



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

IRLENE MARIA PEREIRA E SILVA

**SÍLICA GEL QUIMICAMENTE MODIFICADA COM
EPICLORIDRINA NA PRESENÇA OU AUSÊNCIA DE SOLVENTE –
ESTUDO TERMODINÂMICO DA INTERAÇÃO ENVOLVENDO O
COBRE**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM
QUÍMICA NA ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR IRLENE MARIA PEREIRA E SILVA E ORIENTADA PELO PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Si38s Silva, Irlene Maria Pereira e (1982-).
Sílica gel quimicamente modificada com epiclorigrina na presença ou ausência de solvente - Estudo termodinâmico da interação envolvendo o cobre / Irlene Maria Pereira e Silva. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Claudio Airoidi.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Sílica gel. 2. Organofuncionalização. 3. Sorção.
4. Calorimetria. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Chemically modified silica gel with epichlorohydrin in presence or absence of solvent - Thermodynamic study involving copper interaction

Palavras-chave em inglês:

Silica gel
Organofunctionalized
Sorption
Calorimetry

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Claudio Airoidi [Orientador]
Éder Tadeu Gomes Cavalheiro
Ítalo Odone Mazali

Data de defesa: 24/02/2012

Programa de pós-graduação: Química

Dedicatória

Em primeiro lugar a Deus

Pela força, iluminação, discernimento e determinação. Por está sempre comigo nos melhores e mais difíceis momentos de minha vida.

A minha avó Alaíde

Que sempre zelou por minha educação, primando sempre em me passar valores, sem sombra de dúvida, minha fortaleza, paz e segurança. Eu te amo por tudo...

A minha mãe Lenilda

Pelo imenso amor e força. Por incentivar meus estudos e acreditar em mim sempre. Por ter me apoiado em tudo, inclusive na minha decisão em estudar longe de casa.

Aos meus irmãos Iraildes, Ilana e Carlos Manoel

Pelo apoio, amizade e a confiança depositada em mim. Amo vocês demais

Aos meus sobrinhos Vinícius, Marcos e Ana Luíza

Porque tudo que faço é pensando sempre em vocês

Ao Thiaguinho

Pela paciência, ajuda, companheirismo e amor incondicional. Por ter me suportado nos momentos mais difíceis e angustiantes da pesquisa. Obrigada por ter me tornado uma pessoa melhor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar ao professor Dr. Claudio Airoidi pela orientação, oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, apoio, paciência e amizade. A minha eterna gratidão.

Ao professor Dr. Alviclér Magalhães por suas importantes contribuições para elaboração desse trabalho através do meu exame de qualificação de Mestrado.

Meu agradecimento especial ao professor Dr. Cajá por sua contribuição na realização do estudo de calorimetria e sorção; além do seu apoio e ajuda após o exame de qualificação.

Aos meus amigos de Laboratório Syed, Adnan, Ali, Adriana, Vaeudo, Ana, Ramon, Ricardo, Kaline, Fozia, Maurício, Júlio, Cléo, Cíntia, Nilton, Luelc e outras pessoas que estiveram sempre por perto como: Dona Alice, Amandinha, Natália, Abdul entre outros. Foi um prazer muito grande fazer parte desse laboratório. O tempo precioso que passei com vocês jamais esquecerei e levarei todos no meu coração aonde quer que eu vá.

Aos amigos Adriana, Vaeudo, Ramon, Ricardo e Luelc por nossas confraternizações que fortaleceram ainda mais os laços de amizade.

Ao Vaeudo pelo apoio e por ter me ensinado tudo que precisava para realizar e desenvolver a pesquisa de Mestrado. Obrigada por ter dedicado parte do seu tempo para me ajudar durante esses dois anos de trabalho. Tudo que aprendi com você levarei comigo, sem dúvida, por toda a minha vida profissional. Minha sincera e eterna gratidão.

A Adriana por ter me ajudado na análise dos resultados de sorção e calorimetria.

A Ana, Cintia, Ramon, Ricardo e Luelc pela imensa paciência e infindável ajuda tanto na parte experimental quanto nos esclarecimentos de questões relacionadas à pesquisa.

Ao Instituto de Química da Unicamp pela infraestrutura que oferece aos seus alunos de pós-graduação.

À banca examinadora pela atenção na correção da dissertação.

Aos amigos piauienses Lucas, Samuel, Flamys, Eva, Sol, Sérgio, Michel, Gleiguestone, Lília entre outros. Sem sombra de dúvidas todos vocês foram fundamentais e importantes para eu continuar e não desistir desse caminho árduo da pesquisa. Obrigada principalmente por estarem ao meu lado nos momentos de carência e de saudade da minha família.

A Flamys que me acolheu em sua casa, mesmo não me conhecendo. Devo muito a você e serei eternamente grata.

Agradeço, em especial, a minha grande amiga Terezinha, pois ela foi a pessoa que mais me incentivou a fazer pós-graduação, se não fosse por ela provavelmente não teria feito mestrado. Obrigada pelos conselhos, sermões e acima de tudo por sua amizade.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Aos meus amigos do IQ.

Aos funcionários do IQ que contribuíram, direta ou indiretamente, na realização deste projeto.

À minha família.

"A natureza é exatamente simples, se conseguirmos encará-la de modo apropriado. Essa crença tem me auxiliado, durante toda a minha vida, a não perder as esperanças, quando surgem grandes dificuldades de investigação."

(Albert Einstein)

"A nossa maior glória não reside no fato de nunca cairmos, mas sim em levantarmo-nos sempre depois de cada queda."

(Confúcio)

"Depois de algum tempo, você aprende a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se, e que companhia nem sempre significa segurança. E começa a aprender que beijos não são contratos e presentes não são promessas. E começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança."

(William Shakespeare)

RESUMO

O polímero inorgânico sílica gel foi usado como suporte em reações de modificações de superfície, devido à presença de grupos silanol (Si-OH) na superfície, que confere grande reatividade em processo de imobilização.

A superfície da sílica gel foi organofuncionalizada com epícloridrina a partir de uma nova rota sem a presença de silano ou solvente, reduzindo assim o impacto ambiental e o custo da reação. Este método, denominado de “rota sem solvente”, foi otimizado com a realização de um planejamento experimental 2^3 , variando o tempo da reação, a temperatura e o volume de epícloridrina utilizado. Para fins de comparação, a sílica gel também foi funcionalizada com epícloridrina a partir de duas rotas convencionais: a homogênea e a heterogênea, utilizando tolueno como solvente, 3-aminopropiltrióxissilano como silano, além da epícloridrina.

Para aumentar a disponibilidade de sítios básicos, foi adicionada uma nova cadeia orgânica a partir da reação com a dietanolamina para favorecer a sorção de cobre. Os produtos destas reações foram denominados de SiDM, SiDT e SiD, para as rotas homogênea, heterogênea e sem solvente, respectivamente.

As sílicas obtidas foram caracterizadas por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear no estado sólido para os núcleos de carbono e silício, e termogravimetria.

Foram determinadas as capacidades de sorção dos íons de cobre (sorbato) através das sílicas modificadas (sorvente) obtidas pelas rotas homogênea, SiDM, heterogênea, SiDT, e sem solvente, SiD. A primeira sílica apresentou maior capacidade de sorção, $0,32 \text{ mmol g}^{-1}$, seguida pelas sílicas SiD e SiDT com os valores de capacidade de sorção de $0,27$ e $0,11 \text{ mmol g}^{-1}$.

A sílica obtida sem solvente satisfaz melhor o compromisso com a Química Verde. Sua capacidade de sorção superou SiDT, mesmo tendo um centro básico de nitrogênio a menos em relação as sílicas funcionalizadas com silano.

As grandezas termodinâmicas calculadas a partir da titulação calorimétrica e batelada mostraram que em todos os sistemas estudados a interação entre os íons de cobre com os centros básicos na interface sólido/líquido é energeticamente favorável, pois apresentaram valores negativos de energia de Gibbs e entalpia exotérmica, e valores positivos de entropia, exceto para SiDM. Apesar desse valor de entropia negativo, ele não tornou o processo desfavorável.

ABSTRACT

The inorganic polymer silica gel was used as support of reactions on surface modifications due to the presence of silanol (Si-OH) groups that confers greater reactivity in immobilization process.

The silica gel surface was organofunctionalized with epichlorohydrin from a new route without the presence of silane or solvent, thus reducing the environmental impact and cost of the reaction. This method, called “absence solvent route” was optimized with the realization of an experimental planning 2^3 , varying reaction time, temperature and amount of epichlorohydrin. For comparison, the silica gel was functionalized with epichlorohydrin also from two conventional routes: a homogeneous and heterogeneous, using toluene as solvent, 3-aminopropyltriethoxysilane and epichlorohydrin.

To increase the availability of basic sites it was added a new organic chain from a reaction with diethanolamine, to favor the sorption of copper. The products of these reactions were named SIDM, SIDT and SiD for the homogeneous, heterogeneous and absence solvent routes, respectively.

All silicas were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance in solid state for carbon and silicon nuclei and thermogravimetry.

The sorption capacity of copper ions (sorbate) using the modified silicas (sorbent) obtained by the homogeneous, SIDM, heterogeneous SIDT, and without solvent, SiD, routes was determined. The first silica showed higher sorption capacity 0.31 mmol g^{-1} , followed by SiD and SIDT silicas, as 0.27 and 0.11 mmol g^{-1} . The silica obtained without solvent performs the best agreement to green chemistry. The sorption capacity of SIDT silica surpassed

even having one basic nitrogen center less than that one functionalized with silane.

The calculated thermodynamic properties from calorimetric titration and batch wire process showed that for all studied systems the interaction between copper ions with basic centers at the solid/liquid interface is energetically favorable, since they have negative Gibbs energies and exothermic enthalpies, and positive entropy values, except with SiDM. In despite of entropy with negative value, it did not make the process unfavorable.

CURRÍCULO

1. Dados Pessoais

Nome: Irlene Maria Pereira e Silva

Nacionalidade: Brasileira

RG: 2042981 SSP/PI – 14/01/2011

CPF: 007622403-18

Endereço Profissional: Universidade Estadual de Campinas

Cidade Universitária “Zeferino Vaz”

Barão Geraldo – Campinas / SP

CP 6154

Telefone: 19 3521-3109

E-mail: irlsilva@iqm.unicamp.br

2. Formação Acadêmica

2010 - 2012 Mestrado em Química Inorgânica.

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil

Título: Sílica gel quimicamente modificada com epícloridrina na presença ou ausência de solvente – Estudo termodinâmico envolvendo a interação com cobre, Ano de obtenção: 2012

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Bolsa: CNPq

2003-2006 – Licenciatura Plena em Química

Centro Federal de Educação Tecnológica do Piauí (CEFET-PI)

3. Áreas de atuação

1. Química

2. Química Inorgânica

3. Termoquímica de Materiais

4. Físico Química Inorgânica

4. Produção científica

4.1 Resumo dos trabalhos científicos apresentados em congresso

I. M. P. Silva, C. Airoidi, “Sílica gel quimicamente modificada com epóxido clorado em ausência de solvente”, 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, **p. 114**, 2011.

Período: **23/05 a 26/05/2011**.

I. M. P. Silva, C. Airoidi, “Modification of silica gel surface with epichlorohydrin in the absence of solvent: application for sorption of copper (II)”, Sixteenth International Symposium on Silicon Chemistry, Hamilton – Canadá, **p. 105**, 2011.

Período: **14/08 à 18/08/2011**.

5. Outros

5.1 Histórico Profissional

2009 - 2012: Aluna de Mestrado em Química Inorgânica, bolsista CNPq, dedicação exclusiva, Instituto de Química, UNICAMP.

2009: Professora substituta no Ensino Superior do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, IFPI. Nos cursos de Licenciatura em Química, Licenciatura em Física, Licenciatura Plena em Biologia e Alimentos – Disciplina: Química Geral, Físico-química, Química Inorgânica I, Bioquímica e Química Orgânica I.

2009: Professora substituta de Ensino Médio pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí. Curso Mecânica – Disciplina Química Orgânica.

2007 - 2009: Professora de Ensino Médio da rede Estadual de Ensino – Disciplinas: Química Geral, Físico-química e Química Orgânica.

5.1 Monitorias

2005 – Monitora na disciplina de físico-química I, carga horária de 12 horas.

2005 – Monitora na disciplina de Química Analítica, carga horária de 12 horas.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	xix
ÍNDICE DE TABELAS	xxiii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxv
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Aspectos Gerais da sílica gel	03
1.2. Modificações da superfície	07
1.3. Sorção em superfícies sólidas	10
1.4. Modelos de isotermas de sorção	11
1.4.1. Modelo de Langmuir	12
1.4.2. Modelo de Freundlich	13
1.5. A importância da remoção dos íons cobre	13
1.6. Calorimetria em solução	14
2. OBJETIVOS	17
3. PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1. Solventes e Reagentes	19
3.2. Ativação da Sílica Gel	19
3.3. Funcionalização da Sílica Gel	20
3.3.1. Rota Homogênea	21
3.3.2. Adição de dietanolamina	21
3.3.3. Rota Heterogênea	22
3.3.4. Adição de dietanolamina	23
3.3.5. Rota sem solvente	23
3.3.6. Adição de dietanolamina	24
3.4. Caracterização dos materiais	25
3.4.1. Análise Elementar	25
3.4.2. Espectroscopia de Adsorção na Região do Infravermelho	25
3.4.3. Ressonância Magnética Nuclear	26
3.4.4. Termogravimetria	27

3.5. Calorimetria	28
3.6. Isoterma de sorção	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Planejamento e otimização da funcionalização	35
4.2. Análise Elementar	44
4.3. Termogravimetria	48
4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho	54
4.5. Ressonância Magnética Nuclear	60
4.5.1. Silício.....	60
4.5.2. Carbono.....	65
4.6. Sorção	74
4.7. Calorimetria	80
5. CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Unidade tetraédrica formadora da rede inorgânica da sílica	03
Figura 2.	Representação dos grupos funcionais presentes na superfície (silanol) e interior da estrutura da sílica (siloxano).	04
Figura 3.	Representação esquemática dos grupos silanóis isolado (a), vicinal (b) e geminal (c).	05
Figura 4.	Remoção da água da superfície da sílica por aquecimento contínuo.	06
Figura 5.	Esquema representativo das diferentes maneiras de ancoramento do silano na superfície da sílica gel: mono (a), bi (b) e tridentada (c).	08
Figura 6.	Esquema geral das rotas homogênea (A) e heterogênea (B).	09
Figura 7.	Reação da rota sem solvente.	09
Figura 8.	Representação do sistema utilizado na funcionalização da sílica gel através das rotas: homogênea, heterogênea e sem solvente.	20
Figura 9.	Esquema das reações do processo homogêneo para síntese do produto SiEM.	21
Figura 10.	Esquema da reação da sílica SiEM com dietanolamina para síntese de SiDM.	22
Figura 11.	Esquema das reações do processo heterogêneo para síntese de SiET.	23
Figura 12.	Esquema da reação da sílica SiET com dietanolamina para síntese de SiDT.	23
Figura 13.	Esquema da reação entre a sílica gel e a epiclorigrina sem o uso de solvente.	24
Figura 14.	Esquema da reação da sílica SiE com dietanolamina para síntese de SiD.	25
Figura 15.	Calorímetro isotérmico Thermometric-LKB 2277. Vaso calorimétrico (a), torre calorimétrica (b) painel de controle e interface com computador (c), quatro canais de trabalho (d), bomba de titulação (e).	29

Figura 16.	Gráfico “Pareto” para confirmação da significância de cada fator.	37
Figura 17.	Interpretação geométrica dos efeitos em um planejamento 2^3 .	38
Figura 18.	Superfícies de resposta e curvas de nível para as interações entre os fatores (a) 1 e 2; (b) 1 e 3; e (c) 2 e 3.	40
Figura 19.	Distribuição dos resíduos em função dos valores previstos.	41
Figura 20.	Curvas termogravimétricas da sílica pura (a) das sílicas organofuncionalizadas pelos métodos sem solvente, SiE (b), homogênea, SiEM (c) e heterogêneo, SiET (d).	49
Figura 21.	Derivada das sílicas organofuncionalizadas pelos métodos homogêneo, SiEM (a), heterogêneo, SiET (b), sem solvente, SiE (c) e a sílica pura (d).	50
Figura 22.	Curvas termogravimétricas das sílicas modificadas pelos métodos sem solvente, SiD (a), homogêneo, SiDM (a) e heterogêneo SiDT (b).	52
Figura 23.	Derivadas das sílicas modificadas pelos métodos heterogêneo, SiDM, (a), homogêneo, SiDT, (b) e sem solvente, SiD, (c).	53
Figura 24.	Espectros na região do infravermelho de E (a), N (b), NE (c).	55
Figura 25.	Espectro na região do infravermelho da sílica gel.	57
Figura 26.	Espectros na região do infravermelho das matrizes funcionalizadas SiE (a), SiEM (b) e SiET (c).	58
Figura 27.	Espectros na região do infravermelho SiD (a), SiDM (b) e SiDT (c).	59
Figura 28.	Conformações do silício nas espécies Q^4 (a), Q^3 (b) e Q^2 (c).	61
Figura 29.	Espectro de RMN ^{29}Si com as espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 na sílica pura, obtidos por CPMAS.	61
Figura 30.	Conformações das espécies T^1 (a), T^2 (b) e T^3 (c).	62
Figura 31.	Espectro de RMN ^{29}Si da sílica pura (a) e da sílica modificada com epicloridrina através da rota sem solvente, SiE (b), obtidos por HPDEC.	63
Figura 32.	Espectro de RMN ^{29}Si das sílicas modificadas com epicloridrina através das rotas homogênea, SiEM (a) e heterogênea SiET (b),	64

obtidos por CPMAS.

- Figura 33.** Espectro de RMN ^{13}C da sílica modificada com epiclоридrina através da rota sem solvente, SiE, obtido por HPDEC. 66
- Figura 34.** Espectro de RMN ^{13}C das sílicas modificadas com epiclоридrina através das rotas homogênea, SiEM (a) e heterogênea, SiET (b), obtido por CPMAS. 67
- Figura 35.** Espectro de RMN ^{13}C da sílica modificada pela adição de dietanolamina através da rota sem solvente, SiD, obtido por HPDEC. 68
- Figura 36.** Espectro de RMN ^{13}C das sílicas modificadas pela adição de dietanolamina através das rotas homogênea, SiDM (a) e heterogênea SiDT (b), obtidos por CPMAS. 70
- Figura 37.** Representação da reação de síntese do novo agente sintetizado obtido através da rota homogênea. 71
- Figura 38.** Espectro de RMN ^{13}C das moléculas de epiclоридrina, E, (a), do agente sililante comercial 3-aminopropiltriétoxissilano, N, (b) e do novo agente sililante, NE, (c). 72
- Figura 39.** Representação da reação de adição da epiclоридrina com o agente N já ancorado na sílica através da rota heterogênea. 73
- Figura 40.** Representação da reação entre os grupos OH da superfície da sílica e a molécula de epiclоридrina. 74
- Figura 41.** Isotermas de sorção da interação de cobre com as sílicas modificadas, SiD (a), SiDM (b) e SiDT (c). 75
- Figura 42.** Forma linearizada da isoterma de sorção de SiDT com íons de cobre. 77
- Figura 43.** Forma linearizada da isoterma de sorção de SiD com íons de cobre. 77
- Figura 44.** Forma linearizada da isoterma de sorção de SiDM com íons de cobre. 78
- Figura 45.** Curvas de titulação calorimétrica da interação dos íons de cobre com a sílica SiDM: curva de titulação Q_t (■), curva diluição Q_d (●) e a curva resultante Q_r (▲), obtidas com concentração $0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$ da solução de cobre e temperatura de $298,15 \pm 0,20$. 82

Figura 46.	Curvas de titulação calorimétrica da interação dos íons de cobre com a sílica SiDT: curva de titulação Q_t (■), curva diluição Q_d (●) e a curva resultante Q_r (▲), obtidas com concentração $0,10 \text{ mmol dm}^{-3}$ da solução de cobre e temperatura de $298,15 \pm 0,20$.	83
Figura 47.	Curvas de titulação calorimétrica da interação dos íons de cobre com a sílica SiD: curva de titulação Q_t (■), curva diluição Q_d (●) e a curva resultante Q_r (▲), obtidas com concentração $0,10 \text{ mmol dm}^{-3}$ da solução de cobre e temperatura de $298,15 \pm 0,20$.	84
Figura 48.	Isoterma de Langmuir e correspondente forma linearizada obtida pelo processo de sorção de íons cobre na sílica SiDM. A reta representa a forma linearizada.	85
Figura 49.	Isoterma de Langmuir e correspondente forma linearizada obtida pelo processo de sorção de íons cobre na sílica SiDT. A reta representa a forma linearizada.	86
Figura 50.	Isoterma de Langmuir e correspondente forma linearizada obtida pelo processo de sorção de íons cobre na sílica SiD. A reta representa a forma linearizada.	87
Figura 51.	Modelos de ligações entre os íons de cobre e a sílica organofuncionalizadas, SiD.	90
Figura 52.	Modelos de ligações entre os íons de cobre e as sílicas organofuncionalizadas, SiDM e SiDT.	90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Valores de RL para o comportamento de processos de sorção.	33
Tabela 2.	Resultados de um planejamento experimental 2^3 para estudar a influência de três fatores no rendimento da reação entre a sílica gel e a epícloridrina.	36
Tabela 3.	Estimativa dos efeitos, do erro e limite de confiança para cada uma das principais variáveis e suas interações.	37
Tabela 4.	Análise de variância, ANOVA, para três variáveis de um planejamento 2^3 e suas interações.	41
Tabela 5.	Porcentagens de carbono (C) e cloro (Cl) em cada material, a relação C/Cl experimental (exp) e calculado (cal) e o respectivo grau de funcionalização (GF).	45
Tabela 6.	Porcentagens de carbono (C), nitrogênio (N) e cloro (Cl) em cada material, suas respectivas razões C/N calculada (cal) e experimental (exp), e o respectivo grau de funcionalização (GF) em relação a nitrogênio e cloro.	46
Tabela 7.	Percentuais de perda de massa (Δm) em cada faixa de temperatura (ΔT).	54
Tabela 8.	Resultados dos valores de Q^4 , Q^3 e Q^2 para a sílica pura e sílica modificada com epícloridrina na rota sem solvente, SiE.	63
Tabela 9.	Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a sorção dos íons de cobre nas matrizes SiD, SiDM e SiDT.	79
Tabela 10.	Resultados dos valores de efeito térmico de titulação (Q_t), efeito térmico de diluição (Q_d) e os seus respectivos somatórios ΣQ_t e ΣQ_d para a sílica SiDM.	82
Tabela 11.	Resultados dos valores de efeito térmico de titulação (Q_t), efeito térmico de diluição (Q_d) e os seus respectivos somatórios ΣQ_t e ΣQ_d para a sílica SiDT.	83
Tabela 12.	Resultados dos valores de efeito térmico de titulação (Q_t), efeito térmico de diluição (Q_d) e os seus respectivos somatórios ΣQ_t e ΣQ_d para a sílica SiD.	84
Tabela 13.	Resultados termodinâmicos referentes às interações das superfícies das sílicas estudadas com íons cobre, a $298,15 \pm 0,20$ K.	88

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SiG – Sílica gel

E – Epicloridrina

D – Dietanolamina

ATPS ou N – 3-aminopropiltriétoxissilano (agente sililante)

NE – Agente sililante N com epicloridrina

SiEM – Sílica gel funcionalizada com epicloridrina pela rota HOMOGÊNEA

SiET – Sílica gel funcionalizada com epicloridrina pela rota HETEROGÊNEA

SiE – Sílica gel funcionalizada com epicloridrina pela rota SEM SOLVENTE

SiDM – Dietanolamina incorporada à molécula SiEM

SiDT – Dietanolamina incorporada à molécula SiET

SiD – Dietanolamina incorporada à molécula SiE

SiN – Agente sililante (N) incorporado na superfície da sílica gel

GF – Grau de funcionalização

Cs – Concentração de equilíbrio na solução

N_f – Capacidade de sorção (número de moles fixados na matriz)

N^s – Número de moles de metal necessários para a formação da monocamada

b – Constante de equilíbrio

R_L – Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio

K_F – Constante relacionada com a capacidade de sorção

n_F – Constante relacionada com a intensidade de sorção

X – Fração molar do soluto em relação ao solvente

Δ_Rh – Entalpia integral de reação

Δ_{im}h – Entalpia de interação no equilíbrio do processo

K – Constante que engloba a constante de equilíbrio

ΔH – Entalpia molar

ΔG – Energia livre de Gibbs molar

ΔS – Entropia molar

R – Constante universal dos gases ideais, com valor de 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

1. INTRODUÇÃO

A Química de superfície vem despertando grande interesse em função da possibilidade de obtenção de novos materiais à partir de suportes orgânicos e inorgânicos, por vezes pouco reativos ou inertes, por meio da funcionalização de sua superfície^{1,2}. Tais materiais podem ser amplamente empregados em aplicações tecnológicas e acadêmicas.

