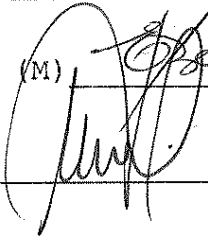
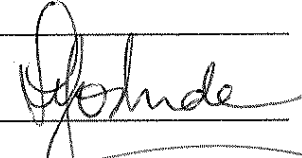


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por MARIA RITA DE MORAIS CHAVES SANTOS e aprovado pela Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Claudio Airoidi (P) 
Prof.^a Dr.^a Elisabeth Stuchi (M) 
Prof. Dr. Elia Tfouni (M) 
Prof.^a Dr.^a Inês V. P. Yoshida (M) 
Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara (M) 

26 de fevereiro de 1992.

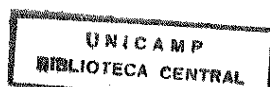
IMOBILIZAÇÃO DE URÉIA, METILURÉIA E 1,3-
-DIMETILURÉIA SOBRE SÍLICA GEL - SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO, QUIMISSORÇÃO DE CÂTIONS
DIVALENTES E TERMOQUÍMICA

MARIA RITA DE MORAIS CHAVES SANTOS

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas - 1992



45630357

Agradeço.

A Deus, pela vida, por tudo ...

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

"Se a sabedoria entrar no teu coração e a ciência
agradar à tua alma, a reflexão te guardará e a
prudência te conservará, ..."

(Prov. 2,10-11)



Dedico este trabalho.

À minha mãe, Otília, que com dedicação e amor construiu as bases de minha formação.

Ao meu pai, Gentil, pela confiança e carinho.

Ao meu esposo, Luiz Júnior, aos meus queridos filhos, Rodrigo Luiz, Larissa e Lissandra, pela compreensão, incentivo, amizade, alegrias e lições de vida transmitidas. A vocês, a minha vida, o meu amor.

Aos meus irmãos, Moraes, Eurides, Maria das Graças e Conceição, pelo incentivo, confiança e amizade.

Ao Prof. Dr. Claudio Airolidi pela orientação, confiança e amizade. Pelas constantes discussões e compreensão nos momentos necessários,

meu reconhecimento.

Agradeço ainda:

- À Universidade Federal do Piauí, pela minha liberação para a realização deste curso.
- Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí, pela oportunidade concedida.
- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pela minha aceitação no Curso de Doutorado.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos pelo Programa Institucional de Capacitação de Docentes (PICD).
- Ao Luiz Júnior, pelas discussões e sugestões.
- Aos Prof.^s Dr.^s Inez Valéria Yoshida, Celso Davanzo, Fred Fugivara e Aécio Pereira Chagas, pelas sugestões e discussões.
- Ao colega Afonso Sena Gonçalves, pela confiança, incentivo e amizade.
- À Neuza Maria, pela ajuda técnica e em especial pelo incentivo e amizade.
- Aos colegas, Reinaldo, Edésio, Cida, Sirlei, Silvana, Sílvia, Elza, Margarida, Lilian, Aluísio, Geraldo, Lauro, Günther, Bira, Edilson, Carlo Franco, Severino, Vânia, Joana e Valda,

pela amizade e companheirismo.

- Às técnicas: Cássia, Márcia, Sônia, Paula, Manuela, Helena e Elenice, pela atenção e ajuda técnica.
- Ao Prof. Dr. Elion Vargas, pelos espectros fotoacústicos.
- Aos colegas da UFPI, Hormezino, Moita, Graziela, Emérito, Arimatéia e Graça Citó, pela boa convivência durante nossa permanência em Campinas.
- Ao José Teixeira e à Amparo, pela amizade sincera que têm demonstrado.
- A todos os amigos que de alguma forma ajudaram e dedicaram atenção aos meus pais durante a minha ausência.
- À minha afilhada Francisca, pela amizade e dedicação aos meus filhos.
- À D. Socorro, Luiza, Lúcia e Lucídio e Lucimar, pela ajuda, confiança e amizade e a meus queridos sobrinhos, pelo carinho.
- Ao Alcides, Luzia e Luiza (Isa), pela convivência de amizade.
- À Sílvia Janzon, pelo excelente trabalho datilográfico.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu reconhecimento.

RESUMO

Título: IMOBILIZAÇÃO DE URÉIA, METILURÉIA E 1,3-DIMETILURÉIA SOBRE SÍLICA GEL - SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, QUIMISORÇÃO DE CÁTIONS DIVALENTES E TERMOQUÍMICA.

Autora: Maria Rita de Moraes Chaves Santos

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Endereço: Instituto de Química, UNICAMP

Caixa Postal 6154, 13.081 - Campinas, SP - Brasil.

A uréia (u), metiluréia (mu) e 1,3-dimetiluréia (dmu) foram ancoradas sobre a superfície da sílica gel, tanto em meio homogêneo como heterogêneo, mostrando maior eficiência no primeiro caso. As moléculas silanizadas e as superfícies modificadas foram caracterizadas por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, RMN ^{13}C e ^1H em solução e RMN ^{13}C sólido. As análises de nitrogênio indicam a presença de 0,46; 0,15 e 0,25 mmol de u, mu e dmu ligados à cada grama de sílica.

A adsorção em batelada dos íons divalentes, Co($1,18 \pm 0,01$, $0,79 \pm 0,01$), Cu($2,34 \pm 0,01$; $2,14 \pm 0,01$), Ni($1,64 \pm 0,01$; $1,92 \pm 0,01$), Zn($2,42 \pm 0,01$; $1,34 \pm 0,01$), Cd($1,26 \pm 0,01$; $1,06 \pm 0,01$) e Hg($2,01 \pm 0,01$; $1,61 \pm 0,01$). 10^{-4}molg^{-1} em etanol sobre as superfícies sil-u e sil-dmu, respectivamente e Co($2,43 \pm 0,01$; $1,16 \pm 0,01$), Cu($2,63 \pm 0,01$; $2,41 \pm 0,01$), Zn($2,28 \pm 0,01$; $1,42 \pm 0,01$). 10^{-4}molg^{-1} em acetona, sobre as mesmas superfícies, demonstram que Cu e Zn são os íons melhor adsorvidos em ambos os solventes, enquanto ocorre o inverso com Cd e Co. Em acetona a superfície sil-mu

apresentou a ordem de adsorção $\text{Co}(1,70 \pm 0,01) > \text{Cu}(1,13 \pm 0,01) > \text{Zn}(0,78 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$. A adsorção segue o grau de funcionalização, $\text{sil-u} > \text{sil-dmu} > \text{sil-mu}$ e é sensível à natureza do solvente, acetona $>$ etanol.

As titulações calorimétricas das superfícies nos dois solventes deram isotermas que obedecem a equação de Langmuir modificada. Com a linearização destas isotermas, foram obtidas as entalpias de adsorção cátion/superfície e a constante de equilíbrio interfacial. Os valores de entalpias revelam que os processos são mais exotérmicos em acetona. Por exemplo, $\text{Cu}(-28,38 \pm 0,04 \text{ e } 8,91 \pm 0,03) \text{ kJ mol}^{-1}$ para sil-u em acetona e etanol, respectivamente. Com Co na mesma superfície deram resultados entálpicos $+25,51 \pm 0,08$ e $-7,12 \pm 0,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ em acetona e etanol, respectivamente. O Cu com as superfícies sil-u $(-28,38 \pm 0,04; 0,46)$ e sil-dmu $(-4,34 \pm 0,01; 0,25) (\text{kJ mol}^{-1}, \text{ mmol g}^{-1})$ apresentou ΔH exotérmico, que correlaciona com o grau de funcionalização, como observado na adsorção em acetona.

A espectroscopia fotoacústica e eletrônica dos cátions Cu , Ni e Co complexados nas superfícies, revelam preferencialmente uma vizinhança tetraédrica para os mesmos.

ABSTRACT

Title: IMMOBILIZATION OF UREA, METHYLUREA AND 1,3-DIMETHYLUREA ON SILICA GEL - SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, CHIMISORPTION OF DIVALENT CATIONS AND THERMOCHEMISTRY.

Authoress: Maria Rita de Moraes Chaves Santos

Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Address: Instituto de Química, UNICAMP
Caixa Postal 6154, 13.081 - Campinas, SP - Brasil.

Urea (u), methylurea (mu) and 1,3-dimethylurea (dmu) were anchored on silica gel surface in homogeneous and heterogeneous media being the more efficient. The silanized and modified surfaces were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, ^{13}C and ^1H NMR in solution and by ^{13}C NMR for the solids. The nitrogen analyses indicate the presence of 0.46; 0.15 and 0.25 mmol of bonded u, mu and dmu for each gram of silica.

Divalent ions adsorbed by the batch method were: Co (1.18 ± 0.01 ; 0.79 ± 0.01), Cu (2.34 ± 0.01 ; 2.14 ± 0.01); Ni (1.64 ± 0.01 ; 1.92 ± 0.01); Zn (2.42 ± 0.01 ; 1.34 ± 0.01); Cd (1.26 ± 0.01 ; 1.06 ± 0.01) and Hg (2.01 ± 0.01 ; 1.61 ± 0.01), 10^{-4} mol g $^{-1}$ in ethanol on sil-u and sil-dmu surfaces, respectively and Co (2.43 ± 0.01 ; 1.16 ± 0.01); Cu (2.63 ± 0.01 ; 2.41 ± 0.01);

Zn(2.28 ± 0.01 ; 1.42 ± 0.01) $\cdot 10^{-4}$ molg $^{-1}$ in acetone, on the same surfaces, which demonstrates that Cu and Zn are the best adsorbed in both solvents, while the opposite occurs with Cd and Co. In acetone, the sil-mu surface showed the adsorption order: Co(1.70 ± 0.01) > Cu(1.13 ± 0.01) > Zn(0.78 ± 0.01) $\cdot 10^{-4}$ molg $^{-1}$. The adsorption follows the degree of functionalization sil-u > sil-dmu > sil-mu and is sensitive to the nature of the solvent, with acetone > ethanol.

The calorimetric titrations of the surfaces in both solvents give isotherms which are consistent with the modified Langmuir equation. With the linearization of these isotherms, the enthalpy of adsorption cation/surface and the interfacial equilibrium constant were obtained. The values of the enthalpies show that these processes are more exothermic in acetone. For example, the values Cu(-28.38 ± 0.04 and 8.91 ± 0.03) kJmol $^{-1}$ were obtained for sil-u in acetone and ethanol, respectively. With Co on the same surface the enthalpies obtained were $+25.51 \pm 0.08$ and -7.12 ± 0.01 kJmol $^{-1}$ in acetone and ethanol, respectively. Cu with sil-u and sil-dmu surfaces gave exothermic values, (-28.38 ± 0.04 ; 0.46) and (-4.34 ± 0.01 ; 0.25) (kJmol $^{-1}$; mmolg $^{-1}$), respectively, which is related to the degree of functionalization, as observed with the adsorption of acetone.

Photoacoustic and electronic spectroscopies for Cu, Ni and Co cations complexed on the surfaces manifest the preference of the cations for a tetrahedral site.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

sil-u	- sílica propilurêia
sil-mu	- sílica propilmetilurêia
sil-dmu	- sílica propildimetilurêia
sil-Cl	- sílica propilcloro
S_{BET}	- área superficial específica calculada pelo método de BET
$\equiv\text{Si-OH}$	- superfície da sílica gel hidroxilada
CP	- polarização cruzada ("cross polarization")
MAS	- rotação do ângulo mágico ("magic-angle spinning")
ΔH_m	- efeito de calor na formação de uma monocamada na superfície
Q_{obs}	- efeito térmico observado
Q_D	- efeito térmico de diluição
Q_R	- efeito térmico de adsorção já subtraído o efeito do solvente (Q_D)
sil-uCu(II)	- cobre complexado sobre a superfície sil-u
sil-uNi(II)	- níquel complexado sobre a superfície sil-u
sil-dmuCo(II)	- cobalto complexado sobre a superfície sil-dmu.

sil-uCo(II) - cobalto complexado sobre a superfície sil-u

sil-dmuCu(II) - cobre complexado sobre a superfície sil-dmu



- superfície da sílica gel

silano-u - uréia-propiltrimetoxissilano

silano-mu - metiluréia-propiltrimetoxissilano

silano-dmu - dimetiluréia-propiltrimetoxissilano

ν - banda de estiramento

δ - banda de deformação

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
SÍMBOLO E ABREVIACÕES.....	v
1 - INTRODUÇÃO.....	01
2 - OBJETIVOS.....	28
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1. Solventes.....	29
3.2. Soluções.....	30
3.3. Reagentes.....	31
3.4. Reação de Funcionalização da Sílica.....	32
3.4.1. Funcionalização da sílica-uréia (sil-u) ..	33
3.4.2. Funcionalização da sílica-metiluréia (sil- -mu).....	36
3.4.3. Funcionalização da sílica - 1,3-dimetil- uréia (sil-dmu).....	36
3.5. Silanização da Uréia.....	37
3.5.1. Silanização da metiluréia e 1,3-dimetil- uréia.....	38
3.6. Análise Elementar.....	38
3.6.1. Cloreto.....	38
3.6.2. Nitrogênio.....	38
3.7. Técnicas Espectroscópicas.....	39
3.7.1. Espectroscopia na região do infravermelho	39

	Página
3.7.2. Espectroscopia eletrônica visível (EE)...	40
3.7.3. Espectroscopia fotoacústica (PAS).....	40
3.7.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) em solução.....	41
3.7.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido.....	41
3.8. Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
3.8.1. Calorimetria exploratória diferencial(dsc)	42
3.9. Medida de Área Superficial.....	42
3.10. Adsorção em Solução.....	42
3.10.1. Variação da adsorção com o tempo.....	42
3.10.2. Adsorção de cátions metálicos.....	43
3.10.3. Adsorção em meio aquoso com variação de pH.....	44
3.10.4. Análise dos cátions metálicos.....	44
3.11. Titulação Calorimétrica.....	45
3.11.1. Descrição do sistema calorimétrico.....	45
3.11.2. Calibração do sistema calorimétrico.....	47
3.11.3. Medidas de entalpias de adsorção.....	49
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1. Características Gerais do Suporte.....	53
4.1.1. Medida de área superficial.....	53
4.2. Análise Elementar.....	58
4.3. Infravermelho das Moléculas Silanizadas.....	62
4.4. Infravermelho das Sílicas Funcionalizadas.....	74
4.5. Análise Termogravimétrica.....	79

Página

4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (dsc).....	86
4.7. Espectroscopia Eletrônica (EE) e Fotoacústica (PAS)	90
4.8. Ressonância Magnética Nuclear de Próton e Carbono (RMN ^1H e ^{13}C).....	101
4.9. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C) Sólido e em Suspensão de D_2O	109
4.10. Adsorção em Solução.....	116
4.11. Adsorção em Meio Aquoso.....	136
4.12. Calorimetria em Solução.....	139
5 - CONCLUSÕES.....	159
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	162
APÊNDICE A.....	179
APÊNDICE B.....	195
APÊNDICE C.....	211

1. INTRODUÇÃO

Adsorventes minerais são materiais de grande importância em vários campos da ciência. A propriedade de adsorver física e quimicamente espécies sobre suas superfícies é a razão pela qual são amplamente usados em separação de misturas em escala preparativa e industrial, em troca iônica, em cromatografia, em catálise, como suporte e como filamento para polímeros [1-6].

De uma variedade de adsorventes minerais, destacam-se os óxidos inorgânicos (SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 e Al_2O_3), as argilas naturais, os zeólitos e vidros porosos. A sílica gel (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) são os mais usados como suportes no ancoramento de substâncias orgânicas, inorgânicas, complexos metálicos e organometálicos, enzimas e proteínas para uso, principalmente, em cromatografia, adsorção e catálise [1, 2, 4, 5, 7-13].

As argilas minerais consistem, principalmente, de espécies de formação mista, com estrutura apresentando diâmetro de poro (r), micro ($r < 1 \text{ nm}$), meso ($r = 6 - 8 \text{ nm}$) e macroporos ($r > 7 \text{ nm}$). A principal e mais tradicional área de aplicação das argilas minerais é na purificação e regeneração de óleos minerais e na purificação por adsorção catalítica de extratos aromáticos de compostos insaturados [3]. No processo de purificação de substâncias aromáticas, por adsorção catalítica, os compostos insaturados polimerizam e sofrem policondensação nos centros ácidos da superfície, uma vez que as argilas possuem propriedades ácidas. No final, são convertidos na forma de coque e depositados nos espaços dos poros [3].

Os zeólitos naturais são aluminossilicatos de composição $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e metal alcalino ou alcalino terroso, cuja alta

seletividade em relação a um dado cátion está relacionada com a constante termodinâmica, K_a da troca $Cs \rightarrow NaZ$ (onde Z representa o zeólito) [3]. A alta seletividade de zeólitos naturais, por cátions de grande raios tem predeterminado seu uso prático como trocador de íons na purificação industrial de efluentes radioativos, do $Cs-137$ e $Cr-90$ e do íon amônio em efluentes industriais e domésticos [3]. Os zeólitos microporosos de alta seletividade por moléculas pequenas são usados na secagem de gases naturais e industriais, de produtos líquidos e gasosos do petróleo e na separação de mistura dos gases oxigênio, nitrogênio e dióxido de enxofre do ar [3].

Os zeólitos naturais e sintéticos podem catalisar uma grande quantidade de reações químicas, tendo também larga aplicação como trocador [3].

A estrutura de poros, composição química da superfície com sítios potencialmente ativos, propriedades mecânicas como força e compressibilidade, formato, volume e distribuição de poros, são alguns fatores importantes na caracterização e classificação dos adsorventes porosos, em função de suas aplicações [4].

Sílica gel

A sílica gel desempenha importante papel na condição de adsorvente, em particular, na função de suporte, para uma grande variedade de substâncias em extensa aplicabilidade prática, em escala preparativa e industrial [3, 4].

A sílica é um material amorfo, poroso, tridimensional, rígido de unidades SiO_2 , com ^{ver}composição de grupos silanóis ($\equiv Si-OH$) na superfície porosa e unidades siloxanos ($\equiv Si-O-Si \equiv$) no seu interior [2]. A presença dos grupos silanóis e de moléculas de água

fisicamente adsorvidas domina a química da superfície da sílica [2]. A necessidade de uma caracterização minuciosa da composição e distribuição dos grupos ativos e da disposição da camada de água adsorvida na superfície cresceu progressivamente, graças à utilização deste material em áreas dominantes da química, como em cromatografia [7, 10 - 15], catálise [5, 6, 15 - 22] e adsorção [8, 23 - 37].

Muitos estudos, através de técnicas físicas e químicas, foram desenvolvidos com o objetivo de caracterizar os grupos ativos da superfície da sílica e a disposição das camadas de água fisicamente adsorvida. A espectroscopia na região do infravermelho foi uma técnica constante nestes estudos, desde datas passadas até hoje [38 - 43]. Porém, outras técnicas como termogravimetria [44], ressonância de Spin de elétron (ESR) [45], ressonância magnética nuclear [46 - 50] e outros. Nos métodos químicos destacam-se o uso de reagentes como CH_3Li e CH_3MgI [38, 51], CH_3SiCl [52], $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ [52] e B_2H_6 [54], para a identificação dos grupos silanóis na superfície.

Os estudos qualitativos da análise da superfície da sílica, usando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, envolvem a resolução das bandas principais do espectro: a) banda em 3745 cm^{-1} referente ao estiramento dos grupos silanóis livres; b) as bandas na região de $3660 - 3500\text{ cm}^{-1}$ referentes à absorção dos grupos hidroxilas em ponte; c) a banda em $3400 - 3300\text{ cm}^{-1}$ devido a água fisicamente adsorvida [2, 41].

A água fisicamente adsorvida na superfície mereceu muitas investigações e gerou muitas controvérsias [2, 55, 56]. Porém, já é fato comprovado que a sílica, quando submetida a tratamento térmico, sofre transformações que podem ser ilustradas pela Figura 1 [41].

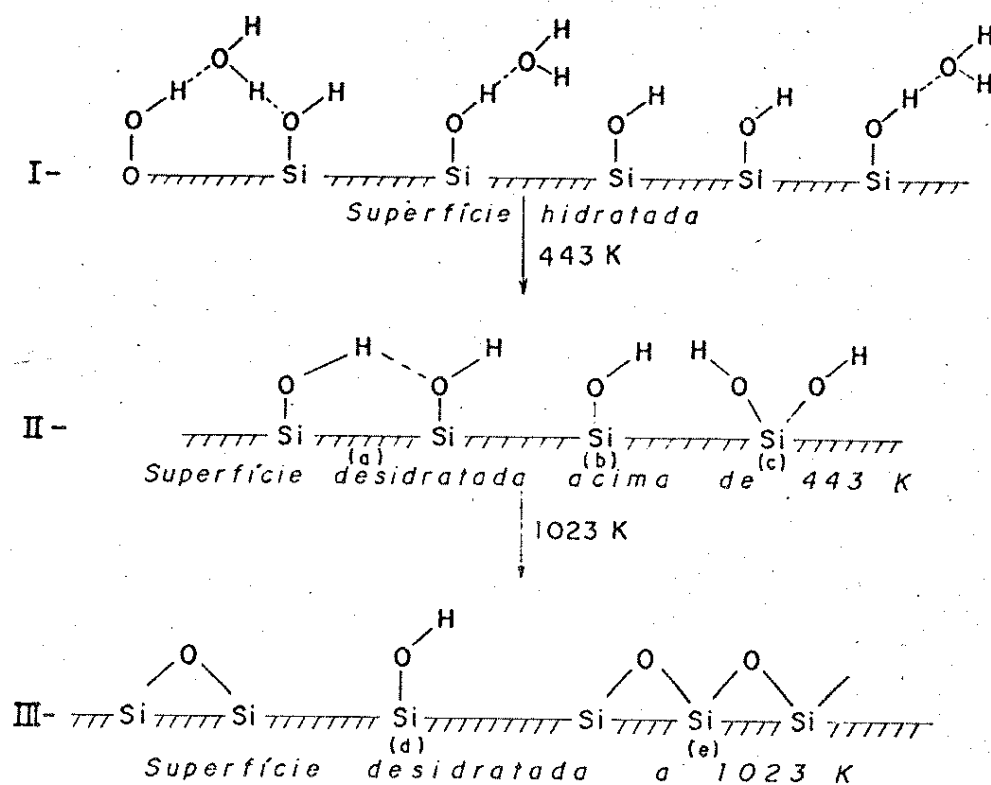
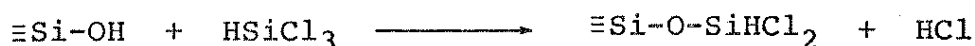


Figura 1. Representação dos tipos de grupos silanóis da superfície da sílica gel. I - Superfície hidratada. II - superfície desidratada: (a) grupos vicinais em ponte de hidrogênio; (b e d) grupo silanol isolado; (c) grupo geminado; (e) siloxano na superfície.

O efeito de um aquecimento térmico à sílica gel, em uma faixa de temperatura de 298 K até 1023 K, pode ser dividido em três etapas. Aquecida até 443 K, a sílica hidratada (Figura 1-I) sofre a retirada das moléculas de água fisicamente adsorvidas por pontes de hidrogênio, originando uma superfície com silanóis vicinais (a), isolados (b) e geminados (c) (Figura 1-II). Aquecida em temperatura acima de 443 K, os grupos silanóis são condensados, dando origem a uma superfície de siloxanos e grupos silanóis isolados [2, 41].

A densidade dos grupos silanóis em função de tratamento térmico foi comparado por Zhuravler [56], em mais de cem tipos diferentes de sílica e encontrou que o conteúdo de silanóis na superfície é de 5,0 OH por nm², confirmando resultados anteriores que apontavam para uma média próxima deste valor [2]. Este autor mostrou também, a partir de estudo de infravermelho com troca deutérica, que o conteúdo de OH na superfície da sílica submetida a tratamento térmico é independente do tipo de sílica.

Recentemente, Voort e colaboradores investigaram a distribuição dos grupos hidroxilas da superfície, usando a sílica modificada com triclorosilano como mostra a reação:



(Equação 1)

A quantidade de cloreto quimissorvido é comparável com a quantidade total de grupos hidroxilas da superfície, obtida pela área da banda de OH livre, do espectro de infravermelho fotoacústico por transformada de Fourier (FTIR-PAS). Combinando os dados de FTIR-PAS, termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), o autor concluiu que a reação 1 ocorre efetivamente com os grupos silanóis isolados e, ainda que a sílica aquecida às temperaturas superiores a 973 K, os grupos silanóis vicinais e geminados estão totalmente ausentes da superfície [41].

No campo da caracterização de superfícies, outras técnicas, além das já citadas, são utilizadas, como: a difração de elétrons de baixa energia (LEED), a espectroscopia eletrônica Auger (EAS), fotoeletrônica ultravioleta (USP), de espalhamento de íons (ISS), fotoeletrônica de raio X (XPS), ressonância magnéti-

ca nuclear (RMN), ressonância de spin eletrônico (ESR) e outras [56, 57].

Características químicas da superfície da sílica gel

Os grupos silanóis da superfície são ácidos fracos de Bronsted com um pKa em torno de 9 [2]. Alguns autores postularam que a acidez dos grupos silanóis está diretamente relacionada com a força da ligação de hidrogênio e esta, por sua vez, está relacionada com o dipolo da ligação hidrogênio-oxigênio, consequentemente a ligação de hidrogênio aumenta a nucleofilicidade do oxigênio silanol doador, aumentando, assim, a reatividade deste [59].

Muitas reações são processadas na superfície da sílica, daí a crescente necessidade de uma caracterização precisa dos sítios ativos ácidos da superfície. Porém, as técnicas utilizadas no passado não apresentavam dados quantitativos sobre as questões investigadas [2]. Por exemplo, sabia-se desde datas passadas, que a superfície da sílica é composta de grupos silanóis isolados, vicinais e geminados. No entanto, não se tinha certeza de qual destes grupos seria o mais ácido, até a década de oitenta, quando foi desenvolvida a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) para o estado sólido, a qual tem apresentado resultados valiosos em estudo da superfície da sílica original e modificada [46].

O uso da técnica de RMN a sistemas sólidos

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica poderosa na determinação das estruturas, composição, con

formação e microestrutura, de compostos orgânicos. No entanto, esta técnica esteve durante muitos anos restrita a sistemas líquidos ou em solução [59]. Em meados da década de setenta, a ressonância magnética nuclear foi estendida à análise de amostras sólidas (cristalinas e amorfas), graças ao desenvolvimento das técnicas de polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS) [46 - 49, 60 - 64].

Maciel e colaboradores foram os pioneiros na utilização da técnica de RMN CP/MAS na caracterização de superfícies da sílica [46].

A combinação dos recursos destas duas técnicas (CP e MAS) permitiu a resolução de espectros de amostras sólidas com alto grau de resolução, desenvolvendo assim, estudos importantes na caracterização da estrutura, composição e transformação da superfície da sílica original e modificada [46, 65 - 73], sílica-alumina [74, 75], fosfato de cálcio [76], compostos intercalados [77], vidros porosos [78], além da monitoração da degradação de resinas poliméricas [79].

Yamasaki [80] apresentou recentemente um levantamento bibliográfico baseado no Chemical Abstracts de 1979 a 1989, sobre o uso RMN CP/MAS a sistemas sólidos, onde reuniu, somente na química de coordenação e organometálica, 202 trabalhos publicados, desenvolvidos com o uso de RMN CP/MAS, neste intervalo de dez anos, o que representa uma boa amostra da evolução desta técnica em análise de sólidos.

Técnica de RMN de sólidos

A condição de ressonância de um núcleo magnético é resultado da contribuição das interações representadas pelos deslo

camentos químicos isotrópicos, pelo acoplamento spin-spin e pelas interações anisotrópicas (interação quadrupolar e dipolo-dipolo) [80].

Em sistemas líquidos, as interações anisotrópicas têm influência zero, em virtude do rápido movimento molecular isotrópico (movimento Browniano). Já em amostras sólidas, as interações anisotrópicas são diferentes de zero, gerando assim, um alargamento nos picos de ressonância [80].

Com o objetivo de diminuir as interações anisotrópicas em ressonância de amostras sólidas, foram desenvolvidas as técnicas de rotação no ângulo mágico (MAS) e polarização cruzada (CP) [33]. A combinação destas duas técnicas tem fornecido espectros de RMN de amostras sólidas com alto grau de resolução [80].

Os trabalhos de Maciel e colaboradores são dominantes no uso RMN CP/MAS, em caracterização de superfícies de sílica original e funcionalizadas [46].

Usando CP/MAS, Maciel e colaboradores [46], identificaram no espectro de RMN ^{29}Si da amostra de sílica gel, os picos em -90,6, -99,8 e -109,3 ppm, dos núcleos do silício silanol geminal $(\equiv\text{SiO})_2\text{Si}^*(\text{OH})_2$, isolado $(\equiv\text{SiO})_3\text{Si}^*(\text{OH})$ e do silício siloxano $(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}^*$, respectivamente. Em gráfico de amplitude do sinal de ressonância em função do tempo de contato de polarização cruzada (Hartmann-Hahn), estes autores mostraram a dependência da amplitude do sinal com o parâmetro T_{SiH} (relaxação de polarização cruzada $^{29}\text{Si-H}$) para os núcleos de silício com vizinhança de próton silanol como é mostrado na Figura 2.

A partir deste trabalho, muitos outros sobre caracterização de superfície usando RMN CP/MAS de ^{29}Si e ^{13}C [46 - 48, 65 - 73] foram desenvolvidos, causando discussões e esclarecimentos sobre a química da superfície da sílica.

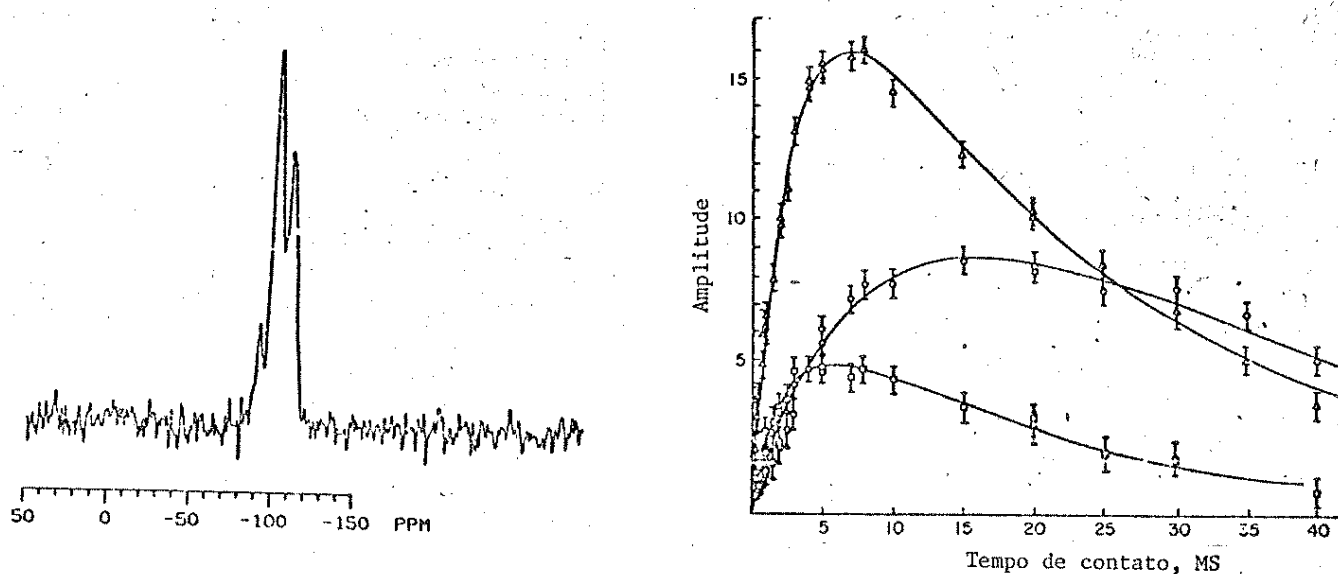


Figura 2. (a) Espectro ^{29}Si CP/MAS da sílica gel (11,88 MHz); (b) Amplitude dos picos como função do tempo de contato- Ms (Hartmann-Hahn) (Δ) ressonância -99,8 ppm; (o) -109,3 ppm; ($\square$) -90,6 ppm.

Sindorf e Maciel [47], usando RMN CP/MAS de ^{29}Si , investigaram o comportamento dos grupos silanóis da superfície frente a um tratamento de desidratação/reidratação em várias temperaturas e calcularam a fração total de grupos (OH) pela Equação 2, a partir de dados gravimétricos:

$$F_{\text{OH}} = \frac{(\Delta W^{\text{m}} - W_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{m}}) - (\Delta W^{\text{T}} - W_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{T}})}{(\Delta W^{\text{m}} - W_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{m}})}$$

(Equação 2)

onde ΔW^m é a variação de perda de massa pela desidratação completa, ΔW^T é a variação de perda de massa para uma dada temperatura T de desidratação; $w_{H_2O}^T$ e $w_{H_2O}^m$ são as massas das porções de água eliminadas à temperatura T , e a um máximo de desidratação, respectivamente [47].

A fração de sítios silanóis geminais (F_g), após a desidratação, ou a reidratação, seguida de desidratação foram calculadas pela expressão:

$$F_g = \frac{f_g^i (1 + f_g^T)}{f_g^T (1 + f_g^i)} F_{OH}$$

(Equação 3)

onde f_g^i e f_g^T são as frações de silanóis geminais iniciais e após desidratação obtidos a partir das áreas dos picos silício silanol geminal do espectro de RMN CP/MAS de ^{29}Si , em torno de -90 ppm. A fração residual dos silanóis simples ou isolados foi obtida de modo semelhante pela Equação 4:

$$F_l = \frac{(1 - f_g^i) (1 + f_g^T)}{(1 - f_g^T) (1 + f_g^i)} F_{OH}$$

(Equação 4)

A relação entre a fração de silanóis geminados (F_g) e silanóis simples (F_l) mostra uma crescente condensação dos grupos silanóis geminados até a temperatura de 773 K, preferencialmente à condensação dos grupos simples (isolados), e no processo de reidratação até esta temperatura, praticamente 100% dos grupos desidratados são restaurados, porém, a temperaturas acima de 973 K a reidratação é praticamente inexistente [47].

Os dados de RMN CP/MAS de ^{29}Si indicam os grupos silanóis geminais como os mais reativos da superfície, devido a ligação de hidrogênio entre dois grupos geminais (b) ($=\text{Si}(\text{OH})_2$), seguidos dos silanóis vicinais (c) que também formam pontes de hidrogênio, de modo semelhante, como é mostrado na Figura 3 [49].

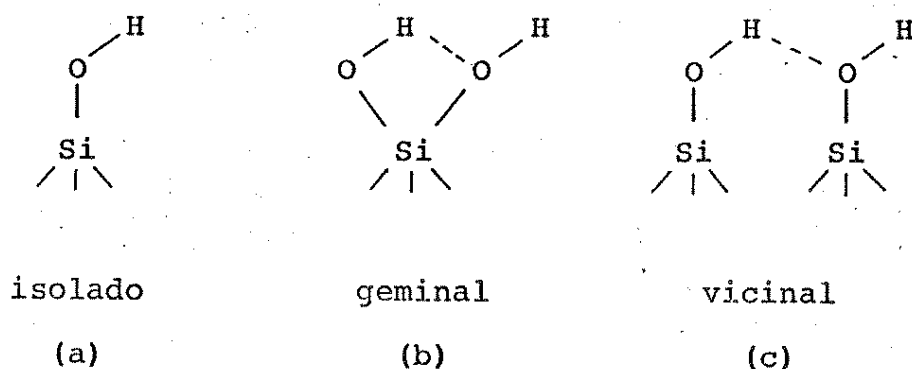


Figura 3. Silanóis da superfície da sílica, (a) e (c) são classificados como simples.

Por outro lado, estudo de reação de silanização da superfície da sílica com hexametildisilazana (HMDS) mostra que a cobertura da superfície efetiva só alcança 44% da sua capacidade máxima [48].

Ainda, com a técnica de RMN, foram desenvolvidos alguns trabalhos [66 - 68] com o objetivo de identificar as ligações siloxanos formadas na superfície da sílica por reação de silanização. A reação de 3-aminopropiltriethoxissilano (APS) com a sílica original ativada formam-se efetivamente as ligações monodentada (A), bidentada (B), tridentada (C) como é mostrado na Figura 4, [67], ou ainda a forma cruzada mostrada na Figura 5.

Por 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. A partir do espectro de RMN ^{29}Si CP/MAS

foram identificados os picos referentes às estruturas mostradas na Figura 5 e calculadas as proporções de cada uma, preferencialmente: 40% da espécie monodentada, 55% para a espécie bidentada distribuídas entre as espécies B e B' e 5% entre tridentada e cruzada (C e C') [67].

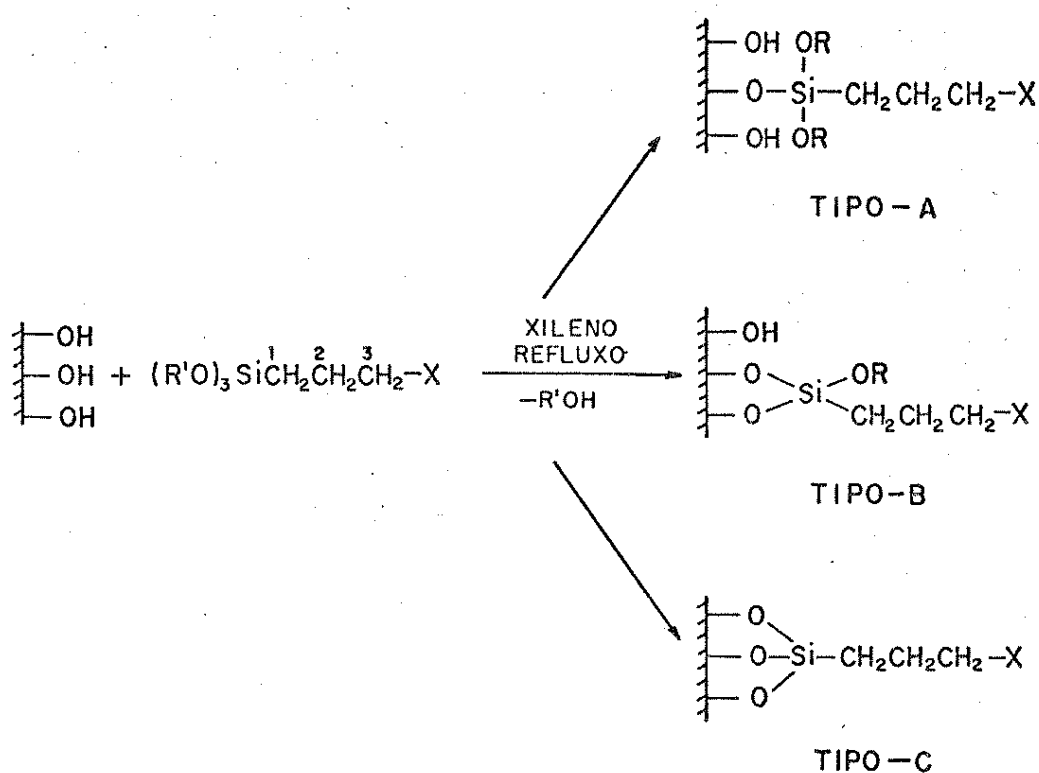


Figura 4. Reação da sílica gel com propilsilano, $R' = CH_3$ ou C_2H_5 e $X = Cl$ ou NH_2 .

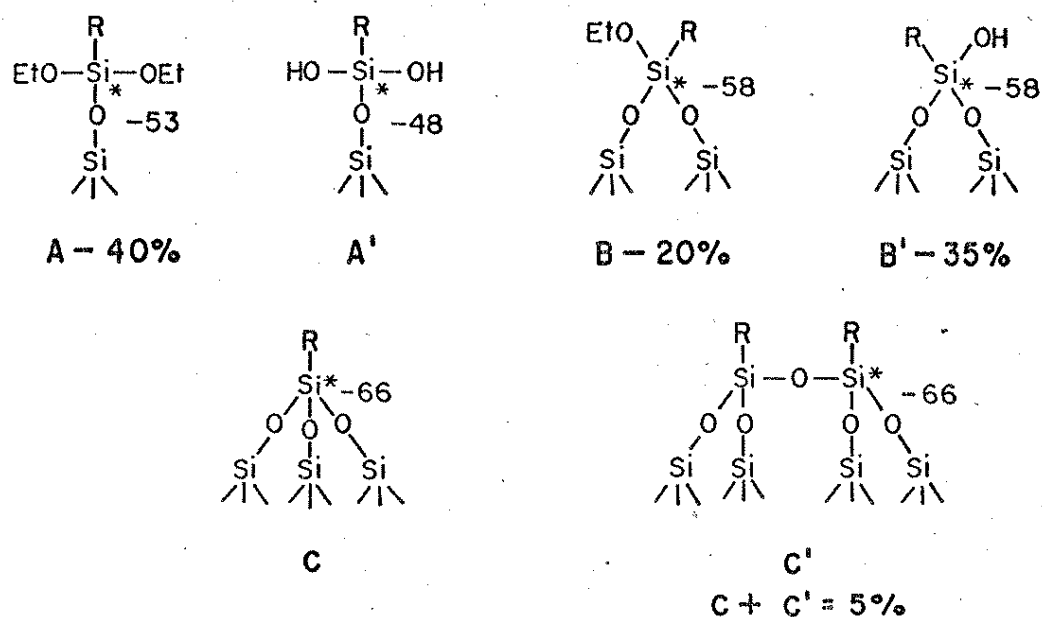


Figura 5. Representação das estruturas formadas na superfície. R = cadeia propílica; Et = C_2H_5 ; os deslocamentos são em ppm.

Porém, submetendo a amostra a temperatura de 473 K, os autores observaram redução acentuada dos picos em -53 e -58 ppm e aumento do pico em -66 ppm, indicando a transformação das estruturas mono e bidentadas na forma tridentada [67]. Quando a reação é feita em presença de água, o produto é preferencialmente formado pela estrutura cruzada, inclusive com estrutura confirmada por outras técnicas, como, por exemplo, difração de raio X [81].

Reações de silanização da sílica

O grande avanço na química das sílicas quimicamente mo dificadas é uma consequência da sua crescente aplicabilidade, des de as áreas já citadas, de cromatografia, de catálise e de adsor ção, como em biotecnologia e medicina, em síntese orgânica, ele trônica molecular e composição de materiais cerâmicos [2].

Os compostos ancorados variam desde compostos orgâni- cos [2, 82 - 85] e óxidos metálicos [22, 30], complexos metálicos e catalisadores [86, 87] e compostos biologicamente ativos [90 - 98].

A principal preocupação no processo de fixação de uma espécie na superfície de um suporte, é estabelecer um procedimen to de ancoramento, que sirva a uma grande variedade de substân- cias. Em segundo, desenvolver técnicas e teorias que predigam de modo quantitativo, as mudanças nas propriedades dos compostos su portados e suas aplicações.

Os processos de ancoramento, de uma espécie sobre a su perfície da sílica, podem ser englobados nas clássicas reações de substituição, adição (nucleofílica e eletrofílica) e elimina- ção [1b], como representado na Figura 6.

Nos grupos silanóis ocorrem as reações de substituição e adição eletrofílica (S_E , Ad_E), com eliminação de próton, envol vendo espécies eletrofílicas: cloro e alcóxissilanos, compostos organometálicos, haletos e óxidos inorgânicos. No silício sila- nol ocorrem reações de substituição e adição nucleofílica (S_N , Ad_N) de haletos de hidrogênio, alcoóis e outros. No grupo siloxa no ocorrem, simultaneamente no oxigênio e silício, adição nucleo fílica, eletrofílica ($Ad_{N,E}$) de diboranos [1b, 54].

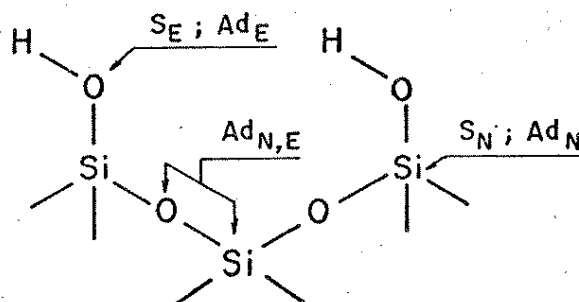


Figura 6. Tipos de reações heterolíticas com a superfície da sílica gel. Substituição nucleofílica (S_N), eletrofílica (S_E), adição nucleofílica (Ad_N) e eletrofílica (Ad_E).

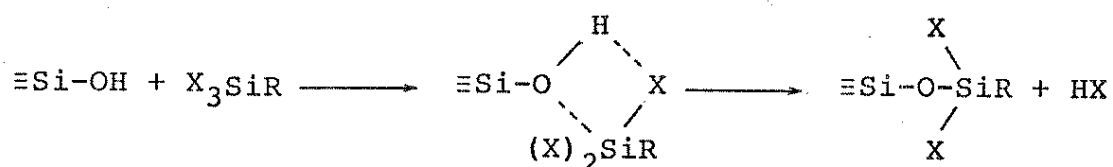
A grande maioria das reações de funcionalização da superfície da sílica envolve a reação prévia com um agente modificador, em geral, um organosilano (alcoxisilano ou clorosilano).

A reação do agente modificador com os silanóis da superfície se processa na reação de substituição eletrofílica, formando uma camada homogênea monofuncional de moléculas ancoradas. Neste processo ocorre uma maior mobilidade da molécula presa na extremidade da cadeia propílica do organosilano ancorado. Por outro lado, os grupamentos funcionais estão distanciados da superfície, diminuindo as possíveis interações destes grupos com

os silanóis remanescentes da superfície. Daí o uso comum de alquilsilanos de cadeia longa, consistindo em até mais de quinze carbonos na cadeia, no ancoramento de sílica gel, para uso em cromatografia líquida e gasosa [7, 10 - 12].

Neste processo de modificação, alguns tipos de ligação podem ser formados entre a superfície da sílica e o agente modificador: a) $\equiv\text{Si-C}$; b) $\equiv\text{Si-NH-C}$; c) $\equiv\text{Si-O-C}$, cuja estabilidade térmica e hidrolítica segue a ordem $a > b > c$ [8]. Com exceção das ligações do tipo $\equiv\text{Si-O-M}$ (M =metal) formadas no processo de ancoramento de óxidos ou haletos metálicos e das ligações do tipo $\equiv\text{Si-C}$, os demais tipos de ligações formadas na superfície são muito reativos [8].

Em virtude da alta estabilidade da ligação $\equiv\text{Si-C}$, este tipo de ligação é preferencial nos processos de funcionalização de superfície com compostos organofuncionais, os quais seguem o esquema e mecanismo S_E mostrado abaixo [83]:



(Equação 5)

$\text{X} = \text{cloro}; -\text{OCH}_3; \text{OC}_2\text{H}_5.$

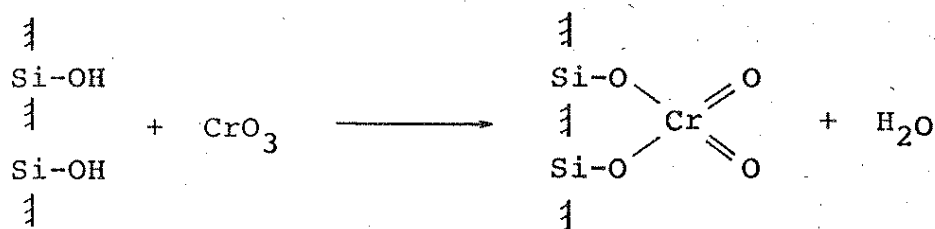
Estruturas com ligações do tipo $\equiv\text{Si-NR}_2$, são formadas entre uma superfície clorada e uma amina primária ou secundária em mecanismo semelhante ao anterior [8, 83]. As ligações do tipo $\equiv\text{Si-O-C}$ (alcoxi), são obtidas a partir da reação de uma superfície previamente clorada e alcoóis [8], como mostra a Equação 6:



(Equação 6)

R = cadeia carbônica

Do mesmo modo, a reação de ancoramento de um óxido metálico, composto organometálico ou catalisador metálico, forma uma nova composição, através da formação de uma monocamada da espécie suportada diretamente na superfície [6, 30] como mostra a reação abaixo:



(Equação 7)

Os catalisadores também podem ser fixados à superfície através de uma prévia reação de silanização. Deve-se ressaltar que os catalisadores ancorados através de cadeia carbônica são menos estáveis termicamente.

Reação de Silanização

Duas rotas ou caminhos têm sido usados nas reações de funcionalização da superfície da sílica, os quais podem ser usados para fixar, tanto um composto orgânico, como um catalisador metálico ou biológico ou outra espécie com propriedade em potencial [8, 83].-

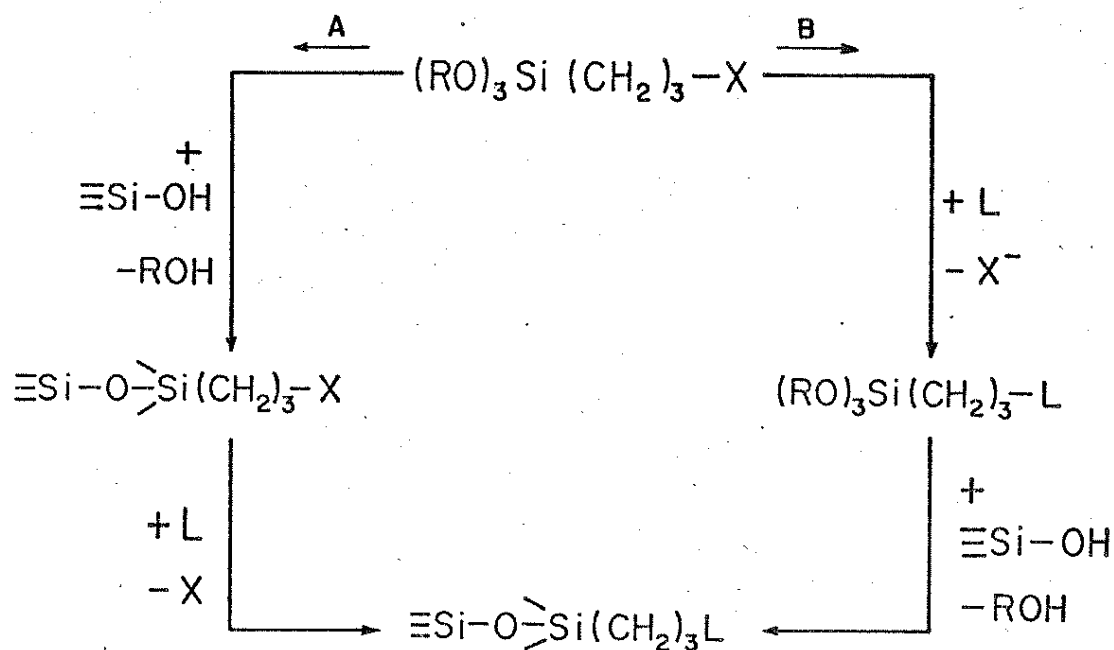


Figura 7. Reação de funcionalização da superfície da sílica.

R = CH₃, C₂H₅; L = ligante; X = halogênio, NH₂.

Na Figura 7, o L (ligante) significa uma função orgânica, uma macromolécula como uma enzima ou proteína, um complexo catalisador, um catalisador metálico ou outra espécie [1, 8, 83].

Propriedades da sílica funcionalizada

As propriedades apresentadas pela sílica funcionalizada são determinadas, principalmente, pela natureza das espécies ligadas à superfície e/ou pela adição destas. Entretanto, um com

posto ancorado pode ter suas propriedades alteradas em função do processo de ancoramento e de interações como: a) interações entre as moléculas ligadas e a superfície; b) entre as moléculas ligadas e o meio exterior e c) entre moléculas vizinhas da superfície. Assim, nem sempre se observa uma aditividade de propriedades das espécies após o ancoramento. Porém, frequentemente novas e vantajosas propriedades físicas e químicas são adquiridas pelas sílicas funcionalizadas [1, 8].

A fixação de complexantes orgânicos na superfície da sílica faz com que a mesma adquira capacidade efetiva de adsorvente, capaz de extrair íons metálicos de soluções complexas, inclusive da água do mar e de efluentes [1, 100 - 109].

Nesta área, a sílica funcionalizada apresenta grande aplicação, em virtude da alta seletividade e não expansibilidade do adsorvente, permitindo assim, o desenvolvimento de um grande número de métodos efetivos de análises orgânica e inorgânica. Entretanto, os adsorventes minerais quimicamente modificados por substâncias orgânicas e inorgânicas estão sendo usados ainda basicamente com propósitos analíticos, em virtude da falta de métodos simples e econômicos para a síntese e caracterização destes materiais [1].

Os trocadores de íons, quimicamente ancorados na sílica gel e outros suportes minerais têm sido produzidos em escala semi-industrial. As propriedades de alta estabilidade térmica, não inchamento e alta velocidade de troca colocam os trocadores de íons sobre matriz mineral em vantagem sobre seus análogos organo poliméricos [1].

Na área de catálise, os catalisadores de metais de transição ancorados sobre suportes inorgânicos, em sua maioria, sobre sílica gel, são considerados os catalisadores heterogêneos de

nova geração. Estes, combinam a atividade e seletividade dos complexos metálicos homogêneos com a vantagem tecnológica dos catalisadores heterogêneos tradicionais [5, 6, 18, 83].

O uso de catalisadores ancorados em suportes inorgânicos reúne uma série de vantagens em relação aos seus análogos homogêneos: a) os suportes inorgânicos, como sílica gel, alumina e zeólitos são relativamente de baixo custo, e o catalisador suportado sobre estes materiais pode ser usado em sucessivas operações; b) são termicamente estáveis a altas temperaturas; c) não apresentam seletividade por solvente; d) tem alta estabilidade hidrolítica e à radiação [1].

Os primeiros trabalhos surgidos na literatura, acerca de catalisadores suportados sobre óxidos inorgânicos surgiram no início dos anos setenta. Estes tratavam da polimerização de dienos sob a ação de complexo π -alil de Cr, Zr e Ni ancorados sobre sílica e alumina e polimerização de etileno por bistrifenilsilil cromato fixado sobre sílica e outros suportes [110].

Desta data até o momento, ressalvadas as dificuldades encontradas em relação a caracterização de catalisadores suportados, tem crescido muito este campo de aplicação, inclusive no tocante ao uso de catalisadores biológicos [1c]. No momento, um dos objetivos desta área, consiste na síntese de catalisadores para processos em Química Fina.

Em cromatografia, as sílicas quimicamente funcionalizadas encontraram seu maior emprego. O desenvolvimento da Química da sílica funcionalizada evoluiu junto com a cromatografia líquida. Estima-se que, atualmente, cerca de 80% das separações são efetuadas por cromatografia de fase reversa polar, 18% por cromatografia de troca iônica ou em fase normal polar, o restante por outras modalidades cromatográficas [12].

