

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar cor-
responde - a redação final
da tese defendida por L.S.S.J.
e aprovada pela Comissão Julgadora
Campus, 5 de março de 1985.
José Roberto*

"INTERAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DA SÍLICA
GEL COM ALGUMAS BASES ORGÂNICAS".

Tese de Mestrado

LUIZ DE SOUSA SANTOS JUNIOR

() base*

Orientador: Prof.Dr. Claudio Airoidi.

Fevereiro - 1985.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Ao meu sogro Gentil e minha sogra Otilia
por todo apoio e carinho.*

Ao nosso Pai Criador, por tudo.....

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr. Claudio Airoidi pela orientação e incentivo para para realização deste trabalho.
- À Universidade Federal do Piauí, pela minha liberação para realização deste trabalho.
- Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí, pela oportunidade oferecida.
- À direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas à realização deste trabalho.
- À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.
- À minha esposa Maria Rita pelas discussões, sugestões e incentivos para a realização deste trabalho.
- Aos professores José Wilson Campos Batista e Antonio Macedo de Santana da Universidade Federal do Piauí, pela confiança depositada e incentivo.
- Aos Profs.Drs. Aécio Pereira Chagas, Yoshitaka Gushikem, José de A. Simoni, Sebastião F.Fonseca e Anita Marsaioli pelas sugestões, discussões e ajuda técnica.
- À todos os integrantes do FQI, pela amizade.
- À Sra. Neusa Maria Couto de Moraes pela ajuda técnica.
- Aos Colegas da Universidade Federal do Piauí pela amizade.
- Aos amigos e colegas, Afonso, Bete, Cecília , Creuza, Gouveia, José Geraldo e Moreira pelo apoio e amizade.
- À Srta. Ana Lúcia Dias, pelos serviços de datilografia.
- À todas as pessoas, que de uma maneira ou outra, tornaram possível a realização desta tese.
- Ao amigo Arimatéia Lopes pela amizade.

SUMÁRIO

A superfície de materiais inorgânicos como a sílica gel, apresenta propriedades ácidas provenientes de seus grupos silanóis. Em nosso estudo usamos a sílica gel de 0,063 - 0,200 mm e diâmetro de poro 6 nm, ativada a uma temperatura de 150°C. Através do método BET encontramos uma área específica de 579 m²g⁻¹. O conhecimento das características ácidas deste material, foi determinado por titulações termométricas, tendo como titulante a n-butilamina, encontrando 2,29 mmol de sítios-ácidos por grama de sílica.

Em solução diluída, a adsorção do soluto pode ser representada pela equação:

$$\frac{\text{solvente adsorvido} + \text{solute em solução}}{\text{solute adsorvido} + \text{solvente em solução}} = K$$

Como o sistema é heterogêneo, não foi possível determinar com precisão a quantidade de base orgânica que interagiu com o silanol. Para tal fim, equilibrou-se a sílica gel com a base orgânica, nas mesmas condições da titulação calorimétrica e determinou-se por cromatografia de gás a concentração final da substância orgânica na fase líquida.

Nestas condições, uma equação tipo Langmuir modificada pode ser escrita:

$$\frac{N}{X} = \frac{1}{X_m (K-1)} + \frac{1}{X_m} N$$

Onde N é a fração molar do soluto adsorvido por grama de adsorvente; X é o numero de moles do soluto adsorvido por grama do adsorvente; X_m é o número total de moles do soluto adsorvido

por grama de solvente e K é a constante de partição do equilíbrio. Os valores de X_m encontrados, não são suficientes para relacionar o comportamento da interação de uma base com outra, provavelmente devido às diversas maneiras como as moléculas em estudo, possam interagir. Isto é evidenciado pela pequena ou nenhuma diferença encontrada nas constantes dos equilíbrios.

Os estudos feitos por titulação calorimétricas, forneceram os valores das constantes de equilíbrio, K' , bem como, as variações de entalpia molar, ΔH^0 , dessas reações.

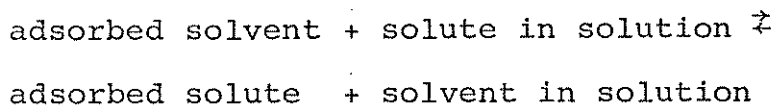
Através dos valores de entalpias, foi possível estabelecer-se a seguinte ordem de interação da base com os grupos silanóis da superfície da sílica:

Piridina > N,N-dimetilacetamida > N,N-dimetilformamida > acetona > acetonitrila.

ABSTRACT

The inorganic materials surface like silica gel presents acid properties originated from silanols groups. In our study we have used a silica gel of 0.063 - 0.200 mm and pore diameter of 6 nm, activated at a temperature of 150°C. Through the BET method we found a specific area of 579 m².g⁻¹. The acid characteristics of this material were determined by thermometric titrations, being n-butylamine the titrand, it was found 2.29 mmol of acid sites per gramme of silica.

In dilute solution the adsorption of the solute be represented by the equation:



As the system is heterogeneous, it was not possible to determine with precision the quantity of the organic base which interacted with the silanol. For that, the silica gel was equilibrated with the organic base, in the same conditions of calorimetric titration and it was determined, the final concentration of the organic substance in the liquid phase by gaseous chromatography.

In these conditions a modified Langmuir type equation can be written:

$$\frac{N}{X} = \frac{1}{X_m(K-1)} + \frac{1}{X_m} N$$

where N is the molar fraction of the adsorbed solute per gramme of adsorbent; X is the number of moles of the adsorbed solute per

gramme of adsorbent; X_m is the total number of moles of the adsorbed solute per gramme of adsorbent and K is the equilibrium partition constant. The found X_m values did not correlate with the behavior of the interaction of one base with other, probably due the various modes as the molecules in study can interact. This is evidenced by the small or no difference found in the equilibrium constants.

The calorimetric titrations studies provided the equilibrium constant values, K' , as well as, the molar enthalpy variations, ΔH° for those reactions.

Through the enthalpy values, it was possible to establish the following order of the interaction of the base with silanols groups of the silica surface:

pyridine > N,N-dimethylacetamide > N,N-dimethylformamide
> acetone > acetonitrile

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVO	08
3. PARTE EXPERIMENTAL	09
3.1. Preparação dos Reagentes e Soluções	09
3.2. Secagem da Sílica	11
3.3. Medidas Experimentais de Área Superficial	12
3.3.1. Descrição do Circuito de Gás	14
3.4. Determinação das Medidas de Equilíbrio Convencio <u>n</u> al Obtidas por Cromatografia	15
3.5. Titulação Termométrica	19
3.5.1. Titulação Termométrica Convencional	20
3.5.2. Descrição do Sistema Termométrico	20
3.5.3. Procedimento Usado nas Titulações Termomé <u>t</u> ricas dos sítios Ácidos da Sílica	22
3.5.4. Condições usadas na Titulação Termométrica ..	22
3.6. Titulação Calorimétrica	23
3.6.1. Descrição do Sistema Calorimétrico	24
3.6.2. Titulação Calorimétrica da Sílica Gel com Bases Orgânicas	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1. Caracterização da Sílica Gel	31
4.2. Resultados das Medidas da Área Superficial	31
4.3. Adsorção em Solução	33
4.4. Medidas de Adsorção Através da Titulação . Calo <u>r</u> imétrica	47

	Página
5. CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
APÊNDICE I	67
APÊNDICE II	77
APÊNDICE III	80

1. INTRODUÇÃO

A Sílica Gel

Sílica gel é uma sílica amorfa, foi preparada pela primeira vez por Sir Thomas Graham (1) em 1861. Atualmente muitas sílicas géis são preparadas reagindo silicato de sódio com ácido clorídrico ou decomposição do tetracloreto de silício puro com água (2). Convencionalmente, ela é feita pela mistura de solução aquosa de silicato de sódio e ácido sulfúrico (3). A figura 1 ilustra a formação de sílica gel, onde moléculas de ácido silícico, dissilícico e triissilícico são formadas e condensadas uma a outra. Como produto dessas condensações, uma solução coloidal de partículas esféricas de ácidos polissilícicos é formada, contendo no mínimo 10^4 átomos de silício por cadeia polimérica (3).

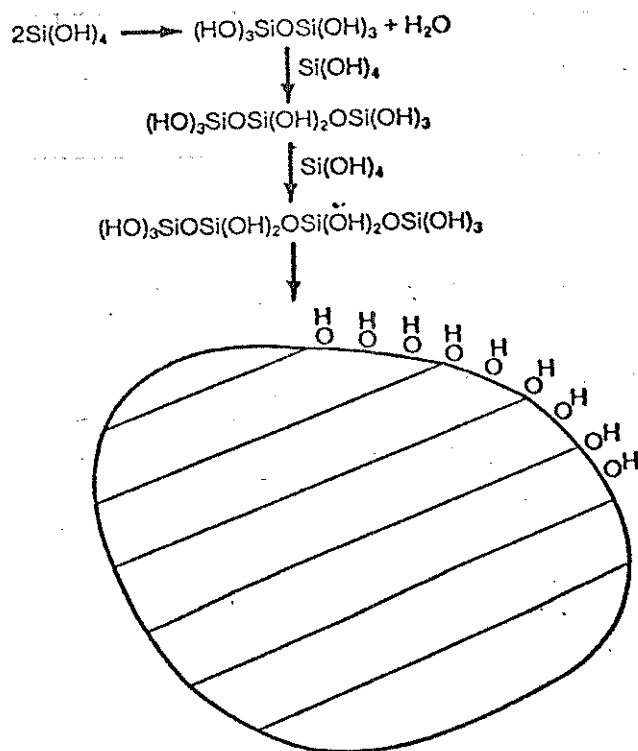


Figura 1 - Formação da Sílica Gel

As influências, nas condições de preparação nas etapas envolvendo o solvente de ácido polissilícico para dar o gel do ácido polissilícico ou o xerogel, determinam tipos de sílicas géis (4). Assim, parâmetros como tamanho dos poros, volume específico dos poros e área específica da sílica, são fortemente afetadas pelas condições de preparação. Deste modo, é muito importante a caracterização destes parâmetros, uma vez que a estrutura do poro e da área específica governam as propriedades físico-químicas dos catalisadores (5). A estrutura dos poros determina a velocidade com que a matéria é transportada aos centros ativos da superfície, enquanto se realizam nas paredes, poros, os processos de adsorção e dessorção (4). A maior parte das sílicas géis comerciais são do tipo poro estreito, diâmetro do poro cerca de 25 Å, área específica de $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume do poro cerca de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ou de poro largo, diâmetro de poro cerca de 140 Å, área específica cerca de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e volume de poro cerca de $1,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, contendo impurezas como Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e Al^{3+} , em níveis de 0,01 a 0,05% cada uma (3).

A sílica gel obtida da condensação polimérica do ácido silícico, implica que, a superfície da sílica gel é coberta com grupos hidroxilas contendo um certo número de unidade por área da superfície, e água adsorvida que pode ser removível (6).

A natureza de grupos hidroxilas e água na superfície da sílica tem sido objeto de muita pesquisa e discussão (7). Segundo Boer e Vleeskens (7,8) a sílica seca a 120°C em atmosfera inerte elimina água adsorvida fisicamente, sem alterar os grupos hidroxilas na superfície, mas em temperaturas mais elevadas começam haver perda de grupos hidroxilas. Lange (9) sugeriu que a água adsorvi-

da fisicamente em microporos só é removida a 180°C , mas Young e Bursh (10) concluíram que a esta temperatura somente algumas moléculas adsorvidas quimicamente podem ser perdidas, enquanto Fripiat e Uytterhoeven (11) acreditam que a água só é removida a 300°C ou mais. Já Fraissard e colaboradores (12) e Scott e Traiman (13) consideram que uma temperatura de 600°C é suficiente para remover todas moléculas de água. Ambos autores fazem a diferença entre "água adsorvida fisicamente" e "água adsorvida por pontes de hidrogênio". A água adsorvida fisicamente é removida a 150°C , enquanto que a outra é removida entre 400 e 600°C ou a temperatura mais elevadas.

Uma maneira precisa de como a água está adsorvida sob a superfície da sílica não é conhecida, mas de acordo com Anderson e Wickershein (14), Mitchell (15) e Linsen (16) a adsorção de água na superfície é feita em multicamadas. A figura 2 ilustra esquematicamente a forma mais provável da água adsorvida sobre a superfície.

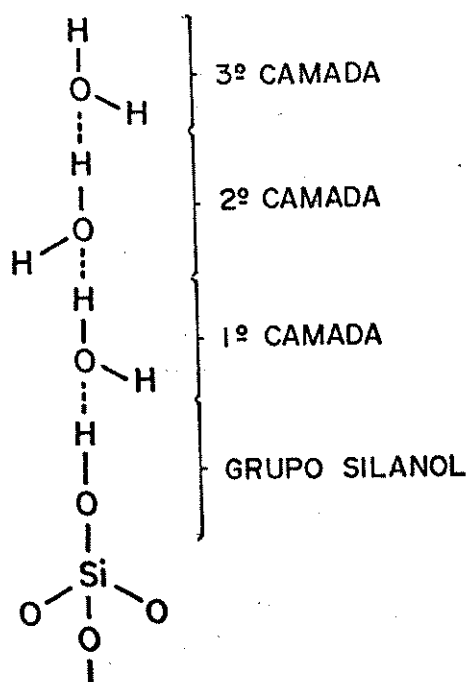


Figura 2 - Esquema da formação de multicamadas de água sobre a superfície da sílica.

A terceira camada de água é adsorvida fracamente, a sua eliminação começa a temperatura de 35°C e removida completamente a 70°C , reversivelmente, e também removida quando lavada com solventes secos. A segunda camada de água, também é adsorvida fracamente, mas a sua completa eliminação dá-se em torno de 120°C , reversivelmente como no caso anterior. Porém, pode ser removida quando é lavada com solventes secos. Na primeira camada, a água é fortemente adsorvida através de pontes de hidrogênio, a sua perda começa a 200°C , a remoção completa, é em torno de 650°C ou mais, também de maneira reversível e não removida quando lavada com solventes secos. Por outro lado, o grupo silanol perde água para produzir grupos siloxanos quando combinado com outro grupo silanol. A perda de água começa a uma temperatura próxima a 450°C e completa-se a 1100°C . Esta perda é irreversível.

Os átomos de silício sobre a superfície da sílica amorfa, por definição, não tem um arranjo geométrico regular, porque os grupos hidroxilas presos aos átomos de silício não mantêm uma distância equivalente entre si (17). Como mostra a figura (3). Há, entretanto, uma não equivalência no comportamento de adsorção ou em reações químicas.

Quanto a secagem da sílica gel, admite-se que as moléculas de água ligadas por ponte de hidrogênio, são eliminadas à vácuo a temperatura ambiente ou em atmosfera à temperatura de 150°C (17).

A máxima concentração de grupos hidroxilas α_{OH} na sílica porosa, ativada à temperatura de 200°C , é 8,0 a $9,0 \mu\text{moles.m}^{-2}$ (4). Para uma temperatura de 150°C , o valor encontrado, é 8,0 a $13 \mu\text{moles.m}^{-2}$, correspondendo a 4,5 e 8,0 grupos silanóis por

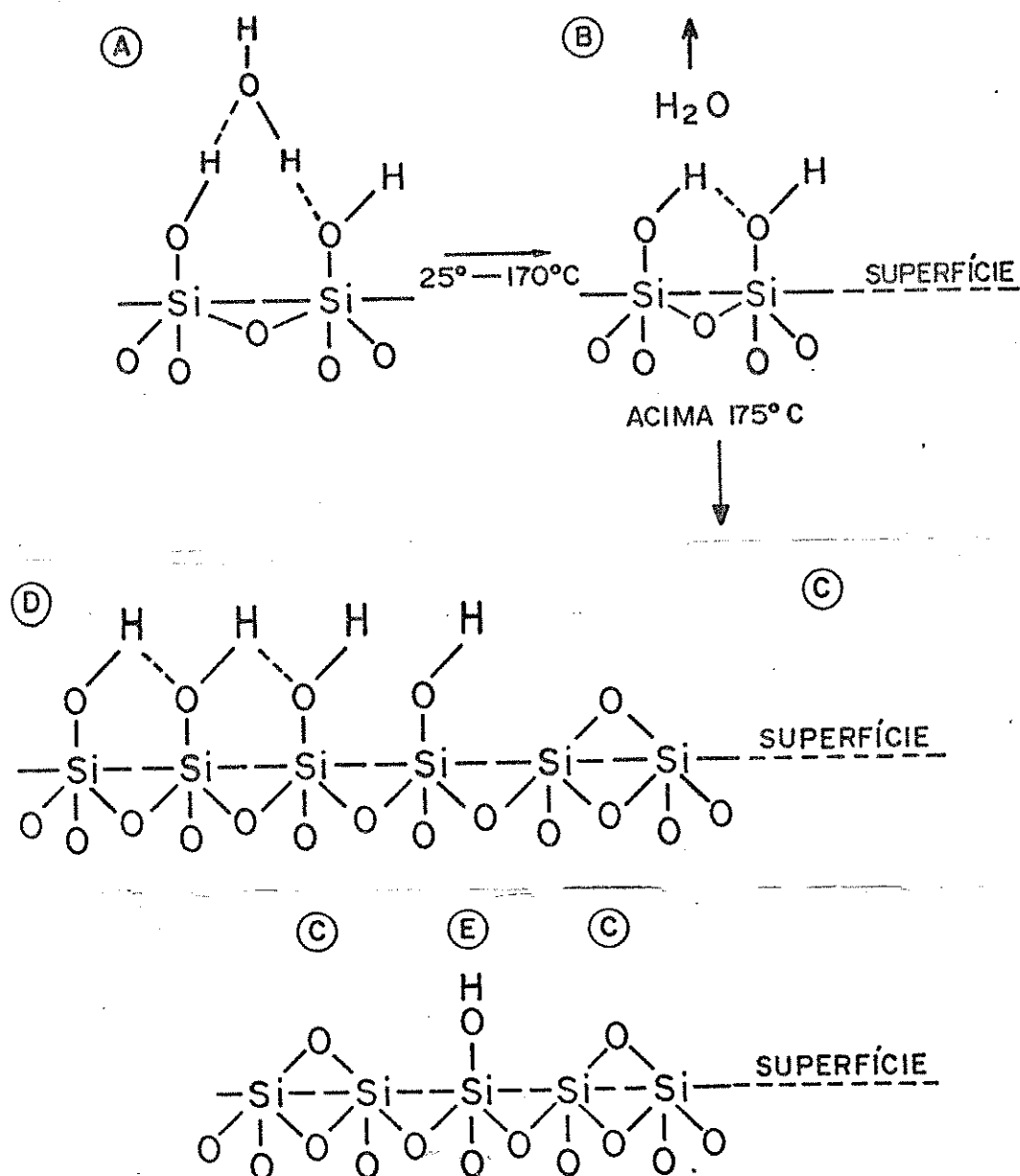


Figura 3 - Tipos de grupos hidroxilas sobre a superfície de sílica amorfa.

A) grupos vicinais hidratados; B) grupos vicinais desidratados; C) grupo siloxano desidratado; D) superfície hidroxilada; E) grupos hidroxilas isoladas.

100 Å de área superficial (18). Atualmente, é aceito que o número de grupos silanóis acessíveis na superfície da sílica está entre 4 e 5 (4, 18, 19).

Na literatura existem muitas definições de ácidos e ba-

ses. Segundo as definições de Bronsted (20) e Lewis (21), um sólido ácido tem tendências para doar próton ou aceitar um par de elétrons, enquanto que um sólido base tem tendência a aceitar próton ou doar um par de elétrons. Assim, o termo "ácido sólido" pode ser entendido como um sólido na qual uma base é quimicamente adsorvida.

O grupo silanol é um ácido fraco com o pKa na vizinhanças de 9 (6), já que a primeira ionização do ácido silícico é em torno de pKa 9,9 (22). Por isso, eles formam ligações fortes com água, alcoóis, piridinas e fracas com olefinas, benzeno e 1,2-dicloroetano.

Vários óxidos, principalmente os de silício e alumínio, são materiais que tem sido investigados exaustivamente para se determinar a natureza dos seus sítios de adsorção. As investigações são do tipo: a) geometria dos sítios; b) tipo de ligação entre o substrato e adsorvente e c) a dinâmica molecular das espécies adsorvidas, feitas através de técnicas espectroscópicas, como infravermelho, ressonância magnética nuclear e ressonância magnética nuclear de carbono treze (23,24). Low e Hasegawa têm pesquisado a importância da espectroscopia de infravermelho em uma observação direta do comportamento na interfase sólido líquido (25,26,27).

