, respectivamente. Utilizou-se como referência em todos os registros espectrais, amostra de sílica gel pura suspensa em CCl_4 . Também foram feitos espectros das sílicas funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ (chamado de espectros da base) sem a presença do íon metálico.

3.22. Espectroscopia Fotoacústica(PAS)

As amostras dos complexos suportados de CoCl_2 , CuCl_2 , NiCl_2 , e Cr(VI) nas superfícies de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ foram analisadas pela espectroscopia fotoacústica nas regiões do ultravioleta-visível(300 a 800nm) e do infravermelho próximo(0,80 a 2,80 μm), utilizando-se um espectrômetro comercial EDT-modelo OAS-400. O registro dos espectros fotoacústicos foram obtidos quando amostra de cada material complexado no estado sólido é colocada num suporte metálico em contato com o gás(ar) situado no interior da célula fotoacústica(acoplada a um microfone) e submetida a incidência de uma radiação de luz modulada de comprimento de onda (λ) conhecido.

Foram feitos também espectros das amostras das superfícies de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ sem a presença dos íons metálicos, os quais serviram de espectros da base.

4.23. Ressonância Paramagnética de Elétrons(EPR)

Para se obter informações estruturais sobre os complexos suportados de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Cr(VI) nas superfícies fun-

cionalizadas foram feitas medidas de EPR num espectralômetro Varian modelo E-12. As amostras no estado sólido foram colocadas em tubos de quartzo e inseridas em uma cavidade retangular Bruker. Os espectros foram registrados na temperatura ambiente, em banda X ($\sim 9,5 \text{ GHz}$), potência de microondas de 5mW, frequência de modulação de 100 kHz , num campo magnético com varredura de 10000G(Gauss) centrado em 5000G.

3.24. Regeneração das Sílicas Funcionalizadas Contendo Cátions Metálicos Adsorvidos

Faz-se a regeneração das superfícies funcionalizadas, utilizando-se o método de King [315] com algumas alterações.

Tratou-se as superfícies funcionalizadas contendo íons metálicos adsorvidos, a ser regeneradas em contato inicialmente com soluções de HCl $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ e depois, com HCl $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$, durante 48h num béquer de 250 cm^3 , sob agitação, à temperatura ambiente, seguida de decantações e lavagem rápida com soluções de NaOH $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$. Após esse tratamento, foram feitas sucessivas lavagens com água bidestilada até pH neutro, seguida de novas lavagens com etanol, acetona e éter etílico. Logo após, secou-se o material regenerado a vácuo a 393K durante 5h.

3.25. Estabilidade Química dos Grupos Organofuncionalizados Em Sílica

Após o tratamento de regeneração das superfícies funcionalizadas, que foram utilizadas nos processos de adsorção mediante soluções aquosas, etanólicas e acetônicas, amostras de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ foram submetidas as análises de nitrogênio, de adsorção de íons metálicos e espectral no infravermelho. Isto foi feito com o objetivo de verificar se houve perda de matéria orgânica ligada à superfície e se a capacidade específica dos grupos funcionais teriam sido afetadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados obtidos das preparações, das medidas realizadas, bem como, os cálculos utilizados e as devidas discussões relacionadas com o tema desenvolvido.

4.1. Caracterização das Moléculas Ligantes

4.1.1. Ponto de Fusão

Os intervalos de fusão obtidos das moléculas ligantes, são concordantes com os da literatura. Para a diacetamida(da) e N-(2-piridil)acetamida(pa), obtiveram-se os valores 79,0 e 68,0-69,5 °C, cujos respectivos valores encontrados são 78,0-79,0 [219,220] e 67,5-68,5 °C [194-196].

4.1.2. Espectro de RMN-¹H

A molécula da 3-bromo-acetilacetona(Br-ac) apresenta um equilíbrio tautomérico entre as formas ceto e enólicas, como mostrada na Figura 23.

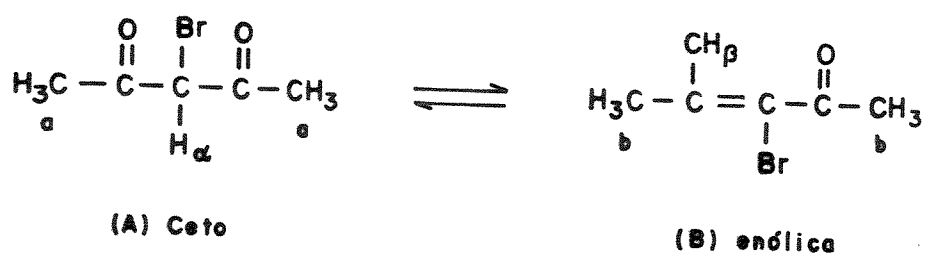


Figura 23. Equilíbrio Tautomérico das formas ceto e enólicas da molécula da 3-bromo-acetilacetona.

Na Figura 24, encontra-se o espectro de da molécula RMN-¹H 3-bromo-acetilacetona. A análise do mesmo foi feita com base nos dados de RMN-¹H da acetilacetona e de compostos semelhantes existentes na literatura [315A,315B], fazendo-se as seguintes atribuições:

Na forma ceto(A), o singlete em 4,70ppm dá na integração 0,80cm de altura e a representação será sempre 4,70ppm (0,80cm). Este pico é atribuído ao próton H_α e o singlete em 2,38ppm (4,60cm) corresponde aos seis hidrogênios H_a das duas metilas.

Na forma enólica(B), o singlete em 14,88ppm(0,25cm) é atribuído ao próton H_β da hidroxila, enquanto que os seis hidrogênios H_b das duas metilas aparecem em 2,30ppm(1,50cm).

Tomando-se as alturas relativas das curvas de integração, obtém-se uma relação de 4,6cm dos hidrogênios(H_a) das metilas da forma ceto para 1,50cm dos hidrogênios(H_b) das metilas da forma enólica, ou seja, a razão da forma ceto/enólica é de aproximadamente 3:1. Isto é uma evidência qualitativa da caracterização do composto bromado com predominância da forma ceto.

4.1.3. Espectros Infravermelho

Nas moléculas ligantes: N-(2-piridil)acetamida(pa), diacetamida(da) e 3-bromo-acetilacetona(Br-ac), existem algumas bandas de absorção de maior interesse na região do infravermelho, que serão mencionadas, juntamente com as discussões e interpretações dos espectros das Figuras 25, 26 e 27. Nas tabelas 3, 4 e 5, estão listadas as principais bandas destas moléculas com suas respectivas atribuições.

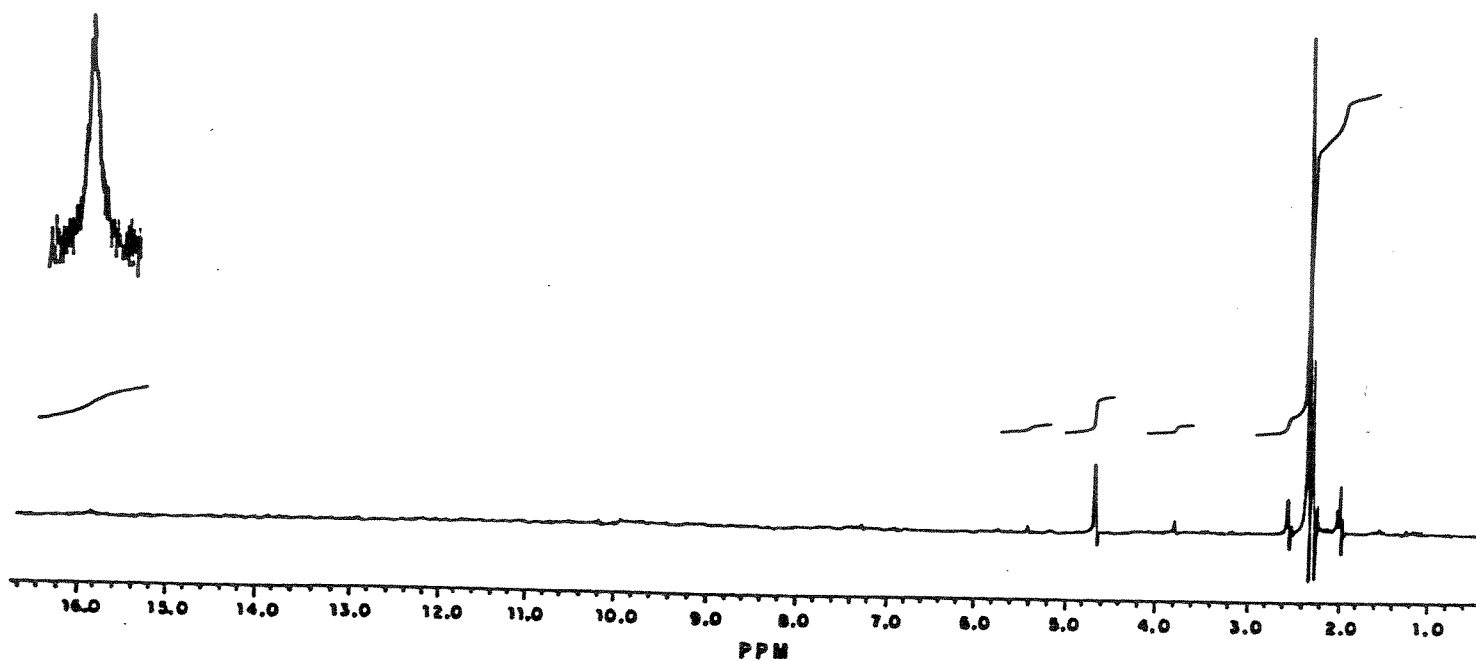


Figura 24. Espectro de RMN-¹H da molécula de 3-bromo-acetilacetona

a) N-(2-piridil)acetamida

Há diversos trabalhos da literatura, correlacionando bandas de absorção no infravermelho de piridinas 2-monossubstituídas [316-319], como também de bandas do próprio ligante, [189,190, 195,200, 201]. Com base na literatura [189, 190, 195, 200, 201, 316-319] foram atribuídas algumas bandas deste ligante, como mostra a Tabela 3.

No espectro da N-(2-piridil)acetamida(Figura 25), são observadas quatro bandas fortes na região de 1600 a 1440cm⁻¹, que

são atribuídas ao estiramento simétrico C=C e assimétrico C=N do anel piridínico, [190,195,316]. A banda forte em 1695cm^{-1} (amida I) é atribuída ao estiramento simétrico da carbonila C=O [189,190,195,200,201].

Outra banda forte em 1535cm^{-1} (amida II) corresponde à deformação N-H fora do plano, acoplada ao estiramento simétrico C-N [189,195].

A banda (amida III) aparece como um dubleto em 1254 a 1243cm^{-1} . São bandas mais complexas, envolvendo estiramento C-C e C-N, e deformação N-H fora do plano [200,320].

As bandas que aparecem em 1157, 1105 e 1056cm^{-1} , são atribuídas à deformação C-H no plano [195]. As bandas localizadas na região de 3240 a 3125cm^{-1} , são atribuídas ao estiramento N-H [189].

b) Diacetamida

O espectro de infravermelho observado para a molécula preparada, mostra bandas de absorção em perfeita correspondência com aquelas da forma-B (ou seja, com configuração trans-trans) da diacetamida [312].

O espectro de moléculas contendo o grupo -CO-NH-CO-, como na diacetamida, foi extensivamente estudado por diversos autores [209,213,221,321-325]. Com base nesta literatura, foram atribuídas algumas bandas deste ligante, como mostra a Tabela 4.

O espectro da diacetamida no estado sólido (Figura 26), mostra as bandas com frequências de estiramento N-H, localizadas na região de 3300 a 3100cm^{-1} [323]. Outras bandas de grande importância são observadas nas regiões compreendidas entre 1750 a 1700cm^{-1} e 1690 a 1650cm^{-1} . Estas bandas, que aparecem nestas duas regiões, são atribuídas aos estiramentos simétricos (amida I_s) e assimétricos (amida I_a) da carbonila C=O, respectivamente [209, 321,325]. A banda (amida II), que aparece em 1505cm^{-1} é atribuída ao acoplamento vibracional envolvendo principalmente o estiramento assimétrico C-N-C e a deformação N-H no plano [209,323]. As bandas (amida III),

observadas na região de 1320 a 1210 cm^{-1} , são vibrações mais complicadas, envolvendo vibrações de estiramento C-C acoplada ao estiramento assimétrico C-N-C e deformação N-H no plano [324]. A banda observada em 1275 cm^{-1} , foi atribuída como sendo de deformação do grupo CH_3 [326].

C) 3-Bromo-acetilacetona

No espectro de infravermelho da 3-bromo-acetilacetona (Figura 27), observaram-se bandas de absorção semelhantes àquelas encontradas na literatura [230,327-334]. Em estudo detalhado [327] envolvendo tautômeros ceto-enólicos é incluída a acetilacetona, assim como vários complexos metálicos [230,328-334].

Tendo em vista os dados de literatura [230,327-334] e baseado no espectro de absorção de Br-ac (Figura 27) pôde-se fazer as atribuições de bandas de maior interesse, apresentadas na Tabela 5.

No espectro Br-ac, observamos uma banda larga e fraca em 3350 cm^{-1} , devido à ligação de hidrogênio intramolecular, atribuída à frequência de estiramento O-H. Outras bandas muito fracas são vistas em 3010, 2980 e 2920 cm^{-1} , referentes aos estiramentos C-H do grupo CH_2 -, assimétrico e simétrico do grupo CH_3 [332], respectivamente.

As bandas mais importantes aparecem em 1740 e 1710 cm^{-1} , e correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carbonila C=O [230,328].

A banda larga em 1600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=C [230,328] e a banda centrada em 1425 cm^{-1} , é vista somente em espectros de β -ceto-enolatos com substituinte metil. Esta banda parece se originar da deformação do grupo CH_3 [332,334,335].

As bandas em 1359 e 1270 cm^{-1} são atribuídas à deformação de O-H acoplada ao estiramento C- CH_3 e deformação O-H [230,328], respectivamente [230,328]. Outras bandas aparecem em 1219 e 1178 cm^{-1} são atribuídas às bandas de deformação C-H.

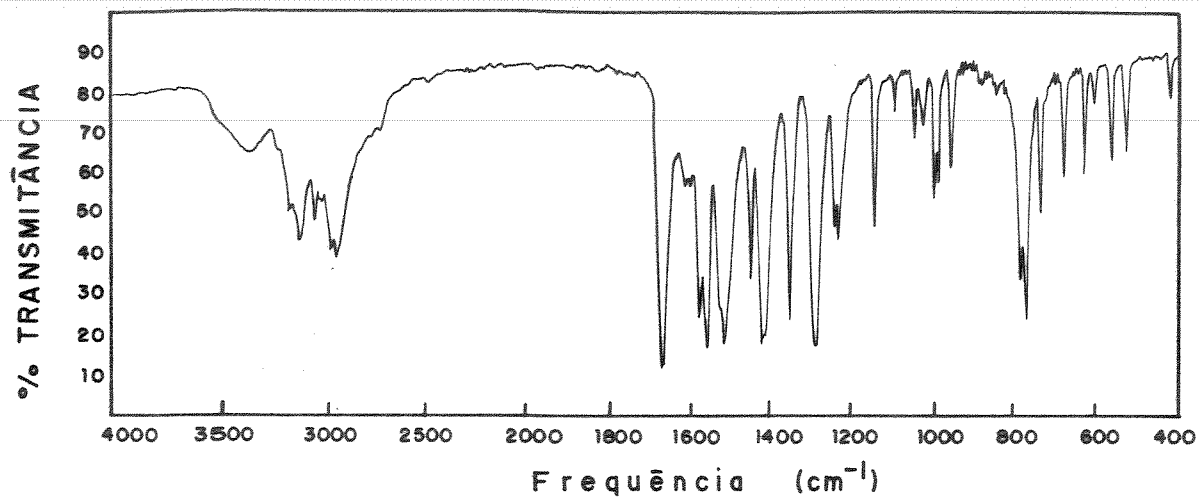


Figura 25. Espectro de IV da molécula de N-(2-piridil) acetamida obtido em pastilha de KBr, na região de 4000 a 400cm^{-1} .

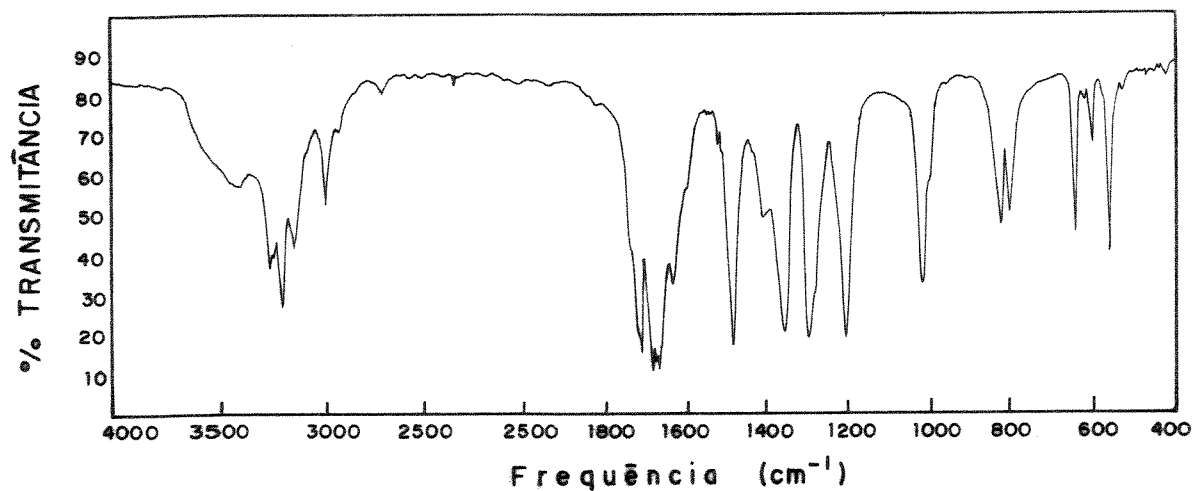


Figura 26. Espectro de infravermelho da molécula de diacetamida obtido em pastilhas de KBr, na região de 4000 a 400cm^{-1} .

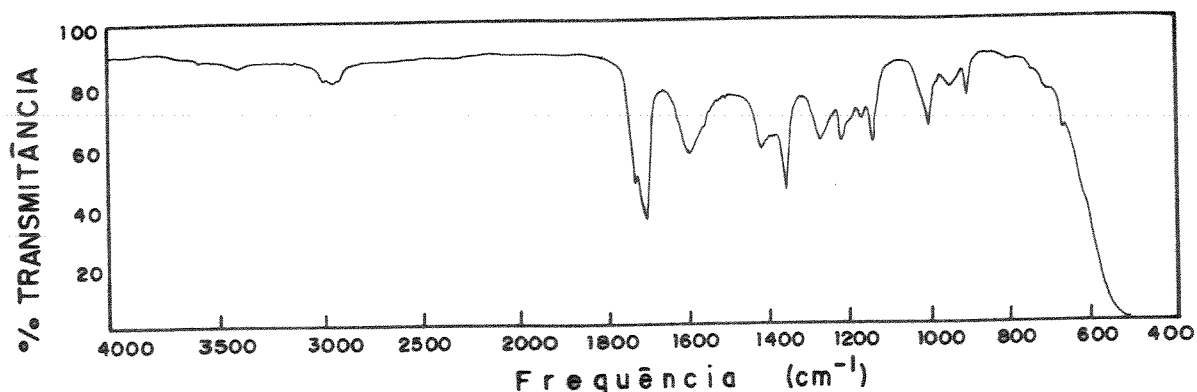


Figura 27. Espectro de infravermelho da molécula 3-Bromo-acetona obtido em filme entre janelas de NaCl, na região 4000 a 400 cm^{-1} .

Tabela 3. Bandas de absorção na região do infravermelho obtidas para o ligante N-(2-piridil)acetamida(pa) e suas atribuições.

Frequência(cm^{-1})	Atribuições
3248(f), 3200(f) e 3120(f)	$\nu(\text{N-H})$
1695(F)	$\nu_s(\text{C=O})$
1600(F), 1580(F), 1465(F) e 1440(F)	$\nu_s(\text{C=C})$ e $\nu_a(\text{C=N})$
1535(F)	$\nu_s(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$
1370(F)	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1254(f) e 1243(f)	$\nu_s(\text{C-C}) + \nu_a(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$
1157(F), 1105(f) e 1056(f)	$\delta(\text{C-H})(\text{PY})$

Tabela 4. Bandas de absorção na região do infravermelho obtidas para o ligante diacetamida(da) e suas atribuições.

Frequência(cm^{-1})	Atribuições
3280(f), 3220(m) e 3165(f)	$\nu(\text{N-H})$
1732(F) e 1708(F)	$\nu_{\text{S}}(\text{C=O})$
1655(f)	$\nu_{\text{a}}(\text{C=O})$
1375(F)	$\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$
1505(F)	$\nu_{\text{a}}(\text{C-N-C})+\delta(\text{N-H})$
1315(F) e 1222(F)	$\nu_{\text{a}}(\text{C-N-C})+\nu(\text{C-C})+\delta(\text{N-H})$

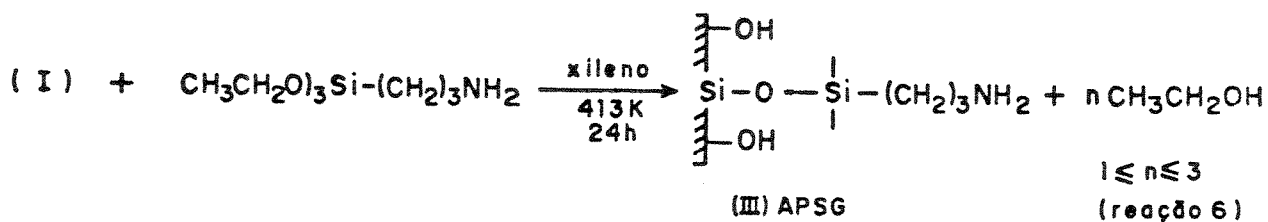
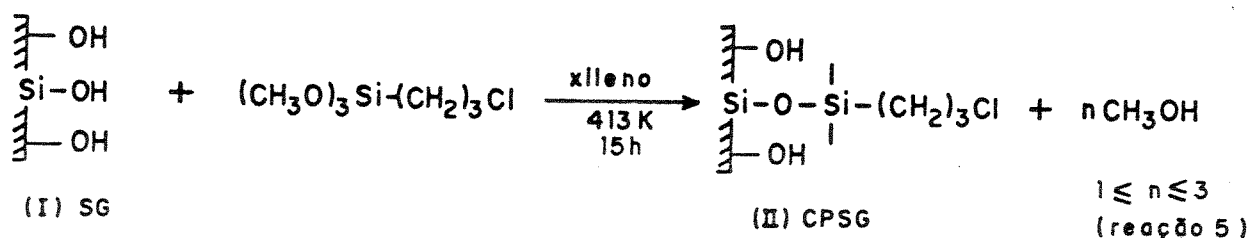
Tabela 5. Bandas de absorção na região do infravermelho obtidas para o ligante 3-bromo-acetilacetona(Br-ac) e suas atribuições.

Frequência(cm^{-1})	Atribuições
3010(mf)	$\nu(\text{C-H})$
2980(mf), 2920(mf)	$\nu_{\text{a}}(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{S}}(\text{C-H})$
1740(f)	$\nu_{\text{a}}(\text{C=O})$
1710(F)	$\nu_{\text{S}}(\text{C=O})$
1600(f)	$\nu(\text{C=C})$
1425(f)	$\delta(\text{CH}_3)$
1359(m)	$\delta(\text{O-H})+\nu(\text{C-CH}_3)$
1270(f)	$\delta(\text{O-H})$
1219(f), 1178(mf)	$\delta(\text{C-H})$

Símbolos usados: (F)=forte; (f)=fraca; (m)=média; (mf)=muito fraca.

4.2. Considerações Sobre as Reações de Organofuncionalização da Superfície da sílica gel

As reações de organofuncionalização da superfície de sílica gel com os ligantes pa, da e Br-ac, foram feitas em duas etapas. Na primeira etapa, 65 e 30g de sílica gel(ativada a 423K) foram quimicamente modificadas com os agentes modificadores, no caso, as moléculas de 3-cloropropiltrimetoxissilano(3-CPTMS) e 3-aminopropiltriethoxissilano(3-APTES) respectivamente. Esta reação ocorre entre os grupos silanóis(=Si-OH) superficiais e os grupos metoxilas da 3-CPTMS e etoxilas da 3-APTES, para obter os produtos 3-cloropropilsílica gel(CPSG) e 3-aminopropilsílica gel (APSG). As reações envolvidas nessa primeira etapa podem ser ilustradas da seguinte maneira:



Para saber se a quantidade dos agentes modificadores (3-CPTMS) e (3-APTES) utilizados nas reações (5 e 6) anteriores seriam suficientes ou não para reagir com os grupos silanóis (OH) superficiais, foi necessário conhecer a quantidade desses grupos OH presentes em cada grama de sílica gel.

A partir das informações da literatura [74,107] sabe-se que, a concentração de grupos OH na superfície da sílica é cerca de 4 a 5 grupos por nm^2 (β_{OH}). Utilizando-se então o valor médio de 4,5 e conhecendo-se o valor da área superficial específica da sílica ($S_{\text{BET}} = 503 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e como 1 nm^2 corresponde a $1,0 \times 10^{18} \text{ m}^2$, foi possível estimar o número de mol de grupos OH (n_{OH}) disponíveis na superfície da sílica.

O valor de n_{OH} para a sílica gel com $S_{\text{BET}} = 503 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, foi determinado usando-se a Equação 6 [107].

$$n_{\text{OH}} = S_{\text{BET}} \beta_{\text{OH}} \quad (\text{Equação 6})$$

onde: n_{OH} = quantidade de mol de grupos OH por grama de sílica
 S_{BET} = área superficial específica, em $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
 β_{OH} = número de grupos OH por nm^2

Resolvendo-se então a Equação acima, teremos:

$$n_{\text{OH}} = (503 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \times 1,0 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \text{ m}^{-2}) \times (4,5 \text{ grupos OH nm}^{-2})$$

$$n_{\text{OH}} = 2,26 \times 10^{21} \text{ grupos OH g}^{-1}.$$

Sabendo-se que 1 mol de OH correspondem a constante de Avogadro (N) $6,023 \times 10^{23}$ grupos OH. Então, dividindo-se o número anteriormente obtido ($2,26 \times 10^{21}$ grupos OH g^{-1}) pelo número de Avogadro, teremos a quantidade em mol de grupos OH por grama da sílica.

$$n_{\text{OH}} = 2,26 \times 10^{21} / 6,023 \times 10^{23} =$$

$$n_{\text{OH}} = 3,80 \times 10^{-3} \text{ mol de grupos OH g}^{-1} \text{ de sílica.}$$

Este é então, o número médio em mol de grupos OH disponíveis por grama de sílica gel.

A partir destes dados, determinou-se, que existem aproximadamente 0,247 e 0,114 moles de grupos OH em 65,0 e 30,0 g de sílica para reagir com os agentes modificadores 3-CPTMS e 3-APTES, respectivamente.

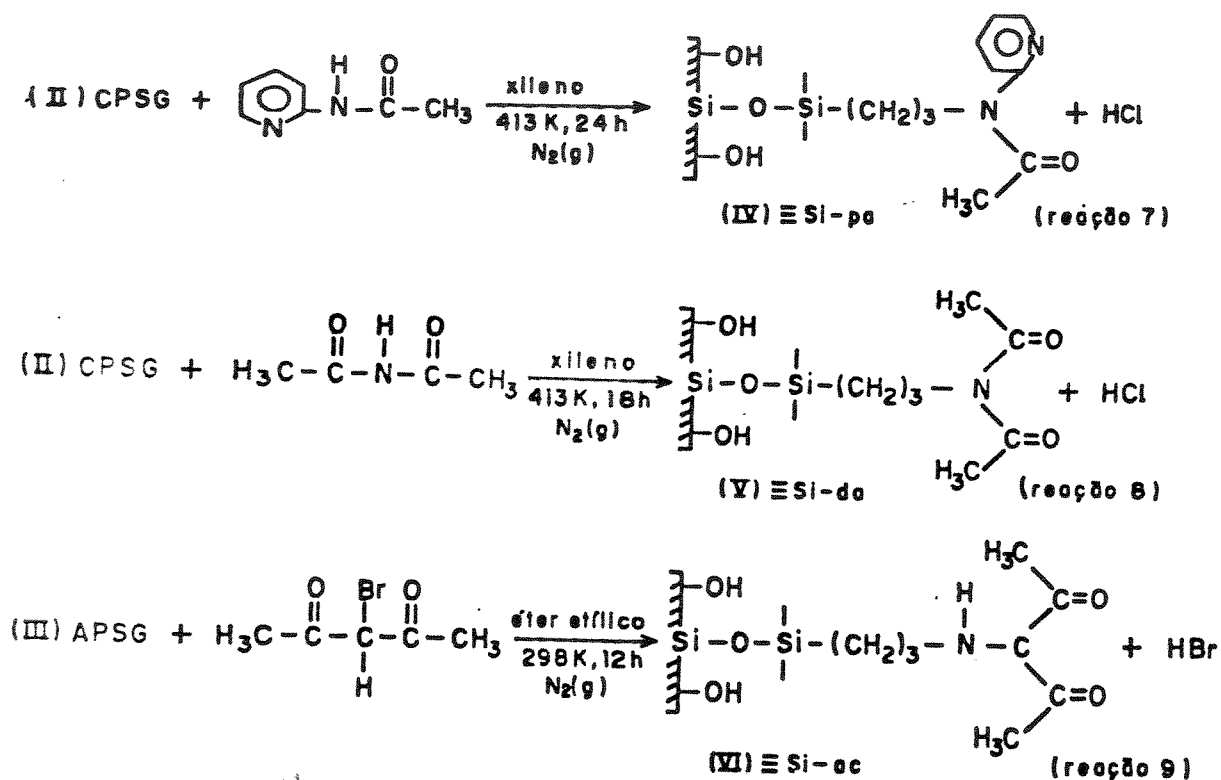
Considerando que cada mol do agente modificador consome três moles de grupos OH (devido às três metoxilas e/ou etoxilas) da superfície da sílica, então para que toda a quantidade de grupos OH (0,247 mol) das 65,0g da sílica sofressem reação, seriam necessários aproximadamente 0,0823 mol (16,36g) do agente modificador 3-CPTMS (massa molecular $198,72 \text{ g mol}^{-1}$). No entanto, nesta preparação foram utilizados 0,126 mol (25,0g) de 3-CPTMS. Valendo-se do mesmo raciocínio anterior, verificou-se que para as outras 30,0g da sílica (0,113 mol de grupos OH), seriam necessários aproximadamente 0,038 mol (8,41g) do agente modificador 3-APTES (massa molecular = $221,37 \text{ g mol}^{-1}$). No entanto, foram utilizados 0,059 mol (13,0g) do agente modificador 3-APTES. Através destes cálculos estimativos feitos para saber a quantidade necessária dos agentes modificadores que deveria ser usadas nas reações de modificações da superfície da sílica gel. Verificou-se que, em ambos os casos, foi adicionada aproximadamente uma quantidade em dobro dos agentes modificadores para cada reação. Feito isso, com a finalidade de se obter o máximo grau de modificação, ou seja, para garantir uma melhor cobertura da superfície da sílica.

Por razões estéricas, espera-se que somente um ou dois grupos metoxilas e/ou etoxilas dos agentes modificadores possam reagir com os grupos OH da superfície da sílica gel.

Nas reações de modificações (5 e 6) vistas anteriormente, os átomos de cloro e de hidrogênio ligados covalentemente ao carbono e ao nitrogênio da cadeia propílica nas superfícies 3-cloropropil-sílica gel e 3-aminopropil-sílica gel, respectivamente, são muito

reativos e facilmente substituídos. O hidrogênio, por ser ele o mais ácido dessa molécula, representa o centro principal de substituição. Já o cloro pode ser facilmente deslocado por bases orgânicas mais fortes sob a forma de íon cloreto. Em consequência disso, tanto o carbono(em CPSG) quanto o nitrogênio(em APSG) podem sofrer reações de substituição nucleofílica [336].

Na segunda etapa, as superfícies modificadas 3-cloropropilsílica gel(CPSG)(II) e 3-aminopropilsílica gel(APSG)(III) obtidas anteriormente, reagiram com as moléculas ligantes pa, da e Br-ac, obtendo-se assim as superfícies funcionalizadas $\equiv\text{Si-Pa}$, $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, respectivamente, conforme reações abaixo:



Nessa etapa, utilizou-se a quantidade de 0,090mol(12,0g) de pa; 0,080mol(8,0g) de da e 0,056mol(10,0g) de Br-ac. Quantidades duas vezes maiores que as necessárias do número máximo de moles de CPSG e de APSG prevista anteriormente. O excesso de ligante utilizado nestas reações foi para permitir uma máxima funcionalização das sílicas modificadas.

Esses grupos organofuncionalizados na superfície da sílica gel possuem propriedades coordenantes que possibilitam a complexação de metais divalentes.

A evidência preliminar de que ocorreu a funcionalização da superfície da sílica com esses grupos ligantes, foi o fato das mesmas terem adquirido coloração ligeiramente amarelada para as superfícies $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-da}$ e marron $\equiv\text{Si-ac}$. Outra evidência foi sua capacidade de retenção de íons metálicos em solução não-aquosa, modificando suas colorações iniciais. Por exemplo, tomando-se pequenas quantidades das superfícies funcionalizadas em tubos de ensaios, cobrindo-se estes materiais com um solvente (etanol e/ou acetona) e gotejando-se uma solução de um sal metálico de Co(II) , Cu(II) ou Ni(II) no mesmo solvente, verifica-se após a agitação que o líquido acima da fase sólida torna-se límpido, enquanto que a superfície funcionalizada adquire a coloração do íon metálico, o qual se encontrava na solução e mantém esta coloração mesmo após decantar, separar o material e lavar a superfície com o mesmo solvente. Este fato evidencia a capacidade destas superfícies funcionalizadas de adsorverem íons metálicos da solução na interface sólido-líquido.

4.3. Caracterização das Superfícies das Sílicas Organofuncionalizadas.

4.3.1. Determinação da Quantidade de Grupos Orgânicos Ligados à Superfície Através das Análises Elementares

os resultados das análises elementares efetuadas nas sílicas organofuncionalizadas serão mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Análise elementares de cloreto, nitrogênio e carbono das sílicas modificadas 3-cloropropilsílica gel(CPSG), 3-aminopropilsílica gel(APSG) e superfícies funcionalizadas de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$.

Sílicas	% Cl	% N	% C
CPSG	1,52±0,05	---	1,60±0,10
APSG	---	1,69±0,08	4,30±0,10
-Si-da	---	0,40±0,09	3,20±0,10
-Si-pa	---	0,44±0,09	4,50±0,10
-Si-ac	---	---	8,00±0,10

Todos os cálculos que serão feitos a respeito da cobertura das superfícies das sílicas pelos grupos orgânicos, baseia-se nos dados apresentados nesta Tabela.

4.3.1.1. Grupos Cloropropilas em CPSG

A análise de cloreto ligado covalentemente na superfície 3-cloropropilsílica gel(CPSG) foi determinado pela transformação do mesmo em cloreto iônico após ter reagido com a piridina formando cloreto de piridínio. A titulação potenciométrica do cloreto ionizado forneceu um porcentual de(1,52±0,05) de cloro nesta superfície. Com base na massa atômica de elemento (35,5 u.m.a, pode-se dizer que estão presentes $1,52 \times 10^{-4}$ moles por grama de cloro em CPSG. Esta será também a quantidade de grupos 3-cloropropilas(n_{CP}) presentes por grama de sílica, já que esses grupos encontram-se ligados à superfície.

4.3.1.2. Grupos Aminopropilas em APSG

A análise de nitrogênio do grupo $-NH_2$ da superfície 3-aminopropilsílica gel(APSG) forneceu um percentual de $(1,69 \pm 0,08)$. Sabendo-se que esta superfície apresenta apenas um átomo de nitrogênio (cuja massa atômica é $14,007 \text{ g mol}^{-1}$), podemos dizer que $1,69 \times 10^{-2} / 14,0 = 1,207 \times 10^{-3}$ moles de grupos $-NH_2$ por grama em APSG. Esta será também a quantidade de grupos 3-aminopropilas (n_{AP}) presentes por grama de sílica.

Os resultados dos cálculos obtidos acima, permitem fazer uma estimativa da quantidade de grupos OH que restaram na superfície da sílica após sua modificação com os grupos 3-cloropropiltrimetoxissilano e 3-aminopropiltriethoxissilano, o que poderá dar uma idéia da distribuição geométrica média dos diversos grupos orgânicos na superfície da sílica.

Conhecendo-se então, o número médio de grupos OH ($n_{OH} = 3,80 \times 10^{-3}$ moles g^{-1}); o número de grupos 3-cloropropilas ($n_{CP} = 4,28 \times 10^{-4}$ moles g^{-1}) como também, o número de grupos 3-aminopropilas ($n_{AP} = 1,207 \times 10^{-3}$ moles g^{-1}) de sílica, pode-se determinar a relação entre a quantidade de grupos OH (n_{OH}) na superfície da sílica e a quantidade de (n_{CP}) e (n_{AP}) que reagiram com a mesma. Então teremos:

$$n_{OH}/n_{CP} = 3,80 \times 10^{-3} \text{ moles g}^{-1} / 4,28 \times 10^{-4} \text{ moles g}^{-1} = 9,0$$

e

$$n_{OH}/n_{AP} = 3,80 \times 10^{-3} \text{ moles g}^{-1} / 1,207 \times 10^{-3} \text{ moles g}^{-1} = 3,0$$

Diante destes resultados, pode-se afirmar que mesmo após a modificação da superfície da sílica gel, há predominância na superfície de grupos OH (n_{OH}) em moles g^{-1} em relação aos grupos organoalcoxissilanos (n_{CP}) e (n_{AP}) ligados.

4.3.1.3. Grupos ligantes Ligados em $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$

Tomando-se como base as análises de nitrogênio (Tabela 6) e sabendo-se que em cada grupo ligante da e pa na superfície da sílica tem um átomo de nitrogênio em da e dois em pa, e sabendo-se a massa atômica do nitrogênio ($14,0\text{g mol}^{-1}$), pode-se concluir que estão fixos $0,40 \times 10^{-2} / 14,0 = 2,86 \times 10^{-4}$ e $0,44 \times 10^{-2} / 28,0 = 1,57 \times 10^{-4}$ moles de grupos nitrogenados por grama de $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-pa}$, respectivamente. No entanto, essa quantidade encontrada de $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ de pa em $\equiv\text{Si-pa}$ corresponde somente ao teor de nitrogênio piridínico da molécula ligada e não a quantidade total de grupos ligantes pa na superfície, o qual pode ser calculado pela porcentagem (% C) nessa amostra. Considerando-se a diferença de % C entre as amostras ($\equiv\text{Si-pa}$ e CPSG) e ($\equiv\text{Si-ac}$ e APSG), verificamos que 2,9 e 3,7% C são referentes aos ligantes pa e ac pendentes na superfície. A partir desses percentuais, pode-se concluir que $3,45 \times 10^{-4}$ e $6,16 \times 10^{-4}$ moles de grupos pa e ac estão fixos por grama de $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, respectivamente.

Estes resultados de $2,86 \times 10^{-4}$, $3,45 \times 10^{-4}$ e $6,16 \times 10^{-4}$ moles de grupos ligantes da, pa e ac por grama de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ respectivamente, chamaremos de quantidade total de grupos ligantes (N_L) (mol g^{-1}), denominado também de capacidade máxima de adsorção.

4.3.1.4. Sítios de Natureza Básica em APSG e $\equiv\text{Si-ac}$

Os sítios de natureza básica dos grupos 3-aminopropilas e acetilacetona em superfícies APSG e $\equiv\text{Si-ac}$, foram determinados através da adsorção ácida, com soluções HCl $0,10 \text{mol dm}^{-3}$. A quantidade de sítios básicos (n_{SB}) encontrados foi de $1,21 \times 10^{-3}$ e $6,30 \times 10^{-4}$ moles de H^+ por grama em APSG e $\equiv\text{Si-ac}$, respectivamente.

A tabela 7, apresenta os resultados obtidos dos cálculos efetuados das quantidades (em mol g^{-1}) de grupos OH e de grupos orgânicos presentes na superfície da sílica gel.

Tabela 7. Cálculos efetuados das quantidades (em mol g⁻¹) de grupos OH(n_{OH}) da superfície da sílica gel pura (SGP); sílicas modificadas 3-cloropropilsílica gel(CPSG)(n_{CP}), 3-aminopropilsílica gel(APSG)(n_{AP}); sílicas funcionalizadas (≡Si-da, ≡Si-pa e ≡Si-ac)(N_L) e dos sítios básicos(n_{SB}) em APSG e ≡Si-ac.

	$\frac{n_{OH} \times 10^3}{mol\ g^{-1}}$	$\frac{n_{CP} \times 10^4}{mol\ g^{-1}}$	$\frac{n_{AP} \times 10^3}{mol\ g^{-1}}$	$\frac{N_L \times 10^4}{mol\ g^{-1}}$	$\frac{n_{SB} \times 10^3}{mol\ g^{-1}}$
SGP	3,80	----	----	----	----
CPSG	----	4,28	----	----	----
APSG	----	----	1,207	----	1,31
-Si-da	----	----	----	2,86	----
-Si-pa	----	----	----	3,45	----
-Si-ac	----	----	----	6,16	0,63

Os resultados mostrados(Tabela 7) referentes a quantidade total de grupos ligantes(N_L)(mol g⁻¹) da sílica, evidenciaram diferentes graus de funcionalização desses materiais que são decorrentes de diferentes densidades superficiais de moléculas pendentes. Assim, o grau de funcionalização(N_L) dessas superfícies obedecem a seguinte ordem: ≡Si-ac>≡Si-pa>≡Si-da.

4.3.1.5. Distribuição dos Grupos Cloropropilas e Aminopropilas na Superfície em Relação aos Grupos Ligantes.

A partir dos valores da quantidade de grupos ligantes (N_L)(Tabela 7) pode-se determinar a quantidade de grupos 3-cloropropilas(n_{CP}) e 3-aminopropilas(n_{AP}) remanescentes, após a reação com os ligantes da, pa e ac. Para esta determinação deve-se considerar

diferença entre as quantidades de grupos n_{CP} e n_{AP} existentes antes das reações e a quantidade de grupos N_L presentes após as funcionalizações, lembrando que cada reação se passa em relação equimolecular 1:1.

Assim, a Tabela 8 mostra o cálculo do excesso de grupos n_{CP} e n_{AP} presentes em cada material funcionalizado em relação aos grupos ligantes da, pa e ac.

Tabela 8. Cálculo do excesso de grupos cloropropilas (Δn_{CP}) e aminopropilas (Δn_{AP}) em relação aos grupos ligantes (N_L) presentes nas superfícies funcionalizadas.

	$\frac{(n_{CP}-N_L) \times 10^4}{mol\ g^{-1}}$	$\frac{(n_{AP}-N_L) \times 10^4}{mol\ g^{-1}}$	$\frac{\Delta n_{CP} \times 10^4}{mol\ g^{-1}}$	$\frac{\Delta n_{AP} \times 10^4}{mol\ g^{-1}}$
≡Si-da	(4,28-2,86)	----	1,42	----
≡Si-pa	(4,28-3,45)	----	0,83	----
≡Si-ac	----	(12,07-6,16)	----	5,91

Dessa maneira, as proporções entre as quantidades de grupos cloropropilas e aminopropilas remanescentes e a quantidade de grupos ligantes nas superfícies funcionalizadas serão:

Superfície(≡Si-da): $\Delta n_{CP}/N_L = 1,42 \times 10^{-4} / 2,86 \times 10^{-4} = 0,50$, dando ~ 1 grupo 3-cloropropila para 2 grupos ligantes diacetamida.

Superfície(≡Si-pa): $\Delta n_{CP}/N_L = 0,83 \times 10^{-4} / 3,45 \times 10^{-4} = 0,24$, dando ~ 1 grupo 3-cloropropila para 4 grupos ligantes N-(2-piridil)acetamida.

Superfície(≡Si-ac): $\Delta n_{AP}/N_L = 5,91 \times 10^{-4} / 6,16 \times 10^{-4} = 0,91$, dando ~ 1 grupo 3-aminopropila para 1 grupo ligante acetilacetona.

Estes dados demonstram que a reação de funcionalização da superfície da sílica com o grupo ligante acetilacetona foi a mais completa das três, em face, provavelmente de efeitos estéricos e eletrônicos favoráveis.

4.3.2. Determinação da Área Superficial Específica (S_{BET}) das Sílicas.

A área superficial específica é um dos mais importantes parâmetros usados na caracterização de um material sólido com propriedades adsorventes. Ela dá a idéia da extensão da superfície do material disponível, que pode ser sensível à determinadas interações físicas e químicas, sendo expressa em relação à massa do material ($m^2 g^{-1}$). Quase que invariavelmente, acontece uma variação desta área adsorvente, em relação ao material de origem, quando esta superfície sofre modificações, através de reações químicas [68].

Há muitos métodos que permitem fazer medidas de área superficial de sólidos, que se fundamentam na propriedade de adsorção [24], e que além da área, possibilitam também calcular o volume e o tamanho médio dos poros [24,68,69].

Os métodos mais comumente usados na medida de área superficial fundamentam-se, em geral, no fenômeno de adsorção física de gases sobre a superfície porosa, e podem ser descritos pela relação $n=f(T,P)$ "função de adsorção", onde n é a quantidade de moles do gás adsorvido, T é temperatura e P é a pressão [24].

Neste trabalho, utilizamos o método de BET [69,70,180]. Este método é um dos mais utilizados e baseia-se na determinação do volume (cm^{-3}) de nitrogênio gasoso $N_{2(g)}$ adsorvido à diversas pressões na temperatura de liquefação do mesmo, ou seja, 77K. Este método, descreve a adsorção de um gás sobre a superfície de um sólido através da Equação 7. Esta equação é derivada de adsorção em multicamadas e permite determinar o volume de nitrogênio gasoso necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido.

$$\frac{P}{V_g(P_o - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_c} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde V_g é o volume(cm^3) do gás adsorvido nos CNTP, P_o é a pressão de saturação do vapor do gás na superfície, P é a pressão de vapor do gás, V_m é o volume do gás nas condições padrão, necessário para formar uma camada monomolecular na superfície do adsorvente e C é uma constante relacionada com a energia de adsorção [24,70,180].

A Equação acima, assume a forma típica de uma Equação da reta.

$$Y = \alpha + \beta X \quad (\text{Equação 8})$$

onde: $Y = \frac{P}{V_g(P-P_o)}$; $X = \frac{P}{P_o}$; $\alpha = \frac{1}{CV_m}$ e $\beta = \frac{C-1}{CV_m}$

A partir dos dados experimentais de $Y=P/V_g(P-P_o)$ para diversos valores de $X=P/P_o$ inferiores a 0.3, construíram-se gráficos de Y em função de X , e obteve-se retas, cujos valores de α e β são determinados através dos coeficientes angular e linear, respectivamente. A partir destes, calcula-se o valor do volume de $V_m(\text{cm}^3)$ (Equação 9), necessário para cobrir uma camada monomolecular de um grama de adsorvente.

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (\text{Equação 9})$$

O cálculo da área superficial específica(S_{BET}) em m^2g^{-1} da sílica gel pura(SGP) e das sílicas funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ em estudos, foi feito usando-se a Equação 10, abaixo:

$$(\text{Equação 10})$$

onde S_0 , representa a área coberta pelo gás em cm^3 nas CNTP, calculado para diversos valores de P_0 com o auxílio da Equação 11.

$$S_0 = 4,238 + 0,000176 P_0 \quad (\text{Equação 11})$$

Os valores de X e Y, obtidos para todas as superfícies estudadas, estão representados na Tabela 9. Com estes valores, construíram-se gráficos de Y em função de X, onde, obteve retas (veja Figura 28), as quais permitiram determinar os coeficientes angular (α) e linear (β) respectivamente, e, através destes, a área superficial específicas (S_{BET}) das sílicas.

Tabela 9. Valores de $P/V_g(P_0 - P)$ e P_0/P para a adsorção de $N_{2(g)}$ sobre um grama de sílica.

Sílica	$Y = P/V_g(P_0 - P) \times 10^3$	$X = P/P_0 \times 10$
SGP	1,842	2,051
	2,101	2,341
	2,510	2,825
≡Si-da	2,353	2,060
	2,717	2,350
	3,230	2,830
≡Si-pa	2,500	2,050
	2,843	2,340
	3,400	2,820
≡Si-ac	2,830	2,030
	3,180	2,320
	3,730	2,800

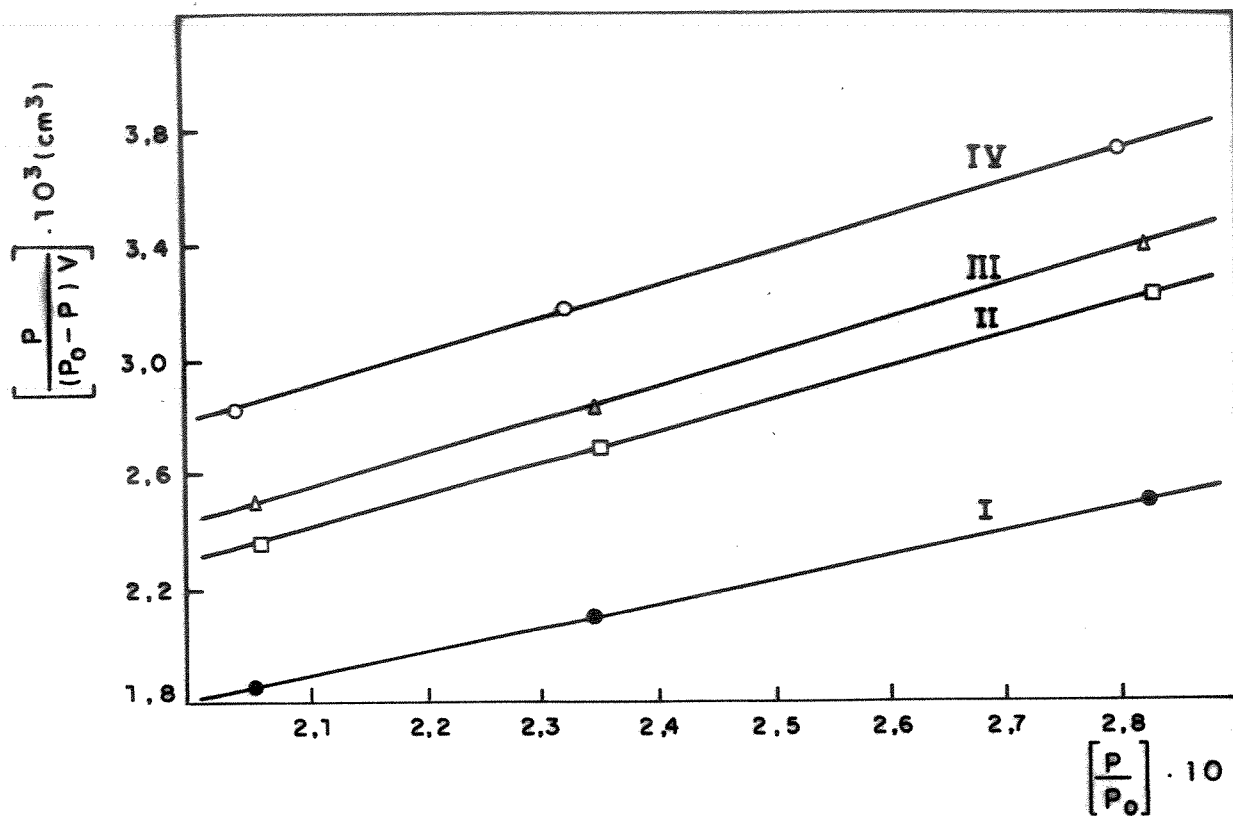


Figura 28. Linearização da Isotherma (BET) para a adsorção de $N_2(g)$ à 77K, sobre um grama de: I)SGP; II)≡Si-da III)≡Si-pa; IV) ≡Si-ac.

Os resultados obtidos da determinação da área superficial específica (S_{BET}) por grama de sílica gel pura (SGP) e das sílicas funcionalizadas, utilizadas neste trabalho, encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10. Área superficial específica S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) das superfícies de sílica gel pura (SGP) e das sílicas funcionalizadas $\equiv Si-da$, $\equiv Si-pa$ e $\equiv Si-ac$.

<i>Superfícies</i>	$\frac{S_{BET}}{m^2 g^{-1}}$	$\frac{\Delta S_{BET}}{m^2 g^{-1}}$
SGP	503	---
$\equiv Si-da$	387	116
$\equiv Si-pa$	371	132
$\equiv Si-ac$	360	142

Analisando os resultados da Tabela 10, verifica-se que, ao efetuar a cobertura da superfície da sílica gel pura (SGP) com os grupos organofuncionais, ocorre uma diminuição da área superficial como mostram os valores das diferenças de áreas (ΔS_{BET}). Essa redução de área superficial da SGP, após as modificações, é explicada pelo recobrimento dos poros da superfície pelos grupos organofuncionais, impedindo assim, o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida de área [337]. Esse mesmo fenômeno foi observado por Kitahara e colaboradores [337,338] e Sorrell [339], quando modificaram a superfície da sílica gel com grupos alcóxidos. Outros pesquisadores também obtiveram resultados semelhantes [8,53].

No nosso caso, verificou-se também, que quanto menor for a área superficial específica (S_{BET}) ($m^2 g^{-1}$) de uma sílica funcionalizada em relação ao material de partida, maior será a quantidade de grupos ligantes presentes (N_L) ($mol g^{-1}$) na superfície. Este fato, foi comprovado pelos cálculos efetuados para a determinação das quantidades de grupos ligantes (ou grau de funcionalização das superfícies) (N_L), onde obteve-se a seguinte ordem: $\equiv Si-ac > \equiv Si-pa > \equiv Si-da$. A mesma está de acordo com os valores encontrados de área

superficial (S_{BET}) desses materiais funcionalizados em relação a sílica gel pura, que foi de: $\approx Si-ac < \approx Si-pa < \approx Si-da < SGP$.

Essas modificações na superfície da sílica gel podem implicar não somente, num aumento de massa em relação ao material de partida, como também, provocar alterações nos diâmetros médios e volumes dos poros. Todas essas alterações são, evidentemente, consequências direta do tratamento químico a qual é submetida a superfície.

4.3.3. Estimativa da Distância Média Entre os Grupos Funcionais Ligados à Superfície

Segundo Unger e colaboradores [78], o grau de funcionalização da superfície da sílica gel pode ser expresso em termos da densidade média superficial de moléculas ligadas (d). A densidade superficial define a quantidade de moléculas do grupo funcional (grupos ligantes) quimicamente ligado à superfície, por unidade de área, a qual pode ser determinada pela Equação 12.

$$d = \frac{N_L \times N}{S_{BET}} \quad (\text{Equação 12})$$

onde, N_L é a quantidade de mol de grupos funcionais ligados por grama de sílica gel; N é o número de avogadro e S_{BET} é a área superficial em m^2g^{-1} .

A partir da densidade média superficial de moléculas (d) e sabendo-se que a área (S) ocupada por uma molécula ligante de da , pa e ac será de $S=1/d$. É possível estimar a distância média (l) entre as moléculas de cada ligante da , pa e ac funcionalizado sobre a superfície da sílica gel, o que possibilita ter uma idéia mais completa sobre a disposição das mesmas na superfície. Para isso, delimita-se arbitrariamente um espaço quadrado sobre a superfície, com área (S) dada por l^2 , onde a distância média (l) entre as

moléculas será $l = \sqrt{S}$

Com base nessas informações e conhecendo-se os valores de $N_L = 2,86 \times 10^{-4}$, $3,45 \times 10^{-4}$ e $6,16 \times 10^{-4}$ moles g^{-1} (Tabela 7) para as superfícies funcionalizadas $\equiv Si-da$, $\equiv Si-pa$ e $\equiv Si-ac$, com suas respectivas áreas superficiais de 387, 371 e 360 $m^2 g^{-1}$ (Tabela 10), calcula-se a distância média (l) entre as moléculas de cada grupo ligante na superfície.

Tomando-se como exemplo, a superfície funcionalizada, $\equiv Si-da$ utilizando-se os dados acima de N_L e S_{BET} e a Equação 12, teremos:

$$d = \frac{(2,86 \times 10^{-4} \text{ mol } g^{-1}) (6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1})}{387 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}$$

$$d = 4,45 \times 10^{17} \text{ moléculas m}^{-2}$$

Sabendo-se que em $1,0 \text{ m}^2$ corresponde a $1,0 \times 10^{18} \text{ nm}^2$, conclui-se que a densidade média de cada molécula será de $0,445 \text{ moléculas nm}^{-2}$ que corresponde a uma área de aproximadamente $(S) = 1/0,445 = 2,25 \text{ nm}^2$.

Sendo a área S do quadrado dada por l^2 , cada molécula distará da vizinha de uma distância $l = \sqrt{2,25} = 1,50 \text{ nm}$.

Resultados de cálculos semelhantes efetuados para as outras superfícies $\equiv Si-pa$ e $\equiv Si-ac$, estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Cálculos efetuados na determinação da densidade superficial de moléculas ligantes(d), de área estimada(S) e da distância média(l) entre duas moléculas de cada grupo ligante nas superfícies funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$.

<i>Superfícies</i>	$\frac{d}{\text{moléculas nm}^{-2}}$	$\frac{S}{\text{nm}^2}$	$\frac{l}{\text{nm}}$
$\equiv\text{Si-da}$	0,445	2,25	1,50
$\equiv\text{Si-pa}$	0,560	1,79	1,34
$\equiv\text{Si-ac}$	1,031	0,97	0,98

Conseqüentemente, a distância correspondente ao lado do quadrado, 1,50; 1,34 e 0,98, será igual a distância média (l) entre duas moléculas de diacetamida, N-(2-piridil)acetamida e acetilacetona, considerando-se que as mesmas estejam ligadas perpendicularmente às superfícies de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, respectivamente.

Estes resultados obtidos, mostraram diferentes graus de funcionalização das superfícies da sílica, que são decorrentes de diferentes densidades superficiais(d) de moléculas ligadas à superfície.

4.3.4. Espectros de Infravermelho(IV) das Sílicas: Gel Pura, Modificadas e Funcionalizadas

Os espectros de infravermelho da sílica gel pura(SGP); sílicas modificadas com as moléculas de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPSG) e 3-aminopropiltrióxissilano(APSG); sílicas funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$; além da sílica funcionalizada contendo íon metálico adsorvido $\equiv\text{Si-pa-CuCl}_2$, obtidos na região de 4000 a 1200 cm^{-1} , são mostrados nas Figuras de 29 a 35. Nas Tabelas 12 e 13, estão listadas as bandas com as suas devidas

atribuições.