As propriedades essenciais da fase estacionária de uma coluna cromatográfica são adsorção, seletividade, estabilidade hidrolítica e térmica, não inchamento e uma cinética de troca rápida [1, 8, 10]. Estas propriedades são obtidas na síntese de uma monocamada organofuncional covalentemente ligada na superfície da sílica gel [1, 10].

As sílicas funcionalizadas podem ser classificadas em grupos de acordo com o grupamento funcional ancorado, nos quais 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, mercaptos, aminoácidos, cetonas entre muitos outros [10, 12].

a) As sílicas aminadas são excelentes complexantes de cátions de metais de transição. As sílicas aminas 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 [106 - 108]. São muito usados em pré-concentração e separação. Por exemplo, sílica funcionalizada com 8-hidroxiquinolina é muito usada na separação e pré-concentração dos íons Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II) e Co(II) em água do mar [100, 111]. Sílica 3-(1-imidazol) foi usada em pré-concentração dos íons Cu, Ni, Fe, Zn e Cd em solução etanólica [28].

Aminopiridinas ancoradas sobre sílica foram usadas na adsorção dos íons Co, Ni, Cu e Zn, mostrando uma retenção sobre a superfície em meio acetônico na ordem de $Cu > Co > Zn$ e em etanol $Zn > Cu > Co > Ni$ [26].

Sílicas funcionalizadas com grupamentos amida têm for-

te afinidade de retenção aos íons $\text{UO}_2(\text{II})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ [35, 100].

b) Sílicas funcionalizadas com grupos mercapto. O grupo mercapto (SH) é uma base mole ou um centro doador altamente polarizável, interagindo mais fortemente com ácido mole. Assim, este grupamento apresenta alta afinidade pelo $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{As}(\text{III})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ e $\text{Pb}(\text{II})$, os quais são separados e pré-concentrados por sílicas mercaptos em águas naturais, inclusive água do mar [28, 104, 112].

c) Sílicas contendo grupamentos com oxigênio como átomo doador. Nesta categoria estão os grupamentos ácidos carbônicos, as cetonas e aminoácidos usados em cromatografia, em pré-concentração de metais e como suporte de catalisadores, são bons complexantes dos íons $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$ e são muito usados em separação de proteínas [1b, 8, 12, 113].

2 - As sílicas funcionalizadas com ciclodextrinas são compostos constituídos por repetidas unidades de glicose, formando uma estrutura de cavidade cíclica de natureza interna hidrofóbica. São compostos de inclusão semelhantes aos zeólitos, daí serem usados em cromatografia de inclusão, nas indústrias alimentares, farmacêuticas e agroquímicas [10, 12].

3 - Sílicas funcionalizadas com compostos biológicos. As sílicas funcionalizadas com enzimas e proteínas são usadas na manufatura de produtos farmacêuticos e químicos em medicina veterinária, humana ou como sensores em bioanálise [1c, 90].

A afinidade cromatográfica de uma enzima imobilizada, está relacionada com a interação específica da enzima com um ini

bidor antígeno ou anticorpo. Aminoácidos imobilizados sobre suportes são usados por cromatografia e adsorção, na separação e purificação de proteínas [92 - 95].

Adsorção

A composição, o estado químico e a disposição dos átomos ou moléculas numa superfície sólida, são importantes no estudo do fenômeno de adsorção. Assim, o conhecimento dos parâmetros físicos, como volume total de poros por grama de adsorvente (V_p) (mlg^{-1}), diâmetro médio do poro ($\bar{d}_p$) ($\text{\AA}$), função de distribuição de poros $f(\bar{d}_p) = d(v_p)/d(d_p)$ e área superficial específica em m^2g^{-1} do adsorvente, são obtidos por medidas de adsorção/desorção de gases [114].

Muitos modelos foram desenvolvidos no passado, para explicar o comportamento do fenômeno de adsorção de um gás sobre uma superfície [114 - 117]. Dentre estes, o modelo de adsorção de Langmuir encontra grande aceitação até os dias de hoje [115].

O modelo original de Langmuir considera a adsorção em monocamada, localizada e com calor de adsorção independente da extensão da superfície, com intensidade semelhante às forças existentes entre átomos e moléculas no estado sólido [115].

Este modelo original já sofreu muitas adaptações, entre elas tem-se o caso da Teoria de Brunauer, Emmett e Teller, que é uma ampliação do modelo original para englobar também adsorção gasosa em multicamada [118].

Adsorção em solução

A adsorção em solução é de grande importância prática. Porém, a adsorção química de uma espécie sobre a superfície de um adsorvente suspenso em um solvente é um processo mais complicado que uma adsorção gasosa, devido às interações adicionais envolvidas no sistema. Interações adsorvente-solvente, solvente-solvente e solvente-adsorbato, os quais devem ser considerados [119 - 124].

Os processos de adsorção em solução, onde predomina a adsorção química em monocamada têm sido muito estudados, utilizando diversas classes de adsorbatos em vários tipos de adsorventes, tais como resinas, polímeros orgânicos, e adsorventes inorgânicos, como alumina, zeólitos e sílica gel [128 - 129].

Por outro lado, vários modelos são usados na interpretação de dados de adsorção em solução. O modelo de adsorção em monocamada de Langmuir tem sido largamente utilizado na interpretação de dados de calor de imersão e calor de adsorção de uma série de substâncias orgânicas sobre a superfície de adsorventes porosos em solução e obtidos, principalmente, pela técnica calorimétrica [119 - 122, 125, 126].

No processo de adsorção é importante o conhecimento da natureza dos sítios de adsorção. Segundo a definição de Brønsted e Lewis [130] um sólido ácido tem tendência para doar prótons ou aceitar um par de elétrons, e uma base tem tendência de aceitar um próton ou doar um par de elétrons. Assim, um sólido ácido é aquele capaz de adsorver quimicamente uma base e vice-versa.

Em solução, a química ácido-base tem sido de fundamental importância para a determinação da natureza e classificação de substâncias, visto que, a maioria dos processos orgânicos em

solução ocorre em meio polar envolvendo um ataque nucleofílico ou eletrofílico de um intermediário gerado pela presença de um ácido ou base [131].

Muitos processos industriais e biológicos ocorrem na interface sólido-líquido ou sólido-gás. Assim, se faz necessário estabelecer métodos de análise das propriedades ácido-base de sólidos, principalmente em suspensão. Neste sentido, muitos trabalhos já foram desenvolvidos através de diversas técnicas.

Willing [132] estudou a acidez relativa da alumina e aluminossilicatos a partir da variação de cor de uma série de indicadores de Hammett.

Arnett e colaboradores desenvolveram recentemente, estudos sobre a força ácida relativa dos sítios de adsorção de resina de ácido sulfônico e sílica gel através da medida do calor de adsorção e de imersão de uma série de bases orgânicas [133 - 135].

Jednacak-Biscan e Pravdic [125, 126] determinaram através de técnica de microcalorimetria, o calor de adsorção de alcoóis sobre a superfície de vidros porosos. O calor de adsorção ΔH_m e a constante de adsorção K foram obtidos pelo ajuste das isoterms do calor de adsorção versus a fração molar, à equação de Langmuir.

Utilizando as técnicas de titulação calorimétrica e cromatográfica, foram titulados os sítios ácidos da superfície da sílica gel com algumas bases orgânicas [136]. A variação de entalpia e a constante de equilíbrio foram obtidas pela aplicação da equação de Langmuir modificada às isoterms de adsorção, onde a ordem de basicidade das espécies foi estabelecida: piridina > N,N-dimetilacetoamida > N,N-dimetilformamida > acetona > acetonitrila.

Nesta mesma direção, tem sido desenvolvido neste Instituto, um estudo sistemático, usando a técnica de titulação calorimétrica, para obter o efeito de calor envolvido na interação da sílica gel funcionalizada com complexantes orgânicos e cátions divalentes de transição [24 - 27].

Neste sentido, a sílica gel funcionalizada com 2-(2-aminoetil-3-aminopropil), [26], acetilhidrazina, [27] e 2,3 e 4-(N-propil)aminopiridina, [25] foram calorimetricamente tituladas com solução etanólica e acetônica dos cátions divalentes Co, Cu, Zn e Ni. O efeito de calor e a constante de equilíbrio foram determinados pela aplicação da equação de Langmuir modificada, na qual algumas correlações já foram estabelecidas: para um dado cátion a variação de entalpia da troca solvente-soluto na superfície é sempre maior em etanol, para os grupamentos aminopiridínicos [25]; porém, o efeito inverso foi observado com o complexante 2-(2-aminoetil-3-aminopropil) [26]. A sílica funcionalizada com a acetilhidrazina apresentou efeito entálpico exotérmico para o Cu(II) e endotérmico para Zn(II) e Co(II) [27].

Seguindo esta mesma linha de pesquisa, foi desenvolvido este trabalho de tese, onde sílica gel foi funcionalizada com os ligantes orgânicos uréia, metiluréia e 1,3-dimetiluréia. O material funcionalizado foi caracterizado através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho, termogravimetria, ressonância magnética nuclear RMN/MAS ^{13}C de sólido e em suspensão. A capacidade de adsorção dos ligantes na superfície pelos cátions divalentes Co, Cu, Ni, Zn, Cd e Hg foi investigada a partir da suspensão do material em solução etanólica e acetônica dos cátions, e em meio aquoso, em pH variável. A entalpia da interação solução do cátion/superfície funcionalizada foi determinada pela técnica de titulação calorimétrica em solvente acetona e etanol.

Os complexos formados nas superfícies funcionalizadas com os íons Co, Cu e Ni foram investigados por espectroscopia eletrônica e fotoacústica na região do visível.

Os resultados aqui apresentados e discutidos são mais uma contribuição ao desenvolvimento de estudos sobre sílica gel funcionalizada e suas aplicações.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta tese consiste em ampliar o conhecimento da superfície de sílica gel, na qual foram ancoradas as moléculas uréia, metiluréia e 1,3-dimetiluréia. Neste estudo, procurou-se obter informações a respeito destas superfícies modificadas, com o intuito de:

a) Caracterizar, através de análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C em sólido e suspensão de D_2O e termo gravimetria.

b) Obter dados da capacidade de adsorção dos ligantes na superfície frente aos íons divalentes Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg nos solventes etanol, acetona e água.

c) Acompanhar, através de titulação calorimétrica em solução etanólica e acetônica, o efeito de calor de adsorção destes íons sobre os ligantes ancorados.

d) Utilizar técnicas físicas como espectroscopia eletrônica e fotoacústica para obter dados da complexação dos cátions Co, Ni e Cu nas superfícies.

e) Explorar, através de espectroscopia de infravermelho e RMN em solução a disposição estrutural dos ligantes silanizados, obtidos tanto em solução como em meio heterogêneo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os métodos de purificação dos solventes dos sais metálicos, os métodos de síntese e purificação das moléculas suportadas sobre a sílica, o método de tratamento da sílica, os processos de funcionalização, os métodos de caracterização dos ligantes e dos materiais funcionalizados, além da descrição dos métodos e instrumentação utilizada.

Na conversão de temperatura onde será usada a temperatura absoluta 298,15 K, por comodidade apenas usaremos o valor 298 K.

3.1. Solventes

Todos os solventes foram submetidos a purificação e secagem, usando-se os métodos descritos na literatura [137, 138], dos quais faremos uma breve descrição.

ETANOL (Nuclear) - Nesta purificação foi usado óxido de cálcio calcinado a 1173 K por doze (12) horas (h), 12 h. O óxido calcinado foi adicionado ao etanol, que sofreu um refluxo, sendo depois destilado. Para o completo tratamento, o produto destilado foi refluxado com 4,0 g de fita de magnésio e 0,5 g de iodo, para cada litro de álcool, por um período de 3 h. A fração intermediária do destilado foi recolhida e guardada em frasco apropriado para o posterior uso.

ACETONA (Nuclear) - Foi tratada com sulfato de cálcio calcinado em mufla a 673 K, 12 h, seguindo-se de refluxo por 2 h, donde recolheu-se o destilado.

XILENO (Nuclear) - Foi seco, colocando-o em contato com fitas de sódio metálico por um período de 12 h e separado por des

tilação a fração intermediária.

TRIETILAMINA (Riedel) - Este produto foi tratado com lenticilhas de hidróxido de potássio por 2 h e destilado.

ÊTER ETÍLICO (Nuclear e Merck) - Foi usado sem tratamento prévio na lavagem das sílicas funcionalizadas.

N,N-DIMETILFORMAMIDA - dmf (Merck) - Foi deixada em contato com carbonato de sódio anidro por uma noite, refluxada por 2 h e destilada à temperatura de 343 K.

3.2. Soluções

EDTA - $1,0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ ^{= 0,01 M} - Todas as titulações dos cátions metálicos foram feitas com solução de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$, preparada a partir do sal etilenodiaminotetracetato dissódico seco em estufa controlada a 353 K por 2 h [139 - 141]. As soluções foram preparadas com água bidestilada e armazenadas em frasco de polietileno.

CÁTIONS METÁLICOS - As soluções dos cátions foram preparadas nos solventes etanol super seco e acetona em concentração, na faixa de 10^{-3} a $10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$, a partir dos cloretos na forma anidra e padronizados com solução de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$. As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se os haletos na forma hidratada e também padronizadas como acima citado.

AgNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ - Esta solução foi preparada a partir do AgNO_3 (Merck) seco em estufa a 423 K por 2 h e padronizada por titulação potenciométrica com solução padrão de cloreto de sódio $1,0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ e eletrodo de prata/cloreto de prata [142].

HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ - Foi preparada por diluição do ácido concentrado (36,5%) e padronizado com solução padrão de NaOH $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ usando fenolftalêina como indicador [142].

NaOH $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ - A solução de hidróxido foi obtida pela diluição de $3,25 \text{ cm}^3$ de uma solução de NaOH 50% completa para um litro e então padronizada com hidrogenoftalato de potássio, seco em estufa a 383 K por 2 h, usando fenolftaleína como indicador e guardada em frasco de polietileno. A água bidestilada usada no preparo desta solução foi previamente fervida [139].

TAMPÕES - Para a preparação dos tampões em pH 4, 5 e 6 foram usadas misturas convenientes de soluções $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de ftalato de sódio e hidróxido de sódio. O uso de amônia e cloreto de amônio deram os tampões de pH 8, 9 e 10 [138].

3.3. Reagentes

Sílica gel (Merck e Vetec) com dimensões de partículas de 70 - 230 mesh, diâmetro médio de poros de $60 \text{ \AA}$ e granulometria de 0,063 - 0,200 mm foram ativadas por aquecimento a 423 K, em vácuo (1,33 Pa) por um período de 8 a 10 h [2, 143]. Após a ativação a sílica foi imediatamente usada.

Os sais $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nuclear) foram usados após tratamento por aquecimento a 403 K em linha de vácuo, por um período aproximado de 8 h.

O cloreto de zinco anidro (Merck) foi usado após ser dissolvido em etanol super seco, que após a retirada do solvente a 423 K por 10 h deu o composto sem traços de umidade.

Os cloretos anidros, CdCl_2 (Baker) e HgCl_2 (Carlo Erba) foram secos em linha de vácuo por 4 h em temperatura ambiente.

Com exceção dos cloretos de cádmio e mercúrio, os demais foram manipulados em atmosfera inerte e guardados em dessecador.

Os ligantes uréia, metiluréia e 1,3-dimetiluréia (Aldrich) foram usados após serem recristalizados em etanol super seco e secos em linha de vácuo com aquecimento de 323 K, por 6 h.

A piridina e o 3-cloropropiltrimetoxissilano, ambos da Merck, foram usados sem tratamento prévio.

3.4. Reação de Funcionalização da Sílica

Os processos de funcionalização de superfícies de sólidos, em geral, envolvem a presença de um agente modificador, no caso, um organossilano, que tem a função de ligar-se à superfície do sólido. Neste processo acontece a formação de uma camada homogênea sobre a superfície, mantendo uma maior distância entre os grupamentos funcionais e os sítios silanóis remanescentes, diminuindo possíveis interações entre estes dois grupos.

A relação molar usada no processo de funcionalização pode ser deduzida a partir da quantidade de grupos silanóis disponíveis por grama de sílica, α_{OH} , da qual temos a relação seguinte [11]:

$$\alpha_{OH} = S_{BET} \cdot \beta_{OH} \quad (g^{-1})$$

(Equação 8)

onde S_{BET} é a área superficial específica, β_{OH} é o número de grupos silanóis por nm^2 de sílica.

Considerando-se que o número de grupos silanóis na superfície está entre 4 a 5 grupos OH por nm^2 , podemos calcular o nú-

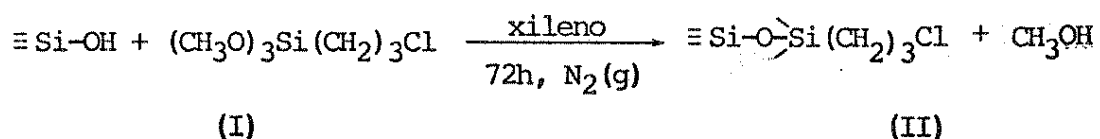
mero de moles de grupos ativos ($\equiv\text{Si-OH}$) na superfície da sílica [2]. Para sílicas com áreas superficiais entre 300 a 500 m^2g^{-1} , tem-se em média 2,5 a 3,0 mmoles de grupos silanóis por um grama de sílica.

Levando em conta que a superfície pode reagir com até três grupos silanóis por cada molécula de agente modificador, encontra-se que 1,0 mmol de silano já é suficiente para reagir com um grama de sílica [11]. Esta quantidade de agente modificador em geral é duplicada para garantir uma melhor cobertura da superfície.

3.4.1. Funcionalização da sílica-urêia (sil-u)

Esta sílica foi preparada utilizando-se dois métodos, que designamos por homogêneo ou heterogêneo, os quais descreveremos a seguir.

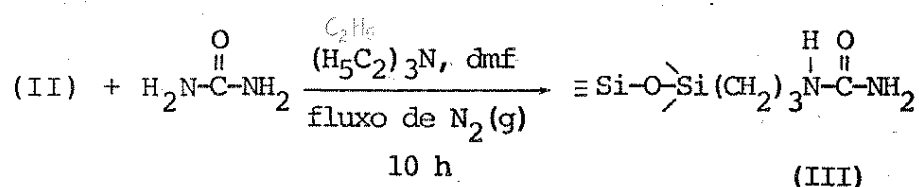
a) No método heterogêneo, partiu-se de 50,0 g de sílica ativada, reagindo-se com 17,0 cm^3 ($9,0 \times 10^{-2}$ mol) de 3-cloropropiltrimetoxisilano, em 200 cm^3 de xileno seco. A mistura foi mantida em refluxo do solvente, com agitação mecânica sob fluxo de nitrogênio gasoso por um período de 72 h, cuja reação pode ser representada pelo esquema seguinte [24 - 27]:



(Equação 9)

A sílica clorada (II) foi filtrada e lavada sucessivas vezes por sucção em funil de placa porosa com xileno, etanol e água. Em seguida, foi lavada com etanol em Soxhlet por 24 h. Finalmente, foi lavada com água e acetona e seca em linha de vácuo a 343 K por 5 h. O produto foi então caracterizado por análise de cloreto.

Em uma segunda etapa, reagiu-se 30,0 g da sílica (II) com 2,0 g ($3,0 \times 10^{-2}$ mol) de uréia e 6,0 cm³ de trietilamina, que foi usada como desprotonante. A mistura foi mantida sob refluxo com agitação mecânica e fluxo de nitrogênio gasoso por 10 h como mostra a Equação 10:



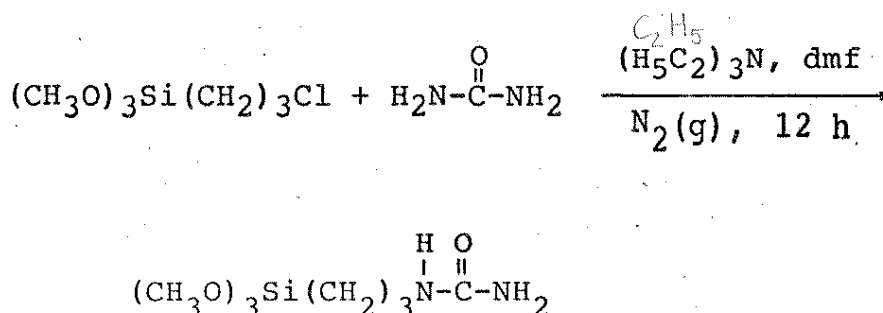
(Equação 10)

A sílica (III) foi então filtrada por sucção em funil de placa porosa, lavada com álcool etílico e água. Em seguida, o material foi lavado em extrator de Soxhlet por 24 h. Foi depois filtrada em funil de placa porosa, lavada com solução diluída de ácido clorídrico e bicarbonato de sódio 1%, água bidestilada até pH da água de lavagem. Foi novamente lavada com acetona e éter etílico e seca em linha de vácuo a 330 K por 8 h.

A sílica foi inicialmente caracterizada por análise de nitrogênio pelo método Kjeldhal [142] e espectroscopia na região do infravermelho.

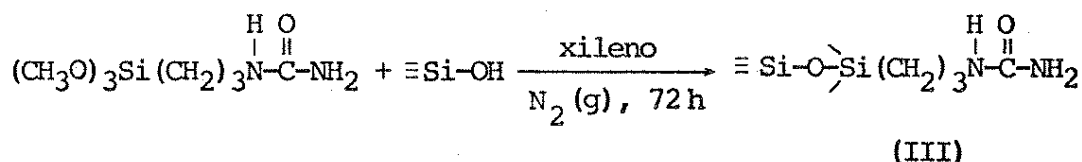
b) A sílica-uréia foi também preparada pelo método homogêneo. Neste método, foi feita inicialmente a reação de 30,0 cm³ ($1,6 \times 10^{-1}$ mol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano com 2,0 g ($3,0 \times 10^{-2}$ mol) de uréia e 6,0 cm³ de trietilamina.

($3,3 \times 10^{-2}$ mol) de uréia, $15,0 \text{ cm}^3$ de trietilamina e $45,0 \text{ cm}^3$ de solvente (dmf). A mistura foi então mantida sob refluxo com agitação magnética com passagem de nitrogênio gasoso seco circulando-o por um frasco lavador contendo ácido sulfúrico e, em seguida, por duas colunas de lentilhas de hidróxido de sódio e sílica granulada seca. A reação cujo esquema está representado abaixo foi mantida por um período de 12 h.



(Equação 11)

A solução resultante foi evaporada em linha de vácuo a 353 K, eliminando-se o solvente, o mesmo ocorrendo com o excesso de silano. O produto obtido reagiu-se com 30,0 g de sílica ativa da com 150 cm^3 de xileno em refluxo, mantido sob agitação e passagem de nitrogênio gasoso. A reação foi mantida em refluxo por 72 h, conforme mostra o esquema.



(Equação 12)

A sílica-uréia (III) foi lavada pelo mesmo processo anterior. O produto foi caracterizado como no método anterior.

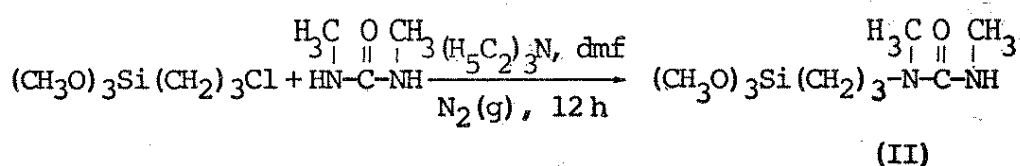
3.4.2. Funcionalização da sílica-metiluréia (sil-mu)

A sílica-metiluréia foi preparada utilizando-se o método homogêneo reagindo-se 2,0 g ($2,7 \times 10^{-2}$ mol) de metiluréia e 25,0 cm³ (0,14 moles) de 3-cloropropiltrimetoxissilano, 8,0 cm³ de trietilamina destilada em 30 cm³ de dmf. Esta reação foi desenvolvida em condições idênticas à reação com a uréia, descrita anteriormente. Da mesma forma, foram utilizados os dois métodos para este ligante, não se obtendo um produto razoável em meio heterogêneo.

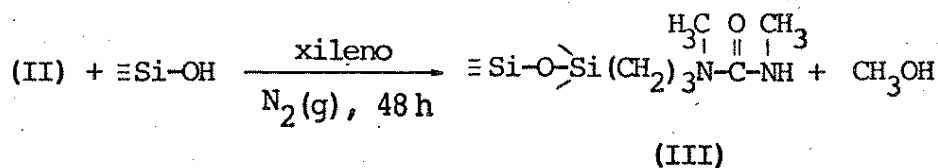
3.4.3. Funcionalização da sílica 1,3-dimetiluréia (sil-dmu)

Esta reação de funcionalização foi feita a partir de 5,0 g (0,07 mol) de 1,3-dimetiluréia e 26,0 cm³ (0,14 mol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano em 50 cm³ de dmf e 8,0 cm³ de trietilamina. A mistura foi refluxada por 12 h sob agitação magnética. Após este tempo de reação, o excesso de silano e solvente foi evaporado em linha de vácuo. Em uma segunda etapa de reação, o produto da primeira etapa reagiu com 35,0 g de sílica ativada. O esquema total da reação vemos a seguir:

1ª Etapa:



2ª Etapa:



(Equação 13)

A sílica (III) foi então filtrada e lavada pelo mesmo processo anterior.

3.5. Silanização da Uréia

Este ligante silanizado foi obtido por reação em condições semelhantes à primeira etapa da reação de funcionalização em meio homogêneo (item 3.4.1.b), fazendo-se reagir 1,5g ($2,5 \times 10^{-2}$ mol de uréia) com 10,0 cm³ ($5,0 \times 10^{-2}$ mol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano em 30,0 cm³ de dmf e 6,0 cm³ de trietilamina. A mistura foi mantida sob agitação magnética em atmosfera de nitrogênio gasoso super seco por 10 h [145] em refluxo do solvente. O solvente foi evaporado em linha de vácuo à temperatura de 353 K. O produto foi, então, purificado pela dissolução em acetona seca. O cloridrato de trietilamina insolúvel em acetona foi eliminado por filtração a vácuo em funil de placa porosa. Este procedimento de lavagem foi repetido por três vezes para eliminar o máximo de impurezas. O óleo amarelado resultante deste tratamento foi, então, caracterizado por análise elementar de C, N e H, espectroscopia de infravermelho e de ressonância magnética nuclear de próton e carbono.

Esta reação foi também feita na proporção de 5:1 silano-uréia.

3.5.1. Silanização da metiluréia e 1,3-dimetiluréia

As reações de silanização da metiluréia e 1,3-dimetiluréia foram desenvolvidas com procedimento semelhante ao descrito para a silanização da uréia, usando-se uma proporção estequiométrica 5:1 de silano-metiluréia.

O produto silano-metiluréia apresentou consistência de óleo muito viscoso. Já com o silano-dimetiluréia, o produto teve consistência próxima a um sólido, emulsionado em óleo. Esta reação foi feita na proporção de 2:1 silano-dimetiluréia.

3.6. Análise Elementar

3.6.1. Cloreto

A análise elementar de cloreto, da sílica clorosilanizada $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ foi feita utilizando-se o método de reação com piridina e a determinação de cloreto por titulação potenciométrica com nitrato de prata, usando eletrodo de prata/cloreto de prata [144]. Nesta determinação reagiu-se a quente, cerca de 100 mg de sílica com 1,0 cm³ de piridina, por 2 h. A mistura foi, então, acidulada com 1,0 cm³ de ácido nítrico concentrado e filtrado. O íon cloreto foi quantitativamente determinado por titulação potenciométrica, usando-se solução de AgNO_3 $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ [142].

3.6.2. Nitrogênio

O conteúdo de nitrogênio das sílicas funcionalizadas sil-u, sil-mu e sil-dmu foi determinado utilizando-se o método de Kjeldhal [142], fazendo-se inicialmente a digestão de 100 mg

de sílica com $1,5 \text{ cm}^3$ de ácido sulfúrico concentrado, 400 mg de sulfato de potássio e 100 mg de sulfato de cobre. Após a digestão, a amostra é quantitativamente transferida ao compartimento hidrolisador do sistema Kjeldhal e tratada com a mistura de solução de hidróxido de sódio 40% e sulfato de sódio 5%. A amônia foi destilada e recolhida em uma solução de ácido bórico 0,5%, tendo o indicador misto de vermelho de metila e verde de bromocresol. A solução assim obtida foi titulada com solução de ácido clorídrico $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$.

3.7. Técnicas Espectroscópicas

As técnicas espectroscópicas são importantes na caracterização de superfícies. Na análise da superfície da sílica original e funcionalizada, a espectroscopia na região do infravermelho vem sendo a mais usada, muito embora, o espectro seja bastante prejudicado devido às fortes absorções das pontes de hidrogênio, da água adsorvida e dos silanóis livres na superfície.

Porém, outras técnicas são atualmente bastante usadas, como fotoacústica, ressonância magnética nuclear, ressonância de spin eletrônico, espectroscopia eletrônica e outras. Um grande avanço foi alcançado no uso destas técnicas, com o emprego da transformada de Fourier e de ressonância no estado sólido, como já citado anteriormente.

3.7.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da sílica original, e funcionalizadas, dos ligantes e ligantes silanizados foram obtidos nos aparelhos especfotômetro Specord M 80

Carl Zeiss Jena e FTIR 1600 da Perkin Elmer. Os espectros da sílica original e funcionalizadas foram obtidos na forma de pastilhas. Estas foram preparadas por trituração do sólido e prensadas. Os espectros das sílicas foram registrados na faixa de 4000 a 1300 cm^{-1} .

Para as espécies silanizadas, líquidas e o silano, usou-se a técnica de filme entre janelas de KBr. Os espectros dos ligantes foram obtidos usando-se pastilha de KBr. Em ambos os espectros dos ligantes silanizados e ligantes originais, foram registrados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

As espécies silanizadas foram manipuladas sob atmosfera de nitrogênio gasoso super seco.

3.7.2. Espectroscopia eletrônica visível

Os espectros eletrônicos das sílicas funcionalizadas sil-u e sil-dmu com os cátions divalentes Cu, Co e Ni quimicamente adsorvidos foram obtidos no espectrômetro Cary 2300 da Varian.

As amostras foram colocadas em uma cela de quartzo de 5,0 mm de caminho óptico, em suspensão de tetracloreto de carbono. Os espectros foram registrados na região de 1500 a 400 nm.

3.7.3. Espectroscopia fotoacústica (PAS)

Os espectros fotoacústicos foram obtidos em um espectrômetro EDT modelo OAS-400, no Instituto de Física, gentilmente cedido pelo Professor Helion Vargas.

Foram obtidos os espectros das amostras sólidas de sil-u e sil-dmu adsorvida com os cátions Co, Cu e Ni, além do registro dos espectros das espécies não complexadas sil-u e sil-dmu.

3.7.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) em solução

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C das uréias silanizadas foram obtidos nos aparelhos espectrômetro Gemini-300 Varian e AC 300/P Bruker.

As amostras foram preparadas em tetracloreto de carbono com capilar de água deuterada.

3.7.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido

Os espectros de RMN de ^{13}C das sílicas sil-u e sil-dmu foram obtidos no espectrômetro AC 300/P Bruker.

Os espectros foram obtidos do material sólido e em suspensão de água deuterada, com capilar de tetracloreto de carbono.

A técnica usada para o sólido foi a rotação do ângulo mágico (MAS).

3.8. Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas (TGA) da sílica original e funcionalizadas foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont 9900 [146].

A técnica consiste no registro contínuo da pesagem da amostra em função da temperatura. A amostra, cerca de $2,5 \cdot 10^{-3}$ g é colocada em um cadinho de platina situado no eixo da balança. A variação de temperatura da amostra é medida por um termopar de cromel-alumel com junção próxima à amostra.

3.8.1. Calorimetria exploratória diferencial (dsc)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial foi utilizada através do aparelho Du Pont 910, interfaciado ao computador Du Pont 9900, o qual monitora o fluxo de calor da amostra analisada [146].

A amostra a ser analisada é colocada em uma pequena panela de alumínio, cerca de meio centímetro de diâmetro, tendo como referência uma outra panela idêntica, porém, vazia.

3.9. Medida de Área Superficial

As medidas de área superficial, das sílicas original e funcionalizadas, foram obtidas no aparelho Flowsorb II 2300 da Micromeritics, usando o método de BET, Brunauer, Emmett e Teller [118]. Nesta determinação, um volume de gás nitrogênio é adsorvido na superfície, formando uma monocamada a 77 K. Antes de cada medida é feita uma calibração do aparelho pela injeção de 1,00 cm³ de nitrogênio gasoso [147].

3.10. Adsorção em Solução

3.10.1. Variação da adsorção com o tempo

A variação de adsorção com o tempo foi determinada pelo processo de batelada [144]. Neste processo, uma série de tubos de vidro de 50 cm³ de capacidade recebe o material a ser adsorvido e é agitado em tempo variável. Em cada tubo foi colocado em torno de 50 mg de material funcionalizado, suspenso em 50,0 cm³ de solução de concentração conhecida do cátion metálico. O

sistema foi mantido sob agitação mecânica em um banho termostatizado a 298 K. A agitação foi interrompida a cada 30 min para retirada de um tubo de uma série de oito. Alíquotas do sobrenadante foram retiradas e tituladas com solução de EDTA $1,00 \cdot 10^{-2}$ moldm⁻³ e determinada a quantidade de moles fixos por grama do material.

3.10.2. Adsorção dos cátions metálicos

Os íons metálicos divalentes Co, Cu, Ni, Zn, Cd e Hg foram adsorvidos nas superfícies funcionalizadas sil-u, sil-mu e sil-dmu em solventes etanol e acetona. A mesma adsorção foi feita em água com variação de pH, usando-se o mesmo sistema de agitação.

As isotermas de adsorção para as superfícies acima, com cada cátion, foram obtidas a partir da agitação de cerca de 100 mg de sílica funcionalizada, suspensa em solução do cátion em concentração na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} moldm⁻³. O sistema foi mantido sob agitação por um período de 3 h em banho termostatizado a 298 K. Este tempo foi previamente determinado através do estudo da variação da adsorção com o tempo. Após este tempo de agitação, alíquotas do sobrenadante foram tituladas com solução padrão de EDTA $1,0 \cdot 10^{-2}$ moldm⁻³, seguindo-se métodos descritos na literatura [140 - 142].

As amostras nos solventes acetonas e etanol foram previamente evaporadas e redissolvidas em água bidestilada e tituladas.

No final deste procedimento, foram construídas isotermas de adsorção da quantidade de moles fixos do cátion por grama de sílica, em função da concentração do cátion sobrenadante.

3.10.3. Adsorção em meio aquoso com variação do pH

A adsorção em meio aquoso foi desenvolvida com as superfícies sil-u e sil-dmu, usando-se o mesmo processo de batelada, usado como na adsorção em acetona e etanol. Em cada tubo de agitação, contendo 100 mg de sílica, foram adicionados 225,0 cm³ de solução aquosa do haleto metálico de concentração constante para um dado cátion, e 25,0 cm³ de solução tamponada na faixa de pH de 1 a 8. Os tubos com solução de pH 1, 2 e 3 foram ajustados com solução de ácido nítrico 2,0 mol dm⁻³. Os três tubos seguintes com pH 4, 5 e 6 foram ajustados com solução de ácido nítrico e hidróxido de amônio 0,10 mol dm⁻³ e tampão ftalato ácido de potássio com hidróxido de sódio, C₈H₅O₄K/NaOH. O pH 7 foi ajustado com solução diluída de hidróxido de amônio e ácido nítrico e o pH 8 com tampão hidróxido de amônio/cloreto de amônio [138].

3.10.4. Análise dos cátions metálicos

Os cátions em solução foram quantitativamente determinados por titulação espectrofotométrica e colorimétrica com solução de EDTA 1,0 . 10⁻² mol dm⁻³ por método descrito na literatura [140, 141].

Os cátions Cu(I) e Ni(II) foram determinados em pH 10 contendo murexida como indicador em comprimento de onda (λ) de 450 nm [140, 141].

Os cátions Co(II), Cd(II) e Hg(II) foram analisados em pH 6, tamponados com hexametilenotetramina, tendo xilenol orange como indicador, em comprimento de onda 570 nm. O íon zinco foi determinado em pH 10, usando eriocromo T como indicador em 620 nm [142].

As determinações dos íons Ni(II), Ca(II) e Hg(II) foram posteriormente testadas pelos métodos de titulação de retorno, onde foi usado excesso de solução de EDTA e o mesmo titulado com solução padrão de zinco [142].

3.11. Titulação Calorimétrica em Solução

A titulação calorimétrica é uma técnica que permite a medida da variação de entalpia, ΔH e a constante de equilíbrio, K de uma reação [148, 149].

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 registrada após cada incremento [150, 151].

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 bastante usada em processos rápidos [150].

Neste trabalho foi usado o processo incremental do qual faremos uma breve descrição.

3.11.1. Descrição do sistema calorimétrico

O sistema calorimétrico LKB 8700-2, consta de um vaso de reação (Figura 8) de vidro de 100 cm³ de capacidade, provido de um termistor de 2000 ohms, com coeficiente de temperatura aproximadamente de 80 ohms K⁻¹ a 298 K, e uma resistência de aquecimento de 500 ohms, um tubo capilar para entrada do titulante, um agitador de ouro preso na tampa de bronze cromado, onde se fixa

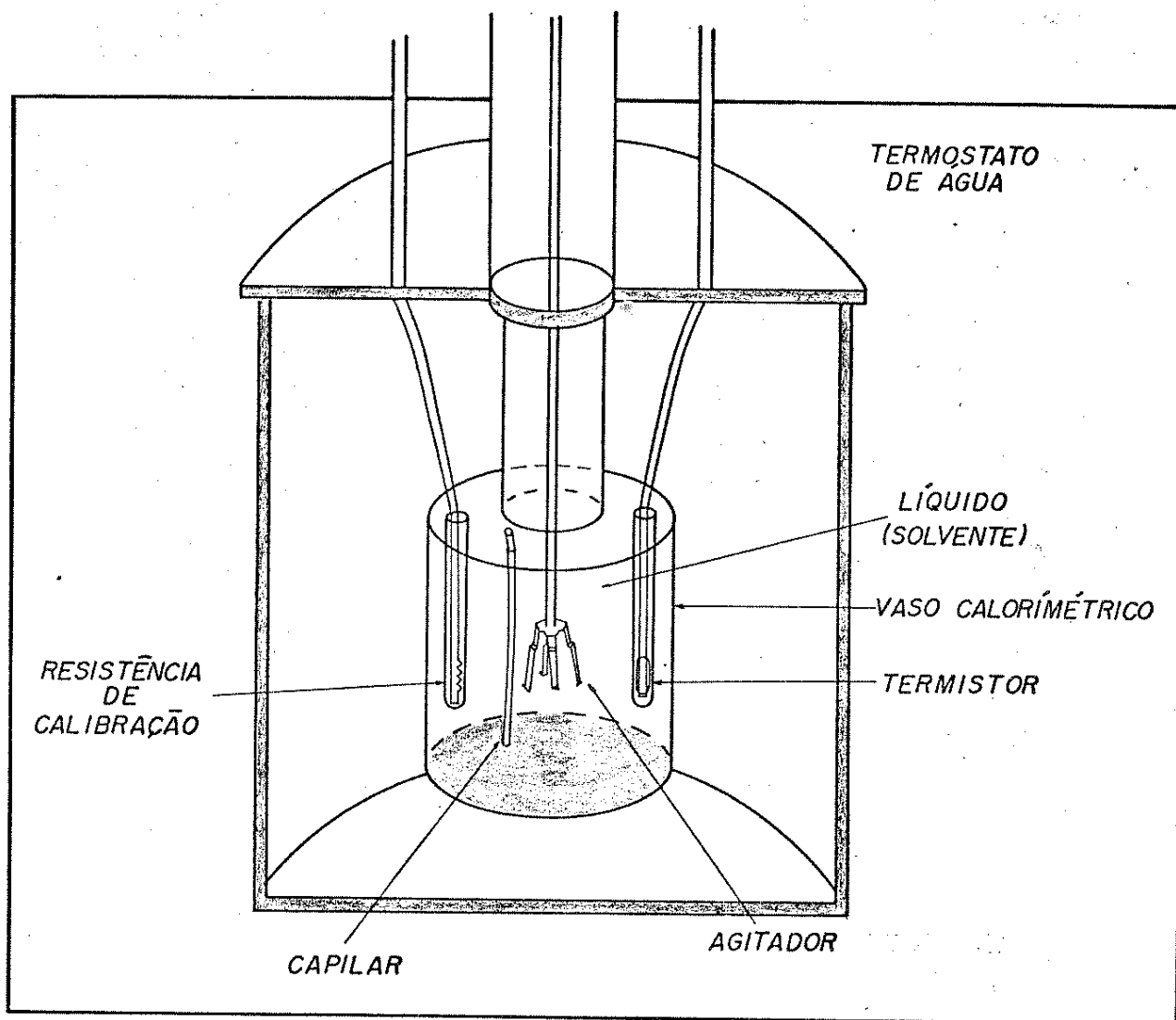


Figura 8. Esquema do vaso de reação usado em titulações calorimétricas.

o vaso calorimétrico, o qual é hermeticamente ajustado em uma jaqueta de bronze cromado.

O titulante é termostatizado em uma serpentina de teflon, a qual está ligada a uma bureta automática Metrohm Herisau modelo Multi Dosimat E 415, com leitura de até $0,01 \text{ cm}^3$. Todo este sistema de serpentina e jaqueta é mergulhado em um banho termostático a $298,15 \text{ K}$, mantido constante em aproximadamente $0,001 \text{ K}$, o qual é controlado por um segundo banho termostático Quimis, mantido a 291 K .

O termistor de 2000 ohms , do vaso de reação, está ligado a uma ponte de Wheatstone (seis década, $0,001$ a $6.111,11 \text{ ohms}$), que utiliza um galvanômetro eletrônico, microvoltímetro detector de nulo 155, da Keithley Instruments, cuja saída está ligada a um registrador modelo RB 101 da ECB Equipamentos Científicos do Brasil.

A calibração elétrica é feita pela resistência de 50 ohms , um cronômetro eletrônico e uma fonte de corrente (mais estável que $1:50.000$), com potência de saída regulável entre 20 a 500 mW . A medida da resistência é feita por um potenciômetro com intervalo de medida de $0,99000$ a $1,01199 \text{ V}$, com precisão de $1:50.000$.

3.11.2. Calibração do sistema calorimétrico

Para testar a reprodutibilidade e exatidão da calibração elétrica do calorímetro, foi feita a medida da entalpia de dissolução do padrão tris (hidroximetil)aminometano, THAM, previamente sublimado, em solução $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido clorídrico, de acordo com a recomendação da IUPAC [152], cuja reação é representada a seguir.



(Equação 14)

O processo utilizado foi o de quebra de ampola contendo uma certa massa de THAM(cr), a qual é quebrada dentro do vaso de reação contendo 100 cm³ de solução do ácido. O valor de $\Delta_{\text{rH}}^{\circ}_{\text{m}}$ foi calculado a partir de cinco determinações, como pode ser visto pela Tabela 1.

Tabela 01. Entalpia de reação do THAM em HCl 0,10 moldm⁻³.

m.10 ³ /g	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J	-ΔH/kJmol ⁻¹
42,94	35,40	10,523	29,65
66,98	55,30	16,453	29,85
68,74	56,70	16,785	29,75
88,90	73,40	21,864	29,73
91,15	75,20	22,407	29,79
$\Delta_{\text{rH}}^{\circ}_{\text{m}} = -29,778 \pm 0,029 \text{ kJmol}^{-1}$			

O valor de $\Delta_{\text{rH}}^{\circ}_{\text{m}}$ pode ser comparado com os valores da literatura e também com valores anteriormente determinados no LBK 8700, como mostra a Tabela 2.

Tabela 02. Entalpias de dissolução do THAM em HCl 0,10 mol dm⁻³, a 298 K.

$\frac{\Delta_r H_m^0}{\text{kJmol}^{-1}}$	Autor	Referência
-29,735 ± 0,003	Irving e Wadsø	153
-29,744 ± 0,006	Gunn	154
-29,739 ± 0,010	Hill e col.	155
-29,773 ± 0,080	Izatt e col.	156
-29,765 ± 0,033	Rychly e col.	157
-29,771 ± 0,032	Vanderzee e col.	158
-29,710 ± 0,21	Silva	159
-29,735 ± 0,003	Jorge	151
-29,778 ± 0,029		Nosso dado

col. = colaboradores

3.11.3. Medidas de entalpias de adsorção

As medidas das entalpias de adsorção dos cátions metálicos sobre os materiais funcionalizados foram obtidas através do processo de titulação calorimétrica incremental, no sistema calorimétrico LBK anteriormente descrito. Sucessivas alíquotas de solução do haleto metálico em concentração conhecida na faixa de 10⁻² a 10⁻³ mol dm⁻³ foram adicionadas através de um capilar ao vaso calorimétrico, contendo cerca de 200 mg de sílica funcionalizada, mantida em suspensão em 90 cm³ de solvente, através de agitação mecânica. A titulação é iniciada após a termostatização a 298 K.

A calibração elétrica é feita antes ou após a adição da alíquota, passando-se uma corrente i , em um intervalo de tempo t , na resistência de calibração R . O efeito térmico liberado pela corrente (efeito Joule) é dado por:

$$Q_{\text{calib.}} = Ri^2t$$

(Equação 15)

O efeito Joule provoca um deslocamento h_2 (Figura 9), enquanto que o deslocamento h_1 é provocado pela adição do titulante no vaso de reação e corresponde ao efeito térmico provocado pela reação. Por efeito comparativo, podemos obter a variação do efeito térmico, Q_{obs} , da reação dada por:

$$Q_{\text{obs}} = \frac{h_1}{h_2} Ri^2t$$

(Equação 16)

Assim, para cada alíquota do titulante (solução do cátion metálico) adicionado no vaso calorimétrico, uma variação de efeito térmico, Q_{obs} , foi obtida.

Nas mesmas condições operacionais, foi feita uma titulação, da mesma solução do cátion metálico sobre o solvente puro, para subtrair o efeito de diluição do solvente, Q_D .

Uma curva de titulação é construída, a partir do somatório de calor observado, ΣQ_{obs} , em função do volume do titulante como é mostrado na Figura 10. A curva A representa a reação, ΣQ_{obs} , B representa a diluição, ΣQ_D e C representa a resultante, já subtraído o efeito de diluição do solvente, isto é, $\Sigma Q_R = \Sigma Q_{\text{obs}} - \Sigma Q_D$, em função do volume do titulante [144].

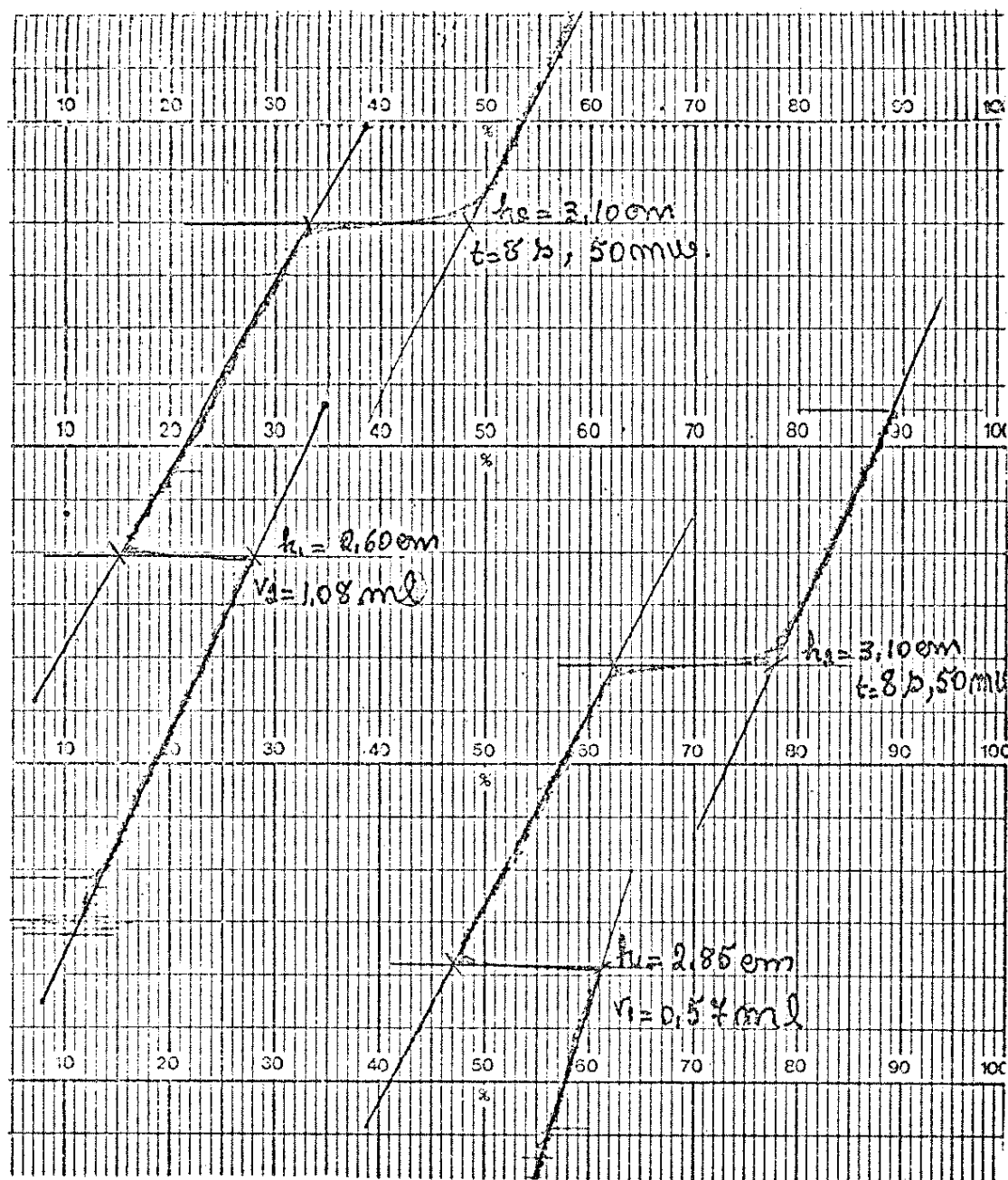


Figura 9. Curva de titulação calorimétrica da suspensão de 0,204 g de sil-u em etanol com solução de CoCl_2 $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

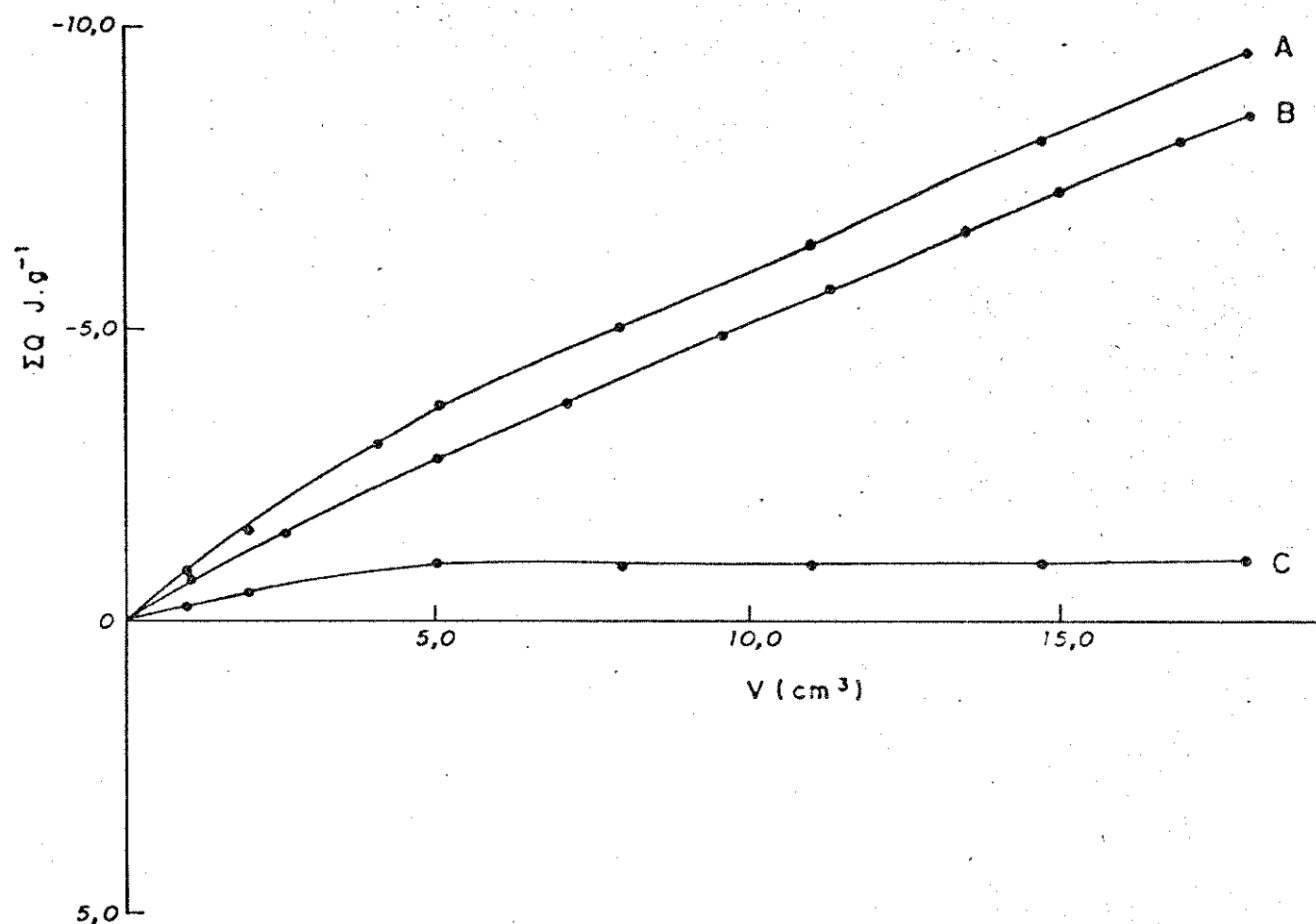


Figura 10. Curvas de titulação calorimétrica da suspensão de 0,202 g de sil-dmu em 90 cm^3 de etanol com ZnCl_2 $5,14 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} a 298 K. Curva A representa a reação; Curva B, a diluição e curva C representa a diferença entre a A e B.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características Gerais do Suporte

A sílica gel usada como suporte neste trabalho é de procedência da Vetec e Merck, cujas características principais são: ambas possuem granulometria 70 - 230 mesh e diâmetro médio de poro de 60 Å. As áreas diferem, sendo $411,08 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para a Vetec e $321,14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para a Merck.

4.1.1. Medida de área superficial

Em geral, a área superficial específica é o primeiro parâmetro determinado quando se trata da caracterização de material sólido com propriedade adsorvente, visto que o grau de adsorção de uma dada espécie sobre uma superfície adsorvente depende de outros parâmetros da área superficial efetiva do sólido [2, 57].