Os suportes têm como função permitir que novas funções orgânicas sejam adicionadas à cadeia precursora, assim, possibilita a ampliação da mesma e conseqüentemente aplicação¹⁻⁴. Vários substratos podem ser empregados como suporte tais como: sílica gel⁵, quitosana^{6,7}, zeólitos⁸, filossilicatos⁹, celulose^{10,11} etc. Alguns destes materiais oferecem vantagens dentre as quais se destacam a estabilidade química e térmica que são de interesse aos estudiosos desta área¹².

Os suportes inorgânicos, por meio de reações químicas podem incorporar em sua superfície grupos funcionais que são responsáveis pela aplicação do material híbrido inorgânico-orgânico¹³. Dependendo do propósito do material funcionalizado, a incorporação da cadeia orgânica no material final possibilita a sua aplicação em diversos processos, tais como o uso em catálise¹⁴, fase estacionária em cromatografia¹⁵, liberação controlada de fármacos¹⁶, remoção de pesticidas¹⁷, surfactantes¹⁸, corantes¹⁹⁻²¹ e em especial destaque na remoção de cátions metálicos de efluentes²².

A sílica gel é um suporte inorgânico que vem já algum tempo se destacando por oferecer algumas vantagens como alta estabilidade mecânica e térmica, superfície altamente reativa e uma rápida cinética de sorção^{3-5,23}, além

ser um material de baixo custo e produzido em alta escala²⁴. A sílica é composta por dois grupos funcionais, os grupos silanol (Si-OH) e os siloxano (Si-O-Si). As reações de modificação da sílica ocorrem através dos grupos silanol situados em sua superfície^{4,5,25}.

A remoção de metais dos efluentes industriais antes deles serem lançados ao ambiente vem despertando interesse na comunidade científica devido ao impacto ambiental e aos problemas de saúde pública que a acumulação desses metais podem ocasionar^{3,22,23}.

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas para remoção de metais dos efluentes, entre quais se destacam a precipitação química, a troca-iônica e a sorção^{3,26-28}. Esta última trata-se de um procedimento simples, econômico e eficiente na remoção de metais através de superfícies funcionalizadas^{3,26}. A sorção é um método no qual o metal age como um ácido de Lewis o qual interage com as bases de Lewis como SH, OH, NH₂ e SCN, inseridas nas cadeias pendentes da sílica organofuncionalizada^{29,30}.

Nesse trabalho será avaliada a capacidade de sorção dos íons de cobre (II) (sorbato) através das sílicas modificadas (sorvente) obtidas pelas rotas homogênea, heterogênea e sem solvente, ganhando destaque esta última por ter um compromisso com a Química Verde, que visa à redução ou a eliminação de resíduos tóxicos³¹. Também procurou conhecer a energia envolvida nessas interações, sendo esse conhecimento obtido através da calorimetria de titulação.

1.1 Aspectos gerais da sílica gel

A sílica é formada por átomos de silício e oxigênio, cujas abundâncias na crosta terrestre apresentam percentuais de 28 e 47 %, respectivamente, sendo que 60 % do silício é encontrado na forma de silicatos^{32,33}.

A sílica, de fórmula SiO_2 , pode ter origem natural ou sintética. A natural ocorre principalmente em minerais, como, por exemplo, quartzo, cuja fase é cristalina. A sílica sintética é a mais utilizada nos processos acadêmicos, podendo ser cristalina ou não-cristalina. A estrutura da sílica é constituída por unidades tetraédricas de SiO_4 , unidas por pontes de siloxanos^{5,12,24,32}, conforme a Figura 1.

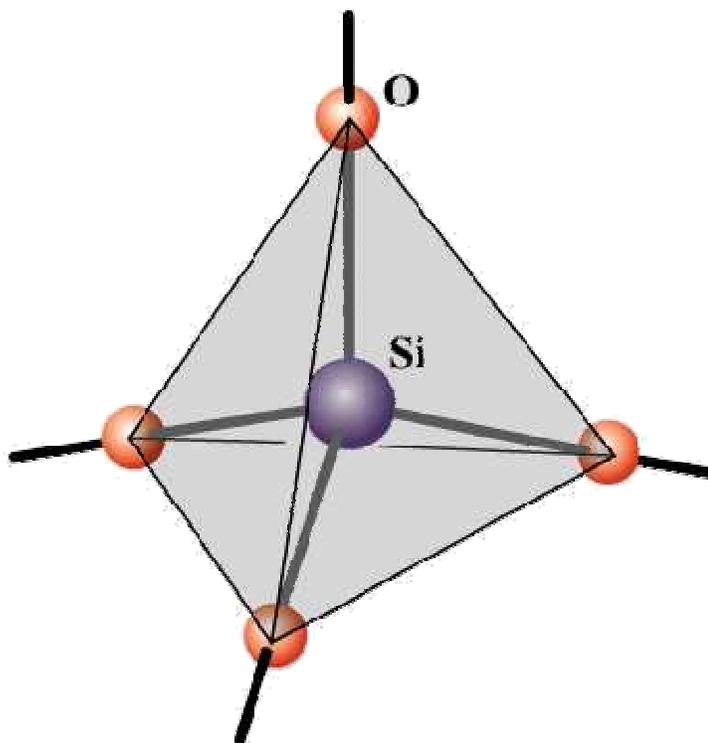


Figura 1. Unidade tetraédrica formadora da rede inorgânica da sílica.

A sílica gel é um polímero inorgânico, sintético, não cristalino, com estabilidade térmica e química, exceto para nucleófilos como F^- e OH^- , tamanhos de poros no intervalo de microporos e mesoporos, alta resistência mecânica^{34,35}, e que por isso apresenta diversas aplicações tais como: fase estacionária em cromatografia³⁶, catálise³⁷ e na sorção de metais^{38,39}, corantes⁴⁰ e pesticidas⁴¹.

A superfície da sílica gel exerce um papel importante, pois é responsável pela reatividade deste polímero, levando com isso a inúmeras modificações químicas, que podem conferir diversas aplicações^{42,43}.

A modificação química na sílica gel ocorre por meio de seus grupos silanol, Si-OH, localizados em sua superfície^{5,12,23,44}. Esses grupos apresentam capacidade de se ligar a cadeias orgânicas^{3,4}. A estrutura interna da rede polimérica é constituída pelos grupos siloxano, que são caracterizados por ligações do tipo Si-O-Si^{45,46}, conforme representa a Figura 2.

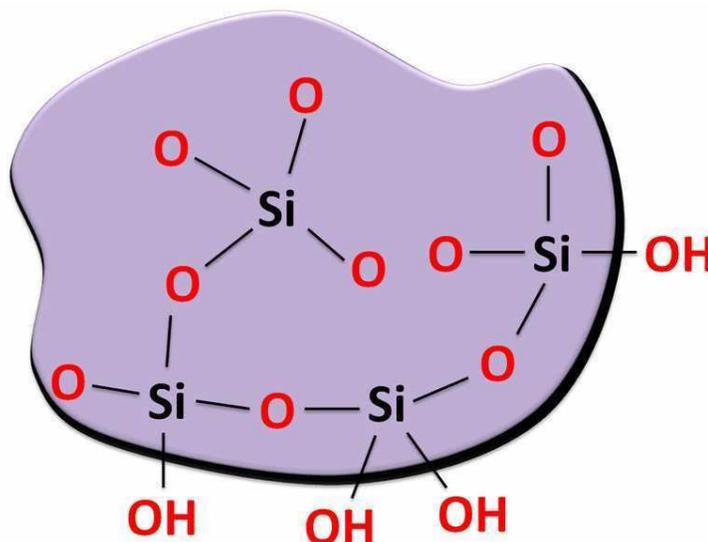


Figura 2. Representação dos grupos funcionais presentes na superfície (silanol) e interior da estrutura da sílica (siloxano).

Os grupos silanol podem ser classificados em isolados, vicinais e geminais⁵. Nos isolados, também conhecidos como livres, o átomo de silício da superfície está ligado apenas a um grupo hidroxila e a três átomos de oxigênios da rede interna da sílica, enquanto que nos vicinais os átomos de silício vizinhos estão ligados a dois grupos hidroxilas, que se encontram próximos formando ligações de hidrogênio, e nos geminais dois grupos hidroxilas são ligados a apenas um átomo de silício⁵, como mostra a Figura 3.

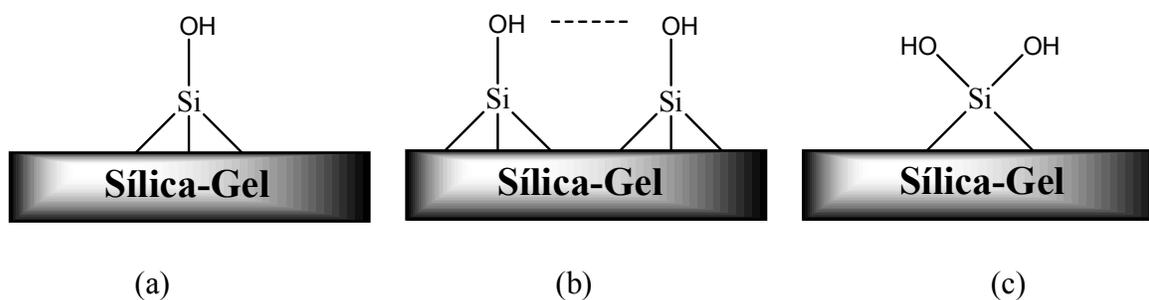


Figura 3. Representação esquemática dos grupos silanóis isolado (a), vicinal (b) e geminal (c).

Os grupos silanol se comportam como ácidos de Lewis, sendo assim, podem reagir com espécies básicas ou ricas em elétrons^{30,35}. Além da reatividade da sílica, esses grupos também são responsáveis por suas propriedades polares, pois conferem à sílica sítios de sorção³⁰, que podem ser hidratados por moléculas de água. Isso acontece porque os grupos silanol situados na superfície podem estabelecer ligações de hidrogênio com as moléculas de água¹², que por sua vez prejudicam a reatividade da sílica, por comprometer os grupos silanol que ficam impossibilitados de reagir com outras espécies químicas.

A sílica gel antes de ser modificada necessita receber dois tipos de tratamento para ativar os grupos silanol de sua superfície, e assim, melhorar

suas condições de reatividade. O primeiro tratamento é o ácido, no qual eventuais impurezas são removidas da sílica, além de ativar seus grupos silanol. Depois dessa etapa a sílica deve passar um tratamento térmico cujo objetivo é eliminar águas residuais que possam comprometer sua reatividade. No entanto, esse tratamento deverá se processar em faixas de temperatura entre 373 a 423 K⁴⁷. Esta última é comumente utilizada para ativar a sílica em uma linha de vácuo. No tratamento térmico este intervalo de temperatura deve ser respeitado, caso contrário, poderá comprometer a reatividade da superfície da sílica, pois acima de 423 K os grupos silanol passam por condensação e formam grupos siloxano, que são sítios de reação bem menos eficientes^{48,49}. A Figura 4 mostra as faixas de aquecimento para remover as águas superficiais da sílica.

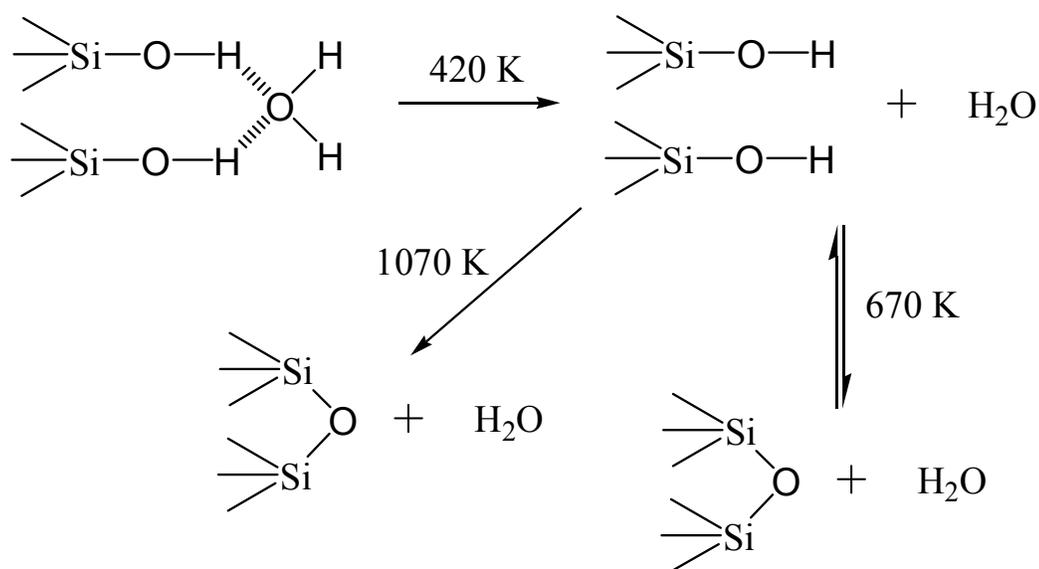


Figura 4. Remoção de água da superfície da sílica por aquecimento contínuo.

1.2 Modificações da superfície

A modificação da sílica, como já foi mencionado, ocorre geralmente em sua superfície, envolvendo reações entre os grupos silanol e algumas espécies químicas, como por exemplo, um silano. Os silanos mais utilizados são os alcoxissilanos e clorossilanos. Os alcoxissilanos possuem fórmula geral, $[(RO)_3Si(R\bullet)_n-X]$, sendo $(RO)_3$ um grupo alcóxido, $(R\bullet)_n$ é a cadeia orgânica denominada de grupo espaçador, normalmente é $(CH_2)_n$, e X trata-se do grupo funcional de interesse⁵⁰. O grupo alcóxido sofre hidrólise com muita facilidade, por isso, os silanos devem ser manuseados em atmosfera inerte e em meio não aquoso⁵¹.

O silano pode ancorar na superfície da sílica de três maneiras diferentes, monodentada quando está ligado a apenas um oxigênio da superfície; bidentada, dois oxigênios se ligam ao silano e tridentada, quando o silano encontra-se ligado a três oxigênios da superfície da sílica⁴⁹. As formas mono e bidentada são as mais comuns. A Figura 5 mostra esses tipos de ligação.

Quando o silano se ancora na superfície da sílica, ele pode alterar algumas das propriedades, ou até mesmo, conferir novas características a esta superfície, esse processo é conhecido como funcionalização da superfície da sílica, no qual são obtidos materiais organofuncionalizados.

Os processos mais comuns de modificação da superfície da sílica gel são os métodos denominados de homogêneo e o heterogêneo. No primeiro o silano $[(RO)_3Si(CH_2)_n-X]$ reage com o composto que contém a função de interesse (L), formando um novo silano $[(RO)_3Si(CH_2)_n-L]$. Na etapa seguinte esse novo precursor é imobilizado na superfície da sílica, produzindo uma

matriz organofuncionalizada. No processo heterogêneo o silano $[(RO)_3Si(CH_2)_n-X]$ reage primeiramente com a superfície da sílica, podendo depois sofrer reações adicionais^{52,53}. Estes esquemas de ancoramento na superfície de sílica estão ilustrados na Figura 6.

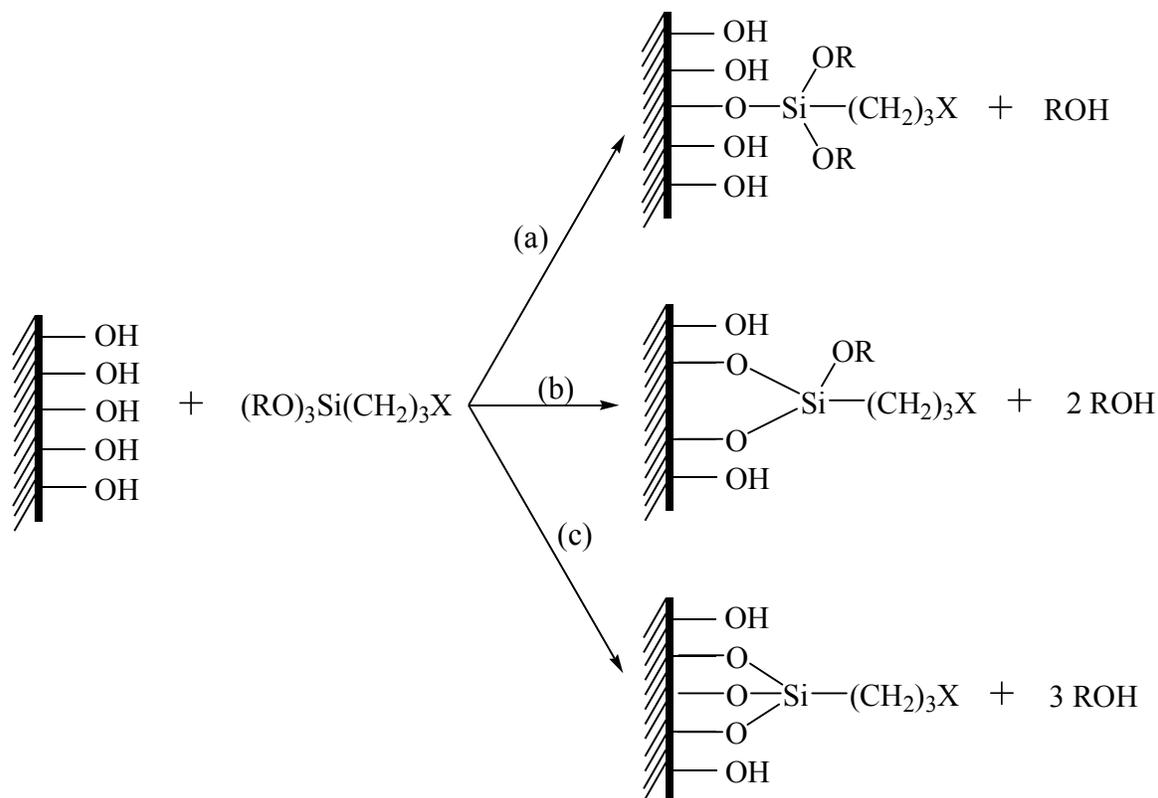


Figura 5. Esquema representativo das diferentes maneiras de ancoramento do silano na superfície da sílica gel: mono (a), bi (b) e tridentada (c).