Analisando-se os espectros das Figuras de 29 a 35, a banda larga e intensa que aparece na região de 3700 a 2500 cm^{-1} deve-se à frequência de estiramento simétrico O-H de água adsorvida fisicamente e de estiramento Si-OH [68,84,90]. Essa banda larga, mascara o aparecimento das bandas de estiramento NH_2 ou N-H das sílicas funcionalizadas com a da [323] e a pa [189]. A banda fina que aparece na frequência de 3745 cm^{-1} (Figura 29) é atribuída ao estiramento O-H, de grupos silanóis(OH) livres da superfície [84,340]. Essa banda é um indicativo da reação dos grupos silanóis com alguma espécie química [84]. Além disso, essa mesma banda, diminui de intensidade à medida que aumenta a cobertura da superfície [341]. Observamos nos espectros das Figuras 30 a 35, uma banda muito pequena acima de 3700 cm^{-1} , o que pode ser uma evidência de que na superfície da sílica existem grupos OH livres, que não reagiram. Nota-se ainda que, esta banda é menos intensa nas sílicas funcionalizadas do que na sílica gel pura, o que indica de fato, uma diminuição da quantidade de grupos OH superficiais, em razão das reações de organofuncionalização. As absorções que ocorrem entre 2000 a 1800 cm^{-1} e, em 1630 cm^{-1} , são bandas de combinações do esqueleto da sílica e de deformação angular de H-O-H, respectivamente [68,340]. Na região abaixo de 1200 cm^{-1} , não é possível obter nenhuma informação espectral das sílicas funcionalizadas, devido à fortes absorções possivelmente originárias de espalhamento de luz pelas partículas de sílica [68,340,346]. Desse modo, os intervalos da sílica gel pura SGP, disponíveis para observações, estão compreendidas entre as regiões de 2800 a 2000 cm^{-1} e de 1800 a 1200 cm^{-1} .

Comparando-se o espectro da sílica gel pura SPG (Figura 29) com os das sílicas modificadas CPSG(Figura 30) e APSG(Figura 31), observamos o aparecimento de algumas bandas novas, mediante as quais, faremos uma breve discussão e suas atribuições serão mostradas na Tabela 12.

Nos espectros das sílicas modificadas com os grupos 3-Clopropil CPSG(Figura 30), são observadas bandas em 2980 e 1445 cm^{-1} ,

que foram atribuídas ao estiramento C-H do grupo CH_2 - e de deformação C-H [342,343]. Para a sílica contendo os grupos 3-aminopropil na superfície APSG (Figura 31), as bandas que aparecem em 2940, 2785 e 1548 e, em 1473, 1415, 1388cm^{-1} , são atribuídas às frequências de estiramento C-H do grupo CH_2 - [344,345]; de deformações N-H [119] e C-H [344,345], respectivamente.

Comparando-se os espectros das sílicas modificadas CPSG (Figura 30) e APSG (Figura 31), com aqueles obtidos para as sílicas funcionalizadas (Figuras 32,33 e 34), observamos o aparecimento de novas bandas que serão analisadas e, suas atribuições serão mostradas na Tabela 13.

Verifica-se que no espectro da sílica contendo o grupo diacetamida ligada à superfície $\equiv\text{Si-da}$ (Figura 32) em relação ao da CPSG, foram vistas novas bandas em 1750, 1655 e 1395, 1370cm^{-1} , que foram atribuídas como bandas de estiramentos simétrico, assimétrico das carbonilas C=O [209,213,324,325] e de deformação do grupo CH_3 , respectivamente [326]. Para a sílica ligada a N-(2-piridil)acetamida $\equiv\text{Si-pa}$ (Figura 33), em relação ao da CPSG, foram observadas bandas em 1653, 1485, 1457 e 1395, 1370cm^{-1} , que são atribuídas às frequências de estiramento da carbonila C=O [189,195,200], de deformação simétrica C=C e deformação assimétrica C=N do anel piridínico [195,316] e de deformação do grupo CH_3 , respectivamente [326]. Já no espectro da sílica que reagiu com o derivado da acetilacetona $\equiv\text{Si-ac}$ (Figura 34), quando comparado com o da superfície APSG, apresentou bandas fracas em 1662, 1640, 1615, 1540 e 1470cm^{-1} , que correspondem às frequências de estiramento de C=C, simétrica de C=O, assimétrico de C=O e de C-OH das formas ceto-enólicas da molécula de acetilacetona e de deformação N-H do grupamento amina da cadeia propílica ligada à superfície, respectivamente [119].

Por outro lado, analisando-se os espectros das sílicas funcionalizadas contendo MCl_2 [$\text{M(II)}=\text{Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg}$] adsorvidos, os quais formaram complexos suportados com estas, verificou-se que os mesmos são idênticos para cada íon numa de-

terminada superfície funcionalizada. Como exemplo, mostraremos o espectro do complexo de CuCl_2 na sílica funcionalizada com o grupo ligante N-(2-piridil)acetamida suportado [$\equiv\text{Si-pa-CuCl}_2$] (Figura 35). Aqui, observamos que o mesmo não apresentou deslocamentos das bandas obtidas em relação às bandas observadas no espectro da sílica funcionalizada $\equiv\text{Si-pa}$ (Figura 33), ao contrário dos complexos deste ligante com metais de transição em meio homogêneo [189,195]. Os espectros das outras superfícies funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ -metais adsorvidos estudados neste trabalho, apresentaram comportamentos semelhantes aquele descrito para [$\equiv\text{Si-pa-CuCl}_2$]. No entanto, resultados idênticos a estes, foram encontrados com outras superfícies de sílicas funcionalizadas contendo complexos metálicos suportados [8,47].

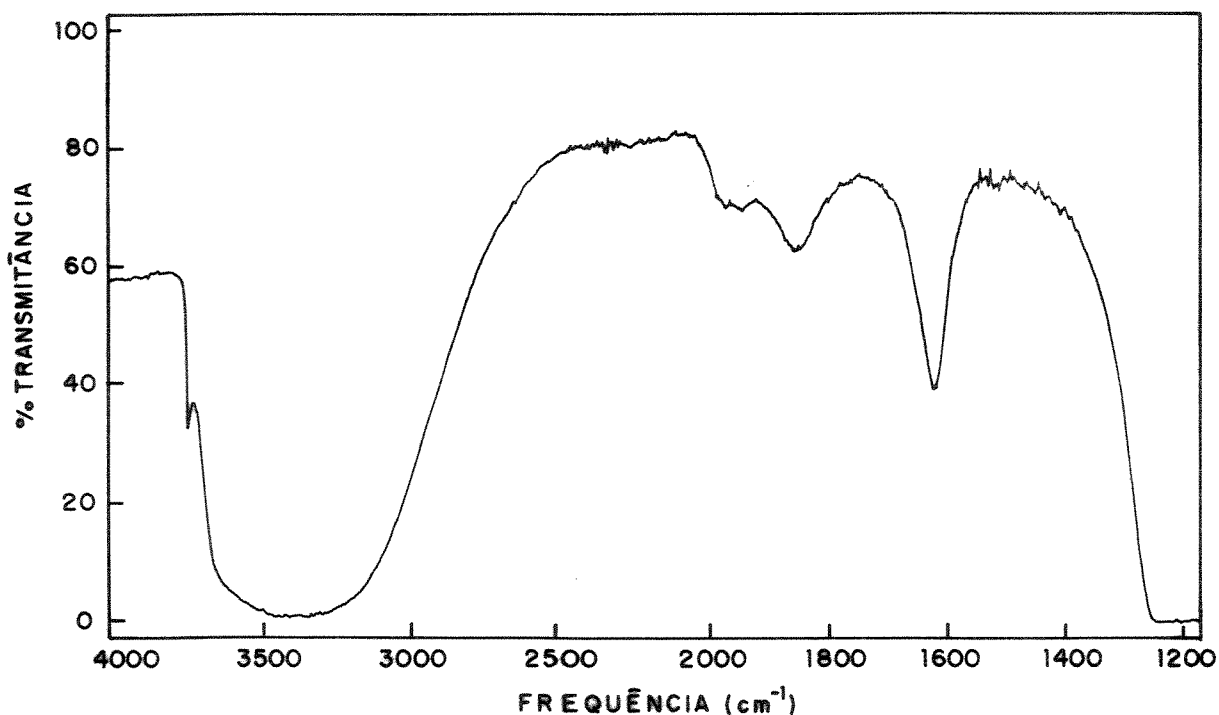


Figura 29. Espectro de infravermelho da pastilha de sílica gel pura (SGP).

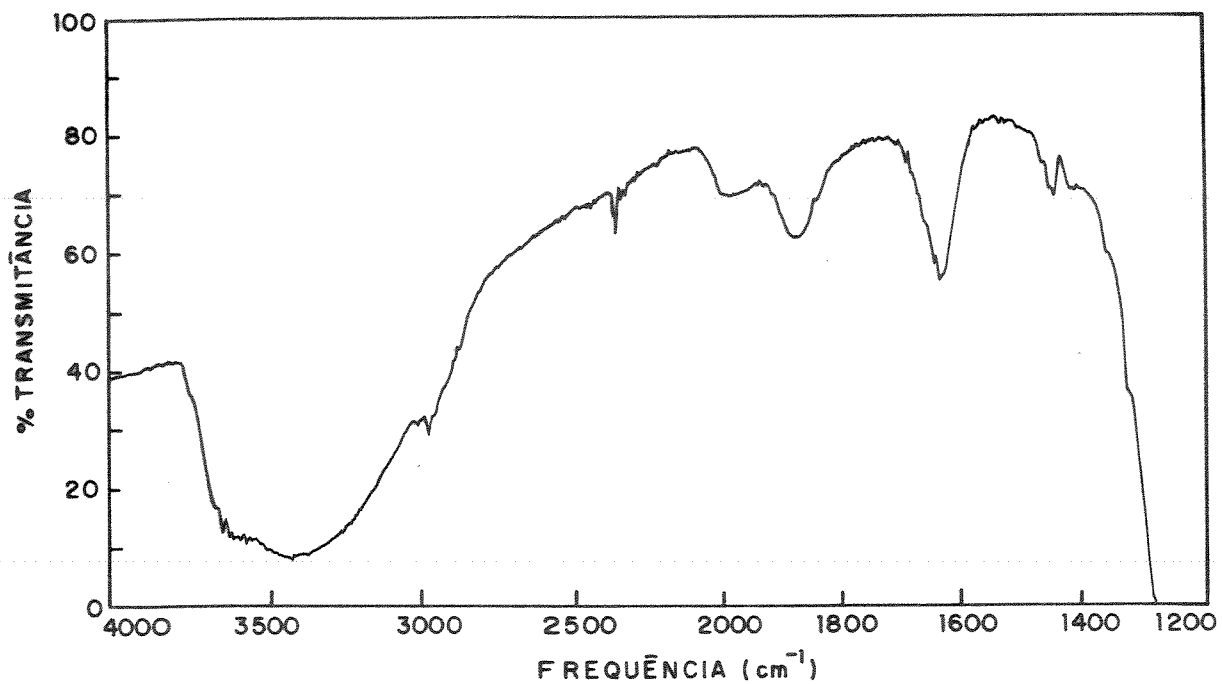


Figura 30. Espectro de infravermelho da pastilha de 3-cloropropil-sílica gel(CPSG).

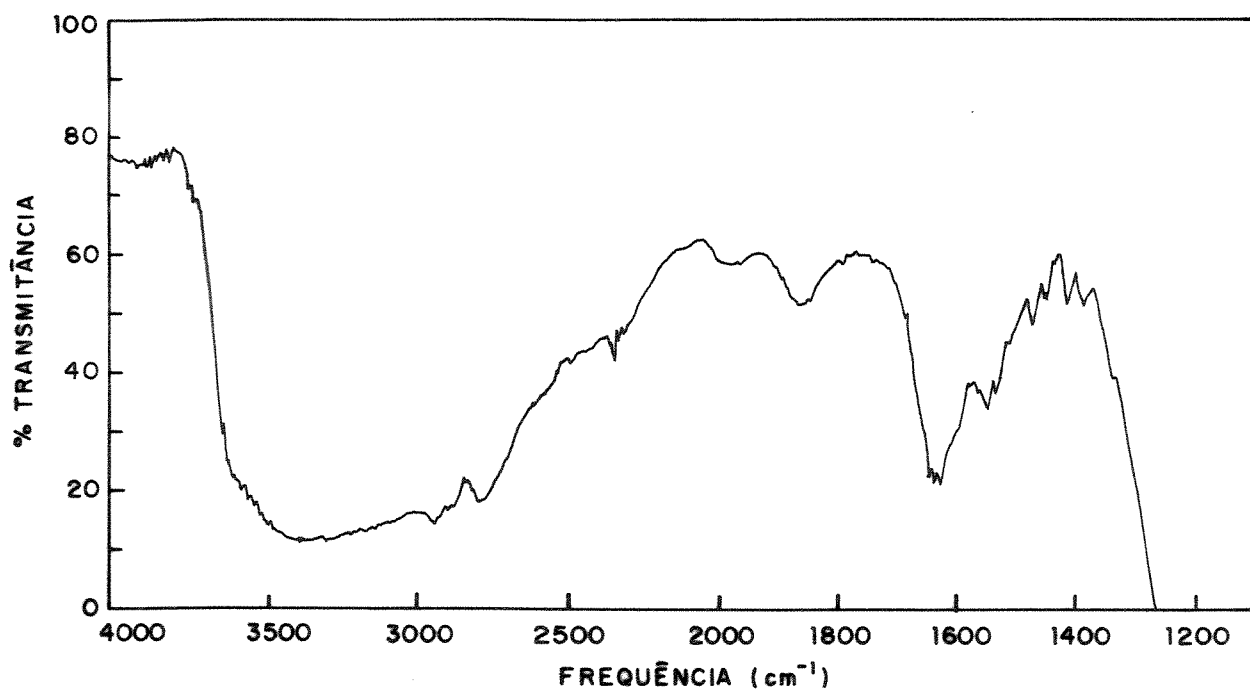


Figura 31. Espectro de infravermelho da pastilha de 3-aminopropil-sílica gel(APSG).

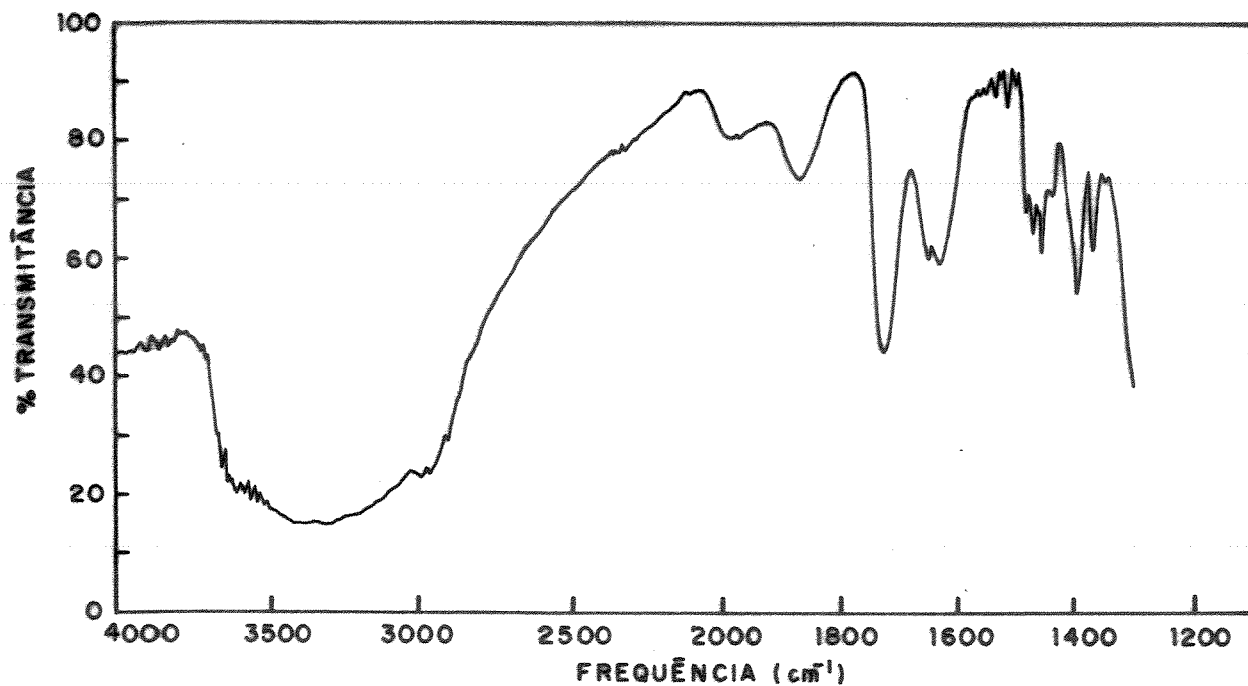


Figura 32. Espectro de infravermelho da pastilha de sílica funcionalizada com a diacetamida(≡Sida).

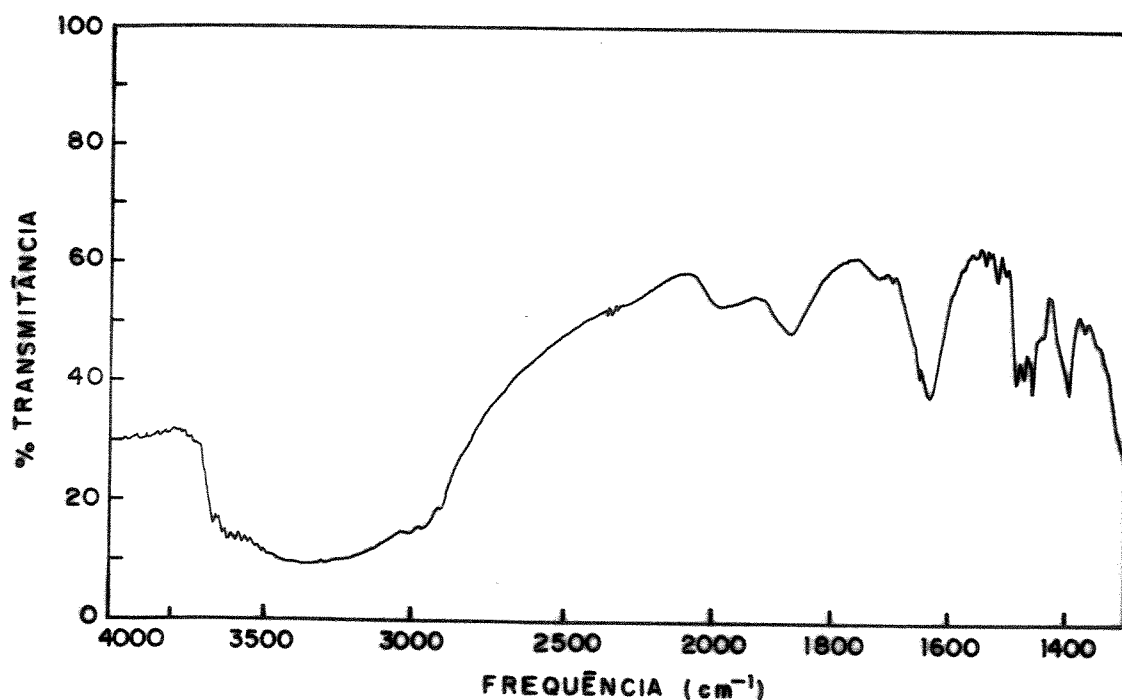


Figura 33. Espectro de infravermelho da pastilha de sílica funcionalizada com N-(2-piridil)acetamida(≡Si-pa).

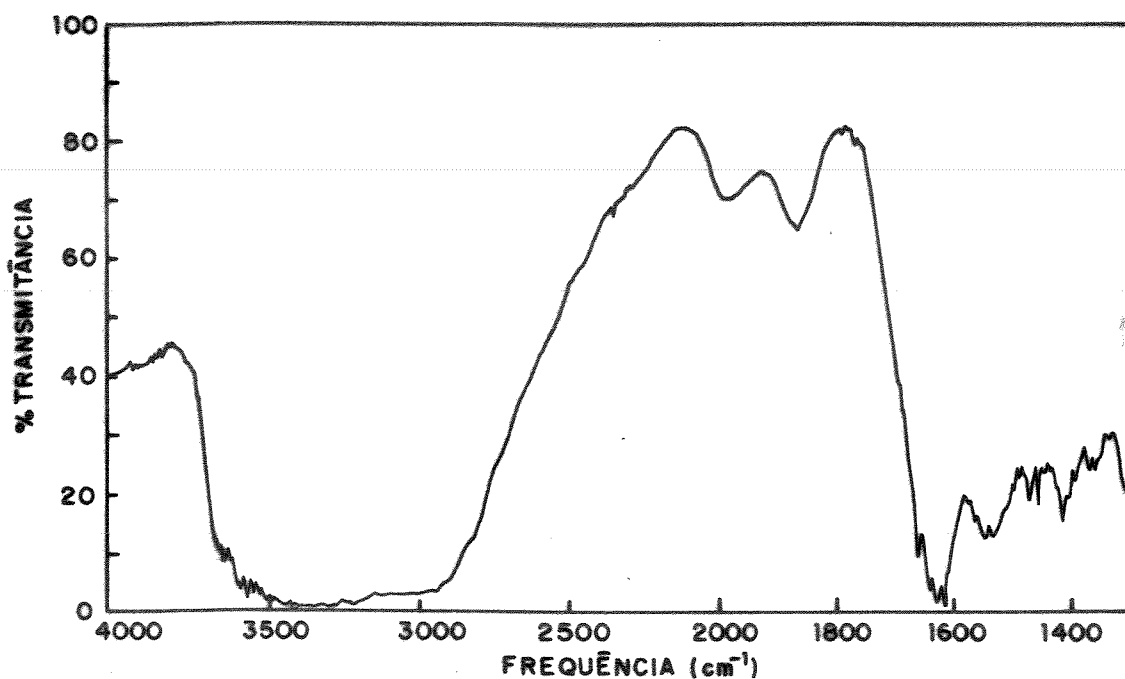


Figura 34. Espectro de infravermelho da pastilha da sílica funcionalizada com acetilacetona($\equiv\text{Si-ac}$).

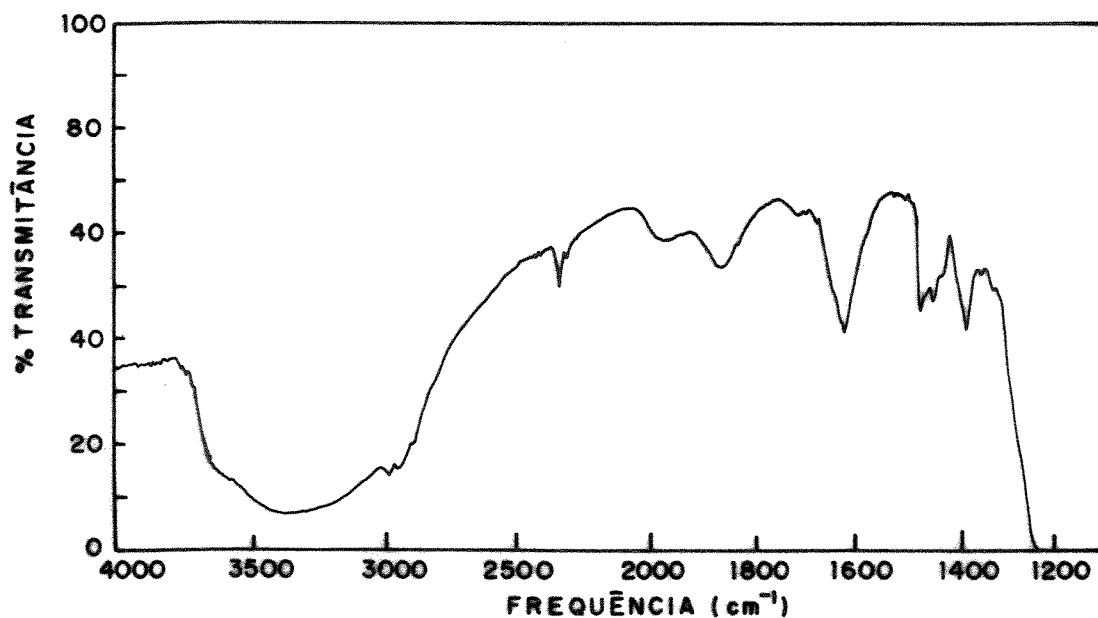


Figura 35. Espectro de infravermelho da pastilha de sílica funcionalizada complexada com $\text{CuCl}_2(\text{acetona})[\equiv\text{Si-pa-CuCl}_2]$

Tabela 12. Bandas de absorção na região de infravermelho para a sílica gel pura(SGP) e sílica modificadas com 3-cloropropil(CPSG) e 3-aminopropil(APSG) e suas atribuições.

Superfícies	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
SGP	3745	$\nu(\text{O-H})$, de grupos silanóis
	3700-2500	$\nu(\text{O-H})$, de água adsorvida e de $\nu(\text{Si-OH})$
	2000-1800	Região de absorção do esqueleto da sílica
	1630	$\delta(\text{H-OH})$ de água adsorvida
CPSG	2980	$\nu(\text{C-H})$, do grupo CH_2-
	1445	$\delta(\text{C-H})$
APSG	2940,2785	$\nu(\text{C-H})$, do grupo CH_2-
	1548	$\delta(\text{N-H})$
	1473,1415 e 1388	$\delta(\text{C-H})$

Tabela 13. Bandas de absorção na região de infravermelho para as sílicas funcionalizadas ≡Si-da, ≡Si-pa, ≡Si-ac e suas atribuições.

Superfícies	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
≡Si-da	1750	ν_s (C=O)
	1655	ν_a (C=O)
	1395 e 1370	δ (CH ₃)
≡Si-pa	1653	ν (C=O)
	1485 e 1457	δ (C=C) e δ (C=N), do anel piridínico
	1395 e 1370	δ (CH ₃)
≡Si-ac	1662	ν (C=C)
	1640	ν_s (C=O)
	1615	ν_a (C=O)
	1540	ν (C-OH)
	1470	δ (N-H)

4.3.5. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN-¹³C/MAS) no Estado Sólido das Sílicas

Utilizamos a técnica de RMN-¹³C/MAS para obter informações a respeito da natureza dos grupos organoalcoxissilanos ligados à superfície da sílica gel, como também, para evidenciar as interações dos grupos funcionais ligados à superfície da sílica, através da cadeia propílica.

Esta técnica propicia condições que permitem distinguir o número de grupos organoalcoxissilanos, que reagem com os grupos sila-

nóis superficiais através da obtenção de espectro do material no estado sólido.

Os espectros de RMN-¹³C/MAS das sílicas modificadas CPSG; APSG e das sílicas funcionalizadas ≡Si-da; ≡Si-pa e ≡Si-ac, estão mostrados nas Figuras 37 a 39.

A Figura 36, mostra a estrutura proposta para a superfície 3-cloropropilsílica gel CPSG feita com base no espectro de RMN-¹³C/MAS, o qual é visto na Figura 37A.

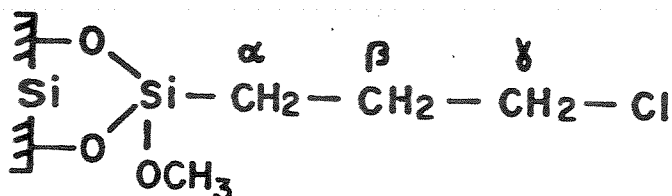


Figura 36. Estrutura proposta da superfície CPSG, com a respectiva nomenclatura adotada para os átomos de carbonos.

O espectro de RMN-¹³C/MAS da superfície modificada 3-cloropropilsílica Gel CPSG no estado sólido é mostrado na Figura 37A. Esta superfície foi lavada com água no processo de separação, assim como todas as superfícies modificadas e funcionalizadas. Nota-se no espectro a presença de quatro picos distintos. Com base nos deslocamentos químicos apresentados neste espectro, foram feitas as atribuições. Os picos posicionados em 9,52; 26,30 e 45,70ppm, são atribuídos aos carbonos metilenos α-CH₂; β-CH₂ e γ-CH₂ da cadeia propílica, respectivamente [112,113]. O pico em 58,08 ppm, não corresponde a uma intensidade igual aos outros, mas, está posicionado na região de carbono metoxila(CH₃O-). Estes dados indicam que, provavelmente, nem todos os grupos metoxilas do organoalcoxissilano reagiram com os grupos OH da superfície, formando assim, uma estrutura com a superfície da sílica gel, tal como foi proposta

anteriormente na Figura 36 [113]. De fato, o deslocamento químico em 58,08ppm, corresponde aquele esperado para o carbono de um grupo metoxi [113]. Foi observado também, um pico adicional de baixa intensidade em 15,90ppm. Este pico se deve provavelmente ao deslocamento do átomo de carbono α -CH₂, decorrente de um outro tipo de ligação do alcoxissilano com a superfície da sílica gel [111].

O espectro da superfície funcionalizada \equiv Si-da no estado sólido, (Figura 37B), mostra um pico em 172,5ppm, correspondente à carbonila [347,348]. Isto indica que a reação de funcionalização ocorreu, com a incorporação do ligante diacetamida à superfície de CPSG, através da cadeia propílica.

Como houve uma grande mudança na natureza química do grupo ligado à cadeia propílica, no caso, o cloreto (Cl) foi substituído por um grupo [-N-(²C=O-(¹CH₃)₂], logo causa uma mudança significativa nos deslocamentos químicos dos carbonos dessa cadeia. Portanto, a presença no espectro (Figura 37B) dos picos em 7,53; 26,40; 46,70 e 59,0ppm, os quais já foram vistos no espectro da superfície precursora CPSG (Figura 37A) e que foram atribuídos aos carbonos α -CH₂; β -CH₂; γ -CH₂ e ao grupo metoxi(CH₃O-), respectivamente, parece indicar que a reação não foi completa (como visto pelos resultados das análises elementares), o que normalmente é observado em reação de substituição em superfície de sílica gel [113]. Também, foram vistos picos adicionais em 16,00; 18,36; 22,10; 29,10; 53,36 e 66,02ppm. O pico em 16,00 corresponde ao mesmo pico observado na superfície CPSG em 15,90ppm (Figura 37A). Já os picos posicionado em 22,10 e 29,10ppm são atribuídos aos deslocamentos químicos simétricos e antissimétricos das metilas do ligante, [348], respectivamente. O pico em 53,36ppm, nos dá a entender que é proveniente do carbono metoxila, muito embora, este pico possa corresponder a interação do carbono γ -CH₂ da superfície CPSG com o átomo de nitrogênio(N) do grupo ligante (-^yCH₂-N=). Os picos em 18,36 e 66,02ppm são difíceis de serem explicados, mas devem corresponder a carbonos do ligante diacetamida ligado à cadeia propílica em CPSG.

Já o espectro da superfície funcionalizada -Si-pa , no estado sólido (Figura 38B), apresentou picos de ressonância somente na região de carbonos alifáticos. Estes picos estão situados em 7,59; 26,31; 45,90 e 57,14ppm e que já foram atribuídos anteriormente aos carbonos $\alpha\text{-CH}_2$; $\beta\text{-CH}_2$; $\gamma\text{-CH}_2$ e ao grupo metoxi ($\text{CH}_3\text{O-}$) da superfície CPSG, respectivamente. O pico em 16,54ppm, deve ser o mesmo pico mostrado nos espectros das Figuras 37A e 37B. Um outro pico é visto em 53,45ppm, que nos parece ser aquele mesmo pico mostrado no espectro da superfície =Si-da (Figura 37B) encontrado em 53,36 ppm. Eram também esperados neste espectro (Figura 38B), picos referentes a carbonos aromáticos, devido ao anel piridínico do ligante N-(2-piridil)acetamida, o que não ocorreu. Isso pode ser devido à baixa quantidade do material do grupo ligante preso à cadeia propílica, dificultando assim, o aparecimento dos picos de ressonância do ligante na superfície.

No espectro da superfície modificada 3-aminopropilsílica gel APSG no estado sólido (Figura 39A) são vistos três picos distintos, que são atribuídos aos átomos de carbono metilenos da cadeia propílica. Baseando-se nos dados apresentados [112] e nos deslocamentos químicos deste espectro, com picos posicionados em 8,57; 21,83 e 42,34ppm, podemos atribuir esses picos como sendo de carbonos $\alpha\text{-CH}_2$; $\beta\text{-CH}_2$ e $\gamma\text{-CH}_2$, respectivamente. Um outro pico é visto em 16,00ppm, que provavelmente deve ser devido ao deslocamento do átomo de carbono $\alpha\text{-CH}_2$, decorrente de um outro tipo de ligação do alcoxissilano com a superfície da sílica gel [111].

Os dados espectrais desta superfície APSG indicam que nenhum sinal correspondendo aos grupos etoxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$) remanescentes foram detectados. Isso nos dá uma indicação mais provável de que a cadeia do alcoxissilano ao se ligar com os grupos OH da superfície da sílica formou uma estrutura de três ligações siloxanos com a mesma [112,114].

O espectro da superfície funcionalizada =Si-ac (Figura 39B) no estado sólido indicou a presença da carbonila num pico em 182,0 ppm [347,348]. Este fato, nos dá uma evidência de que a acetilace-

tona se ligou à superfície APSG. No entanto, outros picos são vistos também em 9,57; 16,00; 21,40; 29,50; 42,83 e 57,50ppm. Os deslocamentos químicos apresentados em 9,57; 21,40 e 42,83ppm, são atribuídos aos carbonos α -CH₂; β -CH₂ e γ -CH₂, da cadeia propílica. Estes não tiveram praticamente nenhuma alteração em relação àqueles obtidos no espectro da superfície APSG, o que era esperado devido à pequena mudança na natureza química do grupo ligado a esta cadeia, no caso, o hidrogênio do grupo (-NH₂) que foi substituído pelo grupo acetilacetona [³CH-(²CO-¹CH₃)₂]. Os picos posicionados em 29,50 e 57,50ppm foram atribuídos as metilas(CH₃-) e ao carbono (C-3) do ligante acetilacetona na superfície ≡Si-ac [348]. Já o pico em 16,00 ppm é o mesmo encontrado para a superfície APSG.

Na Tabela 14, estão listados os deslocamentos químicos de ¹³C observados nos espectros obtidos para as superfícies das sílicas modificadas e funcionalizadas no estado sólido e suas respectivas atribuições.

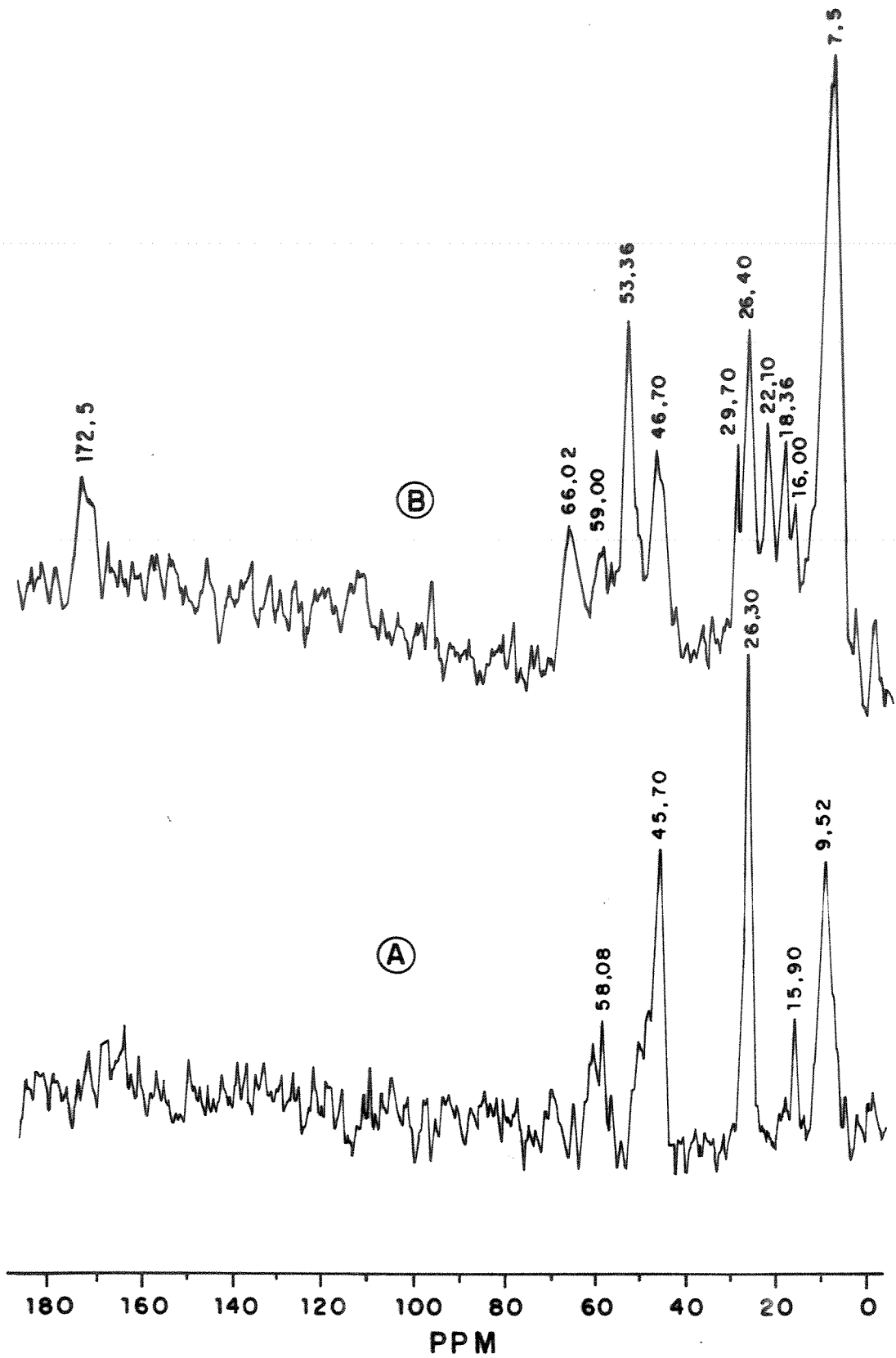


Figura 37. Espectro de RMN- ^{13}C /MAS no estado sólido das superfícies: (A) 3-Cloropropilsílica gel(CPSG)
 (B) CPSG com a diacetamida(=Si-da)

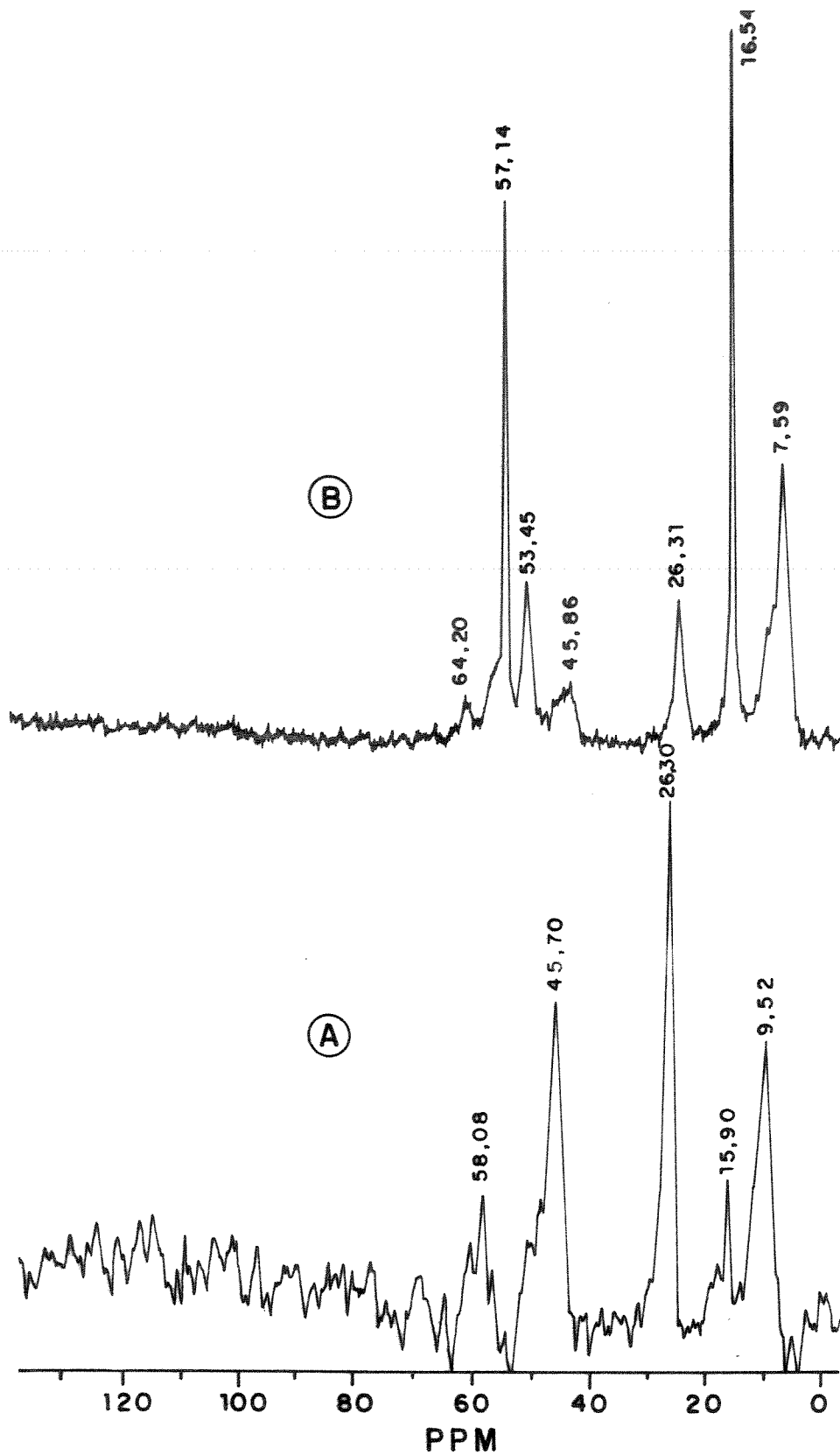


Figura 38. Espectro de RMN- ^{13}C /MAS no estado sólido das superfícies: (A) 3-Cloropropil sílica gel (CPSG)
 (B) CSG com a N-(2-piridil)acetamida ($\equiv\text{Si-pa}$)

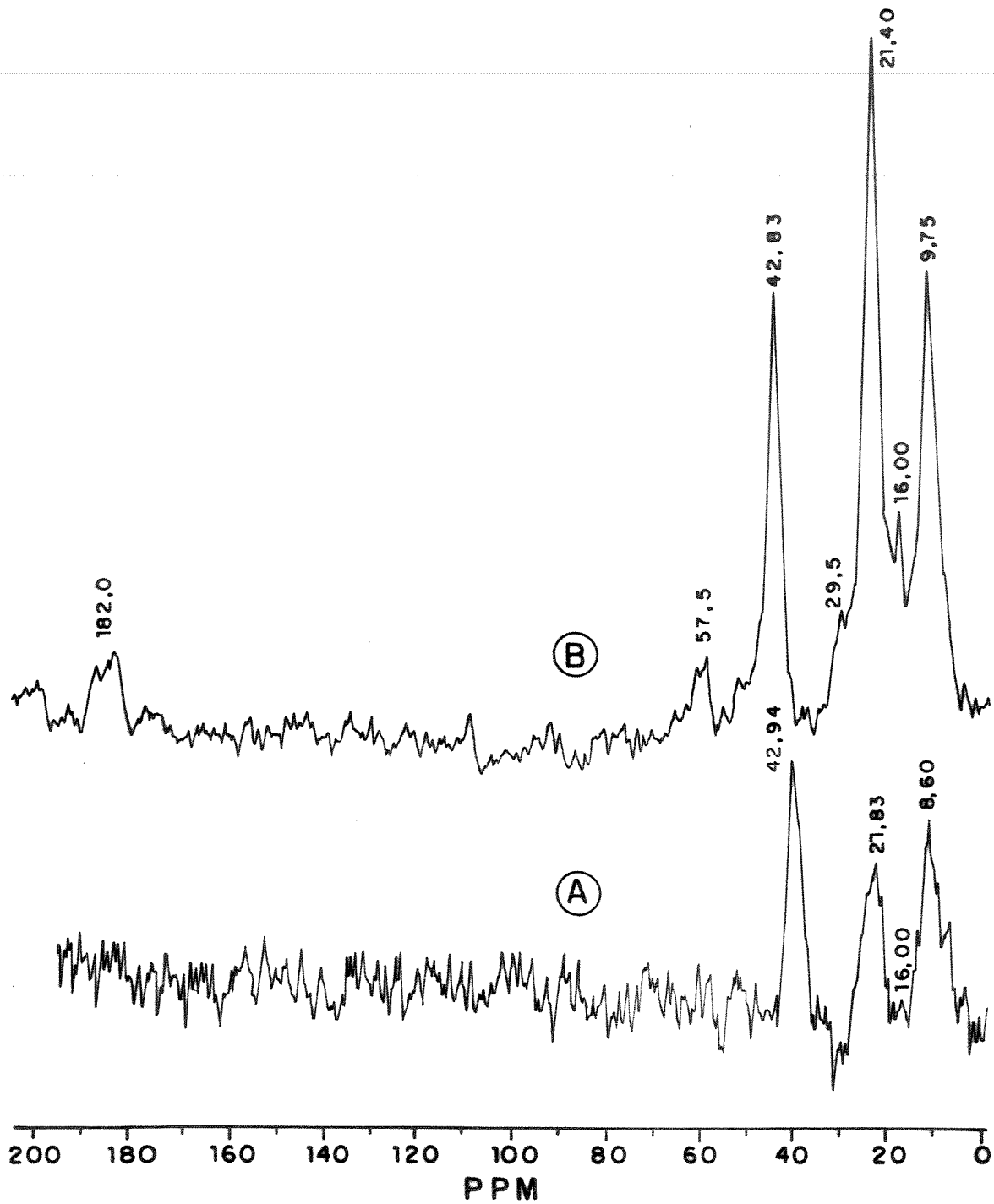


Figura 39. Espectro de RMN- ^{13}C /MAS no estado sólido das superfícies: (A) 3-aminopropil sílica gel (APSG) (B) APSG com acetilacetona ($\equiv\text{Si-ac}$)

Tabela 14. Deslocamento químico de ^{13}C (δ em ppm) observadas nos espectros de RMN das superfícies das sílicas modificadas 3-cloropropilsílica gel(CPSG); 3-aminopropilsílica gel (APSG) e funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ no estado sólido e suas atribuições.

	Fig.	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	$\gamma\text{-CH}_2$	OR	C-1 (CH_3)	C-2 (C=O)	C-3	Outros
CPSG	37A	9,52	26,30	45,70	58,08	---	---	---	15,90
$\equiv\text{Si-da}$	37B	7,53	26,40	46,70	59,00	29,10(s) 22,10(a)	172,5	---	16,00 18,36 γ 53,36(- $\text{CH}_2\text{-N=}$) 66,02
$\equiv\text{Si-pa}$	38B	7,59	26,31	45,86	57,14	---	---	---	16,54 γ 53,45(- $\text{CH}_2\text{-N=}$) 64,20
APSG	39A	8,57	21,83	42,94	---	---	---	---	16,00
$\equiv\text{Si-ac}$	39B	9,57	21,40	42,83	---	29,50	182,0	57,50	16,00

R= CH_3 ; $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; (s)=simétrica; (a)=antissimétrica

4.3.6. Curvas Termogravimétrica(TG)das Sílicas

As curvas termogravimétricas TG da sílica gel pura SGP e das sílicas funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, foram feitas com a finalidade de avaliar a perda de massa dos grupos ligados, através do processo de aquecimento contínuo de temperatura e assim, obter informações sobre a estabilidade térmica dos grupos organofuncionalizados.

O perfil das curvas termogravimétricas para as superfícies, encontram-se nas Figuras de 40 a 43. Estas curvas são expressas em termos da percentagem de perda de massa (%) em função da temperatu-

ra (°C). A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min., na faixa de temperatura de aproximadamente 25 a 1000 °C.

Os resultados mostrados na curva TG da sílica gel pura (SGP) (Figura 40) concordam com o que é conhecido acerca deste material [68,84,340,349]. Nesta curva aparecem duas faixas distintas de temperaturas, onde significantes perdas de massas são obtidas. A primeira perda de massa 1,54% ocorre entre 50 e 150 °C, referente a água fisicamente adsorvida na superfície [68]. Uma segunda perda de massa 3,09% é observada entre 350 e 650 °C, quando iniciam-se a condensação dos grupos silanóis vicinais ($\equiv\text{Si-OH}$) [68,84], e conseqüentemente, liberação de água de ($\equiv\text{Si-OH}$), para a formação de pontes de siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) [75,79,84,349]. O aquecimento acima de 650 °C leva a remoção dos grupos OH da superfície [350], com formação total de pontes de siloxanos.

Nas curvas de TG das sílicas funcionalizadas mostradas nas Figuras 41, 42 e 43, observa-se que na faixa de 25 a 90 °C, apresentam comportamentos semelhantes entre si. As três curvas apresentam uma perda inicial de massa de 3,68%; 5,20% e 10,11% para as superfícies de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, respectivamente, referentes à água fisicamente adsorvida na superfície da sílica. A segunda perda de massa aparece na faixa de 225 e 325 °C, com perda de 2,79% para $\equiv\text{Si-da}$ (Figura 41) e 3,22% para $\equiv\text{Si-Pa}$ (Figura 42). Observou-se também, uma terceira perda de massa para ambas as superfícies funcionalizadas nas faixas de temperaturas, compreendidas entre 340 a 450 e 375 a 490°C com perdas de 8,45% ($\equiv\text{Si-da}$) e 7,68% ($\equiv\text{Si-pa}$), respectivamente. Por outro lado, a curva TG da superfície $\equiv\text{Si-ac}$ (Figura 43) exhibe uma notável perda de massa de 9,61% na faixa de 270 a 425 °C, em relação a sílica gel pura SGP. Estas perdas de massas observadas nas sílicas funcionalizadas, são atribuídas à decomposição de grupos orgânicos ligados covalentemente à superfície da sílica.

Na Tabela 15, estão mostradas as perdas de massas observadas em cada intervalo de temperatura nas curvas termogravimétricas (TG) das superfícies de sílica gel pura e das sílicas funcionalizadas.

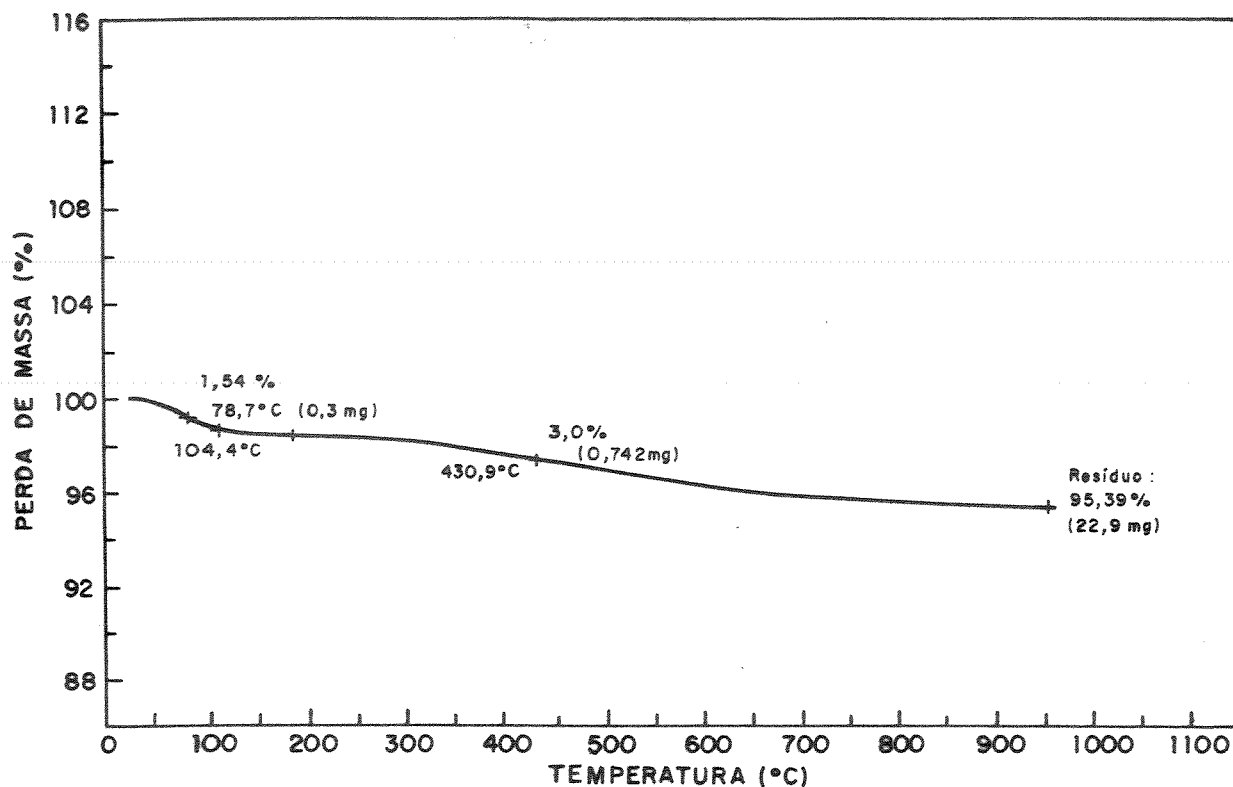


Figura 40. Curva Termogravimétrica da sílica gel pura(SGP).

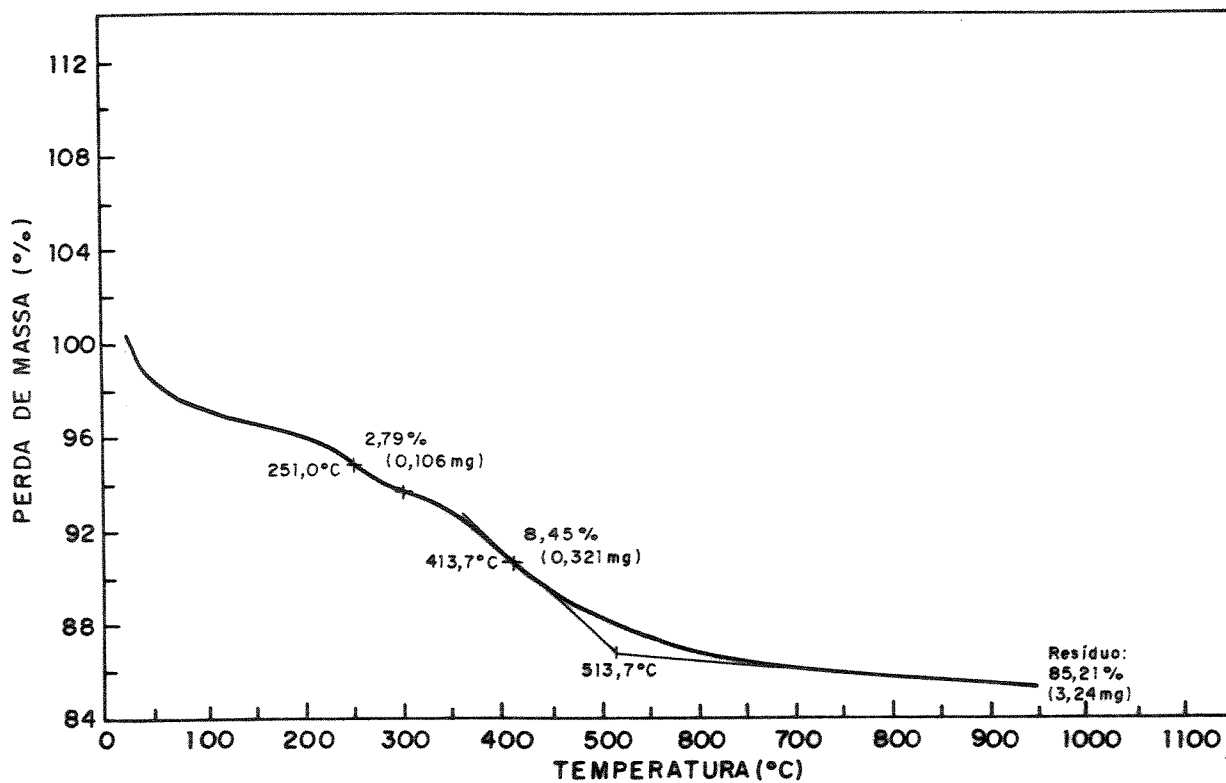


Figura 41. Curva Termogravimétrica da sílica funcionalizada com a diacetamida(≡Si-da).

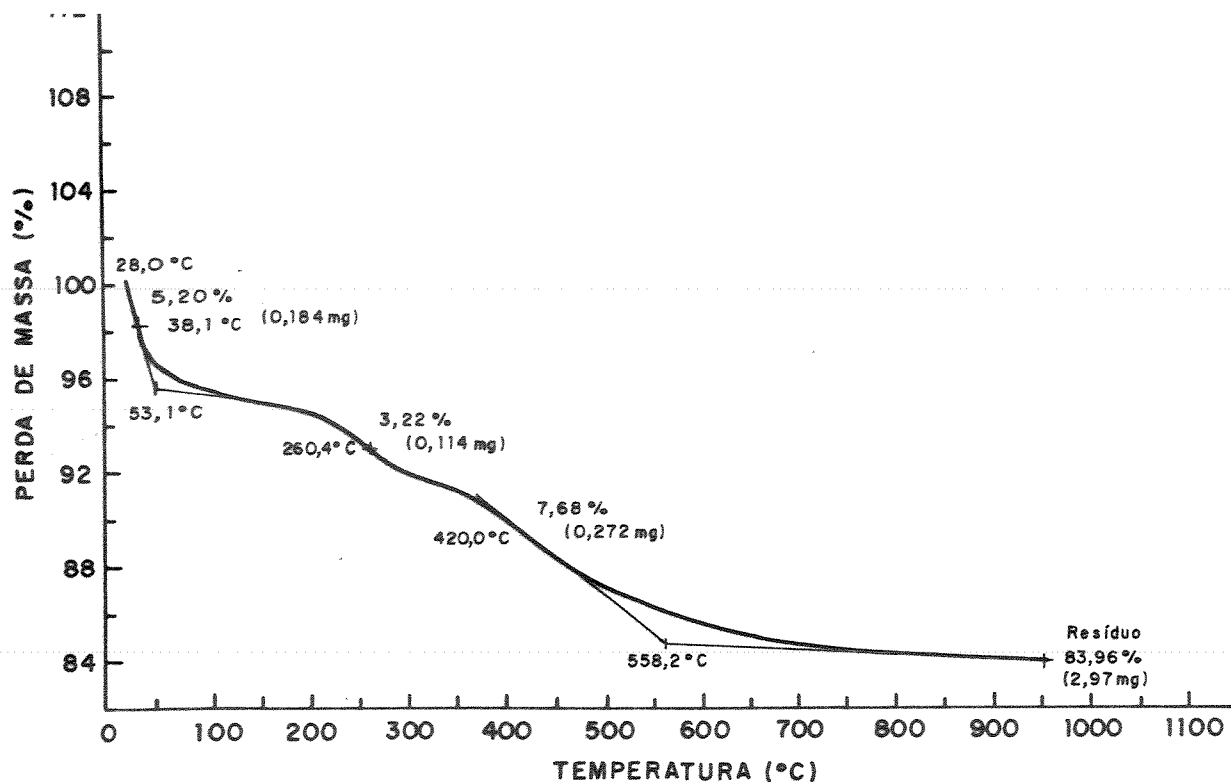


Figura 42. Curva Termogravimétrica da sílica funcionalizada com a N-(2-piridilacetamida) (=Si-pa).