Os melhores adsorventes usados até os dias de hoje são os sólidos porosos, como por exemplo, o carvão, sílica gel e alumina, que em geral apresentam grandes áreas superficiais.

Para a medida da área superficial específica de sólidos, existem muitos métodos, que se fundamentam na propriedade de adsorção e que além da área permite também o cálculo do volume e tamanho médio de poros [4, 57].

Os métodos de medida de área superficial se fundamentam, em geral, no fenômeno de adsorção física de gases sobre a superfície porosa, o qual pode ser descrito empiricamente pela relação, $n = f(T, P)$ "função de adsorção", onde n é a quantidade de moles do gás adsorvido, T é temperatura e P pressão [57].

Os gases, em temperaturas acima de suas temperaturas críticas, tendem a adsorver ao sólido, caracterizando, neste caso, as interações fracas do tipo van der Waals, resultando numa adsorção física. Estas adsorções são úteis para que a partir delas, possa fazer medida da área superficial, visto que são processos reversíveis, rápidos.

O fenômeno de adsorção pode ser físico e químico. No primeiro, as forças de interação adsorvente-adsorbato são de natureza não específicas, caracterizadas como fracas. Na adsorção química, as forças específicas são fortes, do tipo ligação covalente [57].

Enquanto a adsorção física tende a ocorrer abaixo da temperatura crítica do gás, a adsorção química ou quimissorção pode ocorrer acima ou abaixo da temperatura crítica do adsorbato [57].

Uma caracterização completa da estrutura e composição da superfície de sólidos porosos envolve, além da determinação da área superficial, a medida do tamanho e volume de poros para os quais são usadas outras técnicas, além da adsorção, tais como: microscopia eletrônica óptica, difração de raio-X e estudo de permeabilidade de sólidos [57].

Um dos métodos mais práticos de medida de área superficial baseia-se na equação de BET, Brunauer, Emmett e Teller [118], onde atuam as forças de adsorção fracas do tipo física. A adsorção deve ser feita à temperatura de liquefação do gás adsorvido. O gás mais usado na medida de área superficial pelo método BET é o nitrogênio na temperatura de liquefação do mesmo, ou seja, 77 K.

O método BET descreve a adsorção de um gás sobre a su

perfície de um sólido pela equação:

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = 1/(V_m \cdot C) + [(C-1)/(V_m \cdot C)]P/P_0$$

(Equação 17)

onde V é o volume do gás adsorvido em condições de temperatura e pressão padrão, P_0 é a pressão de saturação de vapor do gás liquefeito, V_m é o volume de gás nas condições padrão, necessário para formar uma camada monomolecular de gás adsorvido e C é uma constante relacionada à energia de adsorção [147].

A área superficial de um dado material, o qual tenha adsorvido um volume de gás em monocamada, pode ser escrito na forma simplificada da Equação 17 por:

$$S = \frac{V_m \cdot A \cdot N}{M}$$

(Equação 18)

onde A é o número de Avogadro, M é o volume molar do gás e N é a área ocupada pela molécula adsorvida, sendo que para o nitrogênio é $0,162 \text{ nm}^2$ [147].

Na medida de área superficial, usando o aparelho Flow sorb II 2300, é feita uma calibração antes de cada medida de adsorção/desorção, pela injeção de $1,00 \text{ cm}^3$ de nitrogênio gasoso e o aparelho é ajustado para as condições padrão de 273 K e 760 mmHg, pela relação [147]:

$$V = \frac{1,00 \cdot 273,2}{(\text{Temperatura ambiente})} \cdot \frac{(\text{Pressão atmosférica em atm})}{760}$$

(Equação 19)

onde V é então o valor da calibração.

MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION
FlowSorb 2300

BET SURFACE AREA ANALYSIS
REPORT DATE: 08/23/91

SAMPLE I.D.: silica
SAMPLE WEIGHT: 0.2200 g
ID. CROSS-SECTIONAL AREA: 0.162 nm²
AMBIENT TEMPERATURE: 0.00 C

ADSORBATE: Nitrogen
BAROMETRIC PRESSURE: 760 mmHg
SATURATION PRESSURE: 775 mmHg

EXPERIMENTAL DATA (%)	(VOL)	VOL ADSORBED (cm ³ /g AT STP)	X=P/Po	Y=X/[(1-X)V]
5.100	19.30	87.73	0.0500	0.00060
10.000	21.53	97.86	0.0981	0.00111
20.000	25.12	114.18	0.1961	0.00214
30.000	28.93	131.50	0.2942	0.00317

BET SURFACE AREA: 411.08 +/- 0.65 m²/g
SLOPE: 0.0105 +/- 0.0000
INTERCEPT: 0.0001 +/- 0.0000
C: 138.46
Vm: 94.43 cm³/g
CORRELATION COEFFICIENT 1.0000

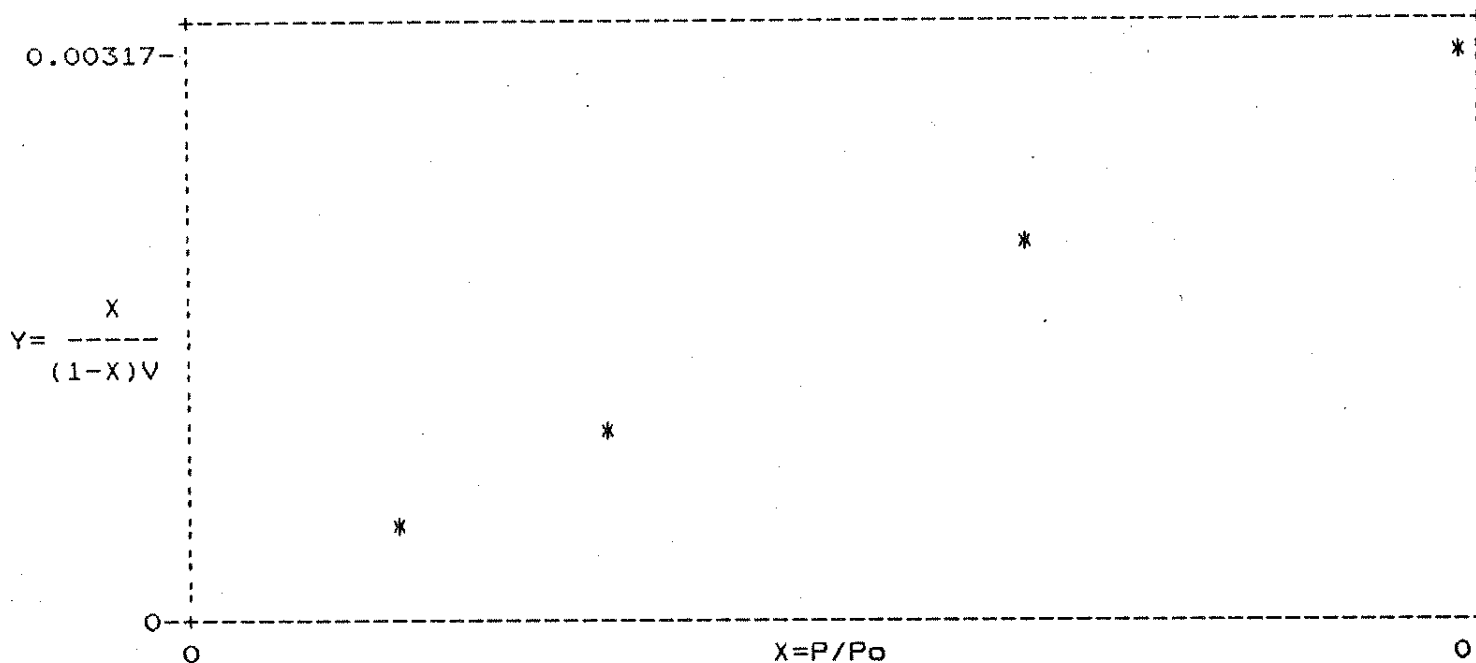


Figura 11. Cálculo de área superficial (S_{BET}).

A área superficial específica S_{BET} é obtida então em m^2g^{-1} , usando a Equação 16 e fazendo-se um gráfico de $P/P_0/V$ ($1 - P/P_0$) versus P/P_0 . A reta obtida de coeficiente angular α e linear β , se ajustam à expressão simplificada de área S_{BET} [147].

$$S_{\text{BET}} = 4,353/(\alpha + \beta)$$

(Equação 20)

Os nossos cálculos de S_{BET} foram feitos usando um programa escrito em Microsoft Basic fornecido pelos técnicos do aparelho, onde um exemplo de cálculo é mostrado na Figura 11.

A Tabela 3 mostra as medidas de área superficial das sílicas originais e funcionalizadas.

Tabela 3. Área superficial específica (S_{BET}) para sílica e sílicas funcionalizadas.

Material	S_{BET}	ΔS_{BET}
sílica (Vetec)	(411,08 $\pm$ 0,65	-
sil-u	330,63 $\pm$ 5,58	80,45
sil-dmu	380,02 $\pm$ 2,43	31,06
sílica (Merck)	(321,14 $\pm$ 3,99	-
sílica-mu	295,40 $\pm$ 2,03	25,74
sílica-u*	340,00 $\pm$ 2,05	71,04

* Sílica funcionalizada pelo método heterogêneo.

A sílica gel (Vetec) foi usada como suporte para os ligantes uréia e dimetiluréia e a sílica gel (Merck) com o ligante metiluréia. As medidas de área foram obtidas com as sílicas ativas a 423 K por 1 h. Observa-se uma redução na área su-

perfcial após o processo de funcionalização, devido ao recobri-
mento dos grupos silanóis da superfície.

4.2. Análise Elementar

A síntese dos ligantes em meio homogêneo foram desenvolvidas com o objetivo de melhor caracterizar o material que já foi ancorado à superfície. Entretanto, o produto da reação de 3-cloropropiltrimetoxisilano com as uréias produz um material extremamente difícil de ser manipulado, o que dificultou bastante o processo de purificação e caracterização dos mesmos. Os produtos da reação de silanização da uréia e metiluréia são óleos viscosos de cor amarelo pálido. O produto da dimetiluréia com o silano é um sólido branco de consistência próxima a uma emulsão de óleo. Todos são extremamente sensíveis à umidade, o que levou à manipulação dos mesmos em câmara de atmosfera de nitrogênio gasoso seco. O gás foi previamente circulado em coluna de 30 cm de comprimento por 3 cm de diâmetro, contendo lentilha de hidróxido de sódio e outra igual contendo sílica granulada ativada.

Os produtos silanizados sofreram decomposição, quando da tentativa de purificá-los através de destilação a vácuo.

Os possíveis produtos da reação de silanização da uréia envolvem etapas sucessivas de reação com o hidrogênio do grupo amídico, de tal maneira que pode-se chegar a um produto final com total substituição como pode ser representado por:



Na Tabela 4 estão mostrados os dados de análise ele-

mentar de carbono, hidrogênio e nitrogênio das espécies silanizadas. Nos cálculos foram considerados para silano-u o produto tetrasubstituído, para silano-mu e silano-dmu monosubstituídos.

Tabela 4. Análise elementar das uréias silanizadas.

Substância	%C		%N		%H	
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
Silano-u	42,13	40,0 ± 0,2	3,93	4,1 ± 0,2	8,42	8,3 ± 0,2
Silano-mu	40,50	39,0 ± 0,3	11,86	11,9 ± 0,1	8,47	8,6 ± 0,2
Silano-dmu	43,20	42,5 ± 0,3	11,20	11,5 ± 0,2	8,79	8,9 ± 0,2

Nota-se na Tabela 4 que existe certa discordância entre os valores calculados e observados. Porém, este fato deve-se ao grande poder de hidrólise que sofrem os grupos metoxilas ligados ao silício.

Os resultados das análises elementares de nitrogênio e cloreto das sílicas funcionalizadas estão mostrados na Tabela 5.

Os dados da Tabela 5, de análise elementar de nitrogênio foram obtidos em nosso laboratório pelo método de Kjeldhal [142].

Os resultados das análises elementares de nitrogênio das sílicas sil-u, sil-mu e sil-dmu mostrados na Tabela 5, indicam uma melhor funcionalização com a molécula da uréia e um baixo ancoramento com a molécula metiluréia.

Considerando-se que cada ligante possui dois átomos de nitrogênio na molécula, obtém-se o grau de funcionalização (δ_F)

da superfície, igual a metade do conteúdo de nitrogênio da molécula.

Desta forma, temos a partir da análise de nitrogênio (N), 0,46; 0,25 e 0,15 mmol de ligante uréia, dimetiluréia e metiuréia por grama de sílica, respectivamente.

Por outro lado, a quantidade de grupos silanóis disponíveis por grama de sílica, pode ser dada pela Equação 8, donde obtém-se os valores [11]:

$$\alpha_{OH} = (411,08 \text{ m}^2\text{g}^{-1}) (1,0 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2 \cdot \text{m}^{-2}) (5 \text{ OHnm}^{-2})$$

$$\alpha_{OH} = 2,06 \cdot 10^{21} \text{ g}^{-1}$$

o que significa $2,06 \cdot 10^{21} \text{ g}^{-1}$ grupos OH por grama de sílica ou ainda $2,06 \cdot 10^{21} / 6,0225 \cdot 10^{23} = 3,41 \cdot 10^{-3}$ moles de OH, por grama de sílica.

Tabela 5. Análise elementar nas sílicas funcionalizadas.

Material	Cl (mmol g ⁻¹)	N (mmol g ⁻¹)
Sil-(CH ₂) ₃ Cl	0,56 ± 0,03	
Sil-u		0,92 ± 0,02
Sil-u*		0,55 ± 0,03
Sil-dmu		0,50 ± 0,02
Sil-mu		0,30 ± 0,02

* Obtida em meio heterogêneo.

Se considerarmos para o caso específico do ligante uréia, numa máxima substituição dos hidrogênios amídicos da molécula, teremos uma relação de 12 moles de grupos OH para cada molécula de uréia silanizada. Em outras palavras, um grama de sílica reagiria com $3,41 \cdot 10^{-3}$ moles de ligantes silanizados.

Nas reações desenvolvidas em meio homogêneo foram usadas as relações molares superiores a $3,41 \cdot 10^{-3}$ moles de ligantes para cada grama de sílica, com a intenção de obter uma melhor funcionalização possível.

Devemos lembrar ainda que esta relação foi considerada para uma reação hipotética ideal, onde todos os grupos metoxilas teriam condição de reagir, o que é totalmente improvável, mesmo porque tornaria o sistema bastante rígido.

Assim, como em outros tipos de reação de substituição, a reação de um grupamento funcional como um halogênio ou alcóxissilano, muitos fatores influem fortemente como, o controle da temperatura, a presença de água, efeito estérico do grupo ligante e o solvente.

Desta forma, uma reação que aparentemente é considerada simples, pode apresentar resultados de difícil interpretação.

A reação de ancoramento do ligante metiluréia na superfície da sílica foi feita por várias vezes, porém, em nenhum caso foi obtido um bom grau de recobrimento da superfície. Em cada tentativa foi modificado um fator com relação ao anterior. Por exemplo, esta reação foi feita em várias relações estequiométricas: 1:1, 2:1 e 5:1-de silano-metiluréia e sempre mantendo excesso de ligante com relação aos grupos silanóis da superfície da sílica. Quando a reação foi feita em temperatura de vinte graus acima da melhor condição de reação, houve decomposição

do produto.

Desta forma, obteve-se um ajuste das variáveis onde o melhor grau de ancoramento para esta síntese foi obtido em temperatura de 393 K, com relação estequiométrica de 5:1 em meio homogêneo. Por outro lado, a reação com a dimetiluréia obteve-se um grau de funcionalização com condição de adsorção.

4.3. Infravermelho das Moléculas Silanizadas

As Figuras 12, 13, 14 e 15 mostram os espectros de infravermelho das moléculas dos ligantes: uréia, metiluréia, 1,3-dimetiluréia e 3-cloropropiltrimetoxisilano, respectivamente. Na Tabela 6 estão listadas as principais bandas com as respectivas atribuições destas moléculas [160 - 167].

Os espectros das moléculas silanizadas são mostrados nas Figuras 16, 17 e 18 e a Tabela 7 reúne as bandas principais e suas atribuições e, a partir dos quais, são feitos alguns comentários.

Nos espectros das uréias, Figuras 12, 13 e 14, destacam-se as bandas da região de 3300 e 3400 cm^{-1} , referentes a frequência de estiramentos N-H e na região de 1400 a 1700 cm^{-1} as bandas de estiramento C=O, em 1671 cm^{-1} para a uréia, em 1660 cm^{-1} para a metiluréia e 1640 cm^{-1} para a dimetiluréia.

Outra banda de importância nas uréias é a banda em 1630 cm^{-1} para a uréia e em 1590 cm^{-1} para a metiluréia e dimetiluréia. Esta banda é conhecida como banda de amida II e refere-se à frequência de estiramento C-NH acoplado a C=O [160-167].

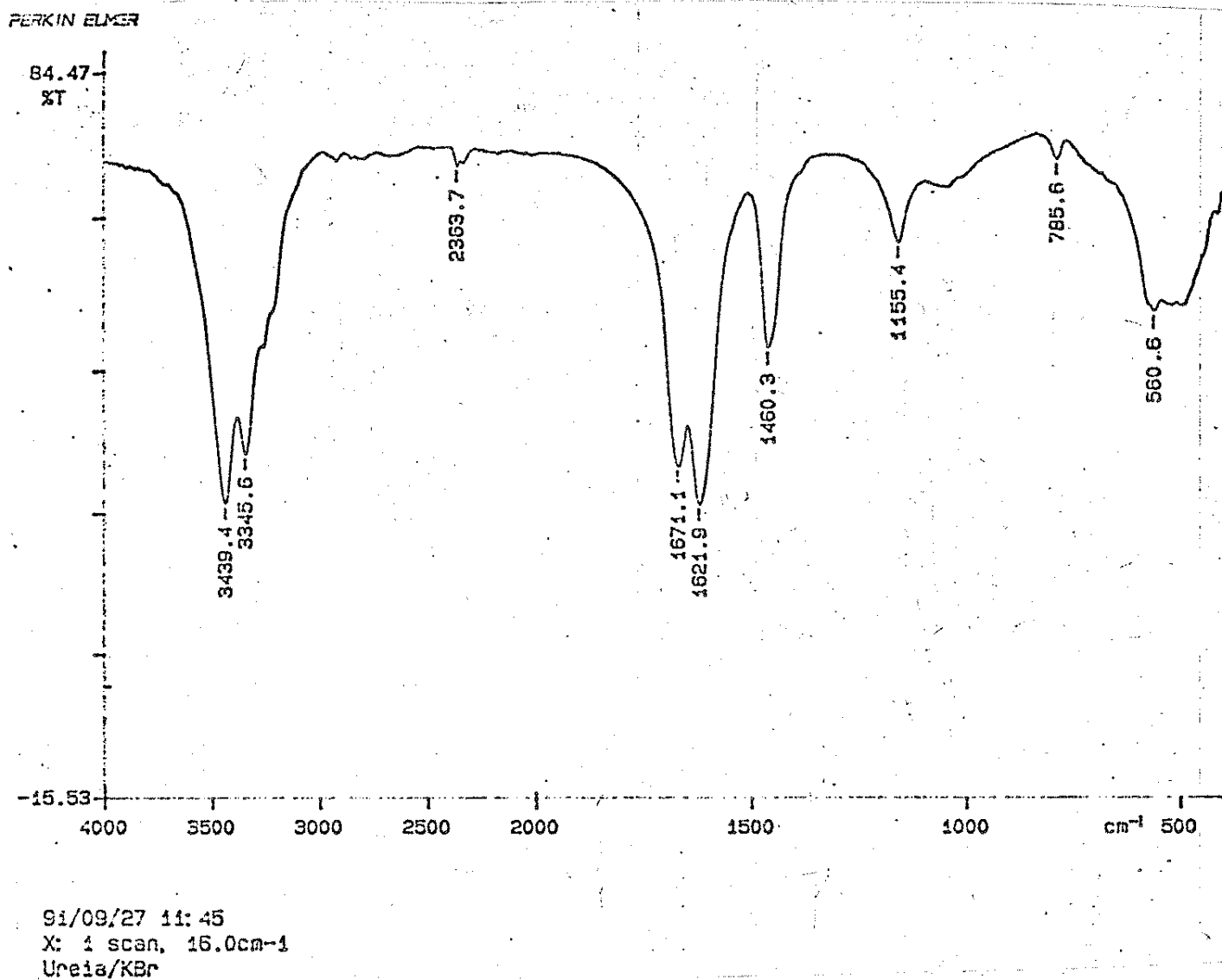


Figura 12. Espectro de infravermelho da molécula da uréia, obtido em pastilha de KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1} no aparelho Perkin Elmer FTIR 1600.

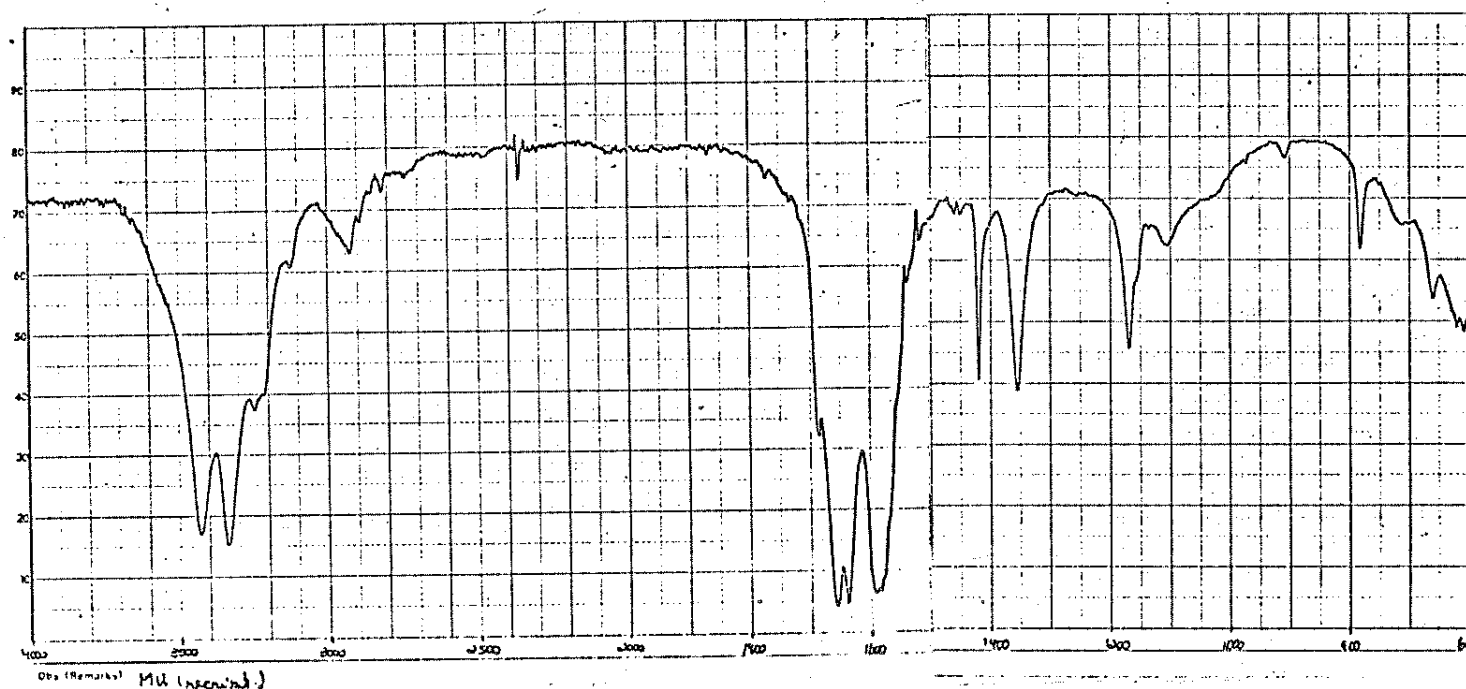


Figura 13. Espectro de infravermelho da metilurêia, obtido em pastilha de KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1} no aparelho M 80 da Carl Zeiss Jena.

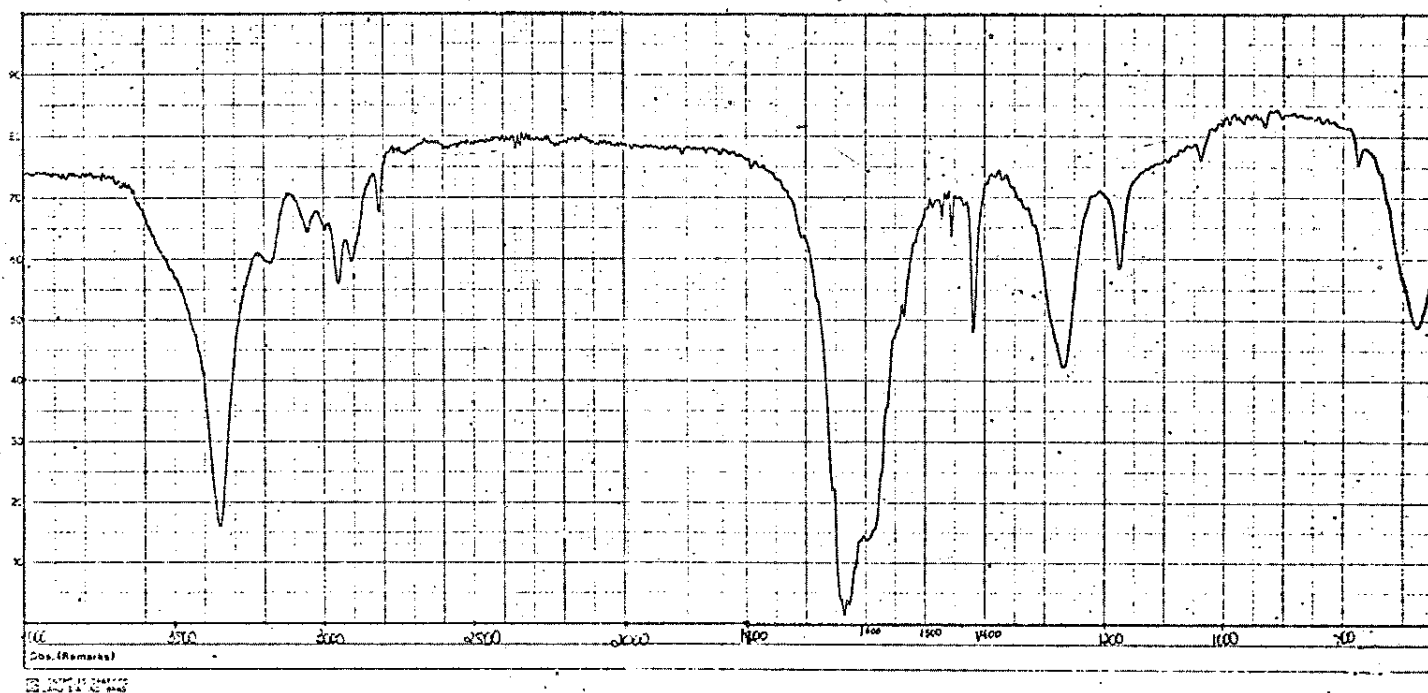
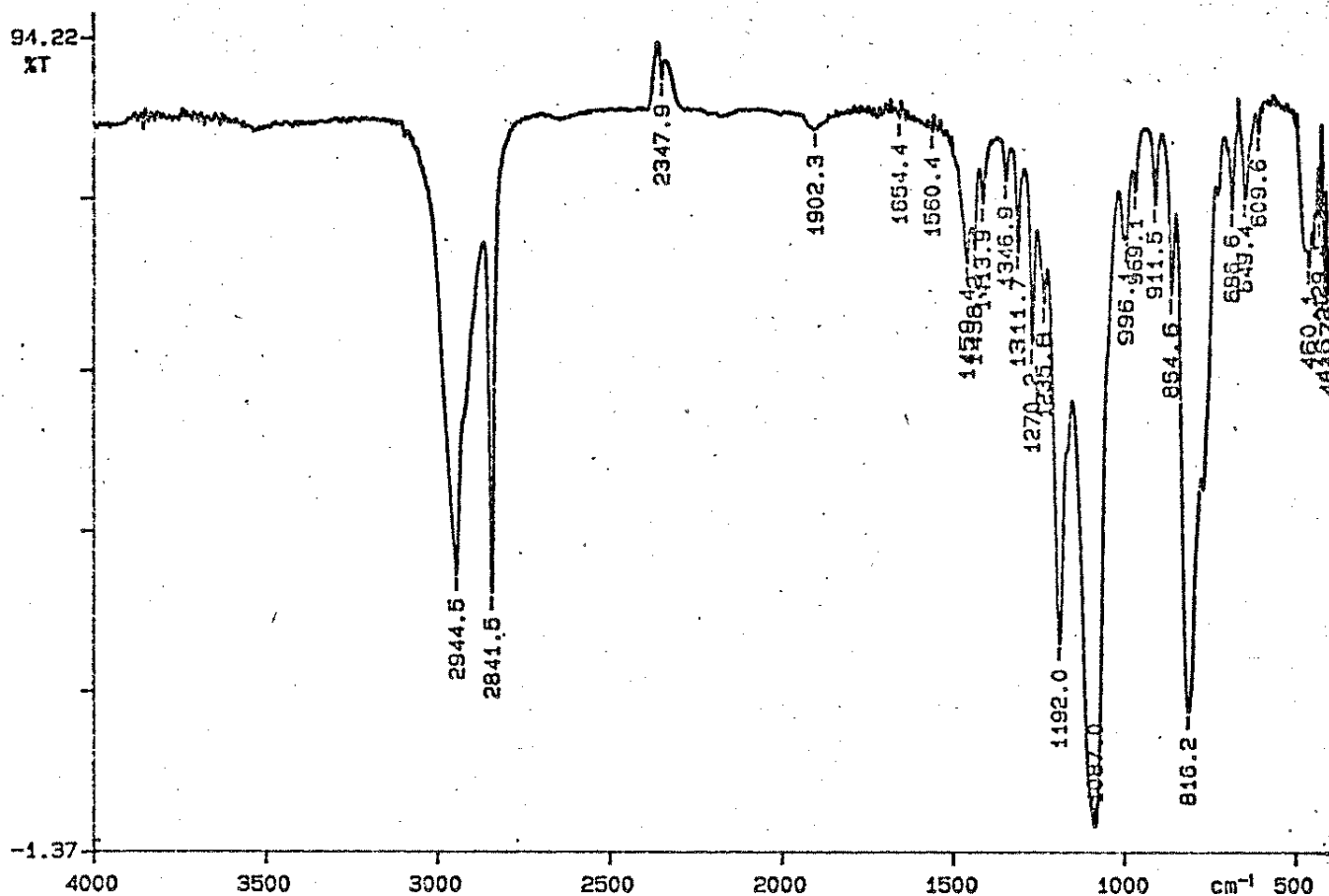


Figura 14. Espectro de infravermelho da molécula 1,3-dimetil-urêia em pastilha de KBr, obtido na região de 4000 a 400 cm^{-1} no aparelho M 80 da Carl Zeiss Jena.

PERKIN ELMER



91/11/07 15:01
X: 1 scan, 4.0cm-1
Cl-Propilsilano

Figura 15. Espectro de infravermelho de 3-cloropropiltrimetoxi silano em filme entre janelas de KBr no aparelho Perkin Elmer FTIR 1600.

Tabela 6. Bandas na região do infravermelho dos ligantes uréia, metiluréia, 1-3-dimetiluréia e do silano 3-cloropropiltrimetoxissilano.

Composto	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
Uréia (u)	3440 e 3345	ν N-H (s, a)
	1671	ν C=O amida I
	1621	ν N-CO amida II
	1460	δ NH
	1155	δ NH ₂
metiluréia (mu)	3420 e 3340	ν N-H (s, a)
	2920	ν C-H
	1660	ν C=O amida I
	1590	ν N-CO amida II
	1430	δ N-CH ₃
	1355	δ NH
1,3-dimetiluréia (dmu)	3360	ν N-H
	2950	ν C-H
	1640	ν C=O amida I
	1590	ν N-CO amida II
	1420	δ N-CH ₃
	1270	δ NH
3-Cloropropil- trimetoxissilano	2944	ν C-H
	2841	
	1450	ν C-H
	1270	ν C-H(Si-CH ₂)
	1192	ν Si-O
	1087	ν Si-O-C

No espectro da molécula da uréia silanizada (silano-uréia), Figura 16, observam-se as bandas características da parte da molécula, propiltrimetoxisilano, como as bandas de absorção em 1085 cm^{-1} atribuída ao estiramento Si-O-C, a banda em 1270 e 1192 cm^{-1} referentes aos estiramentos Si-CH₂ e Si-O, respectivamente [160, 163].

Um fato importante pode ser visto na molécula silano-uréia, que deixa de apresentar as bandas em 3440 e 3345 cm^{-1} , que aparecem no espectro da uréia referentes a estiramento NH [160].

Estão registradas no espectro de infravermelho da Figura 16, as bandas de absorção em 2944 e 2841 cm^{-1} atribuídas ao estiramento CH, que aparecem após a silanização.

Observa-se também no espectro da Figura 16, a ausência da banda em 1630 cm^{-1} (amida II) referente ao estiramento C-NH acoplado a C=O, característico de amidas não substituídas ou parcialmente substituídas [160].

As bandas em 1192 e 1085 cm^{-1} são bandas provenientes da molécula do silano, cujas atribuições estão mostradas na Tabela 7.

Com relação a metiluréia e dimetiluréia silanizadas, destaca-se na região 3300 cm^{-1} , ainda a banda de estiramento, N-H, evidenciando assim uma substituição parcial dos hidrogênios amídicos das moléculas (Figuras 17 e 18). As demais bandas, Tabela 7, das uréias silanizadas, são concordantes com as espécies originais das uréias e do propiltrimetoxisilano.

A Figura 19 mostra a sobreposição dos espectros da uréia e uréia silanizada, onde são evidenciadas as modificações no espectro, principalmente na região de 3500 cm^{-1} .

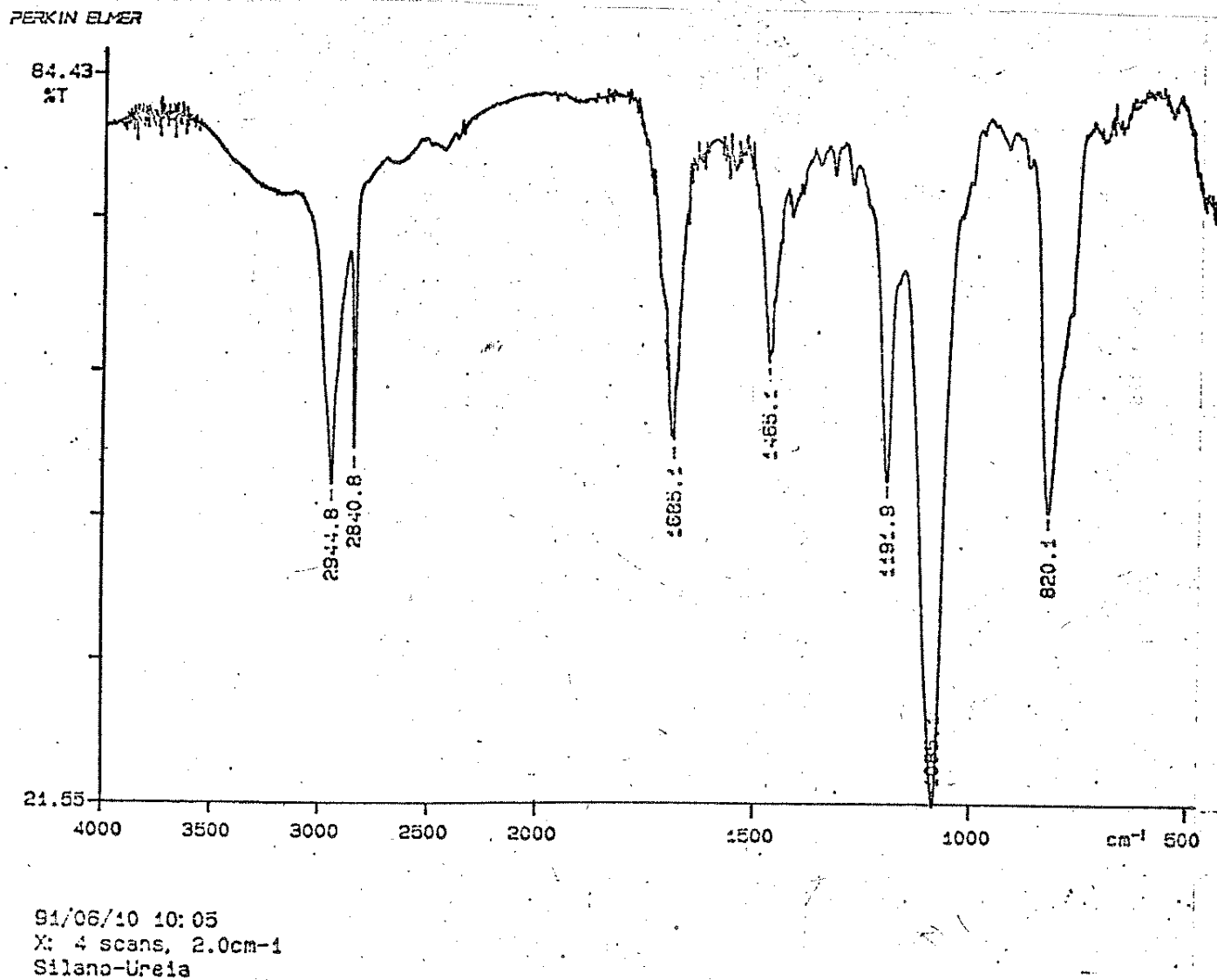
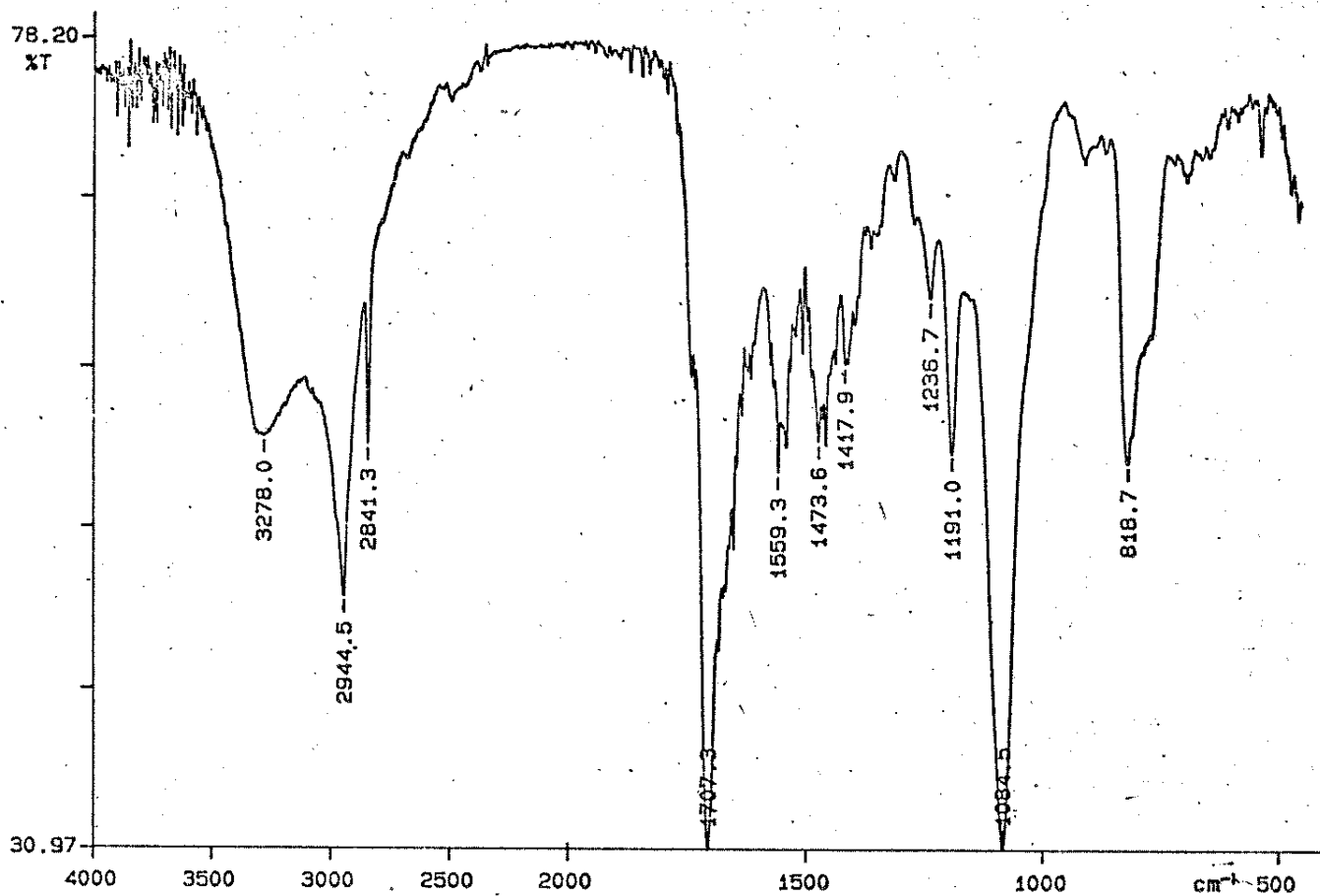


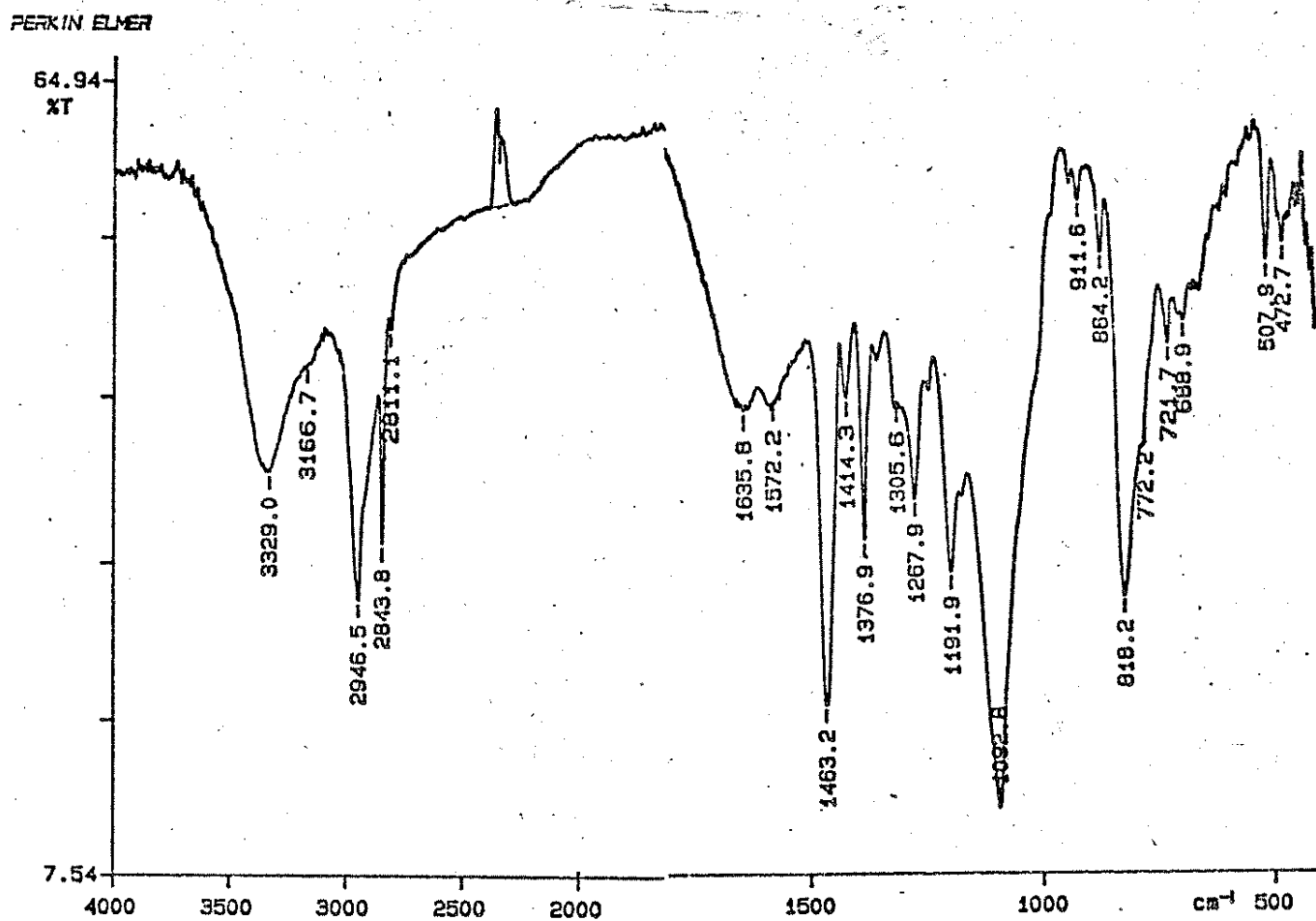
Figura 16. Espectro de infravermelho da uréia silanizada na região de 4000 a 400 cm^{-1} , em filme entre celas de KBr no aparelho Perkin Elmer FTIR 1600.

PERKIN ELMER



91/06/20 15:40
X: 1 scan, 4.0cm-1
Silano-mu

Figura 17. Espectro de infravermelho da molécula metilurêia silanizada, em filme entre celas de KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1} no aparelho Perkin Elmer FTIR 1600.



91/11/27 13:56

Z: 1 scan, 4.0cm-1, flat

Silano-DMU

Figura 18. Espectro de infravermelho da molécula 1,3-dimetil-urêia silanizada em fluorolube na região de 4000 a 200 cm^{-1} e em nujol na região de 200 a 400 cm^{-1} , obtido no aparelho Perkin Elmer FTIR 1600.

Tabela 7. Bandas de absorção no infravermelho das uréias silanizadas.

Composto	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
silano-u	2944 e 2841	νC-H
	1685	νC=O amida I
	1465	νN-C
	1191	δ C-H(Si-CH ₂)
	1085	νSi-O-CH ₃
silano-mu	3278	νN-H
	2944 e 2840	νC-H
	1707	νC=O amida I
	1559	νN-CO amida II
	1473	νC-N
	1417	νN-CH ₃
	1190	δC-H(Si-CH ₂)
silano-dmu	1085	νSi-O-C
	3329	νNH
	2946 ; 2843 e]	νC-H
	2811	
	1635	νC=O
	1578	νN-H
	1463	δN-CH ₃
	1192	νC-H(Si-CH ₂)
	1082	νSi-O-C

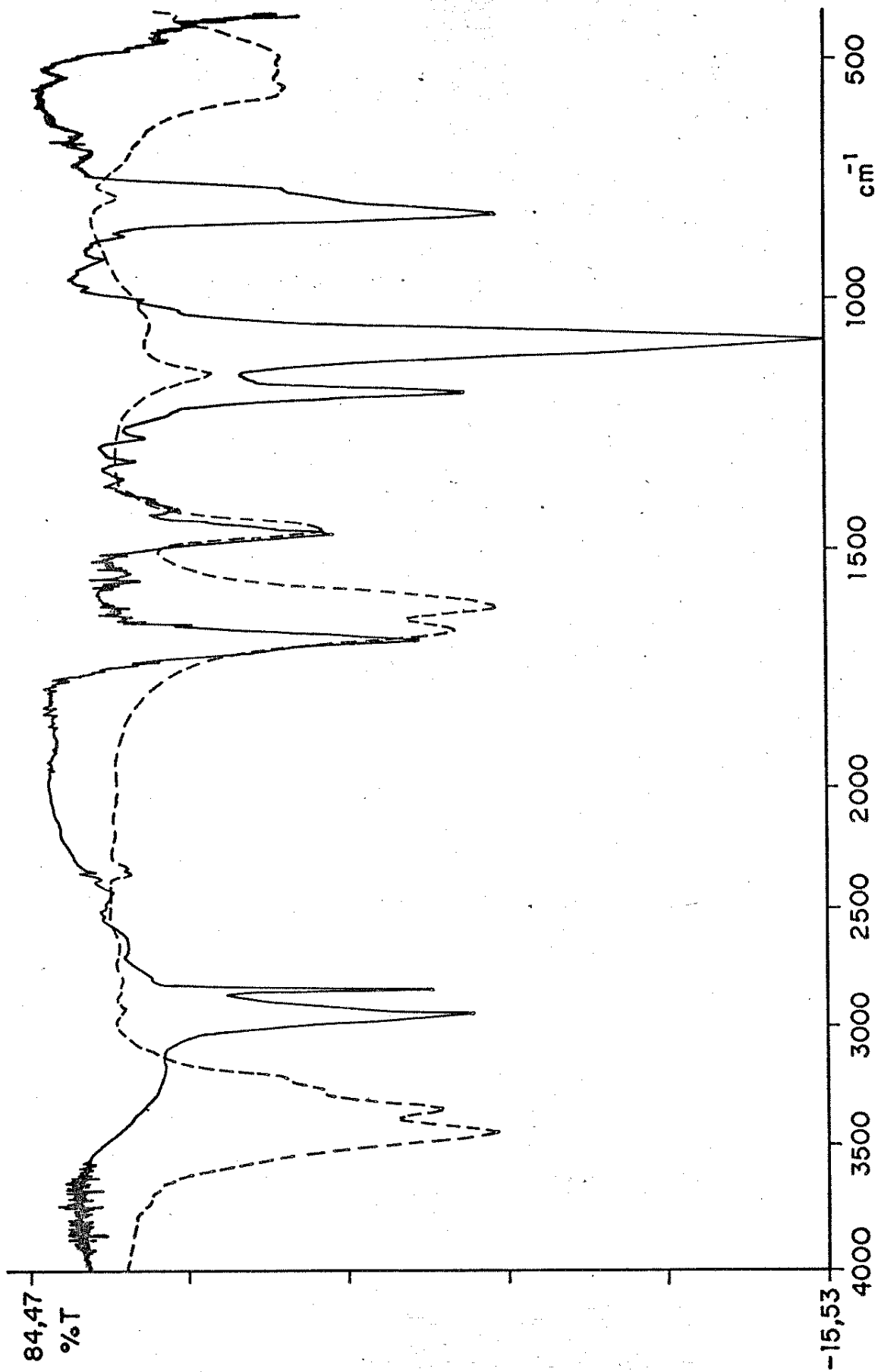


Figura 19. Espectros sobrepostos da uréia (---) e uréia silanizada (—), obtidos no aparelho Perkin Elmer FTIR 1600.

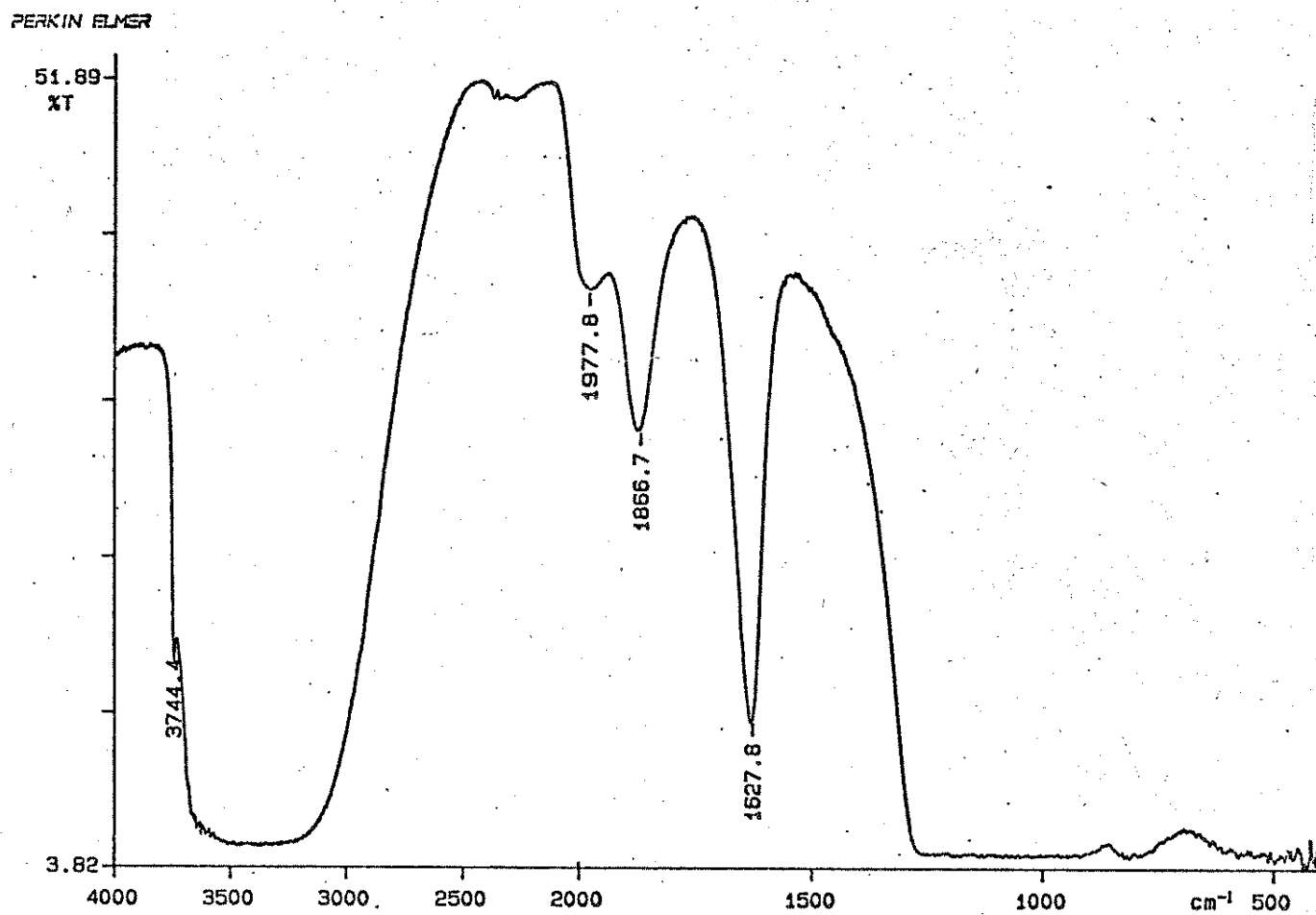
4.4. Espectro Infravermelho das Sílicas Funcionalizadas

Os espectros de infravermelho da sílica original e das sílicas funcionalizadas são mostrados nas Figuras 20 a 23. Na Tabela 8 são listadas as principais bandas e suas atribuições.

Tabela 8. Atribuição de bandas na região do infravermelho para a sílica e as sílicas funcionalizadas.