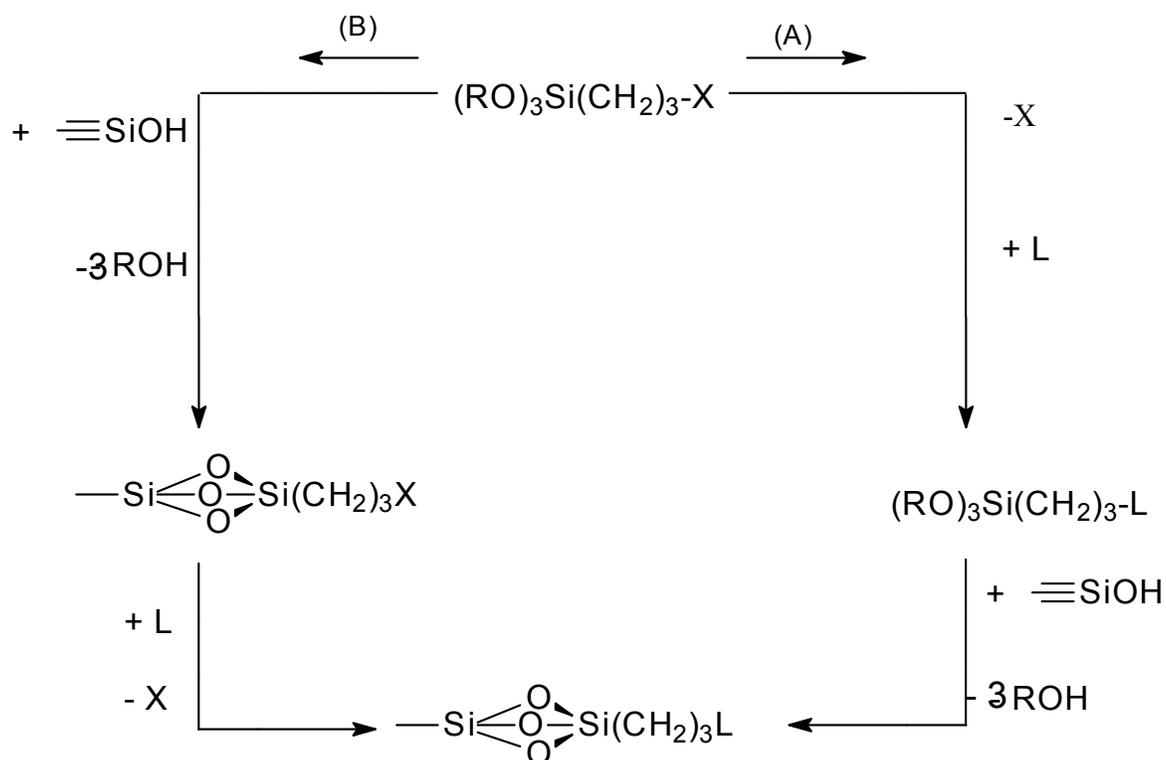


Figura 6. Esquema geral das rotas homogênea (A) e heterogênea (B).

Outro método de modificação da superfície da sílica é realizado nesse trabalho, no qual é explorada a reatividade dos grupos silanol com moléculas reativas, sem o uso de silano e solvente. Este método é denominado de reação sem solvente, e sua reação está representada na Figura 7.



Figura 7. Reação da rota sem solvente.

Uma parte desse trabalho tem como proposta realizar a funcionalização da sílica sem o uso de silano e solvente, utilizando uma molécula bastante reativa e conhecida em outras aplicações, a epícloridrina (2-clorometiloxirano), que é utilizada na síntese de polímeros epóxido⁵⁴ e

como agente reticulante de biopolímeros, como a quitosana⁵⁵. Assim, este método procura reduzir os gastos e os impactos ambientais promovidos pelos descartes gerados a partir da funcionalização da sílica através de reação com silanos. Além desta preocupação, foram inseridos, neste material e nas sílicas obtidas pelos métodos tradicionais, centros básicos de nitrogênio (N) e de oxigênio (O), que caracterizam as sílicas modificadas como base de Lewis, que por afinidade interagem com os íons de cobre (II) que se comportam como ácidos de Lewis.

1.3 Sorção em superfícies sólidas

Os termos sorção e adsorção são algumas vezes usados como sinônimos, no entanto, o primeiro termo torna-se mais amplo que o segundo por abranger além do fenômeno da sorção em superfícies também a absorção por penetração no retículo do sólido, condensação capilar dentro dos poros, troca iônica etc⁵⁶. Como no presente caso, o estudo atinge aspectos amplos, assim, será sempre usado o termo sorção.

A sorção é um processo no qual existe uma interação entre uma ou mais espécies, sorbato, na interface de um sorvente. Esta interação pode ocorrer na interface sólido/líquido, líquido/líquido, líquido/gás etc, podendo levar com isso a atrações fracas do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo e de van der Waals, que caracterizam uma sorção física (fisissorção) ou ligações mais efetivas do tipo iônica e covalente originando um processo químico (quimissorção). Na sorção física as interações entre sorbato e o sorvente, por serem mais fracas, tornam esse processo reversível, enquanto que a sorção química é um processo

frequentemente irreversível, devido existir ligações químicas fortes entre as moléculas do sorvente e a superfície da matriz sorvente⁵⁷⁻⁵⁹. Outras diferenças podem ser apontadas para distinguir a sorção física da química, entre elas podem ser destacadas a energia de sorção, que na física é menor em relação à química. A espessura da camada de sorção também é usada para diferenciar fisissorção e quimissorção, no primeiro caso a camada formada tem espessuras com diâmetros diferentes de acordo com a molécula do sorbato, enquanto que no segundo formam-se monocamadas⁶⁰.

A capacidade de sorção de cátions metálicos em superfícies funcionalizadas contendo centros básicos de coordenação como oxigênio, nitrogênio e enxofre é extensivamente relatada em estudos acadêmicos. Na sorção, as matrizes funcionalizadas disponibilizam pares de elétrons livres, atuando como base de Lewis, as quais são coordenadas ao metal, que age como ácido de Lewis a ser removido de soluções aquosas ou não aquosas⁶¹, levando em consideração os conceitos de dureza e moleza de ácidos e bases. Quanto maior número de espécies doadoras nestas matrizes melhor será seu efeito quelante capaz de formar complexos com os metais⁶².

1.4 Modelos de isotermas de sorção

A sorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de sorção, que são modeladas matematicamente, respeitando as condições do modelo teórico aplicado ao sistema a ser avaliado, e são usadas para descrever a quantidade de soluto sorvido nas superfícies dos sorventes em função da concentração de equilíbrio do processo, à temperatura constante. A isoterma

de sorção é obtida através de um gráfico de C_s (mmol dm^{-3}), concentração de equilíbrio na solução em função de N_f (mmol g^{-1}) que é a capacidade de sorção. O N_f é obtido pela diferença entre o número de moles inicial (n_i) e após o equilíbrio (n_s) do soluto na solução dividida pela massa do sorvente⁶³, de acordo com a Equação 1.

$$N_f = (n_i - n_s)/m \quad (1)$$

Existem vários modelos desenvolvidos para explicar o comportamento da sorção no equilíbrio. Os modelos mais utilizados para esse propósito são os de Langmuir⁴⁸, Freundlich, Temkin, Sips e Henry. Neste trabalho foram utilizados apenas os modelos de Langmuir e Freundlich, por serem os mais usados para descrever a sorção de cátions metálicos em superfícies funcionalizadas, sendo que o Langmuir apresenta maior aceitação⁶⁴.

1.4.1 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir está relacionado à sorção de gases na superfície de sólidos. Atualmente, tem sido bastante utilizado para caracterizar processos de interação que ocorrem nas interfaces sólido/solução. Ele se baseia no pressuposto que a cobertura da monocamada de sorção ocorre em sítios homogêneos. A sorção torna-se máxima quando a monocamada é coberta totalmente, atingindo, assim, a saturação da superfície sorvente, sendo que cada sítio interage com apenas uma espécie sorvida. Segundo esse modelo, todos os sítios de sorção são equivalentes e não dependem da ocupação de sítios vizinhos, ou seja, as interações entre moléculas sorvidas

são consideradas desprezíveis. No entanto, esse modelo pode apresentar dificuldades para representar sistemas mais complexos por não considerar certos parâmetros experimentais, tais como, energia de solvatação, sítios de sorção com energias diferentes etc^{65,66}.

1.4.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é utilizado para descrever o fenômeno da sorção em superfícies heterogêneas. Esse modelo considera que as moléculas de sorbato ocupam primeiramente os sítios de sorção de ligações fortes, para só depois interagir com os sítios mais fracos de ligações. Conseqüentemente a energia de sorção diminui com o aumento da superfície coberta pelo soluto, devido à heterogeneidade da superfície⁶⁷. No modelo de Langmuir a sorção ocorre formando monocamadas, enquanto que o modelo de Freundlich considera a sorção formando várias camadas.

1.5 A importância da remoção dos íons de cobre

O cobre é um metal de transição essencial para o sistema biológico de diversos organismos⁶⁸. Nos seres humanos pode desempenhar funções importantes como transporte de elétrons e transporte e ativação de oxigênio⁶⁹. No entanto, a contaminação por cobre é de grande preocupação devido aos danos que ele pode trazer ao meio ambiente e a saúde pública⁷⁰. Entre os danos causados nos seres humanos pela concentração de cobre destaca-se a doença de Wilson⁷¹, além de causar fraqueza, sonolência e danos ao sistema

gastrointestinal⁷². O consumo diário de cobre na dieta é estimado entre 2 a 5 mg. Isso implica que a mesma quantidade de cobre deve ser excretada para que haja um equilíbrio no organismo⁷⁰. Portanto, é importante sua remoção dos efluentes industriais, a fim, de evitar sua acumulação, tendo em vista que as indústrias juntamente com a mineração são as principais fontes de contaminação por cobre.

1.6 Calorimetria em solução

O estudo da energia da interação na interface sólido/líquido é realizado através de titulações calorimétricas. A calorimetria permite determinar parâmetros termodinâmicos importantes cujos valores permitem avaliar a espontaneidade das interações dos processos estudados⁷³. Trata-se de uma técnica em que a termodinâmica de sorção é obtida de maneira mais eficiente e direta, levando, assim, vantagem em relação a outras técnicas, já que nestas é necessário realizar diversos experimentos em diferentes temperaturas para obter os mesmo parâmetros⁷⁴.

O estudo da energia envolvida em processos de sorção é realizado através da titulação em solução com a espécie química sobre o material sorvente no vaso calorimétrico. Com o valor da intensidade do fluxo de calor gerado pelas interações após cada adição do titulante, é possível a construção de curvas de titulação calorimétricas referentes a cada processo. A titulação calorimétrica permite determinar a variação de entalpia (ΔH), a constante de equilíbrio (K), a variação da energia de Gibbs (ΔG) e a variação de entropia (ΔS). Neste trabalho esses parâmetros foram determinados na interface

sólido/líquido e seus efeitos energéticos estão relacionados à sorção dos íons de cobre (II) na superfície das sílicas modificadas, sendo que a Equação de Langmuir modificada foi utilizada para determinar os parâmetros termodinâmicos dos sistemas⁷⁵⁻⁷⁸.

Em sistemas heterogêneos a interpretação dos dados calorimétricos torna-se bastante complexa, uma vez que vários processos físicos e químicos contribuem para energia de sorção⁷⁹. As interações que ocorrem nestes sistemas são diferentes daquelas estabelecidas em sistemas homogêneas. As diferenças entre estes sistemas são atribuídas a fatores como: efeitos de dipolos, efeito de solvatação e restrições estéricas⁸⁰, sendo que a interação resultante depende do acesso do grupo funcional na interface, em relação às espécies presentes na solução, e da reatividade.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é modificar a superfície da sílica gel com epícloridrina em ausência de solvente e de silano, visando obter um material modificado que possa ser usado na sorção de íons metálicos. Também é propósito deste trabalho realizar o estudo calorimétrico da interação entre os íons de cobre (II) e os centros básicos da sílica modificada, sendo também de interesse:

- a) Estudar esta funcionalização levando em consideração três fatores: volume de epícloridrina, temperatura e tempo de reação.
- b) Obter a sílica gel modificada com epícloridrina utilizando também os métodos homogêneo e heterogêneo, com intuito de comparar os resultados obtidos pelas três rotas.
- c) Aumentar a cadeia carbônica das sílicas modificadas com dietanolamina, para se obter mais sítios básicos.
- d) Aplicar os materiais sintetizados na sorção dos íons de cobre em meio aquoso.
- e) Determinar as grandezas termodinâmicas das interações centros básicos/metálico na interface sólido/líquido.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Solventes e Reagentes

Foram utilizados os reagentes 3-aminopropiltriethoxissilano (N) (Aldrich), epícloridrina (E) (Fluka) e dietanolamina (D) (Mallinckrodt) tal como recebidos. O ácido clorídrico e o tolueno foram utilizados sem posterior purificação. A sílica-gel (Si) (Fluka) do tipo 60 com granulação entre 70 e 230 mesh foi previamente ativada antes de ser utilizada. As lavagens dos produtos foram feitas com etanol (Synth) e água destilada em todos os procedimentos. Nos experimentos de sorção dos íons de cobre (II) foi utilizado nitrato de cobre (II) trihidratado (Vetec).

3.2 Ativação da Sílica Gel

A ativação da superfície da sílica gel é uma etapa crucial para o sucesso da funcionalização de sua superfície. Esse tratamento garante a acessibilidade dos grupos silanol livres que são os responsáveis pelas reações químicas em sua superfície. Por meio da ativação, são removidas moléculas de água sorvidas na superfície da sílica, bem como as impurezas eventualmente presentes.

Nessa ativação, foram adicionados cerca de 100 g de sílica gel em 1,0 dm³ de uma solução de ácido clorídrico 1,0 mol dm⁻³ em um béquer. A solução foi mantida sob agitação mecânica por 24 h e deixada em repouso por mais 12 h. Em seguida a sílica foi filtrada em funil Buchner e lavada com água

desionizada repetidas vezes até seu pH ficar neutro. O sólido então foi seco em estufa a 423 K por 12 h e armazenado em um recipiente fechado para posterior utilização.

3.3. Funcionalização da sílica gel

Em todos os casos as reações foram feitas em atmosfera de nitrogênio seco, com agitação mecânica e num balão de fundo redondo de três bocas. Todas as reações se processaram em um aparato reacional semelhante ao ilustrado na Figura 8.

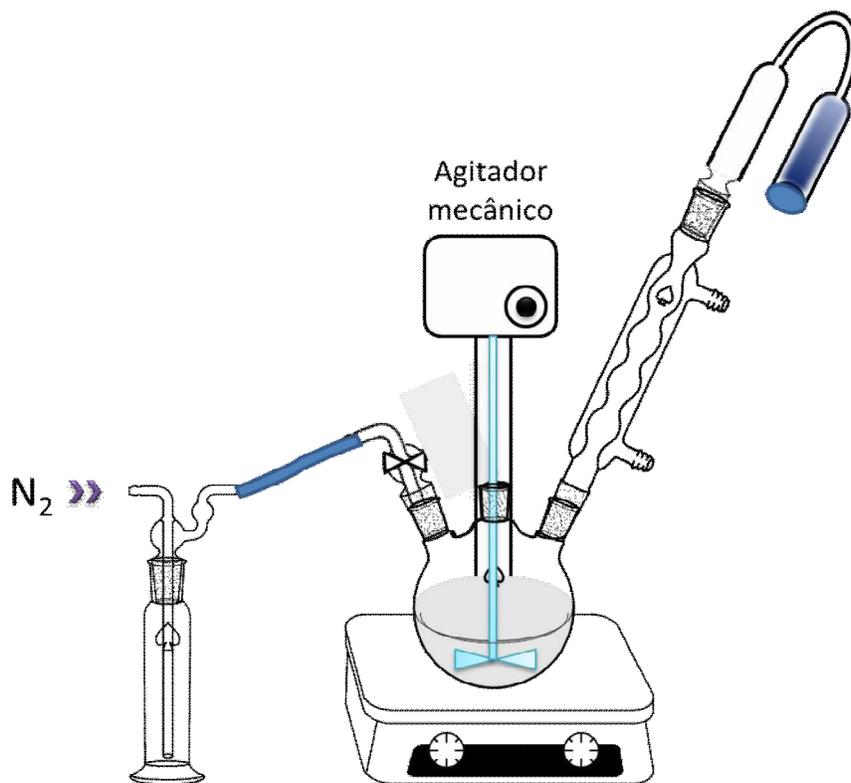


Figura 8. Representação do sistema utilizado na funcionalização da sílica gel através das rotas: homogênea, heterogênea e sem solvente.

3.3.1 Rota Homogênea

Em um balão de três bocas, em banho de glicerina aquecido por uma placa térmica, foram colocados para reagir inicialmente 12,0 cm³ (51,40 mmol) do silano 3-aminopropiltrióxissilano (N) com 4,0 cm³ (51,40 mmol) de epícloridrina (E) em 100 cm³ de tolueno por 24 h a 333 K. A reação se processou sob refluxo e agitação mecânica em atmosfera inerte de nitrogênio. Após este período, foram adicionadas ao meio reacional 5,0 g de sílica gel ativada e deixou-se reagir por mais 72 h. O sólido resultante foi filtrado, lavado com etanol e, posteriormente seco a vácuo por 8 h a 333 K. O produto obtido foi denominado SiEM. Um esquema dessa funcionalização é mostrado na Figura 9.

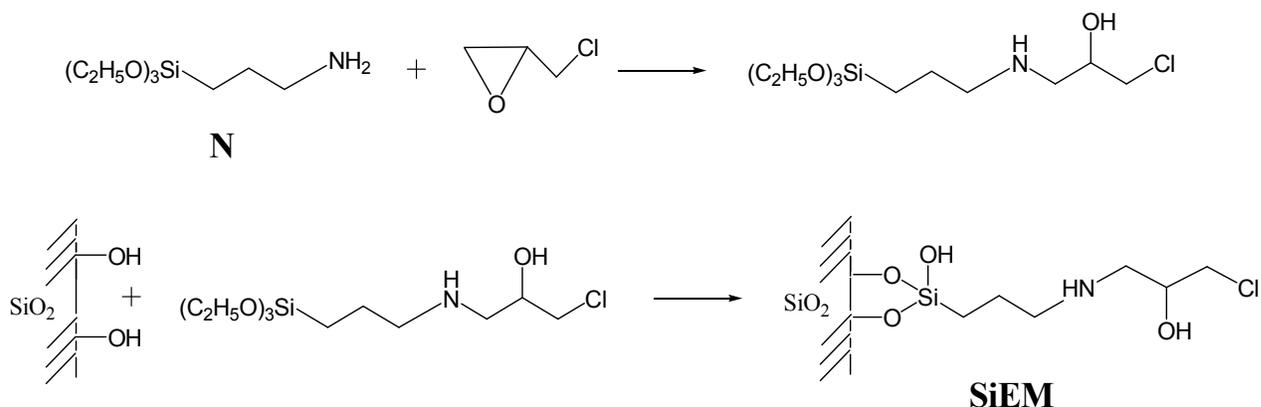


Figura 9. Esquema das reações do processo homogêneo para síntese do produto SiEM.

3.3.2 Adição de dietanolamina

Num procedimento parecido ao anterior foram colocadas para reagir 4,0 g do material SiEM com 20,0 cm³ do reagente dietanolamina (D) à

temperatura de 393 K. A reação procedeu por 48 h e seu produto foi posteriormente filtrado e lavado com etanol e água. O sólido resultante foi seco em estufa e a vácuo ambos por 8 h e a 333 K, e o produto foi denominado SiDM. Um esquema da adição da dietanolamina é mostrado na Figura 10.

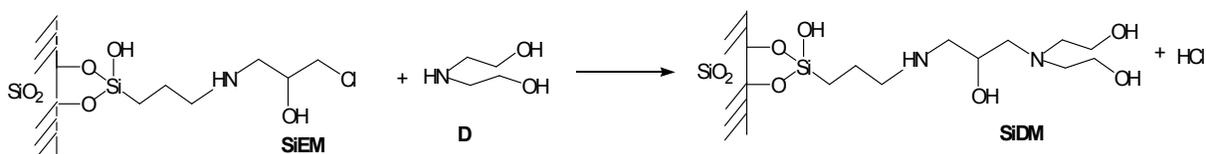


Figura 10. Esquema da reação da sílica SiEM com dietanolamina para síntese de SiDM.

3.3.3 Rota Heterogênea

Em um balão de três bocas mantido aquecimento por um banho de glicerina a 333 K, adicionaram-se 100 cm³ de tolueno e 5,0 g de sílica gel previamente ativada. O meio reacional foi mantido sob atmosfera inerte de nitrogênio, refluxo e agitação mecânica. Posteriormente foram adicionados 12,0 cm³ (51,40 mmol) do silano 3-aminopropiltrióxissilano (N) e a reação foi mantida por 72 h. O produto foi filtrado e posteriormente lavado com etanol e seco a vácuo por 8 h e nomeado SiN.

Nesta síntese, 20,0 cm³ de epícloridrina (E) reagiram com 5,0 g do sólido SiN nas mesmas condições da etapa precedente por um período de 72 h. O produto foi filtrado em funil de placa porosa e lavado com etanol. Posteriormente, o material foi seco sob vácuo a 333 K e denominado SiET. O esquema dessas seqüências de reações é mostrado na Figura 11.

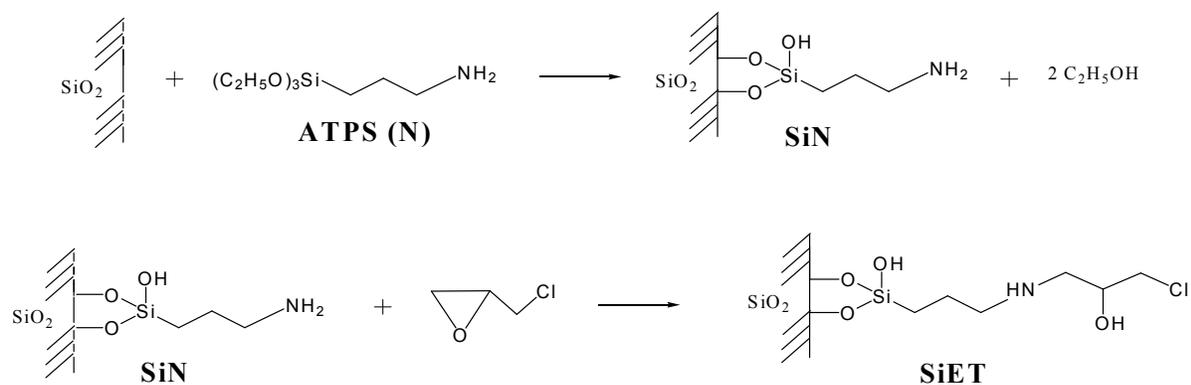


Figura 11. Esquema das reações do processo heterogêneo para síntese de SiET.