Ao fazermos a revisão bibliográfica, verificamos que uma forte banda na região de $3730-3750\text{ cm}^{-1}$ no espectro infravermelho, para sílica gel e vidros porosos é bem conhecido e a mudança na frequência da banda ocorre, quando as moléculas são adsorvidas na superfície (28).

Normalmente, as isotermas de adsorção são medidas por técnicas como: volumétrica, gaviométrica e espectroscópica. Assim,

a superfície da sílica e adsorção na superfície tem sido bastante estudada. Em particular, estudos de infravermelho têm comprovado a existência de grupos hidroxilas na superfície, ligados por pontes de hidrogênio e grupos hidroxilas livres. Nesta ponte de hidrogênio pode envolver um grupo silanol ou grupos germinais(29). Desta maneira, na adsorção tem sido mostrado que ocorre sobre a superfície de grupos silanóis(28).

2. OBJETIVO

O nosso objetivo consiste em estudar a interação dos sítios ácidos na superfície da sílica gel, com algumas bases orgânicas em solução. Escolheu-se como solvente o 1,2-dicloroetano por ser solvente inerte, aprótico e de baixa constante dielétrica.

A área específica, bem como os sítios ácidos da superfície, são fatores importantes para caracterizar a sílica gel. Assim, estes parâmetros são determinados por medida de área específica e titulação termométrica, respectivamente.

Através de titulações calorimétricas em solução do material e com o auxílio de "titulações cromatográficas", pode-se chegaar a obtenção de dados relativos à adsorção, cujos parâmetros podem ser ajustados, aplicando-se equações do tipo Langmuir.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Preparação dos Reagentes e Soluções.

Todas substâncias foram secas e destiladas segundo métodos já descritos na literatura com modificações, em seguida guardados sobre peneira molecular 4 Å previamente calcinado a 400°C, por quatro horas.

3.1.1. N,N-dimetilformamida

A N,N-dimetilformamida (DMF) foi destilada sobre carbonato de sódio anidro, recentemente calcinado a 200°C, onde ficou em repouso por um dia. Em seguida, sofreu uma nova destilação a vácuo, e a fração coletada no intervalo de 69-70°C (30).

3.1.2. N,N-dimetilacetamida

A N,N-dimetilacetamida (DMA) foi tratada segundo o método descrito por Sehmulbach e Drago (31). DMA (Merck) foi agitada com óxido de cálcio previamente calcinado a 900°C por cerca de vinte quatro horas. Em seguida foi refluxada com óxido de cálcio durante duas horas. Na etapa seguinte sofreu uma destilação fracionada a pressão reduzida (aproximadamente 12 mmHg), usando-se uma coluna empacotada com anéis de Raschig, e a fração usada foi coletada no intervalo de 60-62°C (32).

3.1.3. Piridina

A piridina (py), de procedência Reagen de especificações A.C.S. foi refluxada sobre lentilha de hidróxido de sódio durante duas horas, em seguida sofreu uma destilação simples utilizando-se uma coluna de Vigreux, e a fração usada foi coletada no intervalo de 114-115,5°C.

3.1.4. Álcool Metílico

O álcool metílico (QEEL) foi refluxado durante vinte quatro horas com óxido de cálcio previamente calcinado a 900°C durante duas horas. Em seguida foi destilado e submetido à tratamento com magnésio e iodo, e finalmente redestilado (32).

3.1.5. Acetona

A acetona de procedência da Carlo Erba foi submetida a uma secagem com sulfato de cálcio anidro e destilada.

3.1.6. Acetonitrila

A acetonitrila de procedência Química Moderna foi submetida a uma secagem com pentóxido de fósforo e destilado duas vezes (32).

3.1.7. N-butilamina

A N-butilamina de procedência Merck, foi submetida a u

ma destilação simples, e a fração usada foi coletada no intervalo de 76-78°C.

3.1.8. 1,2-dicloroetano

O 1,2-dicloroetano (Carlo Erba), foi lavado com solução aquosa de hidróxido de potássio e em seguida, seco com pentóxido de fósforo por uma noite e destilado fracionadamente (32), sendo coletada a fração intermediária a 125°C.

3.1.9. Preparação de Soluções

Na preparação das soluções, foi utilizado como solvente 1,2-dicloroetano. Para tal, foram utilizados balões e pipetas volumétricos previamente calibrados. As substâncias orgânicas foram pesadas com o auxílio de uma seringa.

3.2. Secagem da Sílica

A sílica gel original 0,063-0,200 mm foi tratada à temperatura de 150°C em linha de vácuo durante cinco horas, em seguida guardada em dessecador contendo cloreto de cálcio previamente calcinado. Todo o manuseio da sílica foi feito em atmosfera inerte.

3.3. Medidas Experimentais de Área Superficial

As medidas de área foram feitas em um aparelho C.G.2000 da Intrumentos Científicos C.G.Ltda, empregando técnicas de adsorção física do nitrogênio, na temperatura do seu ponto de ebulição (aproximadamente 195°C) (33).

Este é um método dinâmico que emprega misturas de He/N_2 como gás de medida e fundamenta-se nos trabalhos de Brunauer, Emmette Teller (34) que foram os pioneiros nessa técnica além de terem desenvolvido, por considerações termodinâmicas da adsorção, uma equação matemática que permite o cálculo da área superficial a partir de dados de adsorção física.

Esta equação é conhecida internacionalmente como a equação "BET".

Basicamente a técnica consiste em se passar uma mistura de 10% de nitrogênio em hélio sobre uma amostra, no caso sílica, esfriada na temperatura do nitrogênio líquido a pressão até duas atmosferas e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3. O hélio é empregado como diluente, pois nestas condições de temperatura, ele não é adsorvido.

O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão parcial causa uma alteração na composição de saída, detectada por um detector de condutividade térmica ligado a um registrador potenciométrico e quantificado por um integrador conveniente.

Retirando-se o frasco Dewar com o nitrogênio líquido, a amostra aquece-se, com isso o nitrogênio é dessorvido. A adsorção e a dessorção registradas sob a forma de picos de sinal contrário, porém com a mesma linha básica que corresponde à posição de equi-

librio da amostra. Somente o pico de dessorção é empregado no cálculo das áreas, pois com isso elimina-se efeitos de difusão e alteração de viscosidade indesejáveis. A área dos picos, é como na cromatografia, proporcional a massa de nitrogênio que foi eluido. Os picos de dessorção para a sílica gel são mostrados na figura 4.



Figura 4 - Picos de dessorção de N_2 de uma amostra de sílica gel.

3.3.1. Descrição do Circuito de Gás

A figura 5, apresenta um esquema do circuito de gás do C.G. 2000.

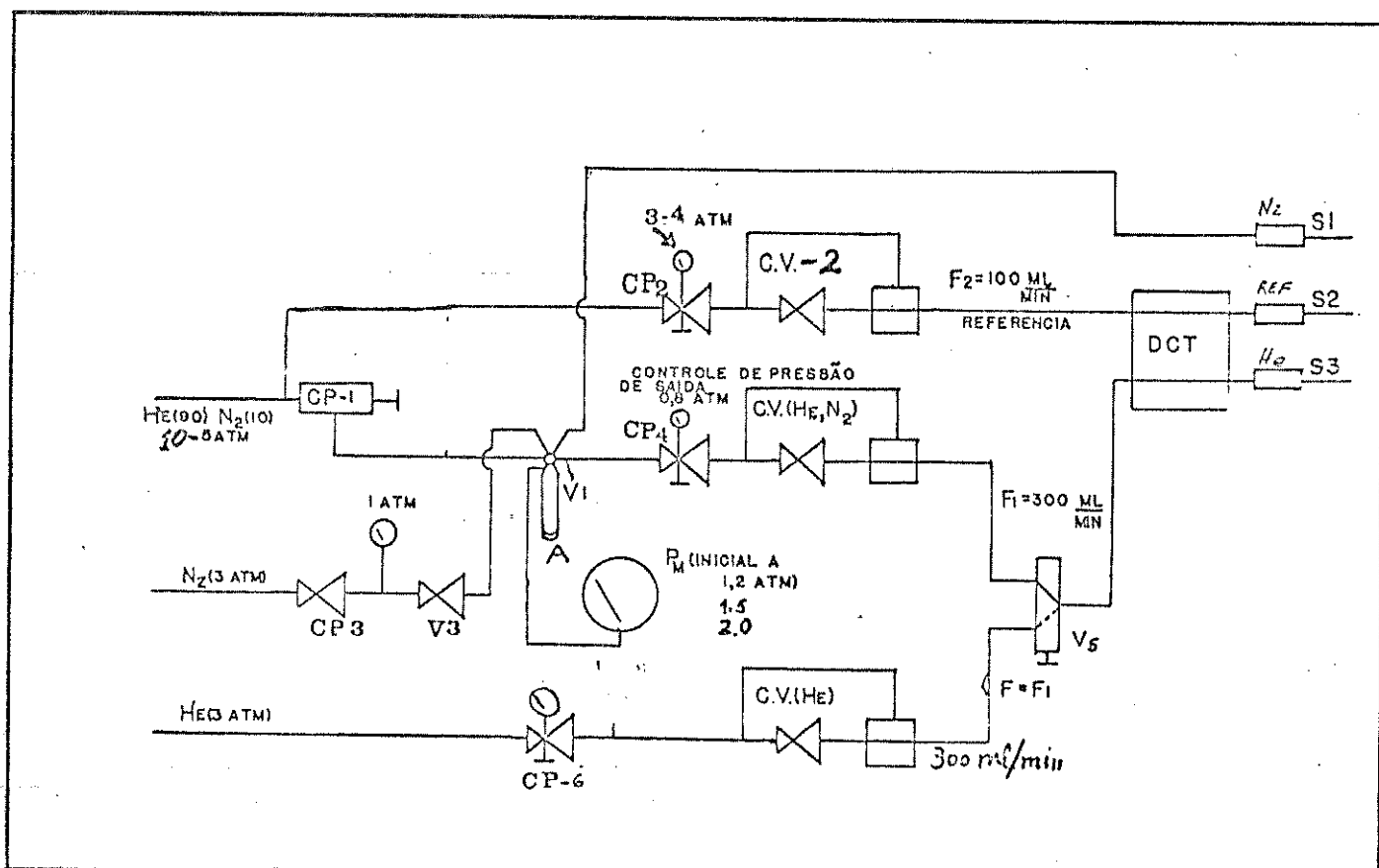


Figura 5 - Circuito de Gás - C.G. 2000

A mistura He(90)/N₂(10) pressurizada no topo do seu cilindro a 5-10 atm é enviada, parte ao controlador de pressão CP-2 onde é estabilizada a 3-4 atm e a vazão de referência controlada com a válvula CV-2 em cerca de 100 ml/min. A outra parte é enviada ao controlador de pressão CP-1 e medida no manômetro P_m ligado diretamente ao frasco da atmosfera A cuja pressão para a medida i nicial, é fixada em 1,2 atm e nas outras medidas em 1,5 e 2,0 atm.

Do frasco da amostra A a mistura passa via válvula de seis vias V-1 ao controlador de pressão CP-4 que controla a pressão de saída para a válvula de controle de vazão CV (He, N_2). CP-4 é controlado em 0,8 atm e a vazão de saída no CV (He, N_2) em 300 ml/min.

A mistura passa pela válvula selecionadora de três vias V-5 que permite passar para o detector ou a mistura ou hélio controlado pelo sistema CP-6 e CV(He) a uma vazão de 300 ml/min (35).

O nitrogênio é empregado para ativação de amostra e é controlado a 3 atm pelo controlador CP-3 e válvula V-3 fixando-se a vazão em cerca de 50 ml/min ou outro valor conveniente.

A sequência de medidas e cálculos empregados para a determinação da área superficial por grama do material em estudo S_g , estão apresentados em resultados e discussão.

3.4. Determinação das medidas de Equilíbrio Convencional obtidas por Cromatografia

Para melhor conhecermos o efeito global da interação ácido-base, fizemos um estudo de equilíbrio utilizando-se um cromatógrafo de detector de condutividade térmica. As medidas foram feitas no aparelho C.G.35 da Instrumentos Científicos C.G. Ltda. A fase estacionária utilizada na coluna de aço foi o polímero "Porapak Q", como gás de arraste usamos o hidrogênio.

Para cada determinação de um sistema em equilíbrio procedeu-se da seguinte maneira: Em um balão volumétrico de 100,0 ml foi buretado 90,0 ml de solvente 1,2-dicloroetano. Ao mesmo tempo preparamos uma solução do titulante desejado no mesmo solvente.

Para a obtenção de cada ponto, adicionamos através de uma pipeta volumétrica 1,0 ml do titulante no balão volumétrico contendo o solvente. Após a agitação uma alíquota de 9,0 μ l da solução foi injetada no cromatógrafo e registrada a área.

Para o próximo ponto juntou-se mais 1,0 ml do soluto sobre a solução anteriormente preparada e identicamente registrou -se a área. Procede-se assim sucessivamente até o registro de pelo menos dez adições. As áreas obtidas no registrador, são mostradas na figura 6.

Do mesmo modo, ao balão volumétrico contendo 900 ml do solvente foi adicionado uma massa de sílica e nesta suspensão foi adicionada 1,0 ml do soluto. Após a agitação e a espera da decantação do sólido, uma alíquota de 9,0 μ l do sobrenadante foi injetada no cromatógrafo e registrado a área. Continua na sequência de adições sucessivas até pelo menos se obtenha dez pontos. As áreas obtidas no registrador, são mostradas na figura 7. Os dados referentes as "titulações cromatográficas" encontram-se nos resultados e discussão.

Os cálculos de área foram feitos de acordo com o método de Cremer (35a).



Figura 6 - Cromatograma da solução acetona/1,2-dicloroetano (0,5032 mol/l) usando-se o cromatógrafo a gás. Sem a presença de sílica.

Condições:- Detector de condutividade térmica: 250°C.

Fase estacionária: poropak Q

Temperatura da coluna: 194°C

Temperatura do vaporizador: 120°C

Fluxo de gás de arraste(H₂):34ml/min.

Volume injetado: 8,3 µl

Velocidade do papel: 2,0 cm/min.

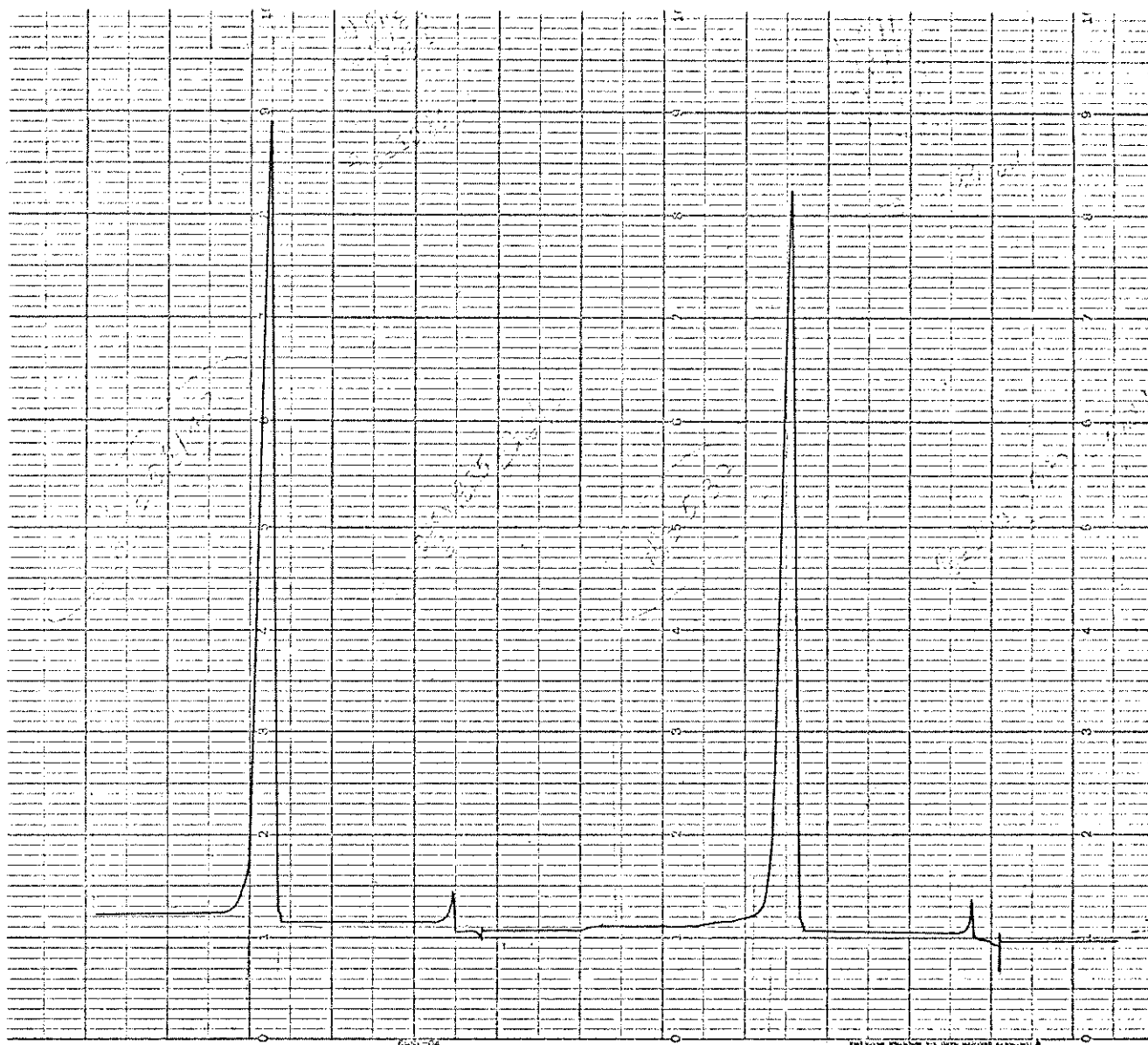


Figura 7 - Cromatograma da solução acetona/1,2-dicloroetano (0,5032 mol/l) usando-se o cromatógrafo a gás. Com 0,81146 g de sílica gel.

Condições - Detector de condutividade térmica: 250°C.

Fase estacionária: poropak Q

Temperatura da coluna: 195°C

Temperatura do vaporizador: 120°C

Fluxo de gás de arraste(H_2): 34ml/min.

Volume injetado: 8,3 μ l

Velocidade do papel: 2,0 cm/min.

3.5. Titulação Termométrica

Os aspectos gerais e os diversos empregos sobre a técnica da titulação termométrica podem ser encontrados detalhadamente em teses já defendidas neste Instituto (36,37), ou em outros trabalhos e livros que tratam desta técnica (38,40).

A titulação termométrica é uma das técnicas que também utiliza o efeito térmico que acompanha as reações químicas com a finalidade de determinar a concentração das substâncias, no nosso caso, o volume do soluto necessário para formar uma monocamada. Os dados experimentais são expressos num gráfico ΔT versus o volume do titulante adicionado, conforme é mostrado na figura 8.

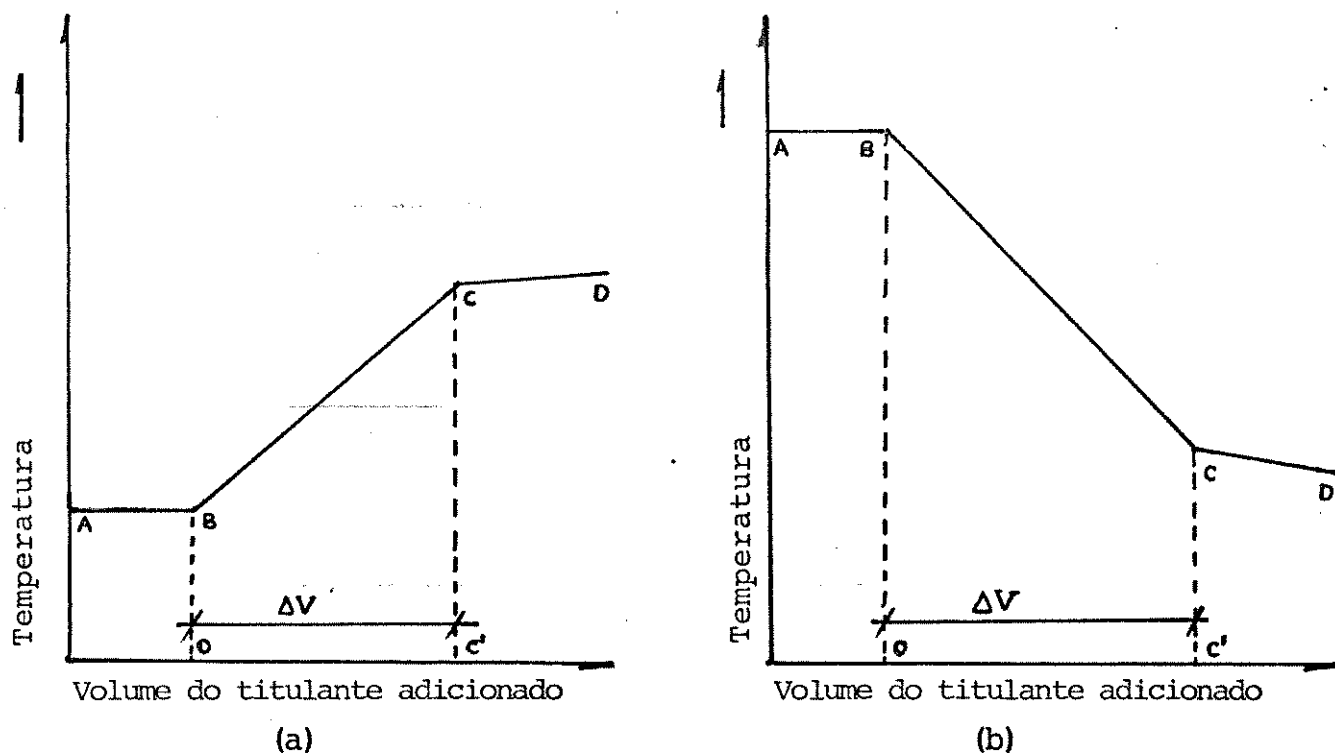


Figura 8 - Termogramas teóricos. A) reação exotérmica e B) reação endotérmica.