Composto	Frequência	Atribuições
Sílica	3745	ν_{OH}
	1628	
sil-u	1683	$\nu_{C=O}$
	1467	ν_{N-CO}
sil-mu	1655	$\nu_{C=O}$
	1460	ν_{N-CO}
sil-dmu	1660	$\nu_{C=O}$
	1455	ν_{N-CO}

Observa-se nos espectros das Figuras 20 a 23, a banda larga na região de 3700 a 2500 cm^{-1} . Esta banda larga reúne muitas absorções da sílica como: absorção de pontes de hidrogênio da água ($3400 - 3300\text{ cm}^{-1}$); absorção dos grupos silanóis em pontes (3660 a 3500 cm^{-1}) e em 3745 cm^{-1} , silanóis livres [2, 41], o



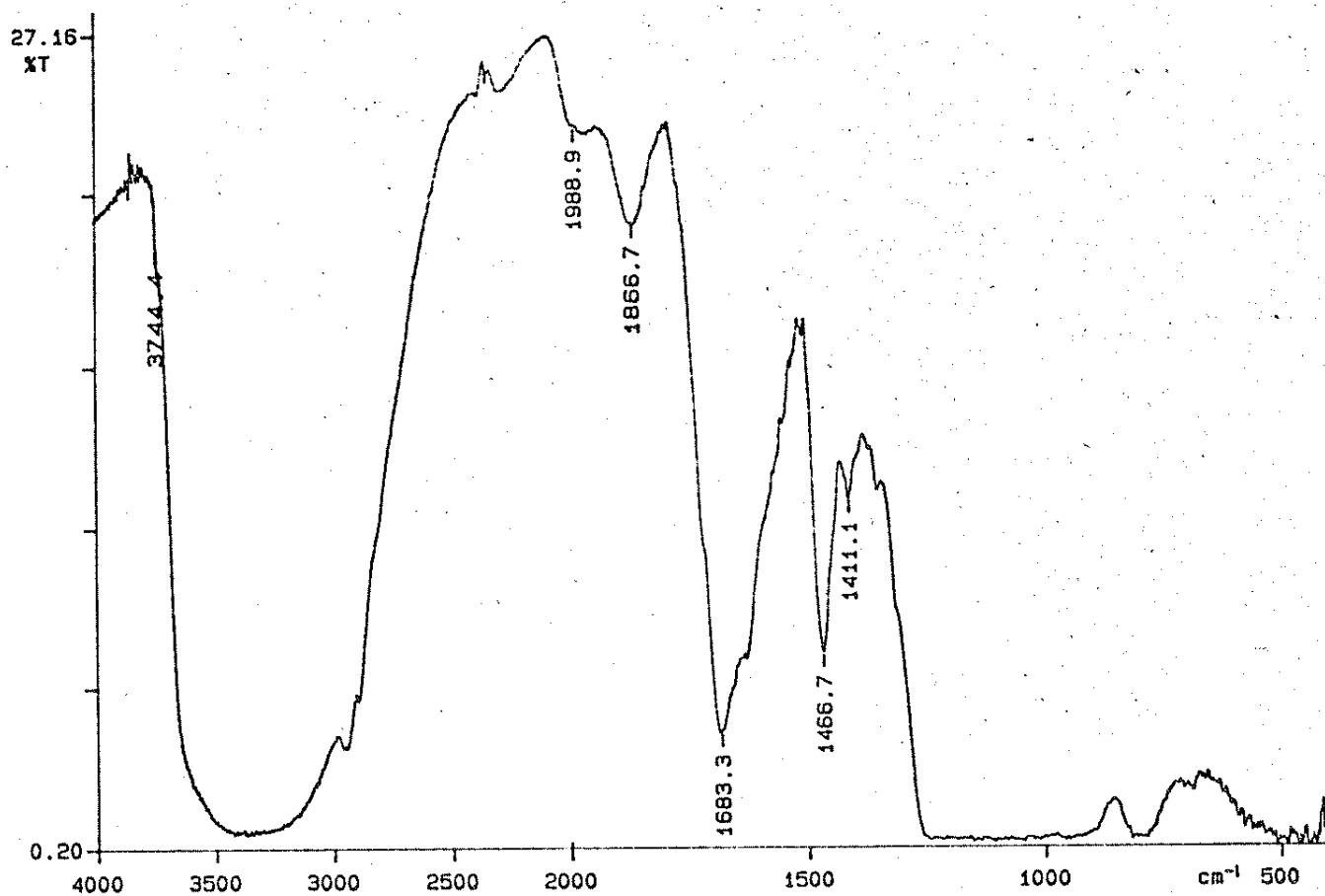
SÍLICA ATIVADA.

91/07/26 15:01

X: 4 scans, 4.0 cm^{-1}

Figura 20. Espectros de infravermelho de pastilha de sílica no aparelho Perkin Elmer FTIR 1600.

PERKIN ELMER



91/07/26 15:33
Y: 4 scans, 4.0 cm^{-1}
SIL-U

Figura 21. Espectro de infravermelho de pastilha de sílica sil-
-u, no aparelho Perkin Elmer FTIR 1600.



Figura 22. Espectro de infravermelho da pastilha de sílica sil-
-mu, no aparelho M 80 da Carl Zeiss Jena.



Figura 23. Espectro de infravermelho da pastilha de sílica sil-dmu, no aparelho M 80 da Carl Zeiss Jena.

que torna impossível uma análise do espectro nesta região. Entretanto, a banda referente ao estiramento, de OH livre, 3745 cm^{-1} (Figura 20) é importante indicativo da reação dos grupos silanóis com alguma espécie [41]. Observa-se no espectro da Figura 21, da sil-u o desaparecimento desta banda em virtude do recobrimento da superfície pela reação com o ligante.

Nesta reação, o grupo silanol interage com o metoxila do silício, para formar a ligação siloxano, com a conseqüente eliminação do metanol.



Nos espectros das sílicas ancoradas, as bandas de estiramento C-H aparecem em torno de 2900 cm^{-1} .

Nos espectros das Figuras 21, 22 e 23 observa-se também as bandas da carbonila e do estiramento N-CO como é mostrado na Tabela 8.

4.5. Análise Termogravimétrica

A curva termogravimétrica da sílica não funcionalizada é mostrada na Figura 24. A curva mostra uma inflexão inicial em temperatura de 325 K, de 1,88% de perda de massa, referente a água fisicamente adsorvida na superfície. A partir de 667 K apresenta uma segunda inflexão de 1,84% de massa, com um máximo em 826 K, atribuída à saída de água de condensação de grupos silanóis vicinais [2, 41].

As curvas TGA das sílicas funcionalizadas sil-u, sil-mu e sil-dmu são mostradas nas Figuras 25, 26 e 27, respectivamente. As três curvas apresentam comportamentos semelhantes en-

Sample: Silica-gel ativada
Size: 12.8404 mg
Method: tga 10°C/min
Comment: fluxo de N2

TGA

File: E: SILICA.01
Operator: Cassia
Run Date: 27-Sep-91 14:16

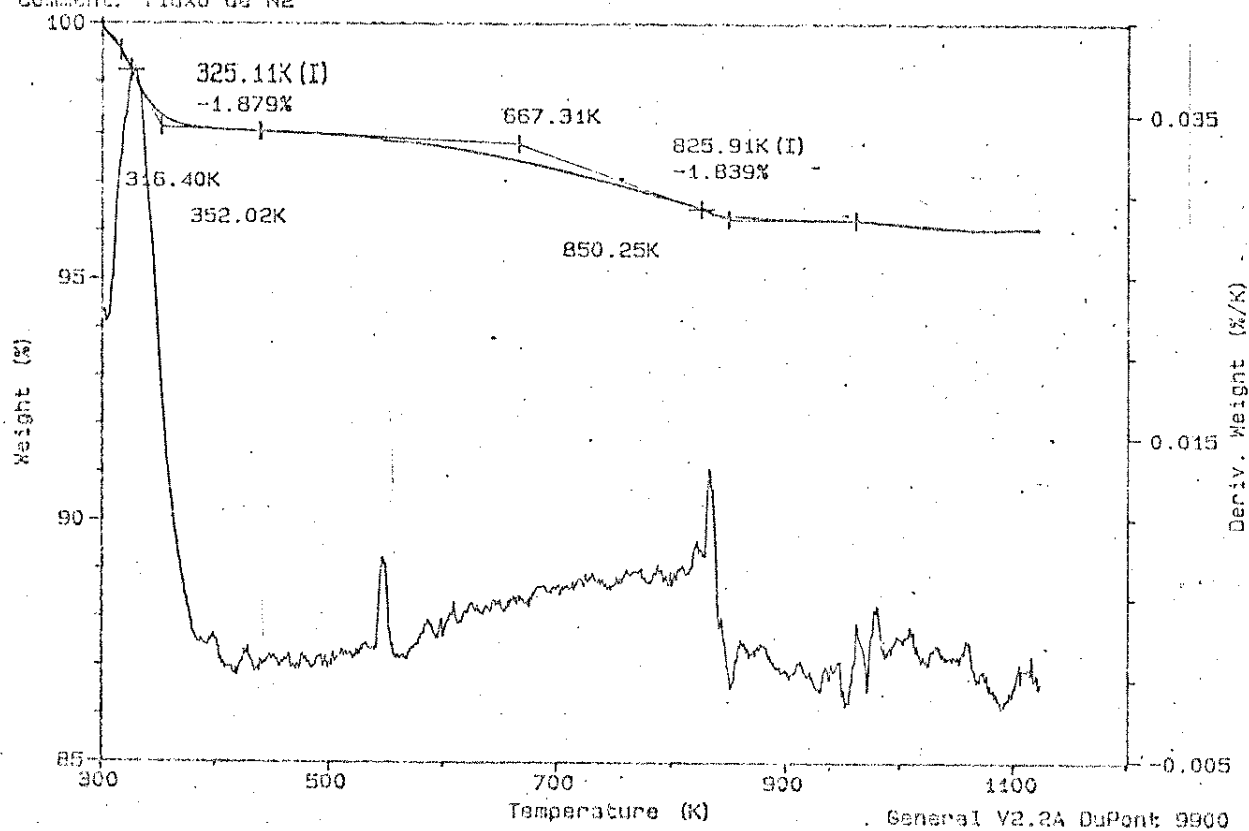


Figura 24. Curva termogravimétrica da sílica gel ativada em vá-
cuo a 423 K.

Sample: Sil-U
Size: 21.9560 mg
Method: TGA
Comment: Fluxo de N2 = 100 ml/min

TGA

File: A:SIU.01
Operator: Cassia
Run Date: 7-Feb-91 09:54

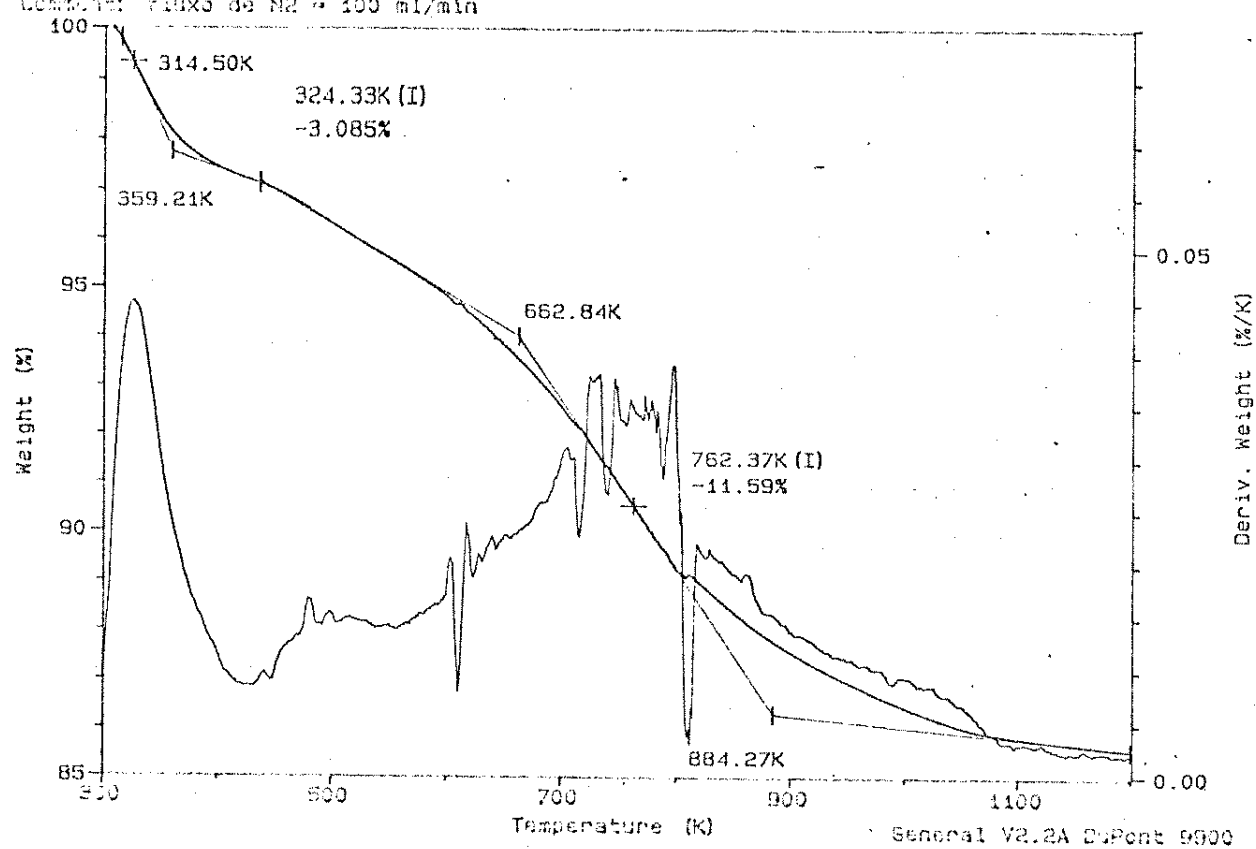


Figura 25. Curva termogravimétrica da sílica sil-u.

Sample: SIL-MU
Size: 16.3270 mg
Method: TGA
Comment: Fluxo de N₂ = 100 ml/min

TGA

File: A: SILMU.01
Operator: Cassia
Run Date: 6-Feb-91 11:40

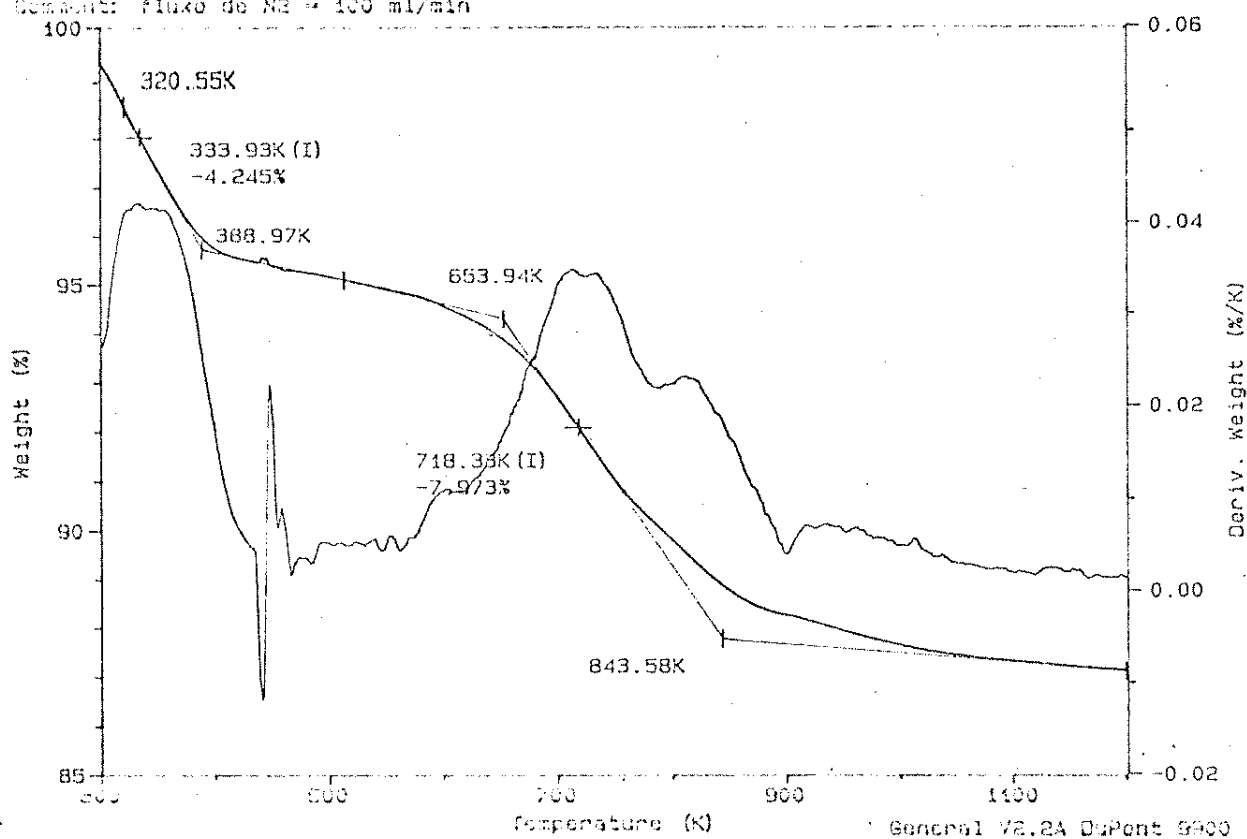


Figura 26. Curva termogravimétrica da sílica sil-mu.

Sample: SIL-dmu
Mass: 10.2400 mg
Method: TGA
Gas: Fluxo de N2 = 100 ml/min

TGA

File: A:SILS001.01
Operator: Cassia
Run Date: 6-Feb-91 09:27

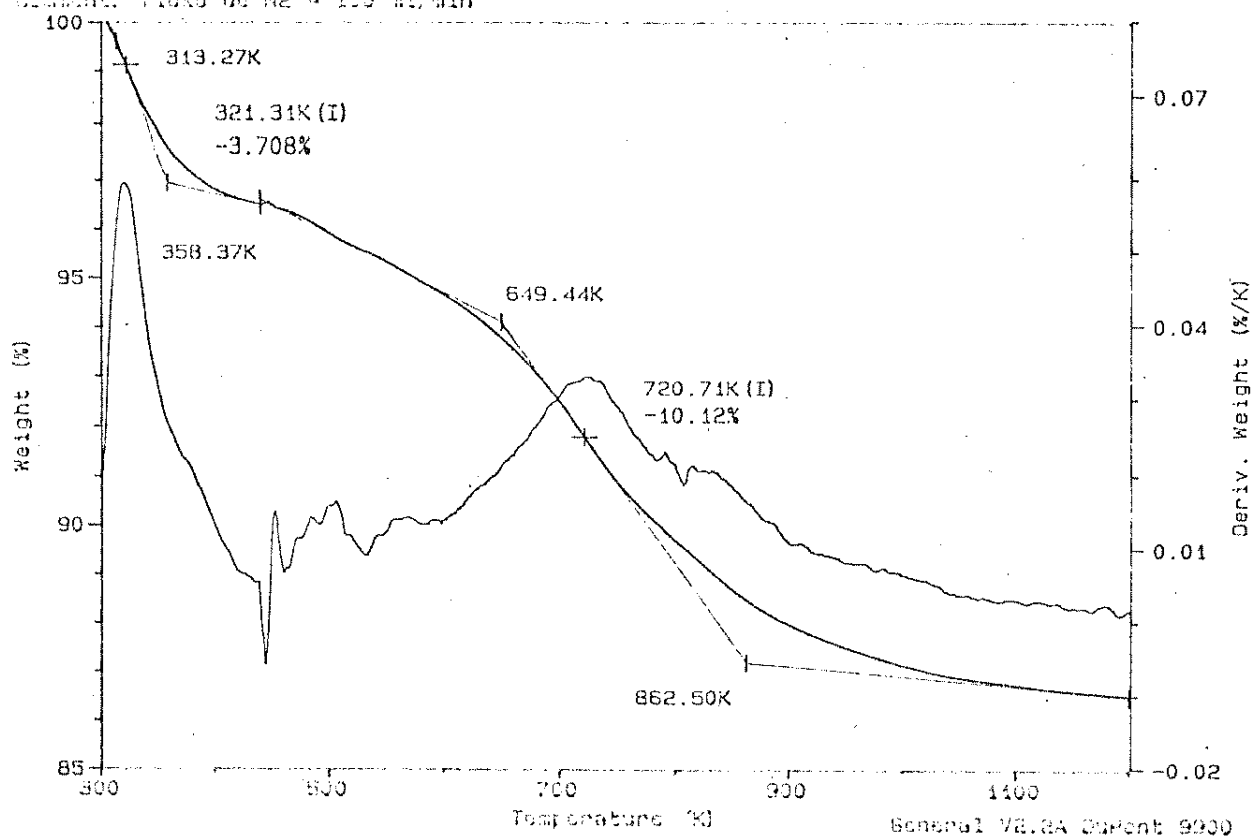


Figura 27. Curva termogravimétrica da sílica sil-dmu.

tre si e demonstram uma ótima faixa de estabilidade térmica das sílicas. As três curvas apresentam uma perda inicial de massa em média de 3,8%, em temperatura inferior a 373 K, referente a água fisicamente adsorvida. A segunda perda de massa, das espécies covalentemente ligadas à superfície, aparecem em temperaturas acima de 648 K com perda de 11,59 (sil-u), 7,97 (sil-mu) e 10,12 (sil-dmu) (Tabela 9).

Tabela 9. Dados termogravimétricos.

Material	Intervalo de temperatura de perda de massa (K)	% de perda de massa
sílica original	316 - 352	1,88
	667 - 850	1,84
sil-u	314 - 359	3,09
	663 - 884	11,59
sil-mu	320 - 389	4,25
	654 - 844	7,97
sil-dmu	313 - 358	3,71
	649 - 862	10,12

Na Figura 28 estão representadas as curvas termograviimétricas juntas, onde percebe-se perfeita relação crescente de perda total de massa a partir da sílica não funcionalizada <sil-

Sample: Sil-U/Sil-MU/Sil-sDMU - Sil Ativada
Size: 21.3580 mg - 24.02 mg
Method: TGA/fluxo de N2=100ml/min 10graus/min
Comment: m1=21.3580 mg/m2=18.3270 mg/m3=20.3800mg

TGA

File: A:SILU.01
Operator: Cassia
Run Date: 7-Feb-91 09:54

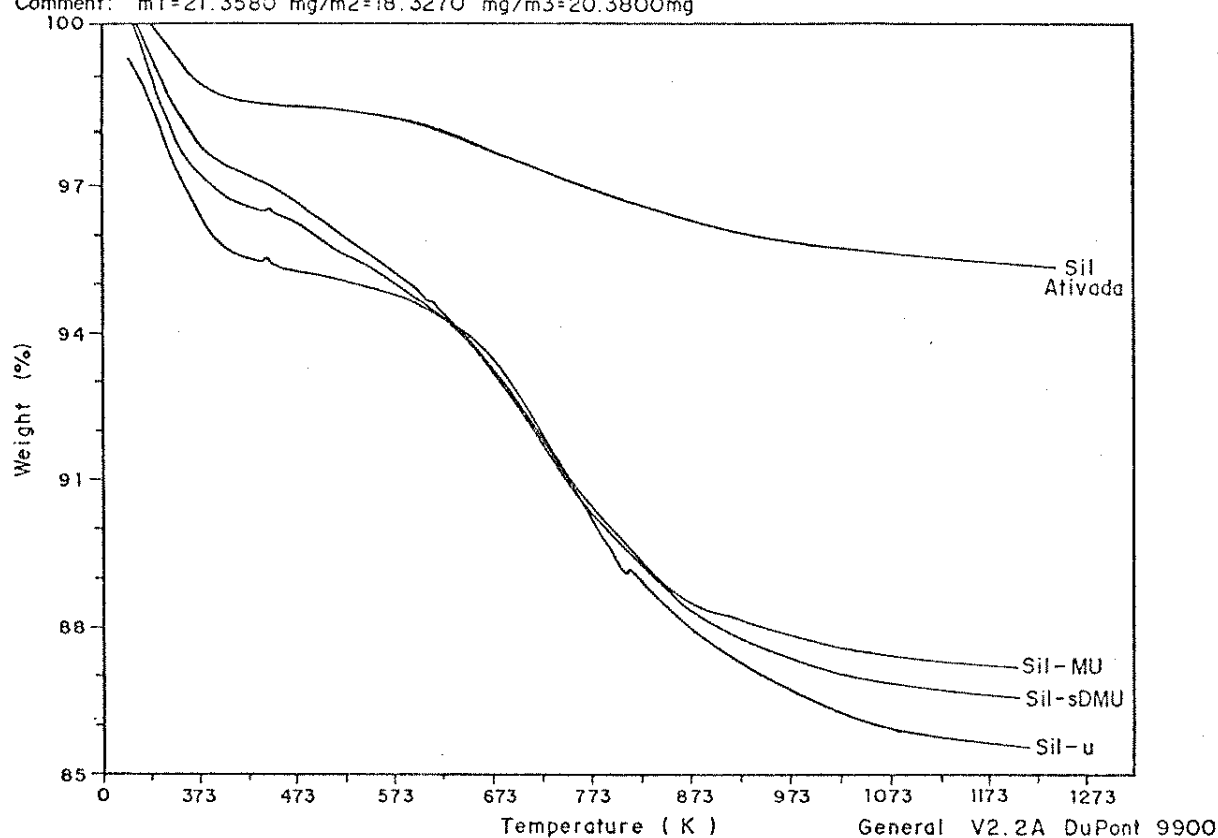


Figura 28. Curvas termogravimétricas das sílicas original e funcionalizadas.

-mu < sil-dmu < sil-u. Lembramos que esta relação é a mesma do grau de ancoramento das sílicas.

Em termos de estabilidade térmica, o comportamento das três é basicamente o mesmo, ou seja, todas são estáveis até 650 K.

4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (dsc)

As curvas dsc, das moléculas silanizadas foram feitas para obter-se informações a respeito da fusão e vaporização destas espécies. Em virtude do seu estado de óleo viscoso, não seria possível obter a fusão por método convencional.

As Figuras 29,30 e 31 mostram as curvas de dsc dos compostos silano-u, silano-mu e do silano original 3-cloropropilmetoxisilano, respectivamente. O dsc, do silano-u registra uma curva endotérmica de fusão em 428 K e uma segunda curva em 503 K referente à vaporização do composto. A Figura 30 do composto silano-mu mostra também duas curvas, em 433 e 607 K, referente à fusão e vaporização deste composto, respectivamente. Entretanto, a curva dsc do silano-mu, em todas as repetidas vezes, apresentou curvas aleatórias na região mediana, havendo a possibilidade de superaquecimento da amostra provocando fechamento da abertura da panela. Esta hipótese foi considerada devido ao fato que o fenômeno se repetia, porém, em posição diferente daquelas observadas nas curvas dos produtos. A Figura 31, do reagente silano, mostra a curva também da fusão e vaporização da espécie.

Sample: Silano-Ureia
Size: 6.7500 mg
Method: dsc-10 C/min
Comment: fluxo de N2

DSC

File: A: SILANO-U.01
Operator: Cassia
Run Date: 6-Jun-91 11:18

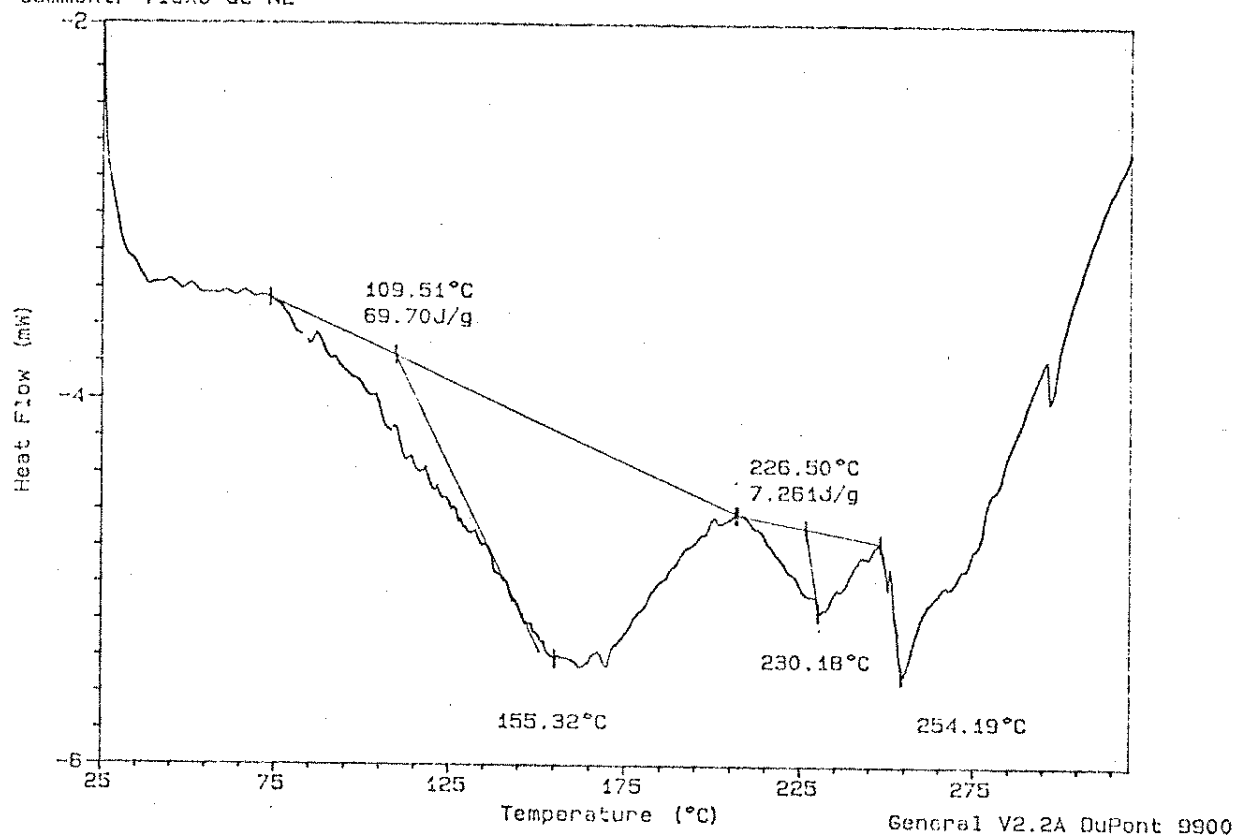


Figura 29. Curva dsc da espécie silano-u.

Sample: Silano-MU
Size: 5.3900 mg
Method: dsc-10 C/min
Comment: fluxo de N2 /dsc

DSC

File: A: SILANO-MU.02
Operator: Cassia
Run Date: 20-Jun-91 15:46

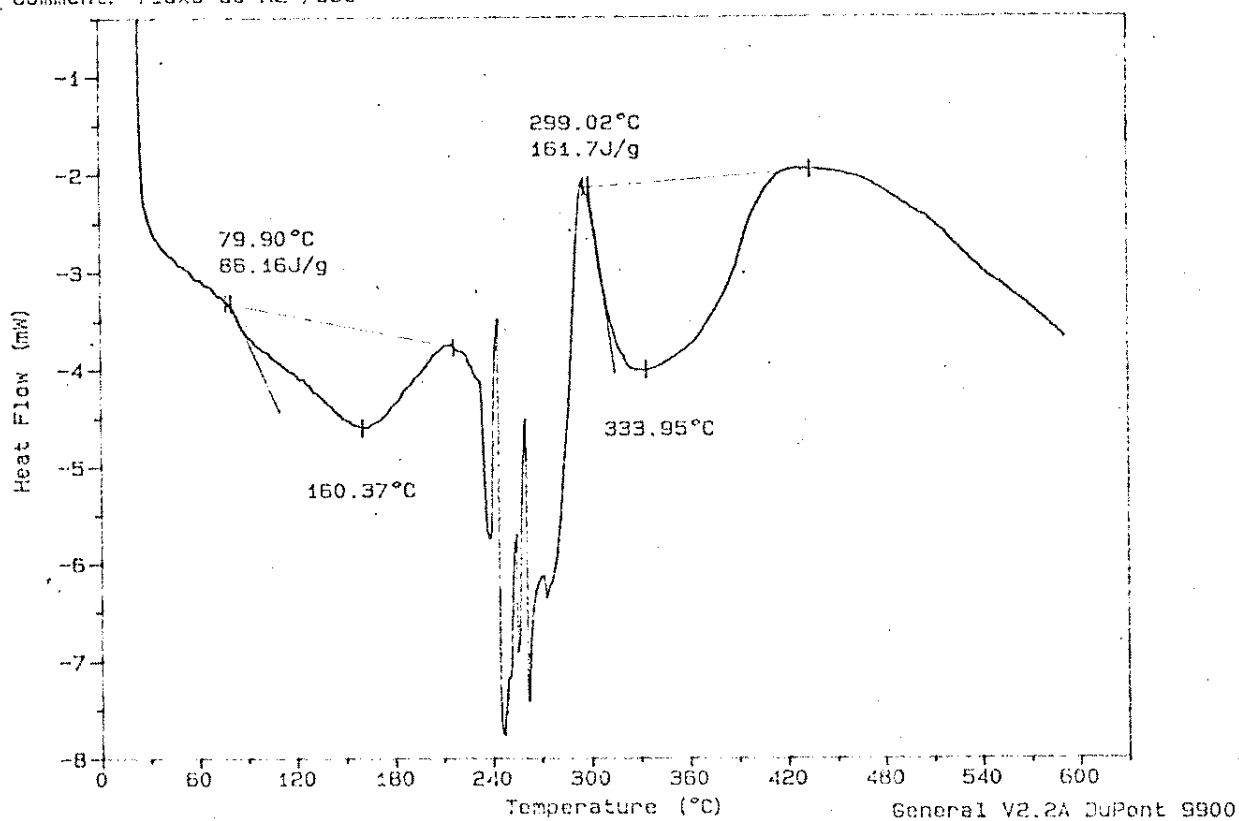


Figura 30. Curva dsc do composto silano-mu.

Sample: Cloro-Silano
Size: 28.2000 mg
Method: dsc-10 C/min
Comment: fluxo de N2

DSC

File: E:CL-SILANO.01
Operator: Cassia
Run Date: 27-May-91 09:27

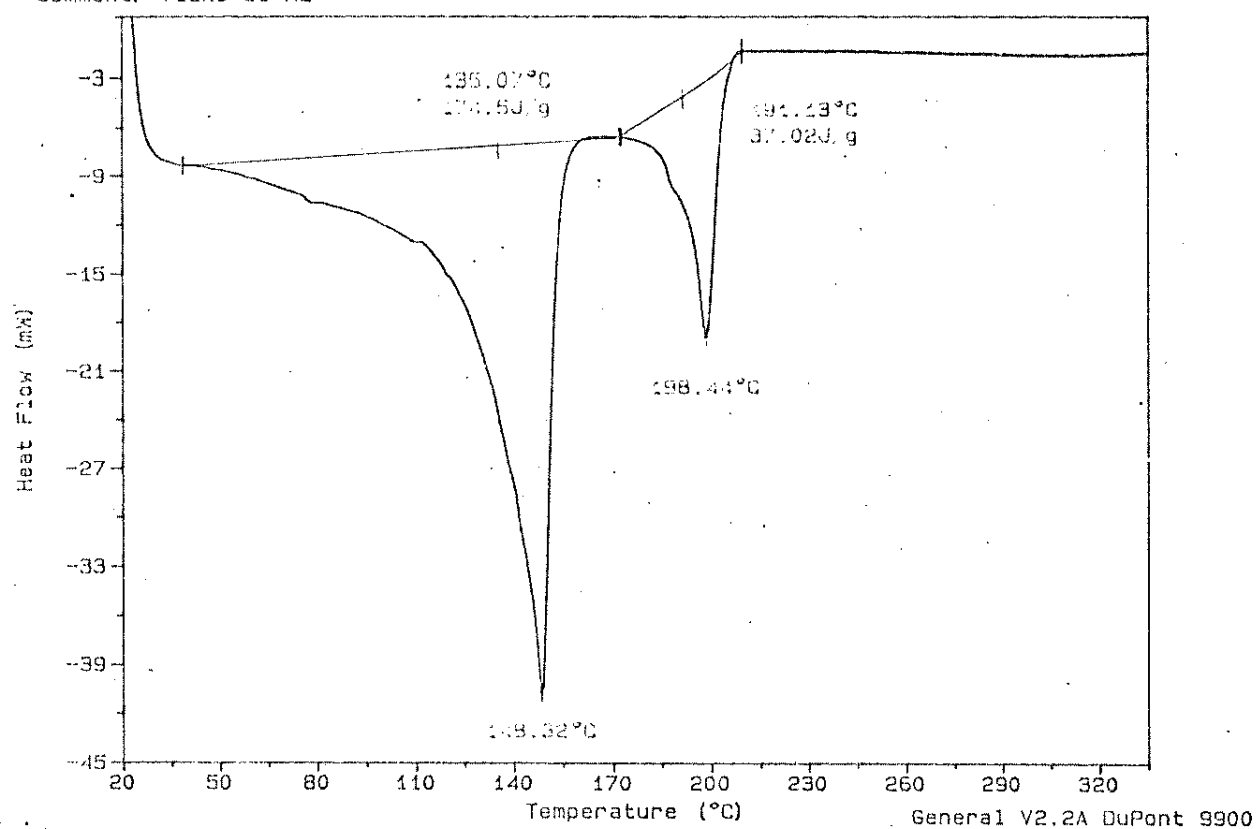


Figura 31. Curva dsc do 3-cloropropiltrimetoxisilano.

4.7. Espectroscopia Eletrônica (EE) e Fotoacústica (PAS)

A forma de coordenação dos cátions divalentes Co, Ni e Cu com os ligantes ancorados na superfície da sílica gel, foi investigada pelas técnicas de espectroscopia eletrônica (1600 a 300 nm) e fotoacústica na região do visível (800 a 350 nm).

As Figuras 32 e 33 mostram os espectros eletrônicos dos complexos de cobalto com as superfícies sil-u e sil-dmu, e a Tabela 10 apresenta as faixas onde aparecem as principais bandas de absorção e as respectivas transições eletrônicas.

Tabela 10. Bandas de absorção nos espectros eletrônico (EE) e fotoacústico (PAS)

Superfície Complexada	(EE) nm (faixa de absorção)	(PAS) nm	Transição
sil-uCo(II)	560-750	550-750	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$
sil-dmuCo(II)	560-750		$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$
sil-uCu(II)	600-950	650-800	d - d
sil-dmuCu(II)	600-950		d - d
sil-uNi(II)	560-800		$^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P)$

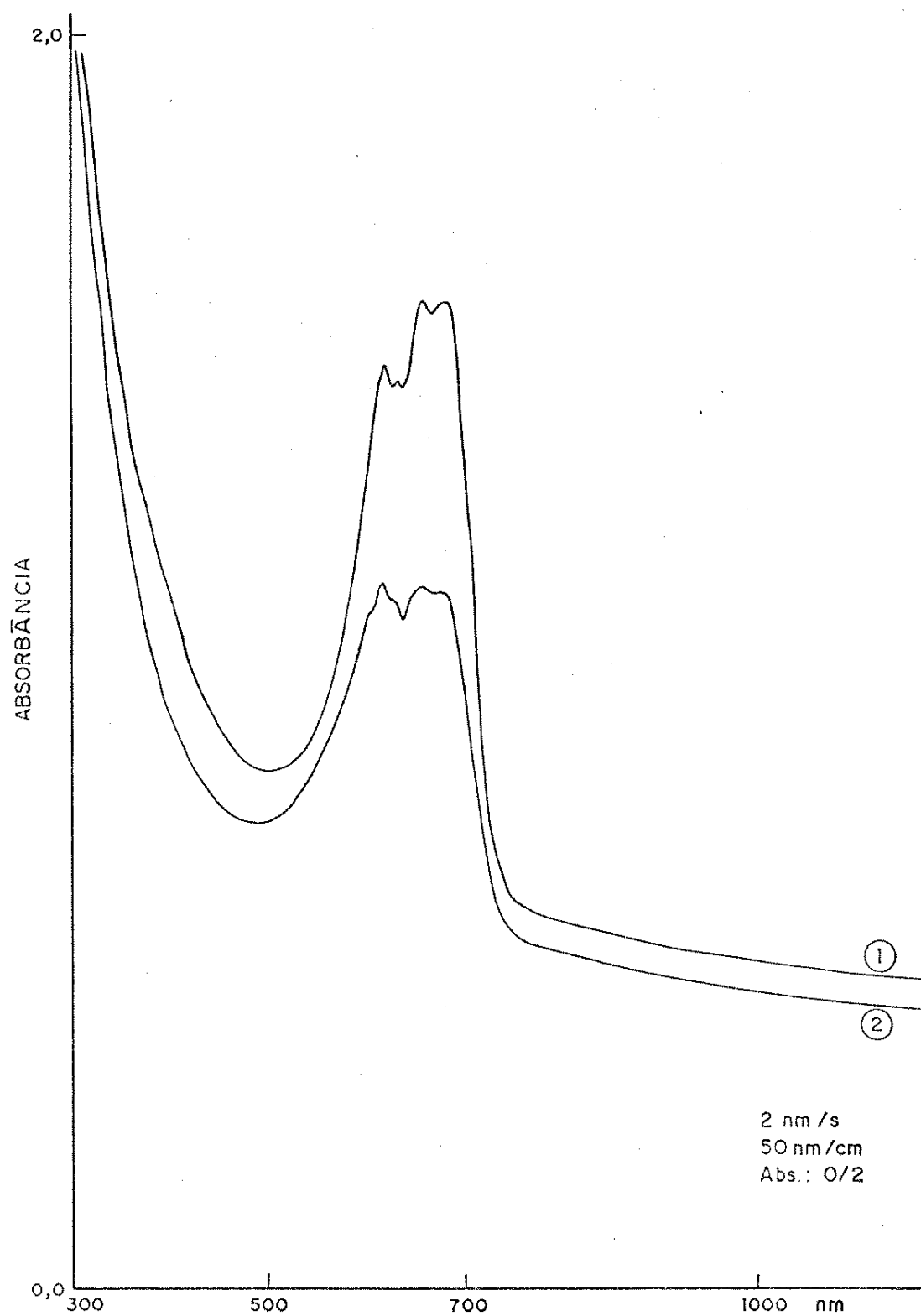


Figura 32. Espectro eletrônico da sílica sil-uCo(II). 1) Superfície saturada; 2) Superfície não saturada.

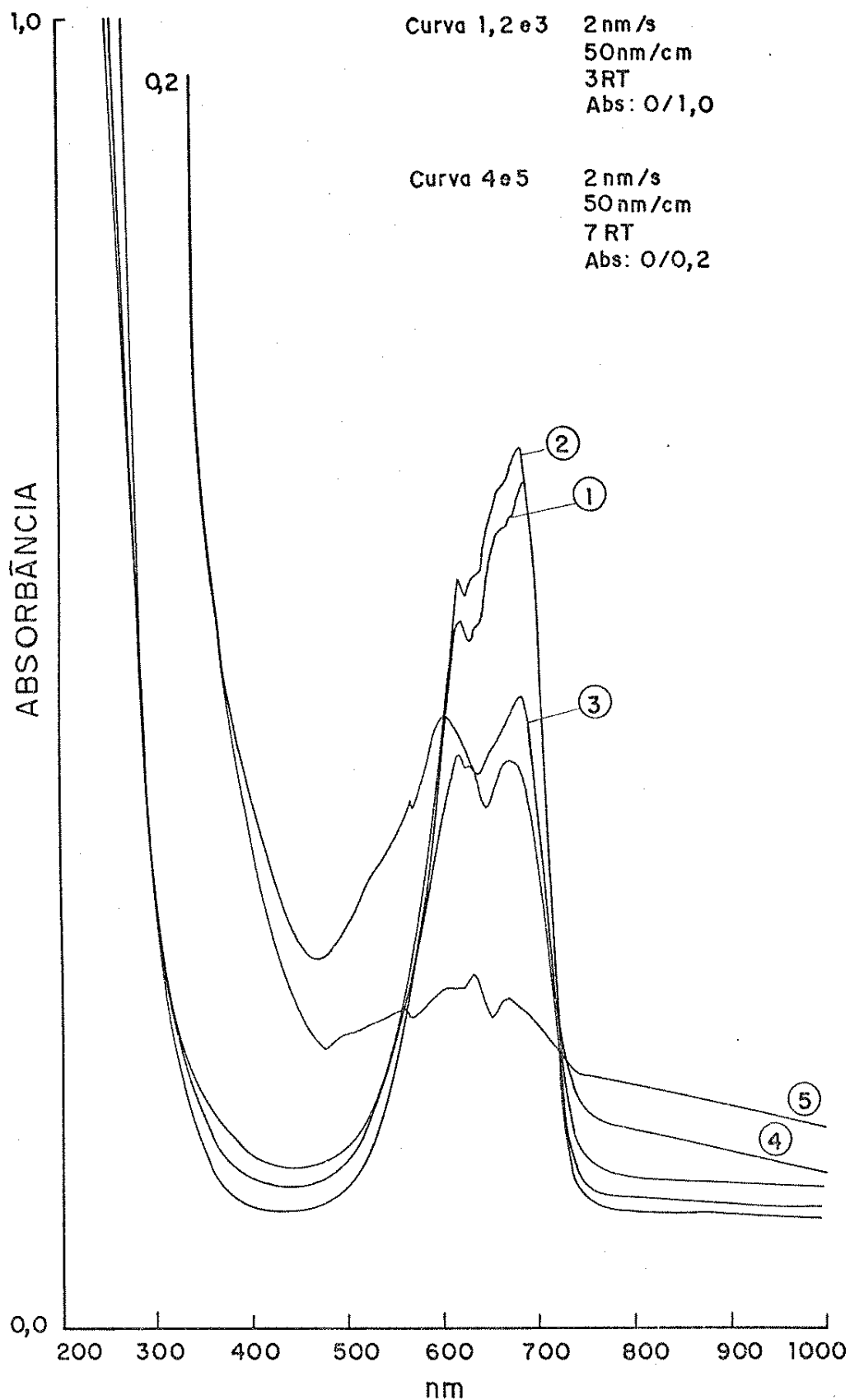


Figura 33. Espectro eletrônico da sílica sil-dmuCo(II). Curvas (1) e (2) superfície saturada em acetona; (3) e (4) superfície saturada em etanol; (5) superfície não saturada em etanol.

Os espectros dos materiais adsorvidos com o íon cobalto, sil-uCo e sil-dmuCo apresentam uma banda forte bem definida na região de 560 a 750 nm com um máximo próximo a 660 nm, característicos de complexos tetraédricos de Co(II), resultante da transição $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ [168]. A estrutura fina se deve ao acoplamento spin-orbita que desdobra o estado $^4T_1(P)$ e permite transições dos estados dubletes vizinhos, aumentando um pouco a intensidade da banda [168].

Existe um maior número de complexos tetraédricos de cobalto divalente que qualquer outro íon de transição, devido a menor diferença na energia de estabilização do campo ligante em comparação com outra configuração diferente de d^7 . Porém, esta diferença é bem reduzida entre as estruturas tetraédricas e octaédricas, o que permite, em alguns casos, coexistirem as duas estruturas em equilíbrio para um mesmo ligante [168].

As uréias possuem três sítios de coordenação, preferencialmente este grupo de substância se liga ao metal através do oxigênio, exceto para o íon Co(II) onde este ligante funciona como bidentado, no complexo $[Co(uréia)_4](NO_3)_2$ [169], ligando-se ao metal pelo oxigênio e nitrogênio amídico, em estrutura octaédrica. Porém, na superfície, esta estrutura deve ser totalmente modificada, em virtude da rigidez da molécula ligada à superfície, dando assim, preferência a estrutura tetraédrica como demonstra o espectro eletrônico. A cor azul apresentada pela superfície, quando contém este íon complexado sugere uma estrutura tetraédrica.

O espectro eletrônico da espécie sil-muCo, em virtude da baixa adsorção deste cátion na superfície, apresentou somente indicação de absorção, na mesma região de 650 nm, não permiti-

tindo se fazer atribuições.

O espectro fotoacústico registrado na região do visível, para a superfície sil-uCo(II) é mostrado na Figura 34, onde observa-se a presença da mesma banda de transição $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (P) na mesma região observada anteriormente no espectro eletrônico, o que vem confirmar a estrutura tetraédrica deste íon na superfície.

As absorções indicaram valores baixos para o cobalto(II) nas superfícies sil-dmu e sil-mu, assim, os espectros fotoacústicos mostraram apenas indicações das bandas de absorção.

A Figura 35 apresenta os espectros eletrônicos do Cu(II) complexado sobre a superfície sil-u(1) e sil-dmu(2). Observa-se nestes espectros, o registro de uma larga banda de absorção na região de 600 a 950 nm, característica de complexos de Cu(II) d^9 , em simetria octaédrica, com distorção tetragonal ou tetraédrico distorcido.

É fato conhecido que esta banda observada nos espectros dos complexos de Cu(II) é, em verdade, originária de três ou quatro transições d-d muito próximas, resultando em uma sobreposição de bandas simétricas [168]. Desta forma, chega-se a uma situação ambígua, difícil de se inferir uma proposta sobre a simetria destes cátions, nestas condições [168].

É sabido, também, que existem muitos complexos de Cu(II) com distorção na coordenação octaédrica ou tetraédrica determinada pelo efeito estérico dos ligantes. Como foi citado anteriormente, na superfície tem-se uma situação na qual o ligante deve estar em situação mais rígida, comparado com o mesmo livre, fora da superfície, favorecendo, em princípio, uma estrutu

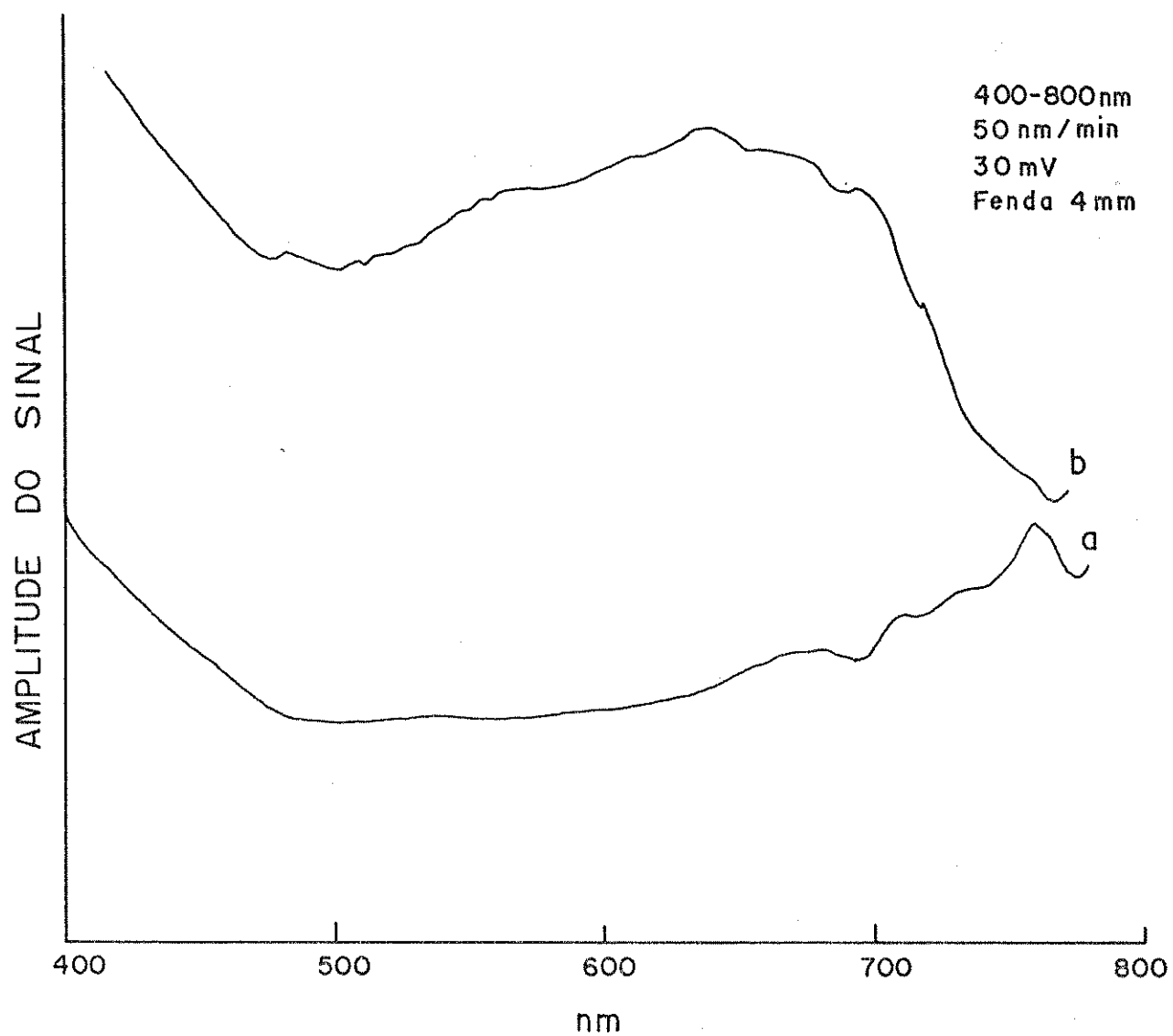


Figura 34. Espectro fotoacústico da sílica sil-uCo(II) (b) e sílica funcionalizada sil-u (a).