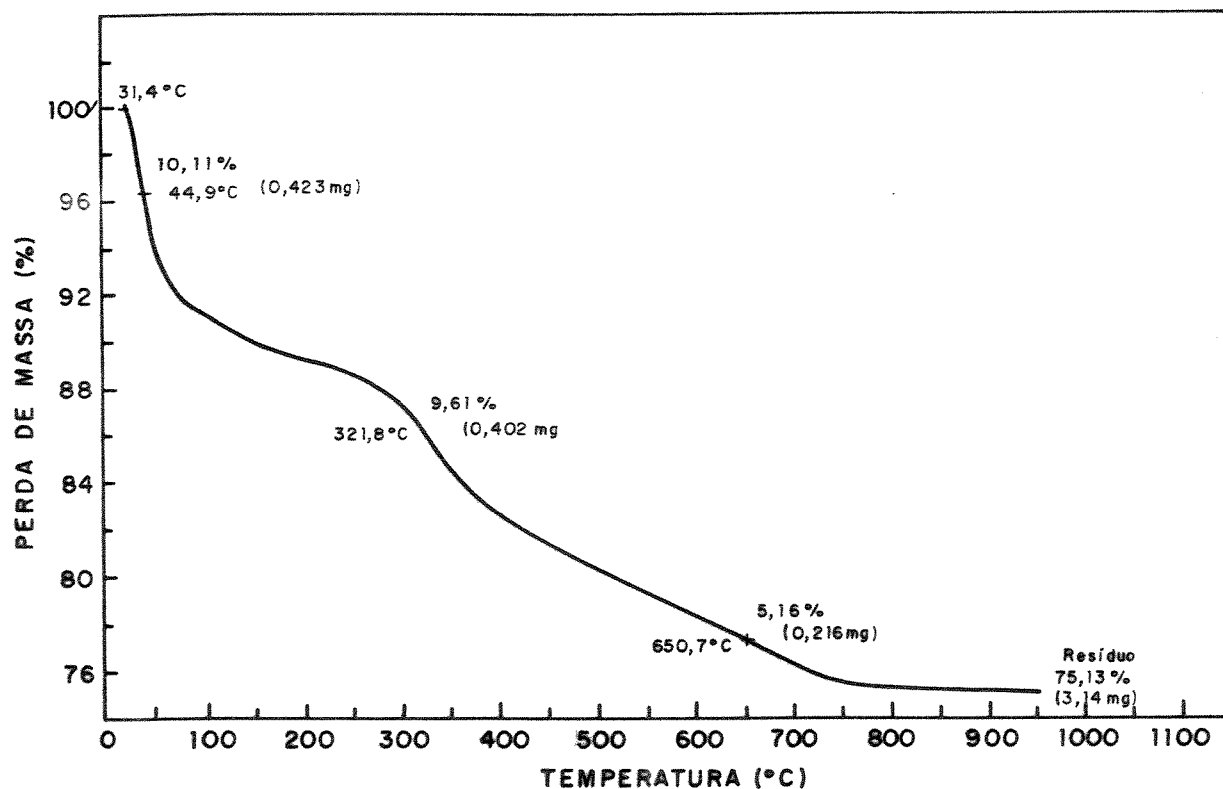


Figura 43. Curva Termogravimétrica da sílica funcionalizada com a acetilacetona (=Si-ac).

Tabela 15. Perdas de massas (%) observadas em cada intervalo de temperatura nas curvas termogravimétrica TG das superfícies de sílica gel pura SGP e das sílicas funcionalizadas ≡Si-da, ≡Si-pa e ≡Si-ac.

Superfícies	Massa inicial mg	Perda de massa %	Intervalo de Temperatura de perda de massa °C
SGP	24,02	1,54	50-150
		3,09	350-650
≡Si-da	3,80	3,68	25-90
		2,79	225-325
		8,45	340-450
≡Si-pa	3,54	5,20	25-90
		3,22	225-330
		7,68	375-490
≡Si-ac	4,18	10,11	30-90
		9,61	270-425

Na Figura 44, estão representadas as curvas TG de todas as sílicas. Nela, pôde-se perceber uma relação crescente de perda massa correspondendo à matéria orgânica a partir da sílica gel pura, onde a seguinte ordem é observada: SGP < ≡Si-da < ≡Si-pa < ≡Si-ac. Esta relação obedece a mesma sequência do grau de funcionalização das sílicas, obtida através das análises elementares.

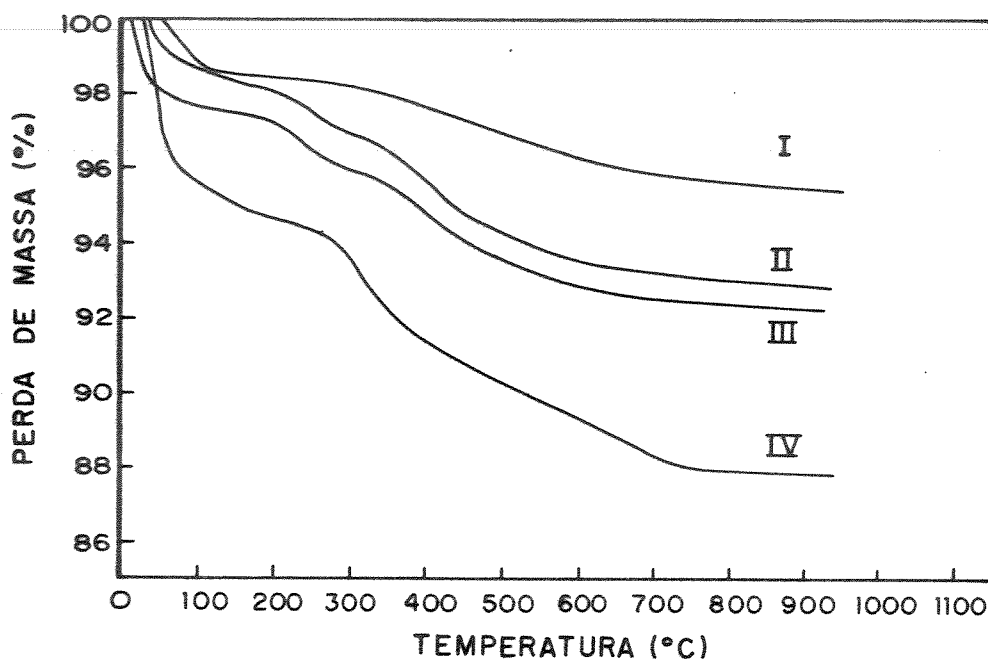


Figura 44. Curvas Termogravimétricas da sílica gel pura e das sílicas funcionalizadas.

I) SGP; II) $\equiv\text{Si-da}$; III) $\equiv\text{Si-pa}$ e IV) $\equiv\text{Si-ac}$.

Nas curvas de TG (Figura 44), observou-se que a perda de matéria orgânica define levemente dois estágios para as superfícies de $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-pa}$, enquanto a superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ perde esta matéria em apenas um estágio.

A partir destas curvas de TG e de posse dos dados contidas na Tabela 15, podemos dizer que estes materiais funcionalizados parecem ser termicamente estáveis a uma temperatura próxima de 250 °C para as superfícies $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e 290 °C para a superfície $\equiv\text{Si-ac}$.

4.3.7. Curvas de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) das Sílicas

A técnica DSC foi empregada na sílica gel pura e nas sílicas funcionalizadas para se verificar possíveis mudanças físicas e químicas que possam ocorrer nestas superfícies. Esta técnica possibilita o acompanhamento das transformações que ocorrem durante o processo de aquecimento contínuo da amostra. Esses efeitos, podem ser traduzidos numa determinação entálpica(H).

As Figuras de 45 a 48, mostram as curvas de DSC das superfícies de sílica gel pura SGP e das sílicas funcionalizadas $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$. Estas curvas são expressas em termos de fluxo de calor(mW) em função da temperatura($^{\circ}\text{C}$). A velocidade de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, na faixa de temperatura de aproximadamente 25 a 480°C .

Nas curvas de DSC das superfícies SGP, $\equiv\text{Si-pa}$, $\equiv\text{Si-ac}$, podem ser observados dois picos e para a superfície $\equiv\text{Si-da}$, três picos endotérmicos quando submetidas ao aquecimento.

Analisando a curva DSC da SGP (Figura 45), verificamos que o primeiro pico ocorre no intervalo de 60 a 150°C , com o máximo do pico endotérmico em 102°C , devido à evaporação de água fisicamente adsorvida. O segundo pico aparece dentro da faixa de 200 a 370°C , com o máximo do pico endotérmico em 300°C , referente ao início da evaporação de água formada a partir da condensação de grupos silanóis da superfície [68,351]. Estes resultados confirmam aqueles obtidos através das análise de TG, para a sílica gel pura.

A investigação térmica das superfícies funcionalizadas, mostram que o processo de decomposição dos grupos orgânicos suportados, ocorrem em vários estágios. Dois picos com efeitos endotérmicos aparecem na curva DSC da superfície de $\equiv\text{Si-pa}$ (Figura 47) nos intervalos de 42 a 160 e 205 a 290°C , com os máximos dos picos em 78 e 242°C , respectivamente. Para a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ (Figura 48), esses mesmos efeitos são observados nos intervalos de 60 a 140 e 270 a 400°C , com os máximos dos picos em 84 e 336°C .

Três efeitos endotérmicos aparecem na superfície de -Si-da (Figura 46) nos intervalos de 42 a 150, 180 a 290 e de 350 a 460 °C, com os máximos dos picos em 70, 242 e 402 °C, respectivamente. Observa-se nestas curvas que a partir da sílica gel pura, houve uma diminuição do efeito endotérmico do primeiro pico em relação aos materiais funcionalizados, como mostra os valores encontrados para as superfícies de SGP(102 °C); ≡Si-ac(84 °C); ≡Si-pa(78 °C) e ≡Si-da (70 °C). Esses picos são atribuídos a água fisicamente adsorvida, enquanto os demais picos observados podem estar relacionados tanto com a evaporação da água formada a partir da condensação de grupos silanóis, como também, da decomposição de matéria orgânica ligada à superfície.

Todas as superfícies funcionalizadas mostram mais de um pico endotérmico, além daquele que trata de água fisicamente adsorvida. No caso da curva DSC da superfície de ≡Si-da (Figura 46), os picos em 242 e 402 °C parecem correlacionar com os estágios de perda de massa de matéria orgânica na superfície como mostra a curva TG (Figura 41). Fato idêntico deveria ser observado para a superfície de ≡Si-pa (Figura 47), porém, apenas um pico em 242 °C foi constatado, mas, a curva DSC não atingiu a temperatura necessária. Já no caso da superfície ≡Si-ac (Figura 48), o pico endotérmico em 336 °C corresponde à uma inflexão observada na curva TG (Figura 43).

Na Tabela 16, estão mostrados todos os valores dos picos máximos endotérmicos observados em cada intervalo de temperatura, como também, os efeitos entálpicos obtidos das curvas de DSC das superfícies de sílica gel pura e das sílicas funcionalizadas.

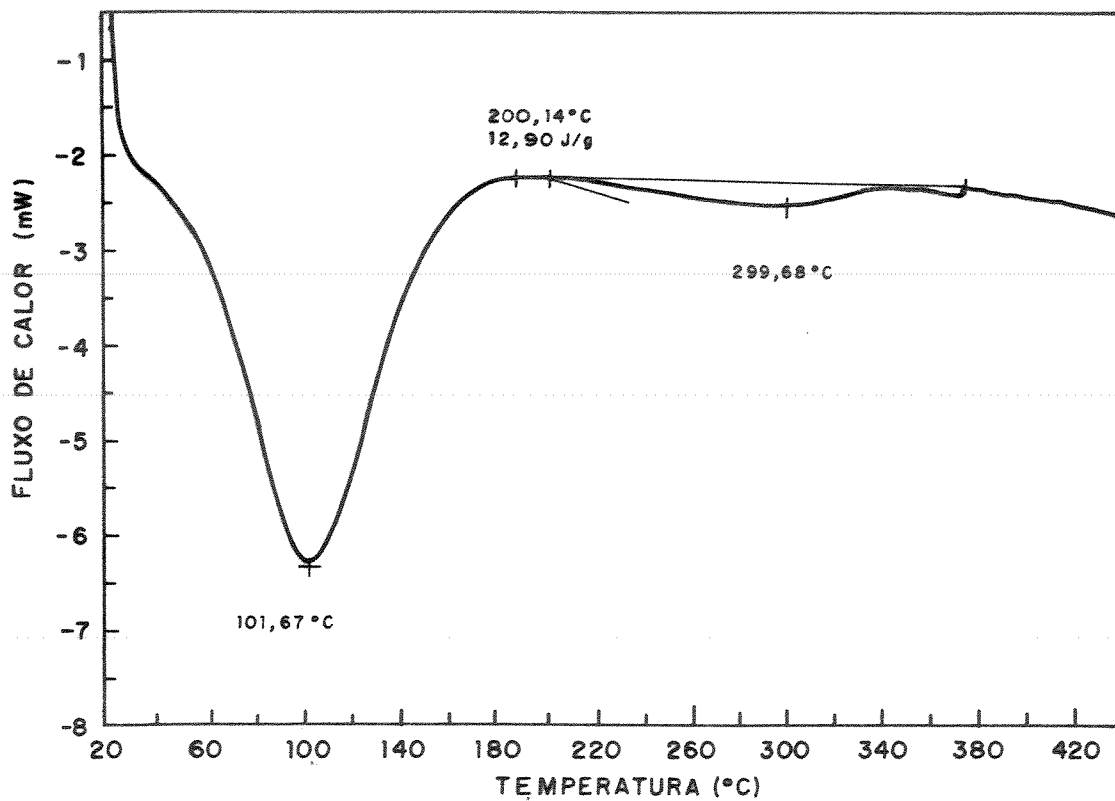


Figura 45. Curva DSC da sílica gel pura(SGP).

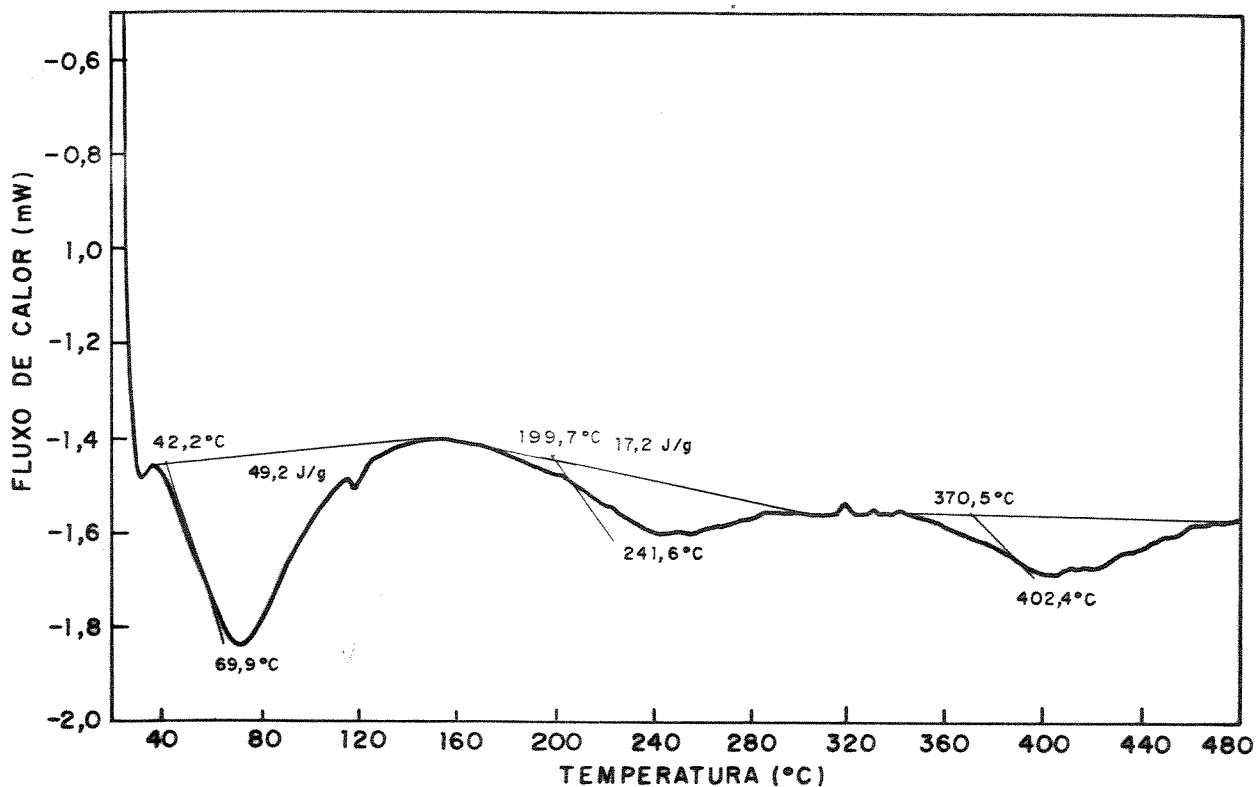


Figura 46. Curva DSC da sílica funcionalizada(≡Si-da).

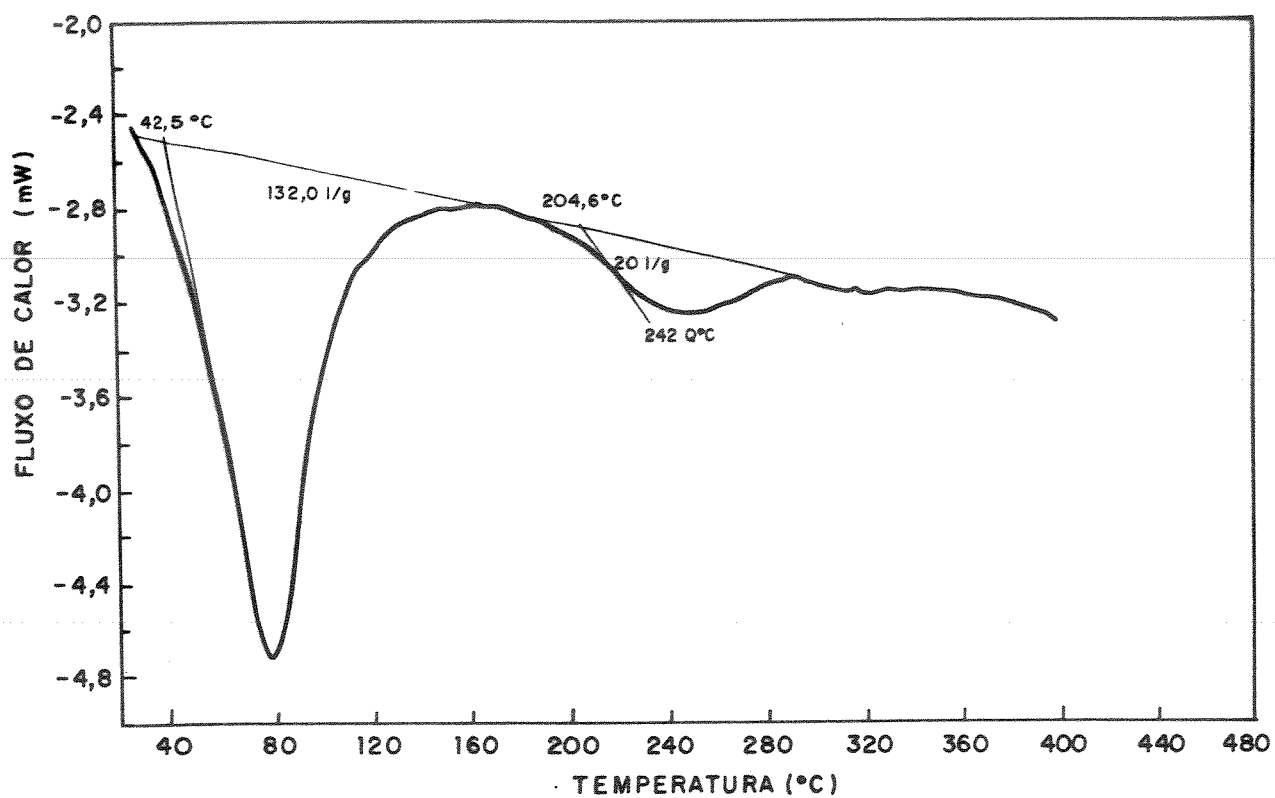


Figura 47. Curva DSC da sílica funcionalizada(≡Si-pa).

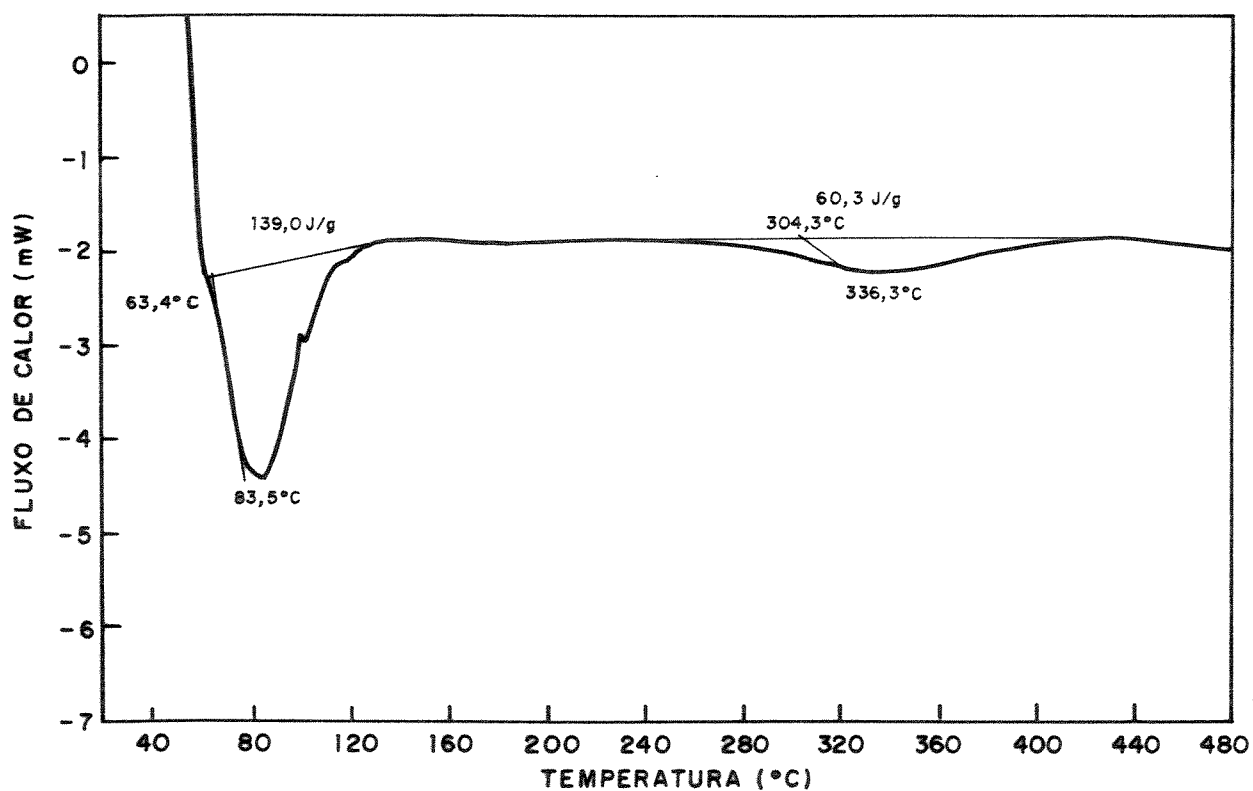


Figura 48. Curva DSC da sílica funcionalizada(≡Si-ac).

Tabela 16. Picos máximos de temperatura (endotérmicos)(°C) observados e os efeitos entálpicos(H)(J g⁻¹) correspondentes em cada intervalo temperatura(°C) obtidos nas curvas de DSC das superfícies de sílica gel pura SGP e das sílicas funcionalizadas ≡Si-da, ≡Si-pa e ≡Si-ac.

Superfícies	Massa Inicial mg	Intervalo de temperatura °C	Picos máximos de temperatura °C	Efeito entálpico J g ⁻¹
SGP	8,56	60-150	102	---
		200-370	300	12,9
≡Si-ac	2,67	60-140	84	139,0
		270-400	336	60,3
≡Si-pa	5,04	42-160	78	132,0
		205-290	242	20,3
≡Si-da	2,05	42-150	70	49,2
		180-290	242	17,2
		350-460	402	---

A ordem apresentada pelos primeiros e segundos picos observados nas curvas de DSC para as superfícies SGP(102 e 300 °C); ≡Si-ac (84 e 336 °C); ≡Si-pa(78 e 242 °C) e ≡Si-da(70 e 242 °C) estão mostrados na Tabela 16, os quais relacionam-se com a evaporação de água fisicamente adsorvida e também, a matéria orgânica ligada a superfície, respectivamente. Este comportamento foi observado nas curvas de TG. Como verificado nestas curvas, os máximos encontrados nos picos de DSC para estes materiais funcionalizados seguem a mesma sequência do grau de funcionalização das respectivas

superfícies obtidas pelas análises das curvas de TG. Assim, a superfície mais organofuncionalizada -Si-ac possui picos endotérmicos em 84 e 336 °C e na posição oposta à superfície =Si-da apresenta picos em 70 e 242 °C. Os cálculos dos efeitos térmicos referentes a estes picos, também seguem o grau de funcionalização ou seja (139 e 60,3), (132 e 20,3) e (49,2 e 17,2)Jg⁻¹ para as superfícies de =Si-ac, =Si-pa e =Si-da, respectivamente. Esta ordem encontrada, mostra que quanto maior for a quantidade de grupos silanóis organofuncionalizados na superfície da sílica, maior será a quantidade de calor necessária para destruir esses grupos orgânicos ligados a mesma.

Assim, os resultados das curvas de DSC confirmaram aqueles obtidos pelas curvas de TG e mostram que os grupos orgânicos ligados quimicamente à superfície da sílica gel são termicamente estáveis à aproximadamente abaixo de 290 °C.

4.4. Adsorção em Solução

Nos sistemas estudados a adsorção em solução ocorre na interface sólido-solução. É um processo mais complexo do que aquele na interface sólido-gás, visto que, no primeiro caso há presença de um terceiro componente, que é o solvente, cujas moléculas provocam interações adicionais entre os componentes do sistema, gerando assim, competitividade entre o soluto-superfície(sólido adsorvente), solvente-superfície e entre soluto-solvente [24,186].

A adsorção na interface superfície-solução pode ser vista sob dois aspectos físicos que envolvem tanto adsorção em mono como em multicamadas. No primeiro, a adsorção é essencialmente confinada a uma monocamada próxima da superfície. Neste caso, as interações superfície-soluto são mais fortes que superfície-solvente, mas não são suficientemente fortes que permitam a formação de uma segunda camada. No segundo, uma camada multimolecular é formada na região interfacial, onde existe um menor potencial interativo com a superfície.

A adsorção em solução que deveria ser semelhante à adsorção de gases, corresponde à participação entre a região interfacial e toda a extensão da superfície. Entretanto, em se tratando de dados experimentais, o modelo de monocamada é melhor desenvolvido e mais aplicável, onde toma-se como base os modelos usados para adsorção de gases, introduzindo-se parâmetros específicos do sistema em solução, aproximando-o de um sistema ideal e que seja concordantes com as observações experimentais [353].

Já os modelos desenvolvidos para adsorção em multicamadas demonstram a existência de um gradiente de concentração ao longo da fase líquida, o que dificulta o desenvolvimento de experiências confirmatórias [354].

Um modelo aplicável à adsorção é o de Langmuir, que considera a superfície composta de sítios de adsorção, de área δ° , na qual toda espécie adsorvida interage somente com um sítio, formando assim, uma monocamada sobre a superfície [24]. Neste tratamento, considera-se que, a fração molar dos componentes da solução é constante em toda extensão da solução, exceto na região adjacente à superfície [24].

A solução de um componente em contato com a superfície de um sólido adsorvente compõe um sistema que pode ser definido pelas grandezas que aparecem na relação:

$$N^S = \frac{V_T \Delta C_S}{m} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde, N^S é a quantidade de moles do soluto adsorvido pela massa m da superfície adsorvente em grama; ΔC_S é a variação na concentração do soluto antes e após o equilíbrio de adsorção e V_T é o volume total da solução.

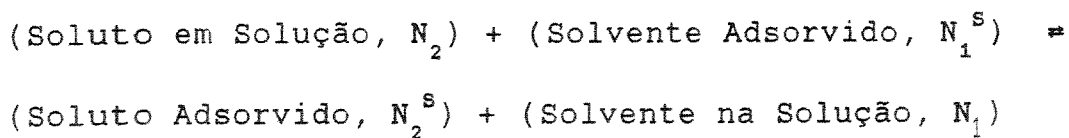
Se se considerar o sistema no equilíbrio, N^S é função da concentração C_S e da temperatura T , isto é, $N^S = f(C_S, T)$. Na prática, os experimentos são realizados geralmente em temperatura constante, assim, o valor de N^S é função somente da concentração da solução,

$$N^S = f_T(C_S).$$

Existem muitas formas para expressar a isoterma de adsorção, como resultado de observações empíricas e/ou modelos ajustados a dados experimentais. O modelo de adsorção de Langmuir é particularmente importante, visto que muitos sistemas de adsorção se ajustam a este modelo.

A adsorção em solução é expressa em termos de isotermas de adsorção, obtidas a partir do gráfico N^S versus ΔC_S da concentração do soluto antes e após (concentração do sobrenadante) quando o sistema se encontra no equilíbrio.

Considerando-se o sistema no equilíbrio, desenvolvido à temperatura de 298K e a volume constante, o processo de adsorção a partir de soluções de um soluto por sólido (superfície adsorvente) é representado pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície, como mostrado abaixo [24,176]:



A constante de equilíbrio, K , desse sistema é dada por:

$$K = \frac{N_2^S N_1}{N_1^S N_2} \quad (\text{Equação 14})$$

onde N_2^S e N_1^S são as concentrações em termos de frações molares do soluto e do solvente na superfície do adsorvente; N_2 e N_1 são as frações molares do soluto e do solvente na solução, as quais podem ser substituídas em termos de atividades do solvente a_1 e do soluto a_2 , torna-se:

$$K = \frac{N_2^S a_1}{N_1^S a_2} \quad (\text{Equação 15})$$

Como esse tratamento é restrito somente à soluções diluídas, o termo a_1 é constante. Então, pode-se escrever:

$$K' = \frac{K}{a_1} \quad (\text{Equação 16})$$

Considerando-se ainda que $N_2^s + N_1^s = 1$, de maneira que a Equação 15, pode ser reescrita na forma:

$$N_2^s = \frac{K' a_2}{1 + K' a_2} \quad (\text{Equação 17})$$

Substituindo-se N_2^s por N_f/N^s , onde N_f é o número de moles do soluto adsorvido pela massa da superfície adsorvente em grama, em cada ponto de concentração, e N^s é o número de sítios de adsorção por unidade de massa do adsorvente, que corresponde ao número máximo de moles do soluto adsorvido por grama do adsorvente (ou capacidade máxima de adsorção) [24].

Assim, a Equação 17 passa a ser escrita como:

$$N_f = \frac{N^s K' a_2}{1 + K' a_2} \quad (\text{Equação 18})$$

Em solução diluída, o efeito da atividade se anula e a_2 é substituída por C_s (concentração do soluto no sobrenadante). Assim, em baixas concentrações do soluto, deve-se esperar uma proporcionalidade entre N_f e C_s . No entanto, à medida que a concentração C aumenta, N_f tenderá para o valor limite da capacidade de adsorção N^s e partir daí, N^s torna-se então constante. O valor de K' é uma medida da intensidade de adsorção que também é chamada de constante interfacial e está relacionada diretamente com o valor da constante de equilíbrio K [24].

Considerando-se uma aproximação com a condição ideal e trabalhando-se algebricamente a Equação 18, a mesma pode ser reescrita em termo de C_s . Dessa forma ela descreve a expressão para isoterma

de adsorção aplicada a solução, a qual é conhecida como Equação de Langmuir [24,176].

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^S} + \frac{1}{N^S K'} \quad (\text{Equação 19})$$

Quando se constrói o gráfico de C_s/N_f em função de C_s , obtém-se uma reta com coeficiente angular $\alpha=1/N^S$ e coeficiente linear $\beta=1/K'N^S$, os quais permitem calcular os valores de N^S e K' .

4.5. Adsorção dos Cátions Divalentes e Cr(VI) Sobre as Superfícies das Sílicas Funcionalizadas

Nos processos de adsorção, os íons metálicos divalentes e Cr(VI) são retirados da solução pelas superfícies de $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-ac}$ e $\equiv\text{Si-pa}$. Esses grupos imobilizados sobre a superfície da sílica, atuam como ligante bidentado, desempenhando importante capacidade de adsorver íons metálicos a partir de soluções aquosas e não-aquosas, possibilitando assim, a formação de complexos suportados com metais de transição, onde as coordenações ocorrem através dos pares de elétrons disponíveis pertencentes aos oxigênios das carbonilas nos ligantes da e ac e do oxigênio da carbonila e do nitrogênio piridínico em pa, respectivamente.

Neste trabalho, utilizou-se o sistema de batelada (Figura 20) para se fazer os experimentos de adsorção dos íons metálicos divalentes Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Cr(VI) em soluções etanólicas, acetônicas e aquosas, pelas três superfícies funcionalizadas. Estas superfícies apresentam capacidade máxima de adsorção (N_L) de 2,86; 3,45 e $6,16 \times 10^{-4}$ mol de ligantes da, pa e ac por grama de $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, respectivamente.

O número máximo de moles de íon metálico adsorvido por unidade de massa de adsorvente ($N_f^{\text{máx}}$) é obtido, quando a concentração C do metal tende ao infinito, ou seja:

$$N_f^{\text{máx}} = |N_f|_{c \rightarrow \infty} \quad (\text{Equação 20})$$

Assim, o valor de N_f deve atingir um valor constante no limite de saturação dos sítios de adsorção da superfície adsorvente.

A quantidade de moles do soluto adsorvidos por grama da superfície funcionalizada, N_f , se obtém através da relação:

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m} \quad (\text{Equação 21})$$

Onde, N_a é o número de moles do soluto adicionado, isto é, a quantidade de moles inicial do íon metálico na solução; N_s é o número de moles do soluto na solução sobrenadante, que corresponde a quantidade do íon metálico em solução, após o equilíbrio de adsorção, e m é a massa da superfície funcionalizada em gramas.

4.5.1. Influência do Tempo Para Atingir o Equilíbrio de Adsorção

Realizou-se experimentos cinéticos para determinar o tempo necessário para que as superfícies ≡Si-da, ≡Si-pa e ≡Si-ac em contato com a solução dos íons Co(II) em acetona atinja o equilíbrio de adsorção. Com os dados obtidos (Tabela 17, 18 e 19) construíram-se isotermas de adsorção (Figura 49) relacionando-se o número de moles dos íons Co(II) adsorvido por grama de cada superfície funcionalizada (N_f) (mol g^{-1}) em função do tempo de agitação (min).

Tabela 17. Cinética de adsorção dos íons Co(II) ($N_a=1,50 \times 10^{-4}$ mol, constante) em solução acetônica sobre a superfície $\equiv\text{Si-da}(0,2001\text{g})$ a 298K.

$\frac{\text{Tempo}}{\text{min}}$	$\frac{N_f}{\text{mol g}^{-1}} 10^4$
2	0,85
5	1,05
10	1,29
15	1,50
20	1,65
25	1,60
30	1,75
40	1,70
60	1,70
90	1,75

Tabela 18. Cinética de adsorção dos íons Co(II) ($N_a=1,50 \times 10^{-4}$ mol, constante) em solução acetônica sobre a superfície $\equiv\text{Si-pa}(0,1998\text{g})$ a 298K.

$\frac{\text{Tempo}}{\text{min}}$	$\frac{N_f}{\text{mol g}^{-1}} 10^4$
2	1,10
5	1,65
10	2,00
15	2,10
20	2,25
25	2,33
30	2,35
40	2,40
60	2,43
90	2,35

Tabela 19. Cinética de adsorção dos íons Co(II) ($N_a = 1,50 \times 10^{-4}$ mol, constante) em solução acetônica sobre a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ (0,2009g) a 298K.

$\frac{\text{Tempo}}{\text{min}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$
2	1,81
5	2,60
10	3,00
15	3,30
20	3,50
25	3,65
30	3,80
40	3,75
60	3,85
90	3,80

A partir dos resultados apresentados (Tabelas 17, 18 e 19) e das isotermas obtidas (Figura 49), podemos afirmar que o tempo de agitação necessário para que os sistemas, superfícies funcionalizadas-solução dos íons Co(II) em acetona atinjam o equilíbrio de adsorção é cerca de 20 minutos. Evidenciando-se assim, cinéticas rápidas para esses processos.

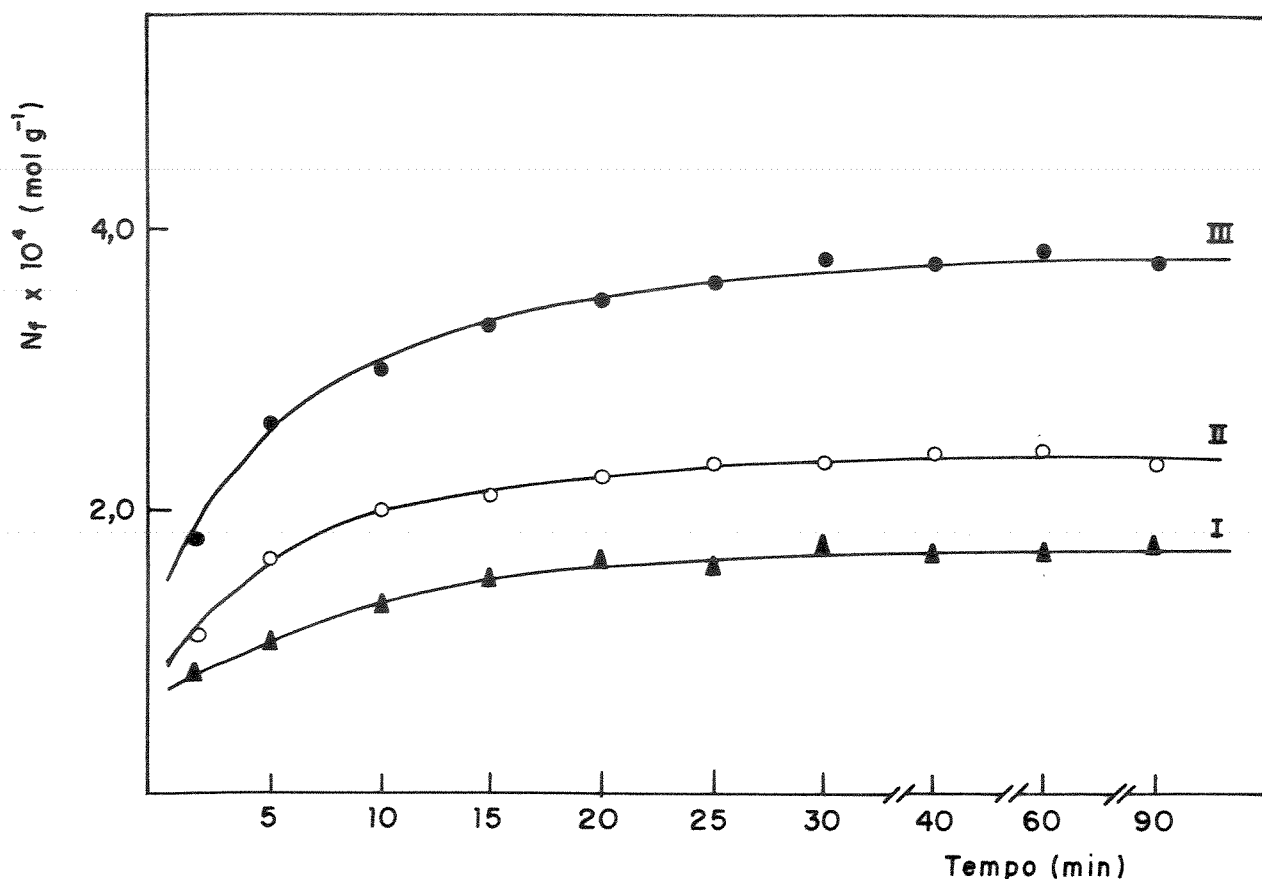


Figura 49. Isotermas de adsorção dos íons Co(II) em solução acetônica a 298K sobre as superfícies: I) $\equiv\text{Si-da}$; II) $\equiv\text{Si-pa}$ e III) $\equiv\text{Si-ac}$.

4.5.2. Isotermas de Adsorção dos cátions Divalentes sobre as Superfícies funcionalizadas em soluções etanólicas e acetônicas

Os dados obtidos dos estudos de adsorção dos íons metálicos divalentes de Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg em soluções etanólicas e acetônicas em equilíbrio com a superfície adsorvente $\equiv\text{Si-da}$, são mostrados nas Tabelas de 20 a 28. Esses dados compõem-se dos seguintes parâmetros: m representa a massa em grama da superfície adsorvente; N_a e N_s representam os números de moles dos íons metálicos adicionados e no sobrenadante após o equilíbrio, respectivamente; N_f é a quantidade de moles do soluto adsorvido por grama da superfície adsorvente e C_s é a concentração do soluto no

sobrenadante. As relações entre C_s/N_f expressas na última coluna são utilizadas na linearização das isotermas.

As Figuras 50 e 51 mostram as respectivas isotermas de adsorção dos seis íons metálicos, quando se faz o gráfico N_f versus C_s , correspondentes aos dados das Tabelas de 20 a 28. As Figuras 52 e 53 mostram as retas obtidas da linearização quando se faz o gráfico destas isotermas para C_s/N_f versus C_s .

No apêndice-I, são mostradas as Tabelas de 1 a 18 referentes aos dados obtidos para os demais sistemas de adsorção.

Nas Figuras 54, 55 e 58, 59 são mostradas as isotermas de adsorção obtidas para os seis íons metálicos divalentes sobre as superfícies de $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ em soluções etanólicas e acetônicas, respectivamente. As Figuras 56, 57 e 60, 61, mostram as respectivas retas obtidas da linearização destas isotermas, usando-se os dados das Tabelas de 1 a 18 do Apêndice-I.

Na Figura 62, estão representadas as isotermas de adsorção para o íon Cu(II) sobre as três superfícies funcionalizadas em solução acetônica.

Tabela 20. Adsorção de CuCl_2 em solução acetônica ($4,28 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície de $\equiv\text{Si}$ -da a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
199,72	0,24	0,07	0,85	1,45	1,72
200,85	0,48	0,21	1,37	4,15	3,04
200,00	0,72	0,38	1,72	7,60	4,42
200,57	0,96	0,58	1,94	11,51	5,93
201,70	1,21	0,80	2,03	16,00	7,95
202,35	1,45	1,01	2,17	20,22	9,38
200,23	1,69	1,26	2,15	25,12	11,64
200,62	1,93	1,49	2,19	29,80	13,61
201,69	2,17	1,74	2,13	34,82	16,37
201,80	2,41	1,97	2,18	39,52	18,29

Tabela 21. Adsorção de CoCl_2 em solução acetônica ($5,10 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv\text{Si}$ -da a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
102,23	0,25	0,07	0,91	1,40	1,53
202,46	0,51	0,22	1,43	4,40	3,07
201,14	0,76	0,44	1,62	8,80	5,45
202,40	1,02	0,69	1,63	13,80	8,47
201,20	1,28	0,92	1,76	18,41	10,43
202,00	1,53	1,18	1,73	23,62	13,63
200,22	1,78	1,42	1,82	28,42	15,60
202,65	2,04	1,68	1,78	33,62	18,87
200,41	2,30	1,94	1,78	38,80	21,75
202,02	2,55	2,18	1,83	43,68	23,87

Tabela 22. Adsorção de $ZnCl_2$ em solução acetônica ($4,98 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv Si-da$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol \ g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol \ dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \ dm^{-3}}$
203,55	0,24	0,08	0,83	1,60	1,93
202,65	0,49	0,22	1,37	4,40	3,21
204,08	0,75	0,43	1,55	8,60	5,54
203,17	0,99	0,66	1,63	13,31	8,16
201,92	1,24	0,91	1,66	18,21	10,94
200,97	1,49	1,14	1,76	22,80	12,95
204,58	1,74	1,40	1,68	28,02	16,72
201,99	1,99	1,66	1,64	33,22	20,22
202,47	2,24	1,90	1,68	38,04	22,59
199,60	2,49	2,14	1,75	42,84	24,44

Tabela 23. Adsorção de $CuCl_2$ em solução etanólica ($4,88 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv Si-da$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol \ g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol \ dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \ dm^{-3}}$
202,38	0,24	0,18	0,30	3,65	12,04
201,48	0,48	0,41	0,36	8,30	23,02
201,90	0,73	0,65	0,40	13,01	32,23
200,91	0,97	0,88	0,43	17,76	40,65
203,82	1,22	1,13	0,46	22,52	48,83
198,05	1,46	1,37	0,49	27,32	55,30
202,03	1,70	1,60	0,53	32,03	60,48
201,86	1,95	1,84	0,54	36,83	67,28
202,74	2,19	2,08	0,56	41,64	74,05
201,12	2,44	2,32	0,58	46,44	79,15

Tabela 24. Adsorção de CoCl_2 em solução etanólica ($4,99 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv\text{Si}$ -da a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g dm^{-3}}$
201,66	0,25	0,18	0,34	3,60	10,47
203,13	0,49	0,39	0,54	7,80	14,58
201,99	0,74	0,63	0,58	12,61	21,56
201,18	0,99	0,86	0,66	17,31	26,33
202,71	1,25	1,10	0,72	22,02	30,34
202,69	1,49	1,34	0,77	26,82	34,86
202,59	1,74	1,58	0,81	31,64	38,68
201,77	1,99	1,83	0,84	36,52	42,20
201,16	2,25	2,07	0,87	41,44	47,91
201,65	2,49	2,32	0,86	46,44	54,13

Tabela 25. Adsorção de ZnCl_2 em solução etanólica ($5,08 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv\text{Si}$ -da a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g dm^{-3}}$
202,27	0,25	0,15	0,51	3,00	5,84
203,10	0,51	0,36	0,72	7,20	9,88
200,96	0,76	0,58	0,90	11,61	12,81
202,00	1,02	0,83	0,94	16,51	17,45
204,42	1,27	1,07	0,96	21,52	22,54
205,38	1,53	1,32	0,97	26,50	27,38
203,87	1,78	1,57	1,02	31,40	30,38
203,41	2,03	1,82	1,05	36,43	34,80
202,26	2,28	2,07	1,04	41,52	39,77

Tabela 26. Adsorção de NiCl_2 em solução etanólica ($5,00 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv\text{Si}$ -da a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
205,38	0,25	0,20	0,24	4,00	16,40
201,52	0,50	0,41	0,44	8,20	18,34
202,89	0,75	0,62	0,62	12,50	20,29
202,33	1,00	0,86	0,72	17,10	23,85
202,35	1,25	1,09	0,79	21,80	27,74
201,49	1,50	1,33	0,84	26,60	31,52
203,99	1,75	1,57	0,88	31,40	35,58
201,46	1,00	1,82	0,89	36,40	40,74
201,37	2,25	2,06	0,94	41,20	43,64
201,96	2,50	2,32	0,89	46,40	52,06

Tabela 27. Adsorção de CdCl_2 em solução etanólica ($4,95 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv\text{Si}$ -da a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
204,63	0,24	0,09	0,77	1,80	2,34
203,29	0,49	0,29	1,00	5,80	5,76
201,54	0,74	0,52	1,07	10,51	9,76
200,56	0,77	0,77	1,09	15,54	14,09
202,42	1,01	1,01	1,12	20,20	18,00
203,88	1,25	1,25	1,14	25,02	21,81
202,24	1,49	1,49	1,17	29,92	25,57
200,77	1,75	1,75	1,14	35,04	30,71
201,04	2,00	2,00	1,13	40,04	35,25
199,90	2,24	2,24	1,16	44,80	38,42

Tabela 28. Adsorção de HgCl_2 em solução etanólica ($4,96 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv\text{Si-da}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{\text{g}}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{\text{g dm}^{-3}}$
199,97	0,24	0,10	0,74	2,00	2,70
203,47	0,49	0,31	0,91	6,20	6,78
200,08	0,74	0,55	0,96	11,00	11,39
204,55	0,99	0,79	0,99	15,81	15,99
200,45	1,24	1,04	0,98	20,90	21,37
203,27	1,49	1,28	1,02	25,62	25,04
203,06	1,74	1,53	1,03	30,52	29,37
203,37	1,98	1,77	1,06	35,42	33,57
206,05	2,23	2,01	1,08	40,23	37,29
204,93	2,48	2,26	1,07	45,24	42,12

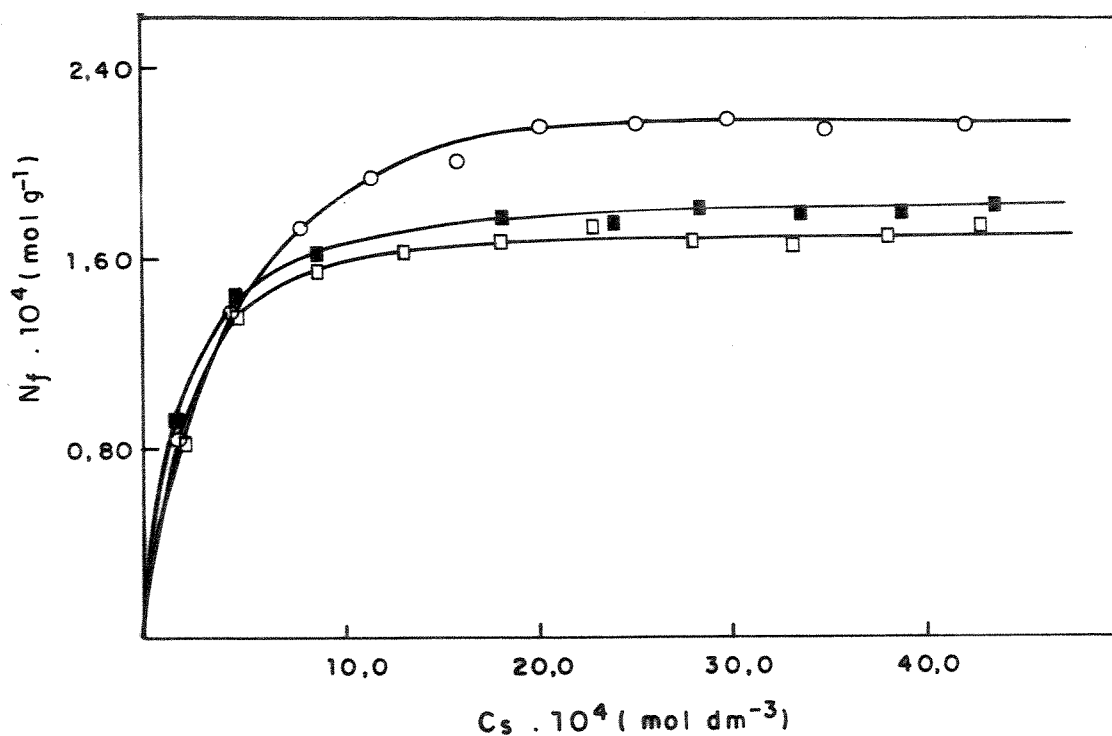


Figura 50. Isothermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(○); Co(■) e Zn(□) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-da}$ em meio acetônico a 298K.

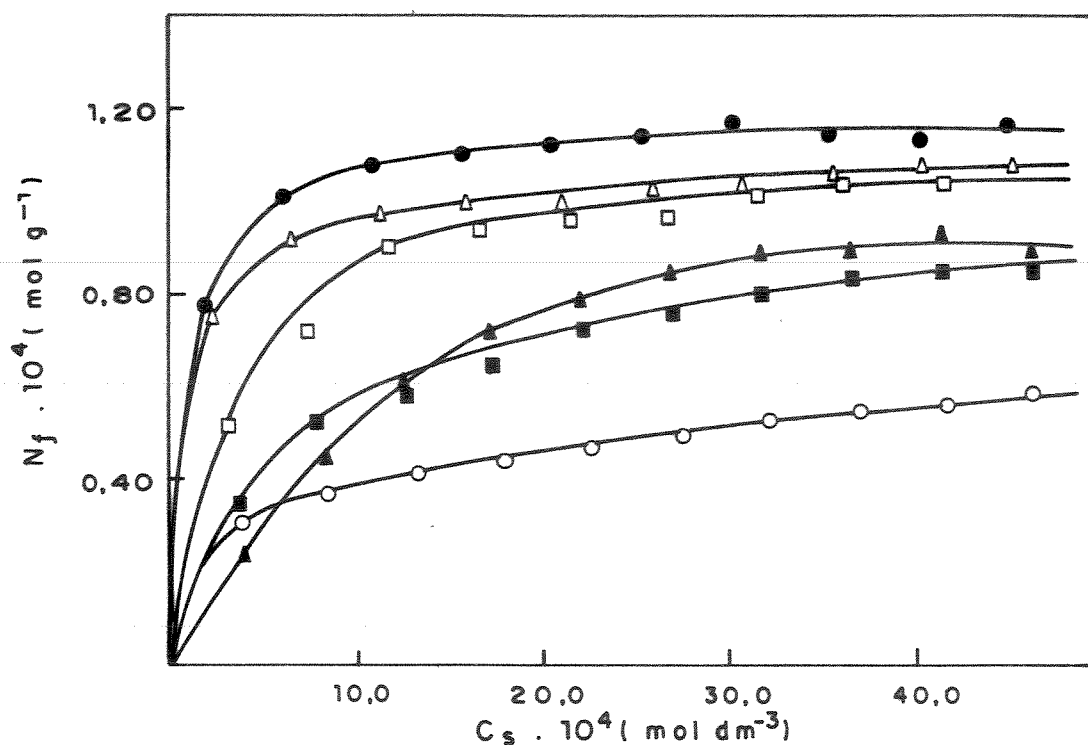


Figura 51. Isotermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(○); Co(■); Zn(□); Ni(▲); Cd(●) e Hg(Δ) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-da}$ em meio etanólico a 298K.

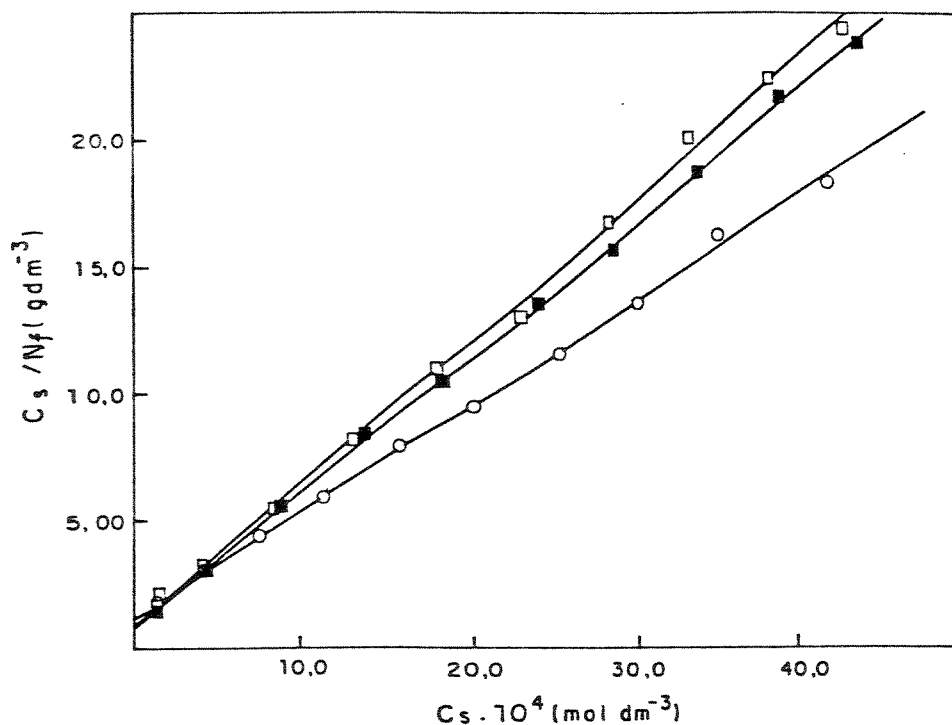


Figura 52. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(○); Co(■) e Zn(□) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-da}$ em meio acetônico a 298K.

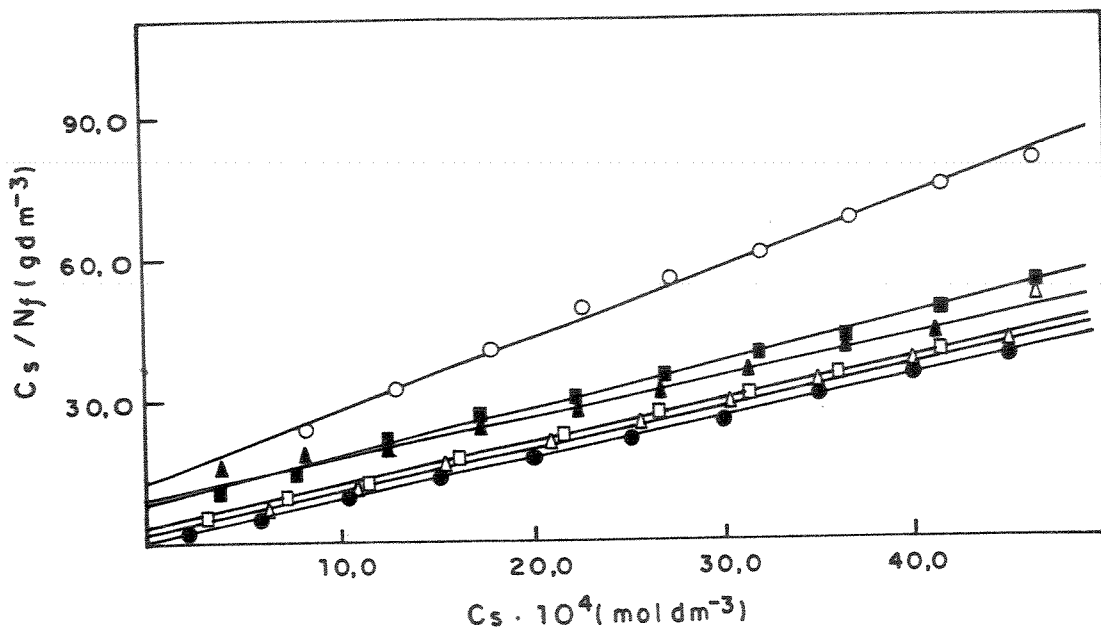


Figura 53. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(o); Co(■); Zn(□); Ni(▲); Cd(●) e Hg(Δ) sobre a superfície de ≡Si-da em meio etanólico a 298K.