O segmento $\overline{AB}$ representa a temperatura do sistema antes da adição do titulante, conhecida como linha de base. O trajeto $\overline{BC}$ representa a reação em si, como calor de reação, calor de mistura e calor de diluição. No segmento $\overline{CD}$ a reação já se completou, mas este segmento dificilmente é paralelo a abcissa, porque o efeito térmico aqui deve-se aos seguintes fatores: calor de diluição, o efeito de Joule do sensor de temperatura, diferenças de temperatura entre o titulante e o titulado e a variação na capacidade térmica do sistema.

3.5.1. Titulação Termométrica Convencional

Em uma titulação com o sistema termométrico convencional, interessa-se calcular o volume do titulante, o que é feito através da equação:

$$\text{Volume} = \text{Vazão} \times \text{Tempo}$$

Na prática, o que se mede é a distância percorrida pelo papel entre o início e o fim da titulação.

3.5.2. Descrição do Sistema Termométrico

Foi utilizado um titulador termométrico, para a titulação dos sítios ácidos da sílica cujo diagrama de blocos é mostrado na figura 9.

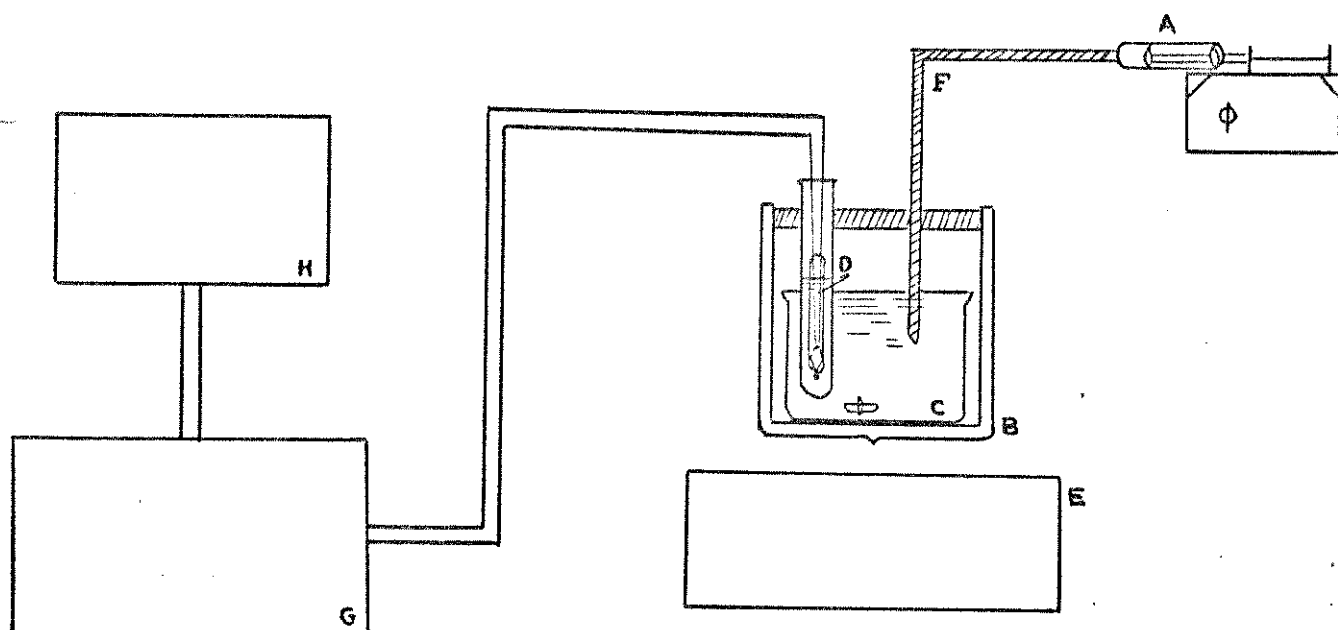


Figura 9 - Esquema da Aparelhagem usada nas titulações termométricas.

A seringa de vidro A é acoplada ao equipamento "Sering Pump 351" da Sage Instruments. Este instrumento permite que se utilize a seringa com vazões constantes.

No interior do frasco de Dewar B temos um frasco de titulação C com 100 ml de capacidade, dentro do qual ficará a massa de sílica a ser titulada. Pela tampa do vaso de Dewar introduzimos a agulha ou tubo de polietileno F proveniente da seringa de vidro e um termistor D (IBRAPE) E 205 CE/P2K2) de valor nominal 2.200 ohms a 25°C, com uma variação de aproximadamente 4% da resistência por grau. O agitador magnético E responsável pela suspensão da sílica.

O termistor por sua vez encontra-se ligado ao circuito da ponte de Wheatstone G, e esta a um registrador potenciométrico

H; sendo a ponte de marca Leeds & Northrup modelo 4760, cuja tensão de alimentação é fornecida por uma pilha de mercúrio de 1,35 V. O registrador potenciométrico é da marca "servogor S", cuja sensibilidade varia de 100 V até 0,5 mV.

3.5.3. Procedimento Usado nas Titulações Termométricas dos Sítios Ácidos da Sílica

A determinação dos sítios ácidos da sílica foi feita através de uma base orgânica, no caso a n-butilamina, procedendo-se da seguinte maneira: Um volume aproximado de 50 ml de tolueno foi transferido para o frasco de titulação, e em seguida adicionou-se uma certa massa de sílica. Através da agitação magnética a sílica é suspensa, sendo que após alguns minutos o sistema entra em equilíbrio térmico, o qual é refletido pela boa linha base no registrador. Neste momento iniciou-se a titulação dos sítios ácidos, usando-se uma solução de n-butilamina em tolueno.

3.5.4. Condições Usadas na Titulação Termométrica

Nas duas titulações termométricas convencionais, utilizou-se velocidade do papel 1,001 cm/min, vazão 0,064 ml/min para titulante e sensibilidade do registrador 10 mV. Os termogramas obtidos nestas condições são mostrados nas figuras 14 e 15. Para 2,05407 e 1,85741 g de sílica titulada com solução 0,5214 M de n-butilamina gastou-se 8,95 e 8,22 ml, respectivamente. Com estes dados tem-se 4,36 e 4,43 ml de reagente gasto por grama de sílica. Tomou-se para cálculo a média 4,40 ml/g.

3.6. Titulações Calorimétricas

A titulação calorimétrica pode ser usada para calcular quantidades termodinâmicas como constantes de equilíbrio, K , e a variação de entalpia, ΔH , para vários sistemas em equilíbrio (41).

Numa titulação calorimétrica típica um reagente é titulado, sendo que a temperatura do sistema é monitorada como uma função do titulante adicionado. As titulações são feitas em condições mais adiabáticas possíveis.

Existem dois tipos de titulações calorimétricas: incremental e contínua. Na titulação incremental, utilizada no presente estudo, o titulante é adicionado incrementalmente e a temperatura registrada depois de cada adição. Uma nova temperatura é atingida antes que um novo incremento seja feito. Na titulação calorimétrica contínua o titulante é adicionada em uma velocidade constante durante um determinado tempo, e a temperatura é registrada continuamente. Esta última só é aplicada para sistemas onde as reações envolvidas são bastante rápidas (42).

As etapas para cada sistema titulado calorimetricamente foram:

- a) solução da base orgânica + suspensão de sílica gel →
Suspensão de sílica gel. Base orgânica.
- b) solução de base orgânica + solvente →
solução da base orgânica.

A etapa b, tem por finalidade, corrigir o efeito do calor relativo a diluição do titulante.

3.6.1. Descrição do Sistema Calorimétrico

As medidas calorimétricas foram feitas utilizando o sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-2, cujo diagrama de blocos é mostrado na figura 10.

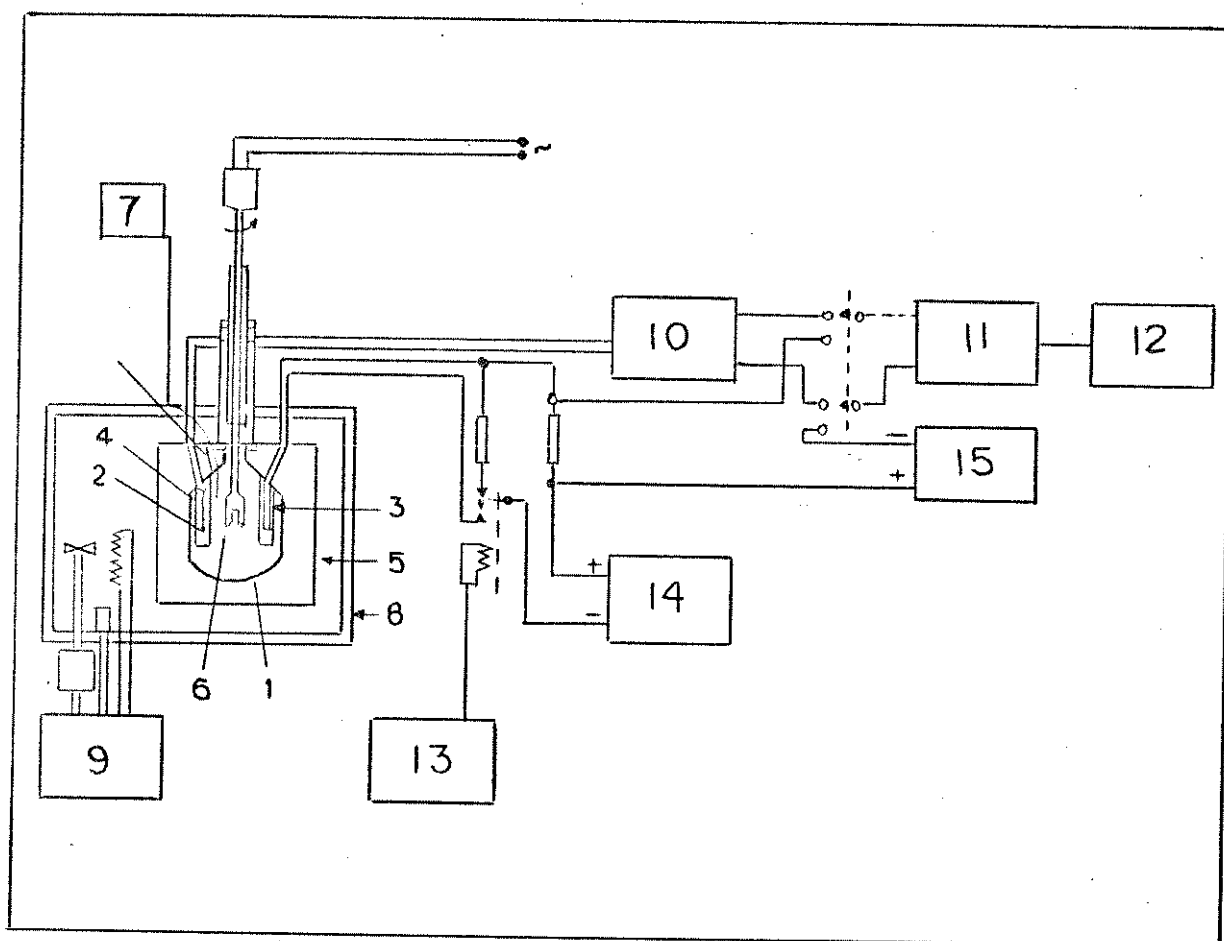


Figura 10 - Sistema calorimétrico de precisão

"LKB - 8700 - 2"

O vaso calorimétrico 1 (vidro de boro-silicato), contendo um termistor 2, uma resistência de aquecimento de $50\ \Omega$ 3 e um

tubo capilar para a entrada do titulante, é ligado ao calorímetro através da tampa do cilindro de bronze cromado 5. Dentro do vaso calorimétrico há um agitador de ouro 6 acoplado ao recipiente de bronze cromado. O vaso contém uma capacidade de 100 ml, dos quais, 90 ml correspondem ao volume do solvente que será titulado, e os 10 ml restantes, ao titulante que será adicionado por intermédio do tubo capilar. O titulante é termostatizado numa serpentina de teflon, a qual está ligada diretamente a uma bureta automática 7 (Metrohm Herisan, modelo Multi-Dosimat E 415), que permite leituras até 0,005 ml.

O vaso calorimétrico é acoplado no recipiente de bronze cromado 5, que é totalmente vedado, e mergulhado no termostato 8 contendo água, cuja temperatura pode ser mantida constante aproximadamente $0,001^{\circ}\text{C}$ (43). Esta estabilidade é obtida pelo controlador proporcional 9 e também pelo uso de outro termostato externo a 24°C (Heto, modelo Hetotherm), não mostrado no diagrama, cuja temperatura é controlada independentemente e pré-termostatizada por um outro termostato, com unidade de refrigeração aproximadamente 16°C (Braun, modelo Frigomix), que também não aparece no diagrama.

O termistor 2 (aproximadamente 2000 ohms, coeficiente de temperatura de aproximadamente 80 ohms K^{-1} a 298 K) é ligado a um dos braços da ponte Wheatstone 10 (seis décadas, 0,001 a 6.111,11r) utilizando-se como detector de zero um galvanômetro eletrônico 11 (Hewlett-Packard 419 A), cuja saída está acoplada a um registrador potenciométrico 12 (Goerz Electro, modelo servogor S).

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio do resistor 3, cronômetro eletrônico 13 e uma fonte de corrente 14 (mais

estável do que 1:50.000, cuja potência de saída pode ser regulável entre 20 a 500 mW). A medida de resistência 3 é feita pelo potenciômetro 15 (com faixa de medida entre 0,99000 e 1,01199 V e com precisão de 1:50.000).

A entalpia de dissolução é calculada pela medida do efeito Joule dissipado na calibração elétrica. A exatidão e reprodutibilidade dessa calibração foi feita anteriormente (44) por meio de reação química, através da medida da entalpia de dissolução do tris (hidrocimetil)aminometano, "THAM" em solução 0,1 M de ácido clorídrico, de acordo com recomendação da IUPAC (45). Também, periodicamente é verificada as condições da pilha padrão.

3.6.2. Titulação Calorimétrica da Sílica Gel com Bases Orgânicas

Nas titulações calorimétricas, as bases orgânicas utilizadas foram as seguintes: acetonitrila, acetona, piridina (py), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMA) e metanol (MeOH).

Uma certa massa de sílica gel foi suspensa em 90,0 ml de 1,2-dicloroetano e os sítios ácidos titulados com a solução do titulante desejado no mesmo solvente. A cada adição de um pequeno volume do titulante, mediu-se a variação de entalpia Q_{obs} . A determinação da entalpia de uma reação é feita comparando-se os sinais de variação de entalpia da reação, em estudo, com aqueles obtidos através da calibração elétrica no registrador. O registro de uma titulação calorimétrica típica está apresentado na figura 11.

Este registro pode ser dividido em cinco segmentos distintos: $\overline{a-b}$ linha de base antes da adição do titulante, $\overline{b-c}$ efeito térmico provocado pela dissolução da substância, $\overline{c-d}$ linha de base entre a adição do titulante e o processo de calibração elétrica, $\overline{d-e}$ efeito térmico relacionado com a calibração elétrica, $\overline{e-f}$ linha de base após o efeito Joule da calibração elétrica. O cálculo da variação de entalpia em cada adição, Q_{obs} , foi feito de acordo com o método de Dickinson (43,46-47).

O mesmo procedimento foi utilizado para uma titulação sem presença de sílica, para corrigir o efeito do calor relativo a diluição do titulante. Como exemplo, as tabelas 1 e 2 e a figura 12, ilustram o resultado da titulação de 0,52866 g de sílica gel, com 0,5032 M de acetona em 1,2-dicloroetano. Os resultados obtidos para os demais sistemas são mostrados no apêndice 1.

Tabela 1. Valores de volume adicionado (V), calor observado (Q_{obs}) e somatória do calor observado (ΣQ_{obs}) da titulação de 0,52866 g de sílica gel com acetona 0,5032 M em 1,2-dicloroetano.

V/ml	$-Q_{\text{obs}}/\text{J.g}^{-1}$	$-\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J.g}^{-1}$
90,00	0	0
92,04	1,89	1,89
93,57	1,04	2,93
95,48	0,96	3,89
97,98	0,95	4,84
100,74	0,89	5,73
103,74	0,70	6,43
107,51	0,89	7,32
110,35	0,38	7,70
113,87	0,38	8,08

Tabela 2. Valores de volume adicionados (V), calor observado (Q_{obs}) e somatória do calor observado (ΣQ_{obs}) para diluição de acetona 0,5302 M em 1,2-dicloroetano.

V/ml	$-Q_{\text{obs}}/\text{J}$	$-\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
93,19	0,85	0,85
96,94	0,91	1,76
100,94	0,90	2,66
104,94	0,80	3,46
109,90	0,94	4,40

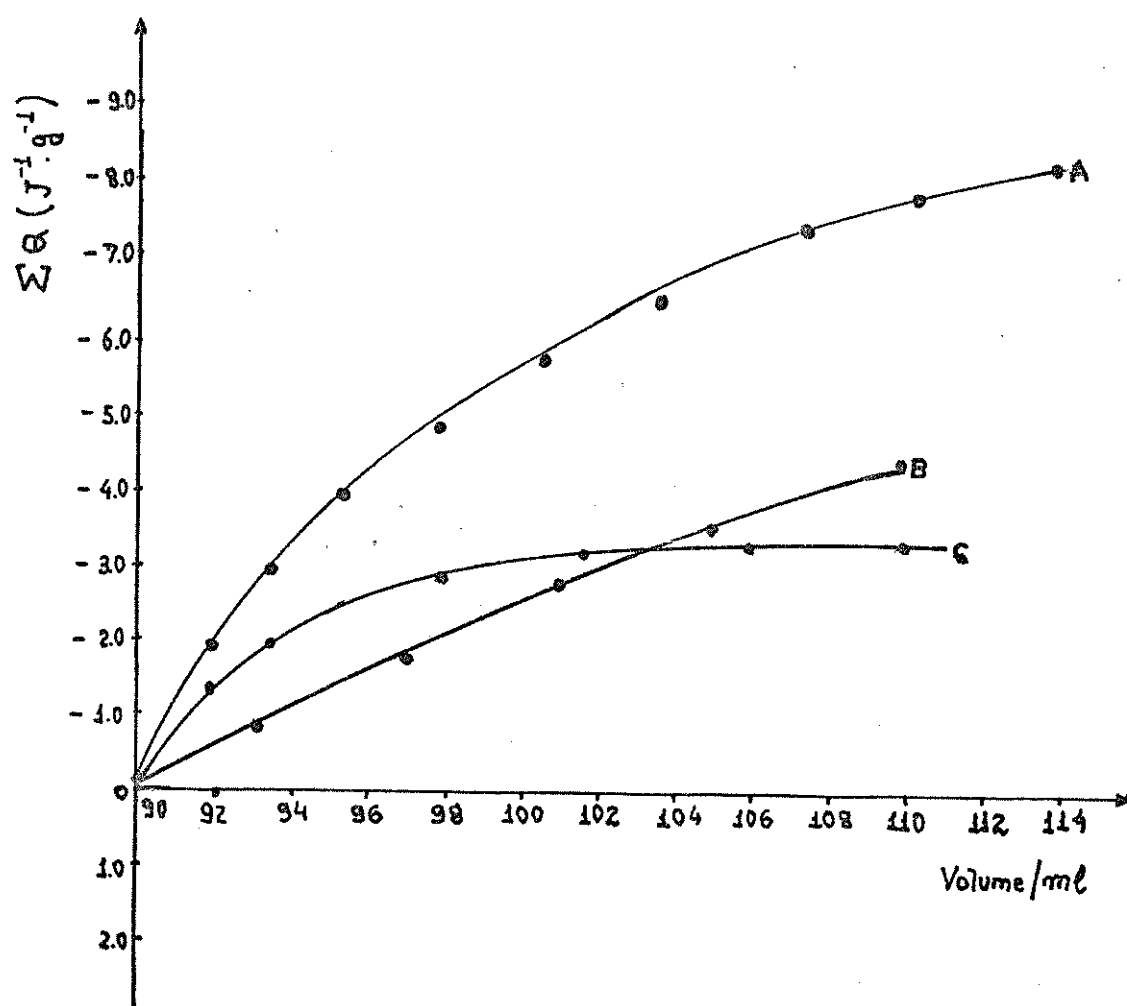


Figura 12 - Titulação calorimétrica de 0,52866 g de sílica gel com acetona 0,5032 M em 1,2-dicloroetano; A-titulação de sílica com acetona; B-diluição resultante e C-curva resultante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização da Sílica Gel

A sílica gel 0,063-0,200 mm utilizada como material de estudo possui uma área específica de $579,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e segundo o fabricante, o diâmetro médio dos poros e volume total dos poros medem, 6 nm e $0,82 \text{ ml g}^{-1}$, respectivamente (48).