3.3.4 Adição de Dietanolamina

Esta etapa consiste na reação de 4,0 g da matriz SiET com 20,0 cm³ do reagente D. O sistema reacional foi mantido por 48 h sob as mesmas condições da etapa anterior. Após este período o produto foi filtrado e lavado com etanol e água. O sólido resultante foi seco em estufa e a vácuo por 8 h a 333 K e o produto formado foi denominado SiDT. Essa reação é mostrada na Figura 12.

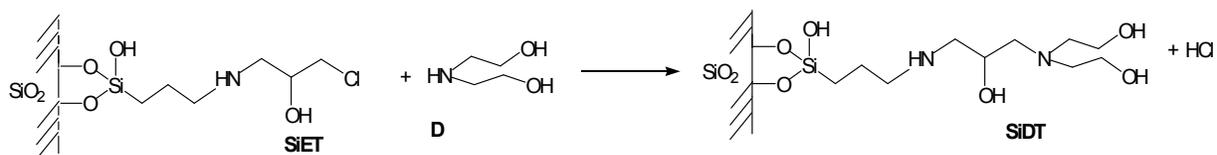


Figura 12. Esquema da reação da sílica SiET com dietanolamina para síntese de SiDT.

3.3.5 Rota Sem Solvente

Foram realizados oito experimentos em duplicata, a partir do planejamento experimental 2³, em cada experimento foram usadas 5,0 g de sílica gel e variou-se o volume de epícloridrina (20,0 e 60,0 cm³), a temperatura (333 e 353 K) e o tempo de reação (24 e 48 h). Essas reações foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio seco, agitação mecânica e refluxo. Em seguida os produtos obtidos foram filtrados em placa porosa e lavados com etanol, posteriormente, secos em estufa e no vácuo por 8 h a 333 K. Os produtos formados foram denominados de SiE1, SiE2, SiE3, SiE4, SiE5, SiE6, SiE7 e SiE8.

Em procedimentos similares aos das condições das reações anteriores, foram colocadas para reagir 5,0 g de sílica gel com 60,0 cm³ de epícloridrina, mas neste caso, a reação foi mantida a 393 K por um período de 72 h. O produto formado nesta reação foi denominado SiE. Um esquema geral da reação entre a sílica e a epícloridrina é mostrado na Figura 13.

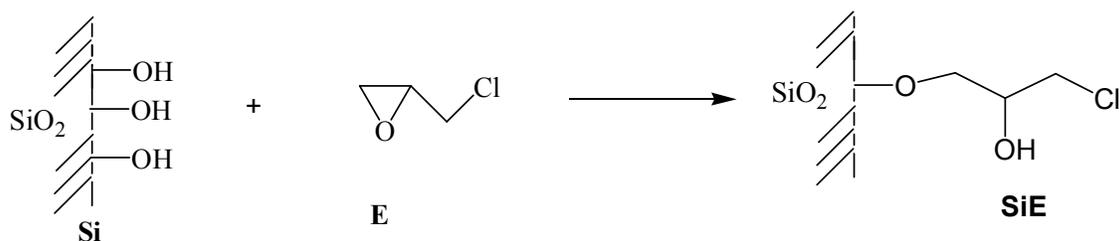


Figura 13. Esquema da reação entre a sílica gel e a epícloridrina sem o uso de solvente.

3.3.6 Adição de Dietanolamina

Esta etapa consiste na reação de 4,0 g de SiE com 20,0 cm³ de dietanolamina. O sistema reacional foi mantido sob atmosfera inerte de nitrogênio, agitação mecânica e refluxo a 393 K por um período de 48 h. Após

este tempo, o sólido formado foi filtrado em placa porosa e lavado com etanol e água. O produto desta síntese foi denominado de SiD. A adição de dietanolamina à sílica precursora é mostrada na Figura 14.

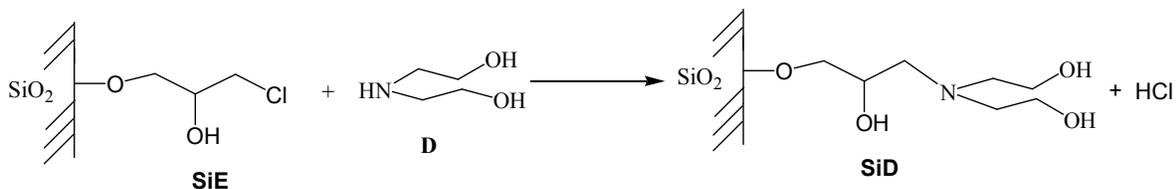


Figura 14. Esquema da reação da sílica SiE com dietanolamina para síntese de SiD.

3.4 Caracterização dos Materiais

3.4.1 Análise Elementar

O grau de funcionalização das sílicas modificadas foi obtido por meio da análise dos teores de carbono, nitrogênio e cloro presentes nas cadeias pendentes. Essa análise foi realizada em um aparelho *Perkin-Elmer* modelo 2400 para os elementos carbono e nitrogênio. O teor cloro, nas sílicas modificadas, foi determinado através do método de Schoniger, no qual a amostra é oxidada e titulada com nitrato de mercúrio, precipitando cloreto de mercúrio (I). Esta análise foi realizada pelo Instituto de Química da USP – São Paulo.

3.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada com a preparação de pastilhas de KBr contendo uma relação 10:1 entre KBr e a

amostra, nesta proporção obtêm-se espectros com melhor definição. Os espectros foram registrados na região de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução 4 cm^{-1} , com 32 varreduras, em um espectrofotômetro *FT-IR* (do inglês *Fourier Transform – Infrared Spectrometer*) *BOMEM série MB*, com transformada de Fourier.

3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear é uma técnica muito importante para caracterização das matrizes funcionalizadas, pois indica o ambiente químico para cada tipo de interação dos átomos nos compostos.

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido podem ser obtidos por meio de duas técnicas: a polarização cruzada (CP) e por desacoplamento de alta potência (*High-Power Decoupling*, HPDEC). A polarização cruzada (CP) é uma técnica utilizada para diminuir o tempo de análise. Nesta técnica, a polarização de um núcleo mais abundante, ^1H , por exemplo, é transferida ao núcleo de menor abundância, aumentando o sinal relativo no espectro. Esta técnica fornece apenas aspectos qualitativos, não é possível quantificar as espécies por meio desta técnica. Enquanto que na técnica HPDEC é possível quantificar os sinais por meio de integração.

Os espectros de RMN dos materiais organofuncionalizados pelos métodos homogêneo e heterogêneo foram obtidos através de um espectrômetro *Bruker 300* à temperatura ambiente. As medidas foram obtidas nas frequências de 75,47 e 59,61 MHz para os núcleos de ^{13}C e ^{29}Si , respectivamente, com velocidade de rotação de 10 kHz, utilizando a técnica de

polarização cruzada (CP) com rotação do ângulo mágico (MAS), cujo tempo de repetição são de 1 e 3 s e tempos de contato de 1 e 3 ms.

A sílica modificada pela rota sem solvente e a sílica gel pura tiveram seus espectros de RMN dos núcleos de ^{29}Si e ^{13}C , este último apenas para as matrizes organofuncionalizadas, foram obtidos através de um espectrômetro *Bruker 400* à temperatura ambiente.

Foram obtidos também espectros de RMN no estado líquido para o núcleo de ^{13}C para os reagentes puros: epícloridrina (E) e o agente sililante 3-aminopropiltrióxissilano (N); e o silano sintetizado (NE). Estes espectros foram obtidos através do espectrômetro *Bruker 250* à temperatura ambiente.

3.4.4 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica que permite o monitoramento da variação de massa de um material em função da temperatura e/ou do tempo. Além disso, pode-se avaliar as análises sob várias atmosferas de análise como vácuo, ar estático, fluxo de ar, oxigênio, gases inertes ou reativos, estáticos ou em fluxo.

No modo dinâmico, o mais usual, uma amostra é aquecida em uma rampa constante de temperatura, usualmente $0,083\text{-}0,167\text{ K s}^{-1}$, que se inicia à temperatura ambiente e se estende até altas temperaturas, como 1773 K. Através da curva de perda de massa em função da temperatura é possível associar os eventos à decomposição dos materiais, bem como avaliar sua estabilidade térmica.

Através da TG é possível obter a derivada da curva em relação à temperatura. A derivada permite uma maior precisão na atribuição das perdas de massa.

As curvas de massa em função da temperatura foram obtidas em um aparelho *TA instruments* modelo 1090 B variando-se desde a temperatura ambiente até 1223 K, a uma razão de aquecimento $0,17 \text{ K s}^{-1}$ sob fluxo de $30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ de argônio, utilizando aproximadamente 10 mg de material.

3.5 Calorimetria

O estudo de calorimetria foi realizado utilizando um calorímetro isotérmico da *Thermometric*, modelo LKB 2277, mostrado na Figura 15.

Foram pesadas na cela calorimétrica (Figura 15a) diferentes massas para cada sílica modificada de 30,40; 50,83 e 111,9 mg para os materiais SiDM, SiD e SiDT, respectivamente. Em cada experimento foi adicionada $2,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada, em seguida o vaso calorimétrico foi conectado à torre do sistema (Figura 15b), que é inserida no canal do equipamento (Figura 15d). O controle de temperatura é realizado através de um banho termostatizado a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$ e o sistema foi agitado vigorosamente. Após a estabilização térmica do sistema, foram adicionados volumes de 10 L , para os materiais SiD e SiDT, e 15 L , para o material SiDM, da solução dos íons de cobre, através de uma microseringa automática de volume $0,50 \text{ cm}^3$ (Figura 15e).

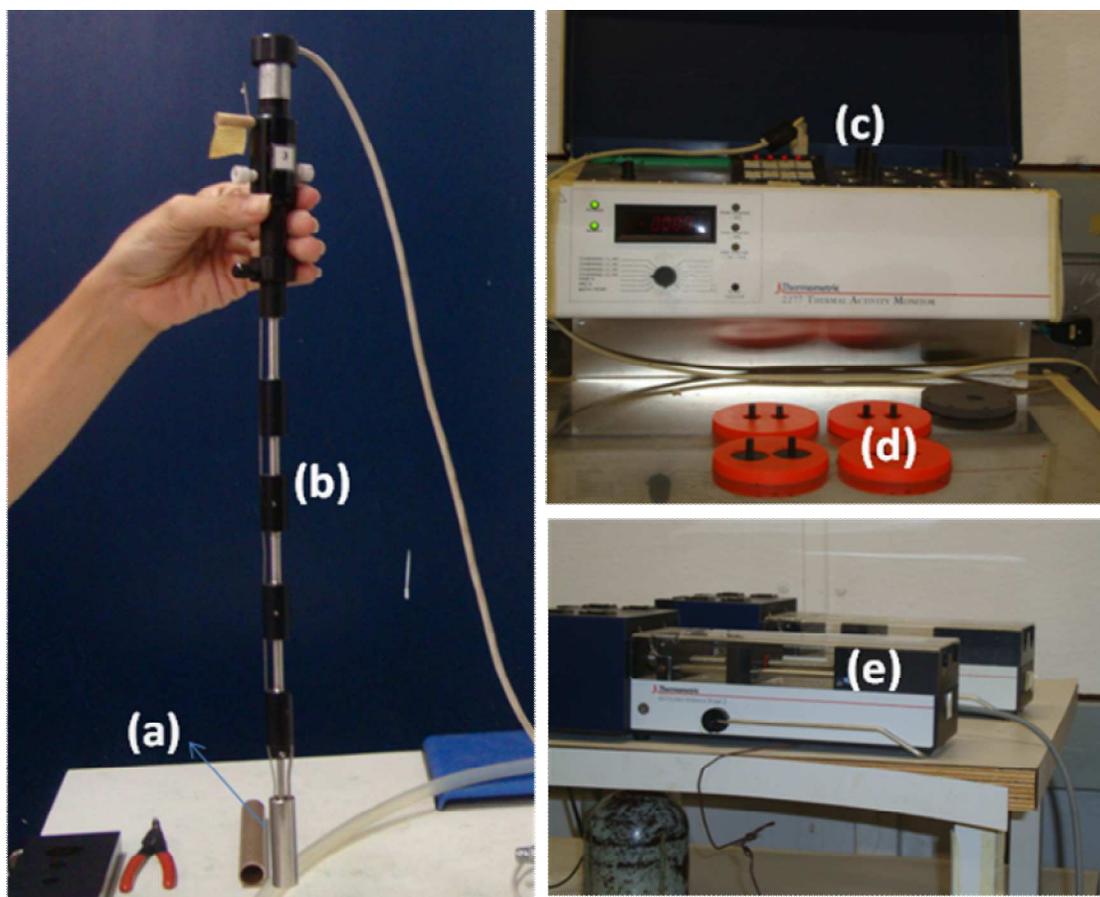


Figura 15. Calorímetro isotérmico Thermometric LKB 2277. Vaso calorimétrico (a), torre calorimétrica (b) painel de controle e interface com computador (c), quatro canais de trabalho (d), bomba de titulação (e).

Para os materiais SiD e SiDT foi utilizada uma solução padronizada, determinada através da espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), de $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ do sal de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, enquanto que para o material SiDM a solução padronizada utilizada foi de $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$.

Os resultados calorimétricos são aplicados à Equação 2 modificada de Langmuir, pela qual é possível obter os valores da entalpia (ΔH) dos processos, bem como da energia de Gibbs (ΔG) e da variação de entropia (ΔS) associada.

$$\frac{X}{\Delta_R h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{int} h} + \frac{X}{\Delta_{int} h} \quad (2)$$

em que X é a soma das frações molares de cátions metálicos em solução no equilíbrio, $\Delta_R h$ (J g^{-1}) é a entalpia integral de reação, K é uma constante que engloba a constante de equilíbrio e $\Delta_{int} h$ é a entalpia de interação no equilíbrio do processo.

O gráfico da fração molar de X em função de $\Sigma\Delta_r h$ é representado pela isoterma de Langmuir. A linearização dessa curva dada pelo gráfico $\Sigma X/\Sigma\Delta_r h$ em função de X fornece os termos $\Delta_{int} h$ e K através dos coeficientes angular e linear, respectivamente. Com isso, calcula-se a entalpia molar do processo de interação a partir da Equação 3:

$$\Delta H = \Delta_{int} h / N^s \quad (3)$$

em que N^s é o número de moles que formam a monocamada, obtido da batelada pelo experimento de sorção.

O valor de ΔG pode ser calculado através da Equação 4.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4)$$

sendo que o valor K é obtido pelo coeficiente linear extraído da Equação modificada de Langmuir, em que T é igual a 298,15 K e R é a constante dos gases ideais, cujo valor é $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

A entropia do sistema é calculada a partir da Equação 5 que relaciona os valores de ΔH e ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

Após obter os parâmetros termodinâmicos é possível verificar se os sistemas estudados são energeticamente favoráveis.

3.6 Isoterma de sorção

O experimento de sorção foi realizado em função das condições encontradas na calorimetria. Assim, conforme o estudo de calorimetria, foram tomadas diferentes massas para cada sílica modifica, sendo que para SiD foi utilizada 50 mg, enquanto que para SiDM uma massa de 30 mg e para SiDT foi usado 111 mg. Em cada frasco contendo esses materiais foram adicionados 2 cm³ de água desionizada. Para os materiais SiD e SiDT foram adicionadas alíquotas que variaram de 10 L a 100 L da solução de 0,10 mol dm⁻³ de nitrato de cobre (II) trihidratado, Cu(NO₃)₂.3H₂O, para cada frasco. Já o material SiDM além da massa suas outras condições também foram diferentes das encontradas nos outros materiais. Assim, foram adicionadas alíquotas de 15 L a 150 L da solução Cu(NO₃)₂.3H₂O a 0,050 mol dm⁻³. Os frascos foram, então, fechados e levados para a incubadora, sob agitação orbital, durante 2 h a 298 ± 1 K.

O tratamento dos dados baseia-se no tempo de contato entre o material sorvente e a solução de íons de cobre, bem como na diferença de concentração da solução antes e após a sorção, portanto, para cada batelada foram realizadas leituras da concentração da solução e do sobrenadante resultante, este obtido

através da filtração do conteúdo de cada frasco. As leituras das concentrações sobrenadantes foram determinadas através da espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) em um aparelho *Perkin-Elmer 3000 DV*.

A capacidade máxima de sorção foi determinada relacionando-se a concentração da solução utilizada em cada ponto com o número de moles dos íons de cobre sorvido por grama de material (N_f). Através da diferença entre o número de moles inicial na solução adicionada (n_i) e o número de moles após o equilíbrio da sorção (n_s), dividida pela massa de material (m), de acordo com a Equação 6:

$$N_f = (n_i - n_s) / m \quad (6)$$

A equação da isoterma de Langmuir é dada pela Equação 7:

$$N_f = \frac{bN^s C_s}{1 + bC_s} \quad (7)$$

sendo N_f a quantidade de soluto sorvida por massa do sorvente, C_s é a concentração de equilíbrio do processo, b é a constante de equilíbrio, a qual é relacionada com a energia livre de sorção, e também representa a afinidade entre a superfície e o soluto; N^s representa a cobertura da monocamada quantidade máxima, ou seja, a capacidade máxima de sorção.

Conhecido o valor da variável N_f para cada ponto, os dados foram submetidos ao ajuste linear (Equação 8) do modelo modificado de Langmuir^{64,81,82}.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^s} + \frac{1}{N^s b} \quad (8)$$

em que C_s é a concentração final do sobrenadante, N_f número de moles fixado na sílica modificada, N^s é o número máximo de moles sorvido por grama de sorvente, dependente do número de sítios disponíveis e b é uma constante. A linearização dos dados é obtida através do gráfico de C_s versus (C_s/N_f) , e o coeficiente angular dessa curva conduz ao valor de N^s . O parâmetro b é calculado através do coeficiente linear.

A isoterma de Langmuir pode ser avaliada quanto ao processo de sorção ser favorável através de uma constante adimensional, chamada de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, R_L ,¹⁹ definido pela Equação 9.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_s} \quad (9)$$

O valor de R_L indica a forma da isoterma, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Valores de R_L para o comportamento de processos de sorção.

R_L	Processo de Sorção
$R_L > 1$	Não Favorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

As isotermas também foram ajustadas ao modelo linear de Freundlich conforme a Equação 10.

$$\ln Nf = \ln K_F + (1/n_F)\ln Cs \quad (10)$$

em que Nf e Cs já foram definidos pela equação de Langmuir, K_F e n_F são constantes que se relacionam com a capacidade de sorção e com a intensidade de sorção, respectivamente. O valor de n_F também está relacionado com a espontaneidade da sorção, quando este valor é maior que um. Os valores de K_F e n_F podem ser obtidos através do gráfico de $\ln Cs$ em função do $\ln Nf$, sendo que o coeficiente angular é igual a $1/n_F$ e o coeficiente linear é igual ao $\ln K_F$ ^{67,83}.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento e otimização da funcionalização

Um planejamento experimental da reação entre a sílica gel e a epícloridrina na ausência de solvente foi realizado para melhor entender o andamento desta reação e, assim, otimizar suas condições experimentais para obter a maior extensão possível de funcionalização. Um planejamento fatorial de dois níveis é muito útil para investigações preliminares, tornando possível saber se determinado fator exerce ou não influência sobre a resposta, sem descrever rigorosamente esse mesmo parâmetro.

Para analisar a influência de três fatores no rendimento da reação de funcionalização da superfície da sílica gel com epícloridrina, realizou-se um planejamento fatorial completo 2^3 em duplicata, levando em consideração, inclusive, as interações entre os fatores⁸⁴. Baseado em estudos prévios e da literatura, escolheu-se os limites superior e inferior de volume da epícloridrina, da temperatura e do tempo, codificados como (+) e (-), respectivamente, como mostra a Tabela 2.

Na análise da Tabela 2, observa-se que os valores de rendimento são maiores quando as variáveis 2 e 3 estão presentes em seu valor máximo. Tais rendimentos foram calculados a partir da análise do teor de cloro na amostra. Esses valores representam o percentual de concentração de epícloridrina nas matrizes funcionalizadas, cujo cálculo foi feito a partir da dedução da Equação 11.

$$R = MM_{ep} \times \%Cl / MM_{Cl} \times n \quad (11)$$

Tabela 2. Resultados de um planejamento experimental 2^3 para estudar a influência de três fatores no rendimento da reação entre a sílica gel e a epícloridrina.

Fator		-	+
1.	Volume de epícloridrina / cm^3	20,0	60,0
2.	Temperatura / K	333	353
3.	Tempo / h	24	48

Ensaio	Fator			Percentual de imobilização /%		Média	Desvio
	1	2	3				
1	-1	-1	-1	3,10	3,20	3,15	0,01
2	+1	-1	-1	3,33	3,36	3,34	0,01
3	-1	+1	-1	4,30	4,27	4,28	0,01
4	+1	+1	-1	4,43	4,37	4,40	0,01
5	-1	-1	+1	2,80	2,73	2,76	0,01
6	+1	-1	+1	7,14	7,11	7,12	0,01
7	-1	+1	+1	12,58	12,72	12,65	0,01
8	+1	+1	+1	15,11	14,18	14,64	0,43

sendo R a quantidade de epícloridrina na matriz ou percentual de imobilização da molécula de epícloridrina na matriz, MM_{ep} a massa molar de epícloridrina, %Cl o teor de cloro na matriz, MM_{Cl} a massa atômica do cloro e n a quantidade de cloro existente na molécula de epícloridrina, cujo valor é 1.