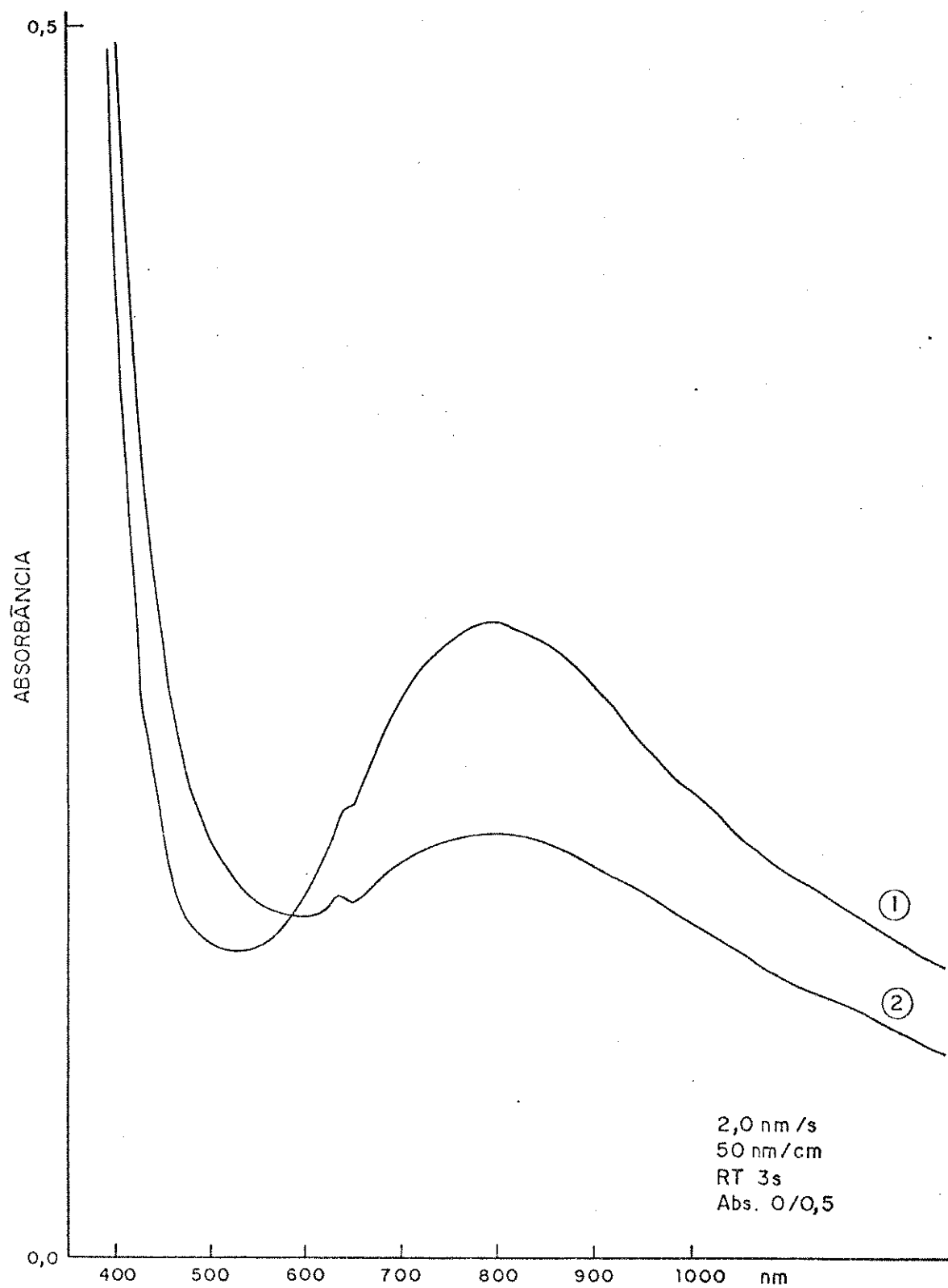


Figura 35. Espectros eletrônicos das superfícies, sil-uCu(II) (1) e sil-dmuCu(II) (2).

ra tetraédrica.

O espectro fotoacústico (PAS) desta espécie (sil-uCu (II)), Figura 36.b, apresenta uma banda larga, pouco intensa, a partir de 600 nm. Esta banda corresponde as mesmas transições d-d em complexos com distorções apresentadas no espectro eletrônico [168, 170].

A sílica sil-dmuCu, Figura 36c, apresenta-se também com intensidade muito baixa, porém, muito semelhante a sil-uCu (II), o que leva a crer que ambos os complexos possuem a mesma simetria ou, pelo menos, com distorção muito próxima.

Com o cátion divalente Ni(II), as superfícies sil-u e sil-dmu apresentaram cor verde amarelada, pouco intensa, daí a dificuldade de se obter os espectros eletrônicos e fotoacústicos.

O níquel forma vários tipos de complexos com uma série de ligantes com coordenação variando normalmente de 3 a 6 em estrutura que pode ser octaédrica a trigonal [168].

Os complexos de níquel, em estrutura tetraédrica apresentam propriedades magnéticas e espectrais bem definidas. A vizinhança tetraédrica de configuração d^8 , tem estado fundamental $^3T_1(F)$. A transição de um elétron do estado fundamental $^3T_1(P)$ leva a um espectro na região do visível, com uma banda em torno de 650 nm. Esta banda foi registrada nos espectros eletrônicos das superfícies sil-uNi(II) como mostra a Figura 37, o que também se atribui uma estrutura tetraédrica para este íon.

Em virtude da fraca intensidade da cor, adquirida pelo material complexado com Ni(II), não foi possível registrar o espectro eletrônico do níquel complexado na superfície sil-dmu.

O espectro fotoacústico, mostrado na Figura 38, apre

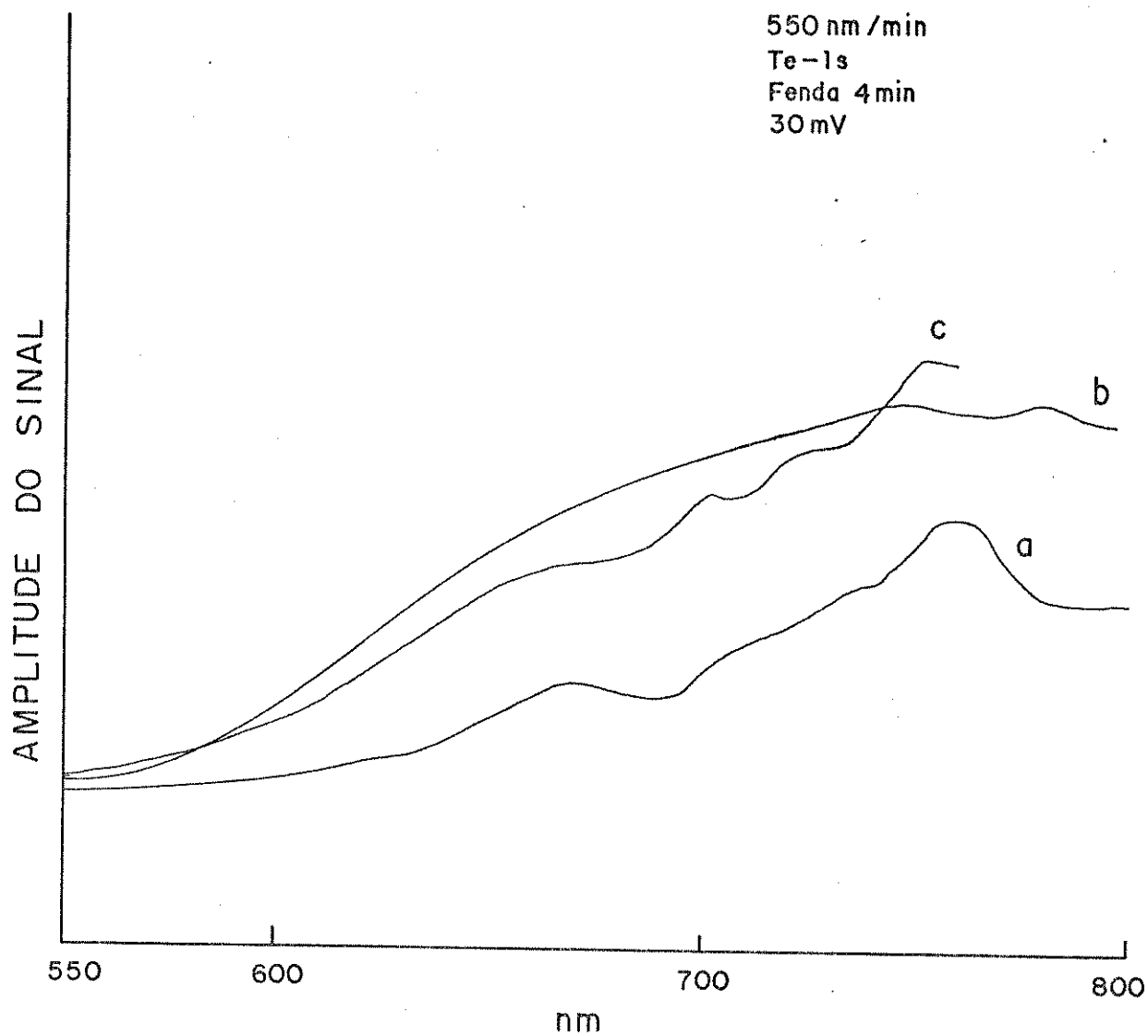


Figura 36. Espectro (PAS) a: sil-u; b: sil-uCu(II) ($2,63 \cdot 10^{-4} \text{ molg}^{-1}$); c: sil-dmuCu(II) ($2,41 \cdot 10^{-4} \text{ molg}^{-1}$).

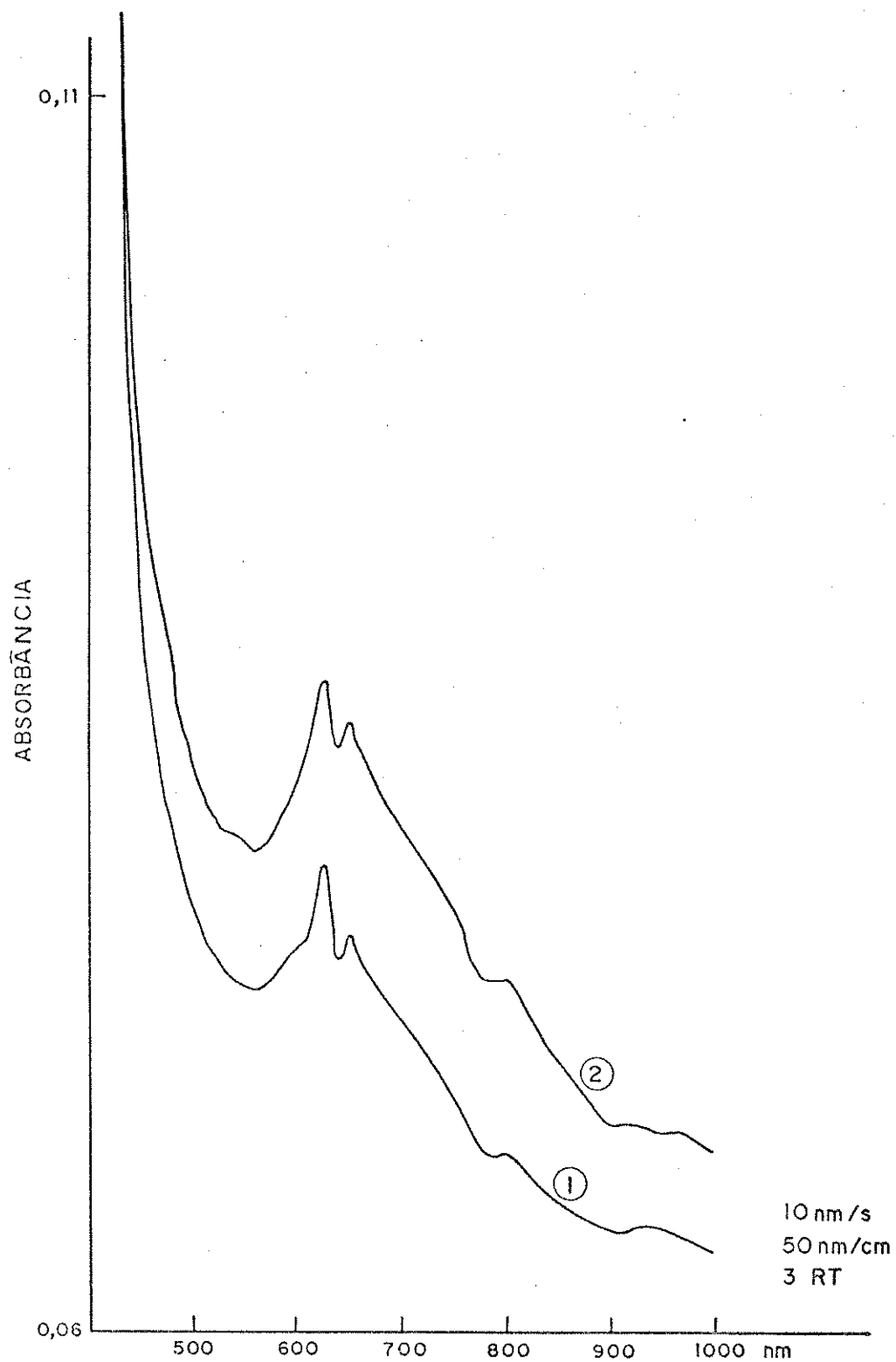


Figura 37. Espectro eletrônico da espécie sil-uNi(II) saturadas (1 e 2).

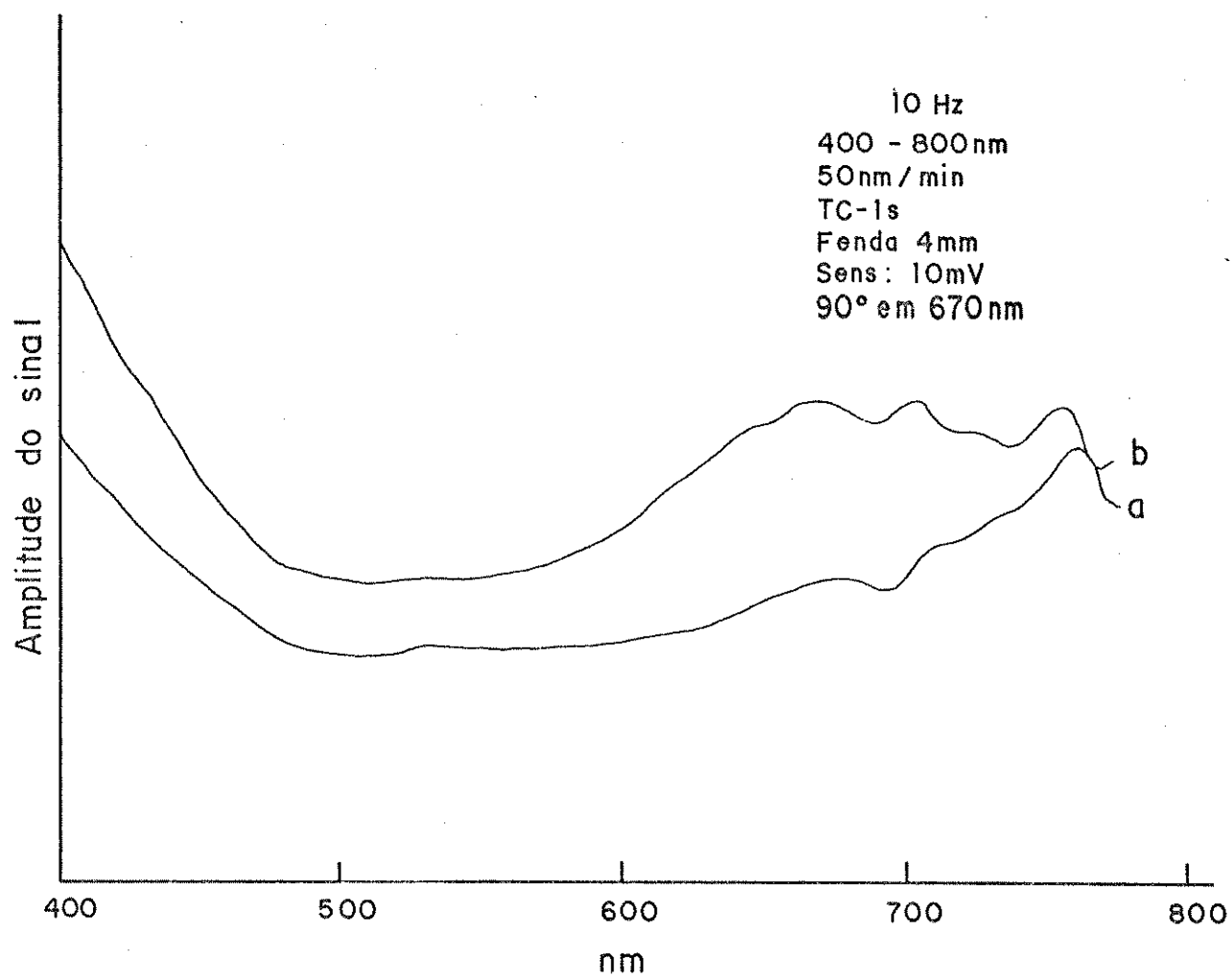


Figura 38. Espectro fotoacústico: a) sil-u; b) sil-uNi(II).

senta a banda em torno de 660 nm, referente à transição $^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P)$ para a sílica sil-uNi(II), porém, para a sílica sil-dmuNi(II) não foi registrada a referida banda, concordante com o espectro eletrônico visível [168].

4.8. Ressonância Magnética Nuclear de Próton e Carbono (RMN 1H ^{13}C)

A técnica de RMN ^{13}C e 1H em solução foi usada neste trabalho com o objetivo de caracterizar os produtos da reação de silanização das uréias, daí analisar a extensão da reação de substituição dos hidrogênios amídicos das moléculas por radicais propilsilanos, e identificar a estrutura da molécula ancorada na superfície da sílica gel.

As espécies silanizadas foram preparadas de modo semelhante às aquelas usadas nos processos de funcionalização, exceto com relação ao método de purificação.

Os espectros de RMN ^{13}C da uréia silanizada: $R_1R_2N(CO)NR_3R_4$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = (CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2$ e/ou H é mostrado na Figura 39. Na Tabela 11 são listados os picos em ppm das moléculas uréia, metiluréia e dimetiluréia propilsilanzadas, cujo esqueleto de cada molécula é representado no rodapé da Tabela 11.

Observa-se com relação à espécie silano-uréia na região de 5 a 50 ppm do espectro (Figura 39), os picos referentes aos carbonos da cadeia propílica e das metoxilas. O carbono amídico (C_1) é registrado em 46,65 ppm, porém, os demais picos da cadeia propílica (C_2 e C_3) e o carbono metoxila C_4 aparecem desdobrados: C_2 em 26,35 e 26,33 ppm; C_3 em 8,21 e 6,95 ppm e C_4

silano-unia
 RITA CCL4/020
 EXP1 PULSE SEQUENCE: SCFOL
 DATE 05-06-91
 SOLVENT D2O
 FILE C

OBSERVE CARBON
 FREQUENCY 75.462 MHZ
 SPECTRAL WIDTH 12761.7 HZ
 ACQ. TIME 0.9 SEC
 RELAXATION DELAY 1.0 SEC
 PULSE WIDTH 45 DEGREES
 AMBIENT TEMPERATURE
 NO. REPETITIONS 24999
 DECOUPLE PROTON
 LOW POWER 20.08
 WALTZ-16 MODULATED
 CONTINUOUS DECOUPLING
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 LINE BROADENING 1.0 HZ
 FT SIZE 32K
 DISPLAY
 WIDTH OF PLOT 248.82 PPM
 START OF PLOT -15.55 PPM
 TOTAL TIME 12 HOURS
 29.9 MINUTES

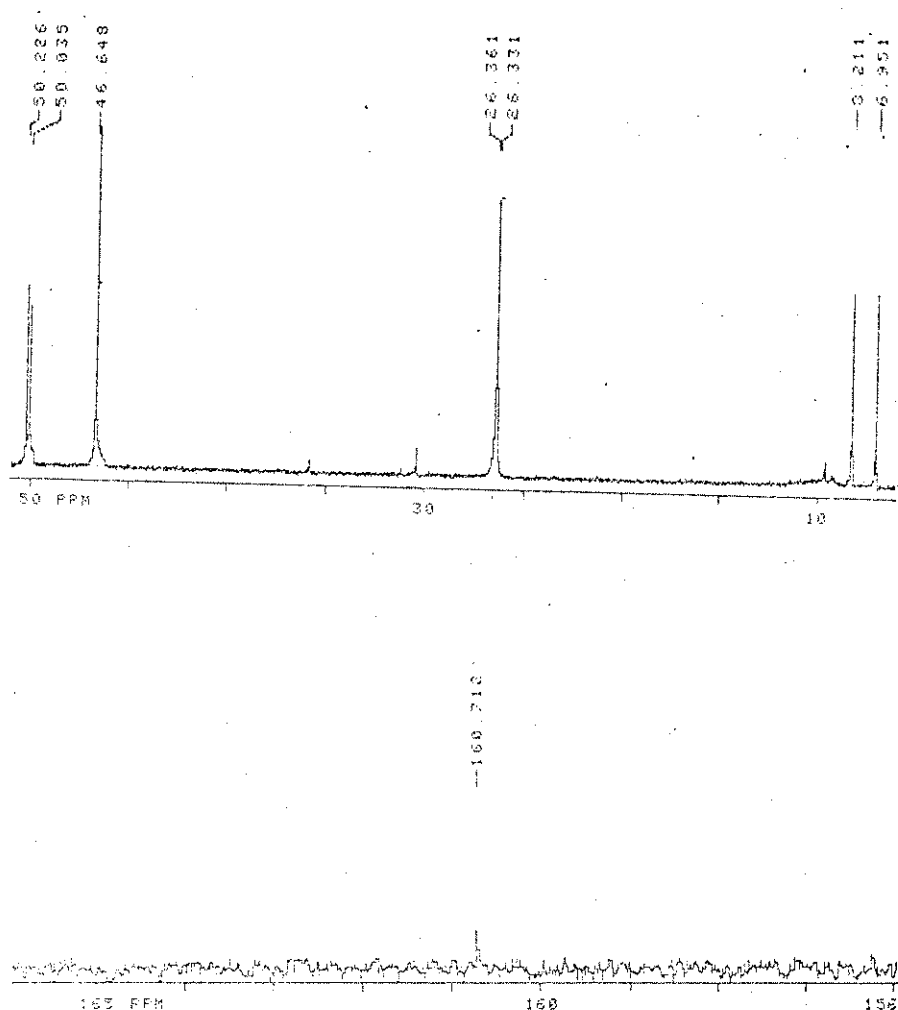
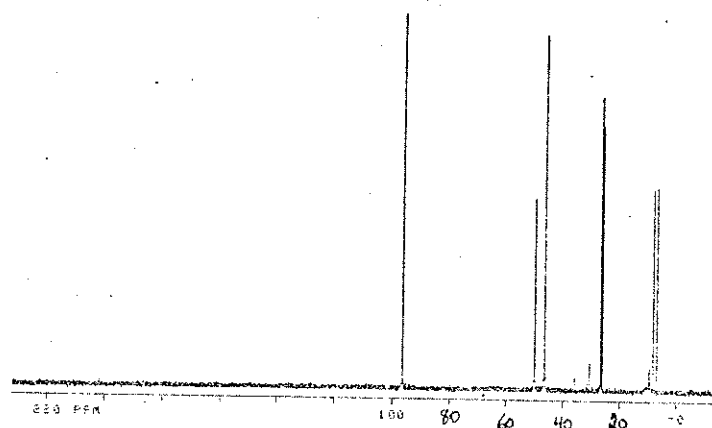
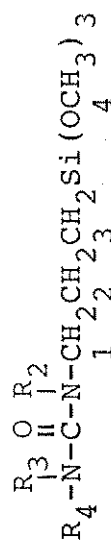


Figura 39. Espectro de RMN ^{13}C da molécula silano-u em solução de CCl_4 .

Tabela 11. Deslocamento químico de RMN de ^{13}C e ^1H das moléculas silanizadas em solução de CCl_4 .

Composto	^{13}C (δ em ppm)					^1H (δ em ppm)						
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	$\text{C}=\text{O}$	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	$\text{H}_{\text{N-H}}$
silano-u	46,65	26,31	8,21	50,22		160,71	3,45	1,80	0,65	3,50		
		26,33	6,95	50,04								
silano-mu	46,44	26,12	6,74	50,02	36,02	160,66	3,45	1,80	0,65	3,50	2,90	7,83
		25,72	7,99	49,83	35,73	155,58						
silano-dmu	46,33	25,99	6,57	49,74	30,11	159,17	3,45	1,90	0,80	3,55		
		26,60	7,84	49,94								

C_5 refere-se ao carbono metila.



silano-u: $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 silano-mu: $\text{R}_2=\text{H}$; $\text{R}_3=\text{CH}_3$; $\text{R}_4=\text{H}$ ou $\text{R}_4=\text{R}_1$
 silano-dmu: $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$; $\text{R}_4=\text{H}$

em 50,22 e 50,04 ppm. O carbono carbonila aparece em 160,71 ppm. Os demais picos em proporções reduzidas, atribuímos à impurezas no processo de síntese.

O espectro deste produto indica a presença de uma só carbonila, o que se torna um indicativo de um só produto substituído. Porém, o desdobramento dos picos C_2 , C_3 e C_4 em princípio, nos parece estranho e discordante com a idéia de um só produto. Entretanto, atribuímos este desdobramento a possível ocorrência de hidrólise das metoxilas. Esta hidrólise provocaria uma vizinhança diferente aos carbonos C_2 , C_3 e C_4 , daí o desdobramento dos picos referentes aos mesmos, como mostra a Figura 39.

O espectro de RMN 1H do produto silano-uréia, mostrado na Figura 40, registra três picos principais, em 0,65 ppm referente aos prótons do carbono C_3 (triplete); em 1,80 ppm em quinteto referente aos prótons H_2 e em 3,45 e 3,50 ppm têm-se os prótons H_1 (triplete) e metoxila H_4 (singleto). A proporção de prótons obtida pelas integrais dos picos apresentam uma relação de 4,8:1:1 para os prótons $(H_1 + H_4):H_2:H_3$, respectivamente, cuja proporção calculada seria de 5,5:1:1.

Considerando uma hidrólise na metoxila, a proporção fica em 5,2:1:1. Esta hipótese é mais concordante com o produto tetrasubstituído, conforme indica o espectro de RMN ^{13}C . Uma discordância em relação ao valor calculado deve ser atribuída à dificuldade de purificação e de manipulação do produto. O composto silano-uréia é um óleo viscoso, pouco solúvel em CCl_4 , solúvel em acetona e dmf, decompondo-se facilmente ao aquecimento, e hidrolisa com extrema facilidade. Nestas condições, não foi possível obter um produto totalmente isento de impurezas, o que refletiu nas análises elementares e nos espectros de RMN de

SIC-U 020
 EXP: PULSE SEQUENCE: SPPUL
 DATE: 10-28-91
 SOLVENT: D_2O
 DATA: SIC-U 020
 EXP: PULSE SEQUENCE: SPPUL
 DATE: 10-28-91
 SOLVENT: D_2O
 FILE: 1
 OBSERVED FREQUENCY
 FREQUENCY: 300.378 MHz
 SPECTRAL WIDTH: 5708.8 Hz
 ACQ. TIME: 3.552 SEC
 PULSE WIDTH: 30.000000
 AMBIENT TEMPERATURE
 NO. REPETITIONS: 512
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FT SIZE: 32K
 DISPLAY
 WIDTH OF PLOT: 10.0 PPM
 START OF PLOT: -0.2 PPM
 TOTAL TIME: 30.3 MINUTES

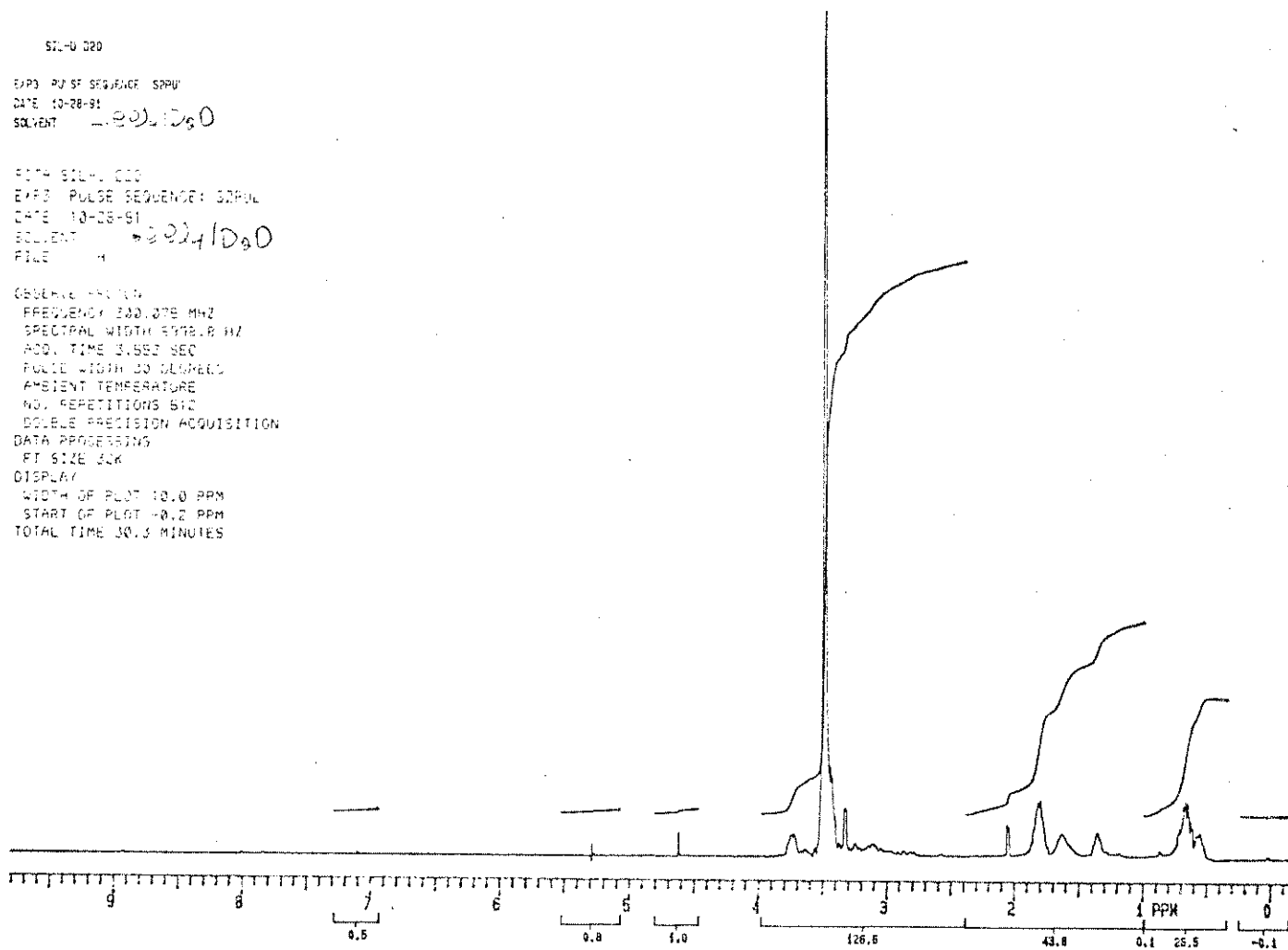


Figura 40. Espectro de RMN ^1H da molécula silano-u.

^{13}C e ^1H . Entretanto, as informações qualitativas obtidas destes espectros se mostram valiosas no contexto geral deste trabalho.

Outro fato importante no espectro de RMN ^1H é a ausência do pico de hidrogênio amídico que deveria ser registrado em torno de 7 ppm. O pico em 4,65 ppm é da hidroxila, que aparece devido à hidrólise, o que se observa pela pequena proporção do mesmo.

O espectro de RMN ^{13}C da espécie silano-mu, registrado na Figura 41, foi obtido em condições semelhantes ao espectro anterior e os picos são listados na Tabela 11.

Como no caso anterior, o espectro mostra desdobramentos dos picos referentes aos carbonos C_2 , C_3 e C_4 e, inclusive, para o carbono C_5 da metila. Neste caso, porém, as evidências apontam mais para uma mistura de produtos mono e dissubstituído, do que para o efeito de hidrólise na metoxila. O que justifica o desdobramento de C_2 , C_3 e C_4 pelas seguintes razões: a) o espectro de RMN ^{13}C mostra a existência de dois picos em 160,66 e 155,58 ppm, o que pode ser atribuído às carbonilas de dois produtos; b) as desproporções entre os picos desdobrados C_2 e C_5 é muito grande. Este fato parece estar mais de acordo com uma mistura de produtos, que refletem proporções diferentes entre eles; c) o espectro registra ainda o pico de próton amídico em 7,83 ppm. Os prótons em 2,90 ppm são relativos ao grupo metila (Figura 42).

Os dados de RMN estão concordantes com os dados de infravermelho, devido às seguintes evidências: a) não é observada banda de estiramento N-H para o silano-u e b) o composto silano-mu apresenta esta banda em 3278 cm^{-1} , a presença de um só pi

1 SINEM COL4/020
EXP4 PULSE SEQUENCE: S2PUL
DATE 03-11-91
SOLVENT D2O
FILE H

OBSERVE PROTON
FREQUENCY 300.075 MHZ
SPECTRAL WIDTH 5000.0 HZ
ACQ. TIME 3.002 SEC
PULSE WIDTH 39 DEGREES
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 145
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
FT SIZE 32K
DISPLAY
WIDTH OF PLOT 8.0 PPM
START OF PLOT 0.25 PPM
TOTAL TIME 7.3 MINUTES

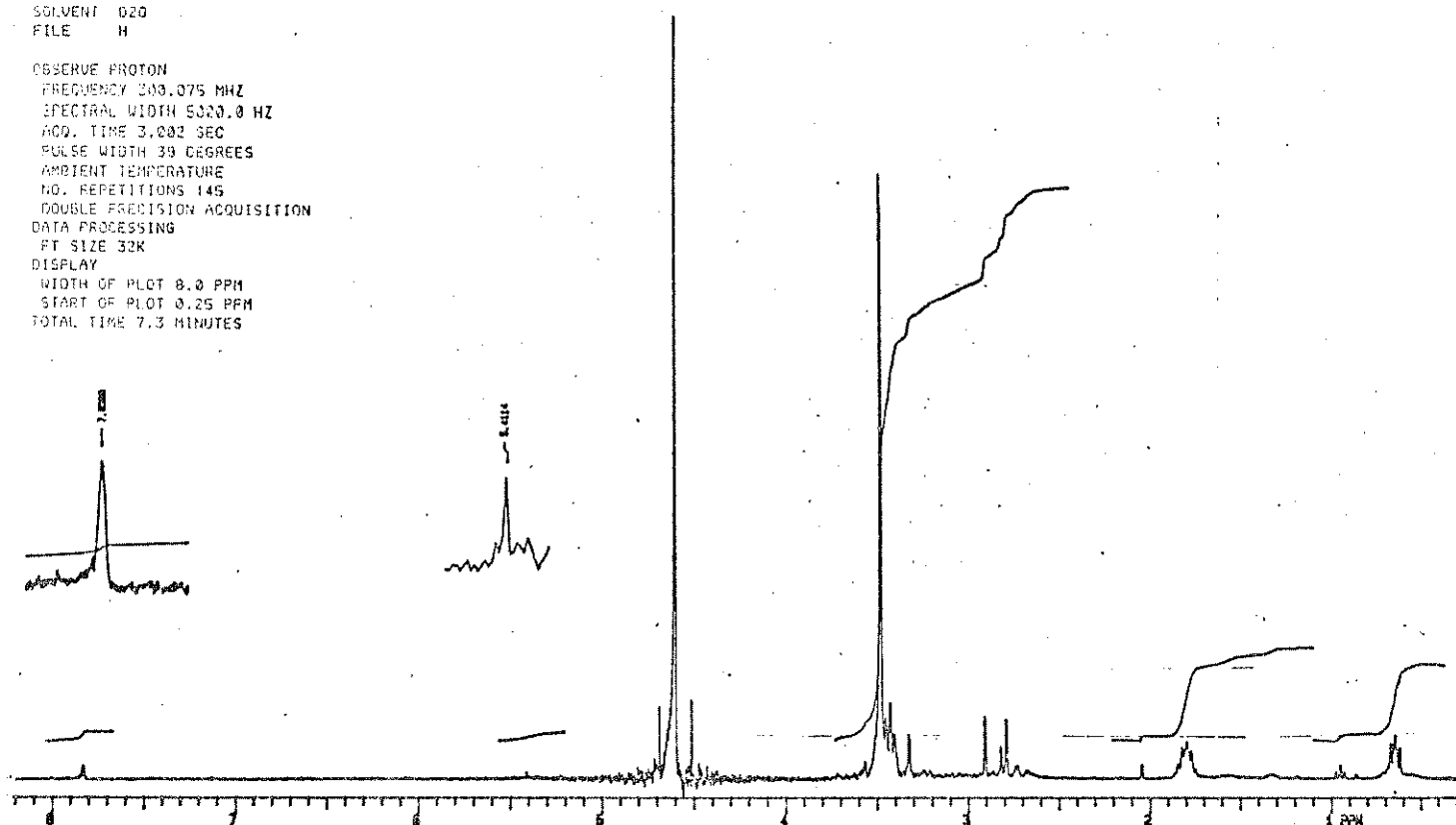


Figura 42. Espectro de RMN de ^1H da molécula silano-mu.

co nesta região está de acordo com a existência de uma amina monosubstituída; c) considerando RMN ^1H , observa-se que os picos $(\text{H}_1 + \text{H}_4):\text{H}_2:\text{H}_3$ estão na proporção de 6,0:1:1, próximos da proporção calculada 5,5:1:1.

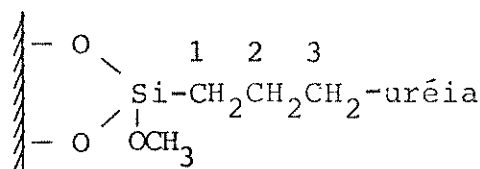
O espectro de RMN de ^{13}C do produto silano-dmu, registra os picos C_1 em 46,32 ppm, C_2 desdobrado em 25,99 e 26,60 ppm, C_3 em 6,59 e 7,84 ppm e C_4 em 49,74 e 49,94 ppm. O carbono metila aparece em 30,11 ppm e a carbonila em 159,17 ppm (Figura 43). O espectro, porém, registra um pico em 0,79 ppm característico de compostos de silício, o que pode ser proveniente das juntas de vedação.

O espectro de próton registra os picos H_1 (triplete) em 3,45 e H_4 (singleto) em 3,55 ppm, e em 1,9 ppm o quinteto e em 0,80 ppm o triplete. O espectro registra ainda um pico em torno de 0,15 ppm não caracterizado (Figura 44) [77].

O espectro de RMN de ^1H e ^{13}C desta última molécula apresentou registro de impurezas em maior proporção que as outras espécies, porém, algumas informações podem ser consideradas: a) o espectro de ^{13}C evidencia uma só carbonila; b) os picos referentes aos prótons H_1 , H_2 , H_3 e H_4 têm proporções adequadas.

4.9. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C) Sólido e em Suspensão de D_2O

A Figura 45 mostra o espectro de RMN ^{13}C /MAS da sílica funcionalizada sil-u, cuja estrutura proposta é mostrada abaiXO:



SILANO DMU CCL4/D2O
EXP4 PULSE SEQUENCE: S2PUL
DATE 12-14-91
SOLVENT D2O
FILE C

OBSERVE CARBON
FREQUENCY 75.462 MHZ
SPECTRAL WIDTH 18761.7 HZ
ACQ. TIME 0.6 SEC
RELAXATION DELAY 1.0 SEC
PULSE WIDTH 45 DEGREES
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 67235
DECOUPLE PROTON
LOW POWER 20 DB
WALTZ-16 MODULATED
CONTINUOUS DECOUPLING
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 1.0 HZ
FT SIZE 32K
DISPLAY
WIDTH OF PLOT 210.0 PPM
START OF PLOT -3.0 PPM
TOTAL TIME 33 HOURS
37.0 MINUTES

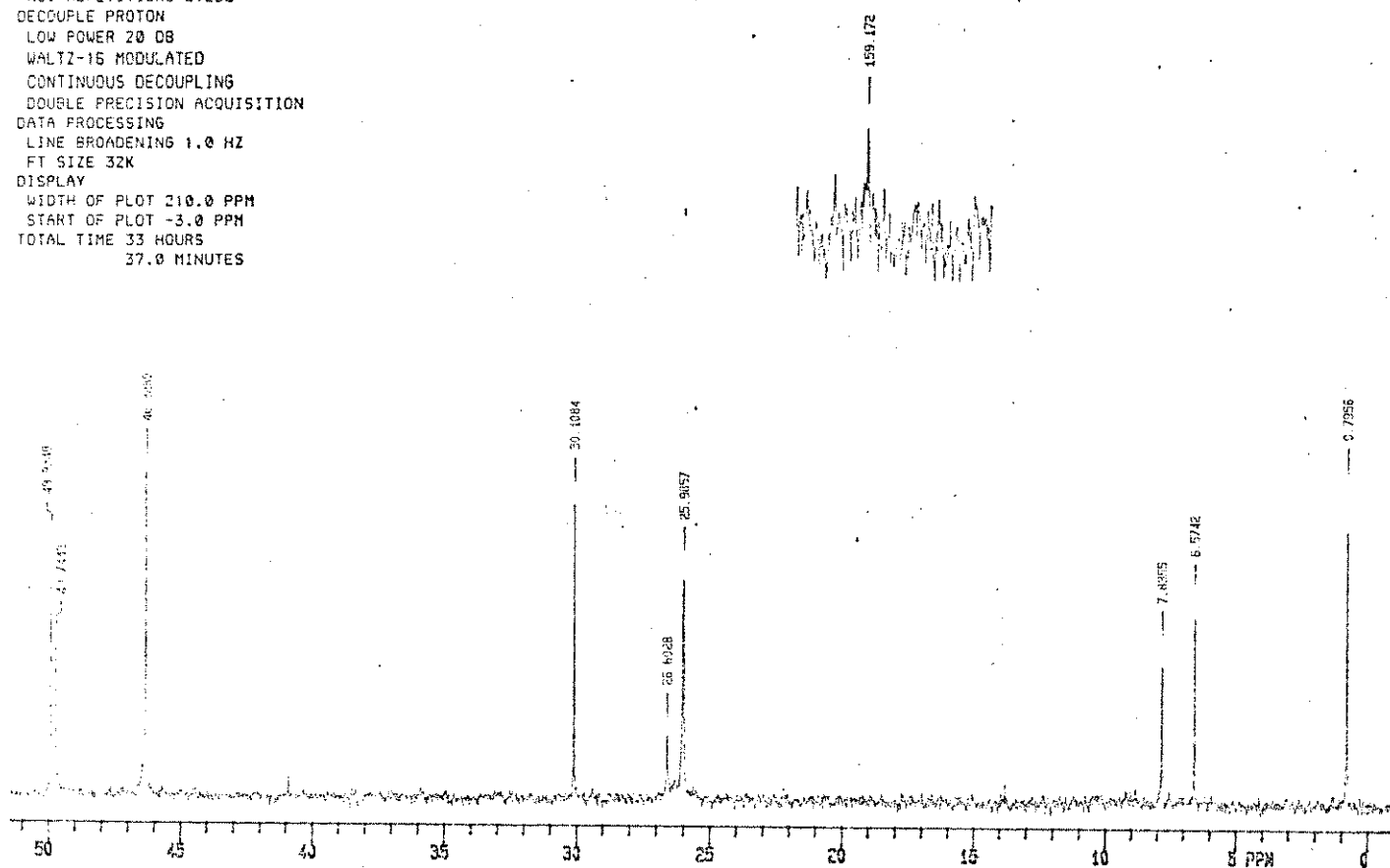


Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C do composto silano-dmu.

RITA SILANO DMU CCL4/D2O
EXPI PULSE SEQUENCE: SZPUL
DATE 12-16-91
SOLVENT D2O
FILE H

OBSERVE PROTON
FREQUENCY 320.075 MHZ
SPECTRAL WIDTH 5998.8 HZ
ACQ. TIME 3.553 SEC
PULSE WIDTH 10 DEGREES
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 64
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
FT SIZE 32K
DISPLAY
WIDTH OF PLOT 7.0 PPM
START OF PLOT -1.0 PPM
TOTAL TIME 3.0 MINUTES

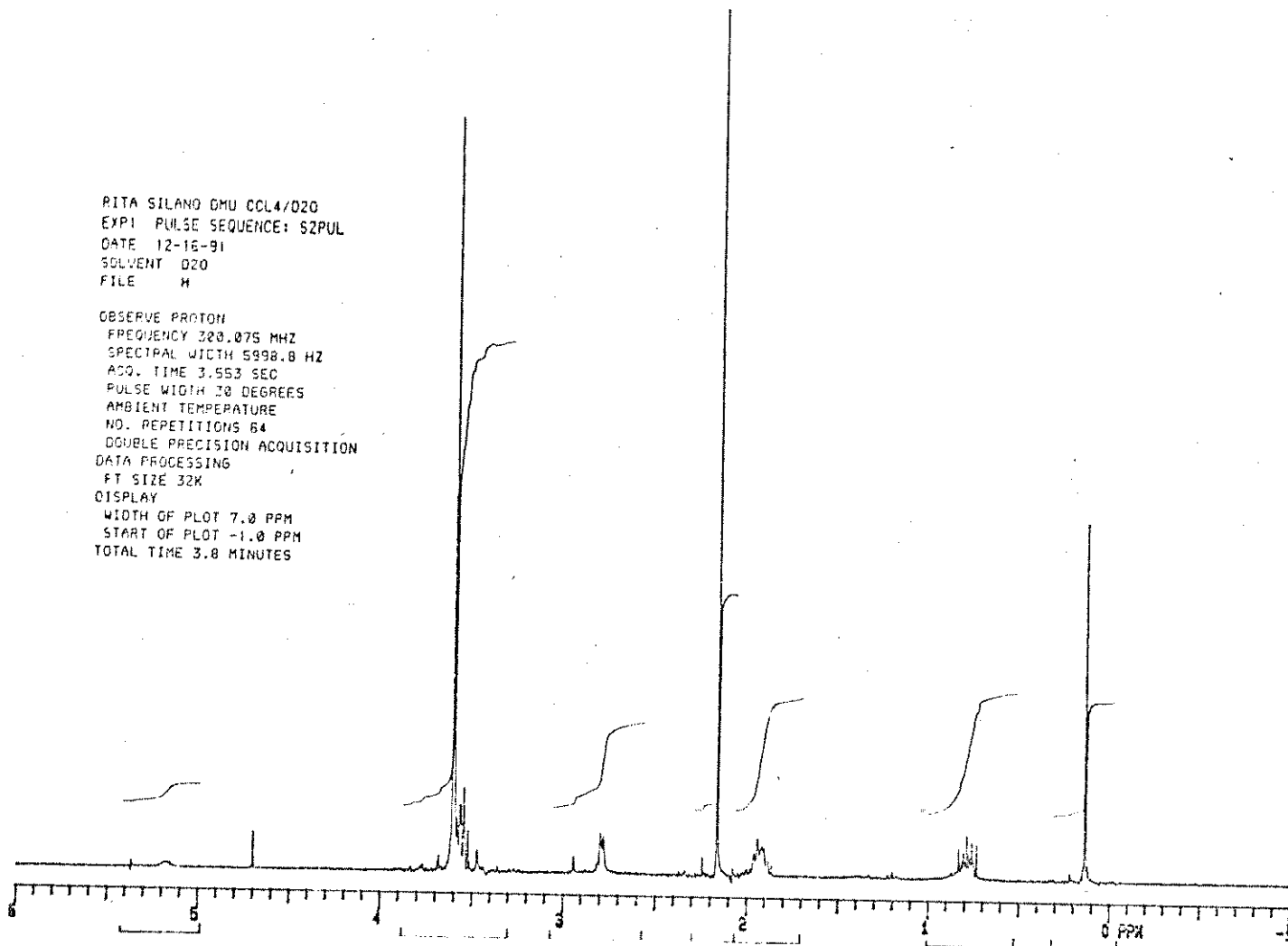


Figura 44. Espectro de RMN ^1H do produto silano-dmu.


 FID3
 DATE 21-10-91

SC 75.463
 SY 75.0
 O1 71.41.129
 S1 53.50.6
 T1 53.50.6
 S4 18.98.18
 HZ/PT 1.565

PW 3.0
 RO 1.0
 AG 1.769
 RD 400
 NS 108492
 TE 297

FX 23200
 CX 1000.000
 CY 150.000

LB 50.000
 CB 35.0
 CX 35.00
 CY 10.00
 F1 230.113P
 F2 19.2413P
 HZ/CK 1000.000P
 PR/CK 1000.000P
 SR 1150.125
 67.00

RITA G-13/MAS

150.311

93.812

44.880

25.831

15.872

8.962

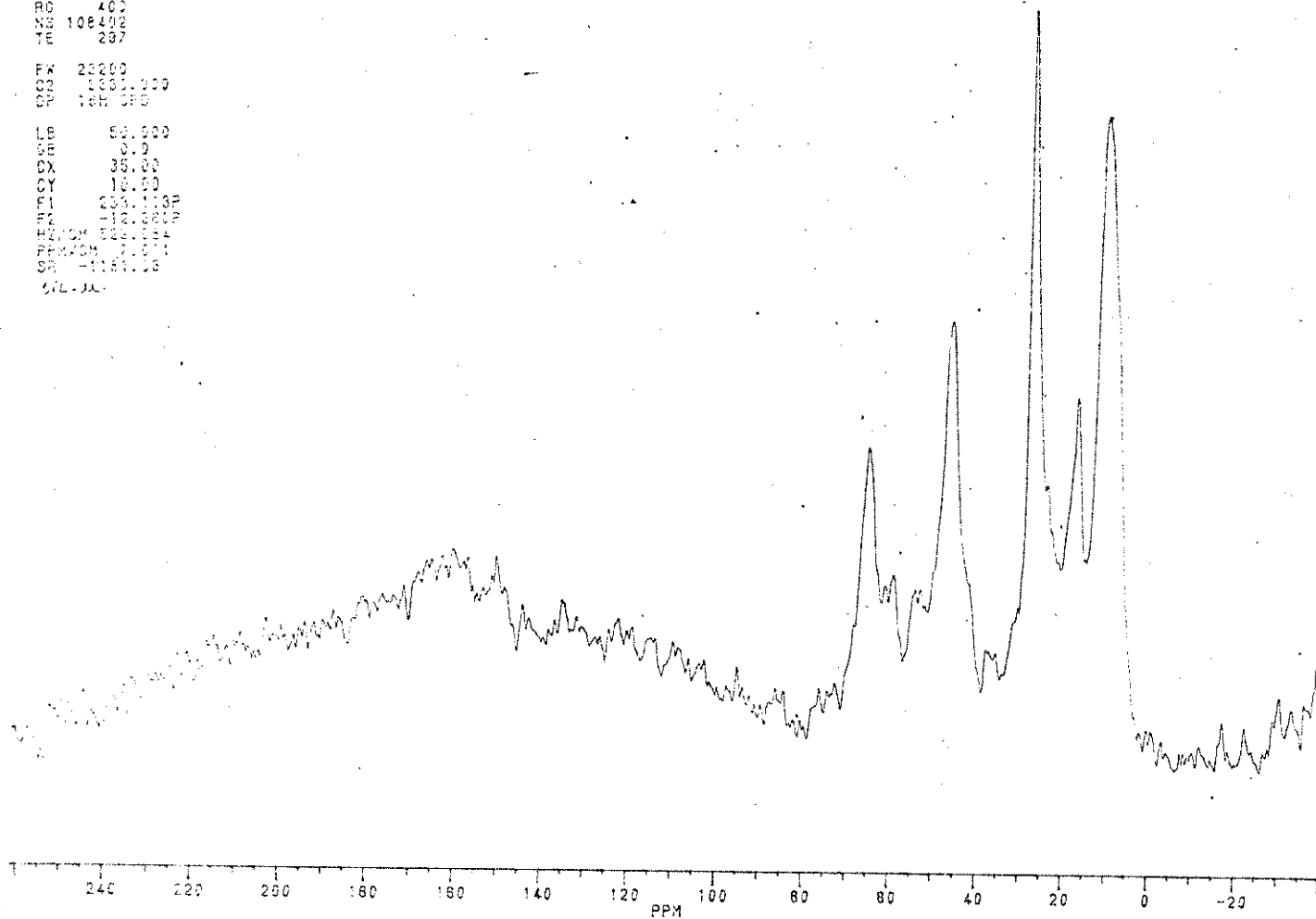


Figura 45. Espectro de $^{13}\text{C}/\text{MAS}$ de sil-u sólido, em 75,0 MHz.

Nota-se no espectro do sólido que o pico correspondendo à carbonila não aparece definido. Na tentativa de melhorar a resolução nesta região, um novo espectro de ^{13}C foi feito em sus pensão de $\text{D}_2\text{O}/\text{CCl}_4$, resultando no espectro da Figura 46. Os carbonos C_1 , C_2 e C_3 da cadeia propílica, correspondem aos picos 8,89; 25,66 e 44,66 ppm, respectivamente [67]. O pico em 63,8 ppm está posicionado na região de carbono metoxila, porém, nos parece improvável existir grupos metoxilas na sílica, visto que a mesma foi lavada com água, no processo de separação. A carbonila aparece em 158,3 ppm, evidenciando assim o ligante na superfície da sílica, preso através de cadeia propílica. No espectro da sílica funcionalizada sil-u em suspensão, houve deslocamento na posição dos picos, em média de 5 ppm, o que se observa principalmente pela posição da carbonila que variou de 159,3 ppm no sólido para 164,4 ppm no espectro obtido em suspensão de D_2O . Os picos referentes aos carbonos propílicos C_1 , C_2 e C_3 são registrados em 10,0; 30,9 e 49,0 ppm (Figura 46), respectivamente. Porém, o espectro em suspensão apresentou picos adicionais nesta região em 16,2; 36,5 e 57 ppm. Estes picos podem também corresponder a carbonos da cadeia propílica, presos à superfície de maneira diferente à proposta feita anteriormente. Maiores esclarecimentos destes picos serão obtidos com as técnicas CP/MAS futuramente. Devemos ressaltar que a molécula da uréia apresentou evidências de máxima substituição no processo de silanização, o que aumentou bastante a forma de ancoramento [71, 77].

O espectro da sílica funcionalizada com dmu, Figura 47, apresentou os picos dos carbonos C_1 , C_2 e C_3 em 10,0; 30,0 e 48,5 ppm, respectivamente, porém, em baixa intensidade. Os carbonos metoxila aparecem em 56,9 ppm. O pico em 16,4 ppm nos pare-



FID2
AU PROG:
HDEC.AUR
DATE 18-9-91

GF 75.489
SY 75.0
OI 7098.398
SI 4098
TO 1024
SH 22727.273
HZ/PT 11.097

PM 0.0
RD 0.0
AC 0.023
RG 200
NS 17870
TE 297

FW 28500
OZ 5000.000
DP 2H 00

LB 50.000
GB 0.0
GX 30.00
CY 17.00
F1 260.845P
F2 -49.153P
HZ/CM 757.208
PPM/CM 10.033
SR -1178.24
S.D.A

98.0122

38.5121

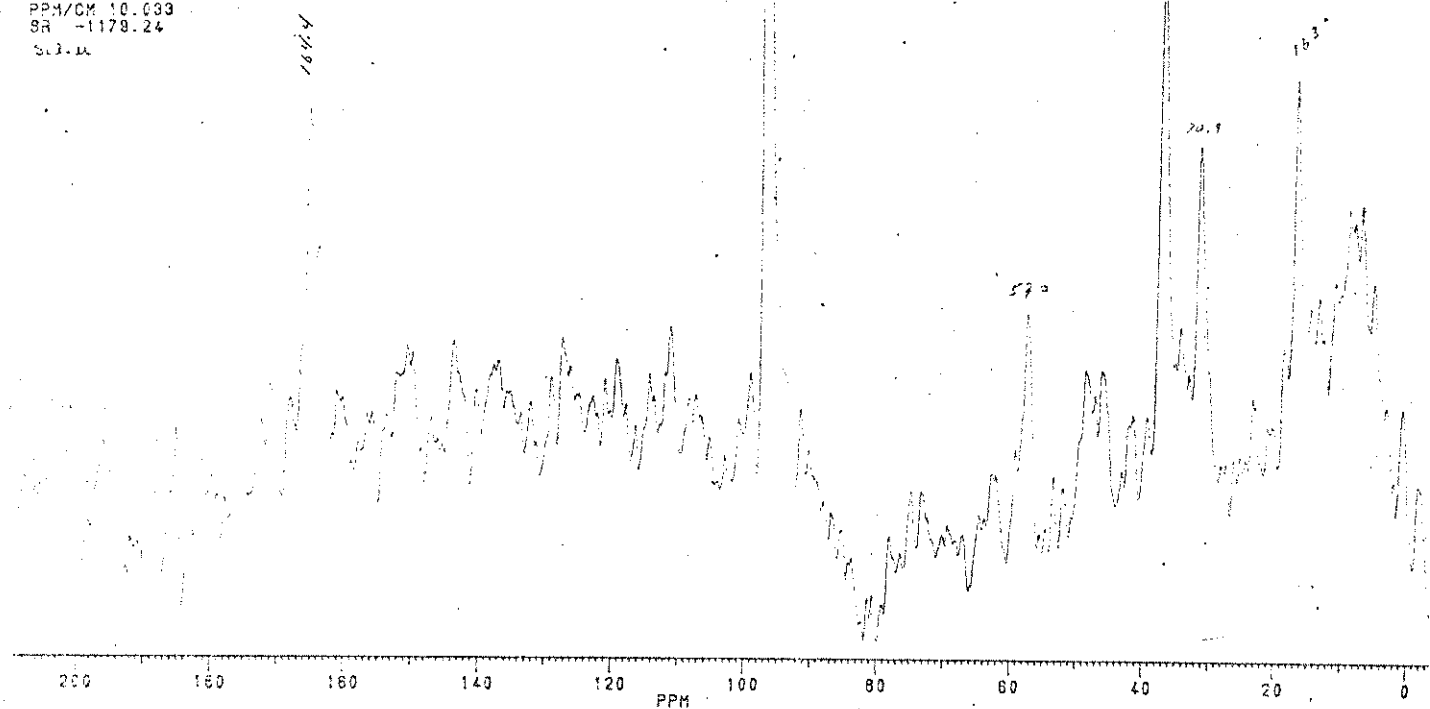


Figura 46. Espectro de ^{13}C de sil-u em suspensão de D_2O .