4.2. Resultados das Medidas de Área Superficial

A medida de área da sílica gel, foi feita de acordo com o método BET, já mencionado. Os dados e cálculos referentes a determinação experimental das áreas específicas por grama do material em estudo, S_g , são mostrados no apêndice 2. Estes dados estão representados graficamente na figura 13, construída com base na tabela 3.

Tabela 3

Valores de $P/V_g(P_0 - P)$ e P/P_0 para adsorção de N_2 sobre um grama de sílica gel

$P/V_g(P_0 - P) \cdot 10^4 (\text{cm}^{-3})$	$P/P_0 \cdot 10^2$
15,0	20,73
17,6	23,65
19,2	26,27

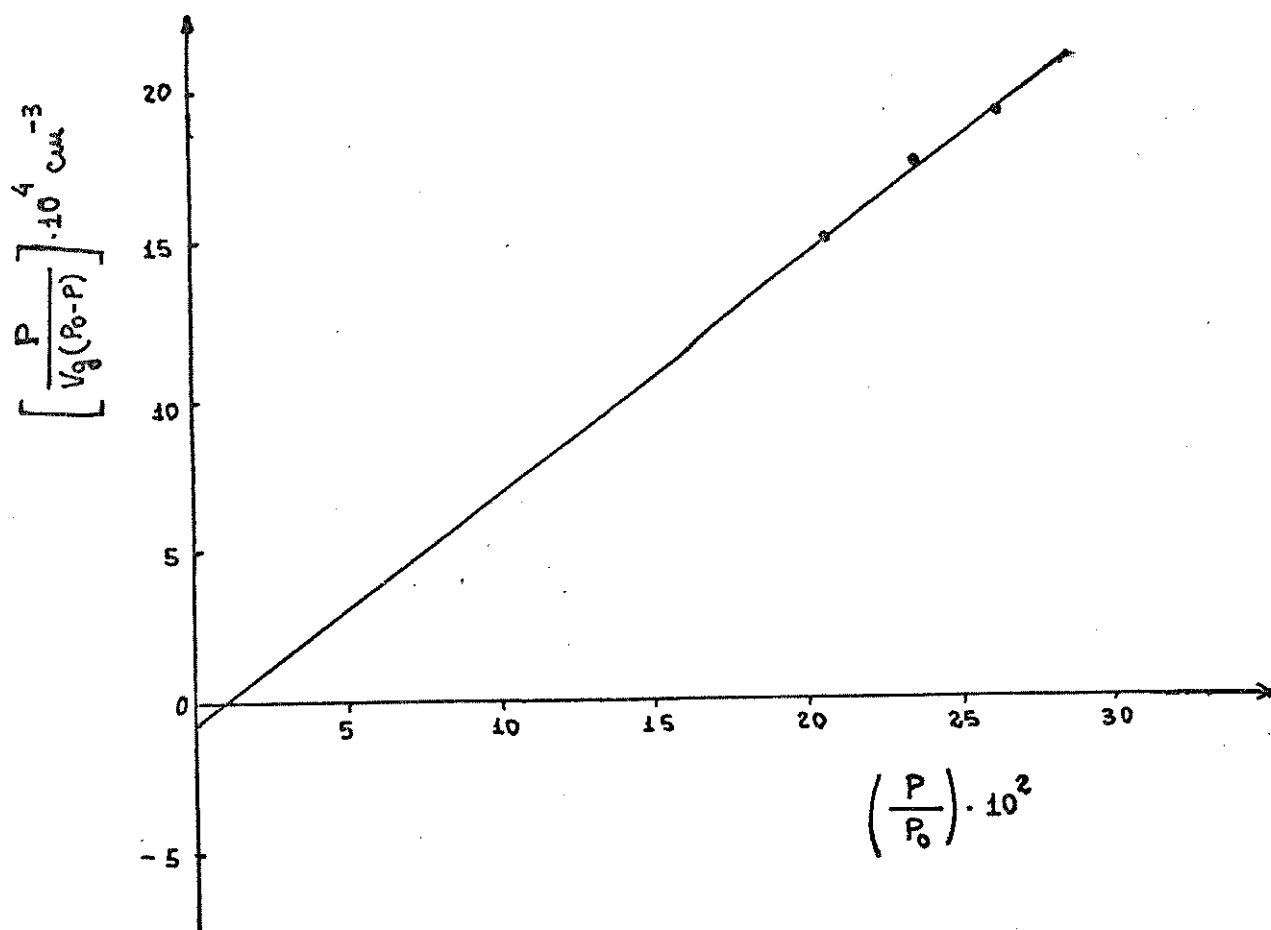


Figura 13 - Gráfico de BET para adsorção de N_2 sobre sílica gel.

4.3. ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO

Na literatura existem muitas definições sobre ácido-base (49-52). Como vimos anteriormente, segundo as definições de Brøsted e Lewis, um sólido ácido é aquele que mostra uma tendência a doar um próton ou aceitar um par de elétrons, enquanto que uma base tende a aceitar um próton ou doar um par de elétrons. Estas definições são importantes para o entendimento do fenômeno ácido-base mostrado por vários sólidos (53).

Para determinar as propriedades ácidas na superfície de um sólido é preciso conhecer a força ácida, a quantidade e a natureza dos centros ácidos (54).

A quantidade de centros ácidos é obtida medindo-se a quantidade da base, que reage com o sólido ácido. Normalmente, a quantidade de sítios ácidos na superfície do sólido, é expressa como o número ou mmol de sítios ácidos por unidade de massa ou por unidade de área superficial no sólido.

As figuras 14 e 15 mostram que foram necessários 8,95ml e 8,22 ml de n-butilamina 0,5214 M para neutralizar 2,05407 e 1,85741 g de sílica gel. E a quantidade de centros ácidos presentes na sílica é 2,29 mmol g⁻¹. A medida que aumenta a quantidade do titulante, observamos nas figuras citadas anteriormente que, a temperatura é reduzida gradualmente, isto parece indicar que os sítios ácidos são energeticamente heterogêneos, como sugeriu Topchieva e colaboradores (55).

Os átomos de silício na superfície da sílica amorfa, por definição não tem um arranjo geométrico regular bem definido.

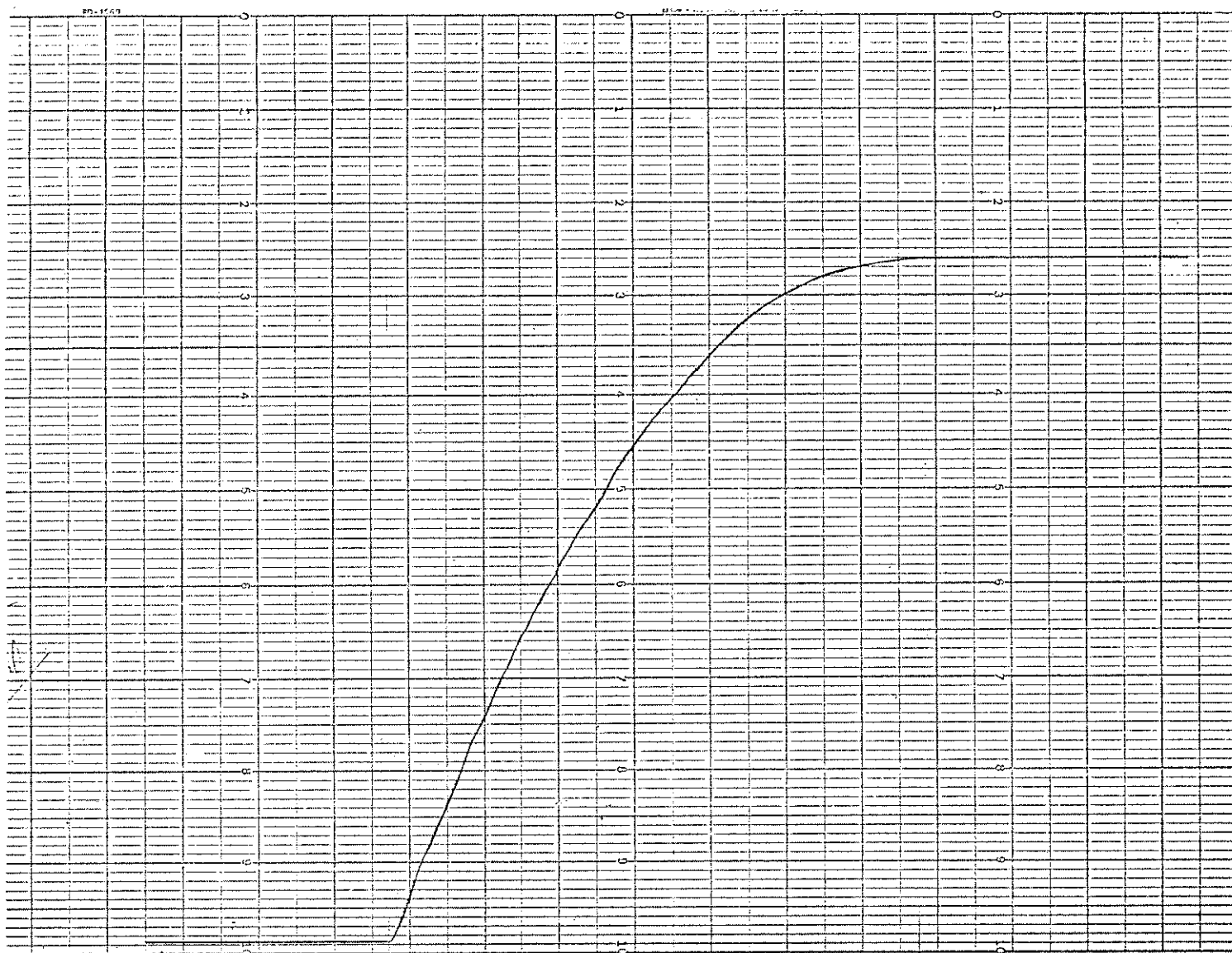


Figura 14 - Termograma da titulação de 8,95 ml de n-butilamina 0,5214 M em 2054,07 mg de sílica gel.

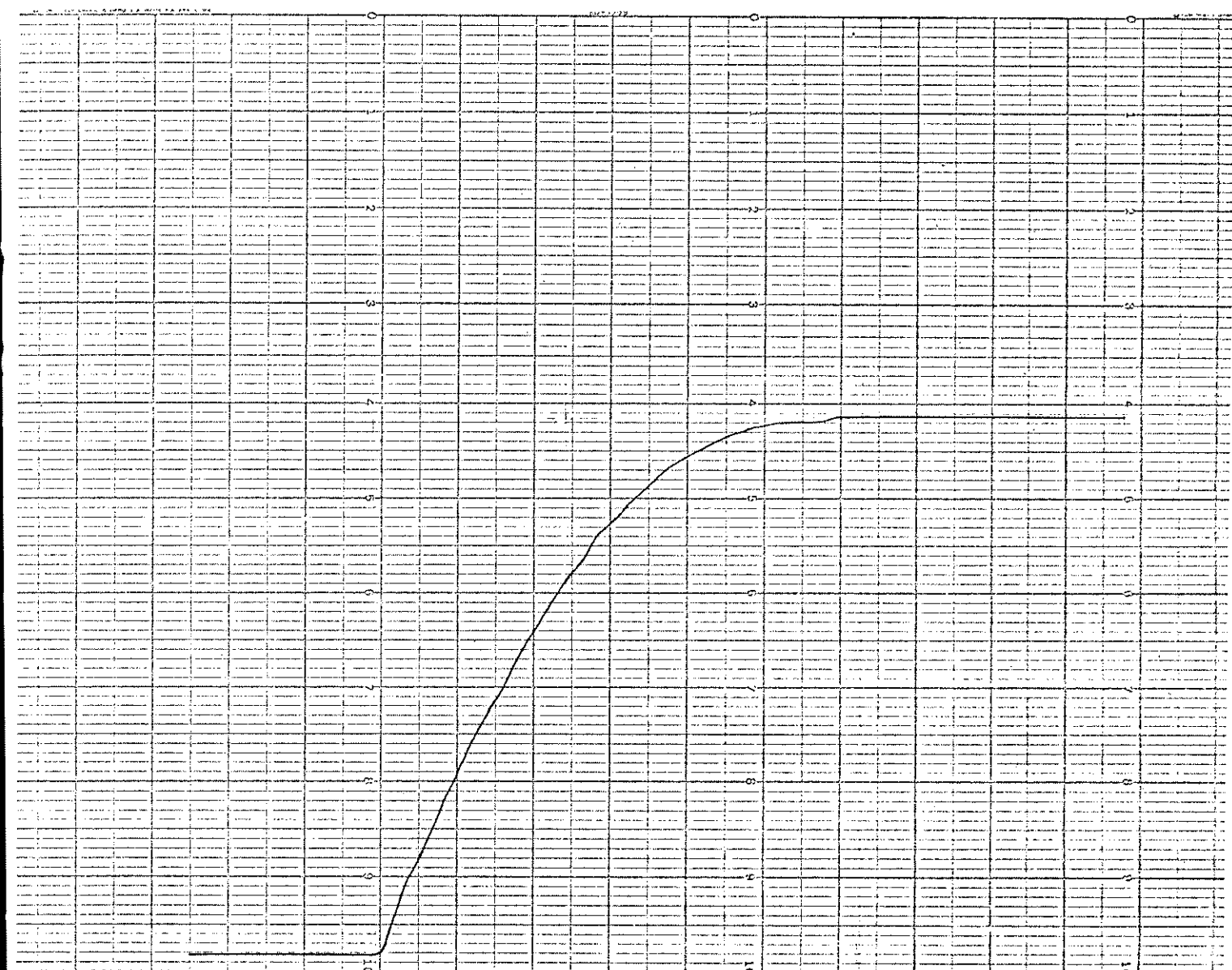


Figura 15 - Termograma da titulação de 8,22 ml de n-butilamina 0,5214 M em 1857,41 mg de sílica gel.

Assim, os grupos hidroxilas presos aos átomos de silício não tem uma distância equivalente entre si, mostrando uma irregularidade a distribuição da superfície, como mostra a figura 3. Portanto, torna-se difícil comparar o comportamento na adsorção ou nas reações químicas na superfície de diferentes sílicas (17).

O número de grupos silanóis, que é também conhecido como o número de grupos de hidroxilas por unidade de área, é um assunto muito discutido na literatura. Este número na superfície reflete o tratamento térmico, sendo inversamente proporcional a temperatura. Em temperatura muito elevada começa haver perda de água entre os grupos silanóis vizinhos, formando grupos siloxanos, vide figura 3.

Em nosso caso, a sílica usada foi aquecida a 150°C e possui uma área de $579,2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Nesta temperatura o diâmetro do po-ro deve permanecer idêntico a sílica original, ou seja, 6 nm (48).

Para melhor caracterizar as interações entre o grupo silanol e a base, procuramos verificar uma relação entre grupos silanóis na área do material usado. Este é um assunto até controvertido na literatura. Porém, os dados permitem dizer que na sílica usada existem 4 a 5 grupos silanóis por nm^2 (19).

Como regra geral, a superfície totalmente hidratada tem 5 grupos silanóis por nm^2 até 150°C e somente 1 grupo silanol por nm^2 até 800°C (56).

A temperatura muito elevada, a mudança de concentração de grupos silanóis, foi medida por Curthoys e colaboradores (57), como mostra a tabela 4.

Tabela 4. Variações de grupos silanóis com a temperatura.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	OH nm^{-2}
700	1,2
800	0,9
900	0,65
1000	0,4

De acordo com Brunauer e colaboradores (58) e confirmado por Whalen (59), as partículas com diâmetro pequenos são desidratadas a baixa temperatura. Por exemplo, uma sílica com diâmetro de 3,7 nm submetida a uma temperatura de 110°C , com uma área de $330 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ tem 1 OH nm^{-2} e comparado com uma área de 6,4 nm de diâmetro, com uma área de $650 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ tem $5,5 \text{ OH nm}^{-2}$.

Quando titulamos termometricamente a superfície da sílica gel com n-butilamina, há uma interação ácido-base e a molécula da amina distribui-se na superfície, sendo proposta a seguinte projeção (60):

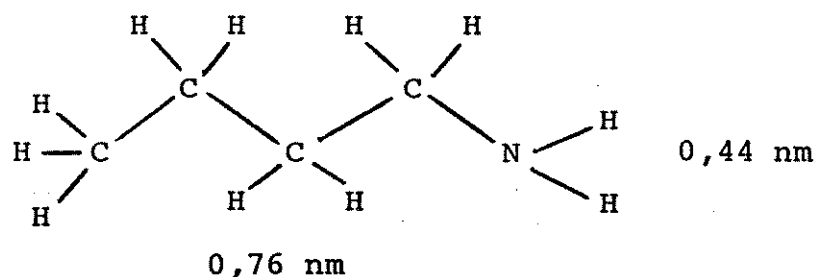


Figura 16 - Projeção da molécula n-butilamina

O diâmetro (δ) da n-butilamina é 0,44 nm.

Assim poderíamos imaginar que a molécula de n-butila-

mina penetre e interaja com os sítios mais internos da sílica, devido ter esta superfície diâmetro de poro 6 nm. Isto não acontece devido ao fato da molécula de n-butilamina ser uma base forte ($pK_b = 3,7$), onde as moléculas podem reagir com os sítios ácidos na superfície, de tal modo, ocupando uma certa área, impedindo a penetração mais profunda nos poros da sílica. Isto porque as moléculas da base tem distribuição e movimentos aleatórios. Porém, os nossos dados de titulação mostram claramente a saturação da superfície, em reação instantânea, reforçando a idéia de não difusão da base, formando uma monocamada.

Como ilustração, a figura (17) apresenta a interação da álcool n-butílico com a superfície da sílica, de acordo com (61).