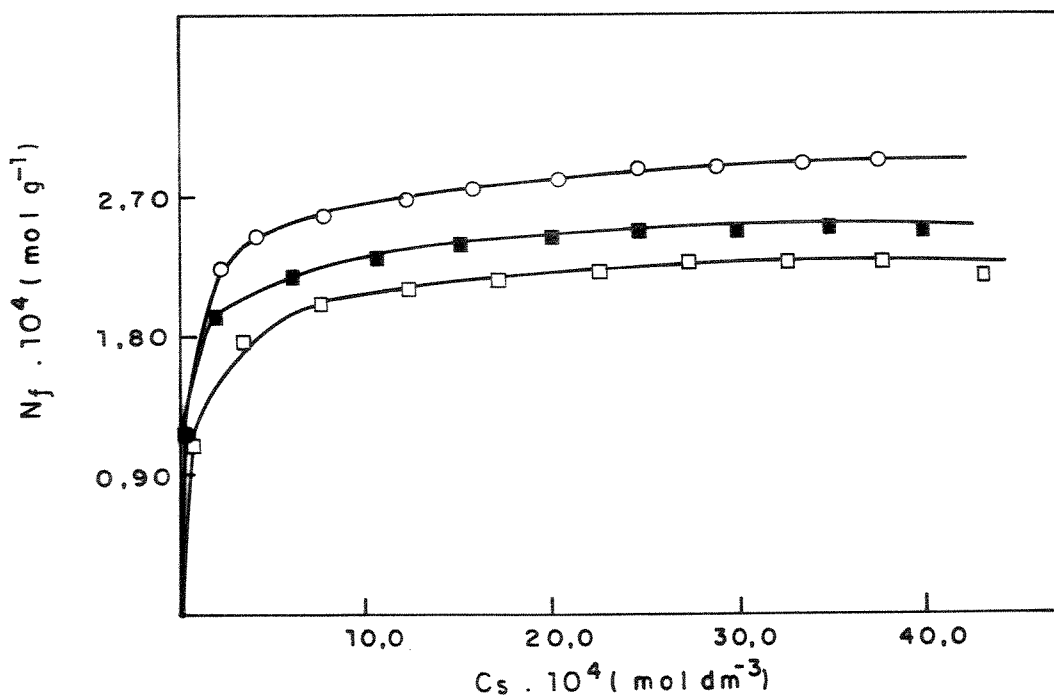


Figura 54. Isotermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(o); Co(■) e Zn(□) sobre a superfície de ≡Si-pa em meio acetônico a 298K.

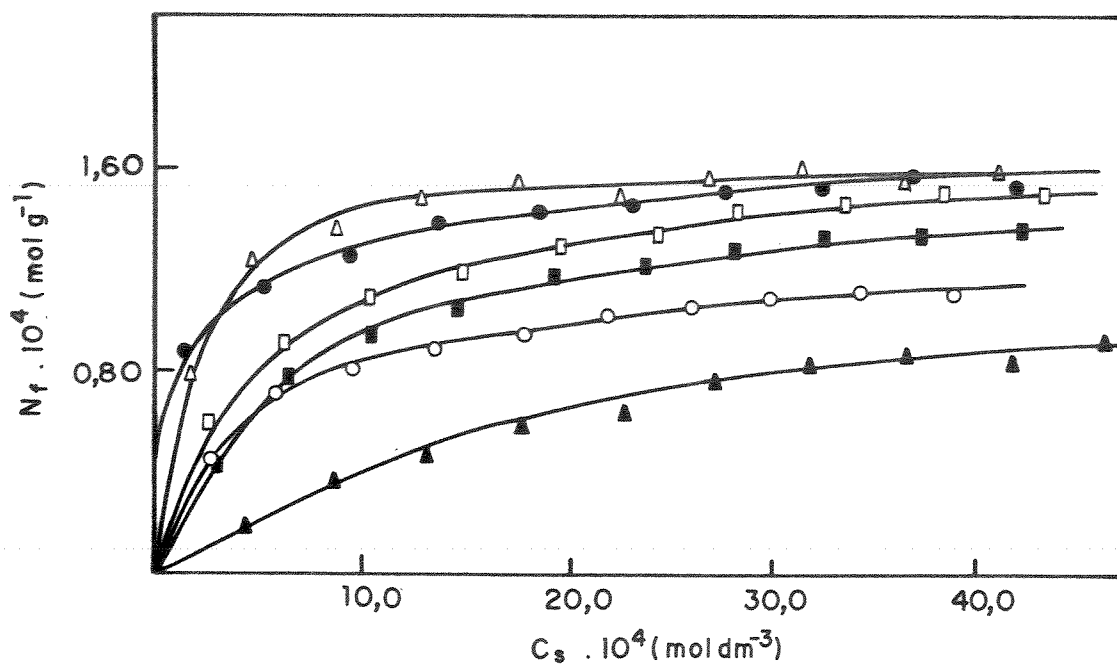


Figura 55. Isotermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(○); Co(■); Zn(□); Ni(▲); Cd(●) e Hg(Δ) sobre a superfície de ≡Si-pa em meio etanólico a 298K.

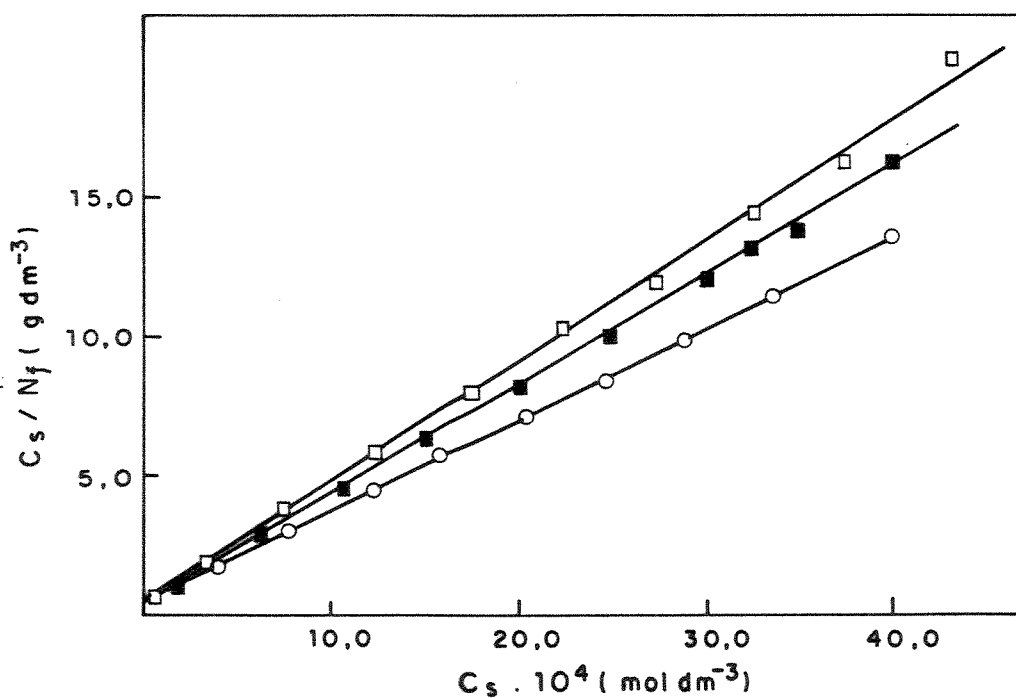


Figura 56. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(○); Co(■) e Zn(□) sobre a superfície de ≡Si-pa em meio acetônico a 298K.

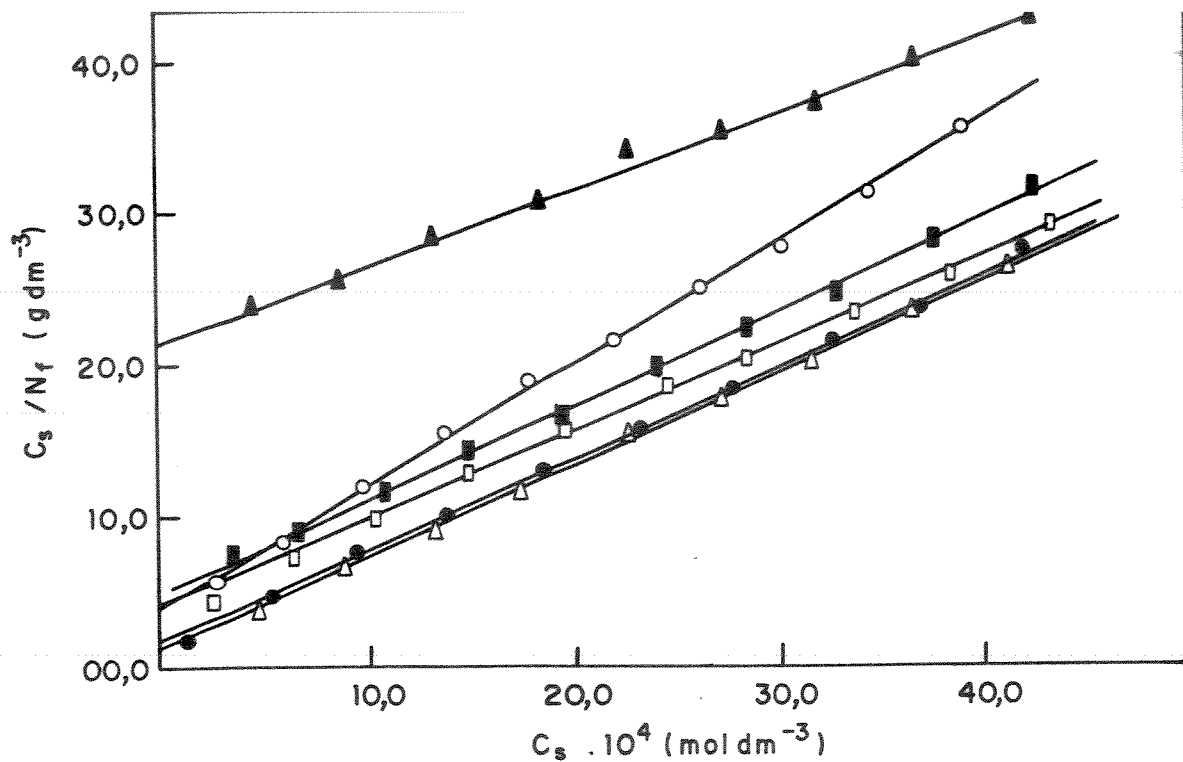


Figura 57. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(○); Co(■); Zn(□); Ni(▲); Cd(●) e Hg(Δ) sobre a superfície de ≡Si-pa em meio etanólico a 298K.

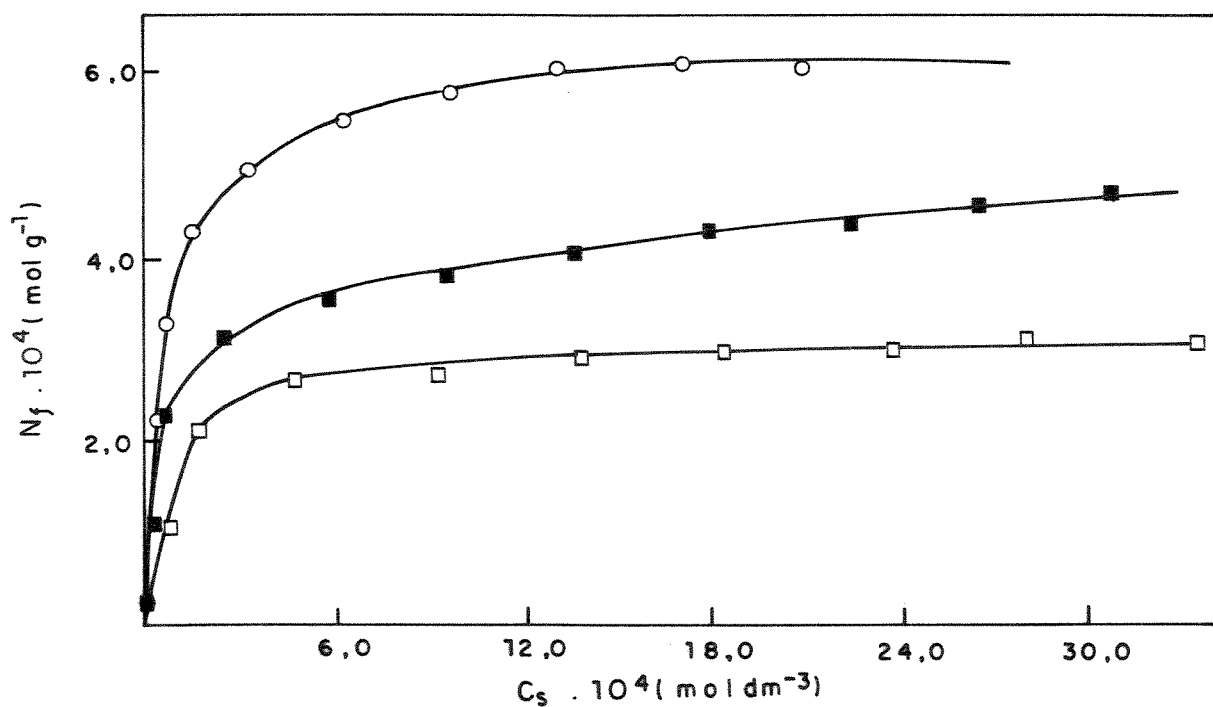


Figura 58. Isotermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(○); Co(■) e Zn(□) sobre a superfície de ≡Si-ac em meio acetônico a 298K.

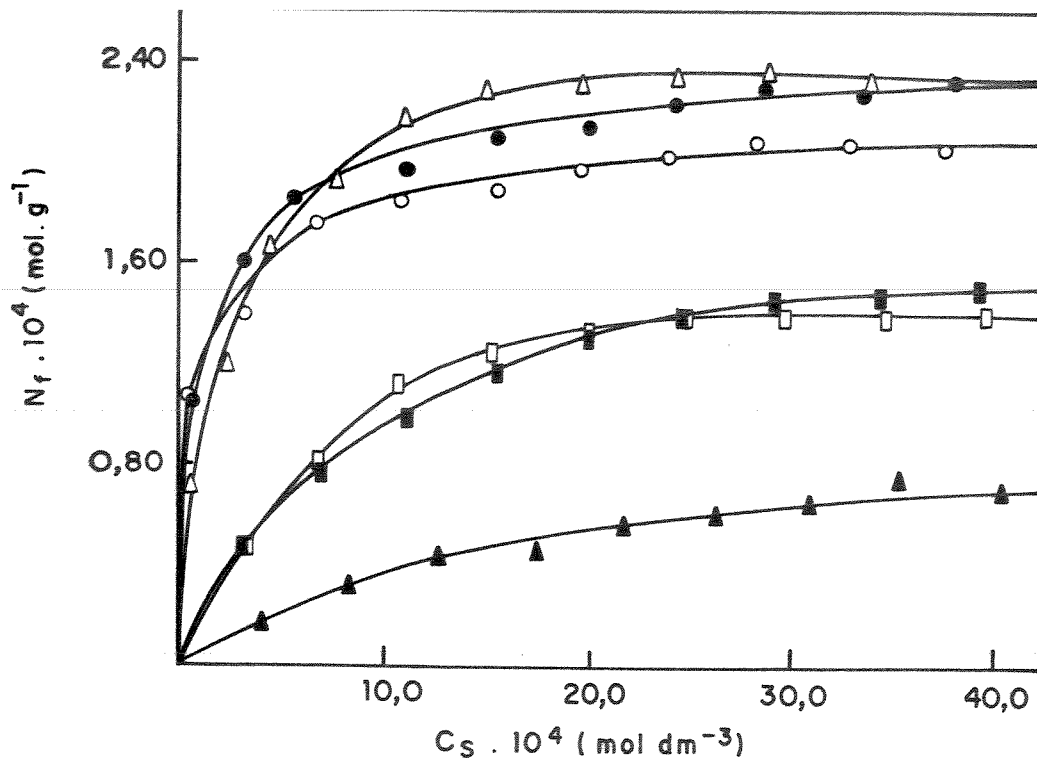


Figura 59. Isothermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(○); Co(■); Zn(□); Ni(▲); Cd(●) e Hg(Δ) sobre a superfície de ≡Si-ac em meio etanólico a 298K.

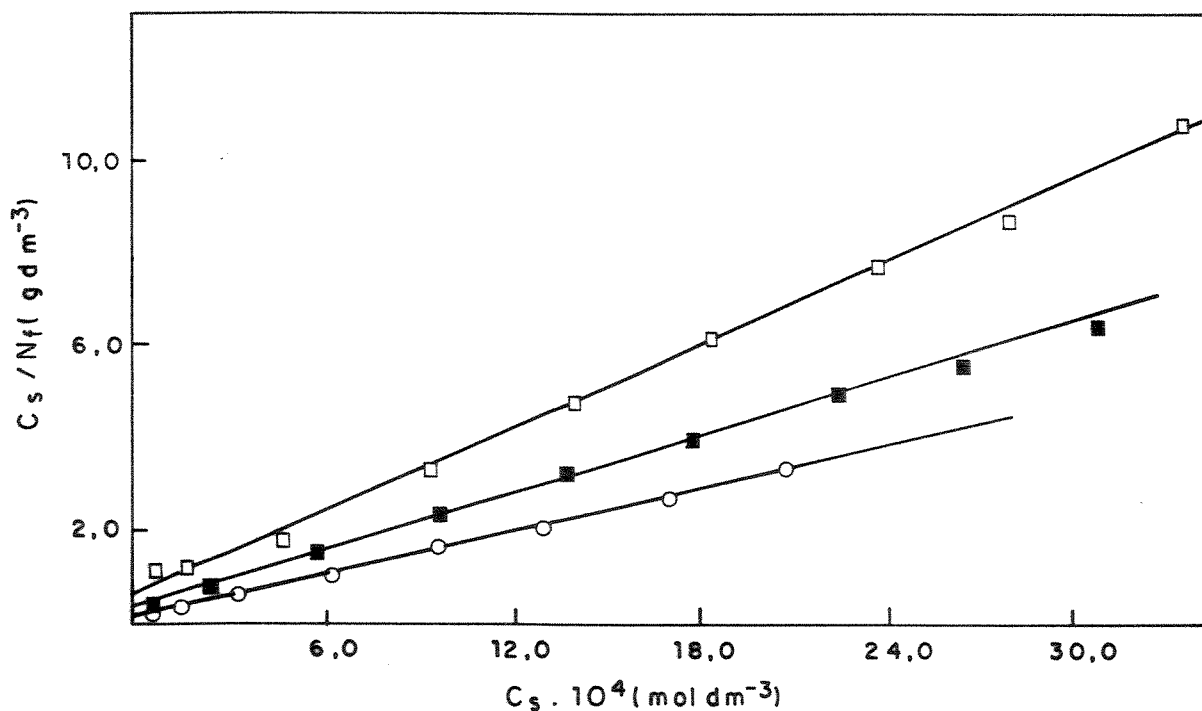


Figura 60. Forma linearizada das isothermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(○); Co(■) e Zn(□) sobre a superfície de ≡Si-ac em meio acetônico a 298K.

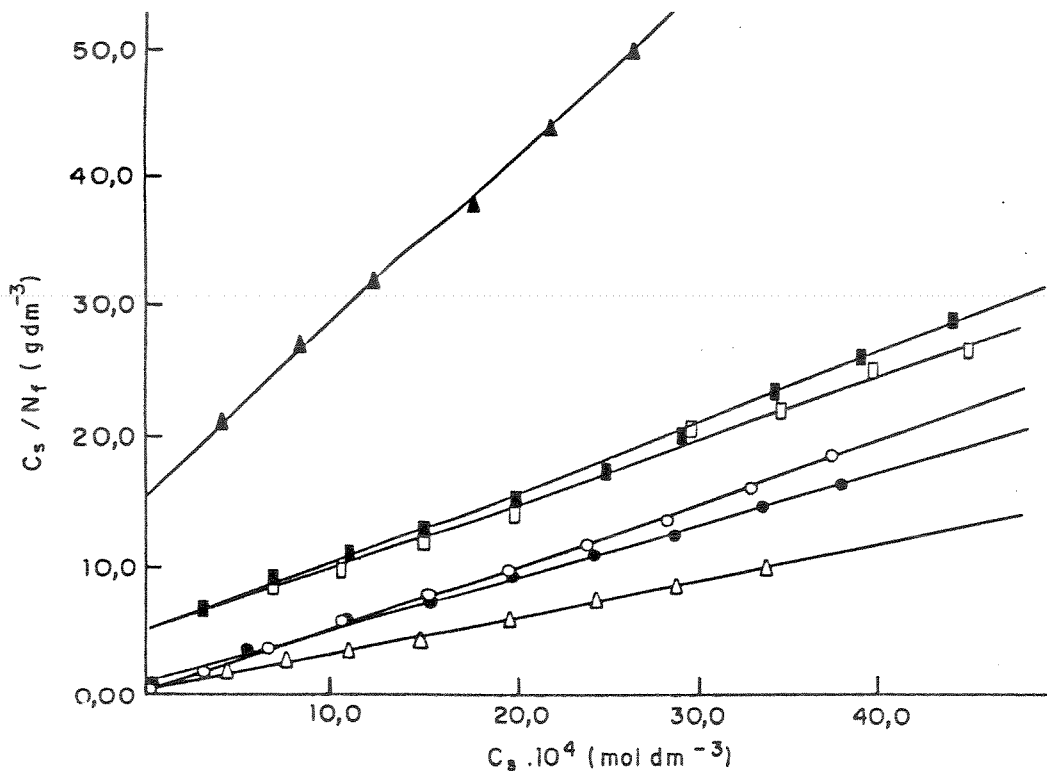


Figura 61. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons divalentes: Cu(o); Co(■); Zn(□); Ni(▲); Cd(●) e Hg(Δ) sobre a superfície de ≡Si-ac em meio etanólico a 298K.

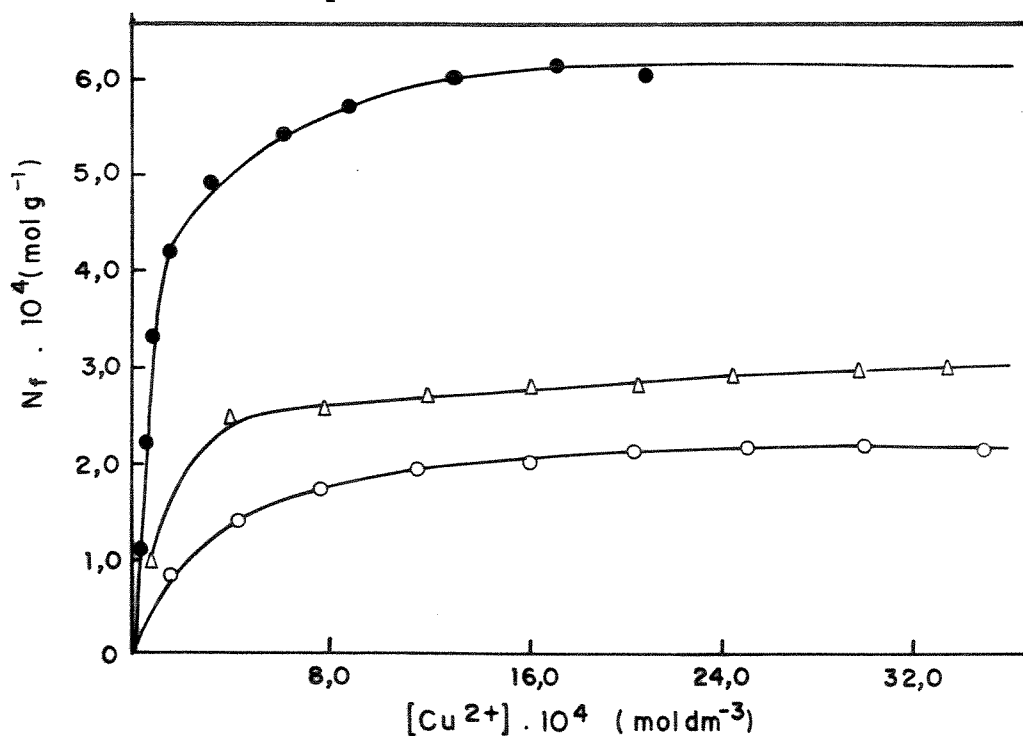


Figura 62. Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) sobre as superfícies de ≡Si-ac (●); ≡Si-pa (Δ) e ≡Si-da (o) em meio acetônico.

Analisando-se as isotermas obtidas dos estudos de adsorção dos íons divalentes Cu, Co, Ni, Zn, Cd e Hg em equilíbrio com as três superfícies funcionalizadas nos solventes etanol e acetona, verificou-se que a forma das mesmas estão em perfeita concordância com o previsto pela Equação 19. Isso demonstra que, estes sistemas seguem formalmente o modelo de adsorção simples em monocamada, proposto por Langmuir [24].

Pela aplicação da Equação 19, construiu-se gráficos de C_s/N_f versus C_s e obteve-se retas com coeficientes angulares $\alpha=1/N^s$ que permitiram determinar os valores de N^s , capacidade máxima de adsorção, por meio de um programa de regressão linear [235]. Por outro lado, usando-se os valores obtidos dos coeficientes lineares $\beta=1/K'N^s$ das retas, aliados aos valores de N^s , obtém-se os valores de K' que é a intensidade de adsorção ou constante interfacial.

Os valores de N^s calculados são praticamente os mesmos daqueles obtidos para N_f , quantidade de moles máximo do soluto adsorvido por grama da superfície.

Nas Tabelas de 29 a 31, encontram-se todos os valores calculados de N^s (mol g^{-1}); K' (l mol^{-1}), e os coeficientes de correlação (r) das retas, como também, os valores de N_f (mol g^{-1}) observados no patamar das isotermas de adsorção dos cloretos metálicos sobre as três superfícies funcionalizadas, nos solventes etanol e acetona.

Tabela 29. Valores de N^S (mol g⁻¹), K' (l mol⁻¹) e r calculados a partir da Equação de Langmuir e de N_f (mol g⁻¹) obtidos no patamar da isoterma de adsorção para ≡Si-da a 298K.

<i>M(II)</i>	<i>Solv.</i>	<i>Observado</i>		<i>Calculado</i>	
		$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{N^s \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{K' \cdot 10^{-3}}{\text{l mol}^{-1}}$	<i>r</i>
Co	etanol	0,85±0,01	1,02	1,22	0,997
	acetona	1,78±0,01	1,90	6,61	0,999
Cu	etanol	0,56±0,01	0,70	1,38	0,994
	acetona	2,16±0,01	2,32	4,16	0,999
Ni	etanol	0,89±0,01	1,21	76,05	0,992
Zn	etanol	1,04±0,01	1,13	2,77	0,999
	acetona	1,68±0,01	1,77	7,58	0,999
Cd	etanol	1,14±0,01	1,18	9,89	0,999
Hg	etanol	1,06±0,01	1,10	6,18	0,999

Os sais de NiCl₂; CdCl₂ e HgCl₂ são pouco solúveis em acetona.

Tabela 30. Valores de N^S (mol g⁻¹), K' (l mol⁻¹) e r calculadas a partir da Equação de Langmuir e de N_f (mol g⁻¹) obtidos no patamar da isoterma de adsorção para ≡Si-pa a 298K.

<i>M(II)</i>	<i>Solv.</i>	<i>Observado</i>		<i>Calculado</i>	
		$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{N^S \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{K' \cdot 10^{-3}}{\text{l mol}^{-1}}$	<i>r</i>
Co	etanol	1,35±0,01	1,62	12,51	0,998
	acetona	2,48±0,01	2,52	14,33	0,999
Cu	etanol	1,10±0,01	1,24	1,05	0,999
	acetona	2,90±0,01	3,06	7,04	0,999
Ni	etanol	0,85±0,01	1,54	33,47	0,984
Zn	etanol	1,50±0,01	1,71	1,36	0,984
	acetona	1,25±0,01	2,26	13,50	0,999
Cd	etanol	1,54±0,01	1,63	4,60	0,999
Hg	etanol	1,58±0,01	1,66	5,64	0,999

Tabela 31. Valores de N^S (mol g⁻¹), K' (l mol⁻¹) e r calculadas a partir da Equação de Langmuir e de N_f (mol g⁻¹) obtidos no patamar da isoterma de adsorção para ≡Si-ac a 298K.

<i>M(II)</i>	<i>Solv.</i>	<i>Observado</i>		<i>Calculado</i>	
		$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{N^S \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{K' \cdot 10^{-3}}{\text{l mol}^{-1}}$	<i>r</i>
Co	etanol	1,52±0,01	1,89	1,00	0,999
	acetona	4,64±0,01	4,89	5,51	0,998
Cu	etanol	2,06±0,01	2,12	8,34	0,999
	acetona	6,01±0,01	6,27	9,27	0,999
Ni	etanol	0,75±0,01	1,21	37,30	0,987
Zn	etanol	1,39±0,01	1,61	1,78	0,985
	acetona	3,00±0,01	3,15	9,27	0,999
Cd	acetona	2,30±0,01	2,39	5,55	0,999
Hg	acetona	3,50±0,01	3,72	5,79	0,998

A partir dos valores observados de N_f (mol g⁻¹) encontrado nas Tabelas de 29 a 31, pode-se mostrar na Tabela 32 a sequência de adsorção dos íons metálicos divalentes, causada pelo efeito do solvente sobre as superfícies funcionalizadas.

Tabela 32. Sequência de adsorção dos íons divalentes M(II) sobre as superfícies funcionalizadas.

Superfície	Solvente	M(II)
≡Si-da	acetona	Cu>Co>Zn
	etanol	Cd>Hg>Zn>Ni>Co>Cu
≡Si-pa	acetona	Cu>Co>Zn
	etanol	Hg~Cd~Zn>Co>Cu>Ni
≡Si-ac	acetona	Cu>Co>Zn
	etanol	Hg>Cd>Cu>Co>Zn>Ni

As isotermas de adsorção mostradas nas Figuras 50, 51; 54, 55 e 58, 59 ilustram uma equivalência perfeita do ajuste dos dados experimentais às isotermas propostas pela Equação 19 (Langmuir). Este fato reforça e justifica a aplicação deste modelo aos sistemas de adsorção em monocamadas, aqui estudados.

Analisando-se os valores contidos nas Tabelas de 29 a 31, pode-se fazer algumas considerações:

- Os bons valores obtidos dos coeficientes de correlação (r) das retas para cada sistema, vêm de certo modo confirmar o modelo de adsorção proposto.

- Em todos os sistemas, a constante K' apresentou valores altos, os quais encontram-se na ordem de 10^3 l mol^{-1} . Como este parâmetro é proporcional ao valor da constante de equilíbrio(K), então a grandeza dessas constantes K', sugere que os complexos suportados formados com as três superfícies funcionalizadas são termodinamicamente estáveis.

- Os valores observados de N_f , como também os calculados de N^S indicam a adsorção quantitativa dos íons metálicos pelas super-

fícies funcionalizadas. Nota-se a partir destes, que o solvente exerce uma influência considerável nestes processos. Devemos lembrar que nestes sistemas, em equilíbrio, somente a influência da interação soluto-solvente na solução, não contribui para o efeito total de adsorção.

- Comparando-se os processos de adsorção dos íons metálicos pelas superfícies de ≡Si-da, ≡Si-pa e ≡Si-ac em ambos os solventes, observa-se que para um determinado íon metálico, tanto os valores de N_f como os de N^S em acetona são sempre maiores que em etanol. Isto se deve aos efeitos de solubilidade e solvatação destes íons metálicos em etanol, como também a uma competição destes íons entre o solvente e os sítios ligantes das moléculas de diacetamida, N-(2-piridil)acetamida e acetilacetona funcionalizadas na superfícies da sílica. Sendo que nesse caso, o fator solvatação deve ser considerado preponderante. Este fato pode ser explicado pelo efeito polaridade do solvente. Como a acetona é um solvente menos polar, a mesma deve ser menos solvatante que o etanol, o que permite dessa maneira, uma interação em maior grau de íons metálicos divalentes com estas moléculas suportadas. Por outro lado, o solvente mais polar, solvatando melhor os íons em solução, decresce então, o grau de adsorção iônica e conseqüentemente, ocorre uma diminuição na razão metal-ligante na formação dos complexos suportados [356].

- Sabendo-se que as três superfícies funcionalizadas apresentam em comum, sítios ligantes bidentados ou seja dispõem de duplo centros básicos para coordenação metálica, observou-se a partir destas, que nos processos de adsorção em ambos os solventes, a ordem decrescente da quantidade máxima de adsorção tanto de N_f quanto de N^S para um dado íon metálico, foi sempre de ≡Si-ac > ≡Si-pa > ≡Si-da. Uma explicação para tal observação pode advir do fato de que a quantidade de grupos funcionais coordenantes ligados à superfície decresce na mesma ordem. Daí, a superfície com o maior grau de funcionalização, no caso ≡Si-ac, deve apresentar realmente maior poder de retenção iônica. Com exceção apenas dos íons Ni(II) adsorvidos em etanol, que apesar dele ser o menos interagente com

as superfícies de $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, apresentou valores de N_f bem próximos para as três superfícies funcionalizadas. Essa característica distinta dos íons Ni(II) nas séries dos íons metálicos aqui estudados, nos parece estranho por não ter tido comportamento de adsorção análogo aos demais, uma vez que as superfícies funcionalizadas apresentam graus de funcionalização bem diferentes uma das outras.

- Considerando-se ainda os valores de N_f e de N^S , nota-se que em acetona a ordem decrescente na capacidade máxima de adsorção dos íons divalentes de Cu , Co e Zn pelas três superfícies funcionalizadas é a mesma: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn}$ (Tabela 32). Portanto, ocorre também uma regularidade no comportamento desses íons em relação à quantidade de grupos funcionalizados na superfície da sílica. Esta ordem coincide com a sequência de afinidades de íons M(II) da primeira série de transição em relação à complexação em meio homogêneo, como proposto por Irving e Williams [357]. Por outro lado, em etanol, não houve uma regularidade no comportamento dos íons em relação a essa capacidade de adsorção; pode-se apenas destacar que neste solvente o Hg(II) e o Cd(II) foram os íons que adsorveram em maior quantidades pelas superfícies.

Como se sabe, a adsorção em solução é um fenômeno complexo, que depende, entre outros fatores, além da natureza das interações soluto-solvente na solução e na região interfacial, também, das interações soluto-superfície e solvente-superfície. Estes efeitos foram comprovados nos sistemas de adsorção aqui estudados, donde observa-se que a adsorção em acetona foi sempre maior que em etanol. O etanol é mais interagente com a superfície funcionalizada e com o soluto do que a acetona, como podemos comprovar pelos dados de N_f mostrados nas Tabelas 29 a 31.

4.5.3. Isotermas de Adsorção dos Cátions Cr(VI) sobre as Superfícies Funcionalizadas em Soluções Aquosas na Presença de HNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

Os dados obtidos dos estudos de adsorção dos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre as superfícies de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ em soluções aquosas na presença de HNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ a 298K, são mostrados nas Tabelas de 33 a 35.

Na Figura 63, estão representados as isotermas de adsorção dos íons Cr(VI) adsorvidos por grama da superfície N_f versus concentração do sobrenadante C_s e as respectivas linearizações dessas isotermas representadas C_s/N_f versus C_s .

Nota-se que a forma destas isotermas de adsorção também estão em perfeita concordância com o modelo proposto por Langmuir.

Na Tabela 36 encontram-se os valores de N^S , K e r calculados pela Equação de Langmuir e N_f observado no patamar das curvas de adsorção dos íons Cr(VI) pelas três superfícies funcionalizadas.

Tabela 33. Adsorção de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-da}$ em soluções aquosas, na presença de HNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
201,08	0,25	0,15	0,52	2,90	5,58
203,86	0,50	0,34	0,78	6,82	8,74
197,85	0,75	0,58	0,88	11,50	13,07
201,18	1,00	0,81	0,94	16,20	17,23
200,28	1,25	1,04	0,90	21,40	23,77
198,78	1,50	1,32	0,93	26,30	28,28
201,19	1,75	1,56	0,97	31,10	32,06
200,75	2,00	1,80	1,00	36,00	36,00

Tabela 34. Adsorção de $K_2Cr_2O_7$ ($5,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície de $\equiv Si-pa$ em soluções aquosas, na presença de HNO_3 $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g dm^{-3}}$
201,46	0,25	0,12	0,64	2,45	3,83
201,53	0,50	0,29	1,01	5,92	5,86
201,18	0,75	0,54	1,07	10,70	10,00
205,55	1,00	0,77	1,12	15,40	13,75
202,78	1,25	1,02	1,13	20,40	18,05
198,86	1,50	1,27	1,18	25,30	21,44
202,59	1,75	1,52	1,14	30,40	26,67
201,95	2,00	1,77	1,13	35,40	31,33
204,90	2,25	2,01	1,17	40,20	34,36
199,74	2,50	2,27	1,15	45,40	39,48

Tabela 35. Adsorção de $K_2Cr_2O_7$ ($5,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície de $\equiv Si-ac$ em soluções aquosas na presença de HNO_3 $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g dm^{-3}}$
199,66	0,25	0,11	1,00	2,14	2,14
201,08	0,50	0,25	1,22	5,10	4,18
200,63	0,75	0,50	1,27	9,90	7,80
202,85	1,00	0,73	1,38	14,50	10,51
200,28	1,25	0,99	1,30	19,70	15,15
202,12	1,50	1,23	1,36	24,50	28,01
199,70	1,75	1,48	1,35	29,60	21,93
204,37	2,00	1,72	1,37	34,40	25,10

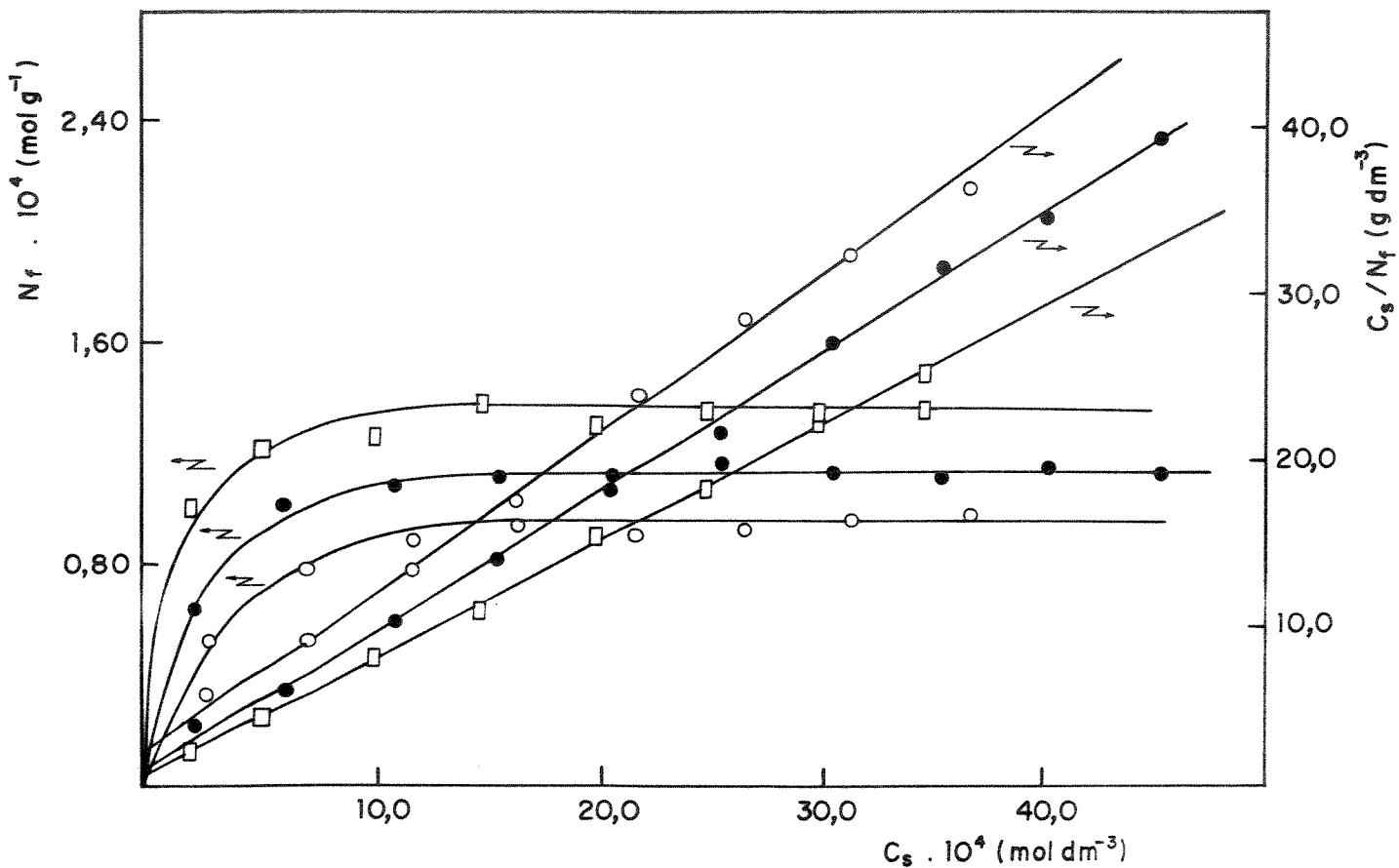


Figura 63. Adsorção de $K_2Cr_2O_7$ ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre as superfícies: $\equiv\text{Si-da}$ (○); $\equiv\text{Si-pa}$ (●) e $\equiv\text{Si-ac}$ (□), em meio aquoso, na presença de HNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ a 298K. As retas são as linearizações das isotermas.

Tabela 36. Valores de N^S (mol g^{-1}); K' (l mol^{-1}) e r calculados a partir da Equação de Langmuir e de N_f (mol g^{-1}) observados no patamar da isoterma de adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre as superfícies de $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ em soluções aquosas, na presença de HNO_3 $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} a 298K.

		<i>Observado</i>		<i>Calculado</i>	
M(VI)		$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{N^s \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{K' \cdot 10^{-3}}{\text{l mol}^{-1}}$	r
		$\equiv\text{Si-da}$	Cr(VI)	1,00±0,01	1,06
$\equiv\text{Si-pa}$	Cr(VI)	1,15±0,01	1,19	7,70	0,9993
$\equiv\text{Si-ac}$	Cr(VI)	1,36±0,01	1,40	12,50	0,9995

Analisando-se os dados da Tabela 36, verifica-se que os valores de N_f estão bem próximos dos valores de N^S e atestam que mesmo em soluções aquosas, ligeiramente ácidas, estas superfícies de $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ apresentaram uma boa eficiência na retenção dos íons Cr(VI).

- Comparando-se os processos de adsorção dos íons Cr(VI), verifica-se também, que tanto os valores de N_f como os de N^S demonstraram que: $\equiv\text{Si-ac-Cr(VI)} > \equiv\text{Si-pa-Cr(VI)} > \equiv\text{Si-da-Cr(VI)}$. Esta sequência de adsorção estabelecida pelos íons Cr(VI) seguem a mesma ordem do grau de funcionalização destas superfícies.

4.5.4. Influência do pH na Adsorção dos Cátions Divalentes sobre a Superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ em soluções aquosas

A adsorção dos íons metálicos divalentes Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg em soluções aquosas tamponadas sobre a superfície de $\equiv\text{Si-ac}$, foi feita, variando-se o pH de 1,0 a 9,0. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas de 37 a 42.

Na Figura 64, são mostrados os perfis das curvas de adsorção para todos os íons, obtidos quando graficamos a quantidade de moles de íons metálicos adsorvido por grama da superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ (N_f) em função do pH da solução.

Tabela 37. Adsorção de HgCl_2 ($4,96 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ em função do pH.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	pH	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol\ g^{-1}}$
202,47	1,0	1,24	1,24	0,00
201,97	2,0	1,24	1,20	0,20
205,31	3,0	1,24	1,17	0,35
202,06	4,0	1,24	1,14	0,50
204,92	5,0	1,24	0,94	1,47
205,62	6,0	1,24	0,32	4,48
204,49	7,0	1,24	0,24	4,90
204,75	8,0	1,24	0,19	5,13
204,42	9,0	1,24	0,20	5,09

Tabela 38. Adsorção de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($5,60 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ em função do pH.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	pH	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$
204,73	1,0	1,40	1,40	0,00
203,84	2,0	1,40	1,37	0,15
205,01	3,0	1,40	1,35	0,24
204,22	4,0	1,40	1,32	0,39
204,76	5,0	1,40	1,17	1,12
202,89	6,0	1,40	0,68	3,55
205,47	7,0	1,40	0,52	4,28
204,84	8,0	1,40	0,48	4,49
203,87	9,0	1,40	0,54	4,23

Tabela 39. Adsorção de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($4,98 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ em função do pH.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	pH	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$
204,20	1,0	1,25	1,25	0,00
202,11	2,0	1,25	1,25	0,00
200,10	3,0	1,25	1,22	0,13
207,97	4,0	1,25	1,20	0,22
201,32	5,0	1,25	1,15	0,48
203,41	6,0	1,25	0,62	3,08
202,46	7,0	1,25	0,56	3,34
202,29	8,0	1,25	0,58	3,29
206,08	9,0	1,25	0,69	2,70

Tabela 40. Adsorção de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($4,79 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ em função do pH.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	pH	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_b \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$
204,77	1,0	1,20	1,20	0,00
204,21	2,0	1,20	1,20	0,00
200,58	3,0	1,20	1,16	0,20
201,68	4,0	1,20	1,09	0,50
206,62	5,0	1,20	0,92	1,36
206,60	6,0	1,20	0,89	1,50
201,63	7,0	1,20	0,96	1,19
204,35	8,0	1,20	1,08	0,59
202,25	9,0	1,20	1,15	0,25

Tabela 41. Adsorção de ZnCl_2 ($4,97 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ em função do pH.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	pH	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_b \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$
200,04	1,0	1,24	1,24	0,00
201,11	2,0	1,24	1,20	0,21
201,42	3,0	1,24	1,14	0,49
199,22	4,0	1,24	1,05	0,95
203,19	5,0	1,24	0,80	2,17
201,08	6,0	1,24	0,76	2,30
202,11	7,0	1,24	0,72	2,57
201,21	8,0	1,24	0,69	2,73
202,14	9,0	1,24	0,74	2,47

Tabela 42. Adsorção de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($4,86 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ em função do pH.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	pH	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_e \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$
200,18	1,0	1,22	1,22	0,00
201,04	2,0	1,22	1,22	0,00
202,61	3,0	1,22	1,22	0,00
201,10	4,0	1,22	1,20	0,10
211,01	5,0	1,22	0,86	1,71
203,00	6,0	1,22	0,76	2,27
202,06	7,0	1,22	0,74	2,38
201,20	8,0	1,22	0,77	2,22
203,40	9,0	1,22	0,89	1,62

Analisando-se os resultados obtidos (Tabelas de 37 a 42 e Figura 64), observamos um comportamento semelhante para todos os íons adsorvidos sobre a superfície de $\equiv\text{Si-ac}$, na qual mostrou uma baixa ou quase nenhuma adsorção em pH abaixo de 3,0, mas um progressivo aumento na capacidade de adsorção ocorre à medida que se aumenta o pH do meio, principalmente a partir de pH 4,0 até aproximadamente 8,0. Esta dependência é influenciada pela mudança na estabilidade do complexo metálico formado com o grupo acetilacetona imobilizado em função dos valores de pH. Para soluções contendo pH mais básico, pode haver adsorção dos íons metálicos pelos átomos de oxigênio das carbonilas do grupo acetilacetona, como também na superfície da sílica ($\equiv\text{Si-OH}$) causada então, pelo deslocamento do hidrogênio do grupo silanol, formando dessa maneira, cargas negativas na superfície $\equiv\text{Si-O}^-$, o que favorece também a adsorção de íons metálicos. No nosso caso, a segunda hipótese pode ser descartada, pois não houve adsorção de íons por

esta superfície ($\equiv\text{Si-ac}$) acima de sua capacidade máxima de adsorção, o que nos leva a afirmar que todos os íons metálicos adsorvidos formaram realmente complexos com o grupo acetilacetona suportado na sílica.

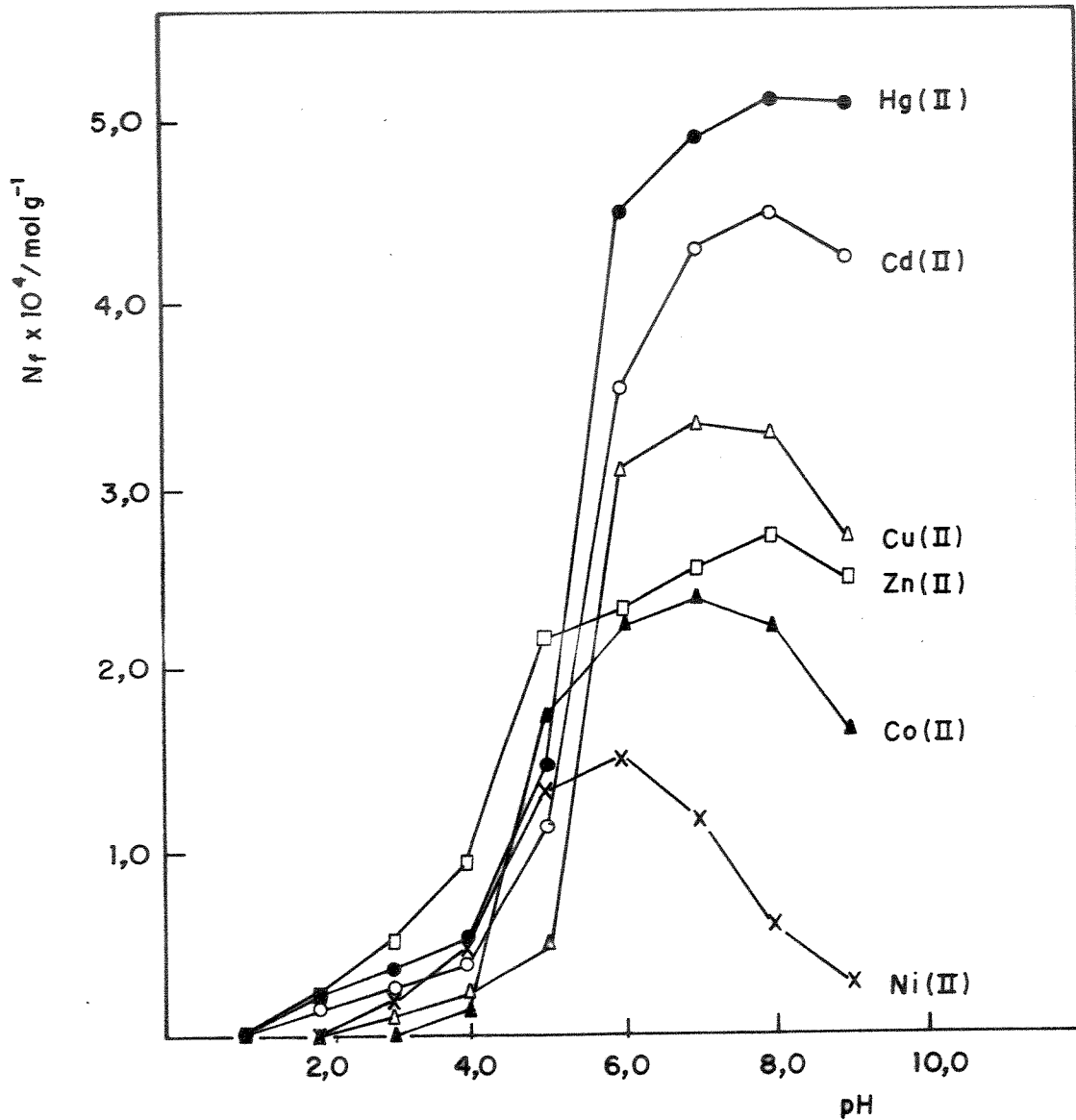


Figura 64. Curvas de adsorção de N_f (mol g^{-1}) em função do pH sobre a superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ a 298 K, dos cátions divalentes: Co(\blacktriangle); Cu(\triangle); Ni(x); Zn(\square); Cd(o) e Hg(\bullet).

Foi observado também que a partir de pH 8,0, houve uma diminuição da capacidade de retenção para todos os íons metálicos. Atribui-se a este comportamento ao fato desses íons sofrerem hidrólises em pH mais básicos. Por outro lado, a baixa adsorção em meio fortemente ácido é consequência da alta protonação dos sítios de coordenação da molécula imobilizada na superfície, que impede dessa forma, a adsorção dos íons neste meio.

Notamos através das curvas (Figura 64) que o Hg(II) foi o íon mais adsorvido tanto em solução aquosa, como em solução etanólica por esta superfície.

Se formos estabelecer uma ordem de afinidade da superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ pelos íons metálicos em função do pH, de acordo com os valores de N_f encontrados na faixa de pH de 5,0 a 8,0 teremos:



Esta sequência de adsorção obtida em solução aquosa é a mesma encontrada na adsorção em solução etanólica, com exceção apenas do íon Co(II) que inverteu sua posição com o Zn(II).

Observa-se assim, uma grande similaridade entre a adsorção em solução aquosa tamponada e em solução etanólica.

4.6. Determinação dos dados termoquímicos K_e , ΔH , ΔG e ΔS da interação cátion metálico-ligante suportado em $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ em soluções etanólicas e acetônicas

Através da técnica de titulação calorimétrica, é possível determinar simultaneamente K e ΔH [358] para sistemas altamente ácidos, básicos e não aquosas [359]. A partir dos dados obtidos de uma titulação, pode-se ter informações a respeito do(s) equilíbrio(s) envolvido(s) numa reação. Por exemplo, pode-se calcular ao mesmo tempo a constante de equilíbrio (K), de ionização de prótons

[360-362] e de formação de complexos [363, 364].

No nosso trabalho, os dados termoquímicos das interações dos cloretos metálicos divalentes Cu, Co, Zn, Ni, Cd e Hg com as três superfícies funcionalizadas ($\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$) foram obtidos pelo processo de titulação calorimétrica, através da medida do efeito térmico (ou efeito de calor) resultante da adição de alíquotas do titulante (íons metálicos) em solução etanólica ou acetônica ao vaso da reação contendo ($\sim 0,20\text{g}$) de cada superfície funcionalizada, suspensa em $90,0\text{ cm}^3$ do mesmo solvente a 298K .

Os dados obtidos permitiram construir gráficos que relacionam o somatório do efeito térmico (ΣQ_{obs})(J) em função do volume total da solução (V_{T})(cm^3) contido no vaso da reação, a cada ponto, correspondente à adição de uma alíquota do titulante (ΣQ_{obs} versus $V_{\text{T}}(\text{MCl}_2)$)[8,47,49], como é mostrada na Figura 65.

Em cada sistema em equilíbrio são envolvidas as seguintes reações e os respectivos efeitos térmicos:

- 1) Superfície (solvente) + $\text{MCl}_2(\text{solvente}) =$
Superfície . $\text{MCl}_2(\text{solvente}) + \text{solvente}$; Q_{obs}
- 2) Solvente + $\text{MCl}_2(\text{solvente}) = \text{MCl}_2(\text{solvente})$; Q_{D}

As Tabelas 43 e 44 e a Figura 65 mostram os resultados e as curvas de ΣQ_{obs} (A), ΣQ_{D} (B) e ΣQ_{R} (C) para um dos sistemas estudados, no caso da titulação calorimétrica da solução de ZnCl_2 $4,90 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ em etanol com $0,202650\text{g}$ da superfície $\equiv\text{Si-ac}$ suspensa em $90,0\text{ cm}^3$ no mesmo solvente a 298K .

Tabela 43. Titulação calorimétrica da interação de $\equiv\text{Si-ac}$ (0,202650g) suspensa em 90,0cm³ de etanol com solução de ZnCl_2 ($4,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{+Q_{obs}}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_{obs}}{J}$
91,00	0,484	0,484
92,04	0,453	0,937
93,05	0,465	1,403
94,07	0,400	1,802
95,09	0,400	2,202
96,11	0,375	2,577
97,14	0,352	2,929
98,14	0,358	3,287
99,16	0,378	3,670
100,17	0,357	4,022
101,17	0,349	4,371
102,17	0,328	4,700

Tabela 44. Diluição da solução de ZnCl_2 ($4,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em 90 cm³ de etanol a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{+Q_D}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_D}{J}$
91,00	0,28	0,28
92,02	0,31	0,59
93,02	0,30	0,89
94,02	0,30	1,19
95,04	0,29	1,48
96,05	0,30	1,78
97,05	0,30	2,08
98,06	0,30	2,38
99,06	0,29	2,67
110,06	0,30	2,97
111,07	0,28	3,25
112,08	0,29	3,54

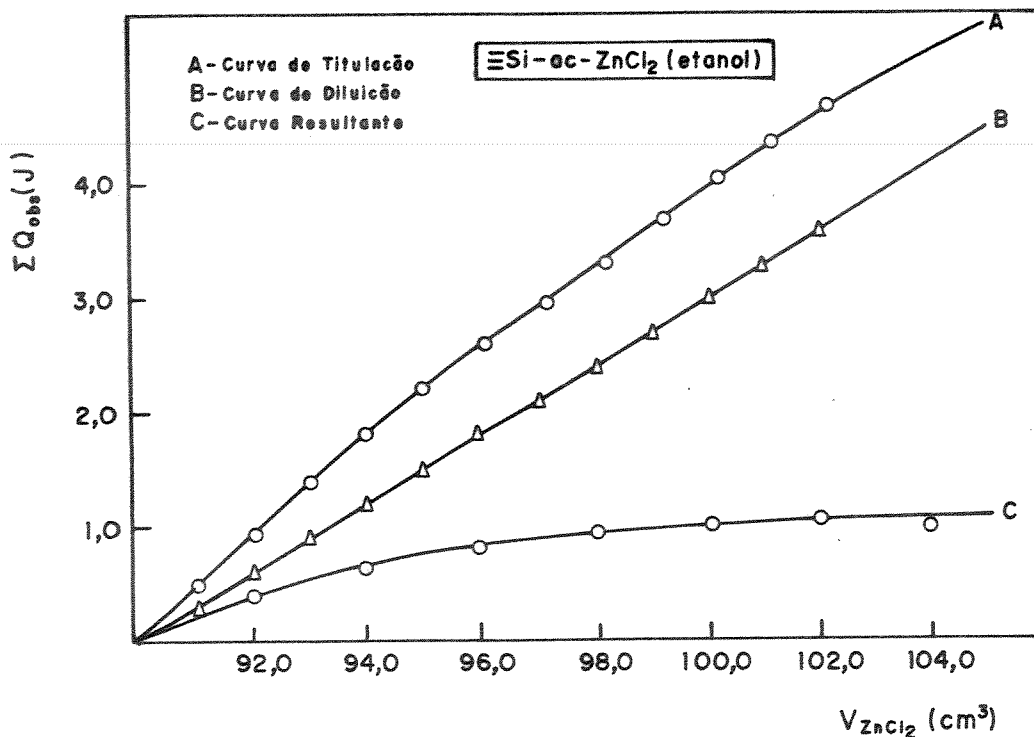


Figura 65. Curvas de titulação calorimétrica de ZnCl_2 ($4,90 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) em etanol com 0,202650g da superfície $\equiv\text{Si-ac}$ no mesmo solvente a 298K.