Com base nos resultados da Tabela 3, pôde-se concluir que, no nível estudado, todos os efeitos são significativos e que as variáveis 2 e 3 apareceram como as mais significativas, confirmando os rendimentos apresentados na Tabela 2. Na Tabela 3 observa-se também que todas as interações entre os fatores mostraram-se significativas. Os efeitos e as interações são considerados significativos quando seus limites de 95 % de confiança não contem o zero. Dentre as interações a estabelecida entre as variáveis 2 e 3 mostrou-se a mais significativa.

Tabela 3. Estimativa dos efeitos, do erro e limite de confiança para cada uma das principais variáveis e suas interações.

Fator	Efeitos	Desvio padrão Erro puro	t(8)	-95,% Lim. conf.	+95,% Lim. conf.
Média/Interação	6,55	0,06	110,05	6,41	6,68
(1)Var1	1,67	0,12	14,01	1,39	1,94
(2)Var2	4,90	0,12	41,18	4,62	5,17
(3)Var3	5,50	0,12	46,24	5,23	5,78
1 e 2	-0,61	0,12	-5,14	-0,89	-0,34
1 e 3	1,51	0,12	12,70	1,24	1,79
2 e 3	3,80	0,12	31,97	3,53	4,08
1, 2 e 3	-0,57	0,12	-4,80	-0,85	-0,30

Este resultado pode ser confirmado ainda pelo gráfico “*Pareto*” da Figura 16, obtido através do software *Statistica*, onde é possível observar que todos os termos, inclusive as interações, mostram-se significativas. Nele pode-se perceber que, de fato, os fatores 2 e 3 e a interação 2 e 3 apresentaram-se como as mais significativas, fato já observado na Tabela 2.

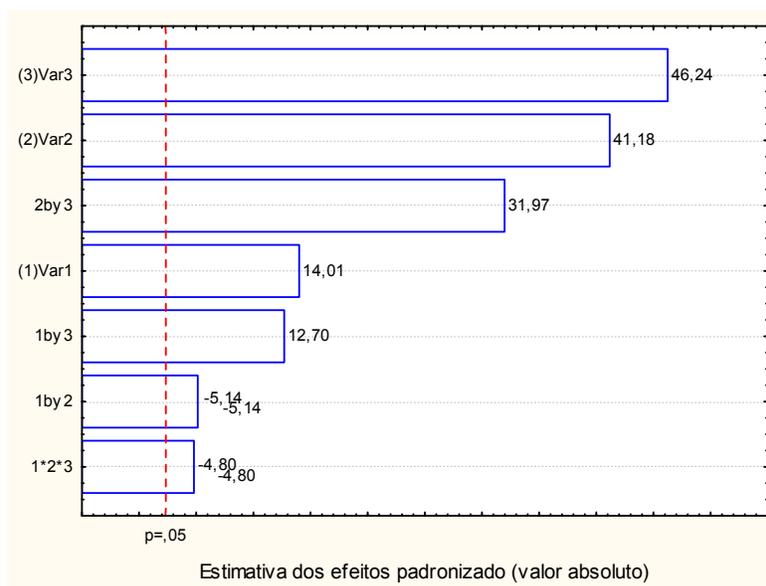


Figura 16. Gráfico “*Pareto*” para confirmação da significância de cada fator.

Utilizando novamente o software *Statistica*, foi possível fazer a interpretação geométrica dos efeitos neste planejamento 2^3 , além de organizar os resultados apresentados na Tabela 1 em superfícies de resposta para cada interação.

Na Figura 17 encontram-se nos vértices do cubo as médias dos oito ensaios, representados na Tabela 1. Nela é possível observar que o melhor rendimento na reação de funcionalização da sílica gel se dá quando as variáveis **1**, **2** e **3** estão no seu valor máximo (+, +, +), e que neste caso é 14,65. Nota-se também que quando a variável **1** encontra-se no seu estado mínimo, e as variáveis **2** e **3** em seu valor máximo (-,+,+), o rendimento da reação é próximo do rendimento encontrado com todas as variáveis no valor máximo, 12,65. Este resultado sugere que as variáveis **2** e **3** (**Temperatura** e **Tempo**, respectivamente), exercem maior influência no rendimento desta reação, o que também confirma os resultados obtidos na Tabela 2.

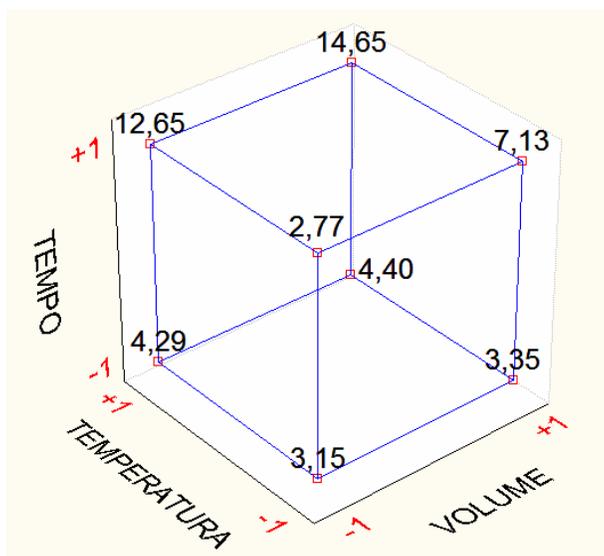


Figura 17. Interpretação geométrica dos efeitos em um planejamento 2^3 .

As superfícies de respostas das relações entre os três fatores do planejamento experimental estão representadas na Figura 18. Nela percebe-se que, relacionando os fatores, é possível visualizar para onde a reação está “caminhando”, que é no sentido da região mais escura das superfícies. A relação entre os fatores 1 e 2 na Figura 18a, representa que os maiores rendimentos estão em torno de 10 %, quando seus níveis estão no máximo. Relacionando os fatores 1 e 3 como na Figura 18b, observa-se um aumento nos valores dos rendimentos para próximo de 12 %, que a variável 3 exerce maior influência no rendimento da reação em relação a variável 2. Observando a Figura 18c percebe-se que o maior valor de rendimento de ~ 18 %, para os níveis estudados, acontece principalmente quando os fatores 2 e 3 estão em seu nível máximo. Os resultados obtidos reforçam os dados apresentados anteriormente, onde se percebe ainda que as superfícies de resposta apresentam curvatura significativa. Isto se deve ao fato das interações entre os fatores serem significativas. Observou-se também em que direção deve-se realizar novos experimentos para a etapa de otimização da reação de funcionalização da sílica gel com epícloridrina.

Para investigar se o modelo desse planejamento experimental é linear, uma análise de variância, ANOVA, foi realizada para descobrir se esse modelo é o mais adequado para descrever a superfície de resposta. Esta análise permite uma maior compreensão do planejamento para se obter o máximo de rendimento com um menor número de experimentos possíveis.

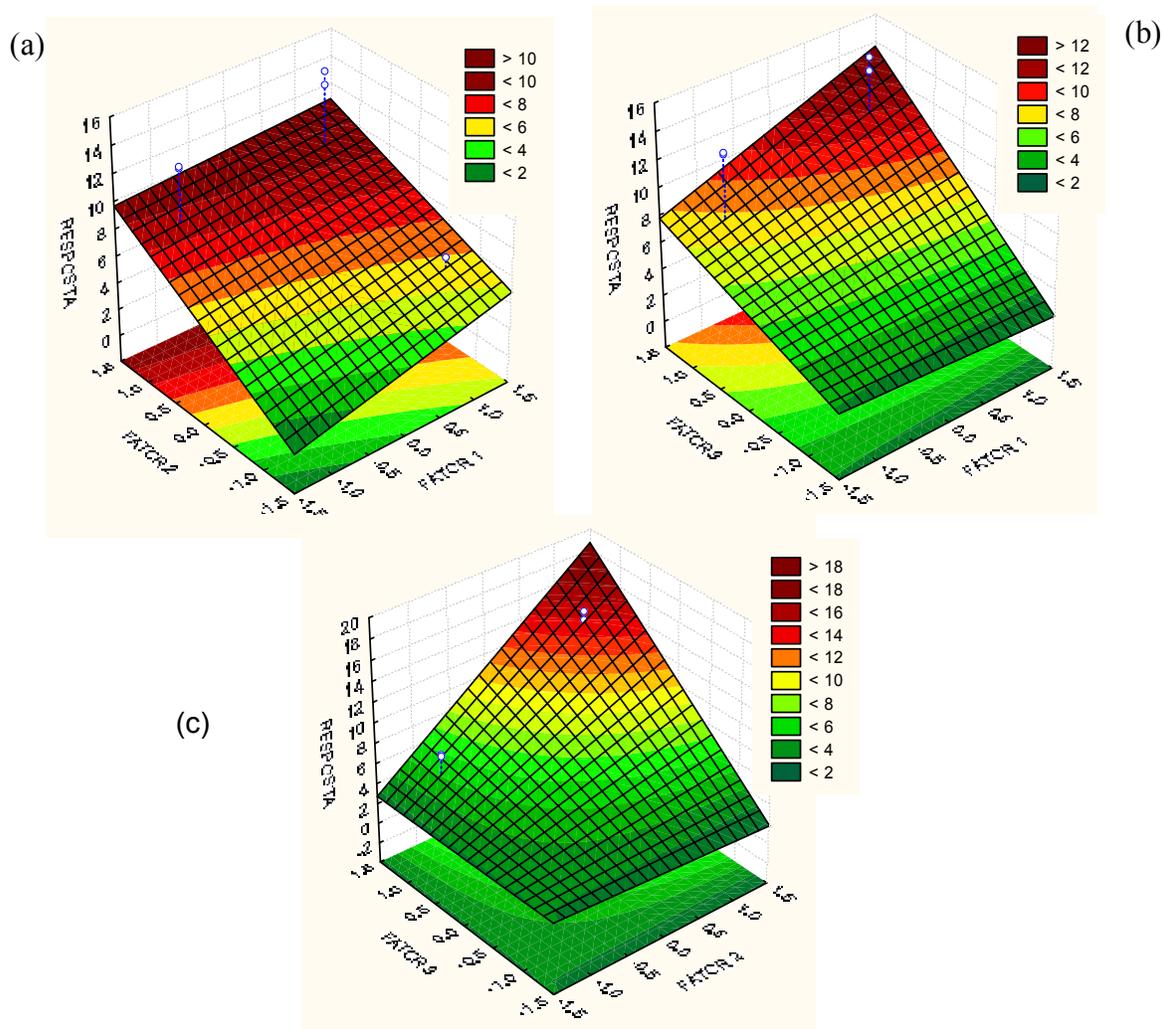


Figura 18. Superfícies de resposta e curvas de nível para as interações entre os fatores (a) 1 e 2; (b) 1 e 3; e (c) 2 e 3.

Como pode ser observado na Tabela 4, o modelo linear apresentou falta de ajuste, isso indica que o modelo não descreve bem a superfície de resposta do planejamento experimental. Pela ANOVA verificou-se que mesmo levando em consideração as interações, por elas serem significativas, o modelo ainda assim não é linear. Acredita-se que, provavelmente, os dados deste estudo seguem o modelo quadrático.

Tabela 4. Análise de variância, ANOVA, para três variáveis de um planejamento 2^3 e suas interações.

Fator	SQ	Graus de liberdade	MQ	F
(1)Var1	11,11	1	11,11	196,19
(2)Var2	95,99	1	95,99	1695,77
(3)Var3	121,06	1	121,06	2138,54
1 e 2	1,49	1	1,49	26,40
1 e 3	9,14	1	9,14	161,39
2 e 3	57,87	1	57,87	1022,40
Falta de ajuste	1,31	1	1,31	23,06
Erro puro	0,45	8	0,06	
Total SQ	298,41	15		

Para se obter indícios que o modelo pode ser quadrático, decidiu-se fazer uma análise dos resíduos gerados para ver se os mesmos seguem uma distribuição aleatória ou não, caso não o seja, o modelo não pode ser linear. O exame dos resíduos é fundamental para que possa avaliar a qualidade do ajuste de qualquer modelo. O gráfico está apresentado na Figura 19, sendo que se observam resíduos **heteroscedásticos** característicos de um modelo quadrático.

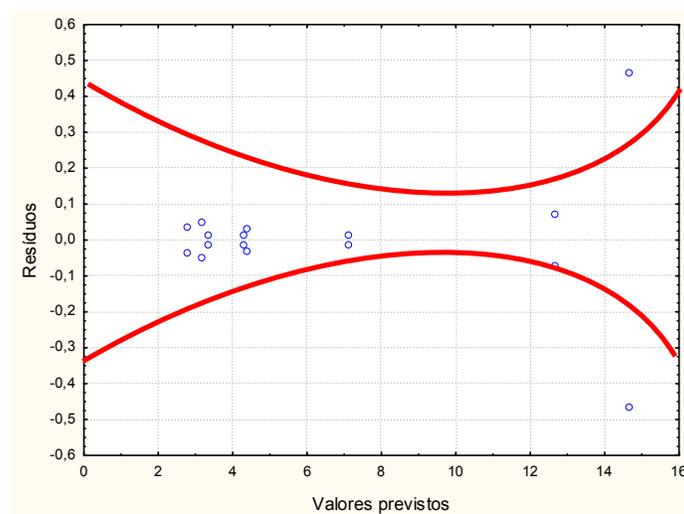


Figura 19. Distribuição dos resíduos em função dos valores previstos.

Como o modelo linear não se apresentou satisfatório, as interações entre os fatores são significativas e o gráfico dos resíduos sugere uma distribuição heteroscedástica, torna-se necessário a ampliação do modelo acrescentando os termos quadráticos, como mostra a Equação 12:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (12)$$

Os termos em destaque representam a parte quadrática da equação.

Para que haja condições de testar se há falta de ajuste para o modelo quadrático, o número de níveis do planejamento experimental utilizado neste trabalho deveria aumentar, a ponto de ultrapassar o número de parâmetros deste modelo ou a soma quadrática da falta de ajuste (SQ_{faj}) poderia se anular, igualando à soma quadrática do erro puro (SQ_{ep}) à soma quadrática residual (SQ_r), tornando impossível descobrir qualquer falta de ajuste. Observa-se que a Equação 12 apresenta onze termos, ou seja, seriam necessários um planejamento de pelo menos doze níveis para testar esta hipótese.

Os resultados do planejamento experimental fornecem alguns indícios que auxiliam na interpretação química que ocorre na reação entre a sílica gel e a epícloridrina na ausência de solvente e silano. Ela provavelmente deve ser uma reação endotérmica na direção que leva à formação do produto derivada da reação entre os grupos O-H da superfície da sílica e a epícloridrina, devido ao fato do aumento de temperatura melhorar o grau de funcionalização, ou seja, desloca a reação na direção endotérmica. O aumento de temperatura também eleva o valor da constante de equilíbrio, indicando uma maior quantidade de produto. A temperatura também atua elevando o número de

moléculas que adquiram energia necessária para vencer a energia de ativação de acordo com a curva de Maxwell- Boltzmann, por isso também melhora a funcionalização da sílica. A energia de ativação é a energia necessária para levar os reagentes à formação do complexo ativado, ela está associada em cada reação servindo de obstáculo a ser ultrapassado para que a reação se processe. A molécula de epícloridrina embora muito reativa necessita de certo tempo para reagir e atingir os sítios ativos da sílica, explicando assim porque o aumento do tempo favorece esta reação.

Pelos resultados obtidos observa-se que a reação melhora seu rendimento em relação à funcionalização, quando os valores de tempo e temperatura estão no seu máximo, 48 h e 353 K, respectivamente. Seriam necessários realizar mais experimentos para confirmar se o modelo que melhor se adequa a esse planejamento é o quadrático e, assim, poder caminhar na superfície de resposta para obter a máxima funcionalização. Porém, algumas limitações desse planejamento tornam inviável este estudo. Primeiro, embora o volume de epícloridrina não seja a variável mais significativa deste experimento, o volume limita as outras duas, porque se a temperatura for aumentada demais poderá haver perda de reagente durante a reação, por vaporização, além de se correr o risco de alcançar o ponto de ebulição e essa perda seria mais rápida. A reação também não poderia levar muitos dias para se processar, porque haverá tanto perda de reagente como desperdício de energia o que não seria interessante industrialmente por não ser um processo econômico, indo de encontro à proposta desse trabalho. A alternativa utilizada para fechar essa discussão foi realizar um experimento fixando o valor de volume de epícloridrina em 60,0 cm³ e variar somente os fatores de tempo e temperatura, de 48 para 72 h e 353 para 373 K, respectivamente. Os resultados

desse novo experimento foram discutidos nas caracterizações das sílicas modificadas pelas técnicas de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de silício e carbono no estado sólido e termogravimetria.

4.2 Análise Elementar

Os dados de análise elementar oferecem evidências de que as cadeias carbônicas das moléculas de 3-aminopropiltriétoxissilano (N), epícloridrina (E) e dietanolamina (D) foram efetivamente ancoradas na superfície da sílica gel. Neste estudo foram obtidos os teores de carbono (C), cloro (Cl) e nitrogênio (N) que compõem os elementos das moléculas orgânicas. Esses elementos têm sua importância na caracterização de materiais por tornarem possível o cálculo do grau de funcionalização (GF), que fornece a quantidade desses elementos em mmol por grama de material⁸⁵. O cálculo é realizado partindo-se da porcentagem de nitrogênio ou de cloro e utilizando-se do conhecimento do número desses sítios existentes em cada molécula. Tal valor também poderia ser obtido usando-se os valores de carbono ou hidrogênio, porém, estes seriam muito mais suscetíveis às distorções geradas por grupos alcóxido não hidrolisados ou mesmo pela umidade, que eventualmente existiria nos compostos.

Os dados das sílicas funcionalizadas através do planejamento e otimização da reação entre a sílica gel e a epícloridrina estão na Tabela 5 na forma de porcentagens de carbono e cloro, que indicam a presença de grupos orgânicos pendentos na estrutura inorgânica. Como já mencionado o grau de funcionalização das sílicas modificadas foi obtido a partir do cloro.

Tabela 5. Porcentagens de carbono (C) e cloro (Cl) em cada material, a relação C/Cl experimental (exp) e calculado (cal) e o respectivo grau de funcionalização (GF).

<i> Materiais </i>	<i> C / % </i>	<i> Cl / % </i>	<i> C/Cl_{exp} </i>	<i> C/Cl_{cal} </i>	<i> GF / mmol g⁻¹ </i>
SiE1	1,04 ±0,01	1,19 ± 0,04	2,6	3,0	0,33
SiE2	1,38 ± 0,02	1,28 ± 0,01	3,1	3,0	0,36
SiE3	1,62 ± 0,01	1,65 ± 0,02	2,9	3,0	0,46
SiE4	1,74 ± 0,09	1,70 ± 0,01	3,0	3,0	0,47
SiE5	0,85 ± 0,06	1,09 ± 0,04	2,3	3,0	0,30
SiE6	2,73 ± 0,01	2,74 ± 0,02	2,9	3,0	0,77
SiE7	5,85 ± 0,02	4,83 ± 0,06	3,6	3,0	1,36
SiE8	6,07 ± 0,09	5,80 ± 0,03	3,1	3,0	1,63
SiE	6,60±0,09	5,93±0,03	3,2	3,0	1,67

Os resultados de análise elementar comprovam o que foi discutido no tópico anterior que trata do planejamento e otimização da reação da sílica gel com a epicloridrina. O material, SiE8, tem o maior grau de funcionalização para a primeira etapa do planejamento experimental, com valor de 1,63 mmol g⁻¹. Nele os fatores volume, temperatura e tempo estão em seus valores máximos, ou seja, 60,0 cm³, 353 K e 48 h. Percebe-se também que o material SiE7 tem o segundo maior grau funcionalização com valor de 1,36 mmol g⁻¹, nele apenas o volume encontra-se em seu valor mínimo de 20,0 cm³. A segunda etapa do planejamento experimental na qual variou-se apenas os valores de temperatura e tempo, 373 K e 72 h, respectivamente, obteve-se como esperado o maior valor de funcionalização 1,67 mmol g⁻¹. Evidenciando, assim, que apenas a temperatura e o tempo são os fatores que mais influenciam nesta reação, em concordância com a quimiometria.

Os dados de análise elementar das sílicas modificadas pelas três rotas homogênea, heterogênea e sem solvente, e depois adicionadas com dietanolamina, estão na Tabela 6 na forma de porcentagens de carbono,

nitrogênio e cloro, bem como das relações de carbono e nitrogênio, carbono e cloro em seus valores calculados e experimentais. O cálculo do grau de funcionalização desses materiais foi realizado em função do cloro e do nitrogênio.

Tabela 6. Porcentagens de carbono (C), nitrogênio (N) e cloro (Cl) em cada material, suas respectivas razões C/N calculada (cal) e experimental (exp), e o respectivo grau de funcionalização (GF) em relação a nitrogênio e cloro.

<i>Material</i>	SiE	SiEM	SiET	SiD	SiDM	SiDT
<i>C / %</i>	6,60±0,09	10,64±0,01	14,23±0,05	9,91±0,05	13,06±0,08	14,46±0,01
<i>N / %</i>	-	2,58±0,01		2,85±0,07	3,02±0,03	3,19±0,01
<i>Cl / %</i>	5,93±0,03	4,22±0,03	2,05±0,09	-	-	-
<i>C / N_{exp}</i>	-	5,0	5,7	4,0	5,3	5,0
<i>C / N_{cal}</i>	-	6,0	6,0	7,0	5,0	5,0
<i>C / Cl_{exp}</i>	3,2	7,5	20	-	-	-
<i>C / Cl_{cal}</i>	3,0	6,0	6,0	-	-	-
<i>G.F (N) / mmol g⁻¹</i>	-	1,84±0,07	2,07±0,06	2,03±0,01	1,08±0,03	1,14±0,01
<i>G.F (Cl) / mmol g⁻¹</i>	1,67± 0,01	1,18±0,05	0,58±0,01	-	-	-

Pelos dados apresentados das sílicas homogênea, SiEM, e heterogênea, SiET, percebe-se que o grau de funcionalização varia de acordo com o sítio da molécula, cloro ou nitrogênio, utilizado para defini-lo.