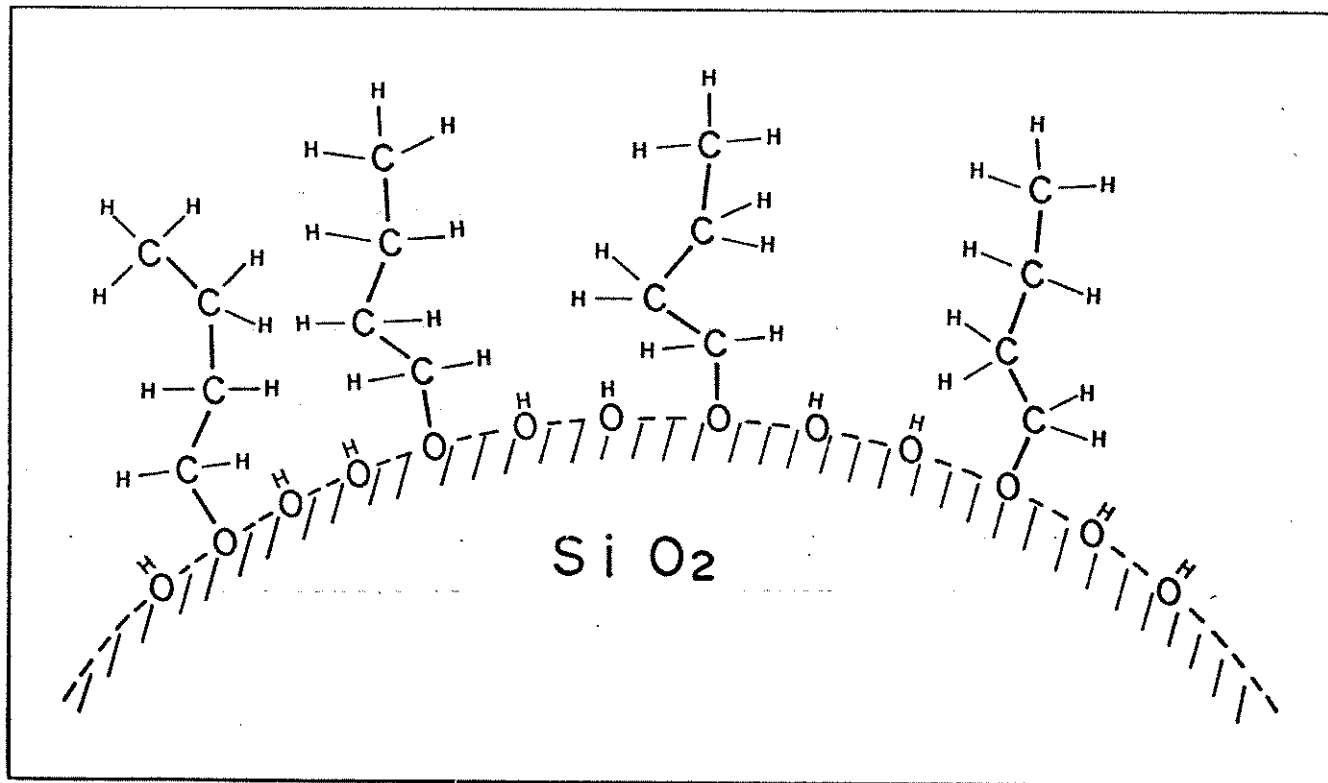


Figura 17 - Representação esquemática da sessão de choque da superfície da sílica com álcool n-butílico.

Experimentalmente, a adsorção em solução é muito mais simples que a adsorção gasosa. Assim, a adsorção em solução acontece quando uma massa conhecida do sólido adsorvente é agitada num volume conhecido de solução, a uma dada temperatura, até que não haja mais variação na concentração da solução sobrenadante. Essa concentração pode ser determinada por uma grande variedade de métodos, tais como análise química, cromatografia, índice de refração, etc. Os dados experimentais são expressos usualmente em termos da isoterma aparente de adsorção (62). Representa-se graficamente a quantidade de soluto adsorvido numa dada temperatura, por unidade de massa de adsorvente, versos a concentração de equilíbrio. Normalmente a adsorção de soluto se restringe a uma camada monomolecular. As interações sólido soluto, embora suficientemente fortes, para competir com êxito com as interações sólido solvente na primeira camada adsorvida, não são suficientemente fortes para levar a novas camadas de adsorção (63). Em solução, a adsorção física é mais comum que a adsorção química.

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. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra é conhecida como adsorção (64).

A adsorção na interface sólido-solução, principalmente de não eletrolitos, pode ser estudada por dois aspectos físicos diferentes. O primeiro ocorre através da formação de uma monocamada de adsorção na superfície do adsorvente, onde o sólido é geralmente chamado de adsorvente, e de forma semelhante à adsorção química de gases. A diferença está apenas no calor de interação.

ção, que é menor para o caso de adsorção em solução. O segundo aspecto é mais compelso pois, envolvem a formação de multicamadas, como se fosse uma adsorção física de gases.

A primeira teoria quantitativa da adsorção de gases foi apresentada em 1918 por Irving Langmuir, que baseou seu modelo em hipóteses relacionadas com um sistema de formação de monocamadas (65,66). A primeira dedução da isoterma de Langmuir foi tratada do ponto de vista cinético (66-68). O modelo admite que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados. Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida, cuja energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície, e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos (68). Também a isoterma de Langmuir pode ser deduzida por argumentos termodinâmica estatística (69) e é dada pela seguinte equação (70):

$$\theta = \frac{PK}{1 + KP} \quad (1)$$

onde o símbolo θ representa a fração de superfície coberta com moléculas adsorvidas. K , é o coeficiente de adsorção da substância no material considerado e na temperatura da experiência. Se $\theta = \frac{X}{X_m}$, onde X é o número de moles adsorvidos por grama de sólido numa concentração de gás em equilíbrio (pressão P), X_m é o numero de moles por grama para se formar uma monocamada. Considerando C a concentração de equilíbrio do soluto na solução, a equação 1, pode ser escrita na forma:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{KX_m} + \frac{C}{X_m} \quad (2)$$

Um gráfico de $\frac{C}{X}$ vs C fornece uma reta, e as duas constantes X_m e K podem ser calculadas pelo coeficiente angular $1/X_m$ e coeficiente linear $1/KX_m$. X_m e K representam a capacidade do adsorvente e a intensidade da adsorção, respectivamente.

Em solução diluída, como nosso caso, a adsorção do soluto, pode ser representada pela equação:

$$\begin{array}{l} \text{solvente adsorvido} + \text{solute em solução} \rightleftharpoons \\ \text{solute adsorvido} + \text{solvente em solução} \end{array} \quad (3)$$

A constante de equilíbrio para esse sistema é:

$$K = \frac{a_1 n_f}{a_2 n_s} \quad (4)$$

onde a_1 e a_2 são atividades para o solvente e o soluto; n_f e n_s são frações molares do soluto e solvente, respectivamente.

Como, para soluções diluídas, a_1 é constante e, a partir dessa consideração, temos que $K' = \frac{K}{a_1}$; também podemos afirmar que, $n_s + n_f' = 1$, logo, a equação 4 passa a ser:

$$n_f' = \frac{K'a_2}{1+K'a_2} \quad (5)$$

Como $n_f = n_f' X'$ é o número de moles de sítios de adsorção por grams e n_f o número de moles de soluto adsorvido por grama de adsorvente, temos que:

$$n_f = \frac{X'K'a_2}{1+K'a_2} \quad (6)$$

ou

$$\theta = \frac{K'a_2}{1+K'a_2} \quad (7)$$

onde $\theta = n_f/X'$ que é a fração da superfície ocupada. Como a solu-

ção é diluída, a atividade do soluto a_2 é proporcional à concentração, C . Assim a equação anterior pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{C}{n_f} = \frac{1}{X'K'} + \frac{C}{X'} \quad (8)$$

Se traçarmos um gráfico de C/n_f versus C , este fornecerá uma reta de inclinação $1/X'$ e intercepção $1/X'K'$, cujos parâmetros, X' e K' , estão também relacionados com a capacidade do adsorvente e com a intensidade da adsorção. Comparando as equações 2 e 8, observa-se que, na intensidade da adsorção deve-se levar em consideração a atividade do solvente (71).

Neste presente trabalho admite-se que na interação ácido-base as moléculas do solvente na superfície da sílica gel são deslocadas pelas moléculas do soluto, com o estabelecimento de um equilíbrio. Assim, para sistema de dois componentes, uma equação tipo Langmuir modificada pode ser escrita:

$$\frac{N}{X} = \frac{1}{X_m (K - 1)} + \frac{1}{X_m} N \quad (9)$$

onde X é o número de moles do soluto adsorvido por grama do adsorvente; N é a fração molar do soluto em solução, X_m é o número total de moles do soluto adsorvido por grama do adsorvente e K é a constante de equilíbrio de partição (72),

Como já mencionado, um gráfico relacionando N/X versus N fornece uma reta. O número total de moles do soluto adsorvido por grama do adsorvente X_m e a constante de equilíbrio K , foram calculados a partir da inclinação e interceptação da reta obtida.

Como exemplo, são apresentados nas tabelas 5 e 6 os dados de equilíbrio entre a sílica gel com as bases acetonitrila e metanol em 1,2-dicloroetano.

Tabela 5. Valores de N,X e N/X obtidos após o equilíbrio da acetonitrila em 1,2-dicloroetano com sílica gel. $r = 0,995$.

$N \cdot 10^3$	$X \cdot 10^3 (\text{mol g}^{-1})$	$N/X (\text{mol}^{-1} \cdot \text{g})$
3,90	0,60	6,50
7,80	0,90	8,67
11,70	1,20	9,75
15,10	1,40	11,14
19,40	1,50	12,93
23,20	1,50	17,47
30,40	1,60	19,00
33,90	1,60	21,19

Tabela 6. Valores de N, X e N/X obtidos após o equilíbrio de metanol em 1,2-dicloroetano com sílica gel. $r = 0,998$.

$N \cdot 10^3$	$X \cdot 10^3 (\text{mol g}^{-1})$	$N/X (\text{mol}^{-1} \cdot \text{g})$
3,60	0,90	4,00
7,40	1,40	5,28
11,20	1,70	6,59
15,00	1,90	7,89
18,80	2,10	8,95
22,40	2,20	10,18
26,10	2,30	11,35
29,50	2,30	12,83
33,00	2,30	14,35

Os gráficos relacionando N/X contra N são mostrados nas figuras 18 e 19, respectivamente. Os dados de equilíbrio obtidos para os outros sistemas são apresentados no apêndice 3.

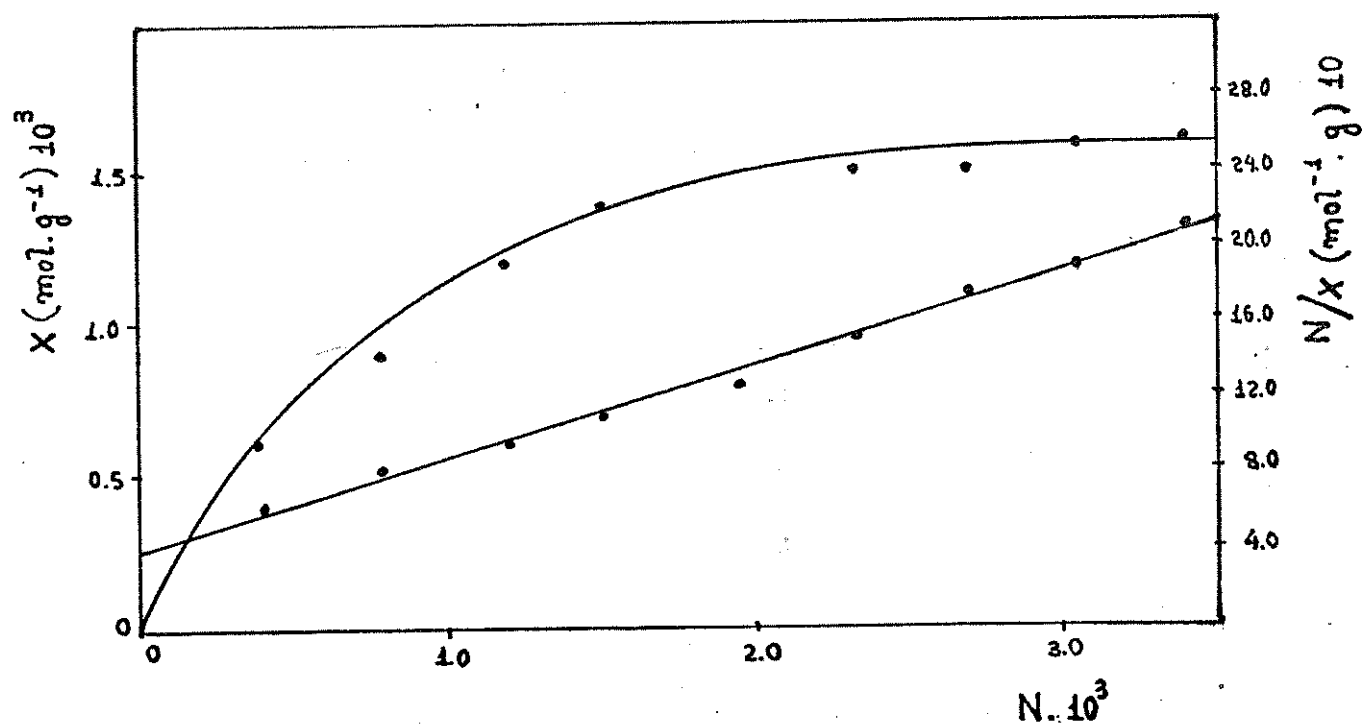


Figura 18 - Adsorção de acetonitrila em sílica gel.

A linha reta é a linearização da isoterma: $r = 0,996$.

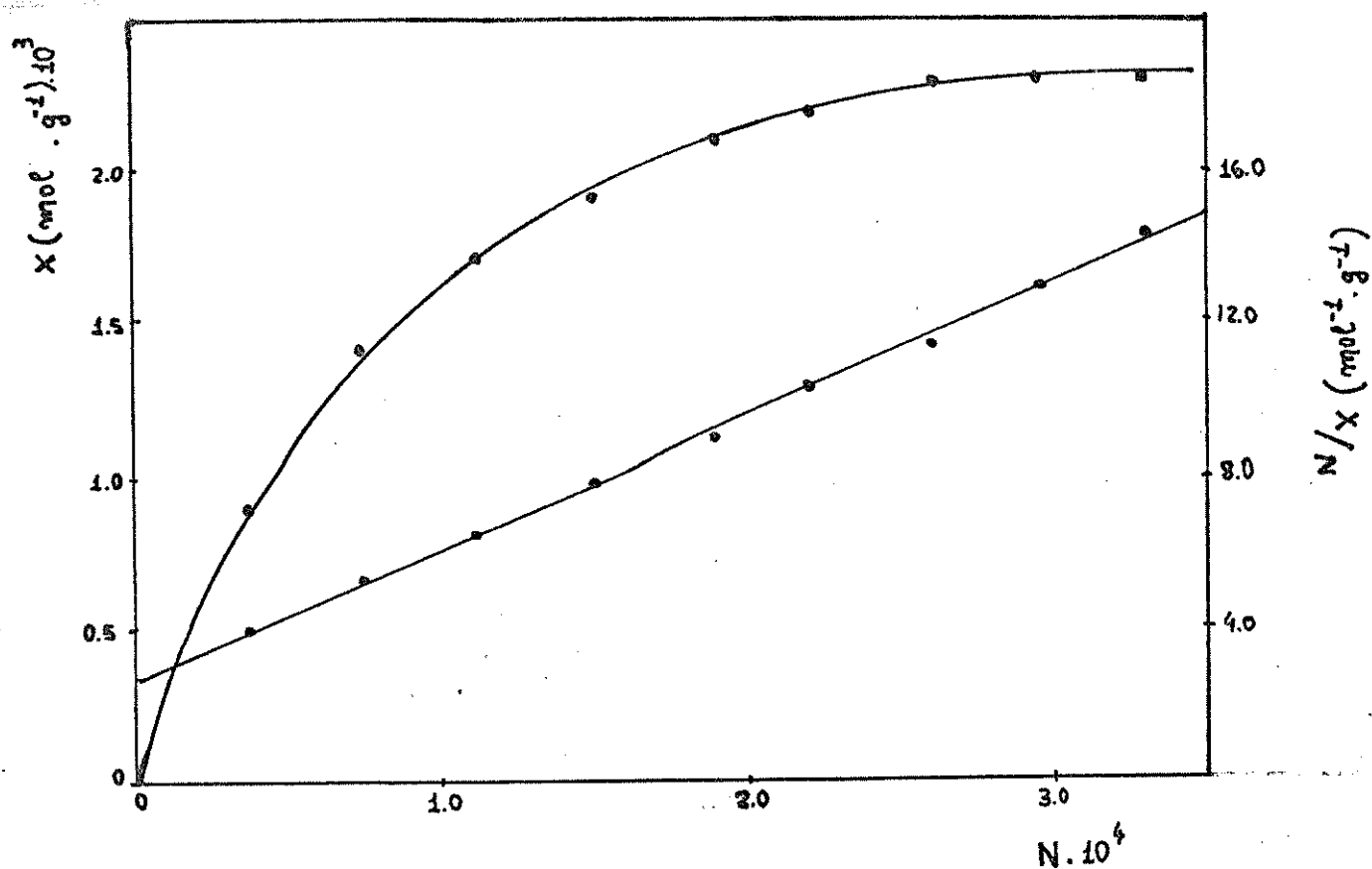


Figura 19 - Adsorção de metanol em sílica gel.
A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção: $r = 0,998$.

Como pode se ver, os gráficos dão uma reta, como requer a equação 9. Os valores de X_m corresponde a quantidade de bases orgânicas adsorvidas por grama de sílica gel, quando apenas uma monocamada de bases adsorvidas é considerada. Assim, X_m constitui uma medida da capacidade do adsorvente e K uma medida de forças de adsorção. Na tabela 7 são mostrados os valores de X_m e $\log K$ para as bases orgânicas em estudo, no solvente 1,2-dicloroetano.

Tabela 7

Parâmetros de equilíbrio para a adsorção das bases orgânicas em sílica gel.

Base Orgânica	Solvente	$x_m \cdot 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	K	log K
Acetonitrila	1,2-dicloroetano	2,05	114,57	2,10
Metanol	1,2-dicloroetano	2,90	128,64	2,10
Acetona	1,2-dicloroetano	3,00	142,90	2,20
N,N-dimetilformamida	1,2-dicloroetano	12,20	101,48	2,00
N,N-dimetilacetomida	1,2-dicloroetano	4,20	649,27	2,80
Piridina	1,2-dicloroetano	2,30	302,22	2,50

O cálculo das frações molares (73) foi feito considerando a seguinte equação:

$$b n_s^2 + (n + av - n_{ob}) n_s - av n_o = 0 \quad (10)$$

Nesta equação n_s é o número de moles do soluto em solução; n_o o número de moles adicionados; m é a massa do adsorvente, expressa em grama; V é o volume do sistema a cada instante expressa em litros. As constantes a e b são os coeficientes linear e angular, respectivamente, da equação simplificada de Langmuir $\frac{C}{n_f} = a + bC$, onde C é a concentração do soluto na solução e n_f o número de moles fixos por grama de sílica a cada adição do titulante. Os dados de equilíbrio obtidos para os sistemas em estudo são apresentados no apêndice 3.

4.4. MEDIDAS DE ADSORÇÃO ATRAVÉS DA TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA

Estudo sobre medidas termodinâmicas como ΔH , K , ΔG e ΔS através de titulação calorimétrica vem sendo desenvolvido neste instituto (73, 74, 75). Na literatura existem muitos dados sobre a determinação de calor de adsorção de gases em sólidos inorgânicos, por meio da titulação calorimétrica. Como a superfície destes sólidos é heterogênea, o calor medido é difícil de identificar o tipo de interação molecular sobre a superfície.

O método para determinação da variação de entalpia e constantes de equilíbrio, desenvolvido por Christensen e colaboradores (76), é aplicado para sistemas homogêneos. Assim, para sistemas do tipo $A + B \rightleftharpoons AB$, onde as espécies A e AB são sólidos amorfos, sílica gel, em suspensão num solvente inerte, o método de Christensen não é satisfatório. Isto acontece porque nestes sistemas é muito importante o conhecimento das concentrações da espécie B no estado de equilíbrio, nas fases sólida e líquida, após cada adição de uma pequena quantidade da espécie B, à suspensão da espécie A. Como o nosso sistema em estudo é heterogêneo, não é possível determinar com precisão a quantidade de base orgânica ligada ao silanol, X_m . Para tal fim equilibrou-se a sílica gel com a base orgânica nas mesmas condições da titulação calorimétrica e determinou-se por cromatografia de gás a concentração final da substância orgânica na fase líquida.

Como o processo de adsorção é acompanhado por uma variação de entalpia (ΔH), uma equação tipo Langmuir modificada se

melhante a 9, foi utilizada, a partir da qual se fez a interpretação dos dados relativos às medidas calorimétricas e de equilíbrio (77).

$$\frac{N}{Q} = \frac{1}{Q_m (K' - 1)} + \frac{1}{Q_m} N \quad (11)$$

Na expressão acima, N é a fração molar do adsorbato na fase sólida, K' é a constante de equilíbrio aparente não necessariamente igual ao da equação 9; Q é a entalpia de adsorção observada por unidade de massa do material adsorvente; Q_m é a entalpia relativa à adsorção do soluto na superfície de um grama de adsorvente. Um gráfico de N/Q versus N fornece uma reta, e as constantes Q_m e K' foram calculados pela inclinação e interceptação da reta obtida, respectivamente. Como exemplo, são apresentados nas tabelas 8 e 9, os dados de equilíbrio entre a sílica gel com as bases DMF e acetona em 1,2-dicloroetano. Os gráficos de N/Q versus N estão mostrados nas figuras 20 e 21, respectivamente. Os dados de equilíbrio obtidos para os outros sistemas são apresentados no apêndice 3.

Tabela 8. Valores de N , Q e N/Q obtidos para titulação calorimétrica de sílica gel 1,34522 g com DMF 0,4998 M em 1,2-dicloroetano. $r = 0,999$.