A curva A representa a reação (ΣQ_{obs}) (Reação 1), a curva B representa a diluição (ΣQ_{D}) (Reação 2) e a curva C representa a resultante (ΣQ_{R}) ou seja, a subtração ponto a ponto das curvas A e B. Assim, a entalpia resultante num ponto qualquer da curva (ΣQ_{R}) é dada por: $\Sigma Q_{\text{R}} = \Sigma Q_{\text{obs}} - \Sigma Q_{\text{D}}$, onde ΣQ_{obs} é a entalpia da reação e ΣQ_{D} é a entalpia da diluição.

Em sistemas heterogêneos como o do presente trabalho, onde a superfície funcionalizada em suspensão está envolvida no equilíbrio com a solução, é necessário conhecer as concentrações do soluto, no caso os íons metálicos, na fase sólida e líquida durante a titulação, ou seja, após cada alíquota adicionada do titulante. Como já discutido anteriormente, os sistemas em estudo seguem

formalmente o modelo de adsorção de Langmuir. Partindo do fato de que o processo de adsorção é acompanhado por um efeito térmico correspondente a cada adição do titulante, uma Equação similar (22) tendo a forma modificada da Equação de Langmuir (19), pode ser usada para interpretar tais resultados. Assim as entalpias de adsorção (Q) são funções da fração molar (N) de um reagente na solução após o processo de adsorção [365-367].

$$\frac{N}{Q} = \frac{1}{[(K_e - 1)Q_R]} + \frac{N}{Q_R} \quad (\text{Equação 22})$$

Nesta equação, Q é a entalpia integral de adsorção por unidade de massa do adsorvente (Jg^{-1}), N é a fração molar do adsorvato (ou soluto na solução) em equilíbrio com a fase sólida; Q_R é a entalpia integral necessária a formação de uma monocamada de adsorvato sobre um grama de adsorvente, e K_e é a constante de proporcionalidade. Esta, está relacionada com a constante de equilíbrio de um processo, cujo valor não é necessariamente igual ao K' da Equação 19.

Quando se faz o gráfico de N/Q versus N, obtém-se uma reta cujos coeficientes angular (A) = $1/Q_R$ e coeficiente linear (B) = $1/[(K_e - 1)Q_R]$ (Equação 22) permitem obter os valores de Q_R e K_e , respectivamente. Com estes resultados podemos calcular todos os parâmetros termoquímicos da interação de cada íon metálico em solução com as superfícies funcionalizadas nos solventes etanol e acetona.

O valor da variação de entalpia ΔH (Equação 23) dos processos é obtida através do quociente entre Q_R e N^s (capacidade máxima de cada íon metálico adsorvido por grama da superfície adsorvente), cujo valor foi calculado anteriormente no estudo de adsorção. Sendo que o valor de Q_R é o indicativo do comportamento exotérmico e/ou endotérmico dessas interações.

$$\Delta H = \frac{Q_R}{N^S} \quad (\text{Equação 23})$$

Usando-se os valores de K_e , podemos calcular a variação de energia livre ΔG , das interações químicas pela Equação 24.

$$\Delta G = RT \ln K_e \quad (\text{Equação 24})$$

onde R é a constante dos gases, igual a $8,314 \text{ JK}^{-1}$ e T é a temperatura absoluta, $298,75 \text{ K}$.

De posse dos valores de ΔH e ΔG , podemos então, calcular a variação de entropia, ΔS , pela relação encontrada na Equação 25.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 25})$$

$$-RT \ln K_e = \frac{Q_R}{N^S} - T\Delta S$$

Por outro lado, para se construir o gráfico de N/Q versus N , é necessário conhecer a concentração do adsorvato em solução, ou seja, a quantidade do íon metálico que reage com a superfície, após cada adição de alíquota do titulante. Como é bastante difícil durante a titulação retirar alíquotas do vaso da reação, após cada adição, torna-se impossível calcular N_s , que é a quantidade de moles do soluto no sobrenadante. Para resolver este problema, consideramos os dados obtidos dos estudos de adsorção em solução sobre as três superfícies funcionalizadas, os quais foram interpretados pela Equação 19, cujos resultados foram anteriormente coletados.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^S} + \frac{1}{N^S K'} \quad (\text{Equação 19})$$

Esta Equação pode então ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{C_s}{N_f} = \alpha C_s + \beta \quad (\text{Equação 26})$$

$$\text{onde } \alpha = \frac{1}{N^s} \text{ e } \beta = \frac{1}{N^s K'}$$

Como C_s é igual a N_s/V , onde N_s é o número de moles do adsorvato no sobrenadante após o processo de adsorção e V é o volume total da solução (em dm^3), substituindo-se C_s na Equação 26, teremos:

$$\left(\frac{N_s}{V}\right) / N_f = \alpha \left(\frac{N_s}{V}\right) + \beta \quad (\text{Equação 27})$$

A quantidade de moles do adsorvato fixos por unidade de massa do adsorvente (N_f) é igual a quantidade de moles do adsorvato adicionado ao meio (N_a), subtraída da quantidade de moles do mesmo presente no sobrenadante em equilíbrio com a solução (N_s). Estas duas grandezas são normalizadas por unidade de massa do adsorvente (m), como já foi visto anteriormente na Equação 21.

$$N_f = \frac{(N_a - N_s)}{m} \quad (\text{Equação 21})$$

Substituindo-se esse valor de N_f na Equação 27, teremos:

$$\left(\frac{N_s}{V}\right) \left(\frac{N_a - N_s}{m}\right) = \alpha \left(\frac{N_s}{V}\right) + \beta \quad (\text{Equação 28})$$

Desenvolvendo-se algebricamente esta Equação, chega-se a uma expressão de segundo grau (Equação 29).

$$\alpha(N_s)^2 + (m - N_a\alpha + \beta)N_s - \beta VN_a = 0 \quad (\text{Equação 29})$$

Esta Equação pode ser resolvida para N_s , já que os coeficientes angular (α), e linear (β) são conhecidos das experiências anteriores de adsorção, para cada sistema estudado: Nesta Equação, V será o volume total de solução contido no vaso de reação a cada adição do titulante (em dm^3), N_a é o número de moles que pode ser obtido do volume de titulante adicionado e da concentração da solução titulante.

Como podemos perceber, a Equação 29, deverá apresentar duas raízes para N_s . No entanto, no desenvolvimento dos cálculos para os diversos sistemas em estudo, observou-se que uma dessas raízes pode ser desprezada por inconsistência com os dados químicos analisados.

Conhecendo-se então o valor de N_s , pode-se determinar a fração molar (N) do adsorvato em equilíbrio com a superfície adsorvente na solução fazendo-se uso dos volumes e das densidades dos solventes utilizados, que em ambos os casos tem o mesmo valor que é de $0,79 \text{ g/cm}^3$. Assim, a fração molar (N) pode ser obtida por:

$$N = \frac{N_s}{(N_s + N_{\text{solvente}})} \quad (\text{Equação 30})$$

onde a quantidade de moles do solvente (N_{solvente}) é dada por:

$$N_{\text{solvente}} = \frac{Vd}{M} \quad (\text{Equação 31})$$

onde, V é o volume do solvente (cm³) contido no meio após cada adição do titulante (considerado como o próprio volume da solução, em face da baixa concentração do soluto); d e M são a densidade e a massa molecular do solvente respectivamente.

O valor de N_s pode também ser obtido através de um programa "Basic", o qual foi montado e estendido para dar também o valor da fração molar (N) e a relação entre a fração molar e o somatório de calor por massa do adsorvente N/ΣQ_p/m. Uma listagem deste programa é mostrada no Apêndice-IV.

Com os valores da fração molar (N) calculados em cada ponto de adição do titulante, construiu-se gráficos de ΣQ_p/m versus N e ΣN/(ΣQ_p/m) versus N, obtendo-se as isotermas e as linearizações das mesmas, da interação calorimétrica da superfície de ≡Si-ac com os cloretos metálicos em etanol e acetona, como são mostrados nas Figuras 66 a 74, cujos dados de efeitos térmicos correspondente a estes gráficos, são mostrados nas Tabelas 45 a 53.

Os demais dados referentes aos efeitos térmicos das interações calorimétricas das superfícies ≡Si-da e ≡Si-pa com os cloretos metálicos de Co, Cu, Zn, Cd e Hg em etanol e acetona, são mostrados nas Tabelas 1 a 18 contidas no Apêndice-II. As Tabelas de 1 a 8 do Apêndice-III, referem-se aos dados obtidos dos efeitos térmicos de diluição das soluções dos cátions metálicos nos respectivos solventes.

Nas Tabelas de 1 a 8 e de 1 a 18, a terceira coluna de dados, ΣQ_p(J), refere-se ao somatório do efeito térmico de reação já subtraído do efeito térmico da diluição do cátion metálico no solvente. A coluna seguinte ΣQ_p/m(J g⁻¹), do Apêndice-II, refere-se ao efeito térmico normalizado pela quantidade de massa da superfície funcionalizada contida no vaso calorimétrico. A quinta coluna

trata da fração molar(N) do soluto; e na última coluna estão as relações entre o somatório das frações molares e o efeito térmico normalizado por massa ($\Sigma N/(\Sigma Q_R/m)$)(g J⁻¹) da interação cátion metálico-ligante suportado nas superfícies, em cada ponto de adição da solução titulante.

Os dados encontrados nas determinações de N^S; Q_R, Ke, ΔH, ΔG, ΔS referentes aos estudos de adsorção e das interações calorimétricas dos cátions divalentes Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg com as três superfícies ≡Si-da, ≡Si-pa e ≡Si-ac nos solventes estudados, estão nas Tabelas 54 a 56. A partir deles serão feitos alguns comentários em conjunto com as curvas mostradas nas Figuras de 66 a 74.

Tabela 45. Titulação calorimétrica da superfície de ≡Si-ac (0,20290g) suspensa em acetona(90,0cm³) com a solução de CuCl₂(4,26x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{cm^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J g^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N/(\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{g J^{-1}}$
0,20	0,40	0,40	1,97	0,052	0,026
0,41	0,30	0,70	3,45	0,107	0,031
0,61	0,30	1,00	4,93	0,160	0,038
1,01	0,40	1,40	6,90	0,268	0,038
1,61	0,80	1,20	10,84	0,427	0,039
2,61	0,80	3,00	14,79	0,696	0,047
4,02	0,60	3,60	17,74	1,083	0,061
6,02	0,80	4,40	21,69	1,643	0,076
8,52	1,00	5,40	26,61	2,360	0,089
11,53	1,40	6,80	33,51	3,217	0,096
15,05	1,60	8,40	41,40	4,318	0,104
18,99	1,00	9,40	46,33	5,513	0,119

Tabela 46. Titulação calorimétrica da superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ (0,20062g) suspensa em acetona(90,0cm³) com a solução de CoCl_2 (5,05x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{+Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{+\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
0,50	0,03	0,03	0,149	0,003	0,020
1,52	0,03	0,06	0,299	0,953	3,186
3,02	0,05	0,11	0,523	2,951	5,640
5,02	0,06	0,16	0,798	6,530	8,180
7,52	0,05	0,21	1,047	12,407	11,350
10,53	0,07	0,28	1,396	21,753	15,580
13,53	0,04	0,32	1,600	35,254	22,103
16,54	0,04	0,36	1,800	55,030	30,660

Tabela 47. Titulação calorimétrica da superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ (0,20384g) suspensa em acetona(90,0cm³) com a solução de ZnCl_2 (5,50x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{+Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{+\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,50	0,03	0,03	0,147	0,980	6,660
3,53	0,02	0,05	0,245	3,632	14,806
5,53	0,02	0,07	0,343	8,462	24,642
7,53	0,02	0,09	0,442	15,942	36,068
9,54	0,02	0,11	0,520	26,902	51,740
11,53	0,02	0,13	0,589	42,009	71,323
13,54	0,01	0,14	0,638	61,213	95,950
15,55	0,01	0,15	0,702	86,333	123,000

Tabela 48. Titulação calorimétrica da superfície de ≡Si-ac (0,20773g) suspensa em etanol(90,0cm³) com a solução de CuCl₂ (4,25x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{cm^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J g^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{g J^{-1}}$
1,00	0,100	0,10	0,482	0,576	1,200
2,01	0,017	0,18	0,563	1,156	2,053
3,02	0,064	0,13	0,642	1,740	2,709
4,04	0,000	0,13	0,642	2,322	3,616
5,06	0,000	0,13	0,642	2,905	4,542
6,08	0,000	0,13	0,642	3,486	3,430
7,10	0,000	0,13	0,642	4,066	3,331
8,12	0,000	0,13	0,642	4,646	7,235
9,16	0,000	0,13	0,642	5,226	8,140

Tabela 49. Titulação calorimétrica da superfície de ≡Si-ac (0,20180g) suspensa em etanol(90,0cm³) com a solução de NiCl₂ (4,00x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{cm^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J g^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{g J^{-1}}$
1,00	0,06	0,06	0,273	2,331	8,553
2,50	0,08	0,14	0,669	5,780	8,637
4,54	0,11	0,25	1,202	10,380	8,636
7,00	0,11	0,36	1,800	15,770	8,781
10,00	0,26	0,51	2,540	22,204	8,743
13,52	0,18	0,69	3,407	29,204	8,664
17,52	0,16	0,85	4,274	37,760	8,840

Tabela 50. Titulação calorimétrica da superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ (0,20406g) suspensa em etanol(90,0cm³) com a solução de CdCl₂(4,85x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{g \text{ J}^{-1}}$
1,00	0,18	0,18	0,882	0,882	0,931
2,01	0,19	0,37	1,794	1,650	0,917
3,01	0,13	0,50	2,450	2,470	1,007
4,01	0,10	0,60	2,940	3,286	1,116
5,01	0,10	0,70	3,430	4,100	1,194
6,01	0,11	0,81	3,984	4,908	1,232
7,01	0,02	0,83	4,087	5,720	1,400
8,01	0,07	0,90	4,410	6,524	1,480
9,01	0,07	0,97	4,740	7,330	1,547
10,01	0,06	1,03	5,067	8,133	1,605
11,01	0,07	1,10	5,390	9,940	1,660
12,01	0,03	1,13	5,560	9,730	1,750

Tabela 51. Titulação calorimétrica da superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ (0,20265g) suspensa em etanol(90,0cm³) com a solução de ZnCl₂(4,90x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{+Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{+\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{g \text{ J}^{-1}}$
1,00	0,20	0,20	0,987	2,025	2,051
2,04	0,18	0,38	1,875	4,110	2,192
3,05	0,15	0,53	2,570	6,123	2,390
4,07	0,13	0,66	3,208	8,141	2,538
5,09	0,10	0,76	3,701	10,147	2,742
6,11	0,08	0,84	4,071	12,137	2,981
7,14	0,08	0,90	4,441	14,110	3,177
8,14	0,05	0,95	4,690	16,073	3,427
9,16	0,03	0,98	4,811	17,990	3,738
10,17	0,03	1,01	4,934	19,922	4,037
11,17	0,03	1,04	5,058	21,828	4,320
12,17	0,03	1,07	5,181	23,708	4,580

Tabela 52. Titulação calorimétrica da superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ (0,19986g) suspensa em etanol(90,0cm³) com a solução de CoCl_2 (4,65x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,04	0,05	0,05	0,250	2,208	8,824
2,21	0,06	0,11	0,550	4,670	8,486
3,41	0,07	0,18	0,916	7,175	7,840
4,61	0,07	0,25	1,250	9,286	7,720
5,81	0,08	0,33	1,671	12,120	7,300
7,02	0,07	0,40	2,001	14,613	7,101
8,20	0,08	0,48	2,420	17,028	7,046
9,41	0,12	0,60	3,002	19,480	6,500
10,62	0,09	0,69	3,440	21,909	6,374
11,85	0,09	0,78	3,883	24,353	6,272
13,02	0,09	0,87	4,336	26,660	6,148

Tabela 53. Titulação calorimétrica da superfície de $\equiv\text{Si-ac}$ (0,19914g) suspensa em etanol(90,0cm³) com a solução de HgCl_2 (4,70x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
0,52	0,23	0,23	1,160	0,284	0,246
1,02	0,27	0,50	2,510	0,554	0,241
2,04	0,40	0,90	4,520	1,099	0,243
3,26	0,50	1,40	7,030	1,749	0,249
4,67	0,70	2,10	10,545	2,520	0,240
6,29	1,20	3,30	16,571	4,254	0,257
8,12	0,70	4,00	20,090	5,250	0,262
9,64	0,70	4,70	23,602	6,080	0,258
11,15	0,70	5,40	27,120	6,900	0,254

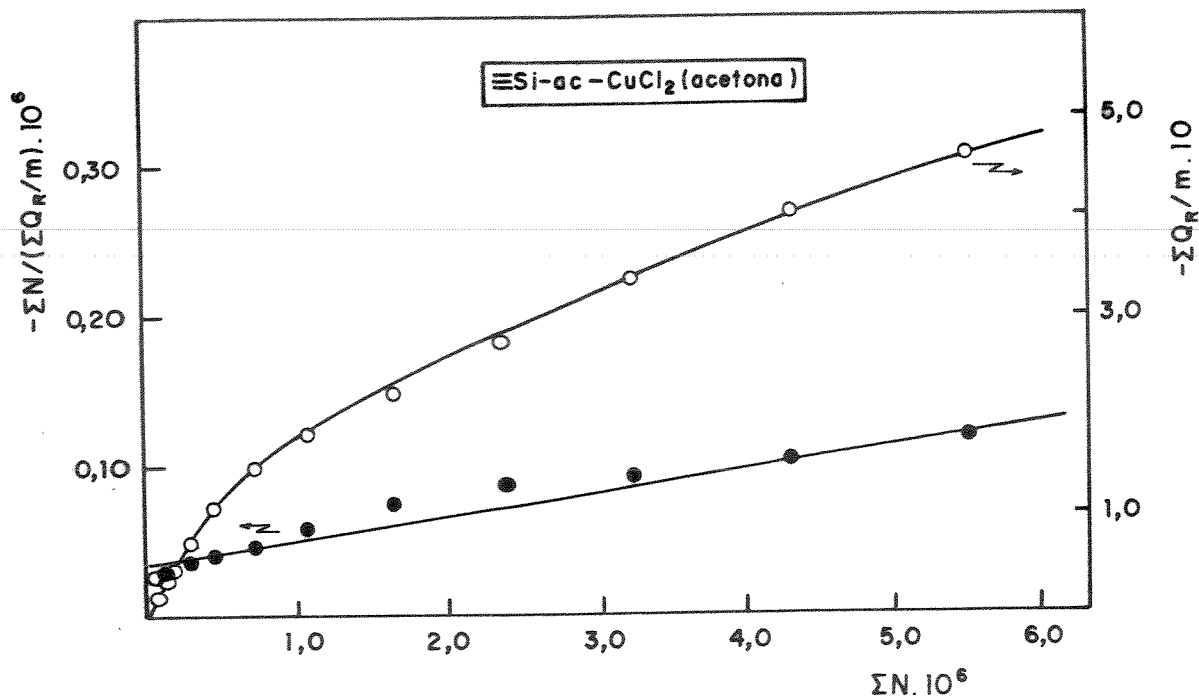


Figura 66. Isotherma obtida do calor da interação de CuCl_2 ($4,26 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em acetona a 298K. A reta é a linearização.

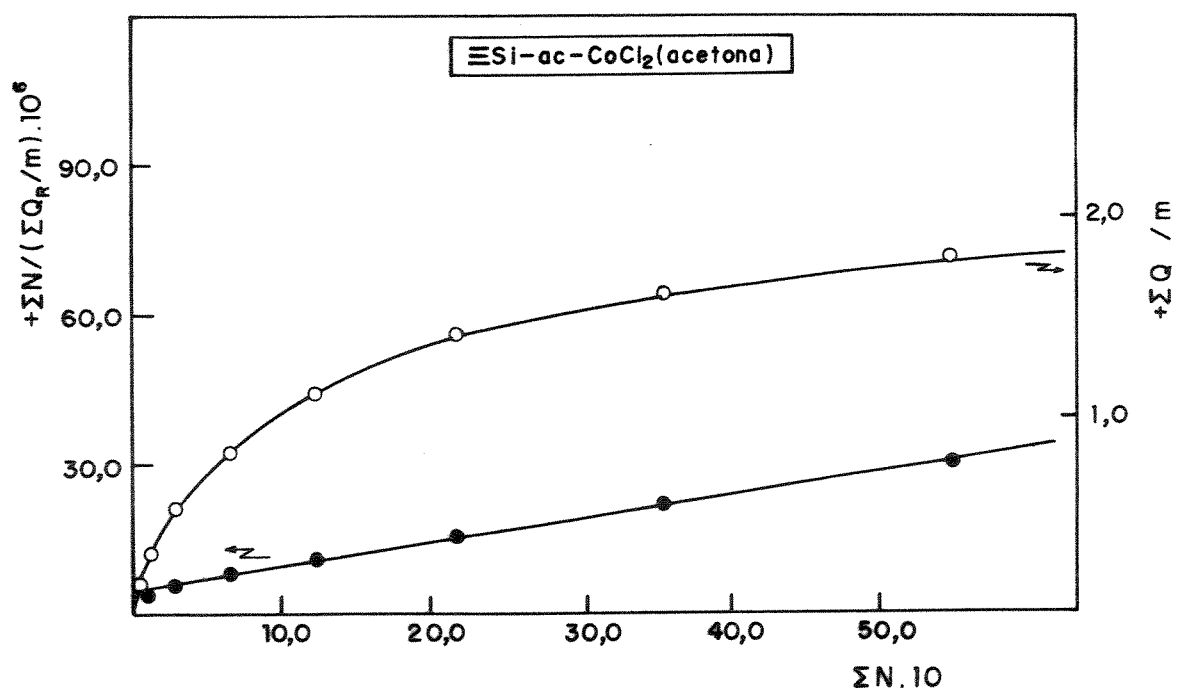


Figura 67. Isotherma obtida do calor da interação de CoCl_2 ($5,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em acetona a 298K. A reta é a linearização.

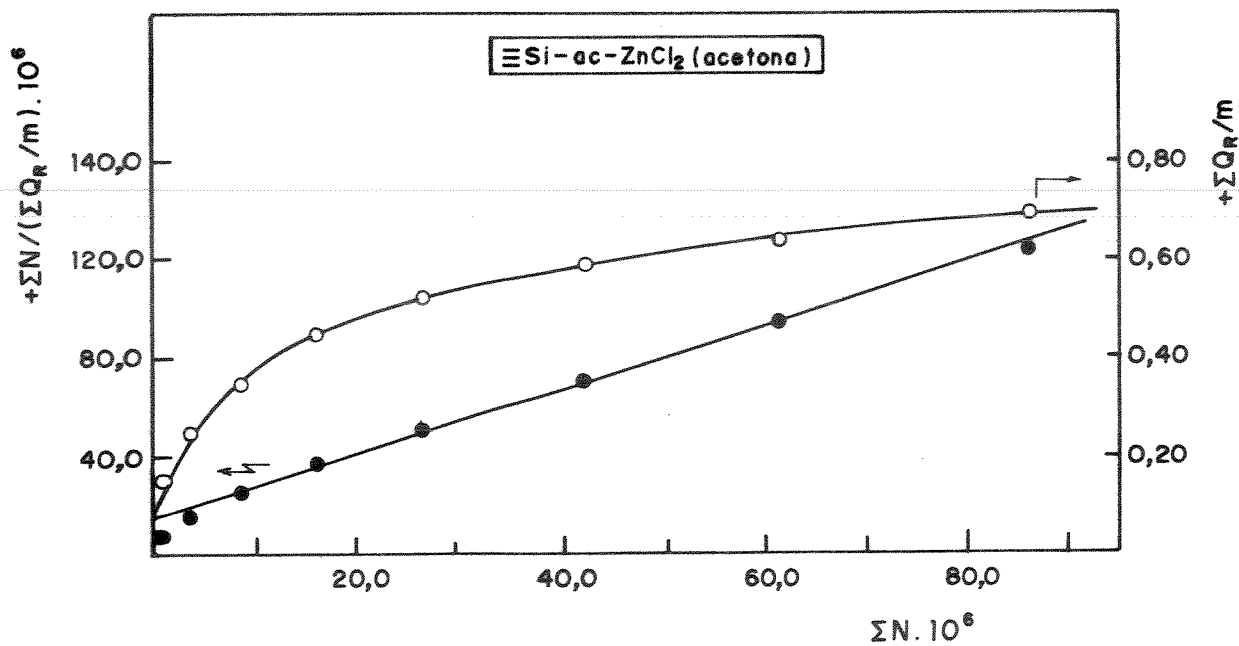


Figura 68. Isoterma obtida do calor da interação de ZnCl_2 ($5,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em acetona a 298K. A reta é a linearização.

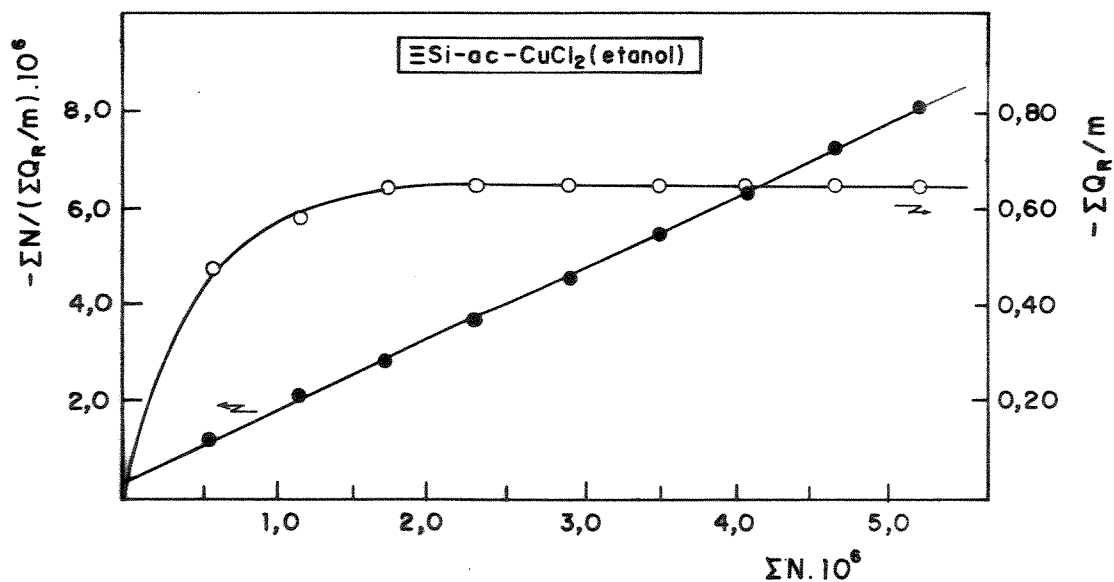


Figura 69. Isoterma obtida do calor da interação de CuCl_2 ($4,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol a 298K. A reta é a linearização.

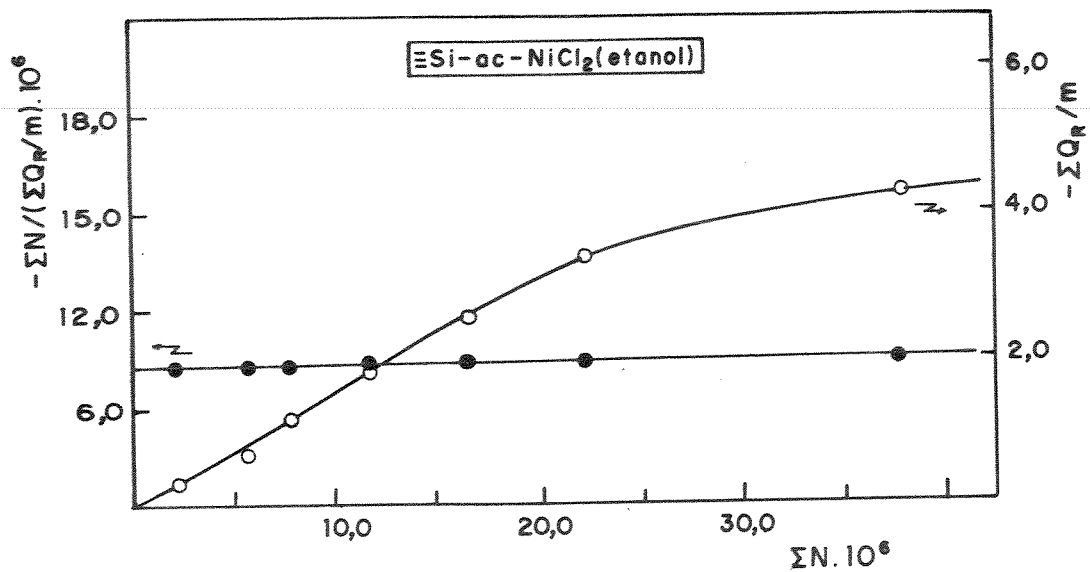


Figura 70. Isotherma obtida do calor da interação de NiCl_2 ($4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol a 298K. A reta é a linearização.

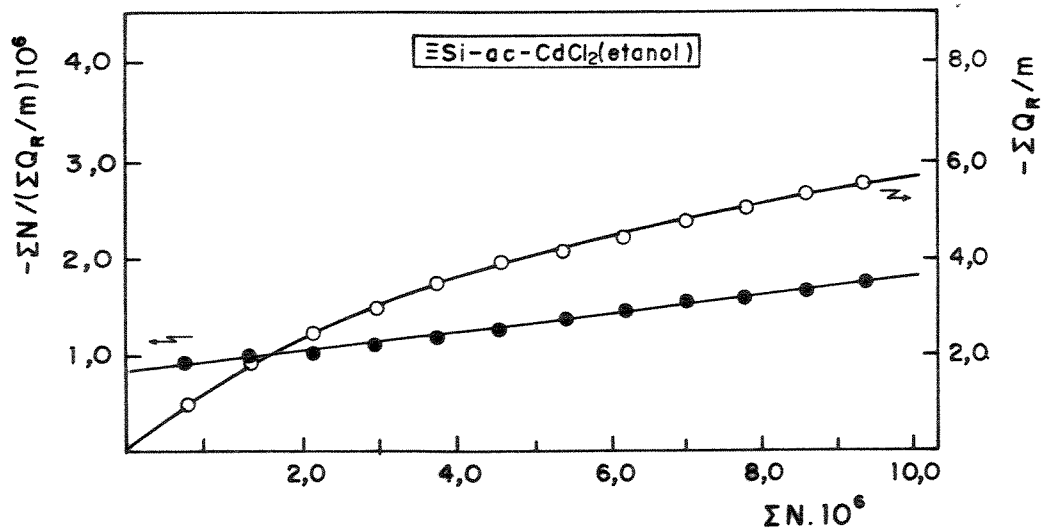


Figura 71. Isotherma obtida do calor da interação de CdCl_2 ($4,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol a 298K. A reta é a linearização.

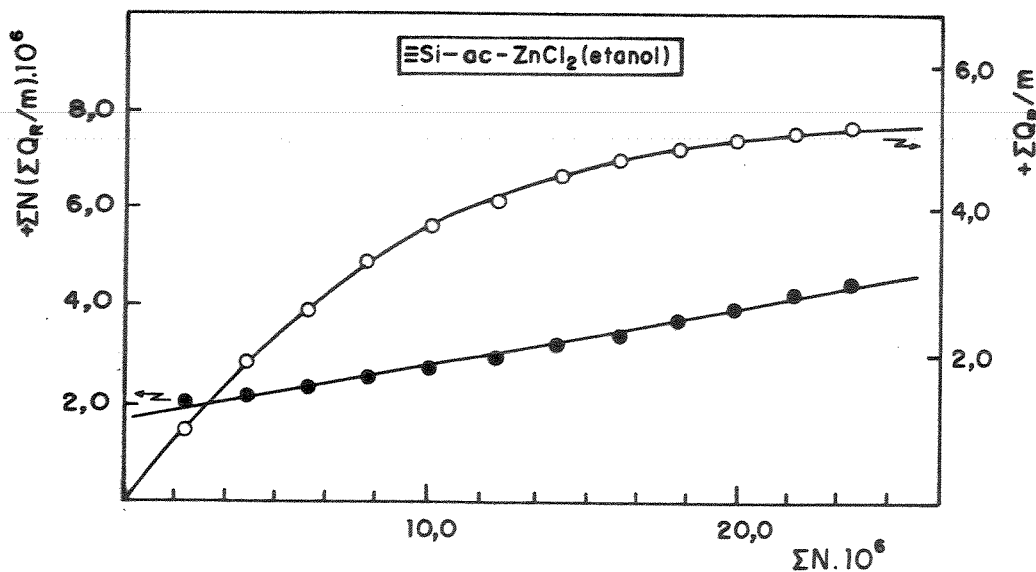


Figura 72. Isotherma obtida do calor da interação de $ZnCl_2$ ($4,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv Si-ac$ em etanol a 298K. A reta é a linearização.

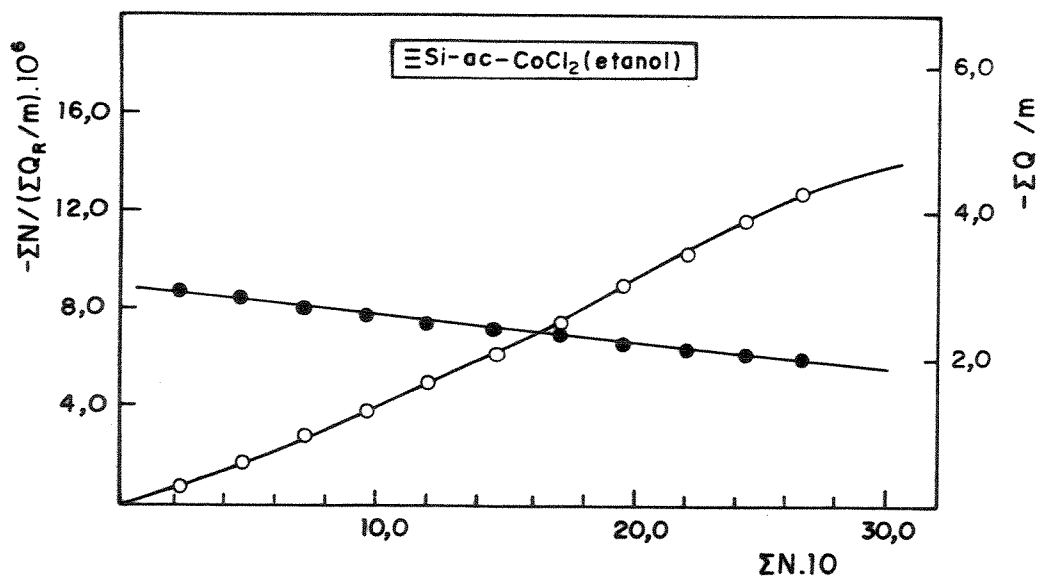


Figura 73. Isotherma obtida do calor da interação de $CoCl_2$ ($4,65 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv Si-ac$ em etanol a 298K. A reta é a linearização.

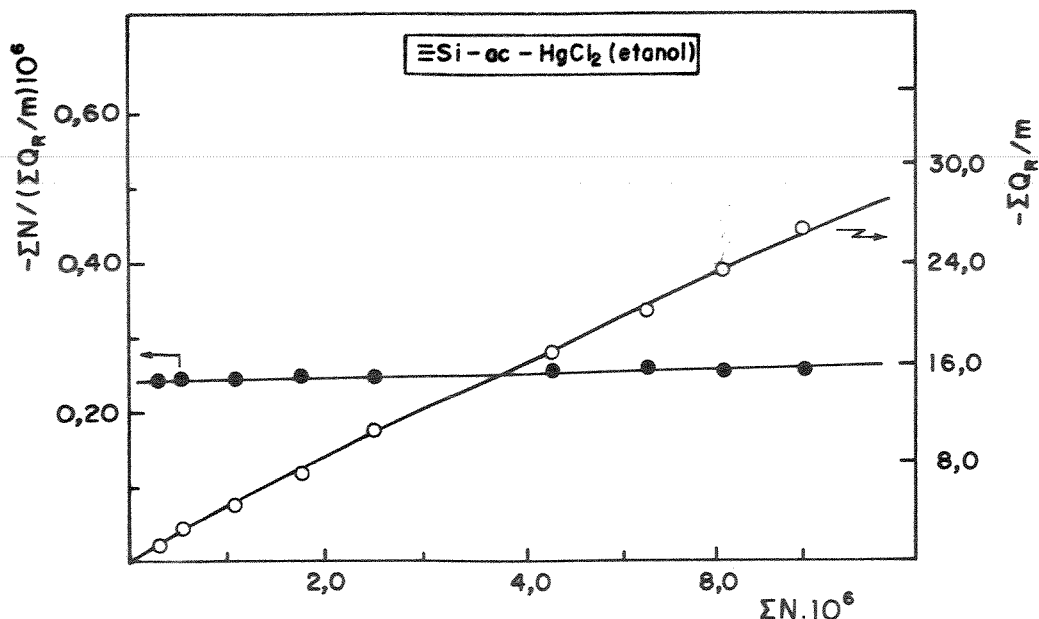


Figura 74. Isotherma obtida do calor da interação de HgCl_2 ($4,70 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol a 298K. A reta é a linearização.

Os dados obtidos dos estudos de adsorção dos cátions metálicos, pelas três superfícies funcionalizadas em etanol e acetona, mostraram que os sistemas em equilíbrio seguem perfeitamente o modelo de adsorção proposto por Langmuir. Este modelo foi realmente confirmado com os dados obtidos das titulações calorimétricas, da interação dos cátions metálicos com as superfícies de $\equiv\text{Si-ac}$, $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-pa}$ nos mesmos solventes, onde pôde-se observar, pelo formato das curvas do efeito calor, normalizado por massa $\Sigma Q_p/m$ versus fração molar (N) como mostram as figuras 66 a 74, as quais são similares às isothermas de adsorção de monocamada de Langmuir [365, 366].

As linearizações destas isothermas foram obtidas através de $\Sigma N / (\Sigma Q_p/m)$ em função de N , permitindo assim, a visualização de linearidade, o que corresponde à formação de uma monocamada de soluto na superfície adsorvente, prevista pela Equação de Langmuir modificada.

Tabela 54. Dados termoquímicos da interação dos cloretos metálicos com a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol e acetona a 298K.

MCl_2	Solv	$\frac{Q_R}{\text{J g}^{-1}}$	$\frac{N^S \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{\Delta H}{\text{KJmol}^{-1}}$	lnKe	$\frac{-\Delta G}{\text{KJmol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S}{\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
Co	etanol	-9,17	1,89	-48,52	9,40	23,29	+84,7
	acetona	+20,40	4,88	+41,80	9,31	23,08	-217,7
Cu	etanol	-0,67	2,12	-3,16	15,70	38,89	-120,0
	acetona	-58,55	6,27	-93,38	13,09	32,43	+204,5
Zn	etanol	+8,47	1,61	+52,64	11,18	27,70	-270,0
	acetona	+0,75	3,15	+2,38	11,63	28,82	-104,7
Ni	etanol	-16,67	1,21	-137,70	8,70	21,55	+389,7
Cd	etanol	-10,04	2,39	-42,00	11,51	28,52	+45,2
Hg	etanol	-38,02	3,72	-102,20	11,60	28,74	+246,5

Tabela 55. Dados termoquímicos da interação dos cloretos metálicos com a superfície ≡Si-da em etanol e acetona, a 298K.

MCl ₂	Solv	Q_R	$N^S \cdot 10^4$	ΔH	lnKe	$-\Delta G$	ΔS
		J g ⁻¹	mol g ⁻¹	KJmol ⁻¹		KJmol ⁻¹	Jmol ⁻¹ K ⁻¹
Co	etanol	-3,70	1,02	-36,31	11,61	28,76	+25,3
	acetona	+18,21	1,90	+95,87	9,41	23,61	-400,0
Cu	etanol	-6,66	0,70	-95,14	11,04	27,35	-227,4
	acetona	-4,12	2,32	-17,76	14,84	36,77	-63,7
Zn	etanol	-12,50	1,13	-110,60	10,08	26,02	-283,7
	acetona	+0,55	1,77	+3,12	10,50	26,00	-76,8
Ni	etanol	-6,97	1,21	-55,29	9,12	22,60	+109,7
Cd	etanol	-10,52	1,18	-89,20	12,09	29,95	9187,7
Hg	etanol	+2,16	1,10	+19,60	28,64	28,64	-161,9

Tabela 56. Dados termoquímicos da interação dos cloretos metálicos com a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ em etanol e acetona a 298K.

MCl_2	Solv	$\frac{Q_R}{\text{J g}^{-1}}$	$\frac{N^S \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{\Delta H}{\text{KJmol}^{-1}}$	$\ln K_e$	$\frac{-\Delta G}{\text{KJmol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S}{\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
Co	etanol	-3,37	1,62	-20,80	13,38	33,15	+41,4
	acetona	+1,54	2,52	+6,12	11,26	27,90	-114,2
Cu	etanol	-15,87	1,24	-128,00	9,77	22,73	+353,5
	acetona	-11,63	2,91	-39,91	14,51	35,95	-13,3
Zn	etanol	-8,33	1,71	-48,74	10,50	26,02	+76,2
	acetona	-6,02	2,26	-26,66	11,80	29,24	-8,7
Ni	etanol	-11,24	1,54	-72,96	9,40	23,29	+166,7
Cd	etanol	-16,66	1,63	-102,2	11,16	27,65	+250,2
Hg	etanol	-13,39	1,66	-80,64	11,40	27,40	+178,6

As Tabelas de 54 a 56 não apresentam dados completos dos sistemas cátions metálicos-superfícies funcionalizadas no solvente acetona, em virtude de alguns cloretos metálicos serem pouco solúveis neste solvente.

Os dados de entalpia referentes à interação de alguns cátions metálicos com a superfícies funcionalizadas, mostram que são entalpicamente mais favorecidos em etanol, que o correspondente

processo em acetona, como podemos ver pelos valores de ΔH . Para o sistema envolvendo CoCl_2 com as superfícies, temos: -48,52 contra +41,80 para $\equiv\text{Si-ac}$; -20,80 contra +6,12 para $\equiv\text{Si-pa}$ e -36,31 contra +95,87 KJmol^{-1} para $\equiv\text{Si-da}$ em etanol e acetona, respectivamente. Para a interação de ZnCl_2 temos: -110,60 contra +3,12 KJmol^{-1} em etanol e acetona, respectivamente. O CoCl_2 apresentou um comportamento diverso dos demais cátions, quando interagiu com as três superfícies funcionalizadas. A interação do ZnCl_2 com a superfície de $\equiv\text{Si-da}$ nos dois solventes, também mostra que em acetona foi entálpicamente desfavorecido, o que contrasta com o favorecimento entálpico em etanol. Nestes processos interativos o fator entrópico parece contribuir mais diretamente em etanol.

As interações de CoCl_2 com as três superfícies em acetona; ZnCl_2 com $\equiv\text{Si-da}$ em acetona e HgCl_2 com a mesma superfície em etanol e ZnCl_2 com $\equiv\text{Si-ac}$ em ambos os solventes, apresentaram valores de ΔH exotérmicos. Os valores de entalpia revelaram que os processos são mais exotérmicos para o CuCl_2 em acetona, na sequência: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co}$ para as três superfícies funcionalizadas.

Uma sequência de interação, a partir dos valores de ΔH , pode ser observada para o CuCl_2 em acetona -93,38; -39,91 e -17,76 KJ mol^{-1} e de NiCl_2 em etanol -137,70; -72,96 e -55,29 KJ mol^{-1} , com as superfícies $\equiv\text{Si-ac}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-da}$, respectivamente. Estes valores de ΔH da interação cátion-superfície, seguem a mesma ordem do grau de funcionalização da superfície: $\equiv\text{Si-ac} > \equiv\text{Si-pa} > \equiv\text{Si-da}$. O NiCl_2 apesar de ter apresentado valores de N^{S} bem próximos para as três superfícies funcionalizadas no estudo de adsorção em solução, mostrou na interação calorimétrica valores de ΔH exotérmicos bem distintos.

Os valores de K' mostrados nas Tabelas 29 a 31, obtidos através do processo de adsorção em solução, representam a intensidade de adsorção da espécie, que pode ser devido ao cátion metálico na formação da monocamada superficial. Este valor de K' possui uma dependência exponencial com a temperatura. Porém, existe uma relação observada em estudos com vários compostos orgânicos,

em particular, como ácidos graxos, na qual a solubilidade do solvente afeta a entropia e a entalpia e reduz portanto, o valor de K' [24]. Este fato, resume o que vem a ser a lei de Traube que significa: adsorvente polar, preferencialmente, adsorve componente polar em uma solução apolar [24].

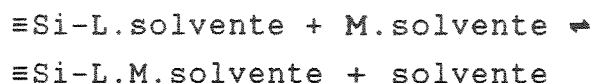
Os valores de K_e , mostrados nas Tabelas 54 a 56, que foram obtidos das interações calorimétricas, representam um fator de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio. Os valores de K_e , que são apresentados na forma de $\ln K_e$, são todos da ordem de grandeza de 10^3 a 10^5 , o que representa uma boa estabilidade dos complexos suportados nas superfícies funcionalizadas.

Devemos, porém, salientar que a adsorção não deve ser representada por um simples processo de equilíbrio reversível, com uma constante K_e , dependente da temperatura. Um processo nestas condições, necessariamente, seguiria a Equação de Van't Hoff ($\ln(b_2/b_1)=H/R(1/T_1-T_2)$) [186], o que nem sempre é observado em adsorção em solução, onde a medida do efeito térmico de um processo de adsorção pode ser reversível ou não. Assim, os valores de K_e não representam pura e simplesmente uma constante de equilíbrio, e sim um fator de proporcionalidade, que inclui a constante de equilíbrio [24].

Os valores da variação da energia livre (ΔG) foram obtidos através dos valores de K_e . Estes valores dão evidências de que as interações dos cloretos metálicos com as três superfícies funcionalizadas são favoráveis, ou seja, ocorrem de forma espontânea. Por outro lado, os valores favoráveis de variação de entropia ($\Delta S > 0$) em sua maioria acompanham as variações entálpicas favoráveis ($\Delta H < 0$).

4.7. Formação de Complexos de Metais de Transição Suportadas nas Superfícies Funcionalizadas

Quando se faz a adsorção dos cloretos metálicos divalentes e de Cr(VI) nas superfícies $\equiv\text{Si-ac}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-da}$ em etanol, acetona e, em meio ácido, destacam-se a presença dos grupos funcionais ac, da e pa na superfície da sílica. Como já foi dito anteriormente, esse grupos estão ligados covalentemente à superfície e atuam como ligantes bidentados (L), possibilitando assim, a formação de complexos suportados com metais de transição (M), segundo o equilíbrio:



Estas moléculas ligantes estão ligadas à superfície da sílica através da cadeia propílica $(-\text{CH}_2)_3$, que tem a função de ponte entre o átomo de silício do agente modificador incorporado à superfície e os grupos ac, da e pa. Ignorando a presença do suporte, é de se esperar que a coordenação dos íons metálicos com estes ligantes suportados ocorra através dos pares de elétrons disponíveis pertencentes aos oxigênios das carbonilas nos ligantes ac e da, e do oxigênio da carbonila e do nitrogênio piridínico em pa, mas superfícies $\equiv\text{Si-ac}$, $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-pa}$, respectivamente.

As cores que estas superfícies funcionalizadas adquirem após o processo de adsorção dos íons divalentes e de Cr(VI) são: azul para os complexos de CoCl_2 , verde-amarelado para os de CuCl_2 , verde-azulado para os de NiCl_2 e amarelo-alaranjado para os complexos de Cr(VI) suportados. Com exceção apenas dos complexos de NiCl_2 e Cr(VI) na superfície $\equiv\text{Si-ac}$ que apresentam coloração escura, em face da mesma ter coloração marrom. Essas cores observadas são de maior ou de menor intensidade, a depender da concentração do íon metálico empregada, como também, do solvente utilizado. Geralmente, os complexos formados em meio acetônico apresentam cores mais intensas do que os mesmos obtidos em etanol.

4.8. Espectros Eletrônicos

Com a finalidade de se obter informações sobre a estrutura dos complexos metálicos adsorvidos na superfícies dos materiais funcionalizados, utilizou-se como um dos métodos de análises, a espectroscopia de absorção eletrônica convencional e fotoacústica.

Há na literatura uma grande variedade de trabalho que registram a determinação da simetria de espécies complexas dos íons metálicos divalentes Cu, Co, Ni e de Cr(VI) por espectroscopia eletrônica. Isto permite fazer um estudo comparativo entre as propriedades observadas dos complexos suportados obtidos, com as propriedades de outros complexos suportados ou não, dos mesmos metais com os mesmos ligantes aqui estudados ou dos mesmos metais com outros ligantes.

Para cada sistema analisado (complexos suportados), foram registrados espectros eletrônicos pelo método convencional (EE) de amostras complexas com diferentes concentrações de íons metálicos adsorvidos no solventes etanol e acetona, nas regiões do ultravioleta e do visível. Já os espectros fotoacústicos (PAS) foram obtidos para amostra do complexo adsorvido apenas em etanol numa só concentração, nas regiões do visível e do infravermelho próximo.

Foram feitos também, espectros de cada superfície funcionalizada sem o metal, os quais serviram como espectro de referência para cada sistema estudado.

4.8.1. Espectros eletrônicos dos Complexos de CoCl_2 Suportados nas Superfícies $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$

O íon Co(II) tem configuração d^7 . Os espectros eletrônicos (EE) dos complexos de Co(II) com diferentes concentrações adsorvidos nas três superfícies funcionalizadas [$\equiv\text{Si-da-Co(II)}$], [$\equiv\text{Si-pa-Co(II)}$] e [$\equiv\text{Si-ac-Co(II)}$] nos solventes etanol e acetona, apresentam na região do visível uma banda larga e forte entre 560

e 740 nm, composta por bandas menores, formando uma estrutura fina com acentuada semelhança entre si, como mostram os espectros (Figuras 75 a 80). Nestes espectros é possível observar discreta mudança na intensidade das bandas de absorção para os complexos obtidos da adsorção em acetona quando comparadas aos obtidos em etanol. Isto ocorre devido a uma maior capacidade de retenção iônica pelas superfícies funcionalizadas na presença da acetona, sem contudo, alterar suas posições. Assim, podemos considerar neste caso, que a formação desses complexos de Co(II) nas três superfícies é constituído de uma única espécie que independe tanto da concentração do íon no complexo, quanto dos solventes utilizados na adsorção. A cor azul desses complexos suportados e a adsorção nesta região do espectro é típica do íon Co(II) em ambiente tetraédrico e corresponde à transição eletrônica permitida por spin ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ [262,263,281]. A estrutura fina observada nestes espectros deve-se ao acoplamento spin-órbita que desdobra o estado ${}^4T_1(P)$ e permite transições dos estados dubletes vizinhos, aumentando um pouco a intensidade da banda [295,368]. A Tabela 57, mostra a posição das bandas de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) para os complexos de Co(II) em etanol e acetona nos três sistemas acima mencionado, suas atribuições e a simetria.

Nos espectros dos complexos de Co(II) coordenado nas três superfícies funcionalizadas, as três bandas mostradas nas Figuras 75 a 80, apresentam semelhança com exemplos típicos de compostos tetraédricos de Co(II) [369,370]. No caso de compostos tetraédricos de Co(II) três transições quarteto - quarteto são permitidas, uma vez que o estado fundamental 4F num campo cristalino tetraédrico se desdobra em três estados 4A_2 , ${}^4T_2(F)$ e ${}^4T_1(F)$. O estado excitado 4P não é desdobrado pelo campo, tetraédrico e pertence a representação ${}^4T_1(P)$ [262,368,369]. O estado fundamental do íon Co(II) num campo tetraédrico é 4A_2 seguido ${}^4T_2(F)$, ${}^4T_1(F)$, ${}^4T_1(P)$, em ordem crescente de energia e somente as transições quarteto - quarteto ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$, e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$, situadas nas regiões do infravermelho próximo e do visível, respectivamente, são permitidas pelas regras de seleção

[262,368]. A transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$ ocorre na região do infravermelho e dificilmente é observada, pois além de fraca é uma transição proibida para a simetria tetraédrica perfeita [262,368].

Comparando-se os espectros de Co(II) complexado nas superfícies [\equiv Si-da-Co(II)] (Figuras 75 e 76) [\equiv Si-ac-Co(II)] (Figura 79 e 80) com o obtido para o complexo [\equiv Si-pa-Co(II)] (Figura 82)[371] e também com o de outras superfícies funcionalizadas contendo o íon Co(II) [46,48,372], observou-se que há uma semelhança muito grande. Aos espectros dos complexos de Co(II) suportados em [46,48,371,372], foram sugeridos a simetria tetraédrica.

Por outro lado, a literatura [373,374] indica que os complexos de Co(II) obtidos pelo método de impregnação na superfície de sílica gel, apresentam simetria tetraédrica e são bastante semelhantes com os complexos das Figuras 75 a 80.

Levando-se em considerações o que foi discutido anteriormente e tomando-se como base a formação de uma mesma espécie complexa de Co(II) nas três superfícies funcionalizadas, podemos concluir que a vizinhança do íon Co(II) nos três sistemas estudados tem a simetria tetraédrica e a banda larga que aparece na região de 560 a 740 nm é atribuída à transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(P)$.

Já nos espectros fotoacústicos (PAS) de uma amostra complexa correspondente a cada sistema em estudo [\equiv Si-da-Co(II)], [\equiv Si-pa-Co(II)] e [\equiv Si-ac-Co(II)] obtidos na região do visível (Figuras 81 a 83) foi observada a presença da banda larga entre 580 a 750 nm que está situada na mesma região observada no espectro eletrônico convencional (EE), com adsorções máximas em 635, 670 e 690 nm, a qual já foi atribuída anteriormente à transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$. Isto vem de fato confirmar a estrutura tetraédrica do íon Co(II) nas três superfícies funcionalizadas.

Os resultados espectrais obtidos pela espectroscopia foacústica (Figuras 81 a 83) são semelhantes aos apresentados pelos correspondentes espectros de absorção convencional na região do visível (Figuras 75 e 80). Ocorre apenas uma ligeira diferença na

estrutura fina onde os componentes da banda larga são menos definidos nos espectros fotoacústicos. Nos casos de amostras com menor quantidade de íon Co(II) adsorvido, a estrutura fina praticamente não é observada.

As considerações usadas para interpretar os espectros eletrônicos convencionais (EE) dos complexos de Co(II) suportados, são igualmente aplicáveis para explicar e caracterizar estes mesmos complexos através dos espectros fotoacústicos. Em consequência disso, permanecem válidos os modelos estruturais para os complexos suportados nas três superfícies proposto anteriormente, a partir da análise dos espectros eletrônicos convencionais.

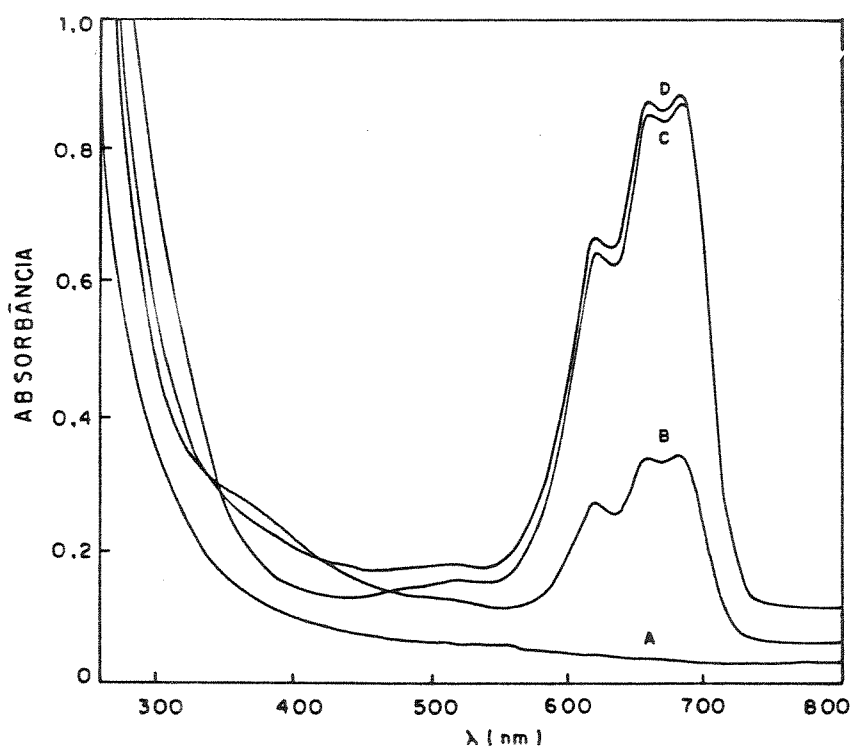


Figura 75. Espectros eletrônicos (EE) do íon Co(II) adsorvidos na superfície $\equiv\text{Si-da}$ em acetona. A) $[\equiv\text{Si-da}]$; B) $[\equiv\text{Si-da-Co(II)}](0,58 \text{ mmol dm}^{-3})$; C) $[\equiv\text{Si-da-Co(II)}](0,71 \text{ mmol dm}^{-3})$ e D) $[\equiv\text{Si-da-Co(II)}](0,74 \text{ mmol dm}^{-3})$.