Quando o grau de funcionalização é calculado pelo cloro, a sílica homogênea apresenta maior valor em relação à heterogênea, indicando que a adição da epícloridrina em SiEM foi mais eficiente que em SiET, com valores de $1,18 \pm 0,03$ e $0,58 \pm 0,01$ mmol g⁻¹, respectivamente. Este resultado era esperado uma vez que o método homogêneo é apontado em vários trabalhos da literatura como mais eficiente⁸⁶⁻⁸⁹.

No entanto, quando o grau de funcionalização é determinado pelo nitrogênio, o método heterogêneo, SiET, apresentou melhor resultado de $2,07 \pm 0,06 \text{ mmol g}^{-1}$ que o homogêneo, SiEM, que tem grau de funcionalização de $1,84 \pm 0,07 \text{ mmol g}^{-1}$.

Isso pode significar que no método heterogêneo os grupos 3-aminopropil do silano podem estar distribuídos na superfície da sílica de maneira menos homogênea, assim efeitos estéricos podem comprometer sua disponibilidade em reagir com as moléculas de epícloridrina (E). A sílica modificada, SiET, pode apresentar em sua superfície um grande número de grupos 3-aminopropil que não reagiram e, por esta cadeia ser menor que a que foi imobilizada pelo método homogêneo, logo, se espera que a quantidade de nitrogênio na cadeia carbônica também seja maior do que no material SiEM.

Observa-se que o grau de funcionalização decresce com o aumento do tamanho da cadeia carbônica ancorada na superfície da sílica⁹⁰. Os materiais obtidos pela rota sem solvente, SiE e SiD, apresentaram os maiores graus de funcionalização de $1,67 \pm 0,01$ e $2,03 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$ quando comparados com os valores obtidos pelas rotas tradicionais de imobilização. Isso pode ser explicado devido ao tamanho da cadeia orgânica incorporada, que no primeiro caso é menor devido à ausência da cadeia do agente sililante. Estes resultados mostram que o grau de funcionalização é inversamente proporcional ao tamanho da cadeia carbônica imobilizada. No entanto, é possível que os materiais com menor grau de funcionalização apresentem bons resultados de sorção de metais em relação aos de maior grau de funcionalização. As sílicas modificadas pelos métodos convencionais apresentam em sua estrutura mais sítios básicos que a funcionalizada pelo método sem solvente, assim, elas podem apresentar melhores desempenhos na sorção de metais. Porém, é

importante destacar os bons resultados apresentados pelas matrizes modificadas pela rota sem solvente, indicando que ela seria uma boa alternativa para baratear os gastos destas reações, diminuir seus resíduos e, ainda, servir para remoção de íons metálicos em meio aquoso.

4.3 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas de um material relacionam a variação de massa com a temperatura a que amostra está submetida a amostra. Tanto a curva experimental quanto a sua derivada constituem ferramentas úteis para a obtenção de informações sobre a degradação dos grupos orgânicos presentes na superfície da sílica organofuncionalizada⁹¹.

Através desses resultados são observadas as perdas de massa em regiões características para cada tipo de material. As sílicas organofuncionalizadas pelos processos homogêneo e heterogêneo, SiEM e SiET, apresentam curvas em que observa-se três perdas de massa, enquanto que em SiE, as mais acentuadas ocorre em dois eventos. A Figura 20 mostra as curvas termogravimétricas para as matrizes de sílicas organofuncionalizadas e da sílica pura.

Observa-se que a curva termogravimétrica da sílica pura tem sua primeira perda de massa de 3,08 %, referente à liberação das moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica devido às ligações de hidrogênio estabelecidas com os grupos silanóis. A segunda perda de massa de 2,0 % está associada à condensação dos grupos silanol, que forma os siloxanos por aquecimento, e liberam água. Essas perdas ocorrem nos intervalos de temperaturas de 320 a 350 K e 940 a 1110 K, respectivamente.

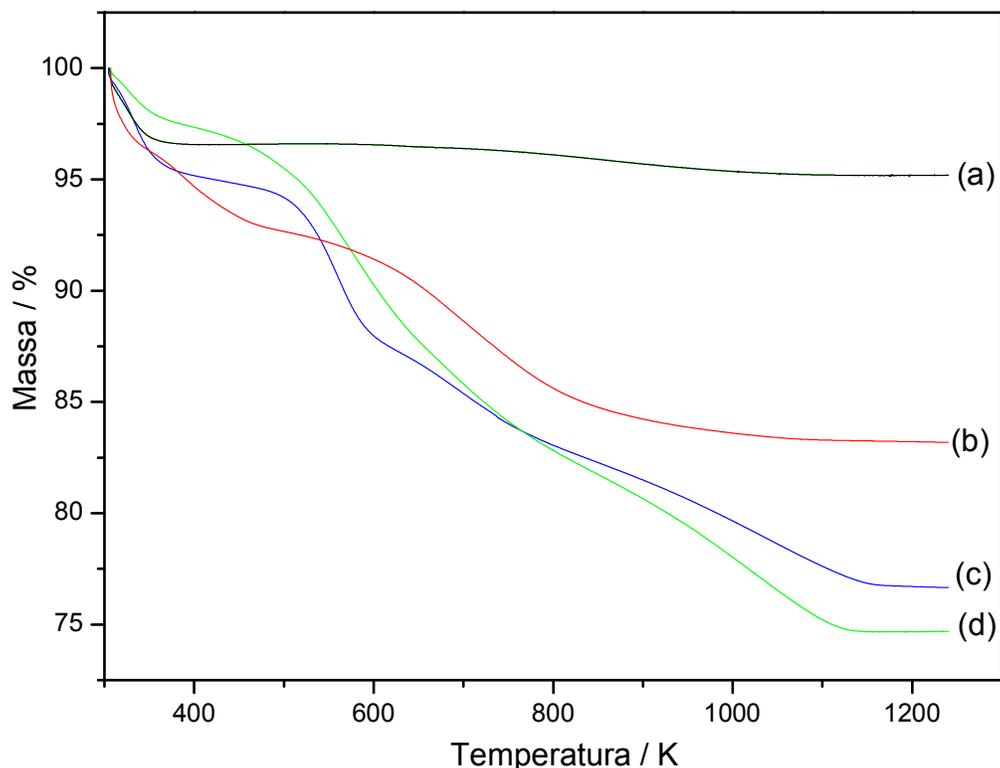


Figura 20. Curvas termogravimétricas da sílica pura (a) das sílicas organofuncionalizadas pelos métodos sem solvente, SiE (b), homogênea, SiEM (c) e heterogêneo, SiET (d).

As curvas termogravimétricas referentes às sílicas organofuncionalizadas, apresentam três perdas de massa, sendo que a primeira é atribuída à saída de água fisissorvida na superfície do sólido por ligações de hidrogênio^{73,90,92}, que ocorre entre a temperatura 320 até 350 K.

As sílicas SiEM e SiET apresentaram perdas de massa mais significativas, com valores de 23,1 e 25,1 % respectivamente, que a encontrada no material, SiE, o valor de 15,0 %. Esta perda é o resultado global da combinação dos eventos de decomposição da cadeia orgânica do silano imobilizado e da molécula de epícloridrina, associada à perda de água adsorvida e à condensação dos grupos silanol remanescentes, formando ligações siloxano^{47,93}. É importante destacar que está última perda de massa na

sílica SiE é considerada desprezível. A maior parte da perda de massa está associada à decomposição da matéria orgânica⁸⁶, sendo, que os materiais obtidos pelas rotas tradicionais de síntese possuem os maiores percentuais de grupos funcionais, resultados confirmados pela análise elementar.

As curvas termogravimétricas geram derivadas que apresentam mais claramente os sinais para cada inflexão da curva, de acordo com a Figura 21. Em casos onde ocorram perdas simultâneas de grupos diferentes, a derivada torna-se extremamente útil para observar esses fenômenos.

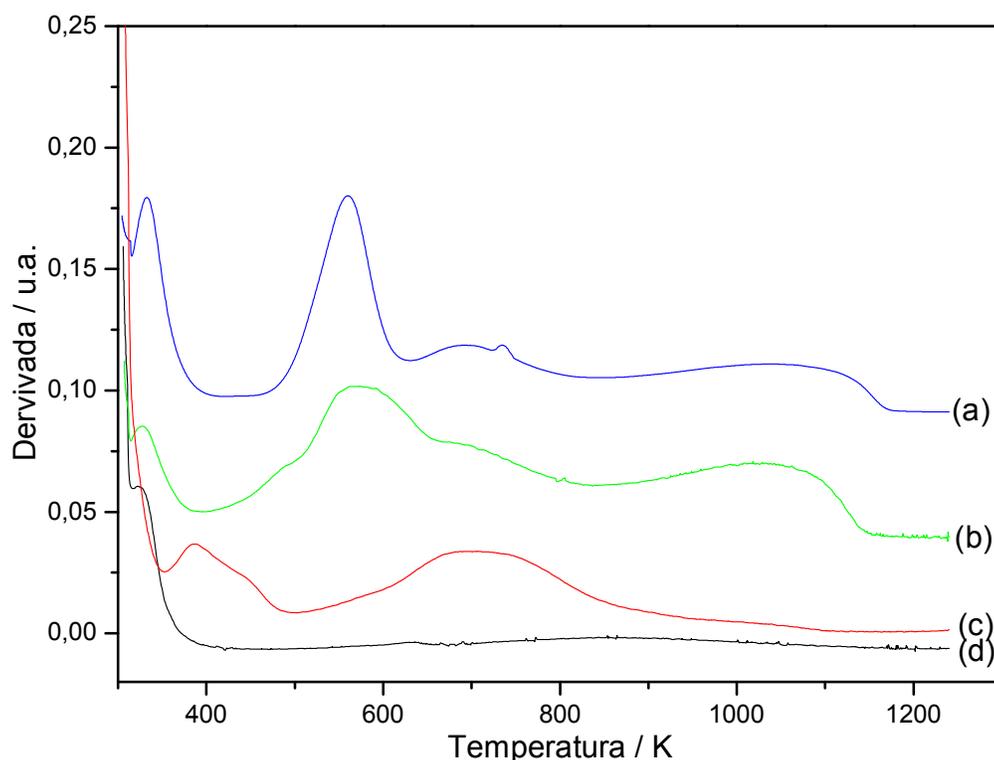


Figura 21. Derivada das sílicas organofuncionalizadas pelos métodos homogêneo, SiEM, (a), heterogêneo, SiET (b), sem solvente, SiE (c) e a sílica pura (d) .

Conforme mostra a derivada na Figura 21, observam-se três picos os quais indicam claramente três faixas de perda de massa significativa para as sílicas SiEM (a), SiET (b). Para a sílica SiEM a primeira perda ocorre entre

321 e 352 K, relacionada à liberação de água. A segunda, na região de 506 a 630 K é devido à degradação da cadeia orgânica da superfície do material modificado. Por fim, a perda na faixa de 943 a 1113 K está relacionada à condensação dos grupos silanol remanescentes da superfície, que se tornam grupos siloxanos. Na sílica SiET as faixas de perda de massa ocorrem em temperaturas próximas as regiões encontradas do sílica modificada pelo método homogêneo, demonstrado, assim, a similaridade entre os materiais. Cabe destacar que a segunda perda de massa em SiEM é constituída de dois eventos simultâneos, em que ocorrem duas perdas relacionadas ao composto orgânico, podendo, assim, ser associado a perda de silano seguida pela de cadeia carbônica proveniente da adição de epícloridrina. A faixa de temperatura de degradação de massa referente à cadeia orgânica em SiEM é ligeiramente maior, podendo indicar uma maior estabilidade térmica deste material em relação a SiET.

A sílica obtida sem solvente, SiE (c), apresentou em sua derivada apenas dois eventos significativos de perda de massa. Observa-se que mesmo tendo uma estrutura diferente dos materiais, SiEM e SiET, ela apresenta perdas de massa em intervalos próximos aos encontrados nestas sílicas organofuncionalizadas. A primeira perda de massa encontra-se na faixa de temperatura entre 312 e 375 K referente à eliminação da água, enquanto que nos intervalos de 626 e 853 K trata-se da degradação da matéria orgânica, que neste caso, da molécula de epícloridrina, já a terceira faixa referente à condensação dos grupos silanol apresentou perda de massa considerada desprezível em termos percentuais.

Na Figura 22 estão representadas as curvas termogravimétricas das sílicas obtidas pela adição de dietanolamina a partir dos métodos sem solvente

(22a), homogêneo (22b) e heterogêneo (22c), SiD, SiDM e SiDT, respectivamente. Essas curvas nos três materiais apresentaram três faixas de perda de massa, referentes à liberação de água, degradação do composto orgânico e condensação dos grupos silanol.

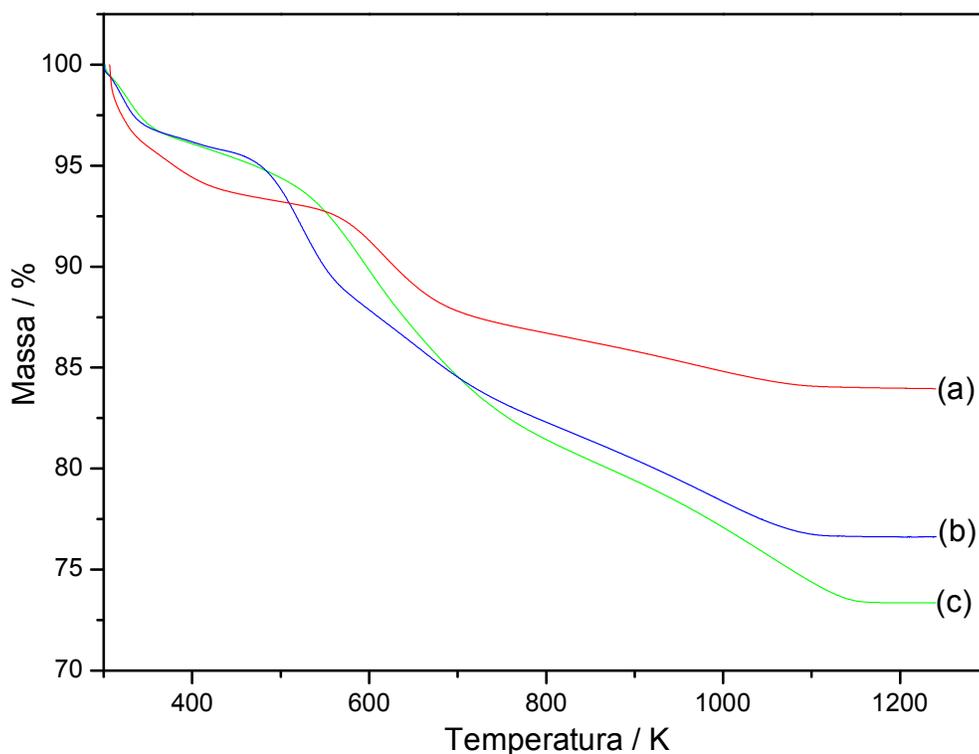


Figura 22. Curvas termogravimétricas das sílicas modificadas pelos métodos sem solvente, SiD (a), homogênea, SiDM (b) e heterogênea SiDT (c).

As sílicas SiDM e SiDT apresentaram as maiores perdas de massa de 23,8 e 26,4 % respectivamente. Já a sílica SiD obteve uma percentual de perda de massa de 15,5 %, menor que os encontrados nas sílicas SiDM e SiDT, devido ao menor tamanho da cadeia carbônica em consequência da ausência do silano N em sua estrutura. Esses percentuais também estão em conformidade aos resultados encontrados em análise elementar, em que as sílicas SiDM e SiDT apresentaram quantidade maiores de percentuais de grupos orgânicos ao encontrado no material SiD.

Observa-se através da derivada que o material SiDM a exemplo do material SiEM, também há três faixas de perda de massa, como é visto na Figura 23.

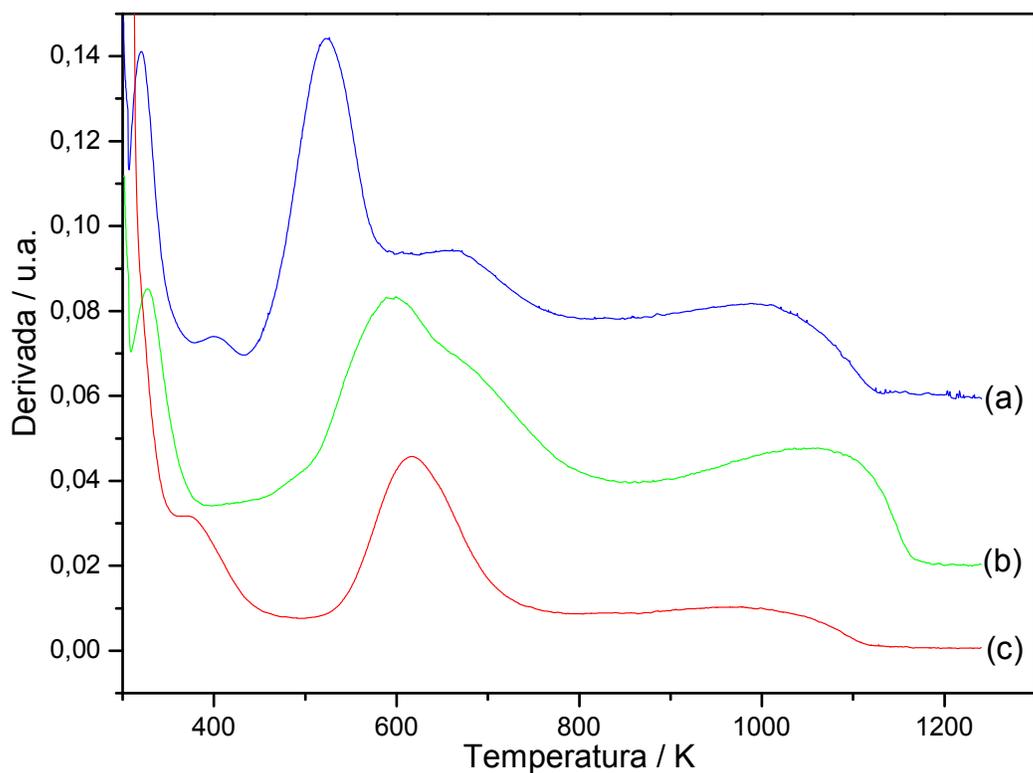


Figura 23. Derivadas das sílicas modificadas pelos métodos homogêneo, SiDM (a) e heterogêneo, SiDT (b) e sem solvente, SiD (c) .

A primeira relaciona-se a perda de água sorvida no material na região em 324 a 350 K. Na segunda região observa-se perda de massa da cadeia carbônica entre 595 a 850 K. E na terceira tem-se a condensação dos grupos silanol na região em 945 a 1091 K. As regiões de perda de massa do material SiDT ocorrem próximas as faixas encontradas na matriz SiDM, onde mais uma vez percebe-se a semelhanças entre essas sílicas. É possível observar uma maior estabilidade térmica desta sílica em relação à SiDT. Embora tenha uma estrutura diferente a sílica SiD apresentou faixas de perda de massa em intervalos próximos aos encontrados nas sílicas modificadas com silano. A

segunda faixa perda referente à degradação de grupos funcionais apresentou um intervalo de temperatura inferior aos encontrados nas sílicas SiDM e SiDT, indicando, assim, uma menor estabilidade térmica.

Através das curvas termogravimétricas pôde-se determinar o percentual da perda de massa em cada região de temperatura e os valores estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Percentuais de perda de massa (Δm) em cada faixa de temperatura (ΔT).

Matriz	Δm / %	ΔT / K
SiE	3,6	312-375
	9,4	626-853
SiET	2,4	321-352
	15,6	506-677
	7,1	943-1113
SiEM	4,8	325-356
	12,7	520-762
	5,6	947-1138
SiD	4,3	312-384
	9,2	388-571
	2,0	925-1073
SiDT	4,3	322-350
	15,5	536-703
	6,6	964-1135
SiDM	5,0	324-350
	13,5	595-850
	5,3	945-1091

4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica que permite caracterizar e obter informações do composto e, especialmente, indicações sobre as moléculas orgânicas imobilizadas sobre a superfície da sílica gel. Por meio dela é possível determinar se o silano proposto foi efetivamente

sintetizado e se ele juntamente com as moléculas orgânicas foi ancorado na superfície da sílica. Espera-se que as sílicas organofuncionalizadas apresentem bandas referentes às vibrações das ligações relacionadas com a parte orgânica.

Na rota homogênea propõe-se a síntese de um novo silano obtido através da reação entre o silano 3-aminopropiltrietoxissilano (N) e a molécula de epícloridrina (E). Nesta reação o grupo amino do agente N age como um nucleófilo abrindo o anel do epóxido de E. Os espectros do novo silano NE, bem como das moléculas de E e do precursor N, são mostrados na Figura 24.