$N \cdot 10^3$	$Q \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$	$N/Q \cdot 10^5 \text{ (g.J}^{-1}\text{)}$
0,09	2,80	3,10
0,15	4,40	3,30
0,37	8,50	4,31
0,82	10,80	6,01
1,05	15,60	6,76
1,29	17,20	7,51
1,53	18,40	8,33
2,21	20,80	10,63
4,95	23,40	21,16
6,71	24,80	27,06

Tabela 9. Valores de N, Q e N/Q obtidos para a titulação calorimétrica de sílica gel 0,52866 g com acetona 0,5032 M em 1,2-dicloroetano. $r = 0,997$.

$N \cdot 10^3$	$Q \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$	$N/Q \cdot 10^5 \text{ (g.J}^{-1}\text{)}$
0,76	1,30	0,58
1,34	1,90	0,71
2,03	2,40	0,85
2,93	2,80	1,05
3,86	3,10	1,25
4,82	3,20	1,51
6,00	3,25	1,85
6,85	3,25	2,11
7,85	3,25	2,42

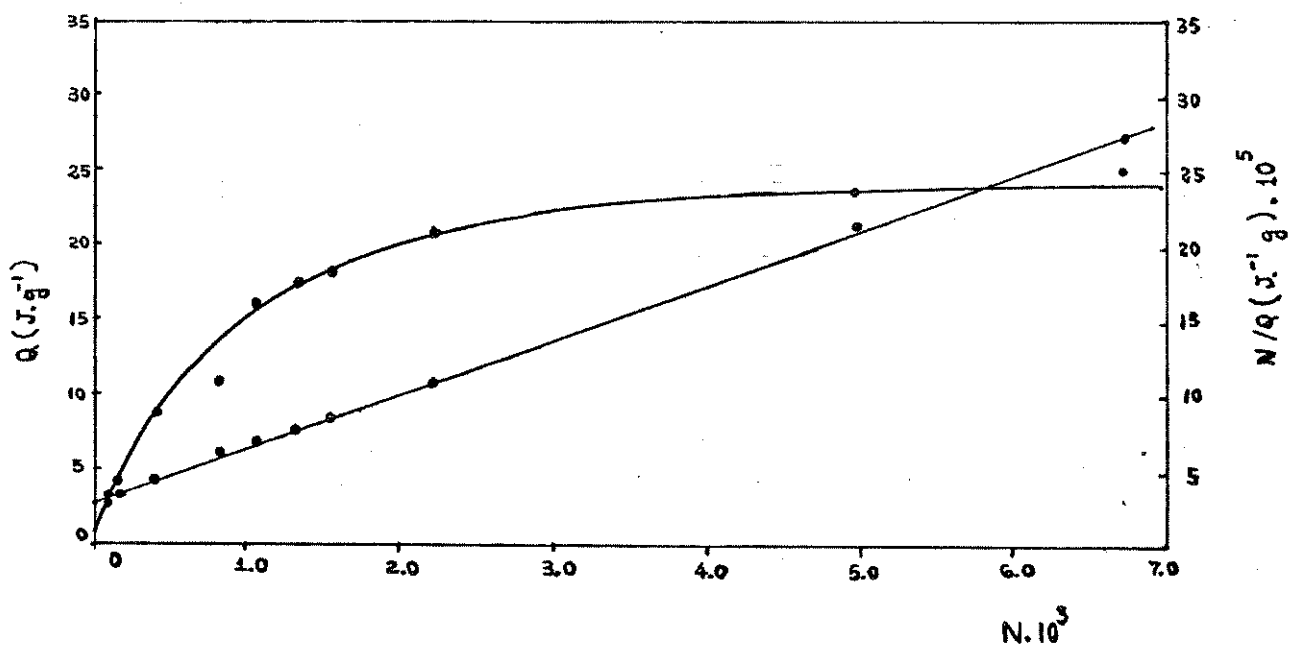


Figura 20 - Calor para adsorção de DMF na superfície da sílica gel versus fração molar em 1,2-dicloroetano. A linha reta é linearização da isoterma de adsorção. $r = 0,999$.

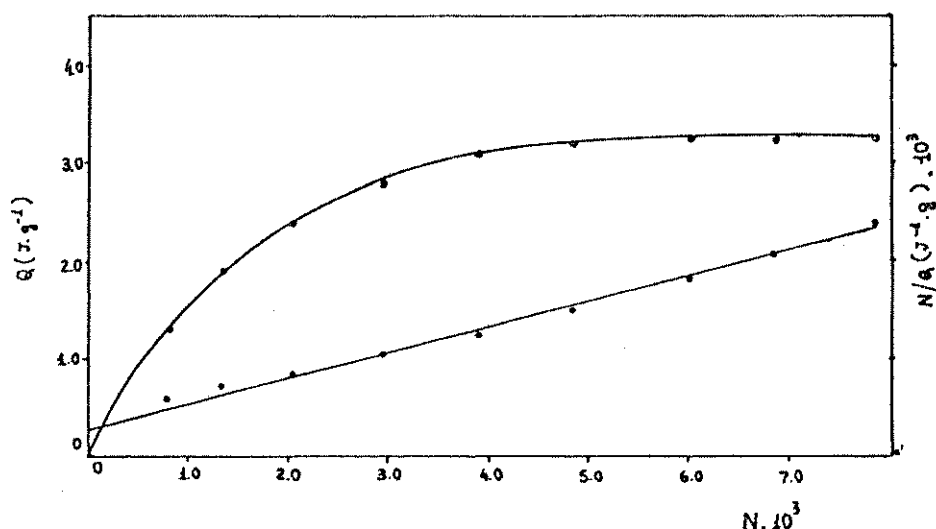


Figura 21 - Calor para adsorção de acetona na superfície da sílica gel versus fração molar em 1,2-dicloroetano. A linha reta é linearização da isoterma de adsorção. $r = 0,997$.

Também, como se pode ver, os gráfico resultam numa reta, o que é exigido pela equação.

Usando K calculado na equação 9, a energia livre padrão, é dada pela equação (77):

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (12)$$

onde R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

A entalpia padrão de adsorção foi calculada com base nas equações 9 e 10, que se transforma na seguinte expressão:

$$RT \ln K = T \Delta S^0 + Q \quad (13)$$

assim, Q é o calor de adsorção, que é igual a $-\Delta H$, que representa a entalpia líquida padrão de adsorção; ΔS^0 é a entropia padrão de adsorção e K é a constante de equilíbrio definida pela equação 9.

Os valores de Q_m e K' foram determinados utilizando-se o método numérico de regressão linear.

Os dados de Q_m , $\log K$, ΔH , ΔG e ΔS , determinados para o sistema em estudo no solvente 1,2-dicloroetano estão mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção das bases orgânicas em sílica gel a 298 K

Base Orgânica	solvente	log K	$Q_m^\ominus$ (J.g ⁻¹)	$-\Delta H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-\Delta G^\ominus$ (kJ.mol ⁻¹)	DN
Acetonitrila	1,2-dicloroetano	2,40	2,62	1,28	4,03	2,24	14,1
Metanol	1,2-dicloroetano	2,59	37,07	12,78	-34,56	2,40	19,0
Acetona	1,2-dicloroetano	2,90	3,88	1,29	3,98	2,69	17,0
N,N-dimetilformamida	1,2-dicloroetano	3,11	27,43	2,25	0,77	2,89	26,6
N,N-dimetilacetamida	1,2-dicloroetano	3,31	24,51	5,84	-11,26	3,07	27,8
Piridina	1,2-dicloroetano	3,31	16,31	7,09	-15,50	3,07	33,1

Os dados da tabela 10, foram calculados fazendo-se uso das seguintes equações, já anteriormente citadas:

$$\frac{N}{X} = \frac{1}{X_m (K-1)} + \frac{1}{X_m} N \quad (9)$$

$$\frac{N}{Q} = \frac{1}{Q_m (K'-1)} + \frac{1}{Q_m} N \quad (11)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$RT \ln K = T\Delta S + \frac{Q_m}{X_m}, \text{ onde } \frac{Q_m}{X_m} = -\Delta H$$

e das aproximações:

$$\Delta H = \Delta H^{\circ} \text{ e } K = K^{\circ}.$$

As substâncias que possuem átomos de hidrogênio, ligados a elementos mais eletronegativos, normalmente possuem uma série de propriedades que podem ser justificadas, admitindo-se que o átomo de hidrogênio ligado possui uma pequena e significativa a finidade residual para com outros átomos eletronegativos. Esse tipo de ligação relativamente fraca, se denomina ponte de hidrogênio. Para simbolizar uma ligação entre um átomo de hidrogênio inicialmente ligado a um átomo A, com um átomo B que possui um ou mais pares de elétrons não ligantes, usaremos a seguinte notação:



onde A e B são átomos eletronegativos, podendo ou não serem i-guais. Para o sistema descrito desta forma, admite-se que o hidrogênio está ligado ao átomo A através de uma ligação covalente, e ligado ao átomo B por uma fraca ponte de hidrogênio. Assim, uma ponte de hidrogênio existe quando o átomo de hidrogênio está liga

do a dois ou mais átomos eletronegativos. A formação de ponte de hidrogênio entre átomos eletronegativos ou elétrons π de moléculas adsorventes e átomos de hidrogênio do grupo silanol, sobre a superfície da sílica, é o principal fator na adsorção de moléculas (78). Estes podem estar tanto no estado de vapor, como em solução não aquosa. Desta forma, podemos representar a formação da ponte de hidrogênio entre moléculas orgânicas e grupos hidroxilas na superfície, do seguinte modo:



onde B representa as moléculas orgânicas usadas no presente trabalho. Segundo McDonald e Folman (79-81) a natureza da interação entre os grupos silanóis na superfície e moléculas orgânicas, tem sido caracterizada, do tipo ponte de hidrogênio.

Isotermas de adsorção obtidas através de métodos calorimétricos e espectrais foram desenvolvidos por Curthoys e colaboradores (57), para estudar o comportamento da adsorção de moléculas orgânicas na superfície da sílica. Os autores concluíram que a força da ponte de hidrogênio em moléculas sobre a superfície é a mesma que em solução.

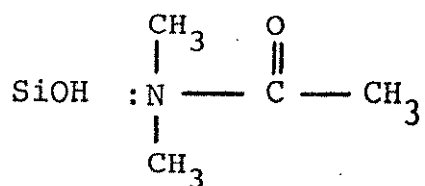
As bases orgânicas consideradas neste estudo, conforme foi dito anteriormente são: acetonitrila, acetona, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida e piridina, podendo ser classificadas em duas classes distintas, baseado na força de interação com a superfície da sílica (82):

Média - acetonitrila e acetona

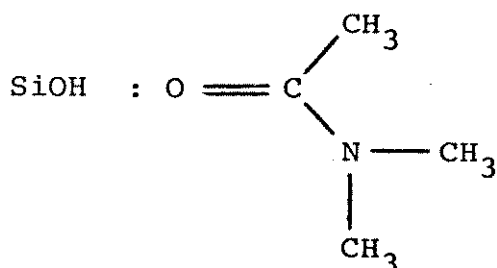
Forte - N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida e piridina.

Assim, as citadas bases possuem como átomos doadores, para a formação da ponte de hidrogênio, átomos de oxigênio e nitrogênio, ou ambos na mesma molécula.

Nas amidas, tem-se duas maneiras possíveis de se imaginar, como a interação é feita com a superfície, através da ponte de hidrogênio, podendo ser através do átomo de oxigênio ou nitrogênio; por exemplo a N,N-dimetilacetamida:



e



Estudos realizados por Nechtschein (83), em superfície de sílica parcialmente desidratada, concluíram que os grupos SiOH ligam-se à base através do grupo CO. Portanto, destas bases, somente a piridina e acetonitrila, que interagem com a superfície hidroxilada através do átomo de nitrogênio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{H}-\text{OSi}$. Obviamente que a acetona interage pelo grupo Co podendo inclusive servir de ponte entre dois grupos silanóis (84).

Para a associação entre o ácido polisilíssico com compostos orgânicos, Iler (85,86) comparou a efetividade relativa de vários compostos orgânicos, com relação a estrutura e atividade da ponte de hidrogênio. Basicamente, o método consiste em

medir o número da concentração do agente ponte de hidrogênio, necessário para inibir a formação do precipitado do ácido silícico ou as características do ácido silícico. Os compostos que solubiliza o precipitado sílica gelatina, pode ser dividido em duas classes:

- a) compostos não iônicos solúveis em água, tais como: cetonas, éteres, álcoois e amidas, e
- b) Compostos de pequenas cadeias, na forma de sais, com um pH variando de 1,5-30.

Assim, para um dado número de átomos de carbono na molécula, a atividade aumenta, quando o número de átomos de hidrogênio ligados a átomos polares de oxigênio ou nitrogênio diminui. Normalmente, nitrogênio (amidas) é um grupo polar mais efetivo, em relação ao grupo polar com oxigênio (cetonas e éteres). Os dados de efetividade relativa, para alguns compostos segundo Iler (61) são mostrados na tabela 11.

Por outro lado, comparando os valores encontrados para variação de entalpia (ΔH^0) das interações ácido-base, usadas no presente trabalho, com a efetividade molar relativa, concluímos que a interação através da ponte de hidrogênio com as bases nitrogenadas é maior do que aquela obtida com átomos de oxigênio. Os calores de adsorção são encontrados na tabela 12. Os valores de ΔH^0 do sistema, mostra que a interação é um processo exotérmico (ΔH negativo).

Na tentativa de correlacionar a interação existente entre o silanol e a base, relacionamos na tabela 10 o número doador das bases. Este número serve para caracterizar e classificar a interação, desde que tenha como padrão um determinado ácido. A definição envolve a reação da base com pentacloreto de antimônio em

TABELA 11

Compostos	Efetividade molar relativa
Álcoois	
metanol	3
etanol	6
isopropanol	11
t-butilico	16
Cetonas	
acetona	17
metil etil cetona	25
Amidas	
Formamida	0
N,N-dimetilformamida	25
N-dimetilformamida	40
Acetamida	11
N,N-dimetilacetamida	41
N-diethylacetamida	54
N-isobutilacetamida	22
Uréia	7
Aminas Primárias	
Metilamina	0
Ciclohexamina	25
2-etilhexamina	32
m-Toluidina	58
Aminas Secundárias	
Dimetilamina	0
Diethylamina	19
Piperidina	38
Aminas Terciárias	
Trimetilamina	14
Piridina	42
Acetonitrila	6
Quinolina	66

1,2-dicloroetano. Assim, o valor da entalpia molar reflete a basicidade.

Tabela 12

Substância	$-\Delta H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	Efetividade molar relativa
Acetonitrila	1,28	6
Acetona	1,29	17
N,N-dimetilformamida	2,25	25
N,N-dimetilacetamida	5,84	41
Piridina	7,09	42

Em se tratando de ponte de hidrogênio, Arnett e colaboradores (87) usando dados calorimétricos, relacionaram as entalpias de ponte de hidrogênio e números doadores em meio homogêneo, tendo como ácido padrão fenol ou para-fluorofenol concluíram que o número doador serve muito bem como indicador qualitativo e razoavelmente quantitativo para avaliar as habilidades de interação de bases, na formação de ponte de hidrogênio (87).

No nosso caso, muito embora, estamos tratando de um sistema heterogêneo, examinando a tabela 10 notamos que os valores de entalpia estão relacionados com a força de interação dos ligantes, exceto para o metanol. Dentre as características diferentes desta molécula, em relação às demais, destacamos o seu tamanho, a grande capacidade de formar ponte de hidrogênio com o silanol da superfície, como consequência, a possibilidade de que esta molécula possa difundir nos poros da sílica. Como ilustração, o gráfico de somatória de calor versus volume adicionado dos titulantes (fig. 22), usados no presente estudo, mostra a tendência ou formação do platô, evidenciando a saturação da superfície formando a monocamada, enquanto que com o metanol este comportamento não é observado.

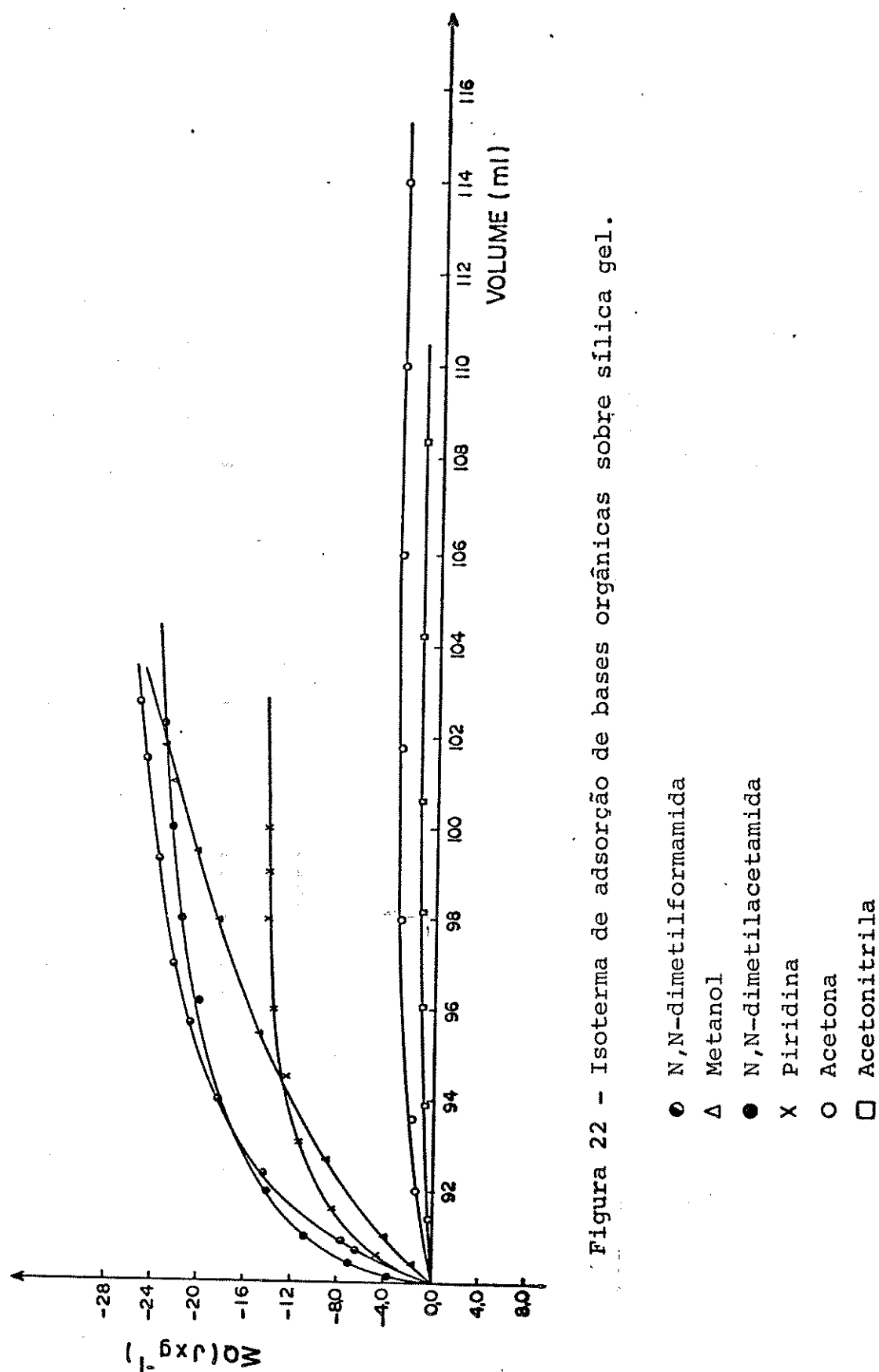


Figura 22 - Isoterma de adsorção de bases orgânicas sobre sílica gel.

5. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O tratamento da sílica gel a baixa temperatura permite a obtenção de uma superfície com sítios ácidos mais ativados. No entanto, devido à heterogeneidade da superfície, as distâncias entre os grupos silanóis não seguem uma uniformidade, dirigindo a maneira com que as moléculas adsorvidas se orientem durante a adsorção.

Na sílica gel estudada foram feitas determinações de área específica através do método B.E.T. e dos sítios ácidos da superfície por meio de titulação termométrica em tolueno, usando como titulante a n-butilamina. Esta base foi utilizada por ser forte em relação aos centros ácidos, que são os grupos silanóis disponíveis na superfície.

As interações ácido-base consideradas, foram estudadas em soluções diluídas de 1,2-dicloroetano, pelo fato de que este solvente apresenta fraca interação com a sílica. Nas titulações calorimétricas e mesmo na "cromatografica" o sistema ficou caracterizado pela obtenção de isotermas. Estas permitiram um ajuste razoável à equação modificada de Langmuir, possibilitando assim a obtenção de parâmetros termodinâmicos referentes à adsorção.