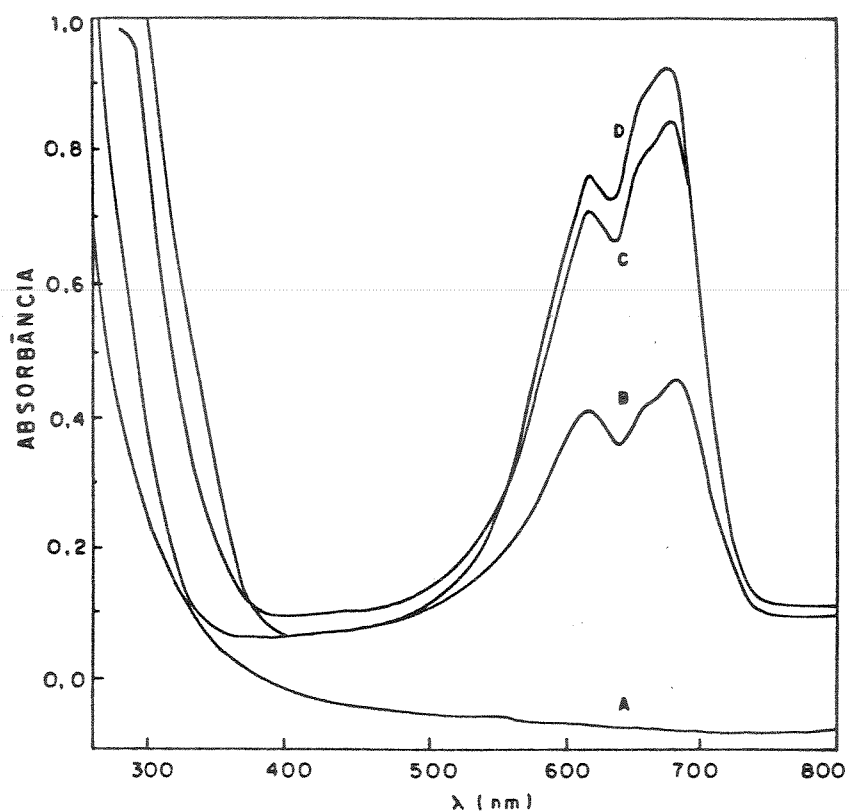


Figura 76. Espectros eletrônicos (EE) do íon Co(II) adsorvidos na superfície -Si-da em etanol. A) $[\equiv\text{Si-da}]$; B) $[\equiv\text{Si-da-Co(II)}](0,29 \text{ mmol dm}^{-3})$; C) $[\equiv\text{Si-da-Co(II)}](0,35 \text{ mmol dm}^{-3})$ e D) $[\equiv\text{Si-da-Co(II)}](0,74 \text{ mmol dm}^{-3})$.

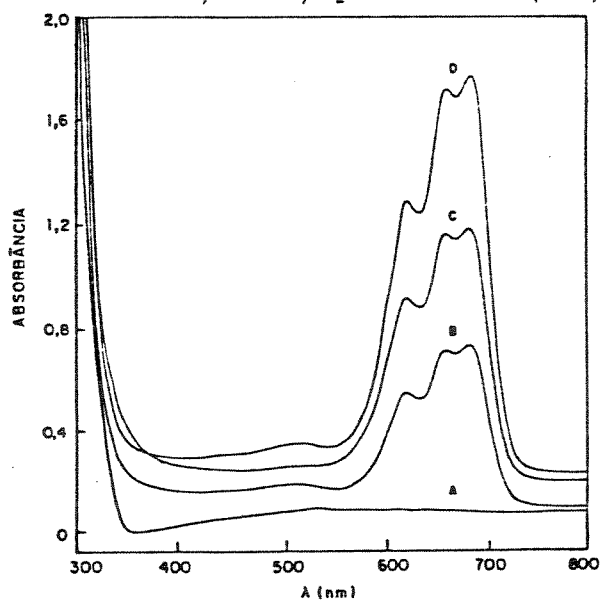


Figura 77. Espectros eletrônicos (EE) do íon Co(II) adsorvidos na superfície $\equiv\text{Si-pa}$ em acetona. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$; B) $[\equiv\text{Si-pa-Co(II)}](0,47 \text{ mmol dm}^{-3})$; C) $[\equiv\text{Si-pa-Co(II)}](0,96 \text{ mmol dm}^{-3})$ e D) $[\equiv\text{Si-pa-Co(II)}](1,0 \text{ mmol dm}^{-3})$.

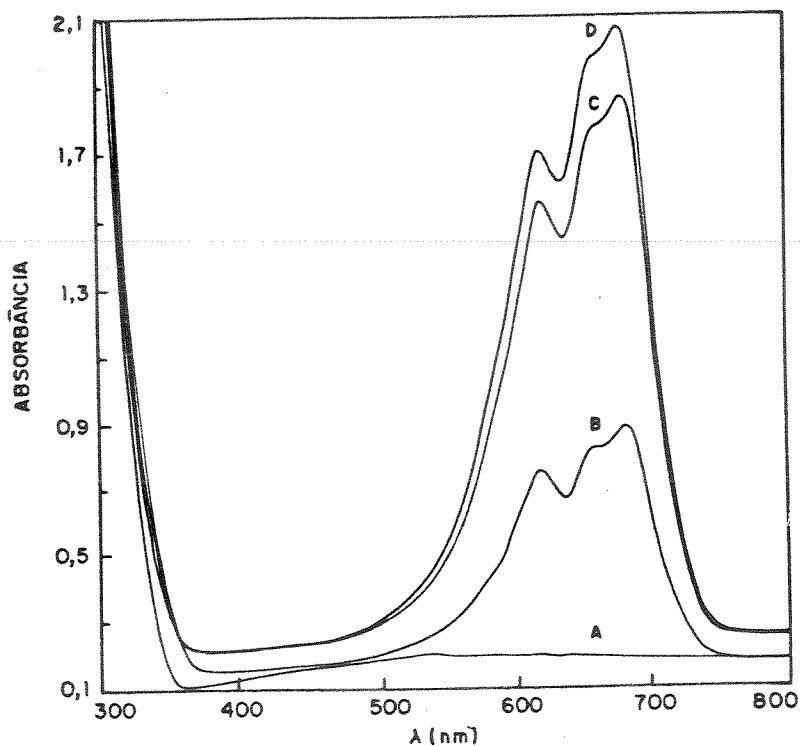


Figura 78. Espectros eletrônicos (EE) do íon Co(II) adsorvidos na superfície $\equiv\text{Si-pa}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$; B) $[\equiv\text{Si-pa-Co(II)}](0,17 \text{ mmol dm}^{-3})$; C) $[\equiv\text{Si-pa-Co(II)}](0,47 \text{ mmol dm}^{-3})$ e D) $[\equiv\text{Si-pa-Co(II)}](0,54 \text{ mmol dm}^{-3})$.

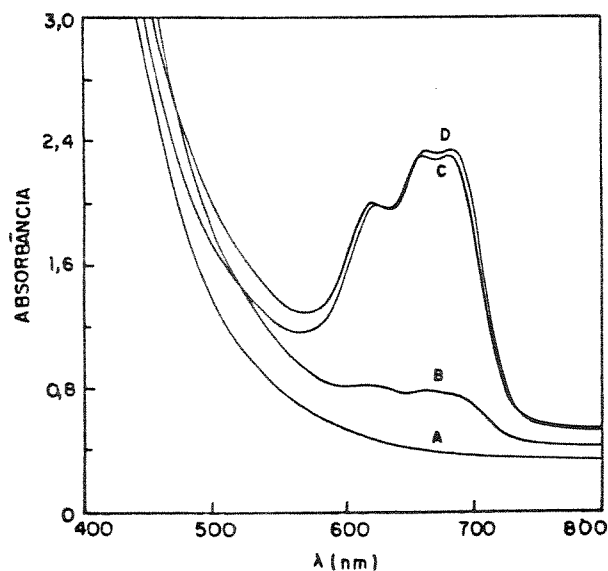


Figura 79. Espectros eletrônicos (EE) do íon Co(II) adsorvidos na superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em acetona. A) $[\equiv\text{Si-ac}]$; B) $[\equiv\text{Si-ac-Co(II)}](1,25 \text{ mmol dm}^{-3})$; C) $[\equiv\text{Si-ac-Co(II)}](1,72 \text{ mmol dm}^{-3})$ e D) $[\equiv\text{Si-ac-Co(II)}](1,90 \text{ mmol dm}^{-3})$.

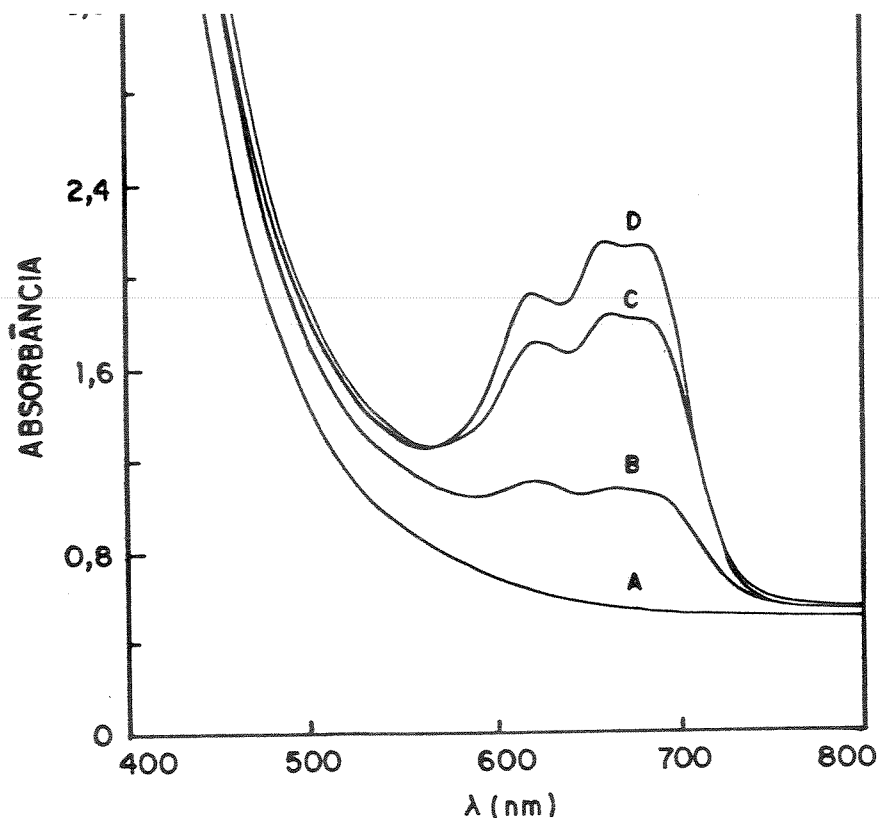


Figura 80. Espectros eletrônicos (EE) do íon Co(II) adsorvidos na superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-ac}]$; B) $[\equiv\text{Si-ac-Co(II)}](0,37 \text{ mmol dm}^{-3})$; C) $[\equiv\text{Si-ac-Co(II)}](0,47 \text{ mmol dm}^{-3})$ e D) $[\equiv\text{Si-ac-Co(II)}](0,54 \text{ mmol dm}^{-3})$.

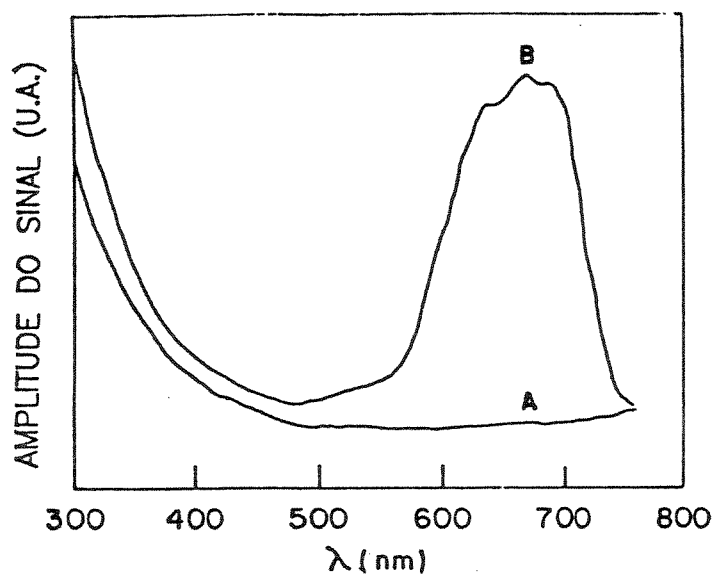


Figura 81. Espectro fotoacústico (PAS) do íon Co(II) adsorvido na superfície $\equiv\text{Si-da}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-da}]$ e B) $[\equiv\text{Si-da-Co(II)}](0,35 \text{ mmol dm}^{-3})$.

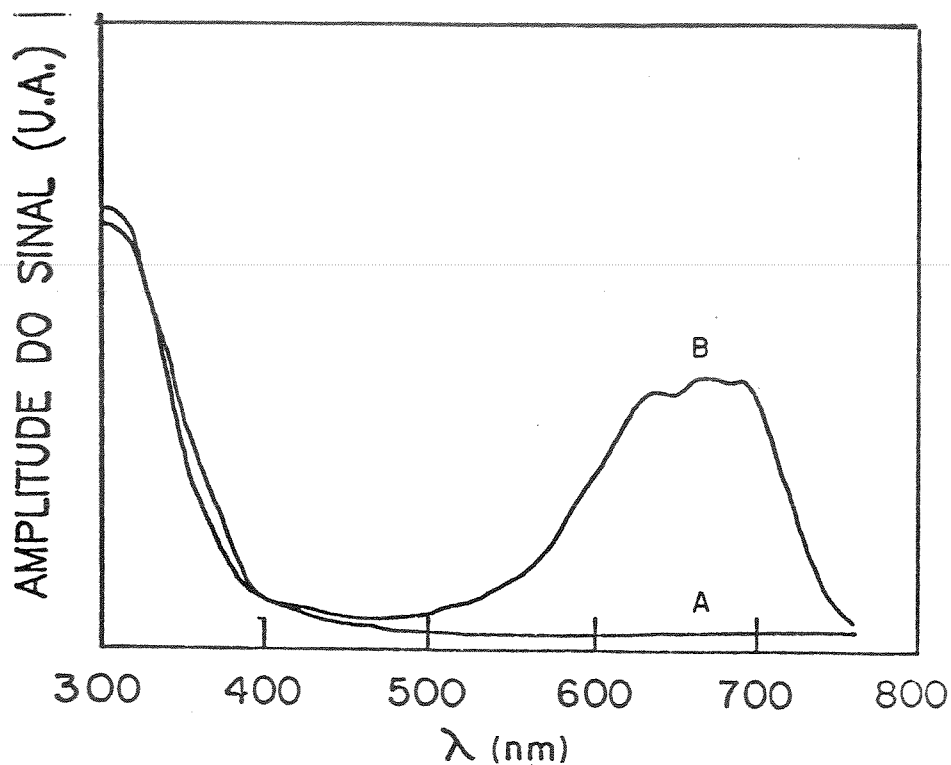


Figura 82. Espectro fotoacústico (PAS) do íon Co(II) adsorvido na superfície $\equiv\text{Si-pa}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$ e B) $[\equiv\text{Si-pa-Co(II)}](0,54 \text{ mmol dm}^{-3})$

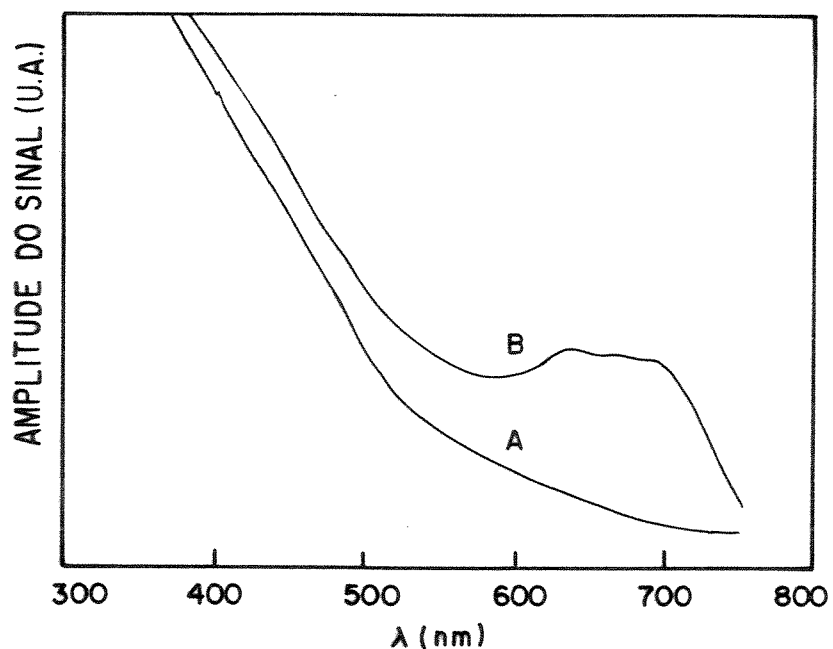


Figura 83. Espectro fotoacústico (PAS) do íon Co(II) adsorvido na superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-ac}]$ e B) $[\equiv\text{Si-ac-Co(II)}](0,616 \text{ mmol dm}^{-3})$

Tabela 57. Posição das bandas de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) obtidas nos espectros eletrônicos (EE) para o íon Co(II) complexados em $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, suas atribuições e a simetria.

Complexos Suportados	Solv.	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)			Transição	Simetria
[$\equiv\text{Si-da-Co(II)}$]	acet.	620	658	684	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	Tetraédrica
	etan.	618	658	678		
[$\equiv\text{Si-pa-Co(II)}$]	acet.	618	658	682	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	
	etan.	620	660	682		
[$\equiv\text{Si-ac-Co(II)}$]	acet.	618	642	682	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	
	etan.	620	658	682		

acet.(acetona) e etan.(etanol)

4.8.2. Espectros Eletrônicos dos Complexos de CuCl_2 Suportados nas Superfícies $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$.

O íon Cu(II) no estado fundamental tem configuração d^9 . O espectro eletrônico (EE) na região do visível prevê para seus complexos, uma única banda de adsorção centrada em torno de 800 nm, devido a transição ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ tanto em simetria octaédrica como em tetraédrica [282].

As Figuras 84 a 89 mostram os espectros de absorção eletrônica (EE) do íon Cu(II) nos complexos suportados [$\equiv\text{Si-da-Cu(II)}$], [$\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}$] e [$\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}$] obtidos dos estudos de adsorção em etanol e acetona, em função da concentração. Observa-se nestes espectros, a presença de uma banda larga de absorção na região de 650 - 1100 nm, com os máximos de absorção em torno de 800 nm, devido à transição ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$, característica de

Cu(II) em simetria octaédrica com forte distorção tetragonal [281].

Os espectros de Cu(II) adsorvidos sobre aminas imobilizadas em sílica mostraram que, com o aumento da concentração deste íon sobre a superfície, as espécies adsorvidas assume simetrias diferentes [45]. No entanto, no nosso caso, os espectros (EE) mostraram que na adsorção dos íons Cu(II) sobre as três superfícies funcionalizadas, as espécies complexas deste íon formadas com as mesmas, não sofreram efeito significativo de deslocamento de bandas com o aumento da concentração, tanto na presença do etanol quanto da acetona (Figuras 84 a 89). Isto significa que os complexos de Cu(II). Suportados devem ter as mesmas características, ou seja, a espécie de Cu(II) formada nestes complexos é a mesma em ambos os solventes, para os três sistemas acima citados. A Tabela 58, mostra a posição das bandas de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) para os complexos de Cu(II) em etanol e acetona suportados nas três superfícies funcionalizadas, suas atribuições e a simetria.

Já os espectros fotoacústico (PAS) dos complexos de Cu(II) suportadas [$\equiv\text{Si-da-Cu(II)}$], [$\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}$] e [$\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}$] obtidas da adsorção em etanol, numa só concentração, contradizem a previsão anteriormente feita. As Figuras 90 a 95, mostram os espectros (PAS) destes complexos suportados nas regiões do visível (300 - 800 nm) e do infravermelho próximo (0,8-2,8 μm). Se observamos os espectros dos complexos [$\equiv\text{Si-da-Cu(II)}$](Figura 91), [$\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}$](Figura 93) e [$\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}$](Figura 95) na região do infravermelho próximo, iremos encontrar uma série de bandas, mas apenas aquelas centradas em 0,96 e 1,04 μm pertencem efetivamente ao íon Cu(II) nos complexos. As demais bandas localizadas em 1,4; 1,96 e 2,3 μm são atribuídas à água adsorvida fisicamente, aos grupos silanóis (OH) e aos radicais orgânicos ligados à superfície, respectivamente.

Na região do visível, a banda do íon Cu(II) é aquela em 410 nm, que foi observada somente para os complexos [$\equiv\text{Si-da-Cu(II)}$] (Figura 90) e [$\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}$](Figura 92). Com exceção apenas do complexo de [$\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}$](Figura 94), os outros dois complexos

suportados (Figuras 90 e 92) apresentaram três bandas em contraposição com aquela única prevista. A explicação para este fato vem do teorema de Jahn Teller. De acordo com este teorema, qualquer complexo poliatômico, com exceção de moléculas lineares, é estável somente quando o estado fundamental é não degenerado. A estabilização deve ocorrer quando o grau de simetria é rebaixado, de modo que a degenerescência do estado fundamental seja levantada.

A configuração eletrônica do íon Cu(II) é d^9 e os níveis $3d$ são separados em 2E_g e ${}^2T_{2g}$ em um campo ligante de simetria cúbica [375]. Consequentemente, uma banda de absorção deveria ser observada nos espectros devido a transição ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$. A presença de três bandas requer uma distorção adicional. O estado fundamental deste íon em um campo ligante octaédrico pertence à representação 2E_g . Este estado fundamental degenerado permite uma distorção Jahn Teller, a qual pode ser considerada na interpretação dos espectros. Assim, em um campo tetragonal 2E_g e ${}^2T_{2g}$ separa os níveis em ${}^2B_{1g}$ e ${}^2A_{1g}$ e ${}^2B_{2g}$ e 2E_g , respectivamente, como mostra o diagrama da Figura 96. A diferença de energia entre ${}^2A_{1g}$ e ${}^2B_{2g}$ depende do grau de distorção. As bandas observadas em 0,96 e 1,04 μm são atribuídas as transições ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ e ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$, respectivamente. A banda em 410 nm é interpretada como uma transição ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ devido ao efeito Jahn Teller adicionado a separação do campo octaédrico.

Os nossos dados espectrais obtidos por PAS, quando comparados aos da literatura [281,376-378], indicam que há apenas uma distorção tetragonal sobre a simetria octaédrica nos complexos de Cu(II) suportados.

Os espectros dos complexos de Cu(II) suportados nas superfícies funcionalizadas, obtidos pelas duas técnicas (EE)(Figuras 84 a 89) e PAS (Figuras 90 a 95) são completamente diferentes. No entanto, os resultados das interpretações feitas em ambos os casos, levaram à mesma conclusão. A literatura [281] mostra que tanto na região do visível como do infravermelho próximo, os complexos de Cu(II) apresentam resultados semelhantes aos nossos.

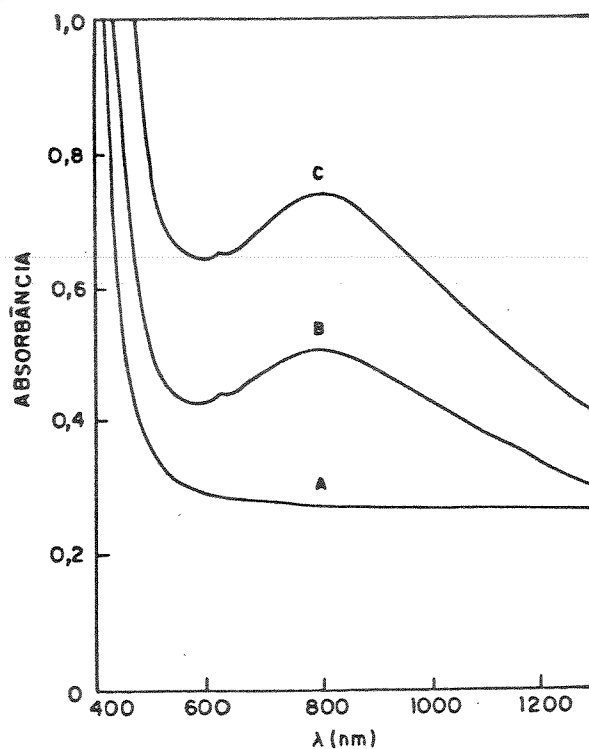


Figura 84. Espectros eletrônicos (EE) do íon Cu(II) adsorvido na Superfície $\equiv\text{Si-da}$ em acetona. A) $[\equiv\text{Si-da}]$; B) $[\equiv\text{Si-da-Cu(II)}]$ ($0,55 \text{ mmol dm}^{-3}$) e C) $[\equiv\text{Si-da-Cu(II)}]$ ($0,87 \text{ mmol dm}^{-3}$).

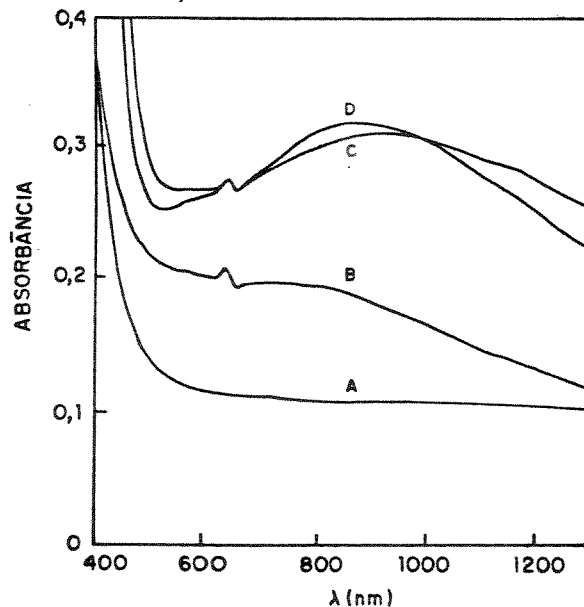


Figura 85. Espectros eletrônicos (EE) do íon Cu(II) adsorvido na Superfície $\equiv\text{Si-da}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-da}]$; B) $[\equiv\text{Si-da-Cu(II)}]$ ($0,15 \text{ mmol dm}^{-3}$); C) $[\equiv\text{Si-da-Cu(II)}]$ ($0,21 \text{ mmol dm}^{-3}$) e D) $[\equiv\text{Si-da-Cu(II)}]$ ($0,23 \text{ mmol dm}^{-3}$).

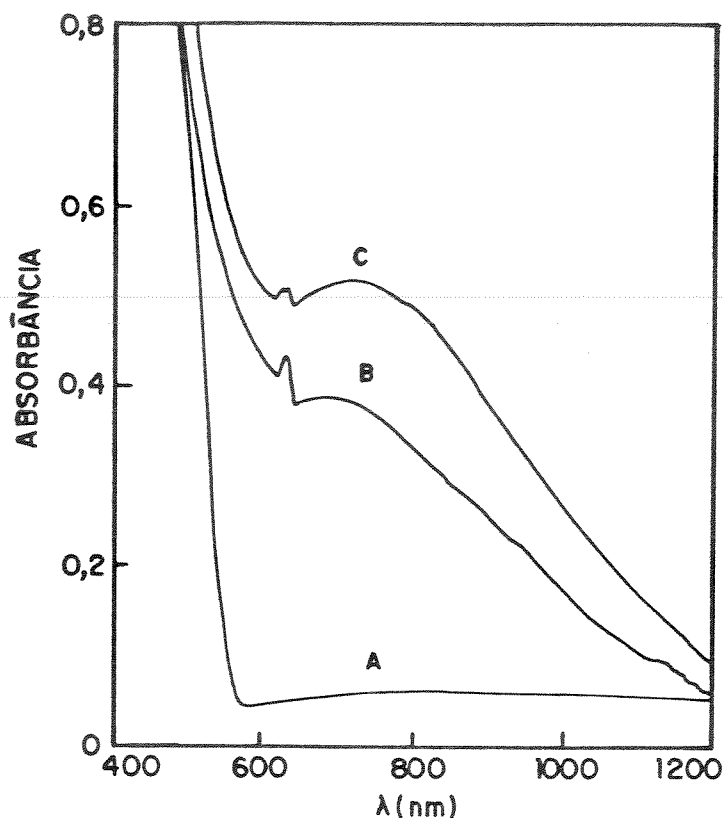


Figura 86. Espectros eletrônicos (EE) do íon Cu(II) adsorvido na Superfície $\equiv\text{Si-pa}$ em acetona. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$; B) $[\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}]$ ($1,03 \text{ mmol dm}^{-3}$); C) $[\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}]$ ($1,18 \text{ mmol dm}^{-3}$).

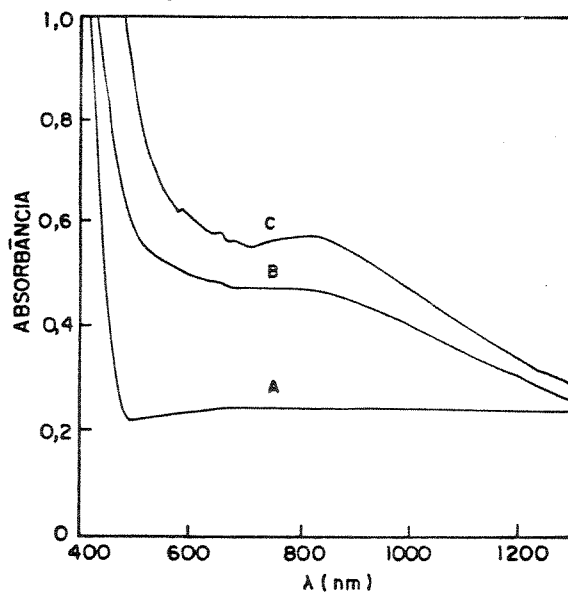


Figura 87. Espectros eletrônicos (EE) do íon Cu(II) adsorvido na Superfície $\equiv\text{Si-pa}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$; B) $[\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}]$ ($0,33 \text{ mmol dm}^{-3}$); C) $[\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}]$ ($0,38 \text{ mmol dm}^{-3}$).

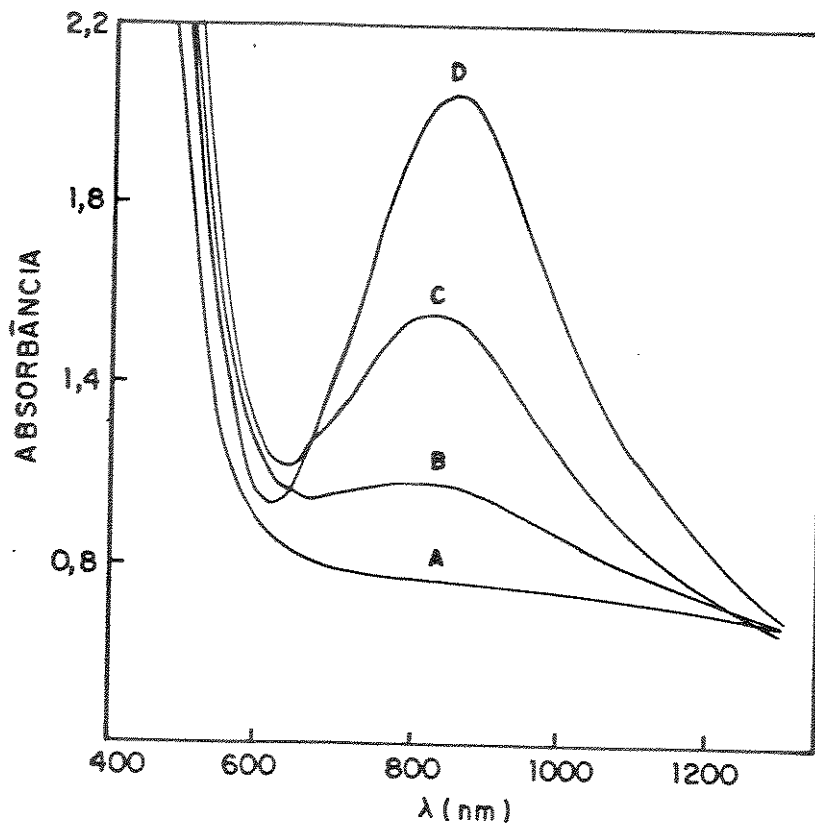


Figura 88. Espectros eletrônicos (EE) do íon Cu(II) adsorvido na Superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em acetona. A) $[\equiv\text{Si-ac}]$; B) $[\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}]$ ($0,43 \text{ mmol dm}^{-3}$); C) $[\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}]$ ($1,69 \text{ mmol dm}^{-3}$) e D) $[\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}]$ ($2,30 \text{ mmol dm}^{-3}$).

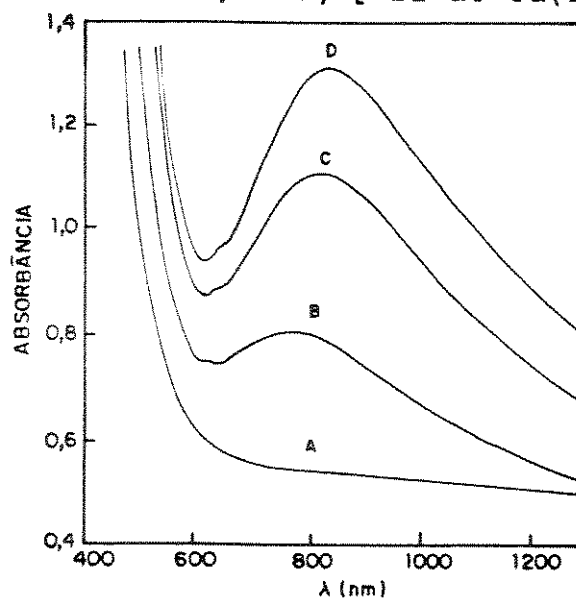


Figura 89. Espectros eletrônicos (EE) do íon Cu(II) adsorvido na Superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-ac}]$; B) $[\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}]$ ($0,42 \text{ mmol dm}^{-3}$); C) $[\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}]$ ($0,76 \text{ mmol dm}^{-3}$) e D) $[\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}]$ ($0,82 \text{ mmol dm}^{-3}$).

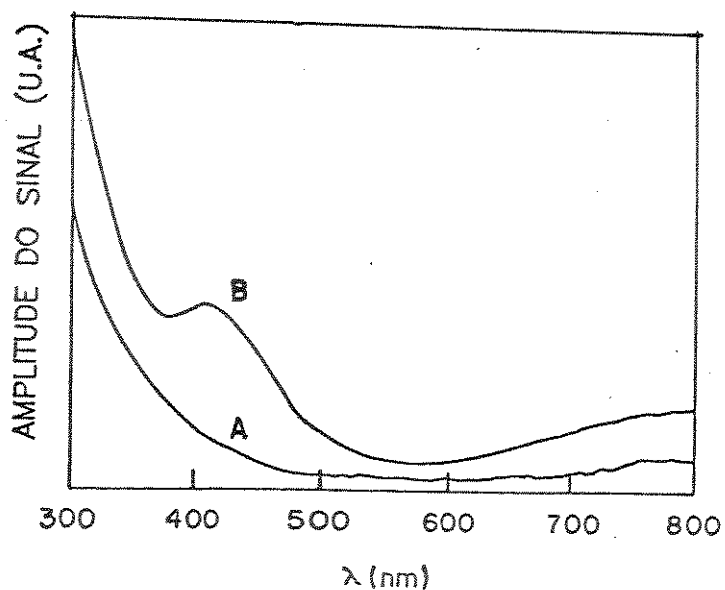


Figura 90. Espectros fotoacústicos (PAS) do íon Cu(II) adsorvido em $\equiv\text{Si-da}$ em etanol na região do visível. A) $[\equiv\text{Si-da}]$ e B) $[\equiv\text{Si-da-Cu(II)}](0,87 \text{ mmol dm}^{-3})$.

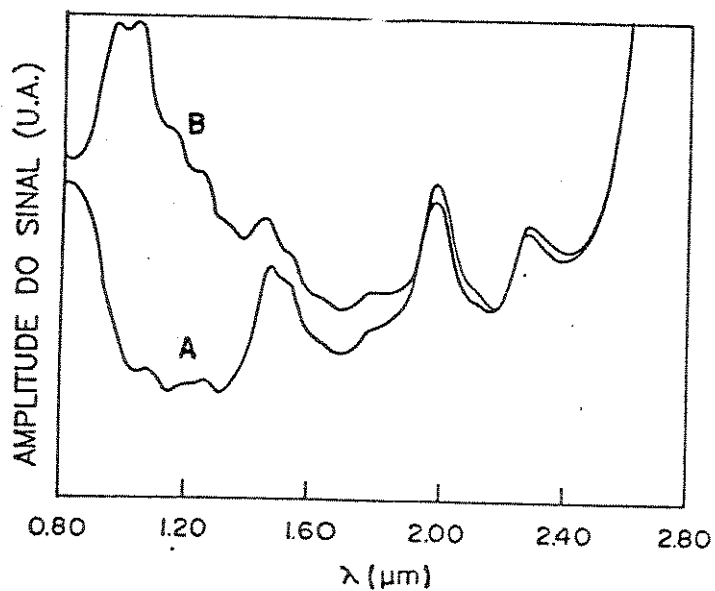


Figura 91. Espectros fotoacústicos (PAS) do íon Cu(II) adsorvido em $\equiv\text{Si-da}$ em etanol na região do IV próximo. A) $[\equiv\text{Si-da}]$ e B) $[\equiv\text{Si-da-Cu(II)}](0,87 \text{ mmol dm}^{-3})$.

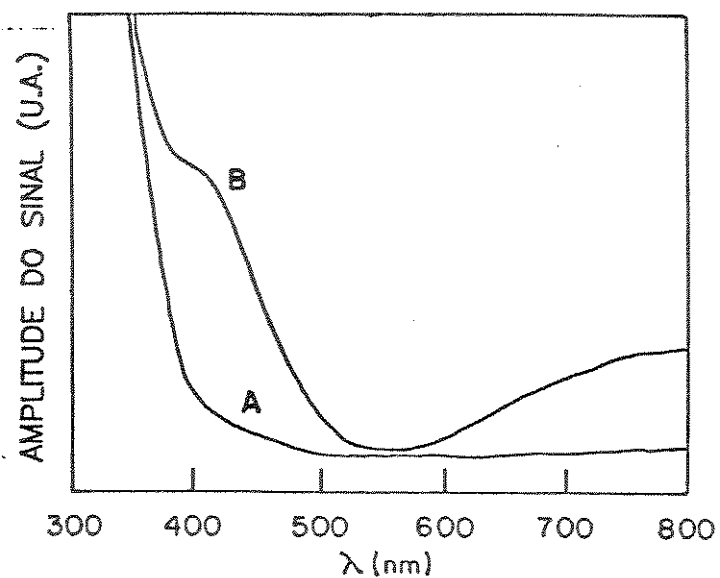


Figura 92. Espectros fotoacústicos (PAS) do íon Cu(II) adsorvido em $\equiv\text{Si-pa}$ em etanol na região do visível. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$ e B) $[\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}](0,41 \text{ mmol dm}^{-3})$.

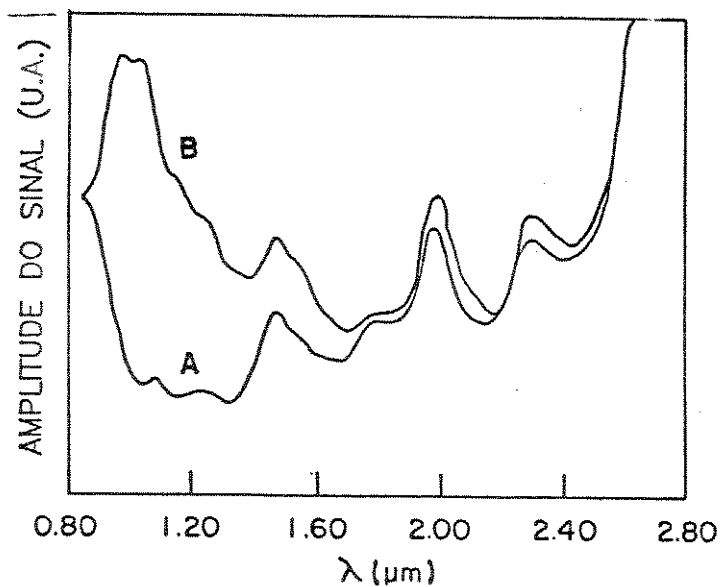


Figura 93. Espectros fotoacústicos (PAS) do íon Cu(II) adsorvido em $\equiv\text{Si-pa}$ em etanol na região do IV próximo. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$ e B) $[\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}](0,41 \text{ mmol dm}^{-3})$.

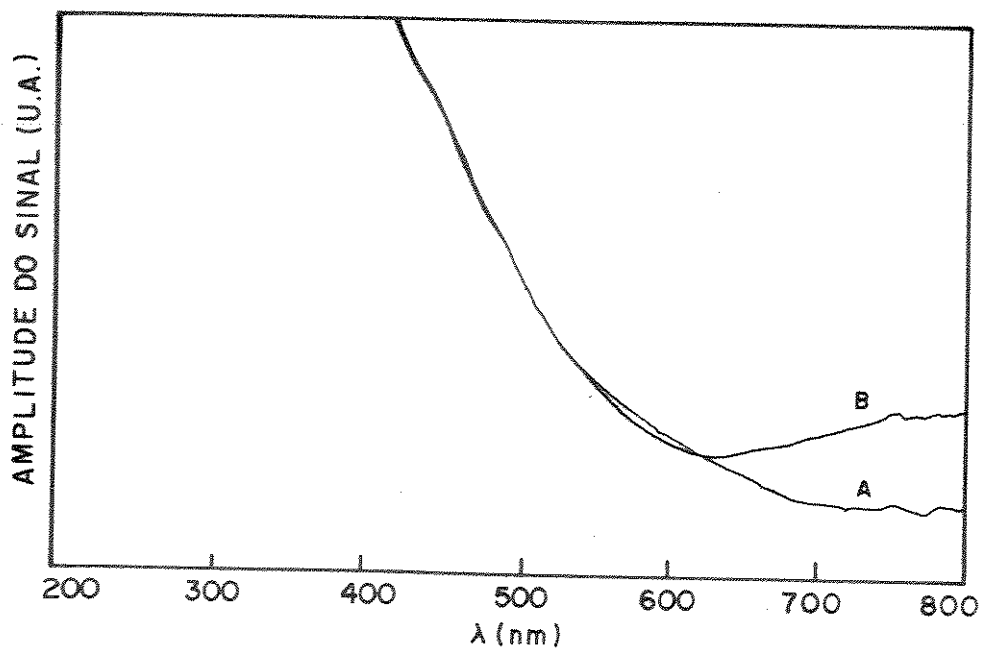


Figura 94. Espectros fotoacústicos (PAS) do íon Cu(II) adsorvido em $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol na região do visível. A) $[\equiv\text{Si-ac}]$ e B) $[\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}](0,82 \text{ mmol dm}^{-3})$.

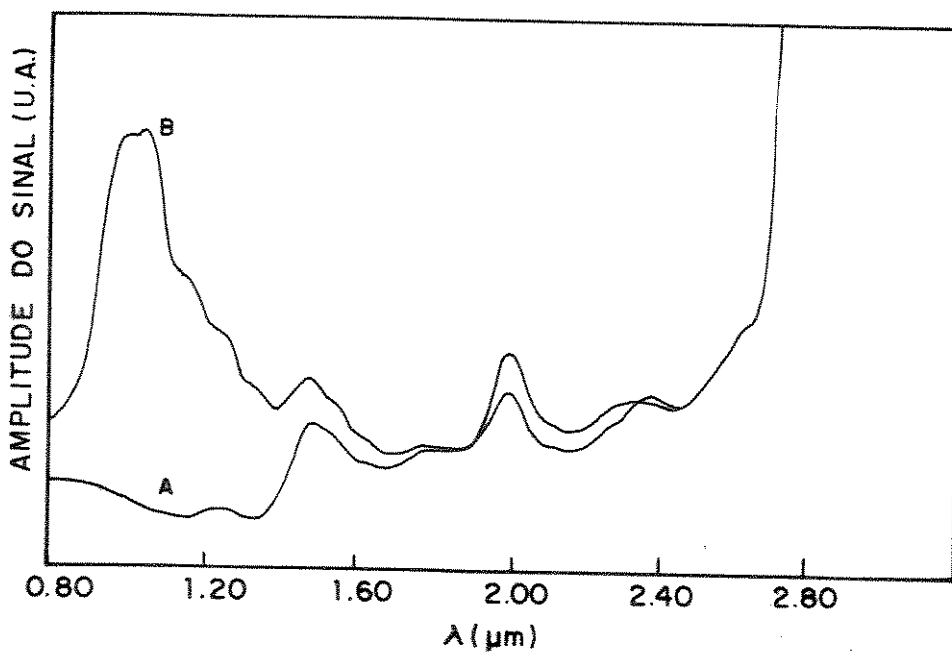


Figura 95. Espectros fotoacústicos (PAS) do íon Cu(II) adsorvido em $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol na região do IV próximo. A) $[\equiv\text{Si-ac}]$ e B) $[\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}](0,82 \text{ mmol dm}^{-3})$.

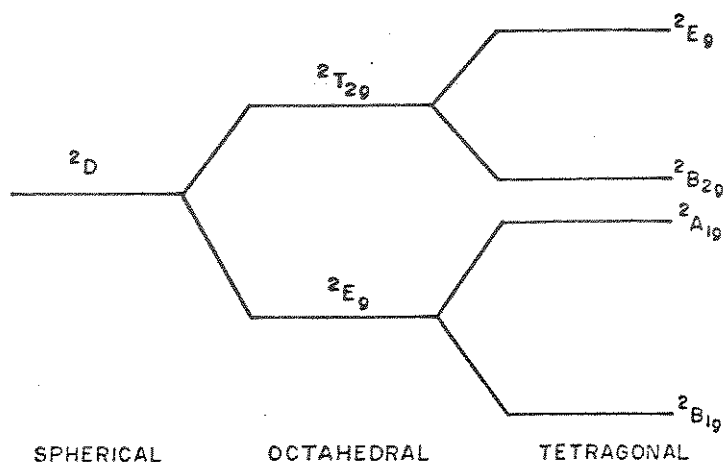


Figura 96. Diagrama de energia para o íon Cu(II) em simetrias esférica, octaédrica e tetraédrica.

Tabela 58. Posição das bandas de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) obtidas nos espectros eletrônicos (EE) para o íon Cu(II) complexados em $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, suas atribuições e a simetria.

Complexos Suportados	Solv.	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Transição	Simetria
[$\equiv\text{Si-da-Cu(II)}$]	acet.	800	$2E_g \rightarrow 2T_{2g}$	Octaédrica com distorção tetragonal
	etan.	875		
[$\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}$]	acet.	750	$2E_g \rightarrow 2T_{2g}$	
	etan.	825		
[$\equiv\text{Si-ac-Cu(II)}$]	acet.	850	$2E_g \rightarrow 2T_{2g}$	
	etan.	800		

acet.(acetona) e etan.(atanol)

4.8.3. Espectros Eletrônicos dos Complexos de NiCl₂ Suportados nas Superfícies ≡Si-da, ≡Si-da e ≡Si-ac

O íon Ni(II) tem configuração d⁸. Os espectros eletrônicos (EE) de seus complexos suportados [≡Si-da-Ni(II)](Figura 97), [≡Si-pa-Ni(II)](Figura 98) e [≡Si-ac-Ni(II)](Figura 99), obtidos da adsorção em etanol, apresentam na região do visível, uma banda larga e forte entre 600 e 720 nm. Nela podemos observar três bandas principais em 625, 660 e 690 nm e um ombro em 610 nm. No espectro (Figura 99) em virtude da fraca intensidade da cor, adquirida pela superfície complexada com Ni(II), não foi possível detectar as três bandas anteriormente citadas. Mas, o espectro apresentou pequena absorção na região compreendida entre 600 e 720 nm, o que de certo modo, confirma o Ni(II) complexado na superfície ≡Si-ac. Por outro lado, sabe-se também, que esta superfície apresenta coloração marron, esta possivelmente deve ter mascarado a cor verde-azulado esperada para o complexo de Ni(II) com esta superfície. A absorção nesta região do espectro e as três bandas observadas 625, 660 e 690 nm (Figuras 97 e 98), são de características de complexos de Ni(II) tetraedricamente coordenado [281].

A tabela 59 apresenta as regiões do espectro eletrônico (EE), onde aparecem as principais bandas de absorção (em nm), para os complexos de Ni(II) em etanol, suportados nas três superfícies funcionalizadas, suas atribuições e a simetria.

O diagrama de energia para o sistema d⁸ em simetria tetraédrica [283] prevê que o espectro de Ni(II) tetracoordenado consiste de três bandas correspondendo a transição permitida por spin ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$; ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$ e ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$, junto com várias bandas proibidas por spin [281].

Os espectros de Ni(II) na superfície [≡Si-da-Ni(II)] (Figura 97) e [≡Si-pa-Ni(II)](Figura 98) na região do visível é muito similar ao de Ni(II) em superfície de ZnO, o qual foi atribuída a simetria tetraédrica [281].

Concluimos portanto, que os complexos de Ni(II) suportados nas superfícies funcionalizadas apresentam simetria tetraédrica.

Por outro lado, os espectros PAS do complexo de Ni(II) na superfície [\equiv Si-pa-Ni(II)] tanto na região do visível como no infravermelho próximo são apresentados nas Figuras 100 e 101, respectivamente e para o complexo (\equiv Si-da-Ni(II)] foi obtido somente na região do visível (Figura 102).

Duas bandas de absorção fotoacústica para o complexo de Ni(II) são observadas no espectro da (Figura 100) em 420 e 670 nm na região do visível e uma outra em 1,56 μ m no infravermelho próximo (Figura 101), que foram atribuídas as transições ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$, ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$ e ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$, com simetria tetraédrica.

Já o espectro PAS do complexos [\equiv Si-da-Ni(II)](Figura 101) apresenta uma semelhança muito grande com aquele obtido através do espectro (EE)(Figura 97), com exceção da banda que aparece em 420 nm. Contudo não conseguimos detectar as bandas no infravermelho para este complexo.

Também não conseguimos o espectro PAS do Ni(II) no complexo de [\equiv Si-ac-Ni(II)], provavelmente pelos mesmos motivos citados anteriormente.

Como pode ser visto, os espectros PAS (Figuras 100 e 102) no visível são bastante semelhantes aos espectros EE (Figuras 97 e 98) na região do visível, indicando assim, que a simetria para a vizinhança do íon Ni(II) nestes complexos é mesmo a tetraédrica.

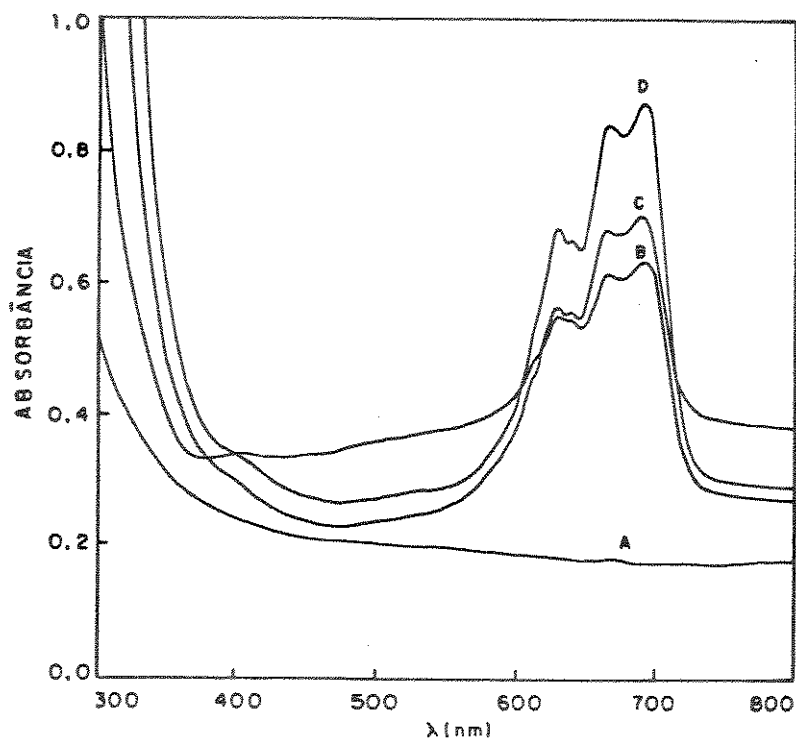


Figura 97. Espectros eletrônicos (EE) do íon Ni(II) adsorvido na superfície $\equiv\text{Si-da}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-da}]$; B) $[\equiv\text{Si-da-Ni(II)}](0,18 \text{ mmol dm}^{-3})$; C) $[\equiv\text{Si-da-Ni(II)}](0,32 \text{ mmol dm}^{-3})$ e D) $[\equiv\text{Si-da-Ni(II)}](0,36 \text{ mmol dm}^{-3})$.

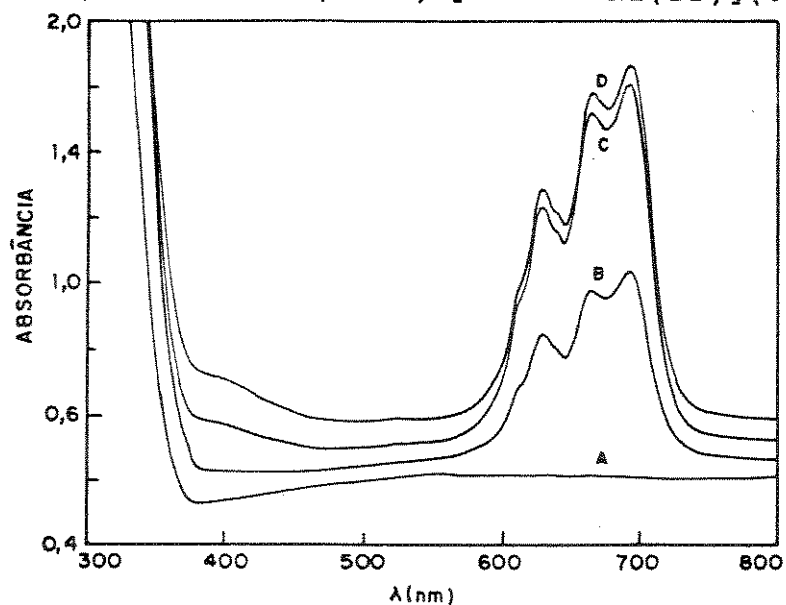


Figura 98. Espectros eletrônicos (EE) do íon Ni(II) adsorvido na superfície $\equiv\text{Si-pa}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$, B) $[\equiv\text{Si-pa-Ni(II)}](0,14 \text{ mmol dm}^{-3})$, C) $[\equiv\text{Si-pa-Ni(II)}](0,25 \text{ mmol dm}^{-3})$ e D) $[\equiv\text{Si-da-Ni(II)}](0,37 \text{ mmol dm}^{-3})$.

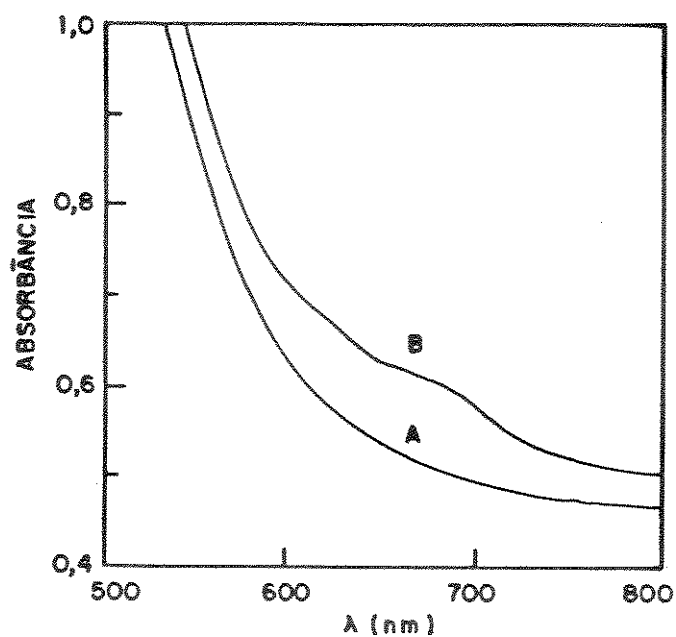


Figura 99. Espectros eletrônicos (EE) do íon Ni(II) adsorvido na superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em etanol. A) $[\equiv\text{Si-ac}]$ e B) $[\equiv\text{Si-ac-Ni(II)}](0,30 \text{ mmol dm}^{-3})$

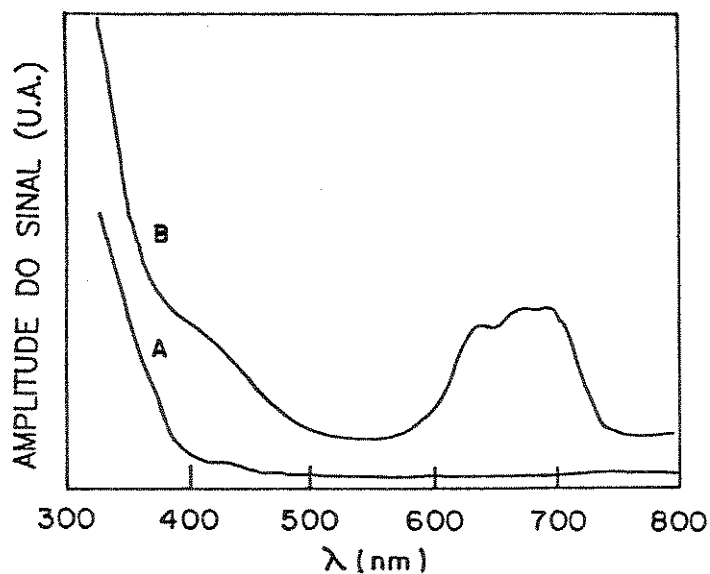


Figura 100. Espectrosfotoacústicos(PAS) do íon Ni(II) adsorvido em $\equiv\text{Si-pa}$ em etanol na região do visível. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$ e B) $[\equiv\text{Si-pa-Ni(II)}](0,18 \text{ mmol dm}^{-3})$.