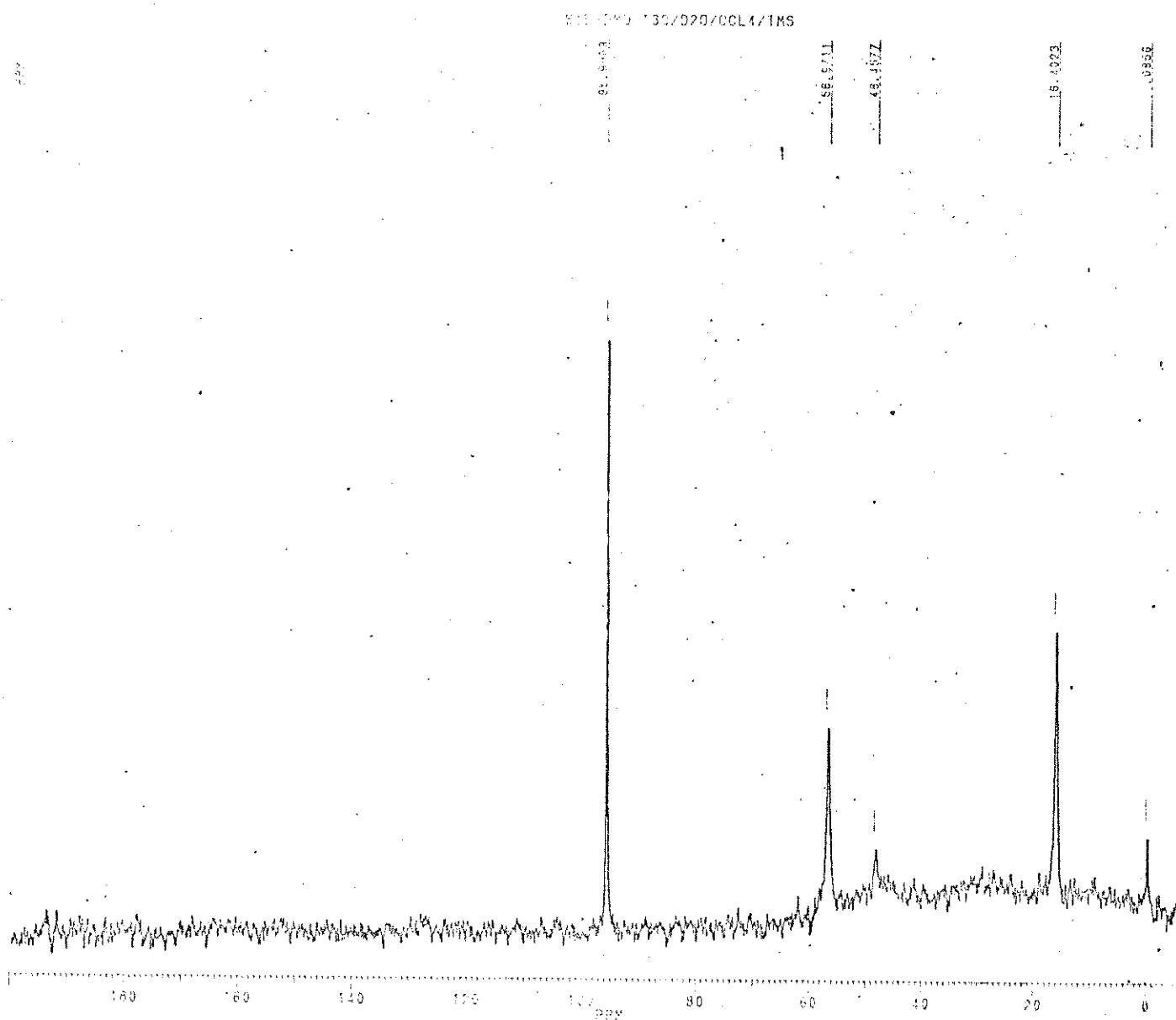


Figura 47. Espectro de ^{13}C da amostra sil-dmu em suspensão de D_2O , em 75,0 MHz, no aparelho Bruker, tempo total = 37,41 h; LB = 10,000 Hz; PW = 3,5°; SI = 64 K.

ce corresponder ao mesmo pico observado nos espectros da sil-u, em torno de 15 ppm.

4.10. Adsorção em Solução

A adsorção em solução é um processo mais complexo, relativo a adsorção gasosa, visto que, interações adicionais surgem entre os componentes do sistema, gerando assim, competitividade entre o soluto e a superfície, solvente e superfície e entre soluto e solvente [57].

A adsorção em solução não eletrolítica, na interface superfície-solução pode ser vista sob dois aspectos físicos. 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. 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 mais aplicável à análise simples, onde toma-se como base os modelos usados para adsorção de gases, inferindo-se parâmetros específicos do sistema em solução, aproximando-o de um sistema ideal e que seja concordante com os dados experimentais [57].

Um modelo aplicável à adsorção é o de Langmuir, que considera a superfície composta de sítios de adsorção, de área δ^0 , na qual toda espécie adsorvida interage somente com um sí-

tio, formando assim, uma monocamada na superfície. Neste processo interativo, o calor de adsorção independe da extensão da superfície, mesmo considerando que na adsorção acontece um processo seletivo. Neste tratamento, a fração molar dos componentes da solução é constante em toda a extensão da solução, exceto na região adjacente à superfície [57].

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

$$n_s = \frac{V_T \Delta C_s}{m}$$

(Equação 21)

onde n_s é a quantidade de moles do soluto adsorvido pela massa do adsorvente, 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.

Considerando o sistema no equilíbrio, n_s é função da concentração e temperatura, isto é $n_s = f(C_s, T)$.

Na prática, trabalha-se geralmente em temperatura constante, daí, $n_s = f_T(C_s)$.

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 isoterma de adsorção, obtida a partir do gráfico de n_s versus varia-

ção da concentração do sobrenadante, no sistema em equilíbrio.

Representando o sistema de adsorção desenvolvido a 298 K, a volume constante, e considerando o equilíbrio, temos:

$$\begin{aligned} A(\text{solute em solução, } N_2) + B(\text{solvente adsorvido, } N_1^S) &= \\ = A(\text{solute adsorvido, } N_2^S) + B(\text{solvente na solução, } N_1) \end{aligned}$$

A constante de equilíbrio K é então dada por:

$$K = \frac{N_2^S \cdot N_1}{N_1^S \cdot N_2}$$

(Equação 22)

onde N_2 e N_1 são as frações molares do soluto e solvente na solução, N_2^S e N_1^S do soluto e solvente na superfície do adsorvente, a qual em termos de atividade do solvente e soluto torna-se

$$K = \frac{N_2^S \cdot a_1}{N_1^S \cdot a_2}$$

(Equação 23)

visto que o tratamento é restrito à solução diluída, a_1 é constante, $N_2^S + N_1^S = 1$, podem ainda escrever que $b = \frac{K}{a_1}$. Assim, a Equação 23 torna-se

$$N_2^S = \frac{ba_2}{1 + ba_2}$$

(Equação 24)

Substituindo ainda N_2^S por $\frac{n_f^{ns}}{n_s}$, onde n_f é a quantidade de moles do soluto adsorvido por massa do adsorvente em gra-

ma e n^S é o número de sítios de adsorção por grama de adsorvente (que corresponde ao número máximo de moles de soluto adsorvido por grama de adsorvente) [57].

A Equação 24 pode então ser escrita:

$$n_f = \frac{n^S \cdot b \cdot a_2}{1 + ba_2}$$

(Equação 25)

Por outro lado, em solução diluída, o efeito da atividade se anula, assim a_2 pode ser substituído por C_s (concentração do soluto). Por outro lado, com o aumento da concentração (C_s), n_f tende ao valor limite da capacidade do adsorvente, isto é, ao valor de n^S . A intensidade de adsorção é avaliada pelo valor de b , que está relacionado diretamente com K .

Assim, considerando uma aproximação com a condição ideal, obtém-se, a partir da Equação 25, a expressão para a adsorção em solução diluída, equivalente ao sistema de adsorção sólido-gás de Langmuir.

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{C_s}{n^S} + \frac{1}{n^S \cdot b}$$

(Equação 26)

Os valores de n^S e b podem ser obtidos aplicando-se a Equação 26 aos sistemas, quando se constrói um gráfico de $\frac{C_s}{n_f}$ em função de C_s . O coeficiente angular (α) é igual a $\frac{1}{n^S}$ e o coeficiente linear (β) é $\frac{1}{n^S \cdot b}$, onde b é a constante interfacial e n^S é a quantidade máxima de moles do soluto (cátion) adsorvida por grama do adsorvente.

O sistema de adsorção em batelada foi usado neste trabalho para o estudo da adsorção dos cátions divalentes Co, Cu, Ni, Zn, Cd e Hg nos solventes acetona e etanol com as três superfícies funcionalizadas, e em meio aquoso, variando o pH para as superfícies funcionalizadas com os ligantes uréia e dimetiluréia.

Os dados obtidos para os sistemas estudados são mostrados nas Tabelas de 12 a 15 para os sistemas sil-u com CuCl_2 em acetona, sil-u com CuCl_2 em etanol, sil-mu com CuCl_2 em acetona e sil-dmu com CuCl_2 em acetona, respectivamente. As Figuras 48 e 49 mostram as respectivas isotermas, correspondentes aos dados das Tabelas 12 e 13, com a reta de linearização $\frac{C_s}{n_f}$ versus C_s .

As tabelas referentes aos dados dos demais sistemas de adsorção são mostradas no Apêndice A em numeração de 1 a 17. Os parâmetros mostrados são: m representa a massa do adsorvente, C_i representa a concentração inicial do soluto, C_s a concentração do soluto (íon metálico) no sobrenadante após o equilíbrio e n_f é a quantidade de moles do soluto adsorvido por grama do adsorvente que se obtém da relação $n_f = \frac{n_i - n_s}{m}$, onde n_i é a quantidade de moles inicial do soluto e n_s é a quantidade de moles do sobrenadante após o equilíbrio.

O valor de n^s representa a quantidade de moles máximo adsorvido, quando ocorre saturação da superfície, o que teoricamente representa o patamar da isoterma de n_f versus C_s como mostram, por exemplo, as Figuras 48 e 49.

Na Figura 50 são representadas as isotermas de quimisorção dos seis íons divalentes sobre a superfície funcionalizada, sil-u, em etanol. A Figura 51 mostra as curvas para a super

Tabela 12. Quimissorção de CuCl_2 sobre sil-u em acetona, a 298 K.

$\frac{m \cdot 10^3}{\text{g}}$	$\frac{C_i \cdot 10^3}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s \cdot 10^3}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{n_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s/n_f}{\text{g dm}^{-3}}$
99,95	0,35	0,09	1,31	0,66
100,15	0,58	0,21	1,83	1,17
100,00	1,16	0,74	2,11	3,51
100,14	1,74	1,29	2,30	5,61
100,10	2,32	1,84	2,42	7,60
100,05	2,91	2,40	2,53	9,49
100,00	3,44	2,98	2,53	11,78
100,06	4,07	3,56	2,54	14,03
100,13	5,23	4,72	2,55	18,53
100,00	5,58	5,06	2,55	19,84
100,10	5,82	5,30	2,60	20,41

Tabela 13. Quimissorção de CuCl_2 sobre sil-u em etanol, a 298 K.

$\frac{m \cdot 10^3}{\text{g}}$	$\frac{C_i \cdot 10^3}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s \cdot 10^3}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{n_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s/n_f}{\text{g dm}^{-3}}$
100,10	0,50	0,32	0,90	3,57
100,00	1,00	0,74	1,30	5,70
99,97	1,48	1,20	1,55	7,74
100,00	1,98	1,62	1,80	9,00
100,00	2,48	2,09	1,95	10,72
100,00	2,98	2,58	2,00	12,90
100,00	3,46	3,05	2,05	14,88
105,00	4,00	3,57	2,05	17,43
100,03	4,46	4,05	2,04	19,80
99,92	4,96	4,55	2,06	22,10

Tabela 14. Quimissorção de CuCl_2 sobre sil-mu em acetona, a 298 K.

$\frac{m \cdot 10^3}{\text{g}}$	$\frac{C_i \cdot 10^3}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s \cdot 10^3}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{n_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s/n_f}{\text{g dm}^{-3}}$
100,50	0,55	0,45	0,50	9,00
100,00	1,10	0,96	0,70	13,71
100,00	1,65	1,48	0,85	17,41
104,00	2,20	2,00	0,95	21,05
100,90	2,75	2,55	0,99	25,76
101,00	3,30	3,10	0,99	31,31
100,00	3,85	3,65	0,98	37,29
100,20	4,40	4,20	1,00	42,00
100,30	4,95	4,75	1,02	46,60

Tabela 15. Quimissorção de CuCl_2 sobre sil-dmu em acetona, a 298 K.

$\frac{m \cdot 10^3}{\text{g}}$	$\frac{C_i \cdot 10^3}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{C_s \cdot 10^3}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{n_f \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{C_s/n_f}{\text{g dm}^{-3}}$
99,80	0,13	0,15	0,58	2,60
100,20	0,65	0,45	1,01	4,46
100,10	1,30	1,00	1,52	6,58
100,00	1,96	1,61	1,73	9,31
100,40	2,80	2,40	2,00	12,00
100,20	3,36	2,95	2,05	14,39
100,20	3,92	3,50	2,10	16,67
100,10	3,92	3,50	2,06	16,99
100,10	4,48	4,05	2,10	19,28

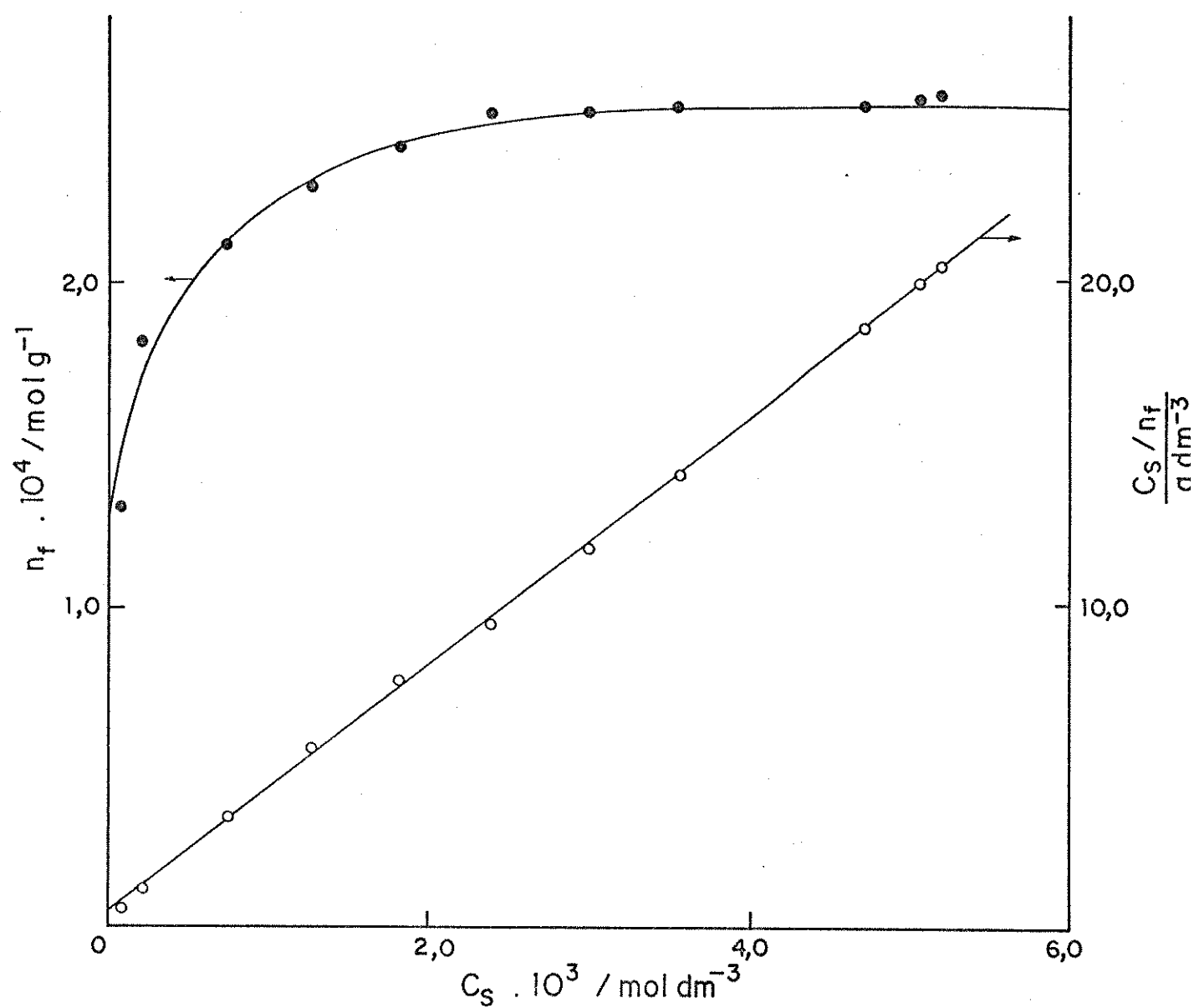


Figura 48. Isotherma de quimissorção do número de moles fixos (n_f) de CuCl_2 sobre sil-u em acetona a 298 K. A reta representa a linearização da isoterma de adsorção (C_s / n_f versus C_s).

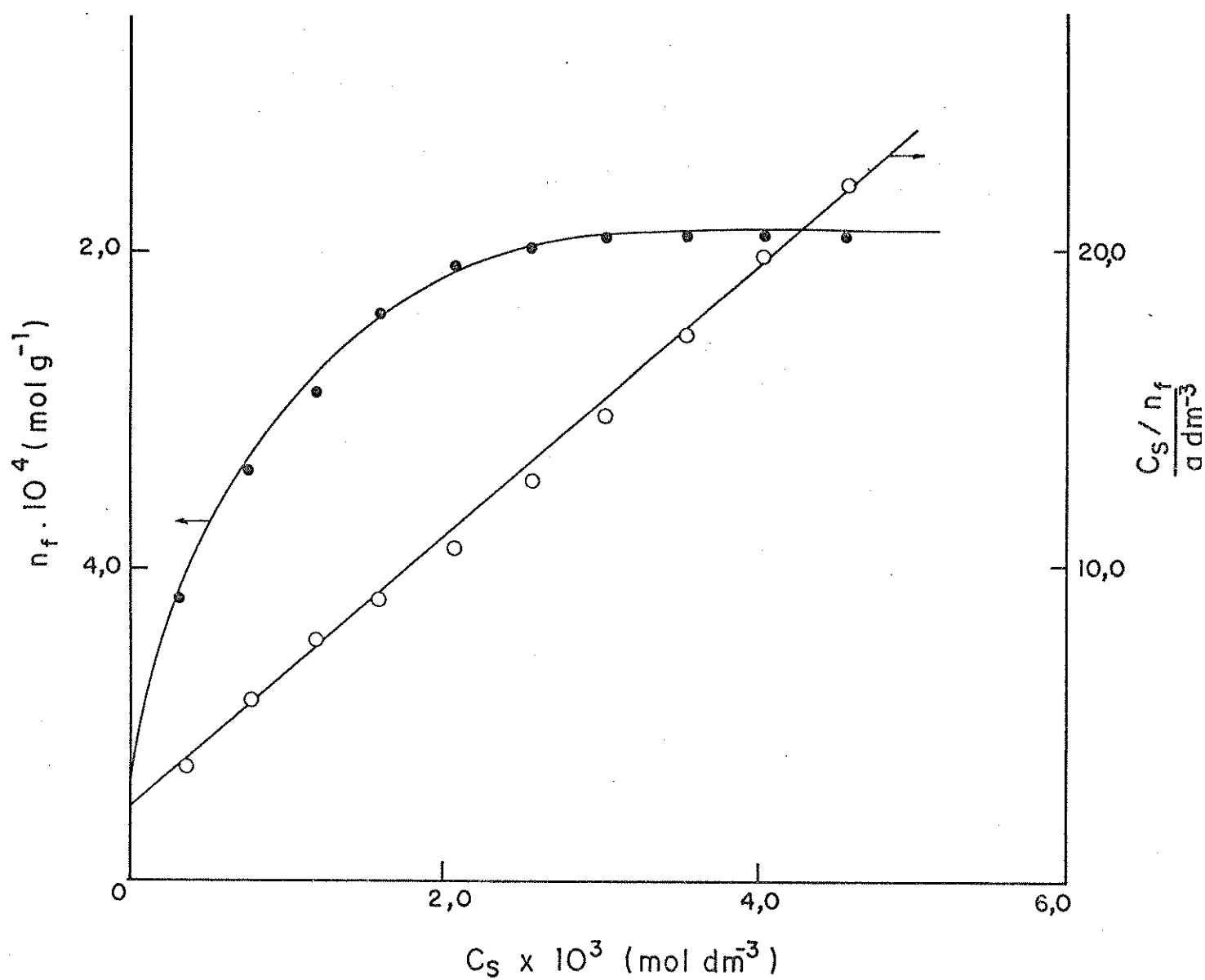


Figura 49. Isotherma de quimissorção do número de moles fixos (n_f) de CuCl_2 sobre sil-u em etanol versus a concentração de equilíbrio do soluto a 298 K. A reta representa a linearização da isoterma de adsorção (C_s/n_f versus C_s).

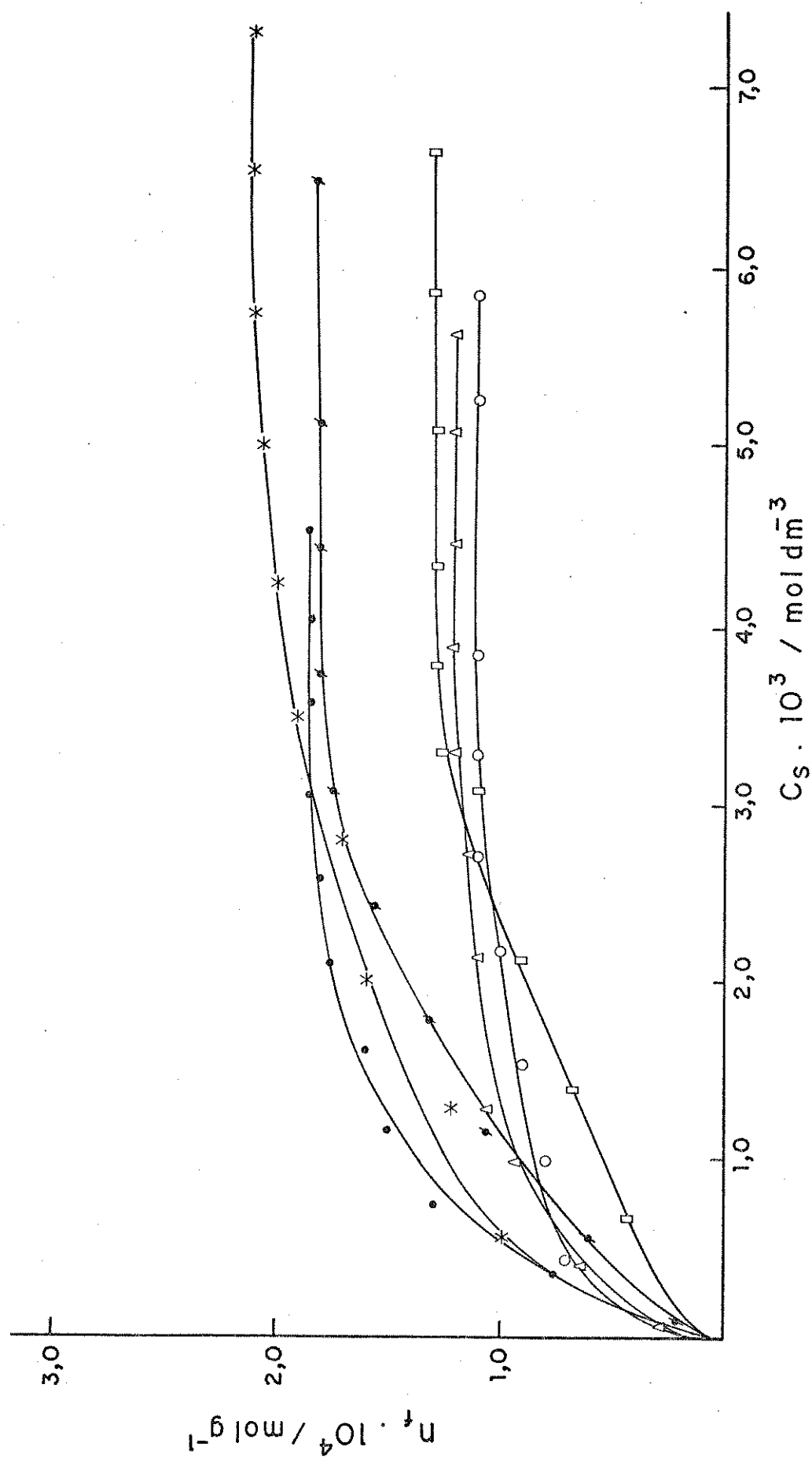


Figura 50. Isotermas de quimissorção dos íons divalentes Co(o), Cu(•), Ni(□), Zn(•), Cd(Δ) e Hg(♢) sobre sil-u em etanol a 298 K.

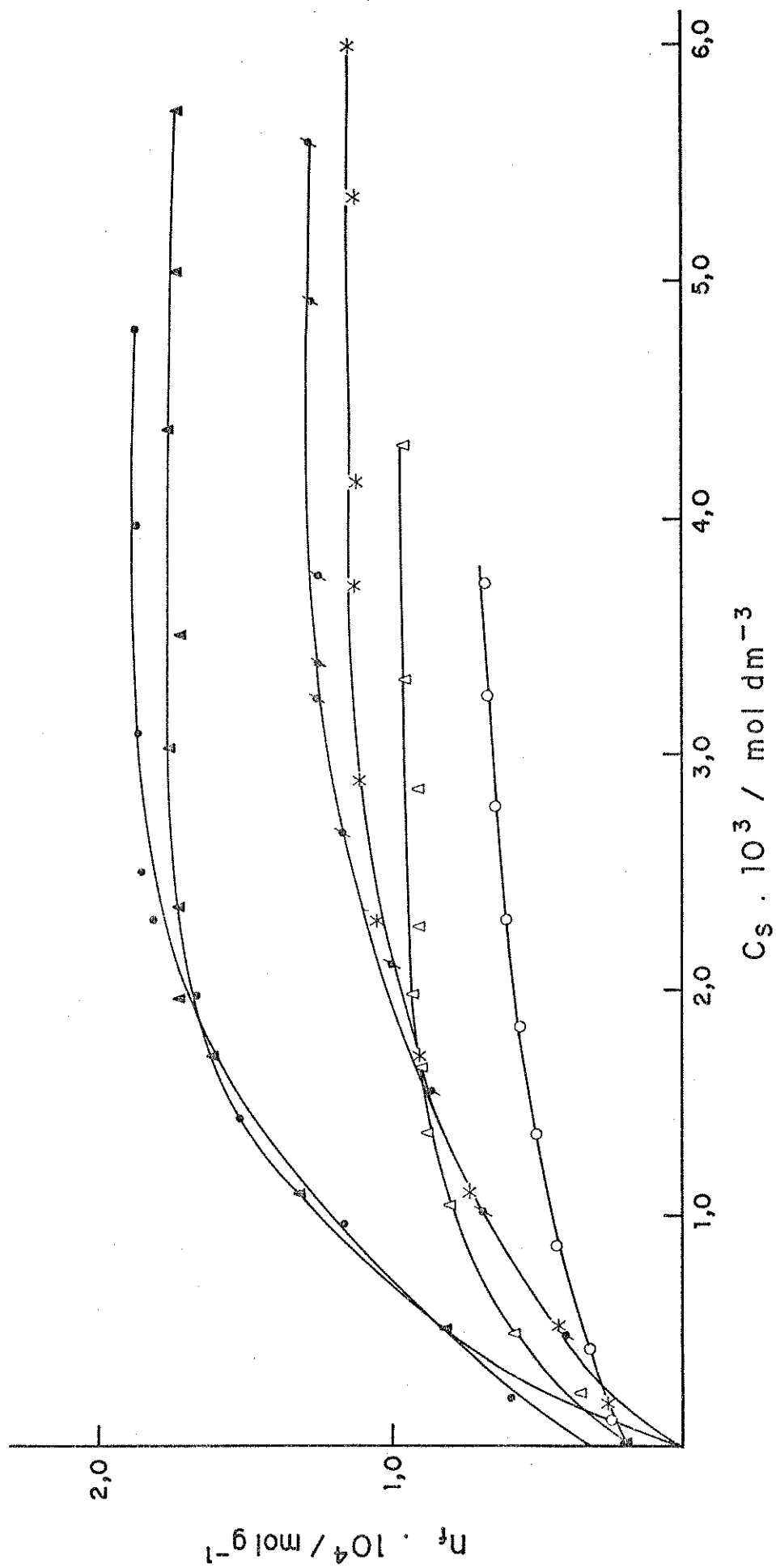


Figura 51. Isotermas de quimissorção dos íons divalentes $\text{Co}(\circ)$, $\text{Cu}(\ast)$, $\text{Ni}(\bullet)$, $\text{Zn}(\Delta)$, $\text{Cd}(\Delta)$ e $\text{Hg}(\phi)$ sobre sil-dmu em etanol a 298 K.

Tabela 16. Dados de adsorção dos cátions sobre as superfícies funcionalizadas a 298 K.

Superfície	M(II)	Solvente	$\frac{n^S \cdot 10^4}{\text{mol g}^{-1}}$	$\frac{b \cdot 10^{-3}}{\text{mol dm}^{-3}}$	r
Sil-u	Co	etanol	$1,18 \pm 0,01$	2,88	0,999
		acetona	$2,43 \pm 0,01$	5,79	0,999
	Cu	etanol	$2,34 \pm 0,01$	1,92	0,998
		acetona	$2,63 \pm 0,01$	7,48	0,999
	Ni	etanol	$1,64 \pm 0,01$	0,58	0,993
	Zn	etanol	$2,42 \pm 0,01$	0,99	0,999
		acetona	$2,28 \pm 0,01$	7,77	0,999
	Cd	etanol	$1,26 \pm 0,01$	3,80	0,999
	Hg	etanol	$2,01 \pm 0,01$	0,87	0,996
Sil-dmu	Co	etanol	$0,79 \pm 0,01$	1,44	0,998
		acetona	$1,16 \pm 0,01$	5,16	0,999
	Cu	etanol	$2,14 \pm 0,01$	1,71	0,998
		acetona	$2,41 \pm 0,01$	1,78	0,999
	Ni	etanol	$1,92 \pm 0,01$	1,94	0,994
	Zn	etanol	$1,34 \pm 0,01$	1,17	0,997
		acetona	$1,42 \pm 0,01$	2,24	0,998
	Cd	etanol	$1,06 \pm 0,01$	2,53	0,998
	Hg	etanol	$1,61 \pm 0,01$	0,79	0,993
Sil-mu	Co	acetona	$1,70 \pm 0,01$	2,26	0,998
	Cu	acetona	$1,13 \pm 0,01$	1,98	0,998
	Zn	acetona	$0,78 \pm 0,01$	0,93	0,998

fície sil-dmu também em etanol e as Figuras 52, 53 e 54 representam as curvas para as três superfícies, sil-u, sil-mu e sil-dmu, com os íons Cu, Co e Zn em acetona, respectivamente.

A Tabela 16 mostra o conjunto dos dados referentes à adsorção dos cátions divalentes sobre as superfícies funcionalizadas nos solventes etanol e acetona.

Em virtude do baixo grau de funcionalização obtido com o ligante metiluréia, não foi possível obter a adsorção dos cátions sobre esta superfície no solvente etanol.

A partir dos dados da Tabela 16, o qual são observadas as relações mostradas na Tabela 17, nota-se o efeito do solvente sobre o grau de adsorção. Comparando-se as superfícies sil-u e sil-dmu em acetona e etanol para os cátions Co, Cu e Zn, percebe-se que a adsorção tende para um maior valor em acetona. Este fato pode ser observado também pela inclinação da reta $\frac{C_s}{n_f}$ versus C_s , quando se aplica a Equação 26 de Langmuir, como mostram as Figuras 55 e 56.

Tabela 17. Seqüência de adsorção obtida para os cátions sobre as superfícies funcionalizadas.

Superfície	M(II)	Solvente
sil-u	Zn $\approx$ Cu > Hg > Ni > Cd $\approx$ Co	etanol
sil-dmu	Cu > Ni > Hg > Zn > Cd > Co	etanol
sil-u	Cu > Co > Zn	acetona
sil-mu	Co > Cu > Zn	acetona
sil-dmu	Cu > Zn > Co	acetona

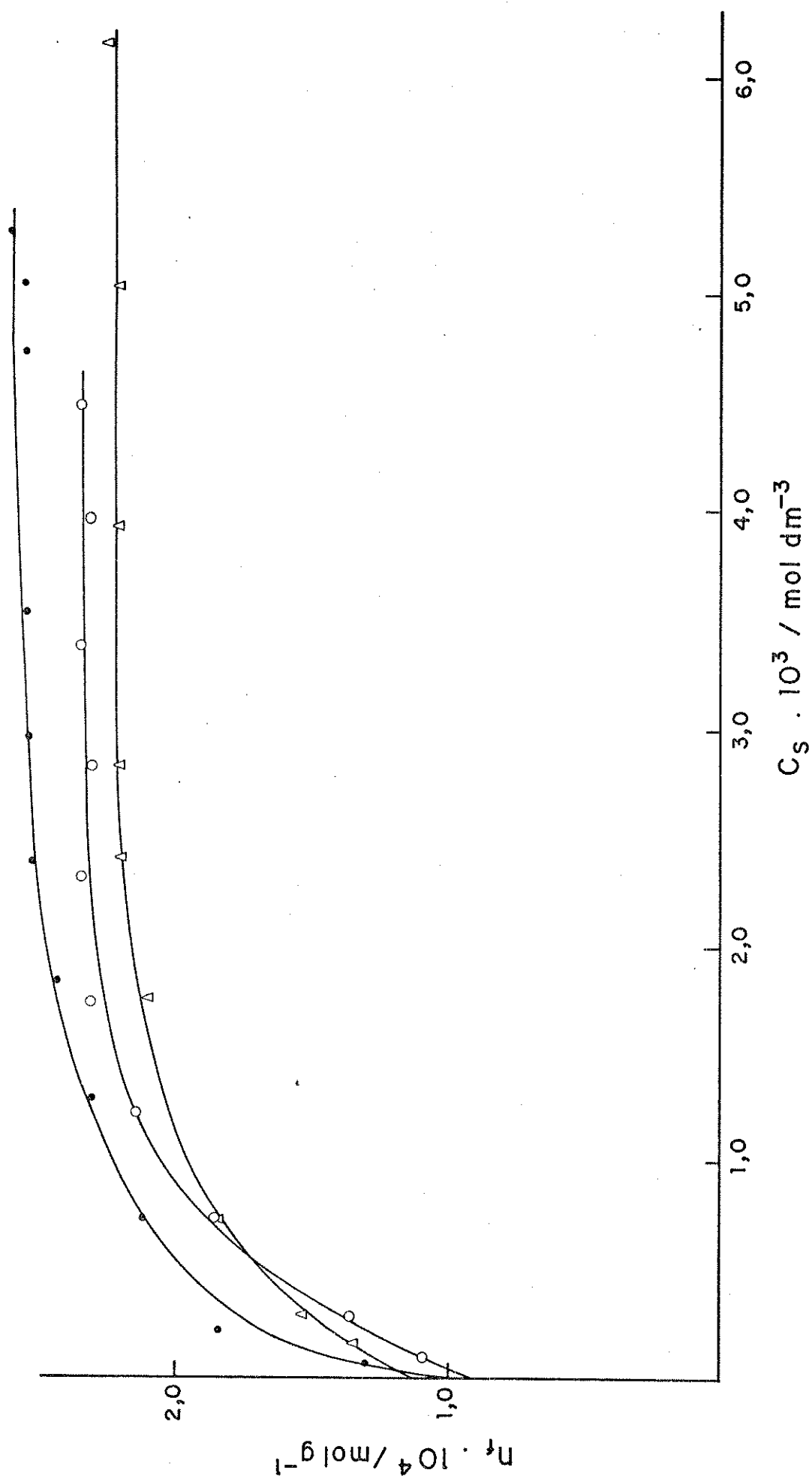


Figura 52. Isotermas de quimissorção dos íons divalentes $\text{Co}(\bullet)$, $\text{Cu}(\circ)$ e $\text{Zn}(\Delta)$ sobre SiO_2 em acetona a 298 K.

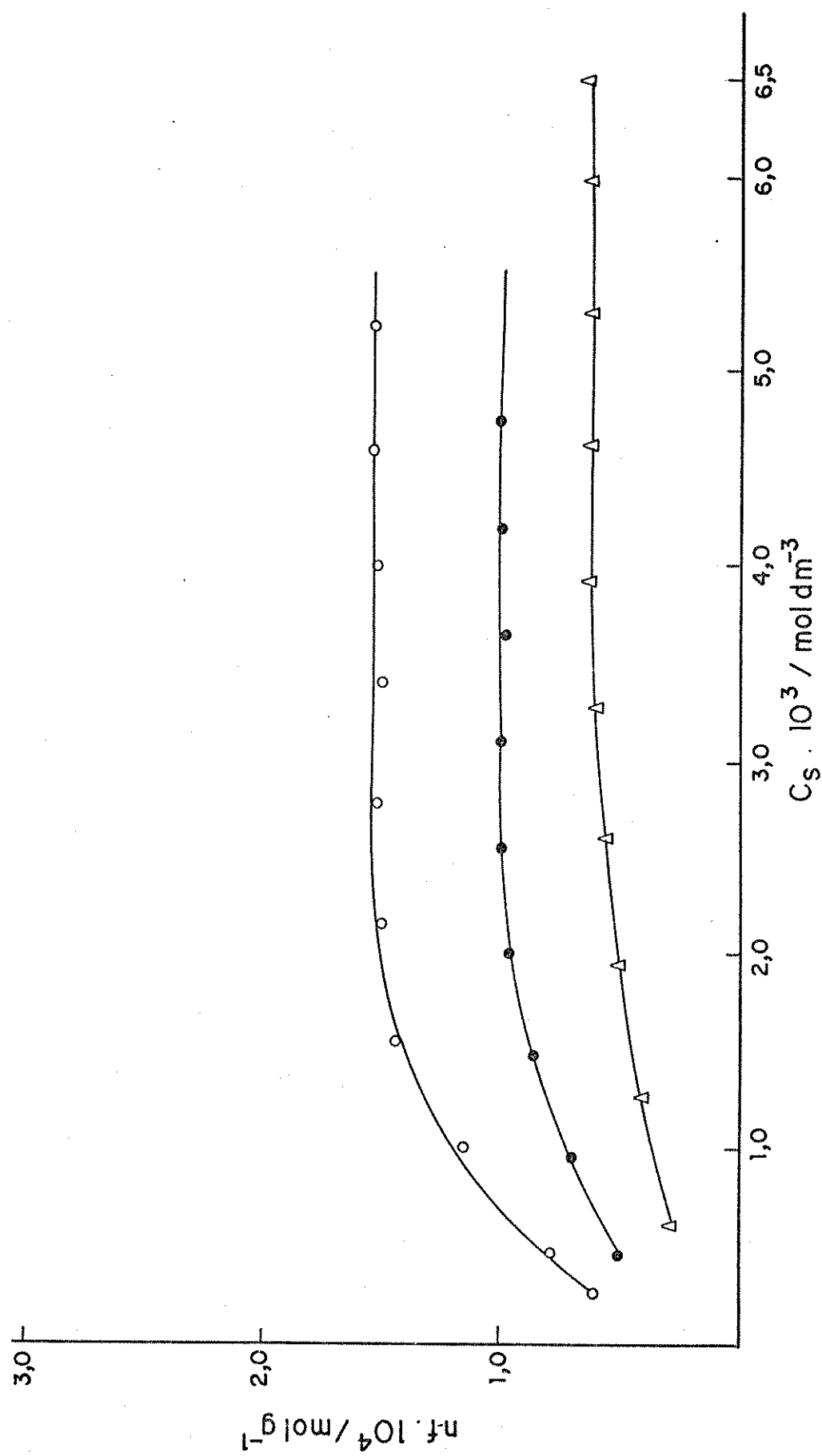


Figura 53. Isotermas de quimissorção dos cátions divalentes Co(o), Cu(●) e Zn(Δ). sobre sil-mu em acetona a 298 K.

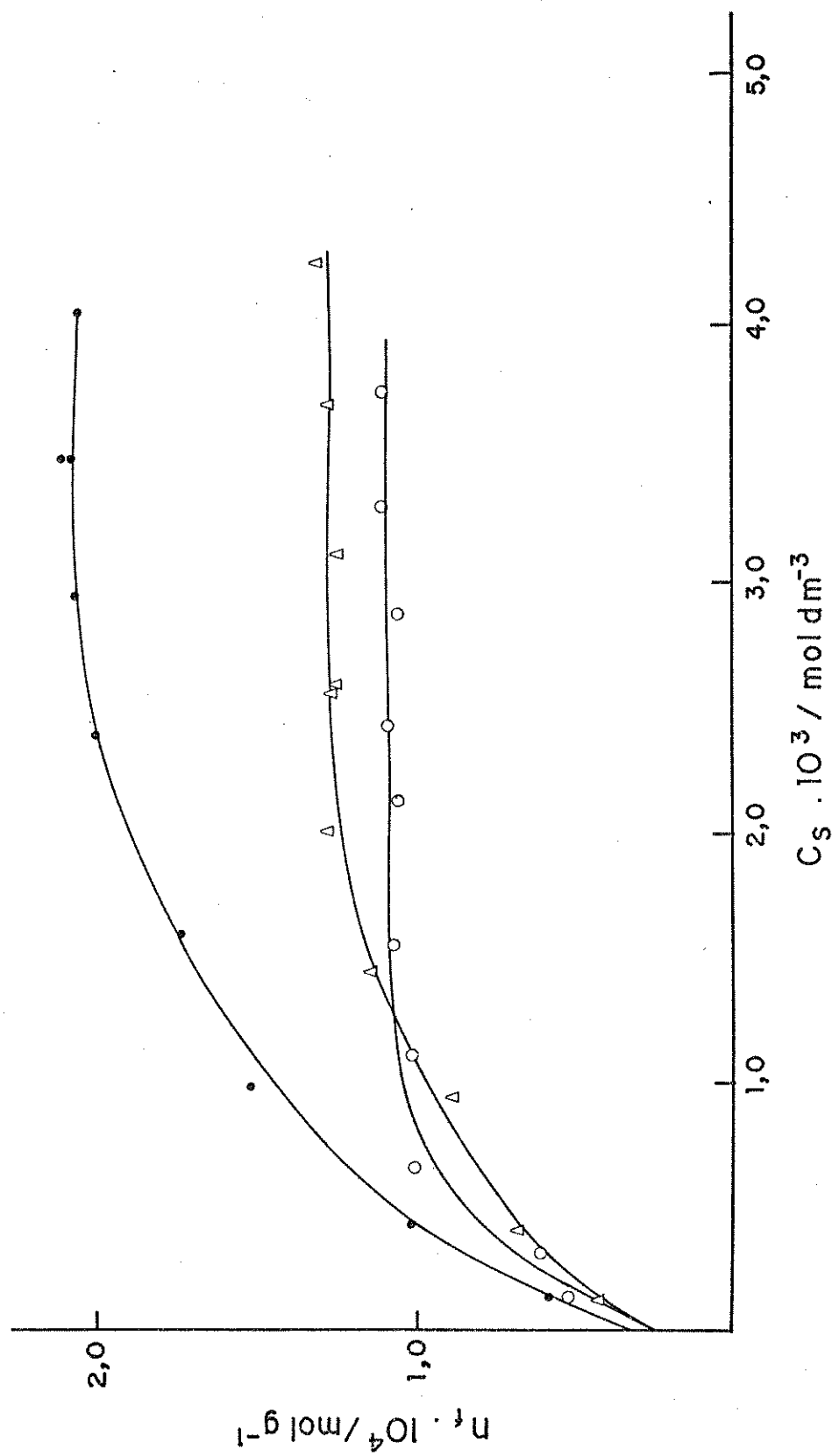


Figura 54. Isoterma de quimissorção dos íons divalentes Co(o), Cu(●) e Zn(Δ) sobre sil-dmu em acetona a 298 K.

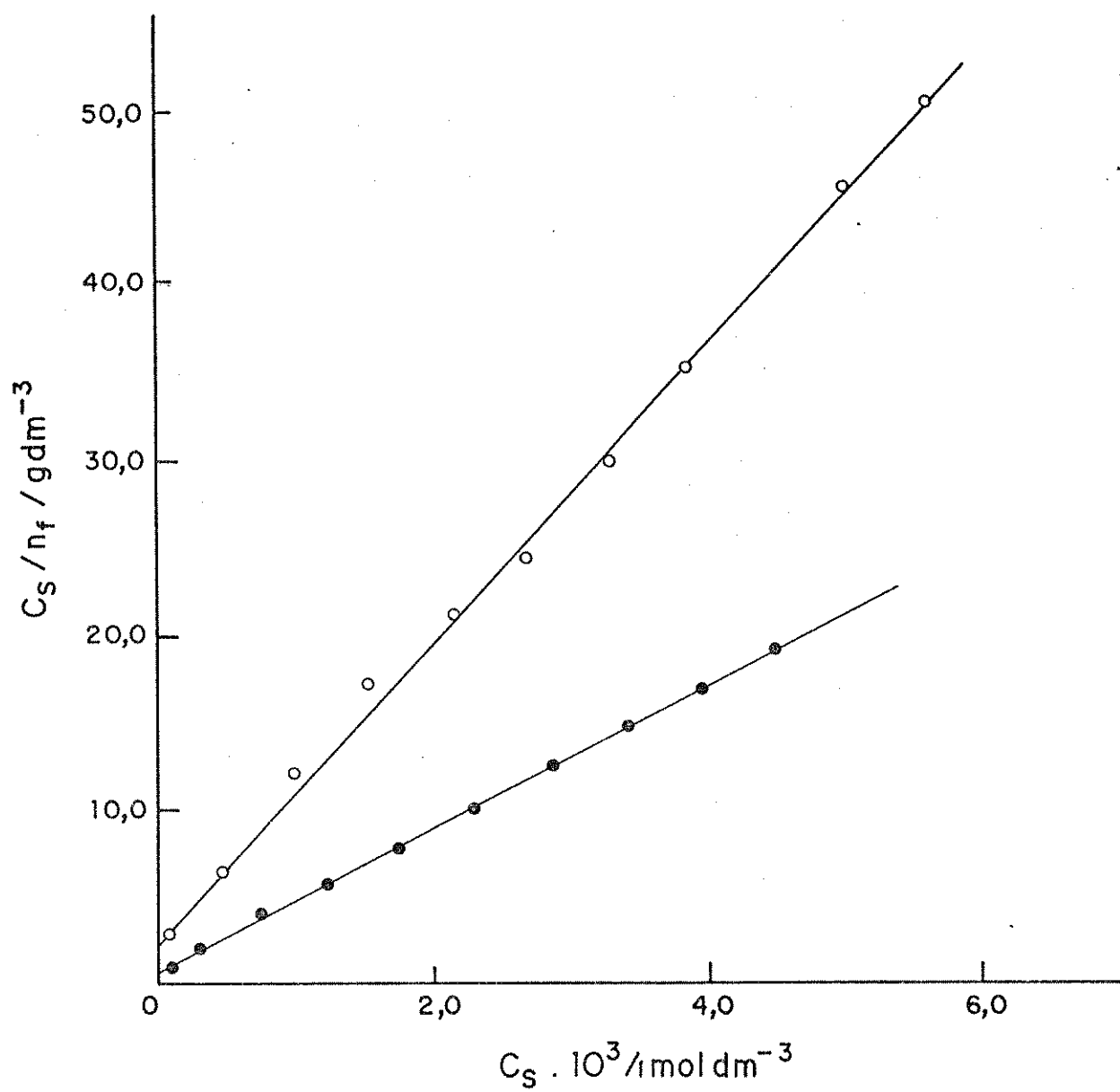


Figura 55. Forma linearizada das isotermas de adsorção do íon Co(II) sobre sil-u em etanol (o) e acetona (●).

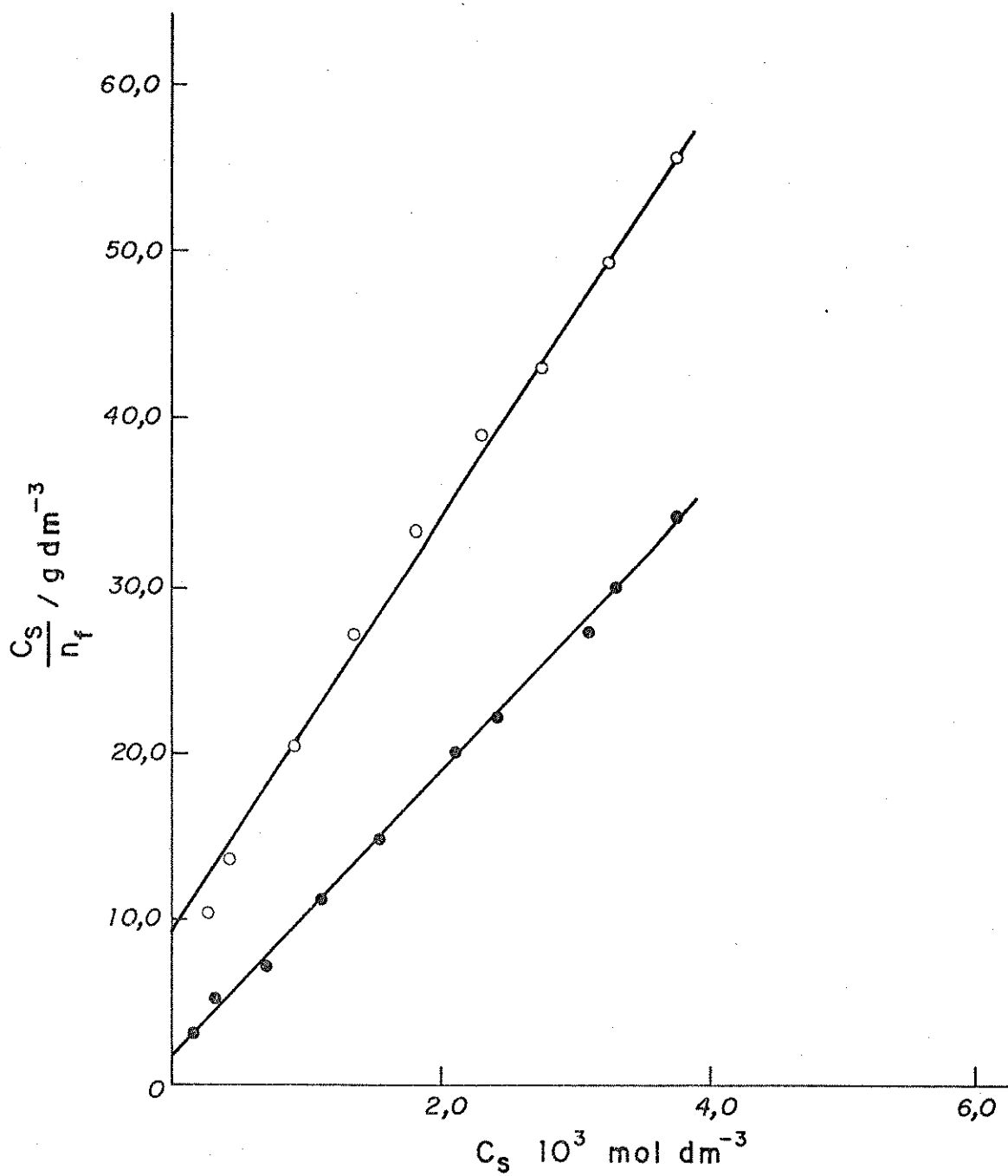


Figura 56. Forma linearizada das isotermas de adsorção do cátion Co(II) sobre sil-dmu em etanol (o) e acetona (●).

Os valores de n^S , mostrados na Tabela 16 foram obtidos a partir dos coeficientes angulares das retas de linearização $\frac{C_s}{n_f}$ versus C_s , pelo uso de regressão linear do método dos mínimos quadrados [172, 173]. Desta mesma forma, obtém-se o coeficiente linear (β).

Os valores de n^S representam o ponto de saturação da superfície, isto é, indicam a capacidade de adsorção máxima. Os coeficientes lineares obtidos a partir da regressão linear de $\frac{C_s}{n_f}$ versus C_s , pela aplicação da Equação 26 de Langmuir é igual a $\frac{1}{n^S b}$, donde chega-se aos valores b , que representam a intensidade de adsorção para os cátions às superfícies.