Da equação de Langmuir modificada obtivemos os valores de X_m , Q_m e constante aparente de equilíbrio. Com o valor de Q_m e X_m , foi possível calcular a variação de entalpia da interação ácido base, durante a formação da ponte de hidrogênio. Os valores de ΔH seguem o ordem do número doador das bases, como já foi observado no caso de formação de pontes de hidrogênio em meio

homogêneo. Os valores de ΔH nos permite classificar as bases orgânicas de acordo com a sua capacidade de interação com os grupos silanóis na superfície, obtendo-se a seguinte ordem de basicidade:

py > DMA > DMF > acetona > acetonitrila

Os resultados obtidos com o metanol indicam que possivelmente, este tem um poder diverso de formação de pontes de hidrogênio, além da possibilidade de que o mesmo possa difundir na superfície, ficando, portanto, fora da sequência apresentado.

BIBLIOGRAFIA

1. T.Graham, Encyclopedia of Chemical Technology, 12, 1861(1954).
2. F.E.Bartell and Y.Fu, J.Phys.Chem., 33, 676 (1929).
3. R.L.Burwell, Jr., Chemtech, 370 (1974).
4. K.Unger, Angew.Chem.Int.Ed., 11, 267 (1972).
5. R.Ciola, "Fundamentos da Catálise "EDUSP, São Paulo, 1ª Ed. , 1981, p.73.
6. R.L.Burwell, Jr., R.G.Pearson, G.L.Haller, P.B.Tjok and S.P. Chock, Inorg.Chem., 4, 1123 (1965).
7. J.H.Boer and J.M. Vleeskens, Kon.Ned.Akad.Wet.Proc., B.60, 45, 54, 234 (1957).
8. J.H.Boer and J.M. Vleeskens, Kon.Ned.Akad.Wet.Proc., B61, 2, 85 (1958).
9. L.R. Lange, J.Colloid, Sci., 20, 231 (1965).
10. G.J.Yong and T.P.Bursh, J.Colloid Sci., 15, 361 (1960).
11. J.J. Fripiat and J.Uytterhoeven, J.Phys.Chem., 66, 800 (1962).
12. J.Fraissard, I.Solomon, R.Caillat, J.Elston and B.Imelik, J. Chim. Phys., 60, 676 (1963).
13. R.P.W.Scott and S.Traiman, J.Chromatogr., 196, 193 (1980).
14. J.H. Anderson, Jr. and K.A.Wickersheim, Surf.Sci., 26, 529 (1964).
15. S.A.Mitchell, Chem.Ind. (London), 924(1966).
16. B.G.Linsen, The Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Academic, New York, 1970.
17. R.K.Iler, The Chemistry of silica, Wiley, New York, 1979, p.625.

18. E.Grushka and E.J.Kikta, Jr., *Anal.Chem.*, 49, 1004A (1977).
19. Ref. 17, p.633.
20. J.N.Bronsted, *Rec.Trav.Chim.*, 42, 718 (1923); *J.Phys. Chem.*, 30, 777 (1926); *Chem.Rev.*, 5, 231, 284 (1928); *Z.Phys. Chem.*, A169, 52 (1934).
21. G.N.Lewis, *J.Franklin Inst.*, 226, 293 (1938).
22. S.A.Greenburg, *J.Am.Chem.Soc.*, 80, 6508 (1958).
23. E.M.Gary, *J.Am.Chem.Soc.*, 105, 5529 (1983).
24. H.D.William, W.K. Steve, D.E.Paul and R.I.Ruth, *J.Am.Chem.Soc.*, 103, 6780 (1981).
25. M.J.D.Low and M.Hasegawa, *J.Colloid Interface Sci.*, 26, 95 (1968).
26. M.Hasegawa and M.J.D.Low, *J.Colloid Interface Sci.*, 29, 593 (1969).
27. M.Hasegawa and M.J.D.Low, *J.Colloid Interface Sci.*, 30, 378 (1969).
28. M.R.Basila, *J.Chem.Phys.*, 35, 1151 (1961).
29. M.L.Hair and W.Hertil, *J.Phys.Chem.*, 73, 4269 (1969).
30. G.Durgaprasad, D.N.Sathyanarana and C.Patel, *Bull.Chem. Soc., Japan*, 44, 316 (1971).
31. C.D.Schmulbach and R.S.Drago, *J.Am.Chem.Soc.*, 82, 4484 (1969).
32. T.Morita e R.M.V.Assumpção, "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes", 2ª edição Ed. Edgard Blucher Ltda (1972).
33. R.Ciola, "Fundamentos da Catálise", EDUSP, São Paulo, 1ª Ed., 1981, p. 75.
34. S.Brunauer, P.H.Emmett and E.Teller, *J.Am.Chem.Soc.*, 60, 309 (1938).
35. Ref. 33, p.77
- 35a. R.Ciola, "Introdução à Cromatografia em fase gasosa", Edgard Blücker, São Paulo, 1ª Ed., 1973, p.186.

36. J.L.M.Costa, "Desenvolvimento de um titulador termométrico e sua aplicação na análise de azotetos insolúveis". Tese de Mestrado. UNICAMP, 1977.
37. J.A.Coelho, "Aplicação da titulação termométrica na determinação da acidez total e substâncias polifenólicas em vinhos". Tese de Mestrado. UNICAMP, 1981.
38. L.S.Bark and S.M.Bark, "Thermometric Titrimetry", Pergamon (1969).
39. G.A.Vaughan, "Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry", Van Nostrand Reinhold, New York, 1973.
40. H.I.V.Tyrrel and A.E.Beezer, "Thermometric Titrimetry", Chapman and Hall, 1968.
41. D.J.Eatough, S.Salim, R.M.Izatt, J.J.Christensen, and L.D. Hansen, Anal.Chemistry, 46, 126 (1974).
42. J.J.Christensen, J.Ruckman, D.J.Eatough, and R.M.Izatt, Thermochim. Acta, 3, 203 (1972).
43. I.Wadso, Science Tools, The LKB Instrument Journal, 13, 33 (1966).
44. M.L.C.P.Silva, "Termoquímica de adutos de ligantes heterocíclicos com cloretos de zinco, cádmio e mercúrio". Tese de Doutoramento, UNICAMP (1985).
45. International Union of Pure and Applied Chemistry, Comission on Physicochemical Measurements and Standards Sub-Comission on Calibration Test Materials. Henrigan, E.F.G., Pure Appl.Chem., 40, 392 (1974).
46. Manual do Sistema calorimétrico LKB-8700, LKB Produkter A.B. Bromma Suécia.
47. S.R.Gunn, J.Chem. Thermodynamics, 3, 19-34 (1971).

48. Reativos Merck, "Cromatoplaças" - Com base bibliográfica no J. Chromatog. - 1968 em diante.
49. C.Walling, J. Am.Chem.Soc., 72, 1164 (1950).
50. A.E.Hirschler, J.Catalysis, 2, 428 (1963).
51. H.Weil - Malherb and J.Weiss, J.Chem.Soc., 164 (1946).
52. H.A.Benesi, J.Am.Chem.Soc. 78, 5490 (1956).
53. K.Tanabe, "Solid Acids and Bases", Kodansha Scientific Books, Tokyo, 1970, p.1.
54. Ref. 53, p.5.
55. K.V.Topchieva, I.F.Moskovskaya and N.A.Dobrokhotova, Kinetics and Catalysis (USSR) (Eng.Trans.1) 5, 910 (1964).
56. Ref.17, p.639.
57. G.Curthoys, V.Y.Davydov, A.V.Kiselev, J.Colloid Interface Sci, 48, 58 (1974).
58. S.Brunauer, D.L.Kantro and C.H.Weise, Can. J. Chem., 34, 1483 (1956).
59. J.W.Whalen, J.Phys.Chem., 71, 1557 (1967).
60. A.K.Ghosh and G.Curthoys, J.Chem.Soc., Faraday Trans.1, 79, 147 (1983).
61. Ref. 17, p.690
62. D.J.Shaw, Introdução à Química dos Colóides de superfícies", Edgard Blücker Ltda., São Paulo, 1ª Ed., 1975, p.99.
63. Ref. 62, p.101.
64. Ref. 33, p.29.

65. I.Langmuir, J.Am.Chem.Soc., 40, 1361 (1918).
66. W.J.Moore, "Físico-Química", Edgard Blücker, São Paulo, 1972, p.452.
67. A.W.Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 3rd, Ed., 1976, p.552.
68. Ref. 33, p.44
69. Ref. 67, p.554.
70. B.L.Dunicz, J.Chem.Educ., 38, 357 (1961).
71. M.A.A.da Silva, "Síntese e Imobilização de Complexos de Co (II) com grupos 3-propilimidazol ancorados em $(\text{SiO}_2)_n$ ". Tese de Mestrado, UNICAMP (1984).
72. A.J.Groszek, Proc.Roy.Soc.Lond. A.314, 473 (1970).
73. J.G.P.Espínola, Adsorção na Interface N-(2-aminoetil) (3-amino propil) sílica/ soluções dos cátions divalentes de cobalto, níquel, cobre e zinco em álcool e acetona". Tese de doutoramento, UNICAMP (1984).
74. P.L.O.Volpe, "Estudo Termodinâmico da Interação de íons lantanídeos (III) e Anion Cloreto em N,N-dimetilacetamida". Tese de doutoramento, UNICAMP, 1978.
75. J.M.M.M.Lira, Interação de Haletos de Antimônio (III) com amidas em solução de 1,2-dicloroetano". Tese de mestrado. UNICAMP (1981).
76. J.J.Christensen, J.Ruckman, J.D.Eatough and R.M.Izatt, Thermochimica Acta, 3, 219 (1972).
77. J.J.Biscan and V.Pravidic, Therm.Acta, 53, 203 (1982).
78. Ref. 17, p.648.

79. R.S.McDonald, J.Am.Chem.Soc., 79, 850 (1957).
80. R.S.McDonald, J.Phys.Chem., 62, 1168 (1958).
81. M.Fohman and D.J.C.Yates, J.Phys.Chem., 63, 183 (1959).
82. Ref. 17, p.653.
83. J.Nechtschein, Bull.Soc.Chim.Fr., 3, 913 (1973).
84. D.M.Griffiths, K.Marshall and C.H.Rochester, J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1, 70, 400 (1974).
85. R.K.Iler, J.Phys.Chem., 56, 673 (1952).
86. Ref.17, p.290.
87. E.M.Arnett, E.J.Mitchell and T.SS.R.Murty, J.Am.Chem.Soc., 96, 3875 (1974).

A P Ê N D I C E I

Tabelas e gráficos das titulações calorimétricas

—
1

Tabela 13. Valores de volume adicionado (V), calor observado (Q_{obs}) e somatório do calor observado (ΣQ_{obs}) da titulação de 0,47105 g de sílica gel com p y 0,5307 M em 1,2-dicloroetano.

V/ml	$- Q_{obs}/J.g^{-1}$	$- \Sigma Q_{obs}/J.g^{-1}$
90,00	0	0
90,50	3,59	3,59
91,11	2,63	6,22
92,31	2,97	9,09
94,58	2,55	11,64
96,62	0,23	11,87
98,08	0,42	12,29
100,09	0,42	12,71

Tabela 14. Valores de volume adicionado (V), calor observado (Q_{obs}) e somatório do calor observado (ΣQ_{obs}) para a diluição de py 0,5307 M em 1,2-dicloroetano.

V/ml	$- Q_{obs}/J$	$- \Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,50	0,56	0,56
94,31	0,37	0,93
99,41	0,40	1,33

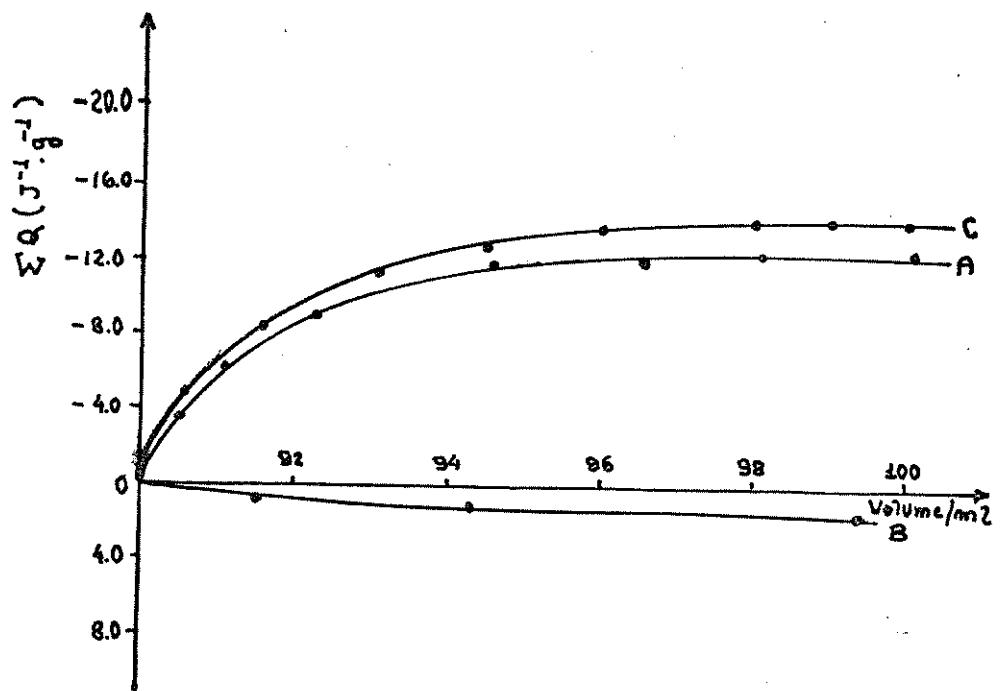


Figura 23 - Titulação calorimétrica de 0,47105 g de sílica gel com py em 1,2-dicloroetano: A-titulação de sílica com py; B-diluição da py e C-curva resultante.

Tabela 15. Valores de volume adicionado (V), calor observado (Q_{obs}) e somatória do calor observado (ΣQ_{obs}) da titulação de 0,49019 g de sílica gel com DMA 0,5854 M em 1,2-dicloroetano.

V/ml	$- Q_{\text{obs}}/\text{J.g}^{-1}$	$-\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J.g}^{-1}$
90,00	0	0
90,10	2,57	2,57
90,43	4,35	6,92
90,86	2,79	9,71
91,77	2,86	12,57
93,64	2,61	15,18
95,94	1,65	16,83
98,84	1,59	18,42
102,33	1,37	19,79

Tabela 16. Valores de volume adicionado (V), calor observado (Q_{obs}) e somatória do calor observado (ΣQ_{obs}) para a diluição de DMA 0,5854 M em 1,2-dicloroetano.

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
91,06	0,83	0,83
93,57	0,89	1,72
96,13	0,80	2,52
99,24	0,77	3,29
102,18	0,77	4,06

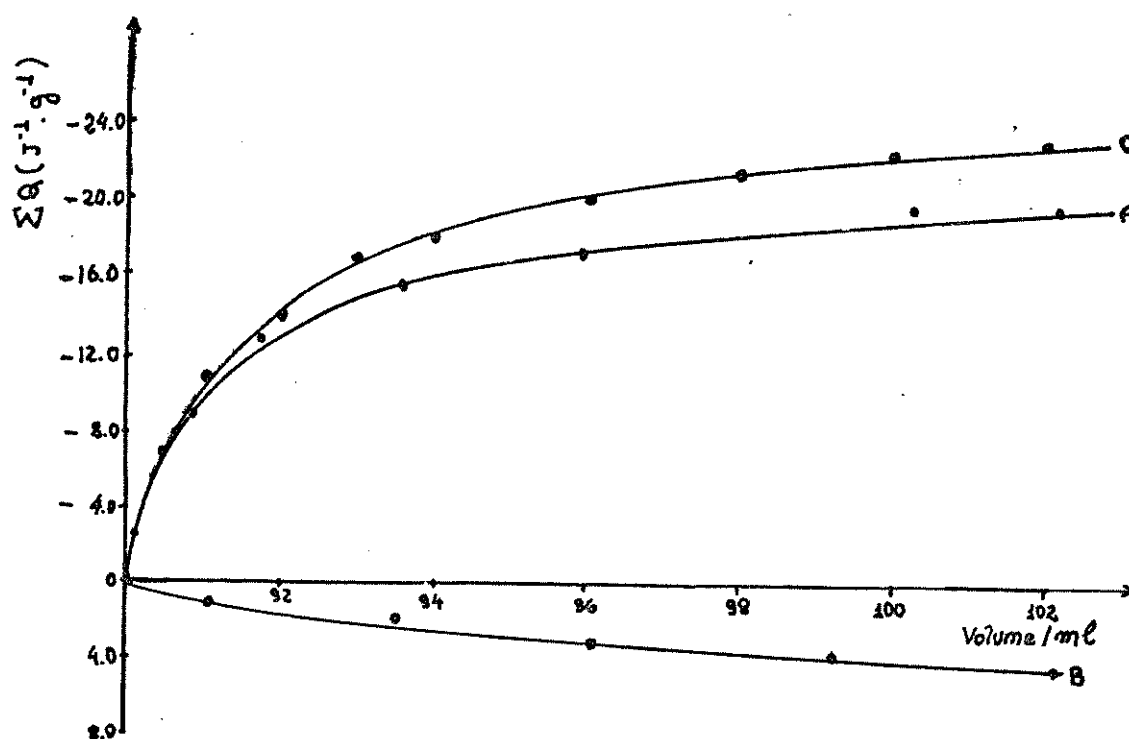


Figura 24 - Titulação calorimétrica de 0,47105 g de sílica gel com DMA em 1,2-dicloroetano: A titulação de sílica com DMA; B-diluição de DMA e C-curva resultante.

Tabela 17. Valores de volume adicionado (V), calor observado (Q_{obs}) e somatória do calor observado (ΣQ_{obs}) da titulação de 0,93196 g de sílica gel com metanol 0,49407 M em 1,2-dicloroetano.

V/ml	$-Q_{\text{obs}}/\text{J.g}^{-1}$	$-\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J.g}^{-1}$
90,00	0	0
90,34	0,98	0,98
90,75	1,04	2,02
91,26	1,11	3,13
91,80	0,97	4,10
92,48	1,01	5,11
93,23	1,00	6,11
94,24	0,97	7,08
95,49	1,01	8,09
96,54	0,64	8,73
97,68	0,47	9,20
98,74	0,32	9,52
99,94	0,25	9,77

Tabela 18. Valores de volume adicionado (V), calor observado (Q_{obs}) e somatória do calor observado (ΣQ_{obs}) para diluição de metanol 0,49407 M em 1,2-dicloroetano.