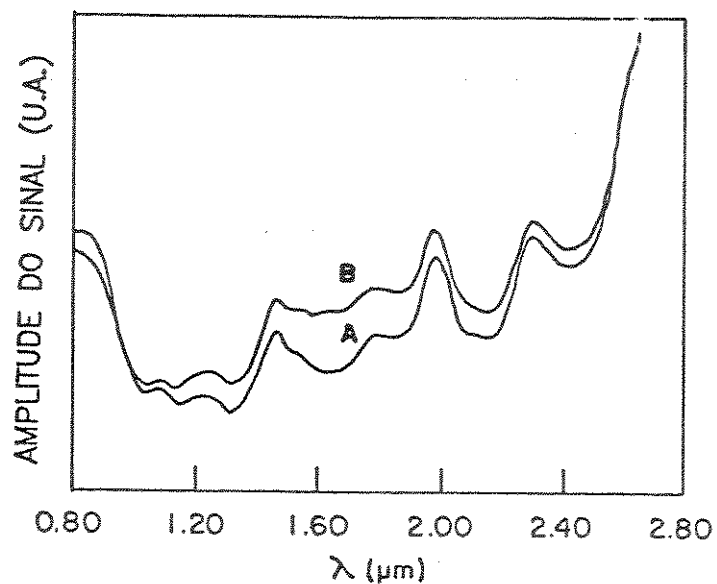


Figura 101. Espectrosfotoacústicos(PAS) do íon Ni(II) adsorvido em $\equiv\text{Si-pa}$ em etanol no IV próximo. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$ e B) $[\equiv\text{Si-pa-Ni(II)}](0,18 \text{ mmol dm}^{-3})$.

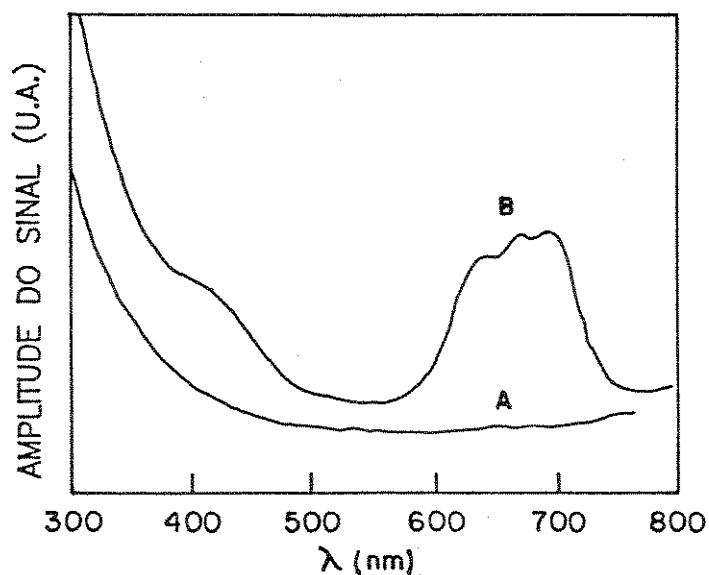


Figura 102. Espectrosfotoacústicos(PAS) do íon Ni(II) adsorvido em $\equiv\text{Si-da}$ no região de visível. A) $[\equiv\text{Si-da}]$ e B) $[\equiv\text{Si-da-Ni(II)}](0,32 \text{ mmol dm}^{-3})$.

Tabela 59. Região de absorção dos espectros eletrônicos (EE) para os íons Ni(II) complexados em ≡Si-da, ≡Si-pa e ≡Si-ac, suas atribuições e a simetria.

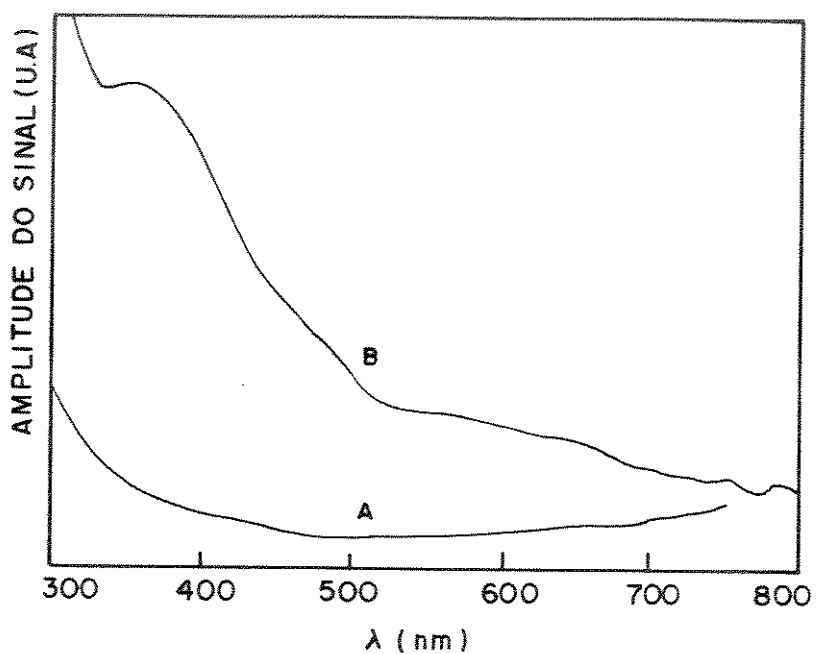
Complexos Suportados	Solv.	Região de Absorção (nm)	Transição	Simetria
[≡Si-da-Ni(II)]	etan.	600 - 720	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	Tetraédrica
[≡Si-pa-Ni(II)]	etan.	600 - 720	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	
[≡Si-ac-Ni(II)]	etan.	600 - 720	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	

4.8.4. Espectros Eletrônicos dos Complexos de Cr(VI) Suportados nas Superfícies ≡Si-da e ≡Si-pa.

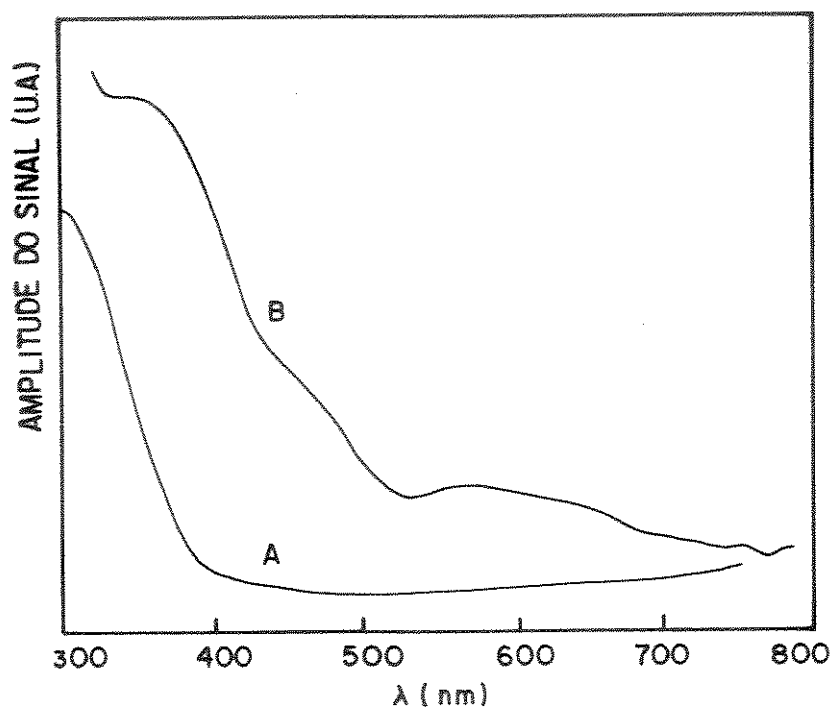
Os espectros de absorção fotoacústicos (PAS) dos complexos suportados [≡Si-da-Cr(VI)](Figura 103) e [≡Si-pa-Cr(VI)](Figura 104), obtidos através da adsorção de $Cr_2O_7^{2-}$ em solução ácida ($(HNO)_3$, $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}), consistem em três bandas. Uma delas, situa-se na região do ultravioleta, é bastante intensa, centrada em 380 nm. Esta banda é conhecida como banda de transferência de carga e, é característica de Cr(VI) [281] que tem configuração d^0 em simetria tetraédrica [290]. As outras duas ocorrem no visível. No caso, a segunda banda é mais fraca, localiza-se em 490 nm e uma outra banda larga que vai de 530 a 680 nm com um máximo de absorção em 580 nm. Essas bandas em 490 e 580 nm são atribuídas as transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ respectivamente, características das espécies Cr(III) [379] que tem configuração d^3 , em simetria octaédrica ligeiramente distorcida [281,290]. No nosso caso, estas bandas que aparecem na região do visível são originadas

possivelmente da redução da espécie Cr(VI) a Cr(III) em meio ácido.

Através da espectroscopia fotoacústica pudemos observar a presença do cromo nos estados de oxidação Cr(VI) e Cr(III) com as respectivas bandas, suas atribuições e a simetria.



Figuras 103. Espectros fotoacústicos (PAS). A) [≡Si-da] e B) [≡Si-da-Cr(VI)] (0,40 mmol dm⁻³).



Figuras 104. Espectros fotoacústicos (PAS). A) $[\equiv\text{Si-da}]$ e B) $[\equiv\text{Si-da-Cr(VI)}](0,50 \text{ mmol dm}^{-3})$.

4.9. Espectros de EPR dos Complexos de CuCl_2 e Cr(VI) Suportados em Superfície de $\equiv\text{Si-pa}$.

Na Figura 105, temos os espectros de EPR para as amostras do complexo $[\equiv\text{Si-pa-Cr(VI)}]$, obtido em solução de HNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Os mesmos, consiste de uma linha em $g \approx 2,0$ que é gerada pela espécie Cr(III) , porém não foram observadas linhas em valores de g altos (4,0 e 6,0) conforme previsto para simetrias distorcidas. Esta ressonância é associada aos íons Cr(III) em simetria octaédrica com distorção tetragonal [290].

Através de EPR observamos que a espécie Cr(III) está mesmo presente na estrutura do complexo $[\equiv\text{Si-pa-Cr(VI)}]$. Este resultado confirmou o que foi dito anteriormente em PAS.

Os espectros de EPR do complexo suportado $[\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}]$ mostram uma ressonância em $g = 2,08$, característica do íon Cu(II) em simetria octaédrica com distorção tetragonal (axial)[290].

Estudos detalhado de EPR estão sendo feito com os íons Cu(II) , Co(II) e Ni(II) complexados nas três superfícies funcionalizadas.

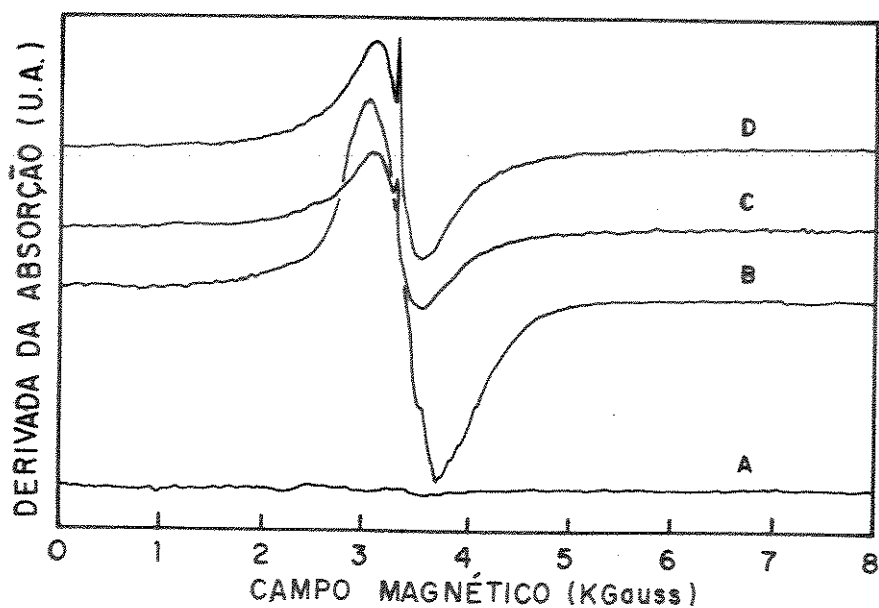


Figura 105. Espectros de EPR. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$, B) $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ (sólido), C) $[\equiv\text{Si-pa-Cr(VI)}]$ ($0,26 \text{ mmol dm}^{-3}$) e D) $[\equiv\text{Si-pa-Cr(VI)}]$ ($0,46 \text{ mmol dm}^{-3}$).

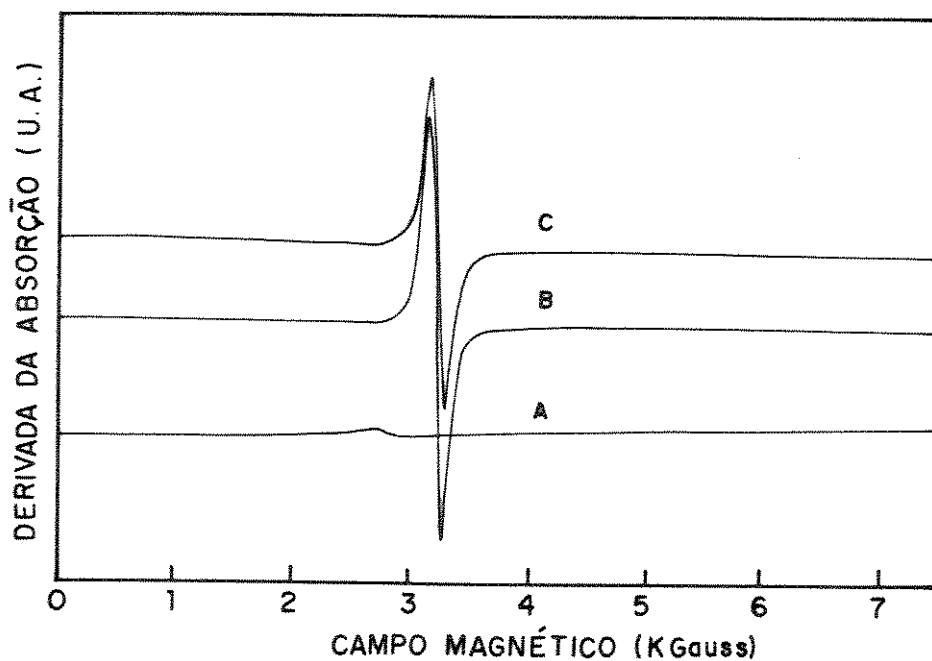


Figura 106. Espectros de EPR. A) $[\equiv\text{Si-pa}]$, B) $[\equiv\text{Si-pa-Cu(II)}]$ ($0,18 \text{ mmol dm}^{-3}$) e C) $[\text{Si-pa-Cu(II)}]$ ($0,40 \text{ mmol dm}^{-3}$).

4.10. Superfícies Regeneradas e Estabilidade Química dos Grupos Organofuncionalizados

No processo de regeneração das sílicas organofuncionalizadas, contendo íons metálicos adsorvidos, verificou-se através das análises efetuadas de nitrogênio, de adsorção de íons metálicos e espectral na região de infravermelho, que os grupos organofuncionais de natureza básica ligados à superfície da sílica gel permaneceram invariáveis. Isto indica que estes materiais assim tratados, podem ser reutilizáveis por diversas vezes sem que haja perda de matéria orgânica e conseqüentemente de sua capacidade específica de adsorção, mostrando deste modo, excelente estabilidade química.

5. CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados neste trabalho podemos concluir que:

- A superfície da sílica gel de área superficial específica (S_{BET}) = $503 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, foi modificada via silanização com os grupos 3-cloropropilas e 3-aminopropilas, seguida da funcionalização com as moléculas ligantes, diacetamida; N-(2-piridil)acetamida e acétilacetona, obtendo-se as superfícies $\equiv\text{Si-da}$; $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$. Em consequência, a área superficial diminui de 116; 132 e $143 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente.

- As análises elementares de carbono e nitrogênio permitiram estimar o grau de funcionalização dessas superfícies, obtendo-se 0,286; 0,345 e 0,616 mmol de da, pa e ac ligados por grama de sílica. Obedecendo a seguinte ordem $\equiv\text{Si-ac} > \equiv\text{Si-pa} > \equiv\text{Si-da}$.

- Além das análises elementares, as superfícies funcionalizadas foram caracterizadas por IV e RMN- $^{13}\text{C}/\text{MAS}$. Estas técnicas confirmaram a presença das moléculas orgânicas ancoradas na superfície da sílica.

- Através das análises térmicas TG e DSC, podemos dizer que as sílicas funcionalizadas mostraram ser termicamente estáveis a uma temperatura de aproximadamente 523K.

As isotermas construídas com base nos estudos de equilíbrio dos cloretos divalentes Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg em etanol e acetona e Cr(VI) em meio ácido com as superfícies $\equiv\text{Si-da}$, $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$, mostraram que a adsorção segue o modelo proposto por Langmuir. Destes estudo observou-se que:

a) O solvente exerce influência importante nos sistemas estudados, causado pela diferença de polaridade.

b) O efeito de solubilidade do soluto no solvente, reflete também no grau de adsorção.

c) O tempo de agitação necessário para que os sistemas atinjam o equilíbrio de adsorção é cerca de 20 minutos, evidenciando cinéticas rápidas para esses processos.

d) O grau de adsorção dos cátions pelas superfícies obedece o grau de funcionalização: $\equiv\text{Si-ac}$ $\equiv\text{Si-pa}$ $\equiv\text{Si-da}$.

e) Os valores de N^S mostraram que para um determinado cátion metálico, a adsorção em acetona foi sempre maior que em etanol como mostram as sequências: $\equiv\text{Si-da}$: Cu > Co > Zn em acetona e Cd > Hg > Zn > Ni > Co > Cu em etanol; $\equiv\text{Si-pa}$: Cu > Co > Zn em acetona e Hg = Cd = Zn > Co > Cu > Ni em etanol; $\equiv\text{Si-ac}$: Cu > Co > Zn em acetona e Hg > Cd > Cu > Co > Zn > Ni em etanol.

f) Todos os sistemas apresentaram excelente adequação ao modelo de Langmuir, como atestam os valores dos coeficientes de correlação (r). Os valores da constante K' encontram-se na ordem de 10^3 l mol^{-1} , como este parâmetro é proporcional a constante de equilíbrio (K), sugerem que os complexos suportados formados com as três superfícies funcionalizadas são estáveis.

g) A adsorção das espécies Cr(VI) nas três superfícies segue a mesma ordem de funcionalização.

- A adsorção dos cátions divalentes sobre a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ em meio aquoso em função do pH, apresentou de acordo com os valores de N_f encontrados na faixa de pH de 5,0 a 8,0, a seguinte ordem de afinidades: Hg > Cd > Cu > Zn > Co > Ni.

- As titulações calorimétricas das suspensões das superfícies funcionalizadas com as soluções dos cátions divalentes em etanol e acetona, resultaram em isotermas que obedecem a Equação de Langmuir modificada. A linearização destas isotermas possibilitou a determinação dos parâmetros termoquímicos K_e , ΔH , ΔG e ΔS da interação cátion-ligante suportado. Desses estudos observamos que:

a) Com exceção do Co com as superfícies $\equiv\text{Si-ac}$, $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-pa}$ em etanol; Zn com $\equiv\text{Si-da}$ em acetona e Hg com a mesma superfície em etanol e Zn com $\equiv\text{Si-ac}$ em ambos os solventes, todos os valores de ΔH foram exotérmicos.

b) Os valores de entalpia (ΔH) revelaram que os processos são mais exotérmicos para o Cu em acetona, na sequência: Cu > Zn > Co para as três superfícies funcionalizadas.

c) Os valores de K_e representam um fator de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio (K), são da ordem 10^3 a 10^5 , $l\ mol^{-1}$, o que representa uma boa estabilidade termodinâmica dos complexos suportados.

d) Os valores da variação de energia livre (ΔG) foram obtidos através de K_e e dão evidências de que as interações dos cátions com as três superfícies funcionalizadas são favoráveis, ou seja, ocorrem de forma espontânea.

e) Os valores favoráveis da variação de entropia ($\Delta S > 0$) em sua maioria acompanham as variações entálpicas favoráveis ($\Delta H < 0$).

- Na maioria dos casos as espectroscopias EE, PAS e EPR, se usadas simultaneamente, são complementares no que se refere às informações sobre a estrutura dos íons nos complexos. Os resultados dos espectros de absorção eletrônica EE e PAS dos complexos suportados sugerem: a) uma simetria tetraédrica para o Co e Ni e Cr(VI) e b) uma simetria octaédrica com fortes distorções tetragonais para o Cu.

- As sílicas funcionalizadas foram regeneradas mediante soluções ácidas. As análises efetuadas posteriormente, mostraram que os grupos funcionais de matrizes básicas ligadas a superfícies da sílica permaneceram invariáveis. Isto indica, que estes materiais podem ser reutilizáveis por diversas vezes sem que haja perda de matéria orgânica, mostrando deste modo, excelente estabilidade química.

Portanto, como pode ser observado pelos estudos realizados neste trabalho verifica-se que estes conhecimentos sobre as propriedades de adsorção de espécies químicas em superfícies de sílicas funcionalizadas, fornecem perspectivas de novas aplicações destes materiais, para as mais diversas finalidades desde analíticas às comatográficas e às catalíticas que ainda precisam ser exploradas.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] D. BEREK and I. NOVÁK,
Chromatogr., 30 (1990) 582.
- [2] A. TONG, Y. AKAMA and S. TANAKA,
Anal. Chim. Acta, 230 (1990) 179.
- [3] A. V. GAIDA and S. M. STAROVEROV,
Mendeleev Chem. J., 34 (1989) 100.
- [4] G. V. LISICHKIN,
Mendeleev Chem. J., 34 (1989) 1.
- [5] M. D. BRITTON,
Angew. Chem. Ind. Ed. Engl., 75 (1976) 346.
- [6] D. C. BAILEY and S. H. LANGER,
Chem. Rev., 81 (1982) 109.
- [7] P. TUNDO, P. VENTURELLO and E. ANGELETTI,
J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 6547.
- [8] C. AIROLDI and E. F. C. ALCÂNTARA,
Colloids Surfaces, 39 (1989) 291.
- [9] D. E. LEYDEN, G.H. LUTRELL, W. K. NONIDEZ and D. B. WERBO,
Anal. Chem., 48 (1981) 67.
- [10] F. R. HARTLEY and P. N. VEZEI,
Adv. Organomet. Chem., 15 (1977) 189.
- [11] D. G. KURTH, and T. BEIN,
Angew. Chem. Ind. Ed. Engl., 31 (1992) 336.
- [12] R. KOCJAN and S. PRZEIZLAKOWSKI,
Talanta, 39 (1992) 63.
- [13] F. ORTEGA,
Anal. Chim. Acta, 257 (1992) 79.
- [14] L. C. SANDER and S. A. WISE,
CRC - Critical Rev. Anal. Chem., 18 (1987) 299.
- [15] A. FOUCOULT and R. ROSSET,
Analisis, 17 (1989) 485.
- [16] G. V. LISICHKIN, G. V. KUDRYAVTSEV and P. V. NESTERENKO,
J. Anal. Chem. USSR, 38 (1983) 1288.

- [17] G. M. WOLTERMAN and V. A. DURANTE,
Inorg. Chem., 22 (1983) 1954.
- [18] L. T. KUBOTA, Y. GUSHIKEN, S. CASTRO and J. C. MOREIRA,
Colloids and Surfaces, 57 (1991) 11.
- [19] J. G. P. ESPINOLA, J. M. P. FREITAS, S. F. OLIVEIRA and C. AIROLDI,
Colloids and Surfaces, 68 (1992) 261.
- [20] M. BOUDART,
Chemtech, (1974) 370.
- [21] N. K. SHONIYA, S. M. STARROVEROV, Yu. S. NIKITIN and G. V. LISICHIN,
Russ. J. Phys. Chem., 58 (1984) 420.
- [22] K. UNGER,
Angew. Chem. Ind. Ed. Engl., 11 (1972) 267.
- [23] Y. I. TARASEVCH,
Mendeleev Chem., J. 34 (1989) 89.
- [24] A. W. ADAMSON,
"Physical Chemistry of Surfaces", 5th Ed., John Wiley & Sons, New York, (1990).
- [25] U. DESCHLER, P. KLEINSCHMIT, P. PANSTER,
Angew. Chem. Ind. Ed. Engl., 25 (1986) 236.
- [26] M. A. MIZHIMITSKII, Yu. A. YUZHELEVSKII,
Russ. Chem. Rev., 56 (1987) 355.
- [27] M. A. MARSHALL, H. A. MATTOLA,
Anal. Chem., 57 (1985) 729.
- [28] P. M. SOKOZHENKIN, A. I. SEMIKOPNYI, V. Z. SHARF, C. V. LISICHKIN,
Russ. J. Phys. Chem., 62 (1988) 218.
- [29] G. V. LISICHKIM, G. V. KUDRYAVTSEV, P. N. NESTERENKO,
J. Anal. Chem. USSR, 38 (1983) 1288.
- [30] G. V. KUDRYAVTSEV, G. V. LISICHKIN, V. M. IVANOV,
J. Anal. Chem. USSR, 38 (1983) 16.
- [31] Y. KURUSU and D. C. NECKERS,
J. Org. Chem., 56 (1991) 1981.

- [32] T. NISHIGUCHI and M. BOUGAUCHI,
J. Org. Chem., 55 (1990) 5609.
- [33] K. G. ALUM, R. D. HANCOCK, I. V. HOWELL, S. MCKENZIE, R. C.
PITKETHLY and P. J. ROBINSON,
J. Organomet. Chem., 87 (1975) 203.
- [34] D. C. BAILEY and S. H. LANGER,
Chem. Rev., 81 (1981) 109.
- [35] M. CZAKOVÁ and M. CAPKA,
J. Mol. Catal., 11 (1981) 313.
- [36] F. J. KAROL,
Catal. Rev. Sci. Eng., 26 (1984) 557.
- [37] Z. M. MICHALSKA, M. CAPKA and J. STOCH,
J. Mol. Catal., 11 (1981) 323.
- [38] A. Ya. YUFFA, V. V. MAZAEV, N. N. LEBEDEVA, A. A. MALYGIN,
A. A. MAL'KOV and E. A. SASNOV,
Mendeleev Chem. J., 35 (1990) 19.
- [39] A. L. PRIGNANO and W. C. TROGLER,
J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 3586.
- [40] D. D. WHITEHURST,
Chemtech. (1980) 44.
- [41] M. BOUMAHRAZ, V. Ya. DAVYDOV and A. V. KISELEV,
Chromatogr., 15 (1982) 751.
- [42] N. SIMONZADEH and A. A. SCHILT,
Talanta, 35 (1988) 187.
- [43] W. WASIAK and W. SZCZEPANIAK,
Chromatogr., 18 (1984) 205.
- [44] D. J. SUCLING,
Chem. Soc. Rev., 6 (1977) 215.
- [45] A. P. FILIPPOV, V. M. ZYATKOVSKII and I. A. KARPENKO,
Theoret. Exp. Chem., 17 (1981) 278.
- [46] C. AIROLDI, Y. GUSHIKEM and J. G. P. ESPÍNOLA,
Colloids Surfaces, 17 (1986) 317.
- [47] C. AIROLDI and A. S. GONÇALVES,
Colloids Surfaces, 28 (1987) 199.

- [48] Y. GUSHIKEN and M. A. A. SILVA,
J. Colloid Interface Sci., 107 (1985) 81.
- [49] A. S. GONÇALVES, C. AIROLDI,
Polyhedron, 8 (1989) 2901.
- [50] Y. GUSHIKEM and J. C. MOREIRA,
J. Colloid Interface Sci., 107 (1985) 70.
- [51] J. G. P. ESPÍNOLA, J. M. P. FREITAS, S. F. OLIVEIRA and C. AIROLDI,
Colloids Surfaces, 68 (1992) 261.
- [52] M. S. IAMAMOTO and Y. GUSHIKEM,
J. Colloid Interface Sci., 129 (1989) 162.
- [53] E. I. S. ANDREOTTI and Y. GUSHIKEM,
J. Colloid Interface Sci., 142 (1991) 97.
- [54] M. L. BRUENING, D. M. MITCHELL, R. M. IZATT and R. L. BRUENING,
Separation Sci. Technol., 26 (1991) 761.
- [55] C. KANTIPULY, S. KATRAGADDA, A. CHOW and H. D. GESSER,
Talanta, 37 (1990) 491.
- [56] G. V. KUDRYAVTSEV, V. M. IVANOV, G. V. LISICHKIN,
Dokl. Chem. SSSR, 250 (1980) 39.
- [57] J. S. BRADSHAW, K. E. KRAKOWIAK, B. J. TARBET, R. L. BRUENING, P. B. SAVAGE and R. M. IZATT,
J. Org. Chem., 53 (1988) 3190.
- [58] L. M. SIMONOVA, G. V. KUDRYAVTSEV, I. M. BRUSKINA and V.V. ISPRAVENIKOVA,
J. Anal. Chem. USSR, 42 (1987) 827.
- [59] C. SAMARA and TH. A. KOUIMTZIS,
Anal. Chim. Acta, 174 (1985) 305.
- [60] K. TERADA, A. IMOUE, J. IMAMURA and T. KIBA,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 50 (1977) 1060.
- [61] V. V. SKOPENKO, T. P. LISHKO, A. K. TROFIMCHUK and T. A. SUKHAN,
Soviet. Prog. Chem., 52 1986 31.

- [62] D. E. LEYDEN, G. H. LUTTRELL,
Anal. Chem., 47 (1975) 1612.
- [63] D. E. LEYDEN, G. H. LUTTRELL, W. K. NONIDEZ and D. B. WERBO,
Anal. Chem., 48 (1976) 67.
- [64] D. E. LEYDEN, M. L. STEELE and B. B. JABLONSKI,
Anal. Chim. Acta, 100 (1978) 545.
- [65] A.G. HOWARD, M. VOLKAN and D. Y. ATAMAN,
Analyst, 112 (1987) 159.
- [66] P. SUTTHIVAIYAKIT and A. KETTRUP,
Anal. Chim. Acta, 169 (1985) 331.
- [67] S. WATANESK and A. A. SCHILT,
Talanta, 33 (1986) 895.
- [68] R. K. ILER,
"The chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York (1979).
- [69] K. UNGER,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 267.
- [70] R. CIOLA,
"Fundamentos da Catálise", EDUSP, São Paulo, S.P., 1^a Ed. (1981).
- [71] C. G. ARMISTEAD,
J. Phys. Chem., 73 (1969) 3947.
- [72] J. OSCIK,
"Adsorption", John Wiley & Sons, New York (1982).
- [73] H. P. BOEHN,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 5 (1966) 533.
- [74] L. T. ZHURAVLEV,
Langmuir, 3 (1987) 316.
- [75] R. P. W. SCOTT and S. TRAIMAN,
J. Chromatogr., 196 (1980) 193.
- [76] D. F. CODOGAN and D. T. WAWYER,
Anal. Chem., 42 (1970) 190.

- [77] G. E. BAIULESCU and V. A. ILIE,
"Stationary Phases In Gas Chromatography", Pergamon Press,
Oxford (1975).
- [78] K. K. UNGER, N. BECKER and P. ROUMELIOTIS,
J. Chromatogr., 125 (1976) 115.
- [79] J. J. WREN,
Chromatogr. Rev., 3 (1961) 31.
- [80] N. V. LIVEROVSKAYA and S. I. KOLTSOV,
Russ. J. Phys. Chem., 39 (1965) 408.
- [81] C. G. ARMISTEAD and J. A. HOCKEY,
Trans. Faraday Soc., 63 (1967) 2549.
- [82] J. M. TRORP,
J. Phys. Chem., 66 (1962) 1086.
- [83] S. K. CUTFIELD and J. M. TRORP,
Trans. Faraday Soc., 65 (1969) 869.
- [84] P. V. DER VOORT, I. GILLIS-D'HAMERS and E. F. VANSANT,
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (1990) 3751.
- [85] C. G. ARMISTEAD, A. J. TYLER, F. H. HAMBLETON, S. A.
MITCHELL and J. A. HOCKEY,
J. Phys. Chem., 73 (1969) 3947.
- [86] F. H. HAMBLETON, J. A. HOCKEY and J. A. G. TAYLOR,
Trans. Faraday Soc., 62 (1966) 801.
- [87] V. Y. DAVIDOV, U. V. KISELEV and L. T. ZHURAVLEV,
Trans. Faraday Soc., 60 (1964) 2254.
- [88] J. J. FRIPIAT and J. UYTTERHOEVEN,
J. Phys. Chem., 66 (1962) 800.
- [89] A. J. VAN ROOSMALEN et.al.,
J. Phys. Chem., 82 (1978) 2748.
- [90] C. H. ROCHESTER,
Chem. Ind., (1981) 175.
- [91] S. KONDO, K. TOMOI and C. PARK,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 52 (1970) 2046.
- [92] T. TSUCHLYA,
J. Phys. Chem., 86 (1982) 4107.

- [93] C. P. TRIPP and M. L. HAIR,
Langmuir, 7 (1991) 923.
- [94] S. KONDO, E. FUJIWARA, E. OKAZAKI and T. ICHII,
J. Colloid interface Sci., 75 (1980) 328.
- [95] G. MARTINI,
J. Colloid interface Sci., 80 (1981) 39.
- [96] G. E. MACIEL and D. W. SINDORF,
J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 7607.
- [97] D. W. SINDORF, and G. E. MACIEL,
J. Phys. Chem., 87 (1983) 5516.
- [98] M. L. MILLER, R. W. LINTON, G. E. MACIEL and B. L. HAWKINS,
J. Chromatogr., 319 (1985) 9.
- [99] A. TUEL, H. HOMMEL, A. P. LEGRAND, V. CHEVALLIER and J. C.
MORAWSKI,
Colloids Surfaces, 45 (1990) 413.
- [100] J.B, PERI and A. L. HENSLEY.
J. Phys. Chem., 72 (1968) 2926.
- [101] K. TSUTSUMI, H. EMORI and H. TAKAHASHI
Bull Chem. Soc. Jpn, 48 (1975) 2613.
- [102] J. M. WHITE and C. T. CAMPBELL
J. Chem. Educ., 57)1980 471.
- [103] R. G. AZRAK and C. L. ANGELL
J. Phys. Chem., 77 (1973) 3048.
- [104] V. M. BERMUDEZ
J. Phys. Chem., 75 (1971) 3249.
- [105] S.C. ANTAKLI and J. SERPINET,
Chromatogr., 23 (1987) 767.
- [106] R. K. ILER,
J. Chromatogr., 209 (1981) 341.
- [107] E. GRUSKA and L. J. KIKTA,
Anal. Chem., 49 (1977) 1004A.
- [108] J. N. SHOOLERY,
J. Natural Products, 47 (1984) 226.

- [109] R. K. GILPIN and M. K. BURKE,
Anal. Chem., 45 (1973) 1383.
- [110] I. GILLS-D'HAMERS, J. PHILIPPAERTS, P. V. DER VOORT and E. VANSANT,
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (1990) 3747.
- [111] V. A. TERTYKH and L. A. BELYAKOVA,
Mendeleev Chem. J., 34 (1989) 159.
- [112] E. J. R. SUDHÖLTER, R. HUIS, G. R. HAYS and N. C. M. ALMA,
J. Colloid Interface Sci., 103 (1985) 554.
- [113] D. E. LEYDEN, D. S. KENDALL and T. G. WADDEL,
Anal. Chim. Acta., 126 (1981) 207.
- [114] E. BAYER, K. ALBERT, J. REINERS, M. NIEDER and D. MÜLLER,
J. Chromatogr., 264 (1983) 197.
- [115] E. W. ABEL, F. W. POLLARD, P. C. UDEN and G. D. NICLESS,
J. Chromatogr., 22 (1966) 23.
- [116] W. J. HERZBERG and W. R. ERWIN,
J. Colloid Interface Sci., 33 (1970) 172.
- [117] J. W. DE HAAN, H. M. VAN DEN BOGAERT, J. J. PONJEE and L. J. M. VAN DE VEN,
J. Colloid Interface Sci., 110 (1986) 591.
- [118] V. V. SKOPENKO, T. P. LISHKO, T. A. SUKHAN, A. K. TROFIMCHUK and V. V. TRACHESVSKII,
Russ. J. Inorg. Chem., 26 (1981) 1331.
- [119] T. P. KOLOTUSKA, L. A. BELIAKOVA and V. A. TERTYKH,
Soviet Prog. Chem., 51(5) (1985) 22.
- [120] V. V. SKOPENKO, V. N. ZAITSEV and A. K. TROFIMCHUK,
Soviet Prog. Chem., 51 (1985) 1.
- [121] D. W. SINDORF and G. E. MACIEL,
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3767.
- [122] J. P. COLMAN, J. A. BELMONTE and J. I. BRAUMAN,
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7288.
- [123] F. BASOLO, B. M. HOFFMAN and J. A. IBERS,
Acc. Chem. Res., 8 (1975) 384.

- [124] D. M. HERCULES, L. E. COX, S. ONISIK, O. NICHOLS and J. C. CARVER,
Anal. Chem., 45 (1973) 1973.
- [125] P. TUNDO and P. VENTURELLO,
J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 856.
- [126] I. HALLER,
J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 8050.
- [127] R. H. GRUBBS,
Chemtech, (1977) 512.
- [128] T. G. WADDELL, D. E. LEYDEN and M. T. DE BELLO,
J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 5303.
- [129] P. SILBENZAN, L. LEGER, D. AUSSERRÉ and J. J. BENATTAR,
Langmuir, 7 (1991) 1647.
- [130] D. C. LOCKE, J. T. SCHERMUND and B. BANNER,
Anal. Chem., 44 (1972) 90.
- [131] W. STÖBER, G. BAUER and K. TOMAS,
Ann. Chem., 604 (1957) 104.
- [132] H. DEUEL, J. WARTMAN, K. HUTSCHNEKER, U. SCHABINGER and C. GUEDEL,
Helv. Chim. Acta, 119 (1959) 1160.
- [133] M. L. HAIR and W. HERTL,
J. Phys. Chem., 77 (1973) 2070.
- [134] I. SEBÉSTAN and I. HALÁZ,
Adv. Chromatogr., 14 (1976) 75.
- [135] U. P. STRAUS and Y. P. LEUNG,
J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 1476.
- [136] O. E. BRUST, I. SEBÉSTIAN and I. HALÁZ,
J. Chromatogr., 83 (1973) 15.
- [137] K. TANAKA, S. SHIMODA, N. TAKAI, H. TAKAHASHI and Y. SAITO,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 53 (1980) 1242.
- [138] N. W. CUSA and F. S. KIPPING,
J. Chem. Soc., (1933) 1040.
- [139] J. WARTMAN and H. DEUEL,
Helv. Chim. Acta, 42 (1959) 1166.

- [140] B. ARKLES,
Chemtech, (1977) 766.
- [141] V. A. BASYUK, V. I. BOGOMAZ, V. G. GOLOVATYI and A. A. CHUIKO,
J. Appl. Chem. USSR, 60 (1987) 1031.
- [142] S. DENOFRE, Y. GUSHIKEM and C. U. DAVANZO,
Eur. J. Solid. State Inorg. Chem., 28 (1991) 1295.
- [143] A. Ya. YUFFA, V. V. MAZAEV, N. N. LEBEDEVA, A. A. MALYGIN, A. A. MAL'KOV AND E. A. SOSNOV,
Mendeleev Chem. J., 35 (1990) 19.
- [144] H. E. FISCHER, S. A. KING, J. B. MILLER, J. Y. YING, J. B. BENZINGER and J. SCHWARTZ,
Inorg. Chem., 30 (1991) 4403.
- [145] W. CHEN, G. BOVEN and G. CHALLA.
Macromolecules, 24 (1991) 3982.
- [146] S. DENOFRE,
"Propriedades do Óxido de Nióbio (V) Enxertado Sobre a Superfície da Sílica Gel", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1986).
- [147] D. N. GRAY and M. H. KILLS,
Chemtech, (1977) 642.
- [148] J. F. RUSLING, G. H. LUTTRELL, L. F. CULLEN and G. J. PAPARIELLO,
Anal. Chem., 48 (1976) 1211.
- [149] I. M. GIMANOVA, and et. al.
Dokl. Chem., 278 (1984) 297.
- [150] M. C. SMITH, T.C. FURMAN and C. PIDGEON,
Inorg. Chem., 26 (1987) 1965.
- [151] E. L. VINOGRADOV, L. P. GAVRYUCHENKOVA, E. I. MAL'KO, P. I. ZAITZEV, N. S. BRITSYNA and V. P. VAROB'EV,
J. Appl. Chem. USSR, 58 (1985) 683.
- [152] I. A. BUTOVICH and V. A. TERTYKH,
Theoret. Exp. Chem., 23 (1987) 222.

- [153] I. N. POLONSKAYA, L. A. BELIAKOVA and V. A. TERTYKH,
Soviet Prog. Chem., 55 (1989) 25.
- [154] G. V. LYUBINSKII and V. A. TERTYKH,
Theoret. Exp. Chem., 26 (1990) 185.
- [155] F. J. KAROL,
Catal. Rev. Sci. Eng., 26 (1984) 557.
- [156] M. R. M. C. SANTOS,
"Imobilização de Uréia, Metiluréia e 1,3-dimetiluréia Sobre
Sílica Gel - Síntese, Caracterização, Quimissorção de
Cátions Divalentes e Termoquímica", Tese de Doutorado -
UNICAMP - Campinas, S.P (1992).
- [157] R. M. IZATT, R. L. BRUENING, J. S. BRADSHAW, J. D. LAMB and
J. J. CHRISTENSEN,
Pure Appl. Chem., 80 (1988) 453.
- [158] G. V. MYASOEDAVA, N.I. SHCHERBININA and S. B. SAVVIN,
J. Anal. Chem. USSR, 38 (1983) 1148.
- [159] M. KATO and H. SHIMOFURUYA,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990) 1592.
- [160] V. DUDLER, L. F. LINDOY, D. SALLIN, C. W. SCHLAEPFER
Aust. J. Chem., 40 (1987) 1557.
- [161] A. K. RASTOGI,
Chemtech, (1975) 353.
- [162] M. VOLKAN, O. Y. ATAMAN and A. G. HOWARD,
Analyst, 112 (1987) 1409.
- [163] O. P. RYABUSHKO and G. N. ZAITSEVA,
Soviet Prog. Chem., 56 (1990) 46.
- [164] A. TONG, Y. AKAMA and S. TANAKA,
Anal. Chim. Acta, 230 (1990) 179.
- [165] T. I. TIKHOMIROVA, V. I. FADEEVA, G. V. KUDRYAVTSEV, P. N.
NESTERENKO, V. M. IVANOV, A. T. SAVITCHEV and N. S. SMIRNO-
VA,
Talanta, 38 (1991) 267.
- [166] M. S. IAMAMOTO and Y. GUSHIKEM,
Analyst, 114 (1989) 983.

- [167] R. E. STUGEON, S. S. BERMAN, S. N. WILLIE and J. A. H. DESAULNIERS,
Anal. Chem., 53 (1981) 2337.
- [168] D. BAUCHEMIN, J. W. MCLAREN,
Anal. Chem., 55 (1983) 2089.
- [169] A. G. HOWARD, M. VOLTAN and D. Y. ATAMAN,
Analyst, 112 (1987) 159.
- [170] D. V. MIL'CHENKO, G. V. KUDRYAVTSEV, D. V. PONOMAREV and
G. V. LISICHKIN,
Russ. J. Phys. Chem., 61 (1987) 1485.
- [171] G. P. ROYER,
Chemtech, (1974) 694.
- [172] A. Clark,
"The Chemisorptive Bond-Basic Concepts - Academic Press,
New York (1974).
- [173] D. M. YOUNG and A. D. CROWELL,
"Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London
(1962).
- [174] S. J. GREG and K. S. W. SING,
"Adsorption Surface and Porosity", Academic Press, New York
(1967).
- [175] T. ITO and Y. KENJO,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 41 (1968) 614.
- [176] P. C. Hiemenz,
"Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel
Dekker, New York (1977).
- [177] I. LANGMUIR,
J. Am. Chem. Soc., 40 (1918) 1361.
- [178] B. L. DUNICZ,
J. Chem. Educ., 40 (1961) 357.
- [179] G. ERTL,
Langmuir, 3 (1987) 4.
- [180] S. BRUNAUER, P. EMMETT and E. TELLER,
J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.

- [181] M. MORIMOTO and H. NAOMO.
Bull. Chem. Soc. Jpn., 45 (1972) 700.
- [182] S. PARTYKA, M. LINDHEIMER, S. ZAINI, E. KEH and B. BRAUN,
Langmuir, 2 (1986) 101.
- [183] S. VOYUTSKY,
"Colloid Chemistry", Mir Publ., Moscou (1978).
- [184] K. SAITOH and N. SUZUKI,
Anal. Chem., 52 (1980) 30.
- [185] D. H. EVERETT,
Pure Appl. Chem., 58 (1986) 967.
- [186] M. E. ZAWADZKI, Y. HAREL and A. W. ADAMSON,
Langmuir, 3 (1987) 1363.
- [187] R. M. PASHLEY,
J. Colloid Interface Sci., 18 (1980) 246.
- [188] A. M. TOLMACHEV,
Langmuir, 7 (1991) 1400.
- [189] M. MONOYAMA, S. TOMITA and K. YAMASAKI,
Inorg. Chim. Acta, 12 (1975) 33.
- [190] C. AIROLDI and A. S. GONÇALVES,
J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 1817.
- [191] H. A. O. HILL,
Chem. Brit., 12 (1976) 119.
- [192] G. K. RADDI and R. J. P. WILLIAMS,
Chem. Brit., 12 (1976) 124.
- [193] A. L. MNDZHOYAN and V.G. AFRIKYAN,
Ivest. Akad. Nauk., 10 (1957) 143.
- [194] R. A. JONES and A. R. KATRITZKY,
J. Chem. Soc., (1959) 1317.
- [195] C. AIROLDI, F. S. DIAS, G. F. SÁ and J. G. ESPÍNOLA,
J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 1537.
- [196] Z. WARNKE,
Roczniki Chem., (Ann. Soc. Chim. Polonorum), 49 (1975) 263.
- [197] R. F. C. BROWN, L. RADOM, S. STERNBELL and I. D. RAE,
Can. J. Chem., 46 (1968) 2577.

- [198] S. O. CHUA, M. J. COOK and A. R. KATRISTZKY,
J. Chem. Soc. Perkin II, (1974) 546.
- [199] J. BOULD and B.J. BRISDON,
Inorg. Chim. Acta, 19 (1976) 159.
- [200] A. R. KATRISTZKY and A. R. HANDS.
J. Chem. Soc., (1958) 2202.
- [201] A. R. KATRISTZKY and R. A. JONES,
J. Chem. Soc., (1959) 2067.
- [202] R. A. RUSSEL and H. W. THOMPSON,
Spectrochim. Acta, 8 (1956) 138.
- [203] W. E. STEWART and T. H. SIDALL,
Chem. Rev., 70 (1970) 517.
- [204] M. KONDO,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 49 (1976) 1443.
- [205] W. D. KUMLER and C. W. PORTER,
J. Am. Chem. Soc., 56 (1934) 2549.
- [206] C. J. BROWN and D. E. C. CORBRIDGE,
Acta Cryst., 7 (1954) 711.
- [207] S. C. JAIN and H. M. SOBELL,
J. Mol. Biol., 68 (1972) 1.
- [208] G. J. SUTTON,
Aust. J. Chem., 20 (1967) 1859.
- [209] C. AIROLDI and Y. GUSHIKEN,
J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972) 3921.
- [210] I. V. PAGOTTO, Y. GUSHIKEN and C. AIROLDI,
Spec. Letters, 9 (1976) 417.
- [211] C. AIROLDI, A.P. CHAGAS and M. NAMORA FILHO,
J. Inorg. Nucl. Chem., 43 (1981) 89.
- [212] P. S. GENTILE, T. A. SHANKOFF and H. B. GRAY,
Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2 (1966) 293.
- [213] P. S. GENTILE, T. A. SHANKOFF and J. CARLOTTO,
J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 979.
- [214] YU. YA. KHARITONOV, E. I. TABIDZE and G. V. TSINTSADZE,
Russ. J. Inorg. Chem., 32 (1987) 849.

- [215] E. F. C. ALCÂNTARA, C. AIROLDI, O. NAKAMURA, H. VARGAS and F. PAIXÃO,
Polyhedron, 11, (1992) 1701.
- [216] P. S. GENTILE and T. A. SHANKOFF,
J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 2301.
- [217] J. C. ANDRADE, Y. GUSHIKEN and Y. KAWANO,
J. Inorg. Nucl. Chem., 38 (1976) 594.
- [218] T. UNO and K. MACHIDA,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 34 (1956) 1068.
- [219] J. B. POLYA and P. L. TARDREW,
J. Chem. Soc. (1948) 1081.
- [220] g. TÓTH,
Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 64 (1970) 101.
- [221] Y. KURODA, U. SAITO, K. MACHIDA and T. UNO,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 45 (1972) 2413.
- [222] Y. KURODA, Y. SAITO, K. MACHIDA and T. UNO,
Spectrochim. Acta., 29 (1973) 411.
- [223] P. S. GENTILE and T. A. SHANKOFF,
J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 1125.
- [224] YU. YA. KHARITONOV and ET ALL,
Koord. Khim., 4 (1978) 1609.
- [225] M. A. V. RIBEIRO DA SILVA and M. L. C. C. FERRÃO,
Pure Appl. Chem., 60 (1988) 1225.
- [226] J. O. HILL,
Thermal Anal. Rev., 20 (1991) 1.
- [227] D. P. GRADDON,
Coord. Chem. Rev., 4 (1969) 1.
- [228] C. K. JOSKI and N. V. PATHAK,
Coord. Chem. Rev., 22 (1977) 37.
- [229] E. C. LINGAFELTER and R. L. BRAUN,
J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 2951.
- [230] K. NAKAMOTO, P. J. MCCARTHY and A. E. MARTELL,
J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 1272.

- [231] R. M. PIKE,
Coord. Chem. Rev., 2 (1967) 163.
- [232] J. P. COLLMAN,
Angew. Chem. Internat. Edit., 4 (1965) 132.
- [233] F. BONATI,
Organomet. Chem. Rev., 1 (1966) 379.
- [234] R. W. MOSHIER and R. E. SIEVERS,
Gas Chromatography of Metal Chelates,
Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [235] B. BOCK and et. al.,
Angew. Chem. Internat. Edit., 10 (1971) 225.
- [236] T. SESHADRI and A. KETTRUP,
Fresenius Z. Anal. Chem., 296 (1979) 247.
- [237] V. V. SKOPENKO, T. P. LISHKO, T. A. SUKHA and K. TROFIMCHUK,
Soviet Prog. Chem., 46 (1980) 12.
- [238] R. P. EISCHENS and et. al.,
J. Phys. Chem., 60 (1956) 194.
- [239] G. WEDLER and D. F. KLEMPERER,
Chemisorption: an Experimental Approach, Butterworth, London
(1976).
- [240] R. J. JEZOREK and et. al.,
Anal. Chim. Acta, 129 (1981) 29.
- [241] V. N. ZAITSEV and et. al.,
Russ J. Inorg. chem., 27 (1982) 1458.
- [242] S. I. WOO and C. C. Jr. HILL,
J. Mol. Catal., 29 (1985) 209.
- [243] G. E. BERENDSEN and L. DE GALAN,
J. Chromatogr. 1 (1978) 561.
- [244] R. J. BELL,
Introductory Fourier Transform Spectroscopy, New York (1972).
- [245] J. CHAMBERLAIN and et. al.,
Chem. Soc. Rev., 4 (1975) 569.
- [246] N. WATANABE,
Chem. Lett., (1981) 1373.

- [247] J. N. SHOOLERY,
J. Natural Products, 47 (1984) 226.
- [248] S. SHINODA and Y. SAITO,
Imorg. Chim. Acta, 63 (1982) 23.
- [249] E. T. LIPPMAA, M. A. ALLA, T. J. PEHK and G. ENGELHARDT,
J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1929.
- [250] D. S. ELLINGSON and H. A. RESING,
J. Phys. Chem., 84 (1980) 2204.
- [251] A. YAMASAKI,
Coord. Chem. Rev., 109 (1991) 107.
- [252] J. W. De HAAN, H. M. VAN DEN BOGAERT, J. J. PONJÉE
and L. J. M. VAN DER VEN,
J. Colloids Interface Sci., 110 (1986) 591.
- [253] G. E. MACIEL, J. F. HAW, I. SUER CHUANG, B. L. HAWKINS, T. A.
EARLY, D. R. MACKAY and L. PETRAKIS,
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 5529.
- [254] G. E. MACIEL, D. W. SINDORF and V. J. BARTUSKA,
J. Chromatogr., 205 (1981) 438.
- [255] C. E. BRONNIMANN, R. C. ZEIGLER and MACIEL,
J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2023.
- [256] A. P. LEGRAND, H. HOMMEL, H. TAIBI, J. L. MIGUEL
and P. TOUGNE,
Colloids surfaces, 45 (1990) 391.
- [257] V. M. S. GIL and C. F. G. C. GERALDAES,
"Ressonância Magnética Nuclear,
Fundação Calouste Gulbenkian, (1988).
- [258] J. H. ANDERSON,
J. Catal., 26 (1972) 277.
- [259] G. A. KARPENKO and et. al.,
Dokl. Chem., 251 (1980) 251.
- [260] B. J. HATJAWAY and D. E. BILLING,
Coord. Chem. Rev., 5 (1970) 143.

- [261] L. E. ORGEL,
"Introdução à Química dos Metais de Transição.
Edgard Blücher, São Paulo (1970).
- [262] A. B. P. LEVER,
"Inorganic Electronic Spectroscopy".
Elsevier Publishing, New York (1968).
- [263] J. A. DUFFY,
"Bonding, Energy Levels and Bands in Inorganic Solids.
John Wiley & Sons, New York (1990).
- [264] D. SMITH,
Coord. Chem. Rev., 21 (1976) 93.
- [265] A. G. BELL,
Am. J. Sci., 120 (1880) 305.
- [266] M. L. VIENGOROV,
Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 19 (1938) 687.
- [267] J. G. PARKER,
Appl. Opt., 12 (1973) 2974.
- [268] A. ROSENCWAIG and A. GERSHO,
J. Appl. Phys., 47 (1976) 64.
- [269] F. A. McDONALD and G. C. Jr. WETSEL,
J. Appl. Phys., 49 (1978) 2313.
- [270] G. ROUSSET, F. LEPOUTRE and L. BERTRAND.
J. Appl. Phys. 54 (1983) 2383.
- [271] C.H. LOCHMÜLLER and D. R. WILDER,
Anal. Chim. Acta, 118 (1980) 101.
- [272] M. J. D. LOW and G. A. PARODI,
Spect. Lett., 11 (1978) 581.
- [273] C. H. LOCHMÜLLER, S. F. MARSHALL and D. R. WILDER,
Anal. Chem., 52 (1980) 19.
- [274] M. BERSOHN and J. C. BAIRD,
"An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance",
W. A. Benjamin, London (1966).

- [275] R. S. ALGER,
 "Electron Paramagnetic Resonance: - Techniques and Application",
 John Wiley, London (1968).
- [276] J. E. WERTZ, and J. R. BOLTON,
 "Electron Spin Resonance: - Elementary Theory and Practical Applications".
 McGraw - Hill, (1972).
- [277] C. P. POOLE,
 "Electron Spin Resonance: - A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", John Wiley, New York (1967).
- [278] R. VANSELOW and R. HOWE,
 "Chemistry and Physics of Solid Surface",
 Spring - Verlag, New York (1984).
- [279] P. B. AYSCOUGH,
 "Electron Spin Resonance in Chemistry",
 Butler Tanner LTD, London (1967).
- [280] C. A. VINHA,
 "Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica a Materiais Biológicos - Tese de Doutorado - IFGW; UNICAMP (1988).
- [281] T. BATES; "MODERN ASPECTS of the VITREOUS STATE.
 "Ligand Field Theory and Absorption of Transition Metal Ions in Glasses", editado por J. D. Macenzie, Butterworthes, London, 2 (1962) 195-254.
- [282] C. R. BANFORD,
 Phys. Chem. Glasses, 3 (1962) 189.
- [283] Y. TANABE and S. SUGANO,
 J. Phys. Soc. Jpn., 9 (1954) 753.
 J. Phys. Soc. Jpn., 9 (1954) 766.
- [284] D. L. GRISCON,
 "Electron Spin Resonance in Glasses", Part II. Magnetic Properties, J. of Non - Crystalline Solids, 40 (1980) 211.

- [285] J. WONG, C. A. ANGELL,
Glass Structure by Spectroscopy",
Marcel Dekker, New York (1976).
- [286] H. RAWSON,
"Properties and Applications of Glasses",
Elsevier Scientific, Oxford (1980).
- [287] R. H. DOREMUS,
"In Glass Science",
John Wiley, New York (1973).
- [288] K. E. FOX and T. FURUKAWA,
"Transition Metal Ions in Silicates Melts.
Phys. Chem. Glasses, 23 (1982) 5.
- [289] A. M. MANSANARES and et. al.,
Phys. Rev., B, 40 (1989) 7911.
- [290] M. L. BAESSO,
"Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância
Paramagnética Eletrônica no Estudo de Vidros Especiais e
Metafosfato de Ferro" - TESE DE DOUTORADO - IFGW; UNICAMP
(1990).
- [291] H. BETHE,
Ann. Physik, 3 (1929) 133.
- [292] R. SHALAPP and W. G. PENNEY,
Physiol. Rev., 41 (1932) 194.
Physiol. Rev., 42 (1932) 666.
- [293] J. H. VAN VLECK,
Physiol. Rev., 41 (1932) 208.
- [294] A. B. P. LEVER,
"Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Publishing New
York (1984).
- [295] D. F. SHIRIVER, P. W. ATKINS and C. H. LANGFORD,
Inorganic Chemistry, Oxford University Press (1990).
- [296] R. M. ASSUMPÇÃO e T. MORITA,
"Manual de Soluções, Reagentes e Solventes".
Edit. Edgard Blucher Ltda, São Paulo (1968).

- [297] A. I. VOGEL,
"Química Orgânica", Vol 1, 3ª Ed.
Livro Técnico S. A. e EDUSP, Rio de Janeiro (1971).
- [298] H. A. FLASCKA,
"EDTA Titrations - An Introduction to Theory and Practice,
2ª Ed.,
Pergamon Press, Oxford (1967).
- [299] "METODOS COMPLEXOMÉTRICOS DE VALORACION COM TITRIPLEX",
E. Merck, Darmstadt, 3ª Ed.
- [300] G. SCHARZENBACH and H. A. FLASCKA,
"Complexiometric Titrations" tradução de H.M.N.H.
Irving, 2ª Ed. Methuen & Co. Ltda, London (1969).
- [301] J. C. Jr, BAILAR,
"Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3,
Pergamon Press, New York (1973).
- [302] A. R. PRAY,
Inorg. Synth., 5 (1957) 153.
- [303] J. A. ALLEN and A. J. CLARK,
J. Appl. Chem., 16 (1966) 327.
- [304] R. T. HAMILTON and J. A. BUTLER,
J. Chem. Soc., (1932) 2283.
- [305] F. D. TAVARES, I. W. O'SULLIVAN and R. C. HAUSER,
J. Org. Chem., 27 (1962) 1251.
- [306] J. J. FRAISSARD, I. SOLOMON, R. CAILLAT, J. ELSTON and B.
IMELIK.
J. Chim. Phys., 60 (1963) 673.
- [307] J. S. FRYE, B. L. HAWKINS and G. E. MACIEL,
J. Catal., 98 (1986) 444.
- [308] A. I. VOGEL,
"Análise Inorgânica Quantitativa" 4ª Ed.
Guanabara, Rio de Janeiro (1981).
- [309] J. KJELDHAL,
Z. Anal. Chem., 22 (1883) 366.