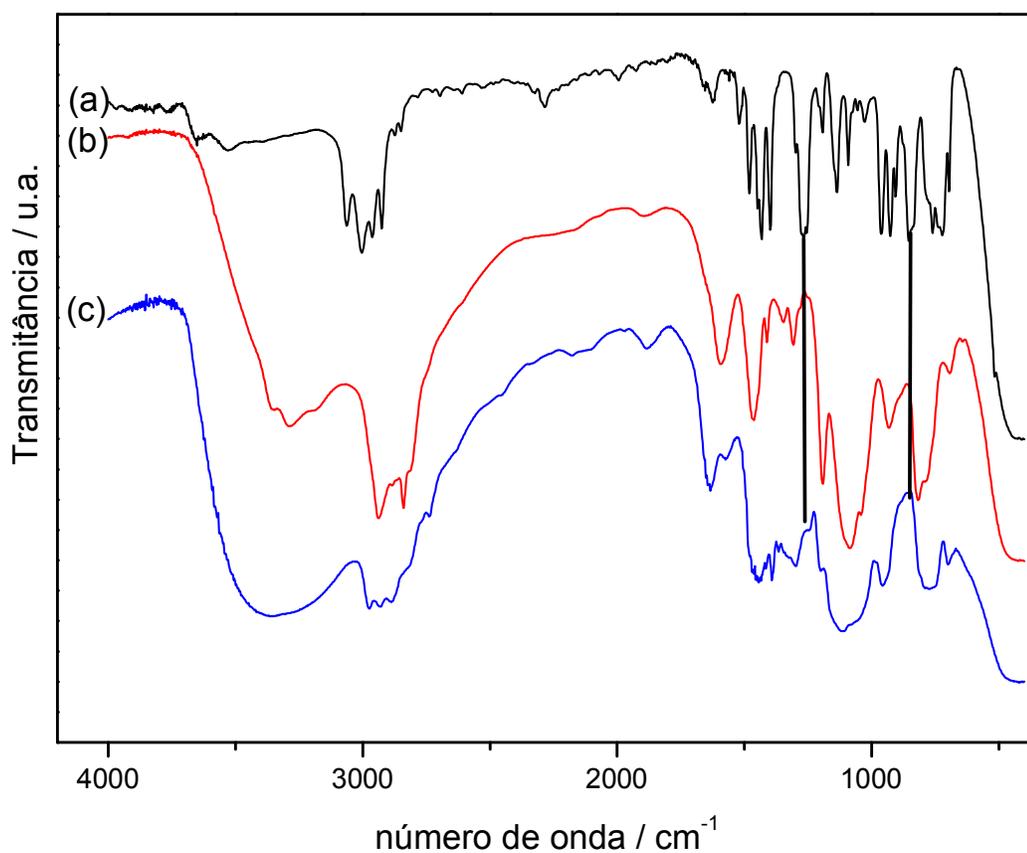


Figura 24. Espectros na região do infravermelho de E (a), N (b), NE (c).

No espectro de infravermelho de E evidencia a presença da banda de deformações axiais simétrica e assimétrica do anel epóxido nas regiões de

1270 cm^{-1} e 840 cm^{-1} , ausentes no precursor N e no composto NE, indicando que ocorreu a abertura do anel do epóxido, bem como a formação do novo silano proposto^{94,95}. A mesma reação acontece na rota heterogênea, no entanto, nela não há formação de novo silano antes da imobilização, o precursor N é ancorado primeiramente na sílica, para, depois, reagir com E. Este mecanismo também pode ser usado para explicar a reação que ocorre na rota sem solvente, na qual os grupos O-H da superfície da sílica promovem a abertura do anel do reagente E, levando a incorporação da molécula de epícloridrina em sua superfície.

Antes mesmo de analisar os resultados das sílicas modificadas é importante observar o espectro e as principais bandas que caracterizam a sílica pura, como mostra a Figura 25, para comparar com as sílicas organofuncionalizadas.

No espectro para a sílica gel existem bandas relacionadas tanto à rede polimérica do óxido quanto a sua superfície. A banda larga em torno de 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H, advinda tanto de grupos silanol na superfície quanto de moléculas de água sorvidas. Esta última é confirmada pela banda em torno de 1630 cm^{-1} , relativas às deformações da ligação O-H da molécula de água. A intensa banda em 1100 cm^{-1} advém do estiramento dos grupos siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) da estrutura polimérica. Uma fraca banda relativa à deformação dos grupos silanol^{86,90,96} aparece em 965 cm^{-1} .

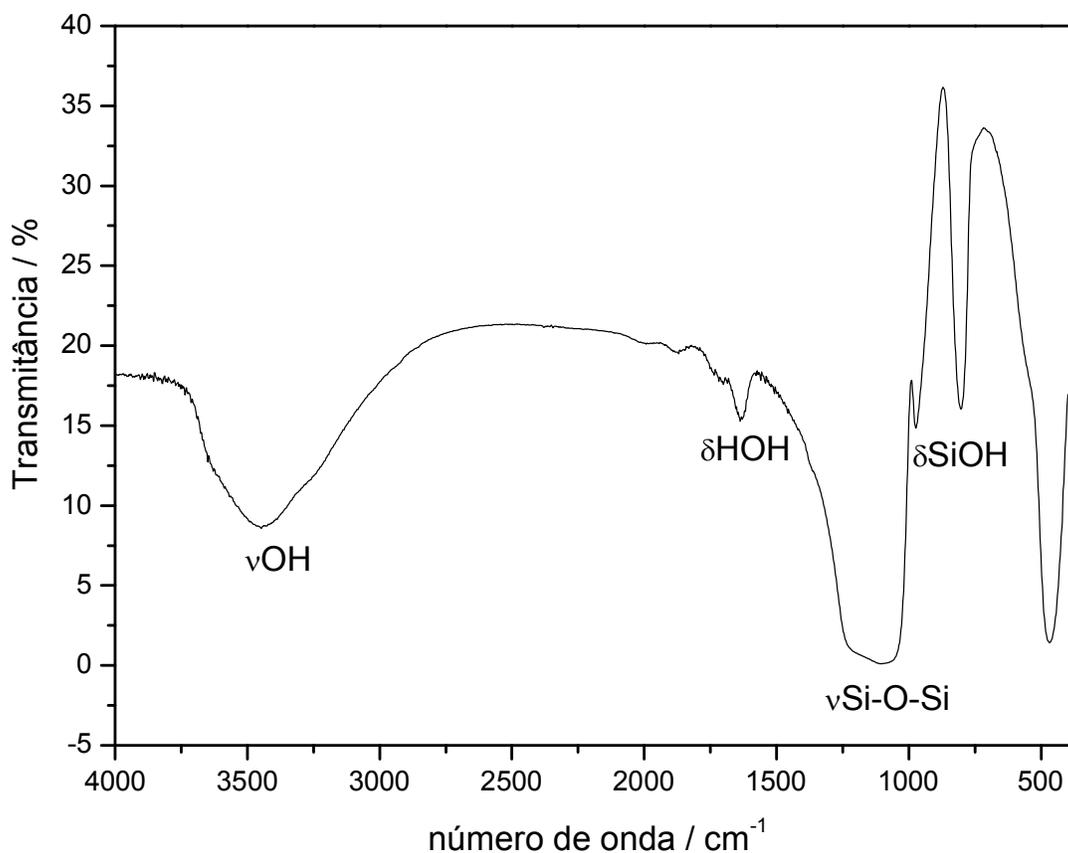


Figura 25. Espectro na região do infravermelho da sílica gel.

Todas as bandas observadas na sílica gel podem ser também identificadas nos espectros das sílicas modificadas, através dos processos homogêneo, heterogêneo e sem solvente, neste caso, o importante é perceber o surgimento de bandas, as quais se relacionam com novos grupos funcionais provenientes da incorporação de moléculas orgânicas na superfície da sílica gel pura.

Os espectros das sílicas modificadas com epícloridrina nas rotas propostas que correspondem a SiE, SiEM e SiET são mostrados na Figura 26. Os espectros destas sílicas modificadas, as quais foram adicionadas dietanolamina, SiD, SiDM e SiDT, respectivamente, são mostradas na Figura 27.

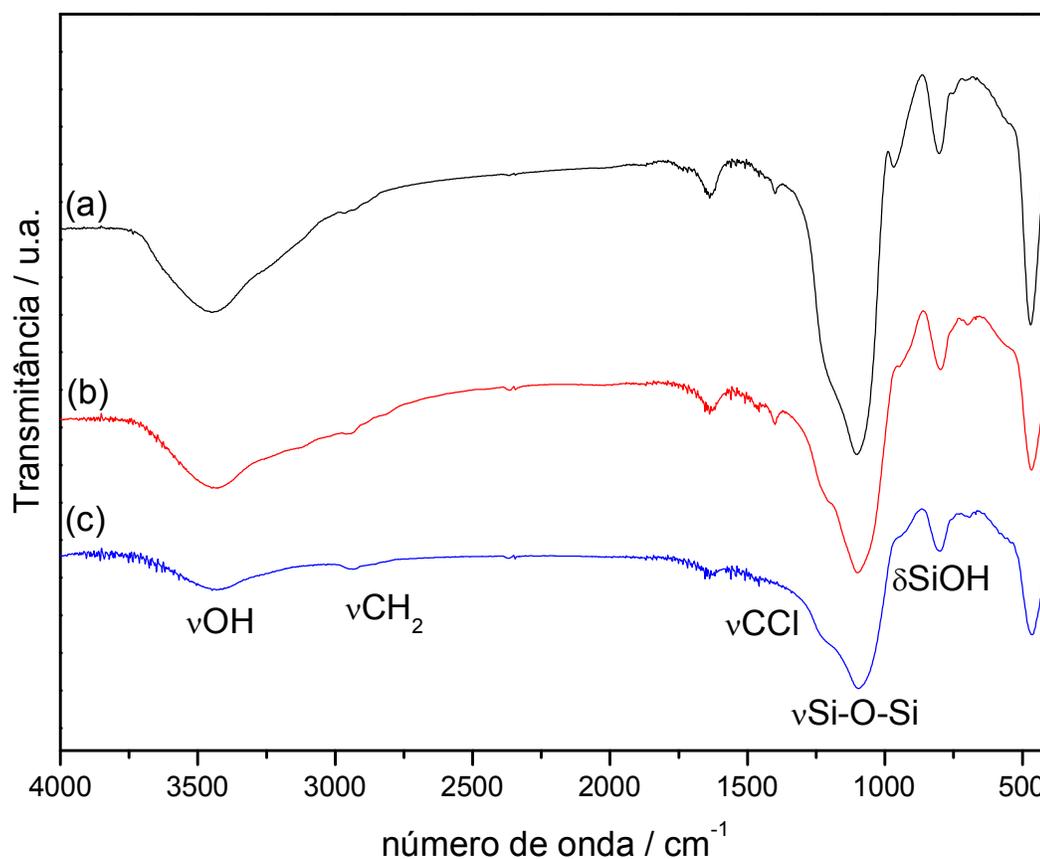


Figura 26. Espectros na região do infravermelho das matrizes funcionalizadas SiE (a), SiEM (b) e SiET (c).

Nos espectros das sílicas modificadas com epícloridrina (E), e adicionadas com dietanolamina (D), encontram-se presentes as bandas na região de 3400 cm⁻¹, que a exemplo da sílica pura, são atribuídas à presença dos grupos silanol que não reagiram e também da água adsorvida na superfície da sílica por meio da interação por ligações de hidrogênio. Esta banda nas sílicas funcionalizadas é intensificada pela presença de grupos O-H proveniente da abertura do anel epóxido da epícloridrina e da composição da molécula de dietanolamina.

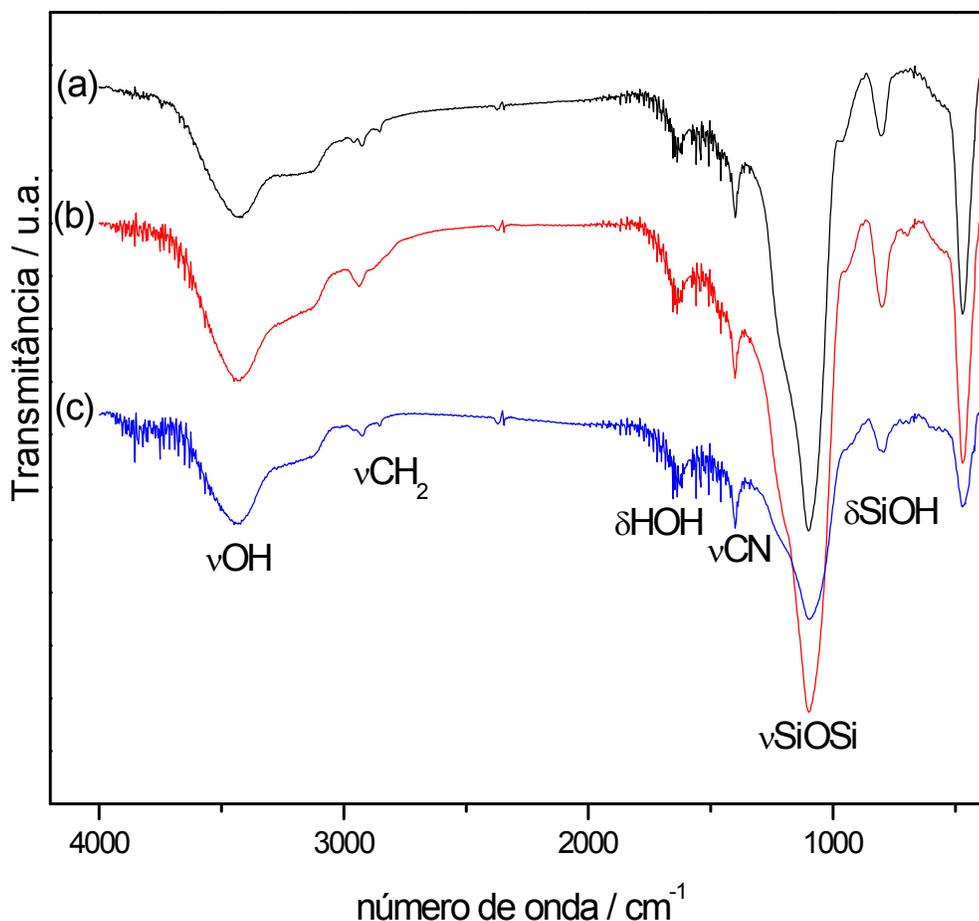


Figura 27. Espectros na região do infravermelho SiD (a), SiDM (b) e SiDT (c).

A banda observada em 1630 cm^{-1} nos espectros dos materiais obtidos, assim como na sílica pura, confirma a presença de água na superfície.

O esqueleto estrutural da sílica é mantido mesmo após os processos de modificação, este fato é confirmado pela presença de uma intensa banda na região de 1100 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento das ligações siloxanos (Si-O-Si) que compõem o interior da rede inorgânica. A banda em 965 cm^{-1} que é atribuída à deformação dos grupos silanol livres, aparece nas sílicas modificadas menos intensa que na pura.

A primeira diferença a ser notada entre os espectros das sílicas modificadas comparando com a sílica gel pura é a presença da banda em

2950 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H, devido à presença das cadeias orgânicas imobilizadas na sílica gel⁹⁷. Essa banda aponta indícios de que a imobilização das moléculas ocorreu de maneira efetiva. Os estiramentos responsáveis pelo grupo NH, presente nas estruturas organofuncionalizadas pelos métodos homogêneo e heterogêneo apresentam-se sobrepostas às bandas de estiramento de O-H em 3500 cm^{-1} , fortemente intensas. As bandas do grupo amino por não serem muito intensas acabam sendo obstruídas pelos grupos OH^{90,98}.

O espectro das sílicas organofuncionalizadas, SiE, SiEM e SiET, apresentam uma banda em 1400 cm^{-1} que se refere ao estiramento da ligação C-Cl. Nos espectros das sílicas modificadas com adição de dietanolamina, SiD, SiDM e SiDT, a mesma banda em 1400 cm^{-1} é intensificada devido à presença de três ligações entre C-N, na estrutura imobilizada^{97,99}.

4.5 Ressonância Magnética Nuclear

4.5.1 Silício

Através da ressonância magnética nuclear (RMN) de ²⁹Si podem-se obter informações importantes das características das estruturas propostas neste trabalho. Assim, ela permite conhecer como os grupos estão distribuídos na superfície do sólido e para a confirmação da imobilização pela identificação de átomos de silício ligados ao carbono. O espectro de RMN da sílica gel apresenta três sinais, os quais são referentes às espécies Q⁴, Q³ e Q² que representam os grupos siloxano (Si(OSi)₄), os grupos silanol isolados [(SiO)₃SiOH] e os grupos silanol geminais [Si(OSi)₂(OH)₂], respectivamente,

conforme representam as Figuras 28 e 29. Estes sinais aparecem em valores aproximados de deslocamento químico em -110, -100 e -91 ppm, respectivamente^{86,90,100}.

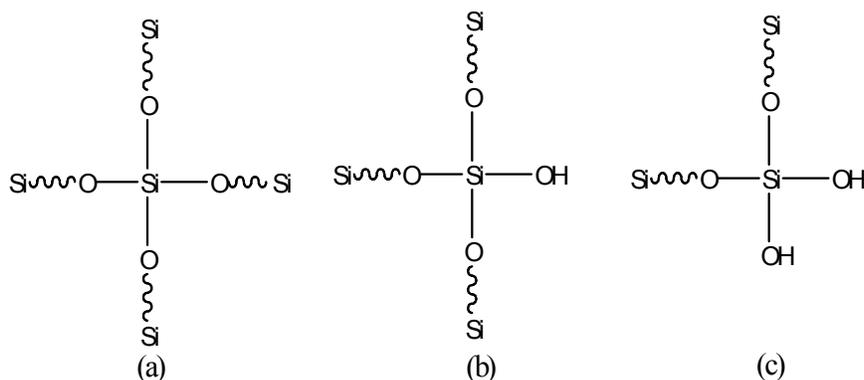


Figura 28. Conformações do silício nas espécies Q⁴ (a), Q³ (b) e Q²(c).

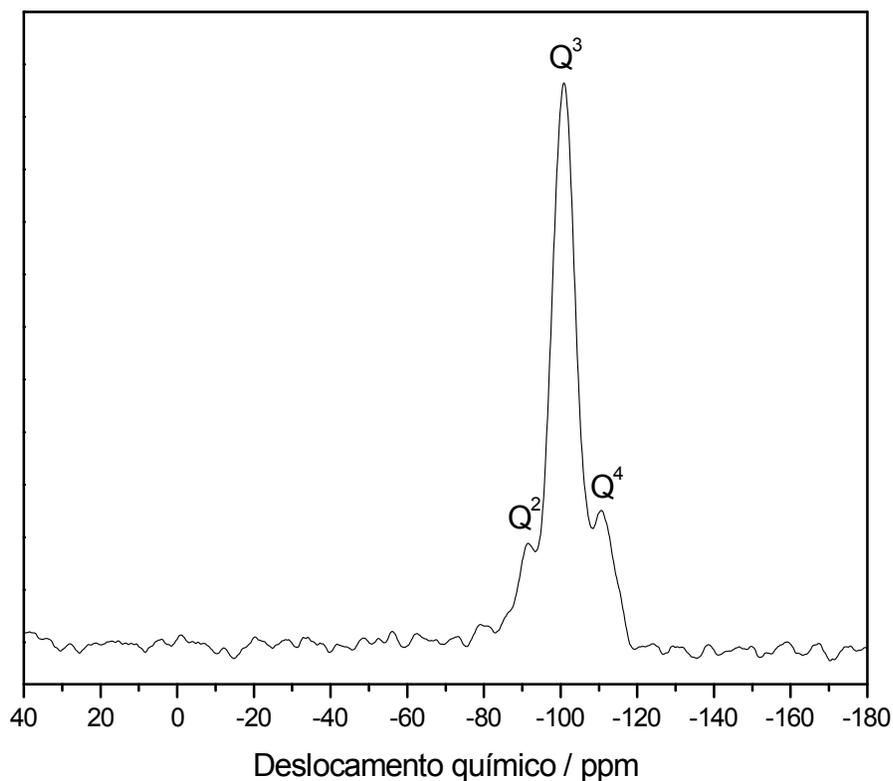


Figura 29. Espectro de RMN ²⁹Si com as espécies Q⁴, Q³ e Q² na sílica pura, obtido por CPMAS.

Em um sólido no qual haja ligação covalente entre silício e carbono aparecem às espécies T^1 , T^2 e T^3 como mostra a Figura 30. Estas espécies representam como as cadeias carbônicas estão ligadas na sílica de maneira mono, bi e tridentadas, respectivamente. As espécies T são características de átomos de silício contendo uma ligação com um grupo orgânico R, ou seja, são sinais que só existem em matrizes organofuncionalizados¹⁰¹.

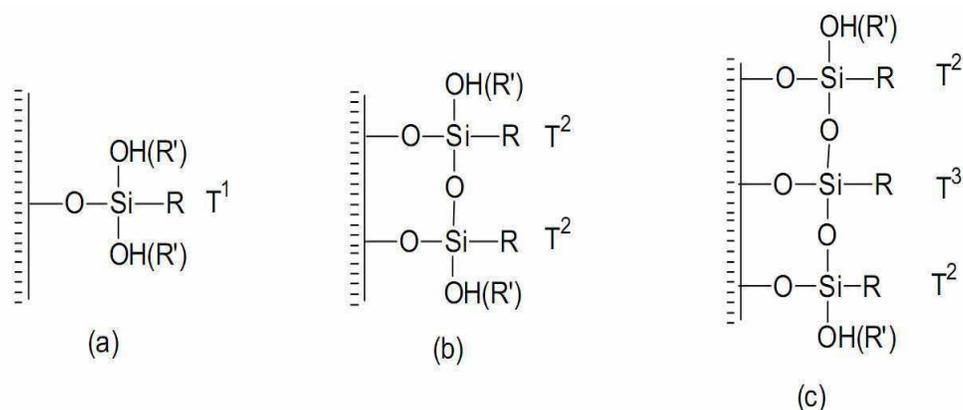


Figura 30. Conformações das espécies T^1 (a), T^2 (b) e T^3 (c).

Um caso interessante é verificado na Figura 31, que trata da funcionalização da sílica gel com epiclorigrina na ausência de solvente e de silano, SiE.