As isotermas mostradas nas Figuras de 50 a 54 ilustram uma equivalência perfeita do ajuste dos dados experimentais às isotermas propostas por Langmuir. Este fato reforça e justifica a aplicação do modelo aos sistemas aqui propostos.

Dos dados da Tabela 16, pode-se fazer as observações:

- Os valores do coeficiente de correlação (r) demonstram uma boa adequação do modelo de Langmuir aos sistemas propostos;

- Os valores de b demonstram, por outro lado, uma ótima estabilidade dos complexos formados nas superfícies;

- Observa-se, com relação ao grau de adsorção n^S , que o íon Cu(II) é o mais ativo em todas as superfícies, exceto para o sistema sil-mu, onde houve inversão com o íon Co(II) ;

- A adsorção sobre as superfícies sil-u e sil-dmu em acetona e etanol apresenta valores maiores de n^S em acetona do que em etanol, exceto para zinco, que apresentou valores muito próximos nos dois solventes em ambas superfícies.

- Nas mesmas condições acima, o Cd(II) e Co(II) apresentam-se como os cátions menos interagentes com as superfícies;

- Com relação à adsorção em acetona, as superfícies sil-u e sil-dmu apresentaram o íon Cu(II), novamente como o mais interagente, porém, houve inversão do Co com o Zn na superfície neste mesmo solvente;

- A posição do níquel adsorvido em etanol tem características distintas nas séries, visto que o íon adsorveu mais na superfície sil-dmu que com sil-u. Este fato parece estranho, visto que ambas as superfícies dispõem dos mesmos centros básicos para coordenação e, por outro lado, a superfície sil-u apresenta um maior grau de funcionalização.

Em se tratando de formação de complexo em meio aquoso, a série de estabilidade de formação em água apresenta o Cu(II) como o íon mais estável dentre os cátions da primeira série de transição [174]. Este fato está em perfeita concordância com os nossos sistemas em meio acetônico e etanol, porém, não concordam com a posição do Co(II) como um íon pouco interagente. Devemos lembrar da influência do solvente nestas interações, que pode modificar esta relação. Este fato pode ser confirmado, observando-se os dados da Tabela 16 onde: a) observa-se que quando se muda o solvente acontece variação de n^S para um determinado cátion. Existe uma relação geral entre a solubilidade do adsorvente e do soluto e a extensão da adsorção, isto é, uma espécie menos solúvel tenderá a ser mais fortemente adsorvida que uma muito solúvel. Este efeito é, na verdade, devido a competitividade entre solvente e sítios da superfície pelo

soluto. Como se sabe, a adsorção em solução é um fenômeno complexo, que depende, entre outros fatores, da natureza das interações soluto-solvente na solução e na região interfacial, e da interação destes com a superfície do adsorvente [57, 175]. Este efeito foi observado em nosso sistema, donde observa-se que adsorção em acetona foi sempre maior que em etanol. O etanol é mais interagente com a superfície e com o soluto, que a acetona, como podemos comparar pelos dados de n^S : sil-u com Co(II).acetona ($2,43 \pm 0,01$) > Co(II).etanol ($1,18 \pm 0,01$). 10^{-4} molg $^{-1}$; Cu(II).acetona ($2,63 \pm 0,01$) > Cu(II).etanol ($2,34 \pm 0,01$). 10^{-4} molg $^{-1}$; sil-dmu com Co(II).acetona ($1,16 \pm 0,01$) > Co(II).etanol ($0,79 \pm 0,01$). 10^{-4} molg $^{-1}$; Cu(II).acetona ($2,41 \pm 0,01$) > Cu(II).etanol ($2,14 \pm 0,01$). 10^{-4} molg $^{-1}$ e Zn(II).acetona ($1,42 \pm 0,01$) > Zn(II).etanol ($1,34 \pm 0,01$). 10^{-4} molg $^{-1}$. Exceto para o Zn sobre a sílica sil-u que apresentou n^S invertido ($2,28 \pm 0,01$) < ($2,42 \pm 0,01$). 10^{-4} molg $^{-1}$ em acetona e etanol, respectivamente; b) Observa-se ainda, valores para a constante de intensidade b (Tabela 16), para um dado cátion sobre uma superfície em acetona > etanol; c) Houve ótimo ajuste dos dados ao modelo de adsorção de Langmuir, o que se observa pelos valores de coeficiente de correlação r, mostrado na Tabela 16.

4.11. Adsorção em Meio Aquoso

A adsorção em solução aquosa foi feita com variação de pH de 1 a 8, usando o mesmo processo anterior. Foi feita sobre as sílicas funcionalizadas sil-u e sil-dmu.

As curvas de adsorção de quantidade de moles fixos por grama de sílica versus pH são mostradas nas Figuras 57 e 58, cu-

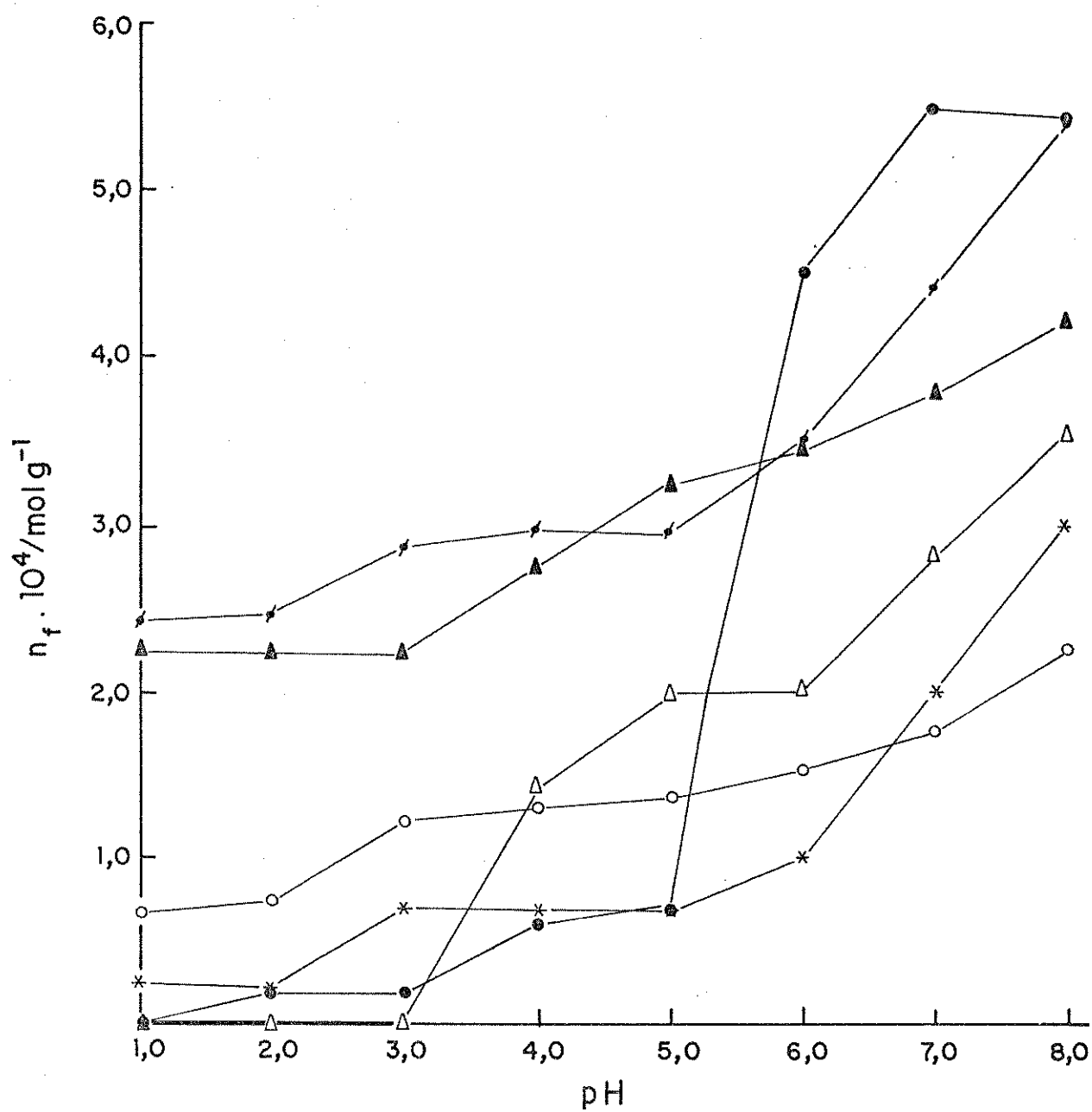


Figura 57. Curvas de adsorção em função do pH dos cátions divalentes Co(o), Cu(●), Ni(▲), Zn(Δ), Cd(*) e Hg(◐) sobre sil-u a 298 K.

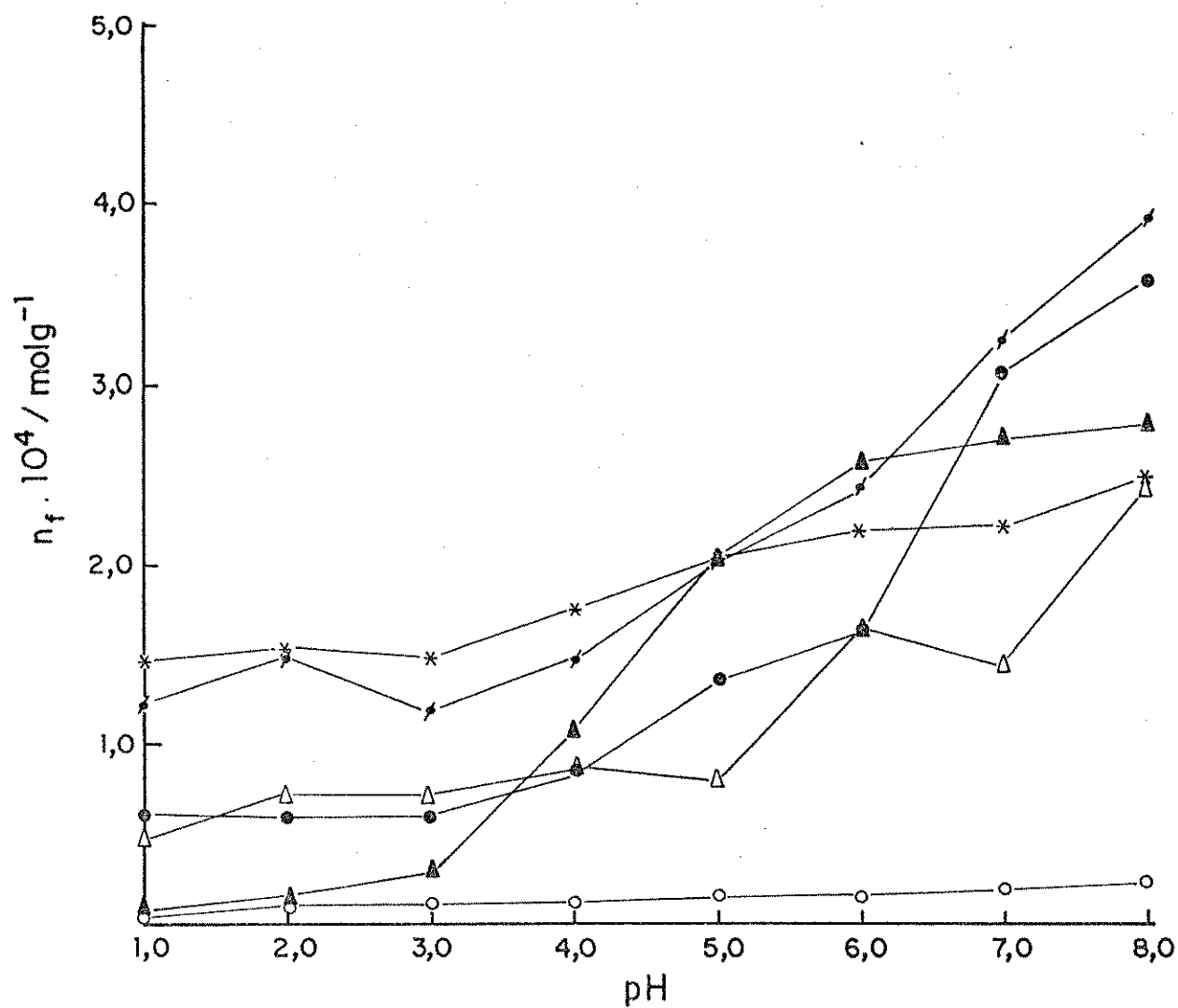


Figura 58. Curvas de adsorção em função do pH dos cátions divalentes Co(o), Cu(●), Ni(▲), Zn(Δ), Cd(*) e Hg(⊙) sobre sil-dmu a 298 K.

jos dados são mostrados nas Tabelas 18 a 29 do Apêndice A.

Observa-se um comportamento semelhante para todos os cátions nas duas superfícies, na qual, uma baixa ou nenhuma adsorção ocorre em pH abaixo de 3, mas um progressivo aumento ocorre à medida que se aumenta o pH do meio, principalmente a partir de pH 4. Em pH 7 e 8 são observadas as seqüências de adsorção para as superfícies sil-u e sil-dmu: $\text{Co} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Hg} = \text{Cu}$ e $\text{Co} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Cu} \approx \text{Hg}$, respectivamente.

Mais uma vez observa-se o Cu(II) como um cátion mais adsorvido, inclusive com o mesmo comportamento nas duas superfícies. O mercúrio adsorve melhor em etanol em ambas as superfícies. Porém, em meio aquoso, este cátion segue um comportamento semelhante à solução etanólica, mostrando uma adsorção próxima ao cobre. O Co(II), por outro lado, apresenta uma adsorção muito fraca nas duas superfícies, principalmente com a sílica sil-dmu, inclusive em meio aquoso.

Observa-se, assim, uma grande similaridade entre a adsorção em meio aquoso e em meio etanólico, o que deveria ser esperado devido à semelhança dos dois solventes, com relação à formação de ponte de hidrogênio com a superfície e a solubilidade do soluto nestes solventes.

Por outro lado, a baixa adsorção em meio ácido é consequência da alta protonação da superfície neste meio [57].

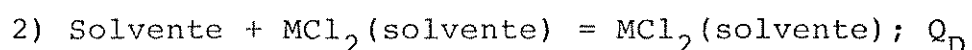
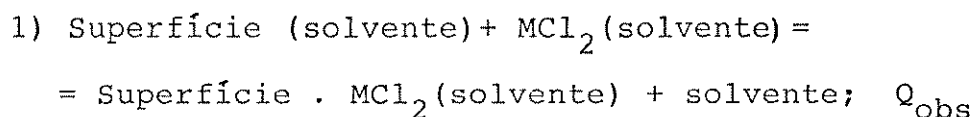
4.12. Calorimetria em Solução

As entalpias de quimissorção dos cátions divalentes com as superfícies funcionalizadas foram obtidas pelo processo de titulação calorimétrica, através da medida do efeito de ca-

lor, resultante da adição de alíquotas do titulante no vaso calorimétrico, contendo a sílica funcionalizada, suspensa em 90,0 cm³ de solvente.

As isotermas foram obtidas do somatório de calor versus volume total da solução no vaso a cada ponto, correspondente à adição de uma alíquota do titulante (ΣQ_{obs} versus V_T) [57, 144].

Em cada sistema são envolvidas as seguintes reações e os respectivos efeitos térmicos:



A isoterma resultante é obtida da subtração ponto a ponto entre a isoterma de reação (ΣQ_{obs}) e a isoterma de diluição: $\Sigma Q_R = \Sigma Q_{\text{obs}} - \Sigma Q_D$. A Figura 59 mostra as curvas de ΣQ_{obs} (1), ΣQ_D (2) e ΣQ_R (3), para um dos sistemas estudados.

Considerando o comportamento das isotermas do efeito de calor versus volume do titulante, conclui-se que: a) existe um ajuste dos dados ao modelo de adsorção em monocamada; b) o equilíbrio foi estabelecido em poucos minutos, o qual pode ser observado pelo rápido retorno à linha de base, Figura 9; item 3.11; c) nestas condições, temos um sistema em equilíbrio adsorvente/adsorbato, em temperatura e volume constantes; e d) cada processo é acompanhado por um efeito de calor que representa o balanço entre o efeito térmico da adsorção do soluto na superfi-

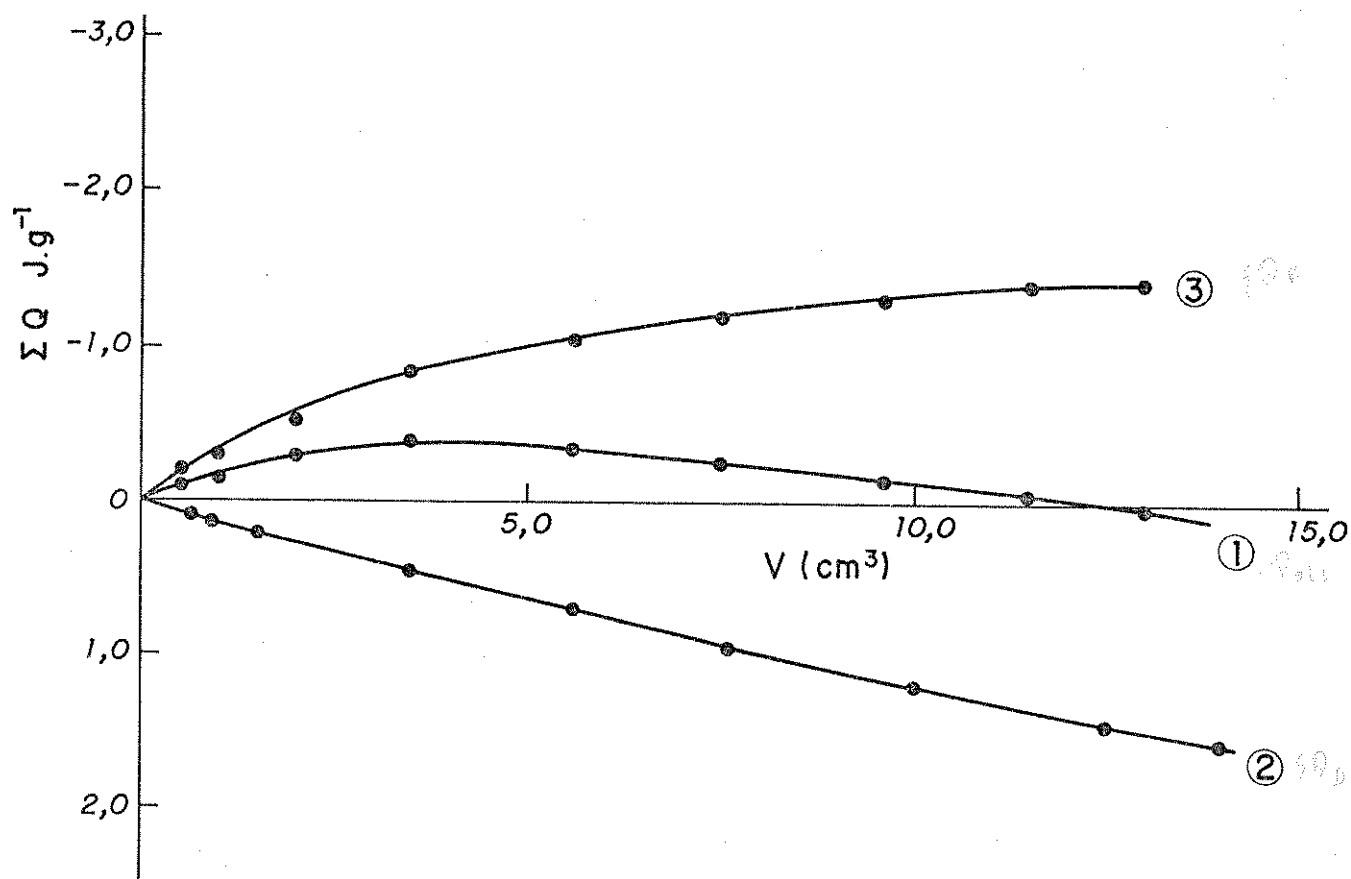


Figura 59. Curvas de titulação calorimétrica do somatório de calor versus volume do titulante: (1) ΣQ_{obs} ; (2) ΣQ_D e (3) ΣQ_R . A suspensão de 0,2118 g de sil-u em 90,0 cm^3 de acetona com CuCl_2 $1,02 \cdot 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ a 298 K.

cie e a desorção do solvente da superfície. Assim, os sistemas seguem o modelo de adsorção de Langmuir, cujas entalpias de adsorção são funções da fração molar (N), a partir das quais temos a equação abaixo, como uma forma modificada da Equação 26:

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

(Equação 27)

onde Q é a entalpia integral de adsorção em (J.g⁻¹); Q_m é a entalpia total referente à formação de uma monocamada de soluto sobre um grama de adsorvente e K é a constante de proporcionalidade referente ao equilíbrio interfacial de um processo como o descrito no capítulo anterior e que, por comodidade de leitura, transcreveremos novamente.

A(soluto na solução, N₂) + B(solvente adsorvido, N₁^S) = A(soluto adsorvido, N₂^S) + B(solvente na solução, N₁) com:

$$K = \frac{N_2^S \cdot N_1}{N_1^S \cdot N_2}$$

(Equação 28)

onde N representa a fração molar de cada componente do sistema e K é a constante de equilíbrio, cujo valor não é necessariamente igual a b, da Equação 26.

Usando o valor de K, obtido pela regressão linear da reta de linearização das isotermas, $\frac{N}{Q}$ versus N, e pelo uso da Equação 27, pode ser obtida a energia livre de adsorção pela expressão:

$$- \Delta G = \ln K / RT$$

(Equação 29)

onde R é a constante real dos gases.

Para a aplicação da Equação 27 necessitamos conhecer em cada ponto da titulação a quantidade de moles que reage com a superfície. Entretanto, a titulação calorimétrica não permite fazer esta determinação, tornando impossível calcular n_s , que é a quantidade de moles do soluto no sobrenadante, após cada adição de alíquota do titulante, no vaso calorimétrico.

Para esta determinação, considera-se o sistema de adsorção em solução, que pela Equação 26, permite escrever:

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{C_s}{n^s} + \frac{1}{n^s b} \quad (\text{Equação 26})$$

reescrevendo:

$$\frac{C_s}{n_f} = \alpha C_s + \beta \quad (\text{Equação 30})$$

onde $\alpha = \frac{1}{n^s}$ e $\beta = \frac{1}{n^s b}$

Fazendo-se as devidas substituições de C_s e de n_f normalizado, na Equação 30, chega-se a relação:

$$(n_s/V)/(n_i - n_s)/m = \alpha(n_s/V) + \beta \quad (\text{Equação 31})$$

a qual desenvolvendo, chega-se à expressão de segundo grau:

$$\alpha(n_s)^2 + (m - n_i\alpha + \beta V)n_s - \beta Vn_i = 0$$

(Equação 32)

onde n_i é a quantidade de mol do soluto adicionado em cada alíquota no vaso calorimétrico, V é o volume total da solução no vaso após cada adição e n_s é a quantidade de moles do soluto no sobrenadante, após o equilíbrio.

O valor positivo de n_s foi obtido através do uso de um programa em "basic", o qual foi montado e estendido para dar o valor da fração molar (N) e a relação entre a fração molar e o somatório de calor por massa do adsorvente, $N/\frac{\sum Q_R}{m}$. Uma listagem deste programa é mostrada no Apêndice C.

Para o cálculo da fração molar (N) faz-se necessário introduzir os dados referentes à densidade de ambos os solventes, que para a acetona e etanol tem o mesmo valor de $0,79 \text{ gcm}^{-3}$, além da massa molecular de ambos.

Com os valores de fração molar (N), construiu-se gráficos de $\sum Q_{\text{obs}}$ versus N , para os sistemas estudados como são mostrados nas Figuras 60 a 63, para os sistemas: 0,204 g de sil-u com CoCl_2 $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ em acetona; 0,2118 g de sil-u com CuCl_2 $1,02 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ em acetona; 0,201 g de sil-u com CuCl_2 $7,8 \times 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ em etanol; e 0,2056 g de sil-dmu com CuCl_2 $8,86 \times 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ em acetona, respectivamente, e cujos dados de efeito térmico são mostrados nas Tabelas 18 a 21.

A partir das retas de $N/\frac{\sum Q_{\text{obs}}}{m}$ versus N , obtém-se pela aplicação da Equação 27, o coeficiente angular $= \frac{1}{Q_R}$ e coeficiente linear $\beta = \frac{1}{(K-1)Q_R}$, daí obtendo-se Q_R e K .

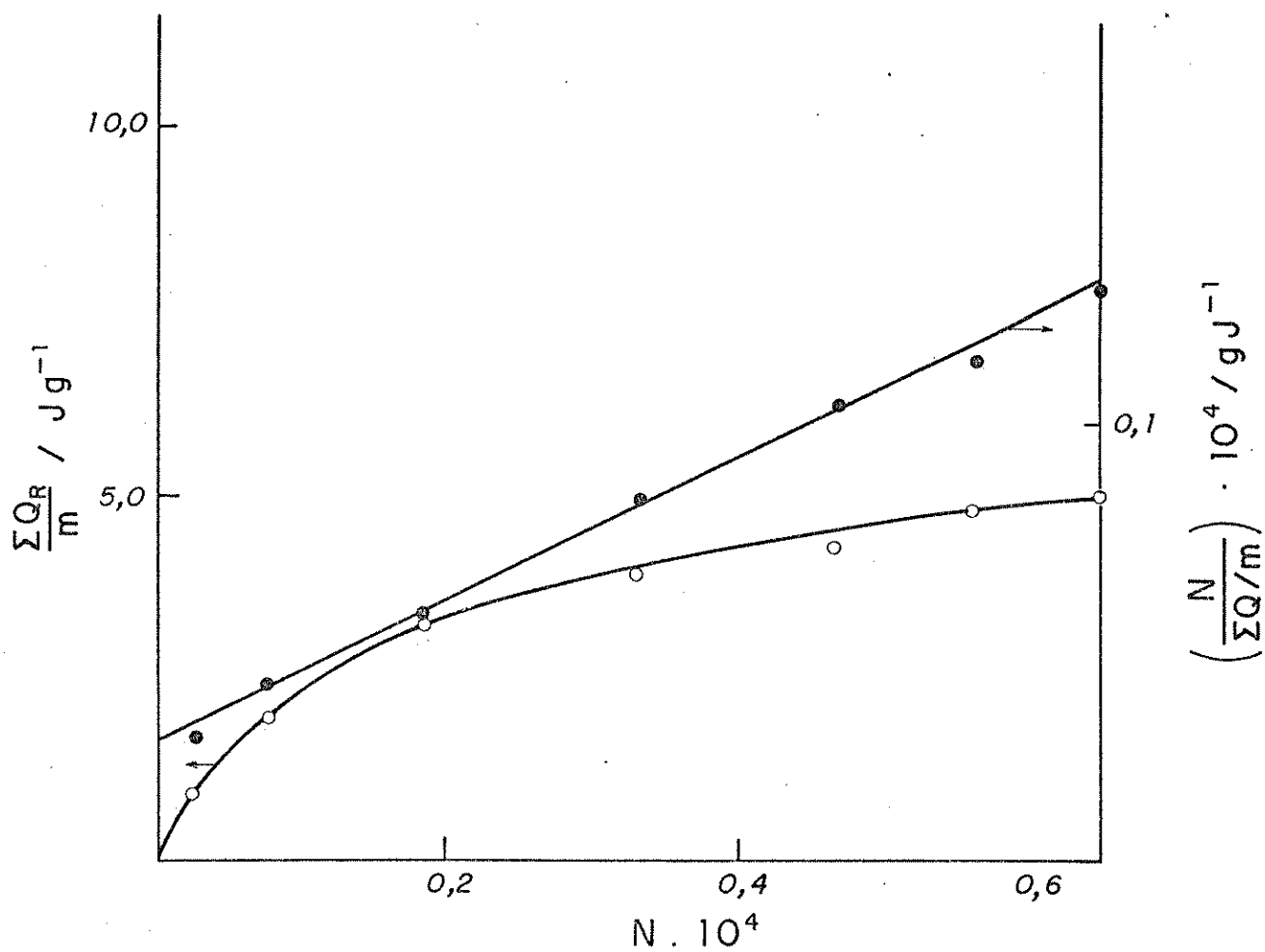


Figura 60. Isotherma obtida da titulação calorimétrica de sil-u com CoCl_2 $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ em acetona a 298 K. Reta de linearização.

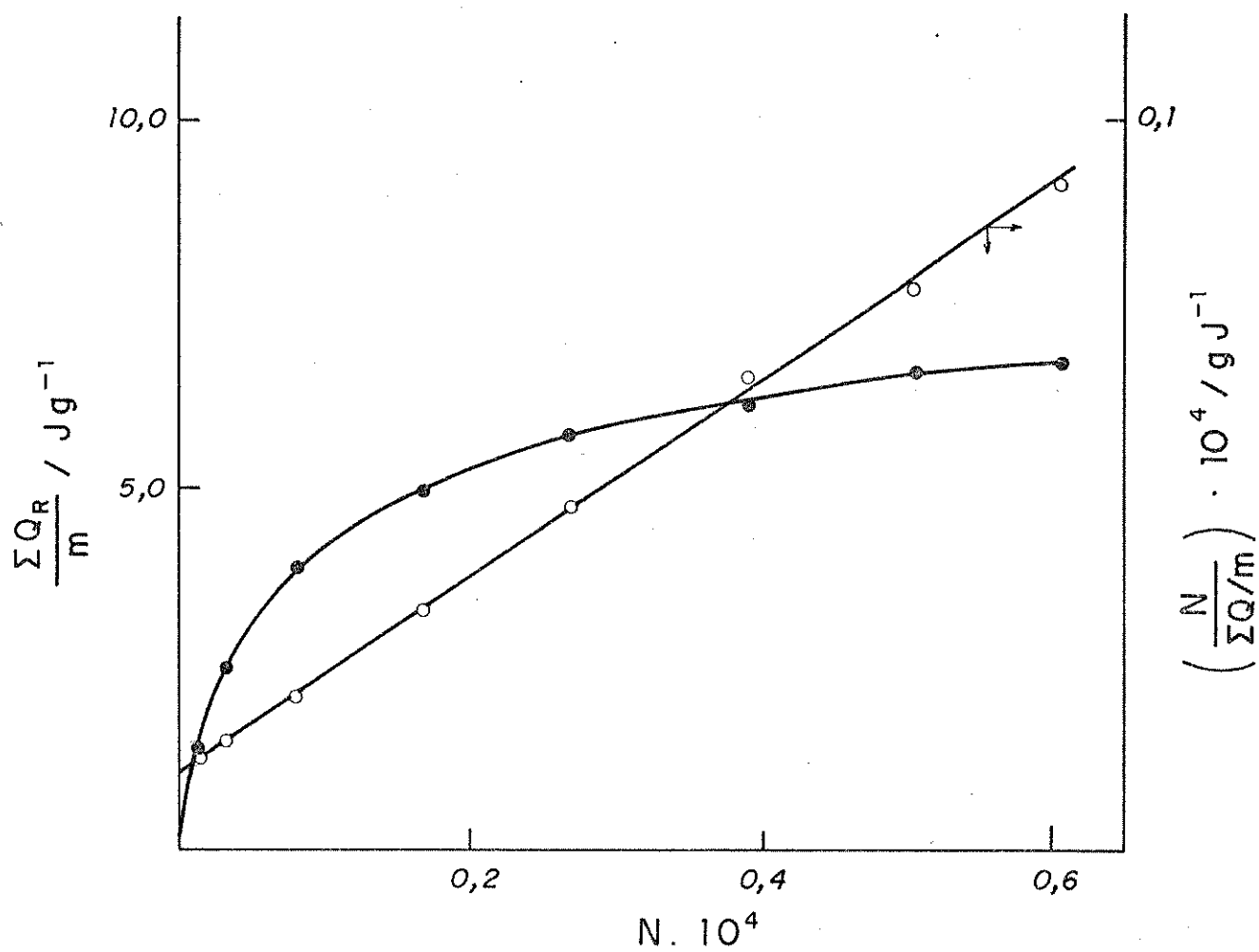


Figura 61. Isotherma obtida da titulação calorimétrica de sil-u com CuCl_2 $1,02 \cdot 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ em acetona a 298 K. Retta de linearização.

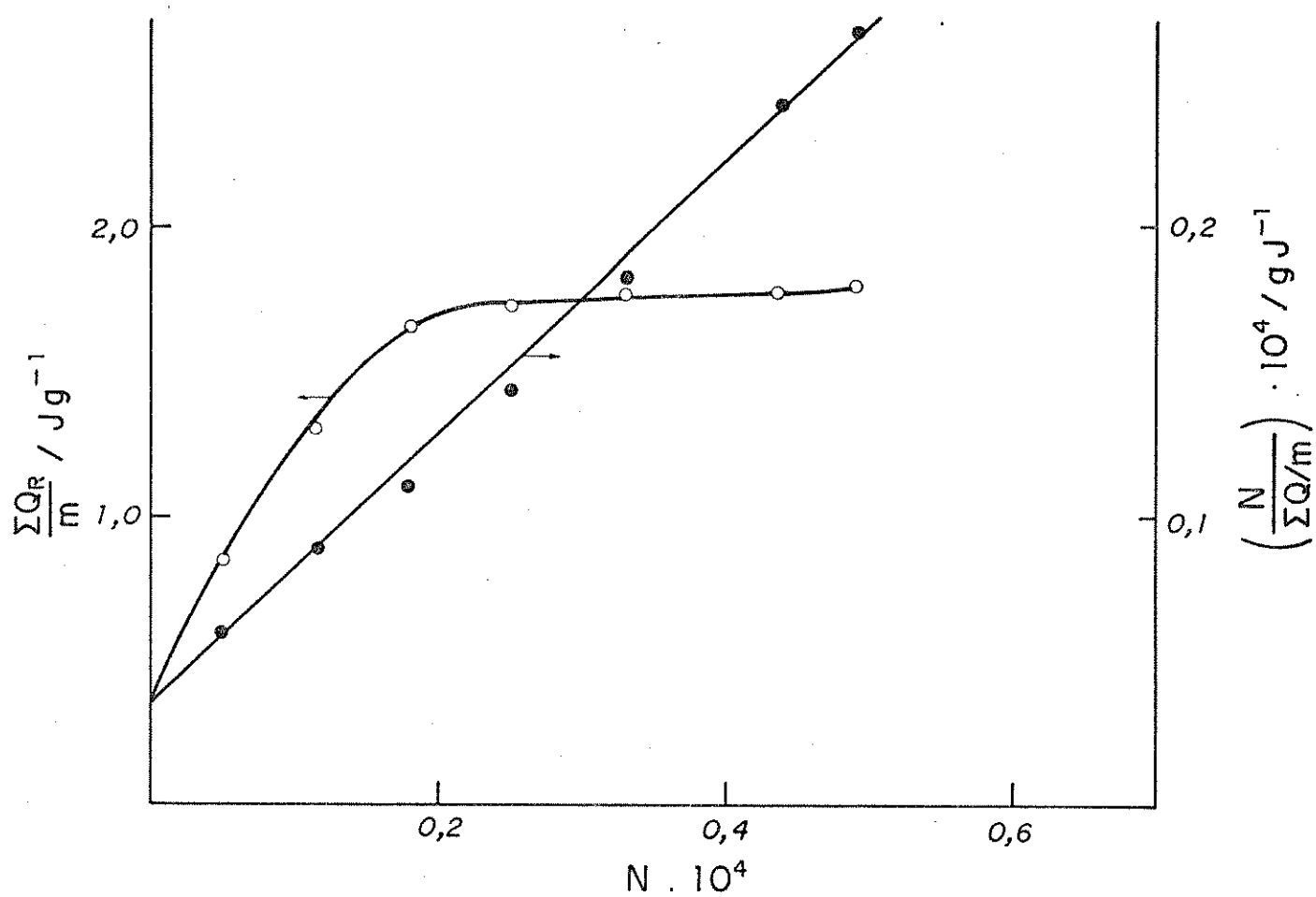


Figura 62. Isotherma obtida da titulação calorimétrica de sil-u com CuCl_2 $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em etanol a 298 K. Reta de linearização.

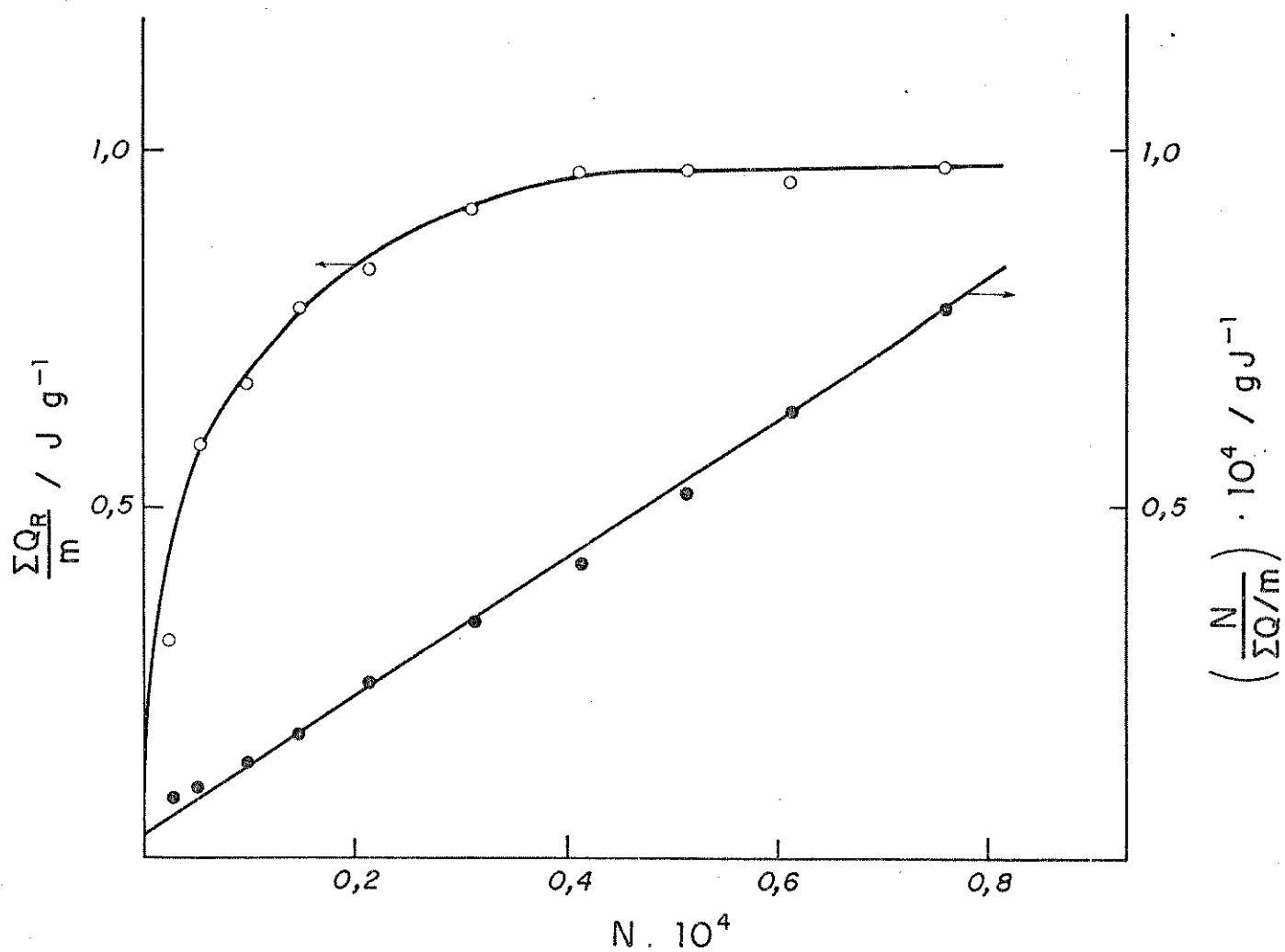


Figura 63. Isotherma obtida da titulação calorimétrica de sil-dmu com CuCl_2 $8,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetona a 298 K. Retta de linearização.

Tabela 18. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,204 g de sil-u em 90,0 cm³ de acetona com CoCl₂ 8,0 . 10⁻³ moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{N/(\frac{\Sigma Q}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,50	0,20	0,98	0,027	0,028
3,65	0,40	1,96	0,079	0,040
6,71	0,67	3,28	0,184	0,056
10,12	0,79	3,93	0,330	0,084
13,00	0,90	4,43	0,463	0,105
15,06	1,00	4,90	0,561	0,114
17,00	1,03	5,05	0,653	0,131

Tabela 19. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,2118 g de sil-u em 90,0 cm³ de acetona com CuCl₂ 1,02 . 10⁻² moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,00	0,29	1,37	0,016	0,012
2,00	0,53	2,50	0,038	0,015
3,50	0,83	3,92	0,082	0,021
5,55	1,04	4,91	0,166	0,034
7,50	1,20	5,67	0,270	0,047
9,60	1,29	6,09	0,390	0,065
11,50	1,40	6,61	0,510	0,077
13,00	1,41	6,66	0,603	0,091

Tabela 20. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,201 g de sil-u em 90,0 cm³ de etanol com CuCl₂ 7,8 . 10⁻³ moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{N/(\frac{\Sigma Q}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
2,00	0,17	0,85	0,050	0,060
4,00	0,25	1,29	0,114	0,090
6,02	0,34	1,69	0,180	0,110
8,00	0,35	1,74	0,250	0,145
10,50	0,36	1,79	0,332	0,186
13,50	0,36	1,79	0,437	0,244
15,00	0,36	1,82	0,488	0,268

Tabela 21. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,2056 g de sil-dmu em 90,0 cm³ de acetona com CuCl₂ 8,86 . 10⁻³ moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{N/(\frac{\Sigma Q}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
0,70	0,07	0,31	0,026	0,085
1,50	0,12	0,58	0,058	0,100
2,50	0,14	0,68	0,100	0,146
3,50	0,16	0,78	0,143	0,183
5,00	0,17	0,83	0,212	0,260
7,00	0,19	0,92	0,309	0,340
9,00	0,20	0,97	0,408	0,421
11,00	0,20	0,97	0,510	0,525
13,00	0,19	0,95	0,610	0,642
16,00	0,20	0,97	0,760	0,783

A variação de entalpia ΔH , dos processos são obtidos a partir de Q_R e de n^S que é a quantidade de mol máximo adsorvido por grama do adsorvente, isto é,

$$\Delta H = \frac{Q_R}{n^S}$$

(Equação 33)

As Tabelas 18 a 21 mostram os dados calorimétricos referentes aos sistemas citados como exemplos, cujas curvas aparecem nas Figuras 60 a 63. Os dados referentes aos demais sistemas de titulação calorimétrica das sílicas funcionalizadas com os cátions divalentes Co, Cu, Ni, Zn, Cd e Hg em etanol e acetona são mostrados nas Tabelas 1 a 17 do Apêndice B. As Tabelas 18 a 29 deste Apêndice referem-se aos dados do efeito de diluição das soluções dos cátions nos respectivos solventes.

Em virtude do baixo grau de funcionalização obtido com a sílica funcionalizada com o ligante metilurêia, não foi possível obter os dados do efeito térmico de quimissorção dos cátions com esta superfície em meio etanólico.

Algumas tentativas foram feitas com alguns cátions, porém, sem êxito, pois o efeito de calor ΣQ_{obs} se apresentou com valor aproximadamente igual ao efeito de diluição ΣQ_D , o que torna impossível o cálculo de ΣQ_R .

Nas Tabelas 18 a 21 e 1 a 17 do Apêndice B, a segunda coluna de dados, ΣQ_R refere-se ao somatório de calor já subtraído o efeito de diluição do solvente; a coluna seguinte $\Sigma Q_R/m$ refere-se ao efeito térmico normalizado pela quantidade de massa do adsorvente funcionalizado contido no vaso calorimétrico; a quarta coluna trata da fração molar (N) do soluto; e na última

coluna são colocadas as relações entre as frações molares e o efeito térmico das interações soluto-superfícies funcionalizadas em cada ponto da titulação.

Pela Equação 29 foram obtidos os valores de ΔG , energia livre dos sistemas e a entropia padrão pôde ser calculada pela relação [57]:

$$RT \ln K = T \Delta S - \Delta H$$

(Equação 34)

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

Os dados de n^S , ΔH , $\ln K$, ΔG e ΔS referentes à quimisorção dos cloretos metálicos sobre as superfícies funcionalizadas nos solventes etanol e acetona estão reunidos na Tabela 22, a partir dos quais, em conjunto com as curvas mostradas nas Figuras 60 a 63 serão feitos os comentários e discussões:

1 - Como já discutido anteriormente, os sistemas em estudo seguem perfeitamente o modelo de adsorção de Langmuir, o que se observa pelo formato das curvas de efeito de calor $\Sigma Q_R/m$ versus fração molar (N) como mostram as Figuras 60 a 63, os quais são similares às isotermas de adsorção em monocamada de Langmuir [117, 125, 126].

2 - A Tabela 22 não apresenta dados completos dos sistemas no solvente acetona em virtude da não solubilidade de todos os haletos neste solvente.

3 - Os valores de n^S em meio acetônico apresentam-se sempre maiores que em etanol, exceto para o sistema sil-u com

Tabela 22- Dados termodinâmicos referentes à interação dos íons metálicos com as superfícies funcionalizadas.

Superfície	M(II)	Solvente	$Q_R(Jg^{-1})$	$n^S \cdot 10^4 (molg^{-1})$	$\Delta H(kJmol^{-1})$	lnk	$-\Delta G/(kJmol^{-1})$	$\Delta S/(Jmol^{-1}K^{-1})$	r
Sil-u	Co	etanol	- 0,84	1,18	- 7,12 ± 0,01	10,67	26,45	65	0,9978
		acetona	+ 6,20	2,43	+25,51 ± 0,08	10,99	27,24	177	0,9988
	Cu	etanol	+ 2,08	2,34	+ 8,91 ± 0,03	11,98	29,70	129	0,9979
		acetona	- 7,46	2,63	-28,38 ± 0,04	11,75	29,13	3	0,9999
	Ni	etanol	+ 1,54	1,64	+ 9,38 ± 0,02	10,91	27,05	122	0,9949
	Zn	etanol	+ 2,634	2,42	+10,89 ± 0,03	10,67	26,45	125	0,9988
		acetona	-15,09	2,28	-66,21 ± 0,11	8,71	21,59	-150	0,9998
	Cd	etanol	- 4,52	1,26	-35,91 ± 0,04	10,36	25,68	- 34	0,9949
	Hg	etanol	+ 1,05	2,01	+ 5,21 ± 0,01	11,43	28,33	113	0,9988
Sil- $\dot{c}$ mu	Co	etanol	- 7,08	0,79	-89,60 ± 0,07	10,61	26,30	-212	0,9978
		acetona	+ 8,21	1,16	+70,79 ± 0,11	10,37	25,71	324	0,9969
	Cu	etanol	+ 0,22	2,14	+ 1,02 ± 0,01	12,24	30,34	105	0,9969
		acetona	- 1,05	2,41	- 4,34 ± 0,01	12,18	30,19	87	0,9999
	Ni	etanol	+ 2,71	1,92	+14,13 ± 0,03	10,86	26,92	138	0,9979
	Zn	etanol	- 5,63	1,34	-42,04 ± 0,06	9,69	24,02	- 60	0,9989
		acetona	- 9,39	1,42	-66,16 ± 0,11	9,20	22,81	-145	0,9978
	Cd	etanol	- 2,27	1,06	-21,37 ± 0,02	11,04	27,37	20	0,9969
	Hg	etanol	- 7,07	1,61	-43,94 ± 0,05	10,83	26,85	- 57	0,9999
Sil-mu	Co	acetona	+ 7,93	1,70	+46,64 ± 0,10	10,61	26,30	245	0,9979
	Cu	acetona	- 1,03	1,13	- 9,07 ± 0,01	11,70	29,00	67	0,9978
	Zn	acetona	- 6,58	0,78	-84,30 ± 0,06	9,33	23,13	-205	0,9989

ZnCl_2 em etanol $2,42 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ contra $2,28 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ em acetona. Este fato é explicado pela menor interação deste solvente (acetona) com a superfície e com o soluto, diminuindo a competitividade solvente-soluto.

Os dados de entalpia referentes à interação cátions metálicos-superfície funcionalizada são concordantes com este fato, visto que são, em sua maioria, entalpicamente mais favorecidos em acetona que o correspondente processo em etanol, como podemos ver pelos dados de ΔH . Para o sistema sil-u com CuCl_2 temos $-28,38$ contra $8,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ em acetona e etanol e para a interação de ZnCl_2 com a mesma superfície temos $-66,21$ contra $10,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ acetona e etanol, respectivamente. Para a superfície sil-dmu esta mesma relação é observada, porém, com o íon Co(II) nas duas superfícies, os valores de entalpia demonstram um comportamento inverso, isto é, o processo em etanol é exotérmico e em acetona é endotérmico (Tabela 22).

Por outro lado, os dados referentes aos efeitos térmicos dos processos envolvendo os elementos da família do zinco, no solvente etanol apresentam, em sua maioria, valores de ΔH exotérmicos. A exceção é observada para o ZnCl_2 e HgCl_2 adsorvidos quimicamente na superfície sil-u, porém, com valores endotérmicos baixos, $10,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o zinco e $5,21 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o mercúrio, comparados aos demais valores destes cátions, nas duas superfícies em etanol e em acetona, para o Zn(II) , em acetona para as três superfícies, $-66,21$; $-66,16$ e $-84,30 \text{ kJ mol}^{-1}$ para sil-u, sil-dmu e sil-mu, respectivamente. Assim, em etanol temos para a superfície sil-u uma seqüência de interação cátion com a superfície: $\text{Cd} > \text{Hg} > \text{Zn}$ e para sil-dmu $\text{Hg} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

4 - O níquel, por sua vez, apresentou valores de efeito térmico com ΔH endotérmicos, próximos nas duas superfícies funcionalizadas, sil-u e sil-dmu. Este fato pode ser esperado porque este íon apresentou na adsorção em solução, valores de n^S próximos (Tabela 22).

5 - O cobalto apresentou um comportamento diverso dos demais cátions com as três superfícies nos dois solventes, visto que os processos em acetona foram todos entalpicamente desfavorecidos e em etanol entalpicamente favorecidos, assim, atribui-se ao processo de interação destes cátions com superfície em acetona, ter maior influência do fator entrópico. Este fato foi observado em trabalhos anteriores para o íon Cu(II) sobre superfície funcionalizada com 3-aminopiridina nos dois solventes. Em etanol, o íon cobalto apresentou valor de ΔH exotérmico para esta superfície e em acetona valor nulo [144].

6 - Observa-se na Tabela 22, que o comportamento do cobre segue em paralelo a tendência do $ZnCl_2$ sobre as duas superfícies funcionalizadas, sil-u e sil-dmu, em acetona e etanol, e sobre sil-mu em acetona, com valores sempre exotérmicos em acetona e endotérmicos em etanol.

Uma sequência de interação a partir dos valores de ΔH , pode ser observada para os três cátions Zn, Cu e Co, em acetona com valores de entalpia -66,21, -28,38 e 25,51 kJmol⁻¹, respectivamente, o que dá a sequência Zn > Cu > Co. Para as superfícies sil-dmu, cujos valores -66,16, -4,34 e 70,79 kJmol⁻¹, respectivamente, segue a mesma sequência Zn > Cu > Co, neste mesmo solvente.

Em etanol observa-se para sil-u com Co, Cu e Zn, os

valores $-7,12$; $8,91$ e $10,89 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente, que dá a seqüência $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Zn}$. Com sil-dmu , os valores $-89,60$; $-42,04$ e $1,02 \text{ kJmol}^{-1}$, para Co , Zn e Cu dá uma seqüência entálpica $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu}$.

7 - Observa-se ainda um comportamento semelhante entre as superfícies sil-u e sil-dmu , o que nos parece estranho em virtude da acentuada diferença entre as duas superfícies, com relação ao grau de funcionalização $0,46$ e $0,25 \cdot 10^{-3}$ moles de ligantes uréia e dimetiluréia por grama de sílica, respectivamente. Por outro lado, a dimetiluréia apresenta grupos metilas, que em tese, podem produzir impedimento estérico. Porém, os dados de efeitos térmicos não apresentam evidência justificada de impedimento estérico nesta molécula.

8 - Os valores de b mostrados na Tabela 16, obtidos através dos processos de adsorção representam a intensidade de adsorção da espécie na formação da monocamada. O valor de b possui uma dependência exponencial com a temperatura, porém, existe uma relação observada em estudos com vários compostos orgânicos, em particular, com ácidos graxos, na qual a solubilidade do solvente afeta a entropia e a entalpia e reduz o valor de b ou de K [57]. Este fato resume o que vem a ser a lei de Traube que significa: adsorvente polar preferencialmente adsorve componente polar em uma solução apolar [57].

Os valores de b da Tabela 16 representam, assim, a intensidade de adsorção dos cátions na superfície.

Os valores de K , mostrados na Tabela 22, os quais foram obtidos pelas medidas calorimétricas representam um fator

de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio. Os valores de K, que são apresentados na forma de $\ln K$, são todos da ordem de grandeza de 10^3 a 10^4 , o que representa uma boa estabilidade dos complexos formados na superfície.

Devemos, porém, salientar que na adsorção em solução não deve ser representada por um simples processo de equilíbrio reversível, com uma constante K, dependente da temperatura. Um processo nestas condições, necessariamente, seguiria a equação de Van't Hoff ($\ln(\frac{b_2}{b_1}) = \frac{H}{R} (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$) [121], 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 não representam pura e simplesmente uma constante de equilíbrio, e sim um fator de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio [57].

9 - Os valores de energia livre foram obtidos através dos valores de K, pela Equação 29, os quais, desta forma, acompanham o comportamento de K. Os dados demonstram evidência de reação favorável em todos os sistemas com as três superfícies. Por outro lado, os valores de entropia apresentam, em sua maioria, valores entrópicos favoráveis. Devemos ressaltar, em análise aos dados da Tabela 22, o balanço termodinâmico dos sistemas: processos entalpicamente desfavorecidos apresentam entropia favorável. Exemplo dos sistemas sil-u e sil-dmu com CoCl_2 em acetona (sil-u, ΔH 25,51 kJmol^{-1} e ΔS de 177 $\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, sil-dmu, ΔH 70,79 kJmol^{-1} e ΔS 324 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

10 - Finalmente, podemos observar pelos valores dos coeficientes de correlação (r), que todos os sistemas mostram uma excelente linearidade, o que corresponde à formação de uma

monocamada de soluto na superfície, o que justifica perfeitamente o uso do modelo de adsorção de Langmuir.

5 - CONCLUSÕES

A sílica gel de área superficial $411,04 \pm 0,61$ e $321,14 \pm 3,99 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ foram funcionalizadas com os ligantes uréia, metiluréia e 1,3-dimetiluréia, os quais por análise elementar de nitrogênio mostraram um grau de funcionalização na ordem: sil-u > sil-dmu > sil-mu.