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
91,24	1,47	1,47
92,52	1,46	2,93
93,54	1,21	4,14
94,57	1,25	5,39
95,57	1,13	6,52
96,75	1,36	7,88
97,95	1,32	9,20
99,74	1,97	11,17
101,84	2,20	13,37
103,83	1,94	15,31

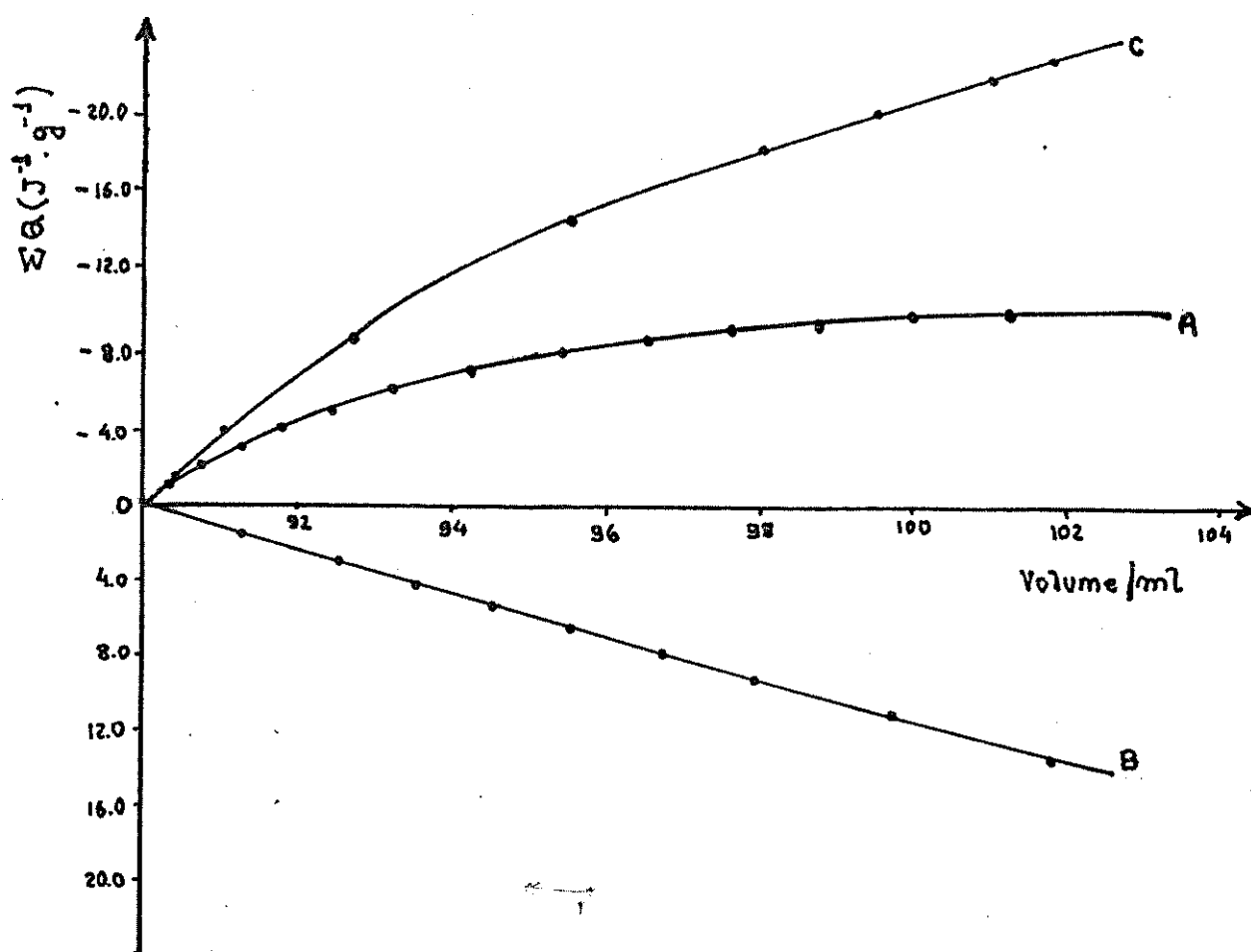


Figura 25 - Titulação calorimétrica de 0,93196 g de sílica gel com metanol 0,49407 M em 1,2-dicloroetano: A-titulação de sílica com metanol; B-diluição do metanol e C-curva resultante.

Tabela 19. Valores de volume adicionado (V), calor observado (Q_{obs}) e somatória do calor observado (ΣQ_{obs}) da titulação de 1,34522 g de sílica gel com DMF 0,4998 M em 1,2-dicloroetano.

V/ml	$- Q_{obs}/J.g^{-1}$	$- \Sigma Q_{obs}/J.g^{-1}$
90,00	0	0
90,08	0,89	0,89
90,24	1,31	2,20
90,40	1,31	3,51
90,60	1,44	4,95
90,80	1,43	6,38
91,00	1,05	7,43
91,20	1,11	8,54
91,45	1,52	10,06
91,68	1,00	11,06
91,88	0,77	11,83
92,19	1,08	12,91
92,45	0,79	13,70
92,80	0,90	14,60
93,40	1,22	15,82
94,00	1,09	16,91
94,81	1,06	17,97
95,66	0,91	18,88
97,16	1,45	20,33
98,67	1,03	21,36
100,01	0,62	21,98
101,35	0,49	22,47
102,88	0,42	22,89

Tabela 20. Valores de volume adicionado (V), calor observado (Q_{obs}) e somatória do calor observado (ΣQ_{obs}) para diluição de DMF 0,4998 M em 1,2-dicloroetano.

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
91,40	0,32	0,32
92,80	0,25	0,57
94,83	0,40	0,97
96,93	0,37	1,34
99,10	0,48	1,82
101,31	0,40	2,22

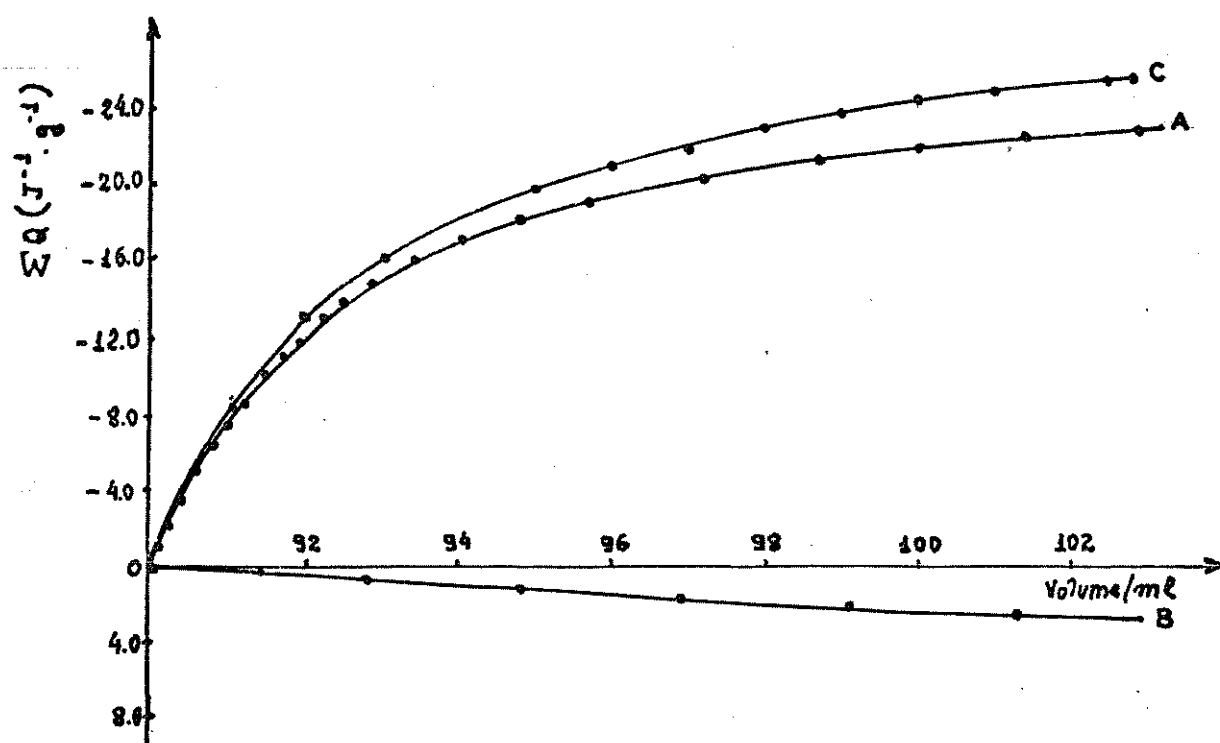


Figura 26 - Titulação calorimétrica de 1,34522 de sílica gel com DMF 0,4998 M em 1,2-dicloroetano: A-titulação de sílica com DMF; B-diluição de DMF e C-curva resultante.

Tabela 21. Valores de volume adicionado (V), calor observado (Q_{obs}) e somatória do calor observado (ΣQ_{obs}) da titulação de 0,45491 g de sílica gel com acetonitrila 0,4785 M em 1,2-dicloroetano. Não foi observado o calor de diluição.

V/ml	- $Q_{\text{obs}}/\text{J.g}^{-1}$	- $\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J.g}^{-1}$
90,00	0	0
91,41	0,31	0,31
93,85	0,40	0,71
96,04	0,22	0,93
98,16	0,22	1,15
100,61	0,15	1,30
104,21	0,15	1,45
108,36	0,15	1,60

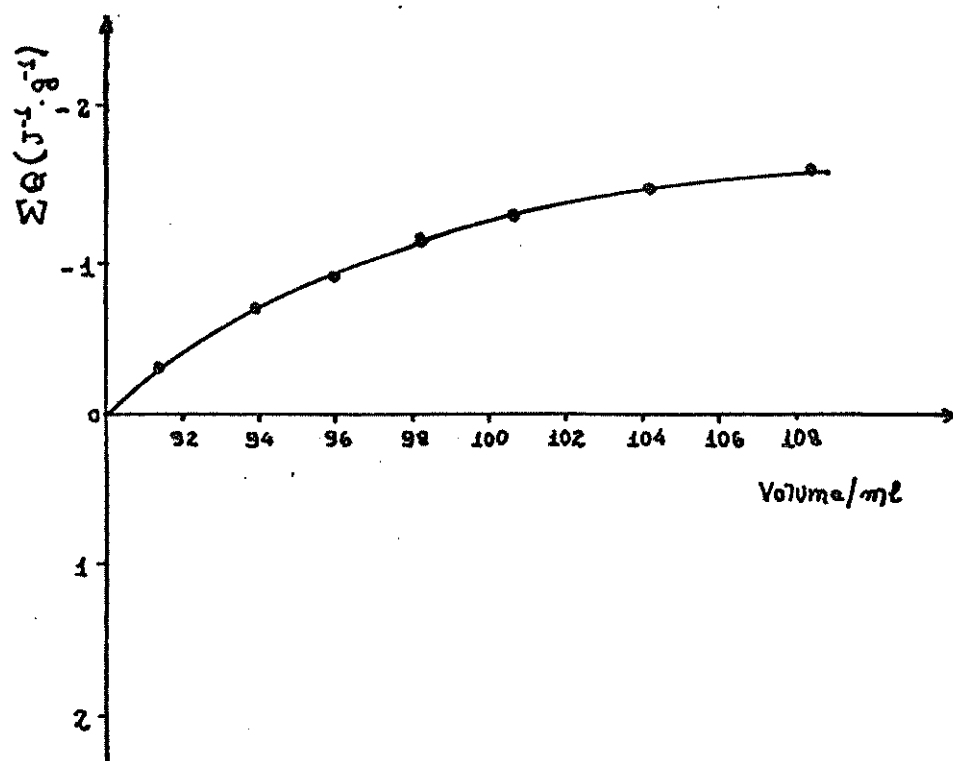


Figura 27 - Titulação calorimétrica de 1,34522 de sílica gel com acetonitrila em 1,2-dicloroetano: A-titulação de sílica com acetonitrila, B-diluição da acetonitrila e C-curva resultante.

A P Ê N D I C E 2

Dados referentes à determinação da área superficial da sílica gel.

DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

TABELA DE DADOS

DETERMINAÇÃO Nº

OPERADOR MIGUEL DATA 12/04/82

AMOSTRA Sílica Gel

Dados referentes à determinação da área superficial da sílica gel.

Temperatura de limpeza: 150°C durante 01 min			
Vazão de N ₂ durante a limpeza ml/min			
M _a	MASSA DA AMOSTRA	Tubo + amostra	19.436,95 g
		Tubo vazio	18.652,50 g
		Massa da amostra	0,78445 g
P _{atm}	Pressão atmosférica (mm Hg)	medida	711
		correção	2
		corrigida	709
T _{amb}	Temperatura ambiente	25 °C	
		+ 273,16	
		298,16 °K	
P _w	Pressão de vapor da água à temperatura ambiente (mm Hg)	1º) 25°C	2º) 25,02°C
		23.756	24.039
V _f	Volume do fluxímetro de bolha calibrado com água ou Hg (cm ³)	3º) 26°C	25.209
		100	
V _{of}	Volume do fluxímetro de bolha (CNPT) = $= \frac{V_f \cdot 273,16}{760} \cdot \frac{(P_{atm} - P_w)}{T_{amb}} \text{ (cm}^3\text{)}$	1) 82,60 cm ³	
		2) 82,56 cm ³	
		3) 82,15 cm ³	

CONDIÇÕES DE TRABALHO INICIAIS

Pressão He/N ₂ na referência	3 atm
Vazão He/N ₂ na referência	100 ml/min
Pressão He/N ₂ análise	0,8 atm
Vazão He/N ₂ análise	300 ml/min
Corrente do detector (mA)	175 mA
Fundo de escala do registrador (mV)	10 mv
Atenuação inicial X	X 5

M E D I D A S

		25°C	25,02°C	26°C	
P_m	Pressão do reator (N_2/He) (atm)	1.20	1,50	1.77	
P_{atm}	Pressão atmosférica corrigida (mm Hg)	709	709	709	
C	Concentração do nitrogênio na mistura	0,098	0,098	0,098	
P_{arg}	Pressão do manômetro de argônio (mm Hg)	506	506	506	
a	Área(contagens) do pico de dessorção	—	—	—	
Aten	Atenuação empregada Aten	50	50	50	
A	Área de dessorção $A = axAten$ (contagens)	157.500	159.375	169.000	
A'_{cal}	Calibração (contagens/min)	5.600	5.600	5.600	
	Atenuação	X 5	X 5	X 5	
A_{cal}	$A_{cal} = A'_{cal} \cdot Aten$ (contagens/min)	28.000	28.000	28.000	
t	Tempo de trânsito no fluxímetro de bolha (seg)	20	20	20	

C Á L C U L O S

P	$(P_m \cdot 760 + P_{atm}) \cdot C$	158,86	181,20	201,31	
P_o	$130,7 + 3,131 (P_{atm} - P_{arg})$	766,29	766,24	766,29	
$P_o - P$	$P_o - P$	607,43	585,09	564,98	
V_g	$\frac{A \cdot V_{of} \cdot 60 \cdot C}{M_a \cdot A_{cal} \cdot t}$	174,134	176,12	185,83	
P/P_o	x	0,2073	0,2365	0,2627	
$P/V_g(P_o - P)$	y	0,00150	0,00176	0,00192	
S_g (1 ponto)	$S_o / (y/x)$	603,93	587,22	597,92	
a = 0,00761 ; b = $6,46 \times 10^{-5}$; $\bar{r} = 0,994$		$S_g = S_o / (a + b)$ 579,16 m^2/g			

A P E N D I C E 3

Tabelas de dados das medidas de adsorção

Tabela 22. Resultados obtidos após equilíbrio do álcool metílico em 1,2-dicloroetano. $r = 0,999$.

$C \cdot 10^2 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$n_f \cdot 10^4 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$C/n_f \cdot 10 \text{ (g.l}^{-1}\text{)}$
4,51	9,0	5,01
9,35	14,0	6,68
14,09	17,0	8,29
19,04	19,0	10,02
23,89	21,0	11,38
28,54	22,0	12,97
33,40	23,0	14,52
37,96	23,0	16,50

Tabela 23. Resultados obtidos após equilíbrio da acetona em 1,2-dicloroetano. $r = 0,998$.

$C \cdot 10^2 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$n_f \cdot 10^4 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$C/n_f \cdot 10^1 \text{ (g.l}^{-1}\text{)}$
24,53	21,6	11,36
29,38	22,8	12,89
34,12	24,0	14,22
38,78	24,6	15,76
43,43	24,6	17,65
48,00	25,3	18,97

Tabela 24. Resultados obtidos após equilíbrio da piridina em 1,2-dicloroetano com a sílica gel. $r = 0,997$.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$n_f \cdot 10^4 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$C/n_f \text{ (g.l}^{-1}\text{)}$
8,60	4,0	21,50
17,60	7,0	25,14
22,00	8,0	27,50
26,50	9,0	29,44
30,90	10,0	30,90
35,30	11,0	32,09
44,00	12,0	36,67

Tabela 25. Resultados obtidos após equilíbrio da DMA em 1,2-dicloroetano com sílica gel. $r = 0,996$.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$n_f \cdot 10^4 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$C/n_f \text{ (g.l}^{-1}\text{)}$
18,10	20,00	9,05
21,90	22,00	9,95
25,80	24,00	10,75
30,70	26,00	11,81
34,80	28,00	12,43
39,20	28,00	14,00
43,80	29,00	15,10

Tabela 26. Resultados obtidos após equilíbrio da DMF em 1,2-dicloroetano com a sílica gel. $r = 0,980$.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$n_f \cdot 10^4 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$C/n_f \text{ (g.l}^{-1}\text{)}$
7,3	7,0	10,43
11,0	10,0	11,00
14,6	13,0	11,23
19,1	16,0	11,94
29,8	24,0	12,42
33,3	26,0	12,81
37,0	28,0	13,21
40,3	31,0	13,00

Tabela 27. Resultados obtidos após equilíbrio da acetoni-trila em 1,2-dicloroetano com a sílica gel.
 $r = 0,996$.

$C \cdot 10^2 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$n_f \cdot 10^4 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$C/n_f \cdot 10^1 \text{ (g.l}^{-1}\text{)}$
4,84	6,0	8,07
9,78	9,0	10,87
14,84	12,0	12,37
24,74	15,0	16,50
29,58	15,0	19,72
34,43	15,0	22,95
39,18	16,0	24,49
43,84	16,0	27,40

Tabela 28. Valores de N, X e N/X obtidos após o equilíbrio da piridina em 1,2-dicloroetano com sílica gel.
 $r = 0,996$.

$N \cdot 10^3$	$X \cdot 10^3 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$N/X (\text{mol}^{-1} \cdot \text{g})$
0,3	0,2	1,50
0,7	0,4	1,75
1,4	0,7	2,00
1,8	0,8	2,25
2,1	0,9	2,33
2,5	1,0	2,50
2,8	1,1	2,55
3,5	1,2	2,92

Tabela 29. Valores de N, X e X/N obtidos após o equilíbrio de DMF em 1,2-dicloroetano com sílica gel.
 $r = 0,997$

$N \cdot 10^3$	$X \cdot 10^3 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$N/X (\text{mol}^{-1} \cdot \text{g})$
0,60	0,70	0,86
0,90	1,00	0,90
1,20	1,30	0,92
1,50	1,60	0,94
2,10	2,10	1,00
2,70	2,60	1,04
3,00	2,80	1,07

Tabela 30. Valores de N, X e N/X obtidos após o equilíbrio de DMA em 1,2-diclororetano com sílica gel.
 $r = 0,996$.

$N \cdot 10^3$	$X \cdot 10^3 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$N/X (\text{mol}^{-1} \cdot \text{g})$
1,40	2,0	0,70
1,70	2,2	0,77
2,10	2,4	0,88
2,50	2,6	0,96
2,80	2,8	1,00
3,10	2,8	1,11
3,50	2,9	1,21

Tabela 31. Valores de N, X e N/X obtidos após o equilíbrio de acetona em 1,2-dicloroetano com sílica gel.
 $r = 0,998$.

$N \cdot 10^2$	$X \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$	$N/X (\text{mol}^{-1} \cdot \text{g})$
1,55	1,93	8,03
1,93	2,16	8,94
2,30	2,28	10,09
2,66	2,40	11,08
3,01	2,46	12,24
3,36	2,46	13,66
3,70	2,53	14,62

Tabela 32. Valores de N, Q e N/Q obtidos para a titulação calorimétrica de sílica gel 0,47105 g com py 0,5307 M em 1,2-dicloroetano. $r = 0,999$

$N \cdot 10^4$	$Q (J \cdot g^{-1})$	$N/Q \cdot 10^5 (g \cdot J^{-1})$
2,0	4,40	4,55
4,0	7,20	5,56
9,0	10,40	8,65
17,0	12,80	13,28
25,0	13,60	18,38
27,0	14,00	19,29
37,0	14,00	26,43
42,0	14,00	30,00

Tabela 33. Valores de N, Q e N/Q obtidos para a titulação calorimétrica de sílica gel 0,49019 g com DMA 0,5854 M em 1,2-dicloroetano. $r = 0,999$

$N \cdot 10^4$	$Q (J \cdot g^{-1})$	$N/Q \cdot 10^5 (g \cdot J^{-1})$
0,43	2,60	1,65
1,00	7,00	1,43
3,00	9,71	3,09
4,00	13,60	2,94
11,00	17,60	6,25
19,00	20,00	9,50
30,00	22,00	13,64
44,00	22,80	19,30

Tabela 34. Valores de N, Q e N/Q obtidos para a titulação calorimétrica de sílica gel 0,93196 g com metanol 0,49407 M em 1,2-dicloroetano. $r = 0,999$

$N \cdot 10^3$	$Q(J.g^{-1})$	$N/Q \cdot 10^5 (g.J^{-1})$
0,4	4,80	8,0
0,6	6,60	9,0
1,4	12,40	11,0
1,8	14,70	12,0
2,2	16,40	13,0
2,5	18,00	14,0
2,9	19,00	15,0
3,3	21,20	16,0

Tabela 35. Valores de N, Q e N/Q obtidos para a titulação calorimétrica de sílica gel 0,45491 g com acetonitrila 0,4785 M em 1,2-dicloroetano.
 $r = 0,999$.

$N \cdot 10^3$	$Q(J.g^{-1})$	$N/Q \cdot 10^3 (g.J^{-1})$
0,54	0,32	1,69
1,46	0,72	2,03
2,25	0,95	2,37
2,99	1,17	2,56
3,81	1,32	2,89
4,95	1,46	3,39
6,18	1,61	3,84