- [310] OPERATOR'S MANUAL, Du Pont Instruments,
Differential Scanning Calorimeter DSC 910 (1983).
- [311] J. J. CHRISTENSEN, J. RUCHMAN, D.J. EATOUGH and R.M. IZATT.
Termochim. Acta, 3 (1972) 203.
- [312] D. J. EATOUGH, J.J. CHRISTENSEN and R.M. IZATT.
Termochim. Acta, 3 (1972) 219.
- [313] C. AIROLDI, P.L.O. VOLPE and J.M.M LIRA
Polyhedron, 2 (1983) 1125.
- [314] S.R. GUNN,
J. Chem. Thermodynamics, 3 (1971) 19.
- [315] J.S. FRITZ and J.N. KING,
Anal. Chem., 48 (1976) 570.
- [315A] H.S. JARRET, M.S. SADLER and J.N. SHOOLERY
J. Chem. Phys., 21 (1953) 2092.
- [315B] J.L. BURDETT and M.T. ROGERS
J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 2105.
- [316] N.B. COLTHUP and L.H. DALY,
"Introduction To Infrared and Raman Spectroscopy".
Academic Press, New York (1964).
- [317] J.H.S. GREEN, W. KYNATSON and H.M. PAISLEY,
Spectrochim. Acta, 19 (1963) 549.
- [318] D.K. RASTOGI and K.C. SHARMA
J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (1974) 2219.
- [319] R.E. YINGST and B.E. DOUGLAS.
Inorg. Chem., 3 (1964) 1177.
- [320] T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCI and S. MIZUSHIMA,
J. Chem. Phys., 29 (1958) 611.
- [321] T. UNO and K. MACHIDA,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 34 (1961) 545.
- [322] T. UNO, K. MACHIDA and I. HAMANAKA
Bull. Chem. Soc. Jpn., 34 (1961) 1448.
- [323] T. UNO and K. MACHIDA,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 34 (1961) 555.

- [324] T. UNO and K. MACHIDA,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 36 (1963) 427.
- [325] Y. GUSHIKEN, C. AIROLDI and O.L. ALVES,
J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 1159.
- [326] Y. MIDO, F. FUJITA, H. MATSUURA and K. MACHIDA,
Spectrochim. Acta, 37A (1981) 103.
- [327] L.J. BELLAMY and L. BEECHER
J. Chem. Soc. (1954) 4487.
- [328] K. NAKAMOTO, P.J. McCARTY and A.E. MARTELL
J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 1066.
- [329] S. MISUMI and N. IWASAKI
Bull. Chem. Soc. Jpn., 40 (1967) 550.
- [330] H. MUSSO and H. JUNGE,
Tetrahedron Letters, 33 (1966) 4003.
- [331] L. A. GRIBOV, YU. A. ZOLOTOV and M. P. NOSKOVA,
J. Strut. Chem., 9 (1968) 378.
- [332] D. A. THORNTON,
Coord. Chem. Rev., 104 (1990) 173.
- [333] J. P. COLLMAN, R. A. MOSS, H. MALTZ and C. C. HEINDEL.
J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 531.
- [334] H. F. JR., HOLTZCLAW and J. P. COLLMAN,
J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 3318.
- [335] J. LECOMTE.
Discus. Faraday Soc., 9 (1950) 125.
- [336] N. L. ALLINGER and et. al.,
"Organic Chemistry", Worths Publishers Inc.,
New York (1976).
- [337] S. KITAHARA, K. TAKADA, T. SAKATA and H. MURAIISHI,
J. Colloid Interface Sci., 84 (1981) 519.
- [338] S. KITAHARA,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 49 (1976) 3389.
- [339] J. B. SORREL and R. ROWAN,
Anal. Chem., 42 (1970) 1712.

- [340] K. K. UNGER,
"Porous Sílica", Elsevier. Amosterdam - New York (1979).
- [341] D. M. GRIFFITHS, K. MARSHALL and C. H. ROCHESTER,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 70 (1974) 400.
- [342] L. J. BELLAMY,
"The Infrared Spectra of Complex Molecules",
Menthuem, London (1966).
- [343] R. E. RICHARDS and H.W. THOMPSON,
J. Chem. Soc., (1949) 129.
- [344] M. A. NESTEROV, L. I. LAFER and V. I. YAKERSON,
Bull. Acad. Sci. USSR, 36 (1987) 19.
- [345] M. A. NESTEROV, L. I. LAFER, ZH. L. DYKH,
V. A. SHARF and V. I. YAKERSON.
Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser, Khim., 1 (1987) 27.
- [346] B. A. MORROW and A. J. McFARLAN,
J. Phys. Chem., 96 (1992) 1395.
- [347] J. B. STOTHERS and P.C. LAUTERBUR;
Can. J. Chem., 42 (1964) 1563.
- [348] E. BREITMAIER and W. VOELTER,
"Carbon - 13 NMR Spectroscopy"
3^a Ed. New York, New York (1987).
- [349] C. FULCHER, M. A. CROWEL, R. BAYLISS, K. B. HOLLAND and J. R.
JEZOREK,
Anal. Chim. Acta, 129 (1981) 29.
- [350] G. E. BAIULESCU and V. A. ILIE,
"Stationary Phases in Gas chromatography", Pergamon Press,
Oxford (1975).
- [351] T. ZMIJEWSKI, M. MIODUSKA and B. PACEWKA,
J. Thermal Analysis, 32 (1987) 1755.
- [352] Y. GUSHIKEM and M. S. IAMAMOTO,
J. Colloid Interface Sci., 134 (1990) 275.
- [353] D. H. EVERETT and R. T. PODOLL,
J. Colloid Interface Sci., 82 (1981) 14.

- [354] C. E. BROWN and D. H. EVERETT,
 "Colloid Science", Ed. D. H. EVERETT, Specialist
 Periodical Reports, The Chemical Society,
 London, Vol. 2, Capítulo 2 (1975).
- [355] PROGRAMAÇÃO: " Calculadora Científica, HP-20S-"
 Manual do Proprietário.
- [356] W. B. JENSEN,
 "The Lewis Acid-Base Concepts - An Overview",
 John Wiley & Sons, New York (1980).
- [357] H. IRVING and R. J. P. WILLIAMS,
 J. Chem. Soc., (1953) 3192.
- [358] D. J. EATOUGH, S. SALIM, R. M. IZATT, J. J. CHRISTENSEN.
 Anal. Chem., 46 (1974) 126.
- [359] J. J. CHRISTENSEN, J. RUCKMAN, D. J. EATOUGH and R. M. IZATT.
 Termochim. Acta, 3 (1972) 203.
- [360] J. J. CHRISTENSEN, R. M. IZATT, L. D. HANSEN and J. A.
 PARTRIDGE.
 J. Phys. Chem., 70 (1966) 2003.
- [361] R. M. IZATT, J. H. RYTTING, L. D. HANSEN and J. J.
 CHRISTENSEN,
 J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 2641.
- [362] J. J. CHRISTENSEN, D. P. WRATHAL and R. M. IZATT,
 Anal. Chem., 40 (1968) 175.
- [363] P. PAOLETTI, A. VACCA and D. ARENARE,
 J. Phys Chem., 70 (1966) 193.
- [364] R. M. IZATT, D. EATOUGH and J. J. CHRISTENSEN,
 J. Phys. Chem., 72 (1968) 2720.
- [365] J. JEDNACAK - BISCAN and V. PRAVDIC,
 J. Colloid Interface Sci., 75 (1980) 322.
- [366] J. JEDNACAK - BISCAN and V. PRAVIDIC,
 Termochim. Acta., 53 (1982) 203.
- [367] A. J. GROSZEK,
 Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, 314 (1970) 473.

- [368] F. A. COTTON and G. WILKINSON,
"Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley, 5th, ed, New York
(1988).
- [369] R. H. LEE, E. GRISWOLD and J. KLEIMBERG,
J. Inorg. Chem., 3 (1964) 1278.
- [370] N. S. GILL and R. S. NYHOLM,
J. Inorg. Nucl. Chem., 18 (1961)88,
- [371] C. AIROLDI, E. F. C. ALCANTARA, O. NAKAMURA,
F. Paixão and H. Vargas.
J. Mater. Chem., 3 (1993) 479.
- [372] V. N. ZAITSEV; V. V. SKOPENKO and A. K. TROFIMCHUK,
Russ. J. Inorg. Chem., 29 (1984) 700.
- [373] B. REBENSTORF,
Acta Chem. Scand. A, 31 (1977) 208.
- [374] J. H. ANDERSON,
J. Catal., 28 (1973)76.
- [375] B. J. HATHAWAY and P. G. HODSON,
J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 4071.
- [376] Y. OHISHI, S. MITACHI, T. KANAMORI and T. MANABE,
Phys. Chem. Glasses, 24 (1983) 135.
- [377] A. DURAN and J. M. FERNANDES NAVARRO,
Phys. Chem. Glasses, 26 (1985) 126.
- [378] P. W. FRANCE, S. F. CARTER and J. M. PARKER,
Phys. Chem. Glasses, 27 (1986) 32.
- [379] J. S. MAMBRIM, H. O. PASTORE, C. U. DAVANZO, E. J. S. VICHI,
O. NAKAMURA and H. VARGAS,
Chem. Mater. 5 (1993) 166.

APÊNDICE - I

TABELAS DE DADOS REFERENTES A ADSORÇÃO DOS CLORETOS METÁLICOS EM SOLUÇÕES ETANÓLICAS E ACETÔNICAS SOBRE AS SUPERFÍCIES DE $\equiv\text{Si-pa}$ e $\equiv\text{Si-ac}$ A 298K.

Tabela 1. Adsorção de CuCl_2 em solução acetônica ($4,64 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície Si-ac a 298 K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
199,30	0,23	0,02	1,09	0,30	0,28
199,84	0,46	0,03	2,19	0,50	0,23
201,27	0,69	0,04	3,26	0,80	0,25
200,08	0,92	0,08	4,24	1,60	0,38
201,89	1,16	0,17	4,93	3,30	0,67
199,80	1,39	1,31	5,42	6,20	1,15
199,85	1,63	0,48	5,75	9,60	1,67
200,76	1,85	0,65	6,00	13,01	2,17
201,12	2,09	0,85	6,10	17,01	2,76
201,45	2,32	1,04	5,97	20,82	3,49

Tabela 2. Adsorção de CoCl_2 em solução acetônica ($5,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície Si-ac a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
200,48	0,25	0,02	1,15	0,40	0,35
200,25	0,50	0,04	2,30	0,80	0,35
201,33	0,75	0,12	3,10	2,50	0,80
200,66	1,00	0,29	3,56	5,70	1,60
201,93	1,25	0,48	3,82	9,60	2,52
201,39	1,50	0,68	4,08	13,61	3,34
199,92	1,75	0,89	4,30	17,81	4,14
200,46	2,00	1,12	4,39	22,42	5,10
200,83	2,25	1,32	4,64	26,40	5,67
201,00	2,50	1,54	4,78	30,82	6,45

Tabela 3. Adsorção de $ZnCl_2$ em solução acetônica ($5,07 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv Si-ac$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol \ g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol \ dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \ dm^{-3}}$
200,40	0,25	0,04	1,07	0,80	0,75
200,49	0,51	0,08	2,10	1,70	0,80
201,09	0,76	0,23	2,65	4,60	1,74
203,16	1,02	0,46	2,74	9,20	3,36
200,49	1,27	0,69	2,89	13,81	4,77
201,68	1,52	0,92	2,99	18,42	6,16
199,34	1,77	1,18	2,98	23,62	7,90
201,13	2,03	1,39	3,18	27,82	8,74
200,26	2,29	1,67	3,09	33,44	10,82
200,74	2,54	1,94	2,98	38,84	13,03

Tabela 4. Adsorção de $CuCl_2$ em solução etanólica ($4,56 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv Si-ac$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol \ g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol \ dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \ dm^{-3}}$
200,00	0,23	0,02	1,07	0,30	0,28
201,57	0,46	0,20	1,49	3,10	2,08
202,05	0,68	0,33	1,75	6,60	3,77
203,00	0,91	0,54	1,84	10,80	5,89
201,82	1,14	0,76	1,88	15,21	8,07
201,93	1,37	0,97	1,97	19,42	9,84
202,16	1,59	1,19	2,02	23,80	11,79
201,13	1,83	1,41	2,08	28,22	13,55
201,26	2,05	1,64	2,06	32,83	15,93
200,74	2,28	1,87	2,04	37,44	18,33

Tabela 5. Adsorção de CoCl_2 em solução etanólica ($5,03 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
200,28	0,25	0,16	0,46	3,20	6,98
202,75	0,50	0,35	0,75	7,00	9,29
200,78	0,76	0,56	0,97	11,20	11,57
203,07	1,00	0,77	1,16	15,41	13,24
202,16	1,26	1,00	1,29	20,00	15,55
200,16	1,51	1,23	1,39	24,62	17,65
200,86	1,75	1,46	1,45	29,22	20,15
199,38	2,01	1,72	1,46	34,42	23,53
201,11	2,27	1,96	1,50	39,24	26,04
202,23	2,52	2,21	1,52	44,24	29,03

Tabela 6. Adsorção de ZnCl_2 em solução etanólica ($5,02 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
299,77	0,25	0,16	3,20	3,20	6,96
202,04	0,50	0,34	6,80	6,80	8,48
200,38	0,75	0,53	10,60	10,60	9,52
201,28	1,00	1,24	15,06	15,06	12,08
202,26	1,26	1,31	19,80	19,80	14,41
200,45	1,51	1,37	24,60	24,60	17,86
202,66	1,76	1,38	29,60	29,60	21,42
201,78	2,01	1,37	34,50	34,50	25,11
200,57	2,26	1,39	39,60	39,60	28,37
201,32	2,51	1,39	44,50	44,50	32,06

Tabela 7. Adsorção de CdCl_2 em solução etanólica ($4,74 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g dm^{-3}}$
199,10	0,23	0,03	1,04	0,60	0,58
202,11	0,47	0,15	1,60	3,20	2,00
202,06	0,71	0,34	1,84	6,80	3,70
200,89	0,94	0,56	1,96	11,10	5,68
200,68	1,19	0,77	2,09	15,30	7,31
201,35	1,42	0,99	2,13	19,88	9,35
202,74	1,66	1,21	2,22	24,20	10,90
202,88	1,89	1,43	2,29	29,60	12,45
200,67	2,13	1,68	2,26	33,60	14,87
202,66	2,37	1,90	2,32	38,00	16,39

Tabela 8. Adsorção de NiCl_2 em solução etanólica ($4,80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g dm^{-3}}$
200,27	0,24	0,21	0,15	4,20	27,85
201,57	0,48	0,24	0,30	8,34	27,51
201,52	0,72	0,64	0,42	12,70	29,90
200,21	0,96	0,87	0,45	17,41	38,70
201,70	1,20	1,09	0,55	21,80	39,61
202,03	1,44	1,32	0,60	26,40	44,07
201,55	1,68	1,55	0,65	31,00	47,69
201,63	1,92	1,77	0,75	35,40	47,20
201,81	2,16	2,02	0,70	40,40	57,00
202,39	2,40	2,25	0,75	45,00	59,92

Tabela 9. Adsorção de HgCl_2 em solução etanólica ($4,80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-ac}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
201,14	0,24	0,03	1,07	0,50	0,47
200,46	0,48	0,13	1,77	2,50	1,41
202,08	0,72	0,22	2,47	4,40	1,78
201,56	0,96	0,38	2,88	7,60	2,64
199,73	1,20	0,55	3,25	11,00	3,38
202,71	1,44	0,74	3,45	14,80	4,28
201,49	1,68	0,98	3,47	19,60	5,64
202,85	1,92	1,21	3,50	24,20	7,23
202,60	2,16	1,44	3,55	28,80	8,10
202,54	2,40	1,70	3,46	34,00	9,83

Tabela 10. Adsorção de CuCl_2 em solução acetônica ($4,52 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
200,65	0,23	0,04	0,95	0,70	0,75
143,67	0,45	0,12	2,27	2,25	1,10
199,04	0,68	0,19	2,43	3,90	1,60
200,99	0,90	0,39	2,56	7,80	3,05
199,48	1,13	0,60	2,66	12,01	4,52
202,24	1,36	0,80	2,74	16,02	5,80
200,73	1,58	1,02	2,80	20,42	7,29
202,33	1,81	1,22	2,91	24,42	8,38
200,05	2,04	1,44	2,88	28,82	9,69
202,70	2,26	1,67	2,91	33,43	11,47

Tabela 11. Adsorção de CoCl_2 em solução acetônica ($5,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
198,35	0,25	0,02	1,18	0,30	0,25
204,90	0,50	0,10	1,95	2,00	1,02
200,77	0,75	0,32	2,17	6,30	2,90
200,47	1,00	0,54	2,29	10,80	4,70
201,35	1,25	0,77	2,39	15,41	6,46
201,65	1,50	1,01	2,43	20,02	8,31
205,24	1,75	1,24	2,49	24,82	9,98
202,11	2,00	1,50	2,48	30,04	12,12
201,36	2,25	1,75	2,49	35,02	14,09
203,89	2,50	2,00	2,45	40,04	16,32

Tabela 12. Adsorção de ZnCl_2 em solução acetônica ($5,19 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
201,90	0,26	0,04	1,11	0,70	0,63
201,50	0,52	0,17	1,76	3,30	1,87
201,15	0,78	0,38	1,98	7,60	3,84
199,03	1,04	0,62	2,10	12,41	5,90
201,22	1,30	0,86	2,18	17,21	7,90
201,58	1,56	1,12	2,19	22,32	10,20
200,40	1,82	1,36	2,28	27,22	11,94
201,08	2,08	1,64	2,26	32,48	14,39
202,01	2,34	1,88	2,25	37,64	16,71
201,80	2,60	2,16	2,16	43,24	20,06

Tabela 13. Adsorção de CuCl_2 em solução etanólica ($4,32 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
201,07	0,22	0,13	0,45	2,50	5,52
202,03	0,43	0,29	0,70	5,80	8,25
201,34	0,65	0,48	0,81	9,70	11,98
200,34	0,86	0,69	0,89	13,71	15,34
201,68	1,08	0,89	0,94	17,81	18,90
201,98	1,29	1,09	1,02	21,80	21,27
201,17	1,51	1,30	1,05	26,02	24,68
202,24	1,73	1,51	1,09	30,18	27,61
201,99	1,94	1,72	1,10	34,40	31,22
202,16	2,16	1,94	1,09	38,84	35,37

Tabela 14. Adsorção de CoCl_2 em solução etanólica ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
200,57	0,24	0,16	0,42	3,10	7,40
199,77	0,48	0,32	0,76	6,50	8,50
200,97	0,72	0,53	0,93	10,61	11,38
202,01	0,96	0,74	1,05	14,91	14,26
200,59	1,20	0,96	1,17	19,22	16,40
201,76	1,43	1,19	1,20	23,82	19,70
202,91	1,67	1,41	1,29	28,22	21,75
202,30	1,91	1,64	1,33	32,83	24,61
202,33	2,15	1,88	1,34	37,64	28,05
200,74	2,39	2,11	1,35	42,44	31,51

Tabela 15. Adsorção de $ZnCl_2$ em solução etanólica ($4,96 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv Si-pa$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g dm^{-3}}$
199,69	0,25	0,13	0,59	2,60	4,40
201,29	0,49	0,31	0,90	6,30	7,00
201,24	0,74	0,52	1,09	10,51	9,64
200,47	0,99	0,75	1,18	15,11	12,77
200,78	1,24	0,98	1,29	19,62	15,77
201,05	1,49	1,22	1,33	24,42	18,32
201,43	1,74	1,45	1,42	28,40	20,00
201,50	1,98	1,69	1,46	33,84	23,18
200,86	2,23	1,93	1,50	38,64	25,69
201,40	2,48	2,18	1,49	43,64	29,29

Tabela 16. Adsorção de $NiCl_2$ em solução etanólica ($5,02 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) sobre a superfície $\equiv Si-pa$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{mol}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{mol g^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{mol dm^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g dm^{-3}}$
199,75	0,25	0,21	0,18	4,30	24,02
200,68	0,50	0,43	0,35	8,60	24,30
200,93	0,75	0,66	0,46	13,20	28,62
201,80	1,00	0,88	0,59	17,71	30,19
200,53	1,26	1,13	0,64	22,60	35,10
200,84	1,51	1,35	0,77	27,02	35,00
201,84	1,76	1,59	0,84	31,82	37,78
200,84	2,00	1,83	0,87	36,64	41,81
200,92	2,26	2,09	0,84	41,84	49,94
202,82	2,51	2,32	0,92	46,44	50,10

Tabela 17. Adsorção de CdCl_2 em solução etanólica ($4,82 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
201,61	0,24	0,07	0,87	1,30	1,50
201,05	0,48	0,26	1,13	5,10	4,52
201,60	0,72	0,47	1,26	9,41	7,49
200,93	0,96	0,69	1,39	13,72	9,86
201,40	1,20	0,92	1,44	18,31	12,71
202,06	1,45	1,15	1,47	23,02	15,70
202,06	1,67	1,38	1,52	27,62	18,18
202,05	1,93	1,62	1,52	32,44	21,29
201,52	2,17	1,85	1,58	37,02	23,38
202,57	2,41	2,10	1,54	42,00	27,27

Tabela 18. Adsorção de HgCl_2 em solução etanólica ($4,76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) sobre a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ a 298K.

$\frac{m \cdot 10^3}{g}$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_s \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{N_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s \cdot 10^4}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s/N_f}{g \text{ dm}^{-3}}$
201,54	0,24	0,08	0,79	1,60	1,04
200,14	0,48	0,23	1,23	4,60	3,74
201,55	0,71	0,44	1,36	8,80	6,47
200,89	0,95	0,66	1,48	13,12	8,88
201,04	1,19	0,88	1,54	17,61	11,42
201,21	1,43	1,13	1,48	22,62	15,27
202,08	1,67	1,35	1,56	27,02	17,28
202,09	1,90	1,58	1,60	31,62	19,72
203,06	2,14	1,83	1,53	36,63	23,00
203,14	2,38	2,06	1,58	41,24	26,00

APÊNDICE - II

TABELAS DE DADOS E GRÁFICOS DAS TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS DE SUSPENSÃO DAS SUPERFÍCIES $\equiv\text{Si-da}$ e $\equiv\text{Si-pa}$ COM OS CLORETOS METÁLICOS EM SOLUÇÃO.

Tabela 1. Titulação calorimétrica da superfície ≡Si-da(0,20052g) suspensa em acetona (90,0cm³) com a solução de CuCl₂ (4,26x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
0,20	0,40	0,40	1,995	0,223	0,110
0,41	0,50	0,90	4,480	0,446	0,099
0,63	0,50	1,40	6,982	0,691	0,099
0,84	0,40	1,80	8,977	0,925	0,103
1,09	0,40	2,20	10,972	1,203	0,109
1,40	0,40	2,60	12,970	1,549	0,119
1,90	0,40	3,00	14,960	2,109	0,140
2,25	0,40	3,40	16,960	2,500	0,142
2,75	0,40	3,80	18,950	3,050	0,147
4,24	0,40	4,20	20,940	4,422	0,211

Tabela 2. Titulação calorimétrica da superfície ≡Si-pa(0,20096g) suspensa em acetona (90,0cm³) com a solução de CuCl₂ (4,26x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
0,20	0,500	0,500	2,490	0,122	0,047
0,40	0,500	1,900	4,980	0,243	0,046
0,60	0,600	1,600	7,962	0,366	0,046
0,80	0,500	2,100	10,450	0,487	0,047
1,00	0,600	2,700	13,440	0,608	0,048
1,20	0,500	3,200	15,920	0,730	0,046
1,41	0,400	3,600	17,914	0,855	0,048
1,67	0,400	4,000	19,905	1,006	0,051
1,98	0,600	4,600	22,890	1,195	0,051
2,35	0,400	5,000	24,880	1,420	0,057
2,80	0,400	5,400	26,871	1,690	0,063
3,45	0,200	5,600	27,870	2,094	0,063

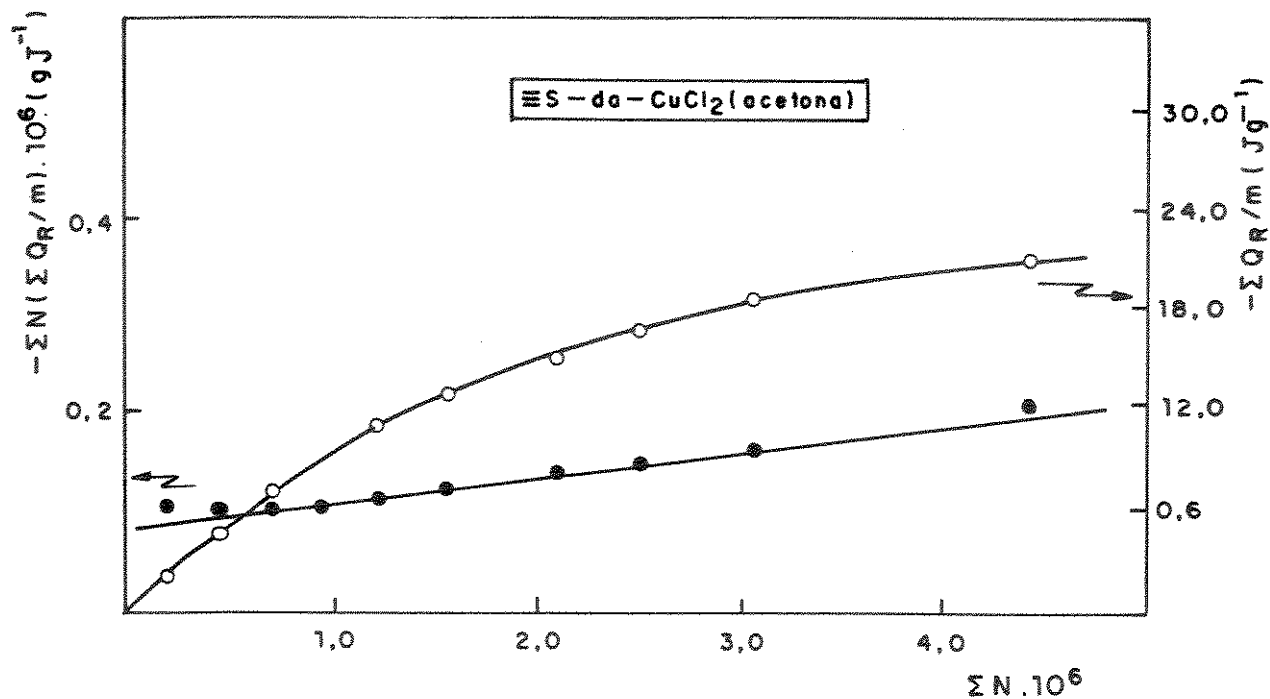


Figura 1. Isoterma obtida do calor da interação de CuCl_2 ($4,26 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) com a superfície $\equiv\text{Si-da}$ em acetona a 298K. A reta é a linearização.

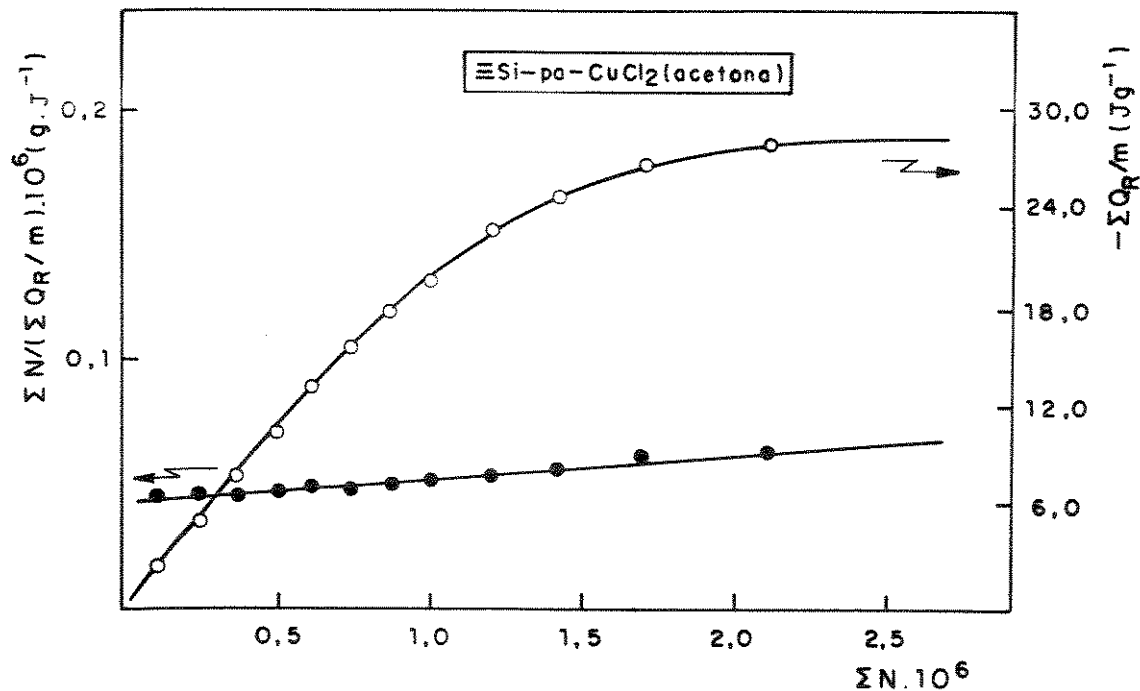


Figura 2. Isoterma obtida do calor da interação de CuCl_2 ($4,26 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) com a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ em acetona a 298K. A reta é a linearização.

Tabela 3. Titulação calorimétrica da superfície ≡Si-da(0,19997g) suspensa em acetona (90,0cm³) com a solução de CoCl₂ (5,05x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{+Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{+\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,050	0,050	0,250	1,179	4,713
2,00	0,050	0,100	0,500	2,354	4,707
3,01	0,050	0,150	0,750	3,537	4,720
4,01	0,050	0,200	1,000	4,716	4,720
5,02	0,040	0,240	1,200	5,891	4,908
6,03	0,050	0,290	1,450	7,062	4,870
7,04	0,050	0,340	1,700	8,220	4,835
8,05	0,040	0,380	1,900	9,383	4,938
9,06	0,050	0,430	2,150	10,540	4,902
10,07	0,050	0,480	2,350	11,696	4,973
11,60	0,060	0,540	2,650	13,462	5,080
13,10	0,040	0,580	2,850	15,220	5,340
14,60	0,040	0,620	3,050	16,964	5,561
16,10	0,030	0,650	3,250	18,701	5,754

Tabela 4. Titulação calorimétrica da superfície ≡Si-pa(0,20057g) suspensa em acetona (90,0cm³) com a solução de CoCl₂ (5,05x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{+Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{+\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,020	0,020	0,100	0,495	4,946
2,52	0,035	0,055	0,271	1,914	6,982
4,02	0,030	0,085	0,424	4,534	10,698
5,53	0,030	0,115	0,573	8,071	14,080
7,04	0,030	0,145	0,723	13,008	18,000
8,54	0,035	0,180	0,898	21,714	24,200
10,06	0,030	0,210	1,047	33,320	31,824
11,56	0,020	0,230	1,147	48,340	42,150
13,05	0,020	0,250	1,247	67,076	53,800
14,55	0,020	0,270	1,346	89,790	66,700
16,00	0,020	0,290	1,446	116,620	80,650

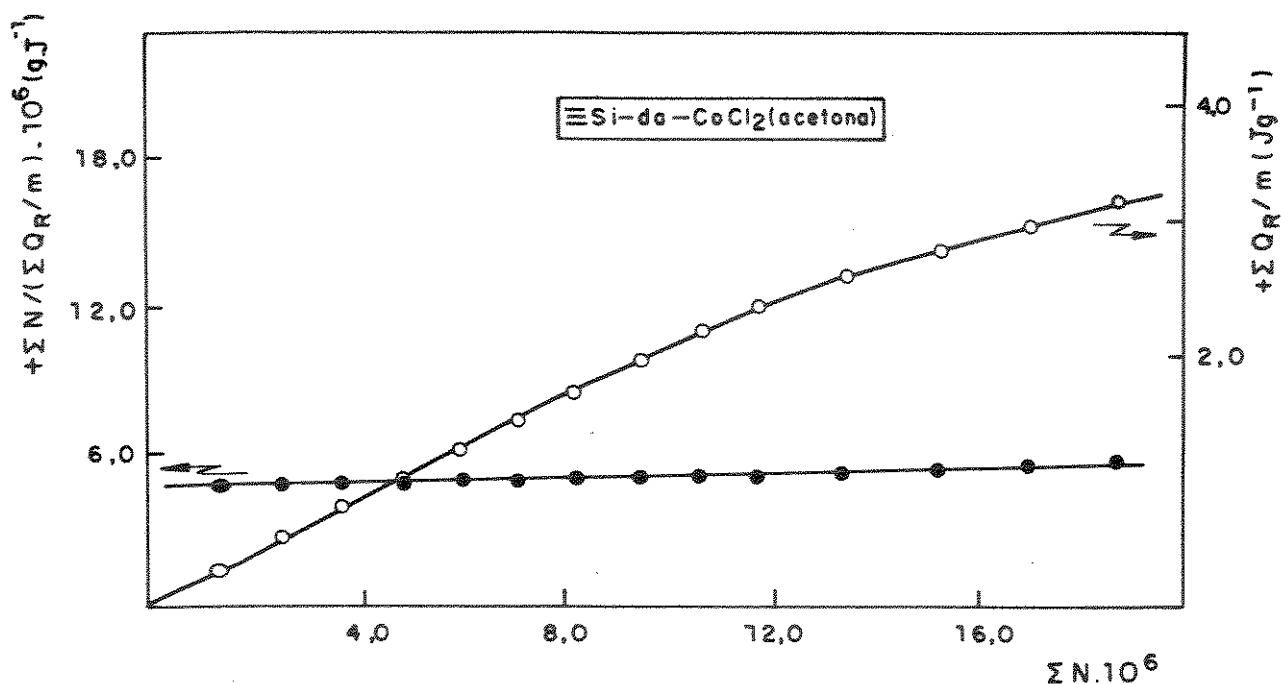


Figura 3. Isotherma obtida do calor da interação de CoCl_2 ($5,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-da}$ em acetona a 298K. A reta é a linearização.

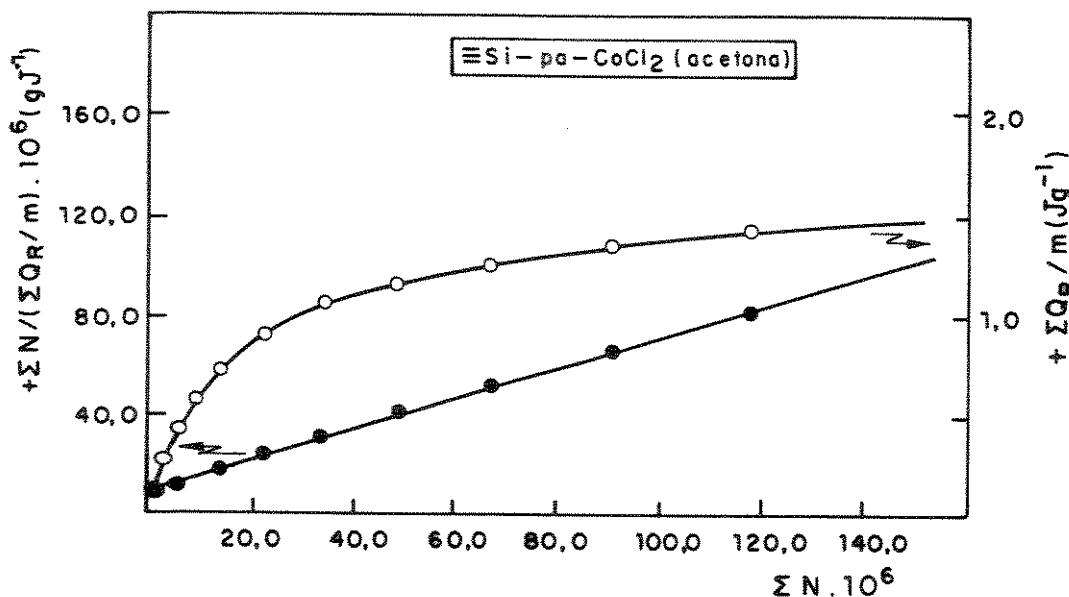


Figura 4. Isotherma obtida do calor da interação de CoCl_2 ($5,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ em acetona a 298K. A reta é a linearização.

Tabela 5. Titulação calorimétrica da superfície $\equiv\text{Si-da}(0,20271\text{g})$ suspensa em acetona ($90,0\text{cm}^3$) com a solução de ZnCl_2 ($5,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{+Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{+\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,50	0,010	0,010	0,049	1,936	3,872
3,52	0,020	0,030	0,148	7,212	4,873
5,73	0,010	0,040	0,197	17,382	8,809
7,75	0,015	0,055	0,271	33,103	12,200
9,77	0,013	0,068	0,336	54,530	16,252
11,77	0,012	0,080	0,397	82,150	20,707
13,79	0,010	0,090	0,446	125,580	28,160
15,79	0,010	0,100	0,493	178,390	36,160

Tabela 6. Titulação calorimétrica da superfície $\equiv\text{Si-pa}(0,20770\text{g})$ suspensa em acetona ($90,0\text{cm}^3$) com a solução de ZnCl_2 ($5,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
2,01	0,260	0,260	1,295	1,403	1,083
3,02	0,120	0,380	1,893	3,774	1,994
4,03	0,110	0,490	2,440	7,264	2,976
5,04	0,100	0,590	2,939	12,137	4,130
6,05	0,090	0,680	3,387	18,690	5,520
7,37	0,120	0,800	3,990	27,822	6,982
8,98	0,100	0,900	4,483	40,752	9,090
10,88	0,140	1,040	5,180	58,932	11,377
13,09	0,120	1,160	5,778	83,722	14,490
15,61	0,120	1,280	6,380	116,420	18,260

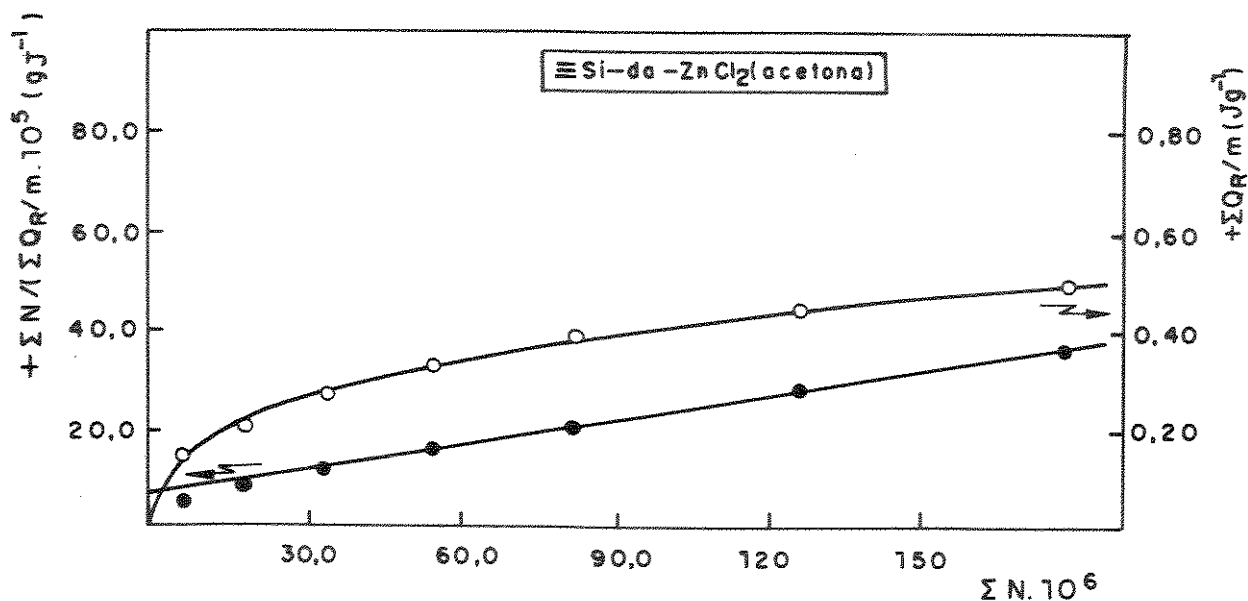


Figura 5. Isoterma obtida do calor da interação de ZnCl_2 ($5,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-da}$ em acetona a 298K. A reta é a linearização.

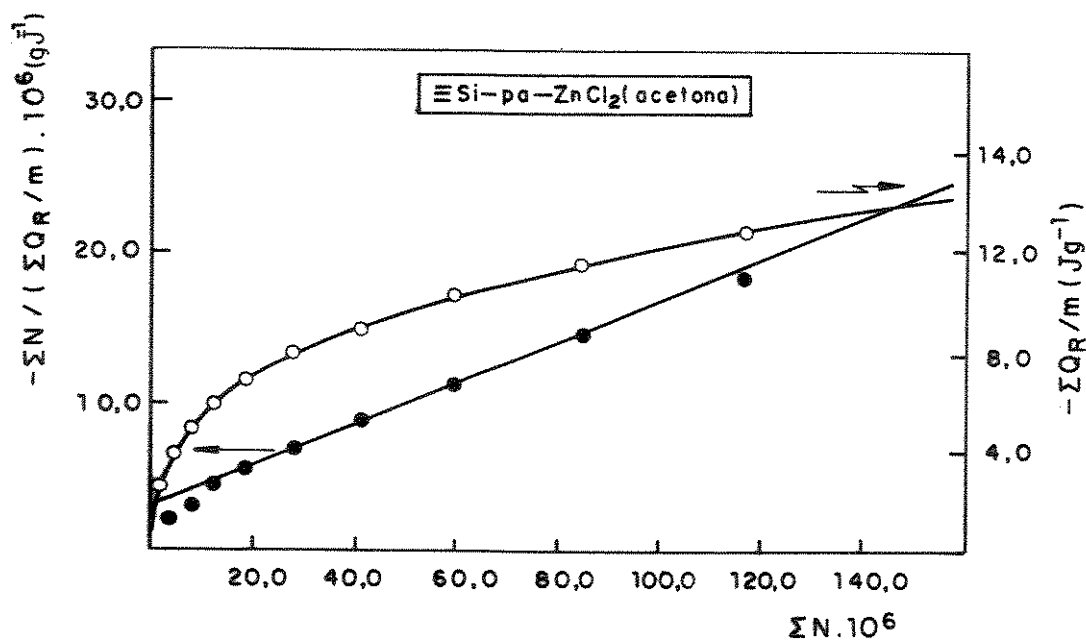


Figura 6. Isoterma obtida do calor da interação de ZnCl_2 ($5,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com a superfície $\equiv\text{Si-pa}$ em acetona a 298K. A reta é a linearização.

Tabela 7. Titulação calorimétrica da superfície \approx Si-da(0,20431g) suspensa em etanol (90,0cm³) com a solução de CuCl₂ (4,25x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,200	0,200	0,979	2,290	2,340
2,00	0,167	0,360	1,800	4,480	2,480
3,00	0,133	0,500	2,500	6,620	2,605
4,00	0,200	0,700	3,426	8,730	2,540
5,00	0,200	0,900	4,400	10,830	2,460
6,00	0,167	1,067	5,224	12,900	2,480
7,00	0,133	1,200	5,873	14,950	2,546
8,00	0,133	1,333	6,524	16,980	2,603
9,00	0,134	1,467	7,180	19,000	2,646
10,00	0,133	1,600	7,831	21,000	2,682
11,00	0,133	1,733	8,482	23,000	2,712

Tabela 8. Titulação calorimétrica da superfície \approx Si-pa(0,20455g) suspensa em etanol (90,0cm³) com a solução de CuCl₂ (4,25x10⁻³ moldm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,200	0,100	0,489	1,760	3,600
2,00	0,167	0,200	0,978	3,510	3,590
3,00	0,133	0,300	1,467	5,200	3,545
4,00	0,200	0,400	1,956	6,980	3,560
5,00	0,200	0,500	2,444	8,700	3,550
6,00	0,167	0,600	2,933	10,400	3,540
7,00	0,133	0,700	3,422	12,090	3,530
8,00	0,133	0,800	3,911	13,770	3,520
9,00	0,134	0,900	4,390	15,440	3,510
10,00	0,133	1,000	4,890	17,090	3,494
11,00	0,133	1,100	5,378	18,730	3,483

Tabela 9. Titulação calorimétrica da superfície $\equiv\text{Si-da}(0,19983\text{g})$ suspensa em etanol ($90,0\text{ cm}^3$) com a solução de CoCl_2 ($4,65 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J\text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,183	0,183	0,916	2,367	2,584
2,00	0,217	0,400	2,002	4,713	2,354
3,00	0,233	0,630	3,167	7,041	2,223
4,00	0,234	0,867	4,339	9,348	2,154
5,00	0,233	1,100	5,505	11,632	2,113
6,00	0,183	1,183	6,420	13,894	2,160
7,00	0,184	1,467	7,341	16,132	2,190
8,00	0,100	1,567	7,842	18,360	2,300
9,00	0,066	1,633	8,172	20,578	2,510

Tabela 10. Titulação calorimétrica da superfície $\equiv\text{Si-pa}(0,20254\text{g})$ suspensa em etanol ($90,0\text{ cm}^3$) com a solução de CoCl_2 ($4,65 \times 10^{-3}\text{ moldm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J\text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,250	0,250	1,234	0,593	0,481
2,00	0,217	0,467	2,306	1,181	0,510
3,00	0,233	0,700	3,456	1,766	0,511
4,00	0,230	0,930	4,592	2,346	0,512
5,00	0,237	1,167	5,762	2,933	0,509
6,00	0,200	1,367	6,750	3,520	0,520
7,00	0,166	1,533	7,570	4,400	0,580
8,00	0,134	1,667	8,231	4,976	0,605
9,00	0,133	1,800	8,887	5,554	0,625
10,00	0,133	1,933	9,544	6,128	0,642
11,00	0,134	2,067	10,205	6,704	0,657

Tabela 11. Titulação calorimétrica da superfície $\equiv\text{Si-da}(0,20469\text{g})$ suspensa em etanol ($90,0\text{cm}^3$) com a solução de NiCl_2 ($4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,03	0,03	0,147	1,194	8,122
2,30	0,02	0,05	0,244	3,717	15,234
4,00	0,03	0,08	0,391	7,437	19,020
6,00	0,05	0,13	0,635	11,680	18,400
8,52	0,05	0,18	0,880	17,000	19,320
11,54	0,05	0,23	1,124	22,770	20,260
15,00	0,07	0,30	1,470	29,430	20,000

Tabela 12. Titulação calorimétrica da superfície $\equiv\text{Si-pa}(0,20167\text{g})$ suspensa em etanol ($90,0\text{cm}^3$) com a solução de NiCl_2 ($4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,50	0,13	0,13	0,645	3,670	5,700
3,50	0,10	0,23	1,141	8,070	7,073
5,51	0,10	0,33	1,636	1,260	7,702
8,02	0,15	0,48	2,380	1,800	7,600
11,02	0,20	0,68	3,372	2,407	7,140
15,02	0,20	0,88	4,364	3,187	7,303

Tabela 13. Titulação calorimétrica da superfície \approx Si-da(0,1997g) suspensa em etanol ($90,0\text{cm}^3$) com a solução de ZnCl_2 ($4,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,150	0,150	0,751	1,926	2,600
2,00	0,050	0,200	1,002	3,843	3,840
3,00	0,100	0,300	1,502	5,746	3,830
4,00	0,100	0,400	2,003	7,636	3,812
5,00	0,100	0,500	2,500	9,516	3,806
6,00	0,100	0,600	3,005	11,376	3,790
7,00	0,100	0,700	3,505	13,216	3,770
8,00	0,050	0,750	3,756	15,046	4,013
9,00	0,050	0,800	4,006	16,870	4,211
10,00	0,050	0,850	4,260	18,676	4,384
11,00	0,050	0,900	4,507	20,476	4,543

Tabela 14. Titulação calorimétrica da superfície \approx Si-pa(0,20224g) suspensa em etanol ($90,0 \text{ cm}^3$) com a solução de ZnCl_2 ($4,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,150	0,150	0,742	2,092	2,820
2,00	0,100	0,250	1,236	4,180	3,382
3,00	0,100	0,350	1,730	6,250	3,313
4,00	0,150	0,500	2,472	8,306	3,360
5,00	0,150	0,650	3,214	10,436	3,247
6,00	0,130	0,780	3,857	12,466	3,232
7,00	0,150	0,930	4,590	14,476	3,154
8,00	0,120	1,050	5,192	16,472	3,173
9,00	0,130	1,180	5,835	18,454	3,163
10,00	0,120	1,300	6,430	20,421	3,170
11,00	0,100	1,400	6,930	22,379	3,180

Tabela 15. Titulação calorimétrica da superfície ≡Si-da(0,20074g) suspensa em etanol (90,0cm³) com a solução de CdCl₂ (4,85x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,200	0,200	0,996	0,962	0,966
2,00	0,233	0,433	2,160	1,864	0,877
3,00	0,134	0,567	2,825	2,846	1,007
4,00	0,166	0,733	3,652	3,787	1,037
5,00	0,100	0,833	4,150	4,740	1,142
6,00	0,100	0,933	4,648	5,682	1,223
7,00	0,134	1,067	5,320	6,630	1,246
8,00	0,133	1,200	5,978	7,574	1,267
9,00	0,167	1,367	6,809	8,520	1,252
10,00	0,100	1,467	7,308	9,448	1,293
11,00	0,066	1,533	7,637	10,373	1,350

Tabela 16. Titulação calorimétrica da superfície ≡Si-pa(0,20158g) suspensa em etanol (90,0cm³) com a solução de CdCl₂ (4,85x10⁻³ mol dm⁻³) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
1,00	0,300	0,300	1,488	1,240	0,833
2,00	0,267	0,567	2,813	2,470	0,878
3,00	0,233	0,800	3,969	3,700	0,932
4,00	0,200	1,000	4,960	4,920	0,992
5,00	0,200	1,200	5,953	6,130	1,030
6,00	0,130	1,333	6,613	7,340	1,110
7,00	0,203	1,530	7,590	8,540	1,120
8,00	0,237	1,767	8,766	9,740	1,110
9,00	0,233	2,000	9,922	10,930	1,130
10,00	0,200	2,200	10,914	12,110	1,110
11,00	0,130	2,330	11,560	13,280	1,140

Tabela 17. Titulação calorimétrica da superfície $\equiv\text{Si-da}(0,20019\text{g})$ suspensa em etanol ($90,0\text{cm}^3$) com a solução de HgCl_2 ($4,70 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{+Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{+\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{+\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
0,50	0,00	0,000	0,000	0,462	0,000
1,00	0,05	0,050	0,245	1,091	4,453
1,51	0,05	0,100	0,499	1,709	3,425
2,00	0,05	0,150	0,749	2,330	3,110
2,51	0,05	0,200	1,000	2,950	2,950
3,00	0,05	0,250	1,250	3,570	2,856
3,50	0,10	0,350	1,748	4,190	2,397
4,00	0,10	0,450	2,250	4,806	2,136
4,50	0,10	0,550	2,750	5,422	1,972
5,00	0,10	0,650	3,250	6,036	1,860

Tabela 18. Titulação calorimétrica da superfície $\equiv\text{Si-pa}(0,20102\text{g})$ suspensa em etanol ($90,0\text{cm}^3$) com a solução de HgCl_2 ($4,70 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) no mesmo solvente a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{J \text{ g}^{-1}}$	$\Sigma N \cdot 10^6$	$\frac{-\Sigma N / (\Sigma Q_R/m) \cdot 10^6}{\text{g J}^{-1}}$
0,50	0,10	0,100	0,497	0,504	1,041
1,00	0,07	0,170	0,846	1,034	1,222
1,50	0,11	0,280	1,393	1,534	1,101
2,01	0,12	0,400	1,990	2,051	1,030
2,51	0,10	0,500	2,490	2,560	1,028
3,01	0,20	0,700	3,492	3,077	0,884
3,70	0,20	0,900	4,477	3,790	0,847
4,73	0,30	1,200	5,970	4,820	0,807
6,24	0,60	1,800	8,950	6,490	0,730

APÊNDICE - III

TABELAS DE DADOS REFERENTES AOS EFEITOS TÉRMICOS ASSOCIADOS A DILUIÇÃO DA SOLUÇÃO DOS CLORETOS METÁLICOS EM 90,0 cm³ DOS SOLVENTES UTILIZADOS.

Tabela 1. Diluição da solução de CuCl_2 ($4,26 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em $90,0 \text{ cm}^3$ de acetona a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$
0,61	0,290	0,290
1,21	0,298	0,588
1,81	0,286	0,874
2,40	0,231	1,105
3,00	0,299	1,404
3,61	0,222	1,626
4,21	0,210	1,836
4,81	0,277	2,113
5,41	0,238	2,350
6,01	0,233	2,580
6,61	0,242	2,830
7,21	0,263	3,090
7,81	0,239	3,328
8,41	0,249	3,580

Tabela 2. Diluição da solução de CoCl_2 ($5,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em $90,0 \text{ cm}^3$ de acetona a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$
1,50	0,036	0,036
3,00	0,036	0,072
4,50	0,037	0,109
6,00	0,037	0,146
7,50	0,045	0,191
9,90	0,049	0,240
10,50	0,052	0,292
12,00	0,038	0,330
13,50	0,039	0,369
15,00	0,040	0,409

Tabela 3. Diluição da solução de ZnCl_2 ($5,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em $90,0 \text{ cm}^3$ de acetona a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$
2,00	0,051	0,051
4,00	0,050	0,101
6,00	0,050	0,151
8,00	0,054	0,205
10,00	0,037	0,242
12,00	0,039	0,281
14,00	0,043	0,324
16,00	0,044	0,368

Tabela 4. Diluição da solução de CuCl_2 $4,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$
1,00	0,29	0,29
2,02	0,36	0,65
3,02	0,36	1,01
4,02	0,30	1,31
5,02	0,34	1,65
6,02	0,28	1,93
7,03	0,30	2,23
8,04	0,28	2,51
9,04	0,26	2,77
10,04	0,24	3,01

Tabela 5. Diluição da solução de CoCl_2 ($4,65 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$
0,92	0,07	0,07
2,09	0,16	0,23
3,02	0,16	0,39
3,91	0,16	0,55
5,03	0,20	0,75
6,01	0,13	0,88
7,01	0,18	1,06
8,01	0,17	1,23
9,01	0,16	1,39
10,01	0,14	1,53
10,01	0,16	1,69

Tabela 6. Diluição da solução de ZnCl_2 ($4,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$
1,00	0,28	0,28
2,02	0,31	0,59
3,02	0,30	0,89
4,02	0,30	1,19
5,04	0,29	1,48
6,05	0,30	1,78
7,05	0,30	2,08
8,06	0,30	2,38
9,06	0,29	2,67
10,06	0,30	2,97
11,07	0,28	3,25
12,08	0,29	3,54

Tabela 7. Diluição da solução de CdCl_2 ($4,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$
1,00	0,38	0,38
2,01	0,38	0,76
3,01	0,34	1,10
4,01	0,34	1,44
5,01	0,31	1,75
6,01	0,30	2,05
7,01	0,30	2,35
8,01	0,30	2,65
9,01	0,29	2,94
10,01	0,27	3,21
11,01	0,26	3,47

Tabela 8. Diluição da solução de HgCl_2 ($4,70 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$
0,51	0,37	0,37
1,04	0,39	0,76
1,56	0,34	1,10
2,08	0,33	1,43
2,60	0,34	1,77
3,13	0,35	2,12
3,65	0,35	2,47
4,17	0,31	2,78
4,69	0,28	3,06
5,21	0,27	3,33
5,74	0,28	3,61

Tabela 9. Diluição da solução de NiCl_2 ($4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol a 298K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$
1,02	0,092	0,092
2,03	0,067	0,159
3,03	0,078	0,237
4,03	0,083	0,320
5,03	0,081	0,401
6,03	0,082	0,483
7,03	0,082	0,565
8,03	0,077	0,642
9,03	0,104	0,746
10,03	0,105	0,851
11,03	0,086	0,937
12,03	0,100	1,037

APÊNDICE - IV

LISTAGEM DO PROGRAMA EM "BASIC" USADO PARA O CÁLCULO DA FRAÇÃO MOLAR (N).

```

5 REM Programa para calcular  $N_s$ ;  $N_{solv}$  e fração molar (N)
10 REM Variáveis para um sistema: A = alfa; B = beta; m
15 REM G = densidade e P = peso molecular
20 REM Variáveis para cada ponto do sistema: V = volume e  $N_a$ 
30 IMPUT "Entre valor da massa"; M
40 IMPUT "Entre valor de alfa"; A
50 IMPUT "Enter valor de beta"; B
60 IMPUT "Forneça valor da densidade"; G
70 IMPUT "Forneça valor do peso molecular"; P
75 IMPUT "Forneça valor da concentração"; K
88 IMPUT "Entre a quantidade de pontos"; X
90 T=1
93 R=0
95 PRINT
100 PRINT "Forneça o volume (litro)(ponto numero"; T;)"
101 IMPUT V
102 IMPUT "Forneça o somatorio de calor para o ponto"; G
107  $N=K * (V - .09)$ 
110 PRINT "Valor de  $N_o =$ "; N
120  $C=M - (N * A) + (B * V)$ 
130  $D=4 * A * B * N * V$ 
140  $E=2 * A$ 
150  $F=(-1 * C + SQR (C * C + D))/E$ 
160  $S=(V * 1000 ! * G)/P$ 
170  $H=F/(F + S)$ 
171  $R=R + H$ 
172  $Y=H/Q$ 
175 PRINT
180 PRINT "Valor de  $N_s =$ "; F
190 PRINT "Valor de  $N_{solv} =$ "; S
200 PRINT "Valor da fração molar = "; H
205 PRINT "Valor da relação: fração molar/somatorio de calor="; Y
206 PRINT
210 T=T + 1
220 IF T>X GOTO 300

```

```
230 GOTO 100
300 INPUT "Quer fazer novo sistema? (S/N)"; A$
310 IF A$ = "S" GOTO 30
320 STOP
```