A reação de silanização das uréias apresentou evidência de reação de substituição máxima, para a uréia, formando um composto tetrasubstituído, enquanto que com a metiluréia e dimetiluréia, os dados indicam uma monosubstituição no nitrogênio amídico. Os produtos da silanização apresentaram consistência de óleo viscoso, exceto o produto da dimetiluréia que já apresentou consistência de sólido molhado, em temperatura ambiente. Todos os produtos são muito solúveis em dmf e acetona e pouco solúveis em CCl_4 . São extremamente sensíveis à hidrólise e decompõem ao aquecimento acima de 353 K. Os compostos silano-u e silano-mu apresentam cor amarela com tonalidade pálida. As curvas de dsc mostraram os picos endotérmicos de fusão, em 428 e 433 K para o silano-u e silano-mu, respectivamente. Devido a suas propriedades físicas, os produtos apresentaram grandes dificuldades no processo de purificação.

As superfícies funcionalizadas foram caracterizadas por análise elementar, TG, IV e RMN $^{13}\text{C}/\text{MAS}$. Estas técnicas confirmam a presença das moléculas ancoradas na superfície da sílica através de cadeia propílica.

As sílicas funcionalizadas indicaram, através da termogravimetria, serem estáveis termicamente em média até a temperatura de 650 K.

Foram feitas adsorções dos cátions divalentes Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg sobre as superfícies sil-u e sil-dmu em etanol e Co, Cu e Zn sobre sil-u, sil-mu e sil-dmu em acetona. Sempre observou-se uma rápida adsorção (meia hora) catiônica sobre as superfícies. Deste estudo resultaram as correlações:

a) O grau de adsorção obedeceu ao grau de funcionalização, sil-u > sil-dmu > sil-mu.

b) O efeito de solubilidade do soluto no solvente reflete no grau de adsorção acetona > etanol.

c) Cu e Zn foram os cátions melhores adsorvidos sobre a superfície sil-u em etanol, cuja ordem geral é a seguinte: Zn $\approx$ Cu > Hg > Ni > Cd $\approx$ Co. Na superfície sil-dmu, o cobre também é o mais adsorvido, obtendo-se a ordem: Cu > Ni > Hg > Zn > Cd > Co.

d) Em acetona as seqüências de adsorção foram: Cu > Co > Zn; Cu > Zn > Co e Co > Cu > Zn sobre as superfícies sil-u, sil-dmu e sil-mu, respectivamente.

e) Todos os sistemas apresentaram uma excelente adequação ao modelo de Langmuir. Valores de b (ordem de 10^3 a 10^4) indicaam alta estabilidade dos complexos nas superfícies. Esta constanante b reflete a estabilidade acetona > etanol.

f) A adosrção em meio aquoso apresentou em pH 7 e 8 as seqüências: Co < Cd < Zn < Ni < Hg $\approx$ Cu e Co < Zn $\approx$ Cd < Ni < Cu $\approx$ Hg sobre as superfícies sil-u e sil-dmu, respectivamente. Neste meio, o íon cobre novamente apresentou forte afinidade pe-

las superfícies.

O estudo termoquímico da adsorção em solução foi inves
tigado através de titulação calorimétrica. Os dados foram ajusta
dos ao modelo de Langmuir. A partir destes dados foram obtidos
 ΔH , ΔG , ΔS e K (constante de proporcionalidade). Na superfície
sil-u as interações mais entalpicamente favorecidas são com os
cátions Zn e Cu em acetona e Cd em etanol. O cobalto em acetona
apresentou-se como o menos entalpicamente interagente com esta
superfície.

Com a superfície sil-dmu, os valores entálpicos têm a
seqüência: $\text{Co} > \text{Hg} > \text{Zn} > \text{Cd}$ em etanol, e $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Co}$ em aceto-
na. Da mesma forma, para sil-mu temos: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co}$ no mesmo sol
vente.

A interação do cobalto com as três superfícies em ace-
tona manifestou sempre um processo endotérmico.

De um modo geral, o favorecimento entálpico é seguido
pelo entrópico e vice-versa.

Todas as reações estudadas deram valores de ΔG , que
indicam ser estes processos favoráveis.

Através das espectroscopias eletrônicas e fotoacústicas,
foi possível propor uma simetria tetraédrica para os cá-
tions Co, Cu e Ni complexados nas superfícies.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. a) G.V. Lisichkin, *Mendeleev Chem. J.*, 34(1989) 1;
b) V.A. Tertykh and L.A. Belyakova, *Mendeleev Chem. J.*, 34(1989) 159;
c) A.V. Gaida and S.M. Staroverov, *Mendeleev Chem. J.*, 34(1989) 100.
2. R.K. Iler, *The chemistry of silica*, John Wiley, New York (1979).
3. Y.I. Tarasevch, *Mendeleev Chem. J.*, 34(1989) 89.
4. K. Unger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11(1972) 267.
5. K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, S. McKenzie, R.C. Pitkethly and P.J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 87(1975) 203.
6. F.J. Karol, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26(1984) 557.
7. K.K. Unger, N. Becker and P. Roumeliotis, *J. Chromatogr.*, 125(1976) 115.
8. G.V. Lisichkin, G.V. Kydryavtsev and P.V. Nesterenko, *J. Anal. Chem. USSR*, 38(1983) 1288.
9. G.M. Wolterman and V.A. Durante, *Inorg. Chem.*, 22(1983) 1954.
10. L.C. Sander and S.A. Wise, *CRC Critical Rev. Anal. Chem.*, 18(1987) 299.

11. E. Grushka and E.J. Kikta, Jr., *Anal. Chem.*, 49(1977) 1005 A.
12. A. Foucault and R. Rosset, *Analysis*, 17(1989) 485.
13. W. Wasiak and W. Szczepaniak, *Chromatogr.*, 18(1984) 205.
14. N. Simonzadeh and A.A. Schilt, *Talanta*, 35(1988) 187.
15. P. Tundo and P. Venturello, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6606.
16. R.H. Grubbs, *Chemtech*, (1977) 512.
17. R.V. Parish and M.I. Vania, *J. Organomet. Chem.*, 260(1984) 41.
18. A. L. Prignano and W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 109(1987) 3586.
19. Y. Kurusu, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A27(1990) 1389.
20. E.N. Gjike and R.V. Parish, *J. Organomet. Chem.* 321(1987) 135.
21. D.D. Whitehurst, *Chemtech*, (1980) 44.
22. 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.
23. D.E. Leyden, G.H. Luttrell, A.E. Sloan and N.J. De Angelis, *Anal. Chim. Acta*, 84 (1976) 97.

24. C. Airoidi, Y. Gushikem and J.G.P. Espínola, *Colloids Surfaces*, 17 (1986) 317.
25. C. Airoidi and A.S. Gonçalves, *Colloids Surfaces*, 28(1987)199.
26. A.S. Gonçalves and C. Airoidi, *Polyhedron*, 8(1989), 2901.
27. C. Airoidi and E.F.C. Alcântara, *Colloids Surfaces*, 39(1989) 291.
28. Y. Gushikem and J.C. Moreira, *J. Colloid Interface Sci.*, 107 (1985) 70.
29. M.S. Iamamoto and Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.*, 129 (1989) 162.
30. S. Denofre, Y. Gushikem and C.U. Davanzo, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 1295.
31. E.I.S. Andreotti and Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.*, 142 (1991) 97.
32. J.S. Bradshaw, K.E. Krakowiak, B.J. Tarbet, R.L. Bruening, J. F. Biernat, M. Bochenska, R.M. Izatt and J.J. Christensen, *Pure Appl. Chem.*, 61(1989) 1619.
33. J.S. Bradshaw, K.E. Krakowiak, R.L. Bruening, B. J. Tarbet, P.B. Savage and R.M. Izatt, *J. Org. Chem.*, 53(1988) 3190.

34. L.N. Simonova, G.V. Kudryavtsev, I.M. Bruskina and V.V. Ispravnikova, *J. Anal. Chem. USSR*, 42(1987) 827.
35. C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow and H.D. Gesser, *Talanta*, 37(1990) 491.
36. G.V. Kudryavtsev, V.M. Ivanov and G.V. Lisichkin, *Dokl. Chem. SSSR*, 250(1980) 39.
37. M.L. Bruening, D.M. Mitchell, R.M. Izatt and R.L. Bruening, *Separation Sci. Technol.*, 26(1991) 761.
38. a) J.J. Fripiat and J. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, 66(1962) 800.
- b) J.J. Fripiat, M.C. Gastuche and R. Brichard, *J. Phys. Chem.*, 66(1962) 805.
39. a) C.G. Armistead, A.J. Tyler, F.H. Hambleton, S.A. Michell and J.A. Hockey, *J. Phys. Chem.*, 73(1969) 3947.
- b) M.L. Hair and W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, 73(1969) 4269.
40. I. Tsuchlya, *J. Phys. Chem.*, 86(1982) 4107.
41. P.V. der Voort, I. Gillis-D'Hamers and E.F. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(1990) 3751.
42. C.P. Tripp and M.L. Hair, *Langmuir*, 7(1991) 923.

43. S. Kondo, H. Fujiwara, E. Okazaki and T. Ichii, *J. Colloid Interface Sci.*, 75(1980) 328.
44. J. Goworek and W. Stefaniak, *Colloids Surfaces*, 57(1991) 161.
45. G. Martini, *J. Colloid Interface Sci.*, 80(1981) 39.
46. G.E. Maciel and D.W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7607.
47. D.W. Sindorf and G.E. Maciel, *J. Am. Soc.*, 105(1983) 1487.
48. D.W. Sindorf and G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, 87(1983) 5516.
49. M.L. Miller, R.W. Linton, G.E. Maciel and B.L. Hawkins, *J. Chromatogr.*, 319(1985) 9.
50. A. Tuel, H. Hommel, A.P. Legrand, V. Chevallier and J.C. Morawski, *Colloids Surfaces*, 45(1990) 413.
51. S.C. Antakli and J. Serpinet, *Chromatogr.*, 23(1987) 767.
52. E.M. Pakhlov, Y.V. Plyuto, E.F. Voronin and A.A. Chuiko, *Theoret. Exp. Chem.*, 23(1987) 236.
53. A.M. Varvarin, L.A. Belyakova, V.A. Tertykh, L.A. Lazukina, and V.P. Kukhar, *Theoret. Exp. Chem.*, 23(1987) 113.
54. I. Gillis-D'Hamers, J. Philippaerts, P.V. der Voort and E. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(1990) 3747.

55. R.P.W. Scott and S. Traiman, *J. Chromatogr.*, 196(1980) 193.
56. L.T. Zhuravlev, *Langmuir*, 3(1987) 316.
57. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., Wiley, New York (1990).
58. M.L. Hair and W.J. Hertl, *J. Phys. Chem.*, 74(1970) 91.
59. J.N. Shoolery, *J. Natural Products*, 47(1984) 226.
60. E.T. Lippmaa, M.A. Alla, T.J. Pehk and G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 100(1978) 1929.
61. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt and A.R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(1980) 4889.
62. D.W. Sindorf and G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983) 1848.
63. D.S. Ellingson and H.A. Resing, *J. Phys. Chem.*, 84(1980) 2204.
64. S. Shinoda and Y. Saito, *Inorg. Chim. Acta*, 63(1982) 23.
65. A.P. Legrand, H. Hommel, H. Taibi, J.L. Miquel and P. Tougne, *Colloids Surfaces*, 45(1990) 391.
66. D.W. Sindorf and G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3767.

67. J.W. De Haan, H.M. Van Den Bogaert, J.J. Ponjeë and L.J.M. Van De Ven, *J. Colloids Interface Sci.*, 110 (1986) 591.
68. E.J.R. Sudhölter, R. Huis, G.R. Hays and N.C.M. Alma, *J. Colloid Interface Sci.*, 103 (1985) 554.
69. G.E. Maciel, J.F. Haw, I-Ssuer Chuang, B.L. Hawkins, T.A. Early, D.R. McKay and L. Petrakis, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5529.
70. C.E. Bronnimann, R.C. Zeigler and G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2023.
71. G.E. Maciel, D.W. Sindorf and V.J. Bartuska, *J. Chromatogr.*, 205 (1981) 438.
72. L. Beml, H.C. Clark, J.A. Davies, D. Drexler, C.A. Fyfe and R. Wasylishen, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C5.
73. K. Albert, B. Evers and E. Bayer, *J. Mag. Res.*, 62 (1985) 428.
74. M. Hunger, D. Freude, H. Pfeifer, H. Bremer, M. Jank and K. P. Wendlandt, *Chem. Phys. Lett.*, 100 (1983) 29.
75. C.E. Bronnimann, I.S. Chuang, B.L. Hawkins and G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1562.
76. J.L. Miquel, L. Facchini, A.P. Legrand, C. Rey and J. Lemaitre, *Colloids Surfaces*, 45 (1990) 427.

77. L. Li, X. Liu, Y. Ge, Liyun Li and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 95(1991) 5910.
78. K. Albert, B. Pfleiderer, E. Bayer and R. Schnabel, *J. Colloid Interface Sci.*, 142(1991) 35.
79. D.W. Duff and G.E. Maciel, *Macromolecules*, 24(1991) 387.
80. A. Yamasaki, *Coord. Chem. Rev.*, 109(1991) 107.
81. P. Silbenzan, L. Leger, D. Ausserré and J.J. Benattar, *Langmuir*, 7(1991) 1647.
82. B. Arkles, *Chemtech*, (1977) 766.
83. U. Deschler, P. Kleinschmit and P. Panster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25(1986) 236.
84. T.P. Kolotusha, L.A. Belyakova and V.A. Tertykh, *Soviet Prog. Chem.*, 51(1985) 22.
85. V.A. Basyuk, V.I. Bogomaz, V.G. Golovaty and A.A. Chuiko, *J. Appl. Chem. USSR*, 60(1987) 1031.
86. W. Chen, G. Boven and G. Challa, *Macromolecules*, 24(1991) 3982.
87. H.E. Fischer, S.A. King, J.B. Miller, J.Y. Ying, J.B. Benziger and J. Schwartz, *Inorg. Chem.*, 30(1991) 4403.
88. K. Weiss and G. Lössel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28(1989) 62.

89. C.D. Bailey and S.H. Langer, *Chem. Rev.*, 81(1981) 109.
90. G.P. Royer, *Chemtech*, (1974) 694.
91. D.N. Gray, M.H. Keyes, *Chemtech*, (1977) 642.
92. J.F. Rusling, G.H. Luttrell, L.F. Cullen and G.J. Papariello, *Anal. Chem.*, 48(1976) 1211.
93. G.V. Lyubinskii and V.A. Tertykh, *Theoret. Exp. Chem.*, 26 (1990) 185.
94. I.N. Polonskaya, L.A. Belyakova and V.A. Tertykh, *Soviet. Prog. Chem.*, 55(1989) 25.
95. I.A. Butovich and V.A. Tertykh, *Theoret. Exp. Chem.*, 23(1987) 222.
96. E.L. Vinogradov, L.P. Gavryuchenkova, E.I. Mal'ko, P.I. Zaitsev, N.S. Britsyna and V.P. Varob'ev, *J. App. Chem. USSR*, 58(1985) 683.
97. I.M. Gimonova, V.N. Postnov and V.B. Aleskovskii, *Dokl. Chem.*, 278(1984) 297.
98. M.C. Smith, T.C. Furman and C. Pidgeon, *Inorg. Chem.*, 26(1987) 1965.
99. M.C. Gennaro, E. Mentasti and C. Sarzanini, *Polyhedron*, 5 (1986) 1013.

100. R.E. Sturgeon, S.S. Berman, S.N. Willie and J.A.H. Desaulniers, *Anal. Chem.*, 53(1981) 2337.
101. K. Terada, A. Inoue, J. Inamura and T. Kiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50(1977) 1060.
102. K. Terada, K. Morimoto and T. Kiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53(1980) 1605.
103. C. Samara and Th.A. Kouimtzis, *Anal. Chim. Acta*, 174 (1985) 305.
104. M. Volkan, O.Y. Ataman and A.G. Howard, *Analyst*, 112(1987) 1409.
105. P. Tundo, P. Venturello and E. Angeletti, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(1982) 6547.
106. O.P. Ryabushko and G.N. Zaitseva, *Soviet. Prog. Chem.*, 56(1990) 46.
107. A. Tong, Y. Akama and S. Tanaka, *Anal. Chim. Acta*, 230(1990) 179.
108. T.I. Tikhomirova, V.I. Fadeeva, G.V. Kudryavtsev, P.N. Nesterenko, V.M. Ivanov, A.T. Savitchev and N.S. Smirnova, *Talanta*, 38(1991) 267.
109. M.S. Iamamoto and Y. Gushikem, *Analyst*, 114(1989) 983.

110. V.A. Likholobov and A.S. Lisitsyn, *Mendeleev Chem. J.*, 34 (1989) 74.
111. D. Bauchemin, J.W. McLaren, *Anal. Chem.*, 55(1983) 2089.
112. A.G. Howard, M. Volkan and D.Y. Ataman, *Analyst*, 112(1987) 159.
113. D.V. Mil'chenko, G.V. Kudryavtsev, D.V. Ponomarev and G.V. Lisichkin, *Russ. J. Phys. Chem.*, 61(1987) 1485.
114. P.C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York (1977).
115. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40(1918) 1361.
116. B.L. Dunicz, *J. Chem. Educ.*, 40(1961) 357.
117. G. Ertl, *Langmuir*, 3(1987) 4.
118. S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
119. D.H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, 60(1964) 1803.
120. S.G. Ash, D.H. Everett and G.H. Findenegg, *Trans. Faraday Soc.*, 60(1968) 2645.
121. M.E. Zawadzki, Y. Harel and A.W. Adamson, *Langmuir*, 3 (1987) 1363.
122. D.H. Everett, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 967.

123. R.M. Pashley, *J. Colloid Interface Sci.*, 78(1980) 246.
124. A.M. Tolmachev, *Langmuir*, 7(1991) 1400.
125. J. Jednacak-Biscan, V. Pravdic, *J. Colloid Interface Sci.*, 75(1980) 322.
126. J. Jednacak-Biscan, V. Pravdic, *Thermochim. Acta*, 53(1982) 203.
127. G.J. Young and T. P. Bursh, *J. Colloid Sci.*, 15(1960) 361.
128. T. Morimoto and H. Naomo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45(1972) 700.
129. S. Partyka, M. Lindheimer, S. Zaini, E. Keh and B. Brun, *Langmuir*, 2(1986) 101.
130. J. Kijenski and A. Baiker, *Catalysis Today*, 5(1989) 1.
131. W.B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts - An Overview*, John Wiley, New York (1980).
132. C. Willing, *J. Am. Chem. Soc.*, 72(1950) 1164.
133. E.M. Arnett, R.A. Haaksma, B. Chawla and M.H. Healy, *J. Am. Chem. Soc.*, 108(1986) 4888.
134. E.M. Arnett and T. Ahsan, *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1991) 6861.

135. E.M. Arnett, T. Ashan and K. Amarnath, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 6858.
136. C. Airoidi and L.S. Santos, Jr. *Thermochim. Acta*, 104 (1986) 111.
137. A.I. Vogel, *Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa*, Vol. I, Ao Livro Técnico S.A. e Editora Universidade de São Paulo, 3ª ed., Rio de Janeiro (1971).
138. R.M.V. Assumpção, T. Morita, *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, Ed. Edgard Blücher, São Paulo (1968).
139. N. Baccan, J.C. De Andrade, O.E.S. Godinho e J.S. Barone, *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Ed. Edgard Blücher e Ed. da Unicamp, Campinas (1979).
140. G. Schwarzenbach, H. Flaschka, *Complexometric Titrations*, 2nd Ed. Methuen, London (1969).
141. H.A. Flaschka, *EDTA Titration, an Introduction to Theory and Practice*, Pergamon Press, Oxford, 2nd Ed., New York (1967).
142. A.I. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Interscience, 4nd Ed., New York (1978).
143. J.S. Freye, B.L. Hawkins, G.E. Maciel, *J. Catal.*, 98 (1986) 44.

144. A.S. Gonçalves, *Quimissorção na interface aminopiridinas suportadas em sílica-gel, solução acetônica e etanólica de CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 e ZnCl_2 e alguns estudos envolvendo complexos suportados*, Tese de Doutorado, UNICAMP, Instituto de Química, Campinas (1985).
145. V.P. Kozyukov, V.D. Sheludyakov and V.F. Mironov, *Russ. Chem. Rev.*, 44(1975) 413.
146. Operator's Manual, *Du Pont Instruments Differential Scanning Calorimeter dsc 910* (1983).
147. Manual de Instrução do Aparelho Flowsorb II 2300 da Meritics (1987).
148. J.J. Christensen, J. Ruckman, D.J. Eatough and R.M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 3(1972) 203.
149. D.J. Eatough, J.J. Christensen and R.M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 3(1972) 219.
150. P.L.O. Volpe, *Estudo Termodinâmico da Interação de Íons Lantanídeos (III) e Ânion Cloreto em N,N-dimetilacetamida*, Tese de Doutorado, Instituto de Química da Unicamp, Campinas (1978).
151. R.A. Jorge, *Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxido e Cloreto de Zinco e Cádmio e Mercúrio*, Tese de Mestrado, Instituto de Química da Unicamp, Campinas (1976).

152. E.F.G. Henrigan, *Pure Appl. Chem.*, 40(1974) 392.
153. R.J. Irving, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 18(1964) 195.
154. S.R. Gunn, *J. Chem. Thermodynamics*, 2(1970) 535.
155. D.I. Eatough, J.J. Christensen, R.M. Izatt, *J. Chem. Thermodynamics*, 7(1975) 417.
156. J.O. Hill, G. Ojelund, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics*, 1 (1969) 111.
157. R. Rychly, V. Pekarek, *J. Chem. Thermodynamics*, 9(1977) 391.
158. C.E. Vanderzee, D.H. Waugh, N.C. Hass, *J. Chem. Thermodynamics*, 13(1981) 1.
159. M.L.C.P. Silva, *Termoquímica de Adutos de Ligantes Heterocíclicos com Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio*. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Unicamp, Campinas (1985).
160. L.J. Bellamy, *"Infrared Spectra of Complex Molecules"*, Menthuen, London (1966).
161. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley, 2nd. Ed., New York (1970).
162. Y. Mido, H. Mizuno, T. Suzuki and T. Okuno, *Spectrochim. Acta*, 42A (1986) 807.

163. N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, (1964).
164. E. Pretsch, J. Sebl, W. Simon and T. Clerc, *Tables Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 2nd. Ed., Ed. Springer (1989).
165. R.B. Perlman, S. Mizushima, C. Curran and J.V. Quaglino, *J. Am. Chem. Soc.*, 79(1957) 1575.
166. A. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Shimanouchi and S. Mizushima, *Spectrochim. Acta*, 10 (1957) 170.
167. a) Y. Mido, K. Tanase and K. Kido, *Spectrochim. Acta*, 42A (1989) 397.
- b) Y. Mido and H. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 3372.
168. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley, 5th. ed., New York (1988).
169. T. Theophanides, *Coord. Chem. Rev.*, 76(1987) 237.
170. a) L.W. Burggraf, D.S. Kendall, D.E. Layden and F.J. Pern, *Anal. Chim. Acta*, 129(1981) 19.
- b) D.E. Leyden, D.S. Kendall, L.W. Burggraf, F.J. Pern and M. DeBello, 54 (1982) 101.

171. K. Tanaka, S. Shinoda and Y. Saito, *Chem. Lett.*, (1979) 179.
172. G.L. Squares, *Practical Physics*, McGraw-Hill, London (1968).
173. D.P. Shoemaker, C.W. Garland and J.W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill Ed., 5th. Ed., New York(1989).
174. W.E. Dasent, *Inorganic Energetics an Introduction*, 2nd. Ed., Cambridge University Press, Cambridge (1982).
175. R.S. Hansen and R.P. Craig, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 211.

A P Ê N D I C E A

QUIMISSORÇÃO DOS CLORETOS METÁLICOS SOBRE AS SÍLICAS FUNCIO-
NALIZADAS COM URÉIA, METILURÉIA E 1,3-DIMETILURÉIA

Tabela 1. Quimissorção de CuCl_2 sobre sil-dmu em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,10	0,35	0,23	0,60	3,83
100,05	1,15	0,92	1,15	8,00
100,00	1,73	1,43	1,50	9,53
100,10	2,30	1,98	1,65	12,00
100,00	2,70	2,29	1,80	12,72
99,89	2,88	2,51	1,85	13,55
100,00	3,46	3,09	1,85	16,70
100,12	4,61	4,24	1,85	22,92
100,22	5,18	4,81	1,87	25,70

Tabela 2. Quimissorção de CaCl_2 sobre sil-u em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,04	0,12	0,07	0,25	2,80
100,46	0,58	0,45	0,70	6,41
99,70	1,16	1,00	0,80	12,50
100,40	1,74	1,56	0,90	17,33
100,30	2,34	2,14	1,00	21,38
99,70	2,92	2,70	1,10	24,55
100,00	3,50	3,28	1,10	29,82
100,35	4,08	3,86	1,10	35,09
100,22	5,24	5,02	1,10	45,55
99,70	5,84	5,60	1,10	50,91

Tabela 3. Quimissorção de CoCl_2 sobre sil-u em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3/\text{g}$	$\text{Ci} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,10	0,33	0,11	1,10	1,00
99,90	0,55	0,28	1,35	2,09
100,00	1,11	0,74	1,83	4,04
100,00	1,66	1,23	2,14	5,75
99,90	2,21	1,75	2,30	7,61
100,05	2,78	2,32	2,33	9,96
99,84	3,32	2,86	2,29	12,50
100,07	3,87	3,40	2,33	14,59
100,00	4,43	3,97	2,30	17,26
100,25	4,98	4,51	2,34	19,27

Tabela 4. Quimissorção de CoCl_2 sobre sil-mu em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3/\text{g}$	$\text{Ci} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,37	0,37	0,24	0,60	4,01
100,00	0,62	0,46	0,78	5,90
99,90	1,23	1,00	1,15	9,70
99,95	1,85	1,56	1,43	10,90
100,47	2,46	2,16	1,50	14,40
100,27	3,08	2,77	1,53	18,10
100,35	3,69	3,39	1,50	22,60
100,10	4,31	4,00	1,53	26,14
100,50	4,92	4,61	1,54	29,95
100,20	5,54	5,23	1,54	33,96

Tabela 5. Quimissorção de CoCl_2 sobre sil-dmu em etanol a 2987.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,10	0,29	0,24	0,25	10,20
100,15	0,48	0,42	0,31	13,61
100,10	0,97	0,88	0,43	20,47
100,20	1,45	1,35	0,50	27,30
100,20	1,93	1,82	0,55	33,13
100,10	2,42	2,30	0,60	38,67
100,20	2,90	2,77	0,65	42,68
100,10	3,38	3,25	0,66	49,24
100,00	3,86	3,73	0,67	55,67

Tabela 6. Quimissorção de CoCl_2 sobre sil-dmu em acetona a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,20	0,26	0,16	0,52	3,08
100,10	0,44	0,32	0,60	5,33
100,23	0,88	0,68	1,00	6,80
100,10	1,32	1,12	1,00	11,20
100,18	1,76	1,55	1,05	14,76
100,25	2,20	2,12	1,05	20,20
100,40	2,64	2,42	1,10	22,08
100,07	3,08	2,87	1,05	27,33
100,10	3,52	3,30	1,10	30,00
100,00	3,96	3,74	1,10	34,00

Tabela 7. Quimissorção de NiCl_2 sobre sil-u em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,04	0,77	0,68	0,43	15,81
99,95	1,54	1,40	0,67	20,90
100,17	2,30	2,12	0,89	23,82
99,90	3,07	2,85	1,05	27,14
100,48	3,83	3,59	1,20	29,91
100,20	4,60	4,35	1,22	35,66
100,20	5,36	5,12	1,21	42,31
100,30	6,13	5,88	1,25	47,00
100,38	6,90	6,64	1,25	53,12

Tabela 8. Quimissorção de NiCl_2 sobre sil-dmu em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,30	0,14	0,10	0,20	5,00
100,00	0,68	0,52	0,80	6,50
100,21	1,35	1,10	1,38	8,00
100,00	2,03	1,70	1,63	10,43
100,10	2,30	1,96	1,70	11,53
100,30	2,70	2,34	1,80	13,00
100,15	3,38	3,03	1,88	15,98
100,00	4,06	3,68	1,89	19,40
100,00	4,72	4,35	1,88	23,14
100,10	5,40	5,02	1,90	26,45
100,20	6,08	5,69	1,94	29,30

Tabela 9. Quimissorção de ZnCl_2 sobre sil-u em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,00	0,15	0,10	0,27	3,70
100,48	0,77	0,58	0,97	5,98
99,70	1,55	1,30	1,23	10,57
100,40	2,32	2,02	1,50	13,47
100,30	3,10	2,79	1,70	16,46
99,65	3,86	3,50	1,90	18,42
99,90	4,64	4,24	2,00	21,20
100,40	5,41	5,00	2,06	24,27
100,90	6,18	5,76	2,10	27,42
100,20	6,96	6,54	2,10	31,14
99,70	7,73	7,32	2,10	34,86

Tabela 10. Quimissorção de ZnCl_2 sobre sil-u em acetona a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,30	0,44	0,17	1,36	1,24
100,30	0,66	0,31	1,75	1,80
100,30	1,10	0,73	1,85	3,96
100,20	2,20	1,78	2,10	8,50
100,20	2,86	2,42	2,20	11,00
100,10	3,30	2,86	2,20	13,02
100,10	4,40	3,96	2,20	18,00
100,20	5,50	5,06	2,20	23,00
100,10	6,60	6,15	2,25	27,33

Tabela 11. Quimissorção de ZnCl_2 sobre sil-mu em acetona a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,10	0,68	0,624	0,28	22,30
100,32	1,36	1,28	0,40	32,00
100,13	2,04	1,94	0,50	38,80
100,20	2,72	2,61	0,56	46,57
100,18	3,40	3,28	0,61	53,74
100,00	4,08	3,95	0,63	61,81
100,05	4,76	4,63	0,65	71,28
99,98	5,44	5,31	0,64	83,00
100,05	6,12	5,99	0,66	91,45
100,00	6,80	6,66	0,66	100,90

Tabela 12. Quimissorção de ZnCl_2 sobre sil-dmu em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,10	0,25	0,20	0,25	8,00
100,05	0,62	0,54	0,43	12,50
100,10	1,25	1,09	0,73	15,09
100,40	1,87	1,69	0,90	18,80
100,10	2,50	2,29	1,05	21,81
100,30	3,12	2,90	1,10	26,36
100,17	3,74	3,72	1,11	33,51
100,16	4,36	4,14	1,10	37,60
100,19	5,60	5,38	1,12	47,32
99,90	6,23	6,00	1,14	52,40

Tabela 13. Quimissorção de ZnCl_2 sobre sil-dm em acetona a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,15	0,23	0,14	0,43	3,26
100,10	0,56	0,43	0,67	6,42
100,00	1,13	0,95	0,88	10,80
100,00	1,69	1,46	1,15	12,70
99,93	2,25	2,00	1,26	15,90
100,37	2,80	2,55	1,25	20,40
100,00	2,82	2,57	1,23	20,89
100,00	3,38	3,13	1,25	25,04
100,00	3,94	3,69	1,26	29,30
100,10	4,50	4,24	1,30	32,62

Tabela 14. Quimissorção de CdCl_2 sobre sil-u em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,00	0,12	0,06	0,29	2,07
100,00	0,59	0,43	0,80	5,38
100,10	1,18	0,99	0,95	10,43
99,98	1,77	1,56	1,05	14,86
100,07	2,36	2,14	1,10	19,46
100,15	2,95	2,72	1,15	23,65
100,34	3,54	3,30	1,20	27,60
100,22	4,14	3,90	1,20	32,58
100,10	4,72	4,48	1,20	37,33
100,31	5,32	5,08	1,20	42,62
99,92	5,90	5,66	1,20	47,13

Tabela 15. Quimissorção de CdCl_2 sobre sil-dm em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3/\text{g}$	$\text{Ci} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,25	0,06	0,02	0,20	5,00
100,28	0,31	0,24	0,35	6,80
100,20	0,61	0,60	0,57	8,80
100,10	1,22	1,06	0,80	13,25
100,30	1,54	1,36	0,87	15,63
100,00	1,84	1,66	0,91	18,24
100,15	2,15	1,97	0,92	21,40
100,20	2,44	2,26	0,90	25,11
100,05	3,08	2,85	0,90	31,67
100,00	3,52	3,32	0,95	34,95
100,10	4,49	4,30	0,95	45,30

Tabela 16. Quimissorção de HgCl_2 sobre sil-u em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3/\text{g}$	$\text{Ci} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,00	0,14	0,10	0,20	4,90
99,95	0,69	0,57	0,65	8,78
100,00	1,37	1,16	1,05	11,05
99,90	2,06	1,80	1,30	13,84
100,00	2,74	2,43	1,55	15,70
100,10	3,43	3,08	1,73	17,80
100,00	4,11	3,75	1,80	20,83
99,90	4,80	4,44	1,81	24,60
100,00	5,48	5,12	1,80	28,44
99,90	6,86	6,50	1,84	35,10

Tabela 17. Quimissorção de HgCl_2 sobre sil-dmu em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^3/\text{mol g}^{-1}$	Cs/nf/g dm^{-3}
100,00	0,575	0,49	0,42	11,67
100,23	1,15	1,02	0,68	15,00
100,30	1,73	1,56	0,85	18,35
100,26	2,30	2,10	1,00	21,06
100,18	2,88	2,65	1,15	23,04
100,07	3,45	3,40	1,23	27,64
100,85	3,50	3,25	1,24	26,20
100,16	4,02	3,77	1,24	30,42
100,05	5,18	4,93	1,26	39,05
100,25	5,84	5,60	1,26	44,35

Tabela 18. Quimissorção com variação de pH de CuCl_2 $6,50 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-u a 298 K

$m.10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs}.10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf}.10^4/\text{mol g}^{-1}$
108,50	1,0	6,50	0,00
106,36	2,0	6,46	0,19
103,80	3,0	6,46	0,19
101,68	4,0	6,38	0,61
101,73	5,0	6,35	0,74
100,41	6,0	5,60	4,48
100,40	7,0	5,40	5,48
100,30	8,0	5,50	5,48

Tabela 19. Quimissorção com variação de pH de CoCl_2 $5,20 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-u a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$
100,00	1,0	5,06	0,70
100,20	2,0	5,06	0,75
100,30	3,0	4,96	1,25
100,00	4,0	4,96	1,26
100,50	5,0	4,92	1,37
100,00	6,0	4,90	1,50
100,30	7,0	4,86	1,74
100,30	8,0	4,76	2,24

Tabela 20. Quimissorção com variação de pH de ZnCl_2 $6,20 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-u a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$
100,00	1,0	6,20	0,00
100,40	2,0	6,20	0,00
100,50	3,0	6,20	0,00
103,17	4,0	5,90	1,45
100,94	5,0	5,80	1,98
101,09	6,0	5,00	1,98
101,64	7,0	5,76	2,83
100,00	8,0	5,50	3,50

Tabela 21. Quimissorção com variação de pH de NiCl_2 $5,66 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-u a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$
100,35	1,0	5,20	2,29
100,00	2,0	5,20	2,25
100,44	3,0	5,20	2,24
101,50	4,0	5,10	2,76
100,77	5,0	5,00	3,23
100,47	6,0	4,96	3,43
100,35	7,0	4,90	3,75
101,70	8,0	4,80	4,20

Tabela 22. Quimissorção com variação de pH de CdCl_2 a $5,40 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-u a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$
101,60	1,0	5,36	0,25
100,00	2,0	5,36	0,20
101,15	3,0	5,26	0,69
101,20	4,0	5,26	0,69
100,67	5,0	5,26	0,70
101,37	6,0	5,20	0,99
100,70	7,0	5,00	1,99
100,00	8,0	4,80	3,00

Tabela 23. Quimissorção com variação de pH de HgCl_2 a $5,80 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-u a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$
100,70	1,0	5,31	2,43
100,70	2,0	5,30	2,48
101,20	3,0	5,20	2,96
100,80	4,0	5,20	2,48
101,00	5,0	5,20	2,97
100,70	6,0	5,10	3,48
102,00	7,0	4,90	4,41
101,60	8,0	4,70	5,41

Tabela 24. Quimissorção com variação de pH de CoCl_2 a $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-dmu a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$
104,05	1,0	4,90	0,05
102,20	2,0	4,80	0,10
102,00	3,0	4,78	0,11
101,25	4,0	4,76	0,12
102,35	5,0	4,70	0,15
101,12	6,0	4,66	0,17
101,32	7,0	4,60	0,20
101,40	8,0	4,50	0,25

Tabela 25. Quimissorção com variação de pH de CuCl_2 a $5,62 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-dmu a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$
100,70	1,0	5,50	0,60
101,25	2,0	5,50	0,59
100,50	3,0	5,50	0,60
100,70	4,0	5,45	0,84
101,25	5,0	5,35	1,36
100,60	6,0	5,30	1,62
101,65	7,0	5,00	3,05
101,04	8,0	4,90	3,56

Tabela 26. Quimissorção com variação de pH de NiCl_2 a $4,82 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-dmu a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$
101,35	1,0	4,80	0,10
100,25	2,0	4,80	0,10
101,50	3,0	4,76	0,30
100,57	4,0	4,60	1,09
102,62	5,0	4,40	2,05
101,10	6,0	4,30	2,57
104,21	7,0	4,26	2,69
101,00	8,0	4,26	2,77

Tabela 27. Quimissorção com variação de pH de ZnCl_2 $5,10 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-dmu a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$
102,00	1,0	5,00	0,49
101,60	2,0	4,96	0,69
100,90	3,0	4,96	0,69
101,50	4,0	4,86	1,18
100,40	5,0	4,86	1,20
106,90	6,0	4,76	1,59
102,30	7,0	4,76	1,66
102,60	8,0	4,60	2,44

Tabela 28. Quimissorção com variação de pH de CdCl_2 $5,60 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} sobre sil-dmu a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$\text{Cs} \cdot 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	$\text{nf} \cdot 10^4/\text{mol g}^{-1}$
101,52	1,0	5,30	0,49
100,70	2,0	5,30	1,49
102,85	3,0	5,30	1,46
100,80	4,0	5,26	1,69
101,03	5,0	5,20	1,98
100,80	6,0	5,16	2,18
102,42	7,0	5,16	2,15
101,60	8,0	5,10	2,46

Tabela 29. Quimissorção com variação de pH de $\text{HgCl}_2 \cdot 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ sobre sil-dmu a 298 K

$m \cdot 10^3/\text{g}$	pH	$Cs \cdot 10^3/\text{moldm}^{-3}$	$nf \cdot 10^4/\text{molg}^{-1}$
102,00	1,0	5,76	1,18
101,00	2,0	5,70	1,49
102,00	3,0	5,76	1,18
100,70	4,0	5,70	1,49
100,65	5,0	5,66	1,99
101,80	6,0	5,50	2,46
100,45	7,0	5,36	3,19
102,10	8,0	5,20	3,92

A P Ê N D I C E B

TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA DA SUSPENSÃO EM ETANOL E ACETONA DAS
SÍLICAS FUNCIONALIZADAS COM URÉIA, METILURÉIA E 1,3-DIME-
TILURÉIA E SOLUÇÃO DE CÁTIOS DIVALENTES

Tabela 1. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,2008 g de sil-u em 90,0 cm³ de etanol com CoCl₂ 5,67 .10⁻³ moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
2,62	0,35	1,74	0,062	0,033
5,55	0,58	2,89	0,131	0,046
9,17	0,84	4,18	0,232	0,055
13,64	1,02	5,08	0,350	0,069
15,00	1,05	5,23	0,380	0,073
19,04	1,13	5,63	0,480	0,085

Tabela 2. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,206 g de sil-u em 90,0 cm³ de etanol com NiCl₂ 9,8 .10⁻³ moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,00	0,07	0,34	0,052	0,154
2,00	0,13	0,63	0,104	0,165
3,00	0,14	0,68	0,156	0,230
4,10	0,15	0,73	0,213	0,288
5,50	0,19	0,92	0,284	0,310
7,50	0,23	1,12	0,384	0,355
10,00	0,24	1,17	0,506	0,432
102,00	0,24	1,17	0,600	0,513
104,00	0,25	1,21	0,690	0,572

Tabela 3. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,206 g de sil-u em 90,0 cm³ de etanol com ZnCl₂ 2,06 . 10⁻² moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,54	0,19	0,92	0,140	0,152
3,04	0,30	1,46	0,288	0,200
5,04	0,37	1,80	0,494	0,274
7,04	0,42	2,04	0,703	0,345
9,05	0,45	2,18	0,912	0,420
11,05	0,45	2,18	1,121	0,512
13,04	0,45	2,18	1,321	0,604

Tabela 4. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,202 g de sil-u em 90,0 cm³ de acetona com ZnCl₂ 3,8 . 10⁻² moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,52	0,35	1,73	0,21	0,121
4,00	1,00	4,95	0,86	0,170
6,50	1,45	7,18	1,55	0,221
9,03	1,80	8,91	2,22	0,253
12,56	2,10	10,40	3,10	0,310
15,00	2,15	10,64	3,67	0,350
17,00	2,20	10,89	4,12	0,380
19,64	2,20	10,89	4,59	0,420

Tabela 5. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,2066 g de sil-u em 90,0 cm³ de etanol com CdCl₂ 6,5 . 10⁻³ moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
2,00	0,12	0,58	0,045	0,076
3,00	0,17	0,82	0,071	0,087
5,00	0,26	1,26	0,127	0,101
6,50	0,31	1,50	0,172	0,113
8,00	0,37	1,79	0,220	0,120
10,00	0,45	2,20	0,280	0,129
12,60	0,51	2,47	0,361	0,146
15,00	0,55	2,66	0,434	0,163
16,00	0,55	2,66	0,464	0,174
16,50	0,55	2,66	0,480	0,180

Tabela 6. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,2553 g de sil-u em 90,0 cm³ de etanol com HgCl₂ 9,8 . 10⁻³ moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,00	0,06	0,25	0,040	0,160
3,00	0,15	0,59	0,132	0,220
4,00	0,17	0,67	0,172	0,260
5,10	0,18	0,71	0,222	0,310
6,50	0,20	0,78	0,285	0,370
8,00	0,20	0,78	0,353	0,453
10,00	0,22	0,86	0,444	0,520
12,00	0,22	0,86	0,533	0,620
15,00	0,23	0,90	0,673	0,740

Tabela 7. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,203 g de sil-u em 90,0 cm³ de acetona com CoCl₂ 8,0. 10⁻³ moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,59	0,28	1,38	0,052	0,038
4,16	0,55	2,71	0,162	0,060
7,17	0,80	3,90	0,312	0,080
10,58	1,00	4,93	0,485	0,100
13,62	1,15	5,67	0,640	0,113
16,44	1,20	5,91	0,770	0,131
17,00	1,20	5,91	0,800	0,136

Tabela 8. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,2018 g de sil-dmu com 90,0 cm³ de etanol com CoCl₂ 5,67. 10⁻³ moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
2,06	0,30	1,49	0,061	0,041
3,50	0,40	1,98	0,103	0,052
5,06	0,52	2,60	0,149	0,057
8,05	0,70	3,50	0,236	0,067
11,13	0,87	4,31	0,323	0,080
12,50	0,92	4,60	0,360	0,085
16,09	0,93	4,61	0,454	0,098
17,00	0,93	4,61	0,480	0,104

Tabela 9. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,202 g de sil-dmu em 90,0 cm³ de etanol com CuCl₂ 7,8.10⁻³ moldm³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
2,00	0,05	0,24	0,061	0,244
4,00	0,09	0,45	0,123	0,270
6,00	0,12	0,60	0,193	0,320
8,00	0,15	0,74	0,261	0,351
10,00	0,18	0,89	0,332	0,371
11,50	0,20	0,99	0,381	0,390
14,00	0,22	1,10	0,473	0,430
16,00	0,23	1,14	0,542	0,473

Tabela 10. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,208 g de sil-dmu em 90,0 cm³ de etanol com NiCl₂ 9,8.10⁻³ moldm³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,10	0,110	0,53	0,043	0,081
1,50	0,14	0,67	0,054	0,090
2,50	0,19	0,91	0,100	0,110
3,50	0,22	1,06	0,143	0,135
4,50	0,27	1,30	0,187	0,145
6,00	0,32	1,55	0,254	0,164
8,00	0,37	1,78	0,345	0,194
11,10	0,40	1,92	0,486	0,250

Tabela 11. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,202 g de sil-dmu em 90,0 cm³ de etanol com ZnCl₂ 5,14 . 10⁻² mol dm³ a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,00	0,30	1,49	0,270	0,180
2,00	0,50	2,48	0,560	0,226
4,06	0,75	3,71	1,183	0,320
5,13	0,88	4,36	1,490	0,342
8,00	0,90	4,50	2,311	0,513
11,00	0,90	4,50	3,124	0,694
14,66	0,95	4,70	4,061	0,863
18,08	1,00	4,95	4,872	0,984

Tabela 12. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,203 g de sil-dmu em 90,0 cm³ de acetona com ZnCl₂ 3,8 . 10⁻² moldm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,05	0,40	1,97	0,223	0,113
3,52	0,75	3,70	0,881	0,215
5,00	0,95	4,93	1,290	0,25
6,63	1,15	5,67	1,730	0,300
9,56	1,40	6,90	2,490	0,361
11,00	1,45	7,14	2,851	0,400
13,13	1,50	7,39	3,360	0,460
15,00	1,50	7,39	3,802	0,514

Tabela 13. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,2025 g de sil-dmu em 90,00 cm³ de etanol com CdCl₂ 6,5 . 10⁻³ moldm³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^3}{gJ^{-1}}$
1,00	0,07	0,35	0,027	0,080
2,00	0,11	0,54	0,056	0,103
3,20	0,15	0,74	0,092	0,124
4,50	0,19	0,94	0,132	0,141
6,00	0,22	1,08	0,180	0,170
8,10	0,27	1,33	0,250	0,190
10,00	0,29	1,43	0,310	0,220
12,00	0,32	1,54	0,370	0,240
14,00	0,33	1,63	0,431	0,264
15,00	0,33	1,63	0,462	0,283

Tabela 14. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,2073 g de sil-dmu em 90,0 cm³ de etanol com HgCl₂ 7,76 . 10⁻³ moldm³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,00	0,25	1,21	0,039	0,032
2,00	0,40	1,93	0,078	0,041
3,00	0,54	2,60	0,117	0,045
5,00	0,72	3,47	0,195	0,056
7,00	0,86	4,15	0,272	0,066
9,30	0,98	4,73	0,360	0,076
11,50	1,03	4,97	0,440	0,089
13,50	1,05	5,07	0,512	0,101
15,00	1,08	5,21	0,570	0,110

Tabela 15. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,204 g de sil-mu em 90,0 cm³ de acetona com CoCl₂ 8,0 . 10⁻³ mol dm³ a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{\Sigma Q_R}{\text{J}}$	$\frac{\Sigma Q_R/m}{\text{Jg}^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{\text{gJ}^{-1}}$
1,70	0,35	1,72	0,064	0,037
3,68	0,59	2,89	0,146	0,051
6,66	0,80	3,92	0,282	0,072
10,00	1,10	5,39	0,441	0,082
14,10	1,20	5,88	0,634	0,110
18,51	1,25	6,13	0,833	0,136
20,00	1,25	6,15	0,898	0,146

Tabela 16. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,2057 g de sil-mu em 90,0 cm³ de acetona com CuCl₂ 8,86 . 10⁻³ moldm³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{\text{J}}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{\text{Jg}^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{\text{gJ}^{-1}}$
1,00	0,07	0,34	0,050	0,147
2,00	0,11	0,53	0,101	0,191
3,50	0,16	0,78	0,183	0,235
5,00	0,17	0,83	0,270	0,322
6,50	0,17	0,83	0,352	0,424
8,00	0,17	0,83	0,436	0,530
10,00	0,18	0,88	0,550	0,623
12,50	0,19	0,92	0,685	0,744

Tabela 17. Titulação calorimétrica da suspensão de 0,203 g de sil-mu em 90,0 cm³ de acetona com ZnCl₂ 3,80 . 10⁻² mol dm⁻³, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-\Sigma Q_R}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_R/m}{Jg^{-1}}$	$N \cdot 10^4$	$\frac{-N/(\frac{\Sigma Q_R}{m}) \cdot 10^4}{gJ^{-1}}$
1,50	0,40	1,97	0,413	0,210
4,52	0,75	3,70	1,260	0,340
7,59	0,96	4,73	2,083	0,440
11,12	1,06	5,24	2,980	0,570
12,50	1,06	5,24	3,310	0,632
14,00	1,09	5,37	3,660	0,682
15,50	1,10	5,41	4,000	0,740
20,10	1,10	5,41	4,980	0,920

Tabela 18. Diluição de CoCl₂ 8,0 . 10⁻³ moldm⁻³ em 90,0 cm³ de acetona, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_D}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_D}{J}$
2,15	0,25	0,25
4,51	0,12	0,37
6,00	0,08	0,45
8,10	0,09	0,54
11,70	0,15	0,69
15,00	0,05	0,74
17,10	0,06	0,80
20,42	0,00	0,80

Tabela 19. Diluição de CoCl_2 $5,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{Q_D}{J}$	$\frac{\Sigma Q_D}{J}$
2,50	-0,15	-0,15
5,50	0,08	-0,07
7,00	0,15	0,08
9,13	0,12	0,21
13,00	0,29	0,50
16,00	0,18	0,68
19,00	0,05	0,73

Tabela 20. Diluição de CuCl_2 $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{Q_D}{J}$	$\frac{\Sigma Q_D}{J}$
2,0	-0,03	-0,03
4,5	0,08	0,11
7,0	0,15	0,26
9,04	0,14	0,40
12,03	0,24	0,64
15,00	0,26	0,90
17,00	0,26	1,15
19,00	0,25	1,17

Tabela 21. Diluição de CuCl_2 $1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^3$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de acetona, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{Q_D}{\text{J}}$	$\frac{\Sigma Q_D}{\text{J}}$
0,58	0,10	0,10
0,85	0,06	0,16
1,50	0,07	0,23
3,50	0,22	0,45
5,55	0,26	0,71
7,56	0,25	0,96
10,02	0,25	1,21
12,50	0,24	1,45
14,00	0,14	1,59

Tabela 22. Diluição de NiCl_2 $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^3$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_D}{\text{J}}$	$\frac{-\Sigma Q_D}{\text{J}}$
1,00	0,18	0,18
2,00	0,13	0,31
3,00	0,08	0,39
4,10	0,07	0,46
5,50	0,07	0,53
7,00	0,06	0,59
8,50	0,05	0,64
10,00	0,04	0,68
12,50	0,04	0,72
14,00	0,03	0,75

Tabela 23. Diluição de ZnCl_2 $5,14 \cdot 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_D}{\text{J}}$	$\frac{-\Sigma Q_D}{\text{J}}$
1,14	0,73	0,73
2,57	0,80	1,53
5,05	1,22	2,75
7,13	0,95	3,70
9,62	1,20	4,90
11,26	0,70	5,60
13,49	1,00	6,60
15,00	0,80	7,40
17,00	0,80	8,20

Tabela 24. Diluição de ZnCl_2 $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ moldm}^3$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de acetona, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{Q_D}{\text{J}}$	$\frac{\Sigma Q_D}{\text{J}}$
0,82	0,10	0,10
2,52	0,14	0,24
5,04	0,10	0,36
8,50	0,10	0,46
10,00	0,04	0,50
12,50	0,06	0,56
15,00	0,04	0,60
18,53	0,06	0,66
20,00	0,05	0,70

Tabela 25. Diluição de CdCl_2 $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em $90,00 \text{ cm}^3$ de etanol, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{Q_D}{J}$	$\frac{\Sigma Q_D}{J}$
0,50	0,05	0,04
2,50	0,25	0,30
5,00	0,35	0,64
6,50	0,19	0,83
8,00	0,21	1,04
9,50	0,18	1,22
11,50	0,18	1,40
14,00	0,25	1,65
16,00	0,25	1,90

Tabela 26. Diluição de HgCl_2 $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{Q_D}{J}$	$\frac{\Sigma Q_D}{J}$
0,50	0,05	0,05
1,10	0,05	0,10
2,00	0,09	0,19
3,00	0,10	0,29
4,50	0,17	0,46
6,00	0,14	0,60
8,00	0,20	0,80
10,00	0,20	1,00
12,00	0,20	1,20
15,00	0,18	1,38

Tabela 27. Diluição de CuCl_2 $8,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_D}{\text{J}}$	$\frac{-\Sigma Q_D}{\text{J}}$
0,60	0,05	0,05
1,20	0,05	0,10
2,20	0,06	0,16
3,50	0,06	0,22
5,00	0,06	0,28
7,00	0,07	0,35
9,50	0,05	0,40
13,10	0,05	0,45
16,00	0,05	0,50

Tabela 28. Diluição de HgCl_2 $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{Q_D}{\text{J}}$	$\frac{\Sigma Q_D}{\text{J}}$
0,50	0,06	0,06
1,50	0,08	0,14
2,50	0,10	0,24
3,50	0,09	0,32
4,50	0,08	0,40
5,50	0,08	0,47
7,00	0,12	0,59
8,50	0,12	0,71
10,00	0,11	0,82
12,50	0,22	1,04
15,00	0,12	1,16
17,00	0,10	1,26

Tabela 29. Diluição de ZnCl_2 $2,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em $90,0 \text{ cm}^3$ de etanol, a 298 K.

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	$\frac{-Q_D}{J}$	$\frac{-\Sigma Q_D}{J}$
1,54	0,46	0,46
3,56	0,50	0,96
6,00	0,59	1,55
8,05	0,45	2,00
10,08	0,40	2,40
12,06	0,40	2,80
13,00	0,20	3,02
14,60	0,30	3,30

A P Ê N D I C E C

LISTAGEM DO PROGRAMA EM "BASIC" USADO PARA O CÁLCULO
DA FRAÇÃO MOLAR (N)

```
5 REM Programa para Calcular n2,nsol e fracao molar
10 REM variaveis para um sistema : A = alfa ; B = beta ; m
15 REM G = densidade e P = peso molecular.
20 REM variaveis para cada ponto do sistema : V = volume e n0
30 INPUT "Entre valor da massa ";M
40 INPUT "Entre valor de alfa ";A
50 INPUT "Entre valor de beta ";B
60 INPUT "Forneca valor da densidade ";G
70 INPUT "Forneca valor do peso molecular ";P
75 INPUT "Forneca valor da concentracao ";K
80 INPUT "Entre a quantidade de pontos ";X
90 T=1
93 R=0
95 PRINT
100 PRINT "Forneca o volume (litro) (ponto numero ";T;")"
101 INPUT V
102 INPUT "Forneca a somatoria de calor para o ponto ";Q
107 N=K*(V-.09)
110 PRINT "Valor de N0 = ";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 n2 = ";F
190 PRINT "Valor de nsol = ";S
200 PRINT "Valor da fracao molar = ";H
205 PRINT "Valor da relacao : fracao 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
```