A existência apenas das espécies Q^4 e Q^3 em -110 ppm e -100 ppm, e ausência das espécies T^2 e T^3 é mostrado na Figura 31b. Tal fato é explicado pela natureza da funcionalização na qual não há ligações entre os átomos de silício e de carbono que caracterizam as espécies “T”. Este tipo de ligação ocorre em sílicas modificadas com silano. Os espectros de RMN da sílica pura e de SiE, Figura 31a e 31b, foram obtidos pela técnica HPDEC, a qual permite quantificar as espécies “Q”, tornando possível avaliar a organofuncionalização da sílica na rota sem solvente.

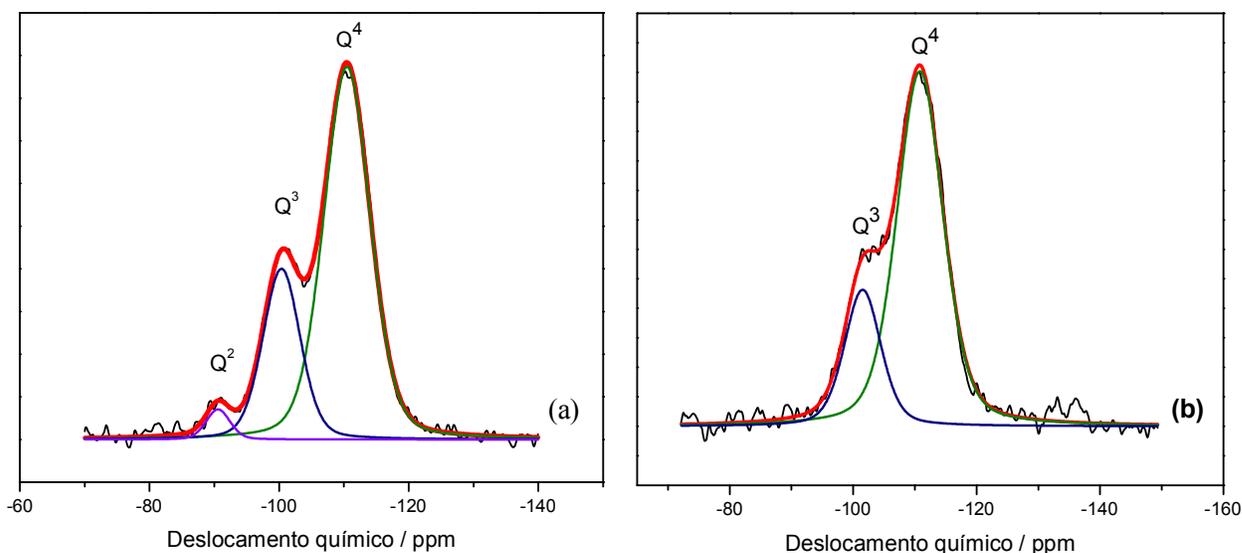


Figura 31. Espectro de RMN ^{29}Si da sílica pura (a) e da sílica modificada com epicloridrina através da rota sem solvente, SiE (b), obtidos por HPDEC.

Na Tabela 8 encontram-se os valores das espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 obtidas a partir da deconvolução do espectro de RMN da sílica pura e de SiE.

Tabela 8. Resultados dos valores de Q^4 , Q^3 e Q^2 para a sílica pura e sílica modificada com epicloridrina na rota sem solvente, SiE.

	Q^4 / %	Q^3 / %	Q^2 / %	R^2
Sílica pura	70,93	26,12	2,94	0,9977
SiE	76,80	23,19	-	0,9977

Analisando os resultados da Tabela 8 é possível perceber que a quantidade da espécie Q^3 na sílica modificada diminui em relação à sílica pura, indicando que a imobilização da cadeia carbônica ocorre em seus grupos O-H. Já a espécie Q^4 presente no espectro é referente aos grupos siloxano, os quais formam a estrutura interna da sílica. A quantidade relativa de Q^4 aumenta na sílica modificada em função da conversão da espécie Q^3 e da substituição das espécies Q^2 . Este último fornece indícios que a imobilização

da sílica foi efetivada pela epicloridrina, indicando que pelo menos um de seus grupos O-H reagiu, restando apenas espécies Q^3 e Q^4 .

Os espectros de RMN de ^{29}Si das sílicas modificadas pela rota homogênea, SiEM e heterogênea, SiET, apresentam as espécies Q^3 e Q^4 com deslocamentos químicos em -100 e -110 ppm, respectivamente, como visto na Figura 32. Essas mesmas espécies também são encontradas na sílica pura. A presença da espécie Q^3 revela a existência de grupos silanol que não reagiram com o agente sililante, enquanto a espécie Q^4 presente no espectro é referente aos grupos siloxano.

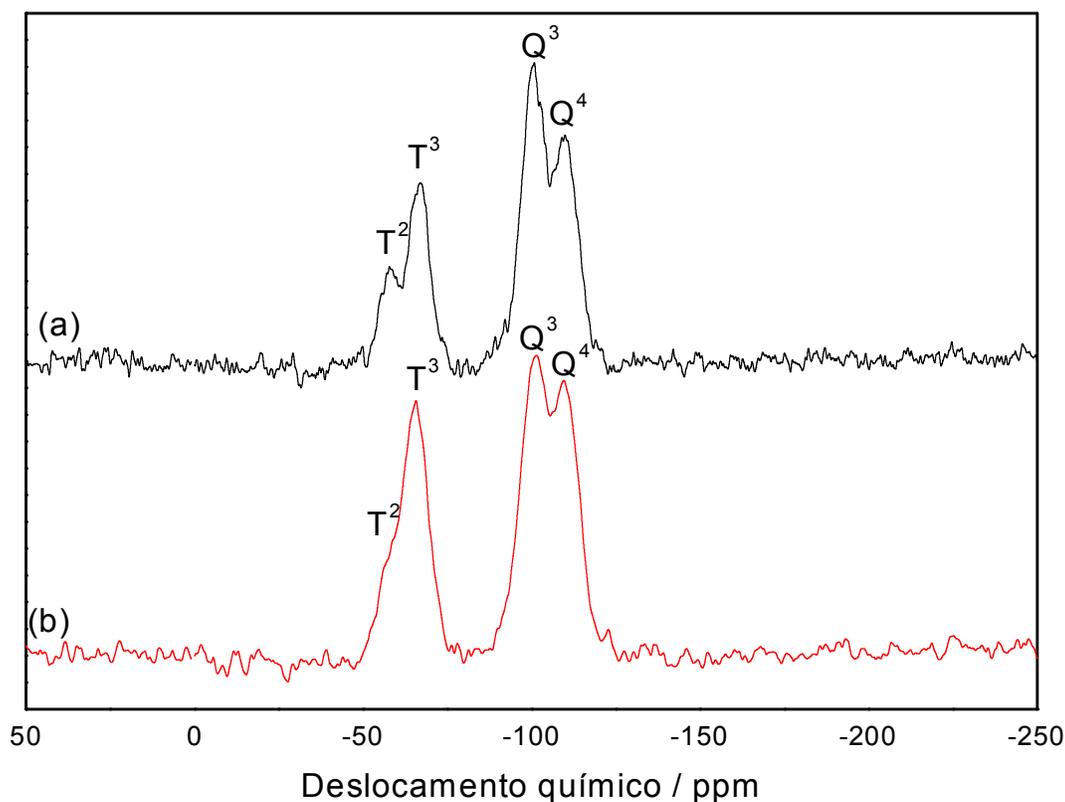


Figura 32. Espectro de RMN ^{29}Si das sílicas modificadas com epicloridrina através das rotas homogênea SiEM (a) e heterogênea SiET (b), obtidos por CPMAS.

Estas sílicas organofuncionalizadas também apresentaram as espécies T^2 e T^3 , com deslocamentos químicos em -58 e -67 ppm, respectivamente,

conforme apresenta a Figura 32. Essas espécies ausentes na sílica pura demonstram que de fato ocorreu a imobilização na superfície da sílica gel com a cadeia carbônica do precursor 3-aminopropiltriétoxissilano (N). A presença das espécies “T” comprova que incorporação das cadeias orgânicas nas estruturas inorgânicas, pois se referem às ligações estabelecidas com os agentes sililantes. Nota-se que a intensidade destas espécies encontra-se de maneira mais acentuada no processo homogêneo do que no heterogêneo, evidenciando ainda que qualitativamente a organofuncionalização ocorreu de maneira mais eficiente no primeiro processo.

4.5.2 Carbono

Como no silício, a ressonância magnética nuclear (RMN) do ^{13}C no estado sólido é importante na caracterização das matrizes organofuncionalizadas, pois permite conhecer o ambiente químico dos carbonos da molécula orgânica ancorada na superfície da sílica, além de elucidar, por meio da vizinhança de cada carbono, a maneira pela qual a cadeia carbônica está disposta na estrutura inorgânica.

A reação da molécula de epícloridrina (E) com os grupos O-H da sílica na rota sem solvente, bem como nas outras sílicas modificadas com o precursor 3-aminopropiltriétoxissilano (N), ocorre preferencialmente por meio da abertura do anel do epóxido que é o centro mais reativo de sua estrutura, devido à tensão do anel de três átomos^{94,95}.

De acordo com o espectro da sílica SiE apresentado na Figura 33 é possível identificar a existência de três carbonos em ambientes químicos

diferentes. O sinal 1 do espectro encontra-se em 63,5 ppm, corresponde ao carbono ligado ao oxigênio vizinho ao silício. O sinal 2, localizado em 72,5 ppm, referente ao carbono ligado à hidroxila e o sinal 3 encontra-se em 43,5 ppm, refere-se ao carbono ligação ao cloro, conforme a estrutura inserida na Figura 33. Os deslocamento químico dos três carbonos da epícloridrina pura encontram-se em regiões diferentes aos encontrados na sílica SiE, como será mostrado adiante. Isso acontece devido à mudança de estrutura da cadeia orgânica promovida pela abertura do anel do epóxido, tornando assim a vizinhança dos três carbonos completamente diferente da que é encontrada na molécula E.

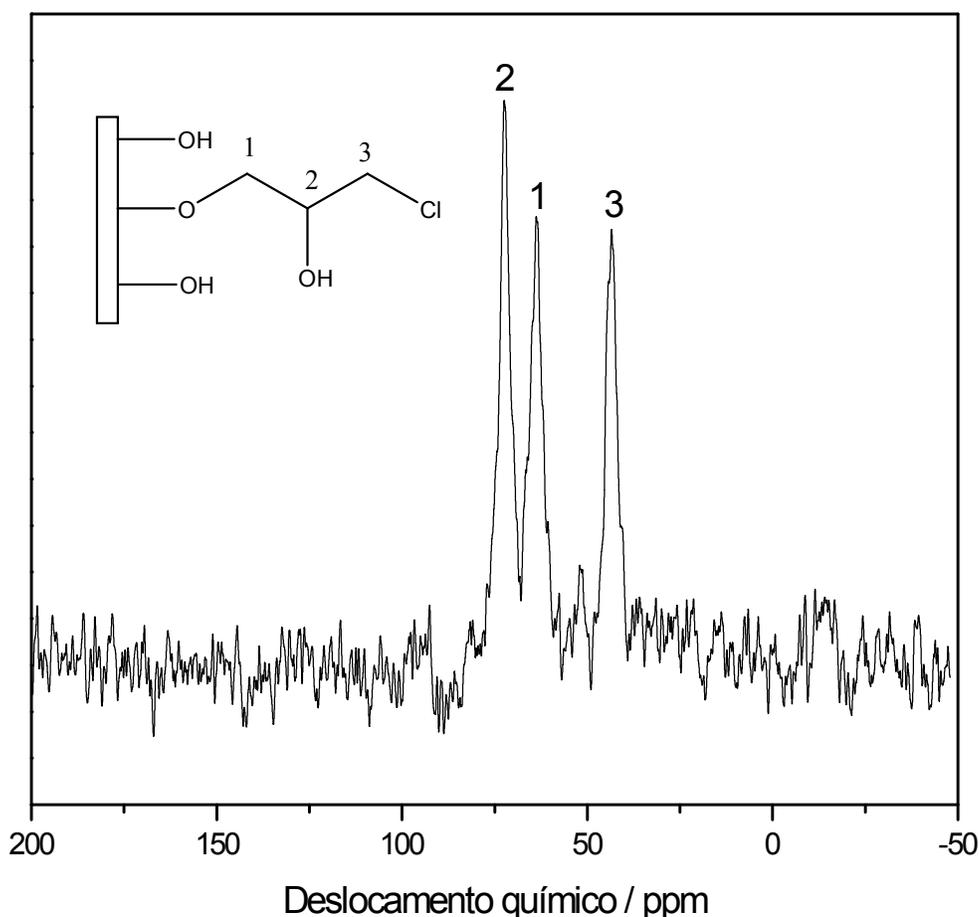


Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C da sílica modificada com epícloridrina através da rota sem solvente, SiE, obtido por HPDEC.

Os espectros das sílicas modificadas pelas rotas homogênea e heterogênea com o silano N e o reagente E, SiEM e SiET, mostrados na Figura 34, apresentam os mesmos deslocamentos químicos em consequência de suas estruturas serem idênticas. A estrutura proposta para essa imobilização encontra-se inserida na Figura 34.

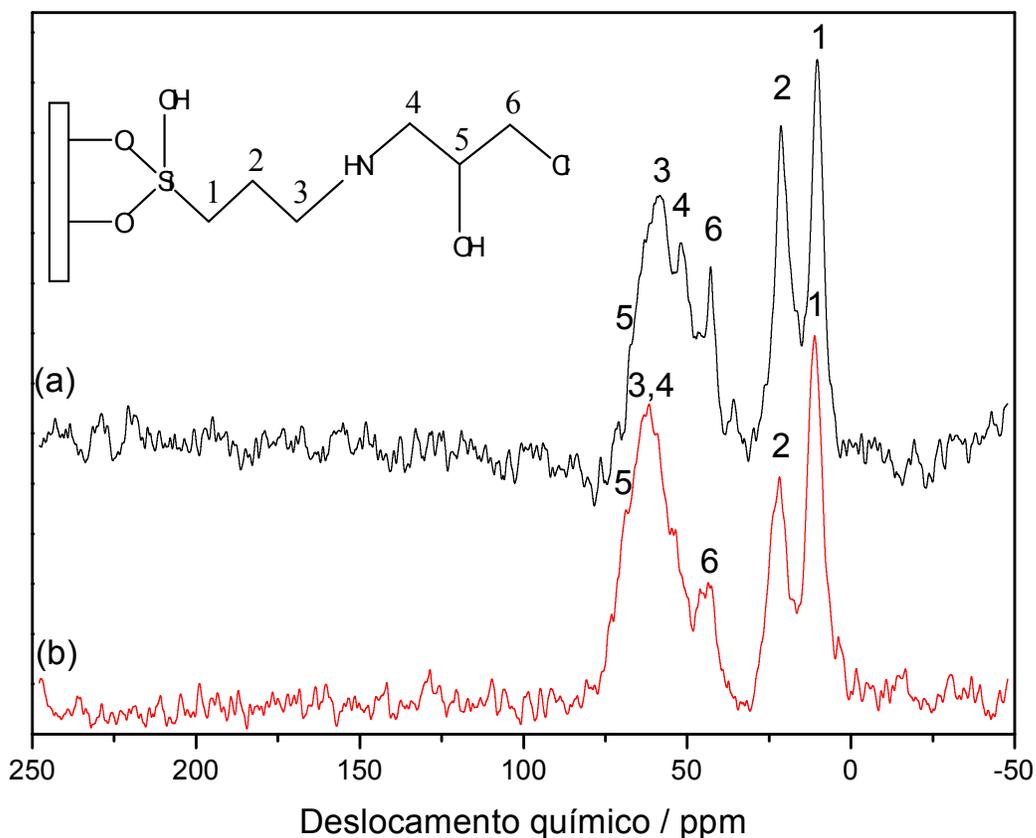


Figura 34. Espectro de RMN ¹³C das sílicas modificadas com epicloridrina através das rotas homogênea, SiEM (a) e heterogênea, SiET (b), obtidos por CPMAS.

Nestes espectros os sinais dos carbonos 1, 2 e 3 referentes a cadeia propil do agente sililante encontram-se em 10,2, 20,9 e 58,7 ppm, respectivamente. A presença destes sinais aponta que a cadeia orgânica do agente N manteve-se intacta mesmo após a imobilização e as reações de adição. O sinal do carbono 4, devido à similaridade com o carbono 3,

encontra-se numa região próxima a 56 ppm. O sinal do carbono 5 tanto na rota homogênea (a) quanto na heterogênea (b), por está ligado a um grupo hidroxila, tem sinal em 68 ppm. O sinal do carbono 6 encontra-se em 43,5 ppm. Nota-se que estas sílicas apresentam deslocamentos químicos em regiões próximas aos encontrados na Figura 33 relacionados à incorporação da molécula de E.

O espectro da sílica modificada pela adição de dietanolamina pela rota sem solvente, SiD é mostrado na Figura 35.

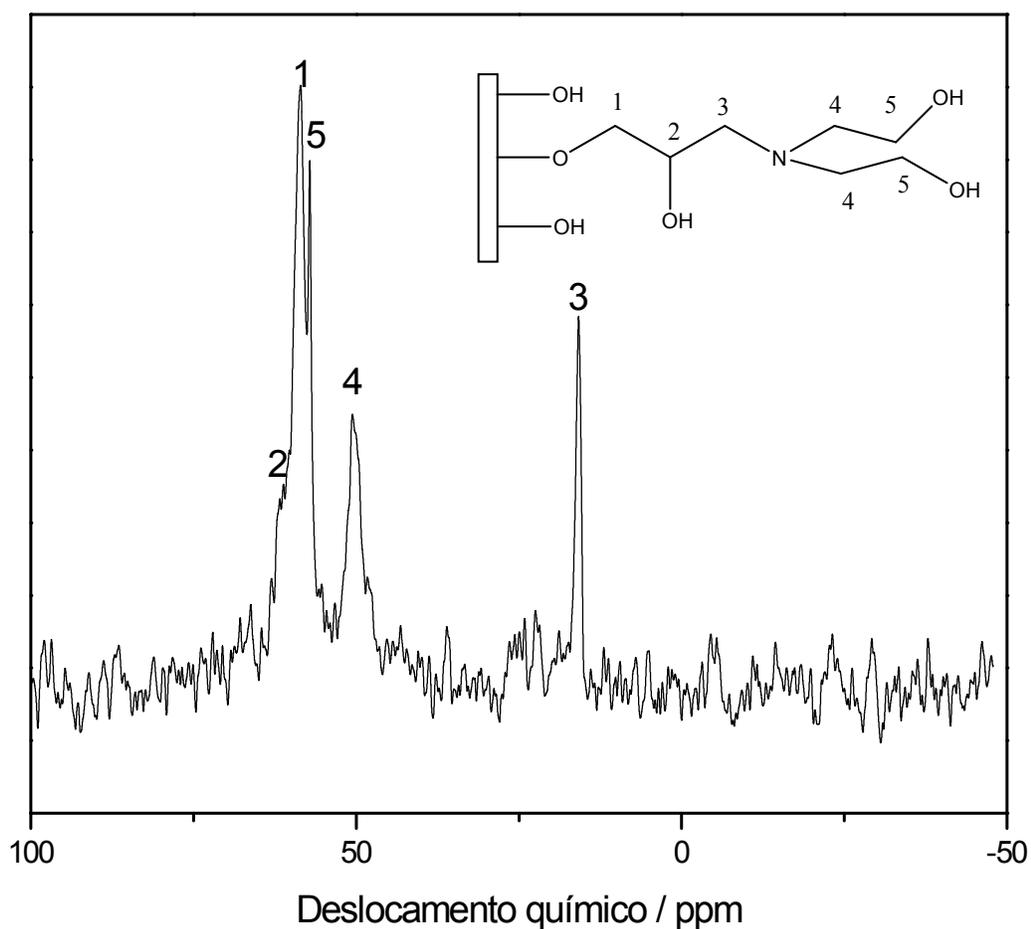


Figura 35. Espectro de RMN ^{13}C da sílica modificada pela adição de dietanolamina através da rota sem solvente, SiD, obtido por HPDEC.

Os sinais dos carbonos estão coerentes com a estrutura proposta, inserida na Figura 35. Os sinais em 58,6, 62 e 16 ppm correspondem aos carbonos 1, 2 e 3 provenientes da primeira e tapa de funcionalização com epícloridrina. Enquanto que os sinais em 50,7 e 57,6 ppm relacionam-se aos carbonos 4 e 5, que são referentes a etapa de adição da dietanolamina. Observando o espectro da Figura 33 em relação ao encontrado na Figura 35, percebe-se que os sinais dos três carbonos referentes à cadeia carbônica da molécula E sofrem deslocamentos químicos mais acentuados para regiões em menores ppm. Isso ocorre devido à incorporação da molécula D em que o átomo de cloro é substituído por um átomo de nitrogênio e este por sua vez pode deslocar mais acentuadamente os sinais dos carbonos para regiões em menores valores de ppm.

Os espectros das sílicas modificadas pelas rotas homogênea e heterogênea com adição de dietanolamina, SiDM, e SiDT, mostrados na Figura 36, apresentam os mesmos sinais, devido à similaridade de suas estruturas, conforme modificação proposta na própria Figura 36. Ambas apresentam sinais dos carbonos 1, 2 e 3 referentes a cadeia propil do silano em 14,0, 26,0 e 46,6 ppm, respectivamente. O sinal do carbono, 4 devido à similaridade com o carbono 3, encontra-se em 46,6 ppm. Os sinais dos carbonos 5 (a) e (b) que está ligado a um grupo hidroxila tem sinal mais deslocado em 71,7 ppm. E o sinal do carbono 6, nos dois casos, encontra-se em 56,7 ppm. Os carbonos 7 e 8 em (a) e (b) apresentam sinais 60,7 e 64,2, respectivamente.

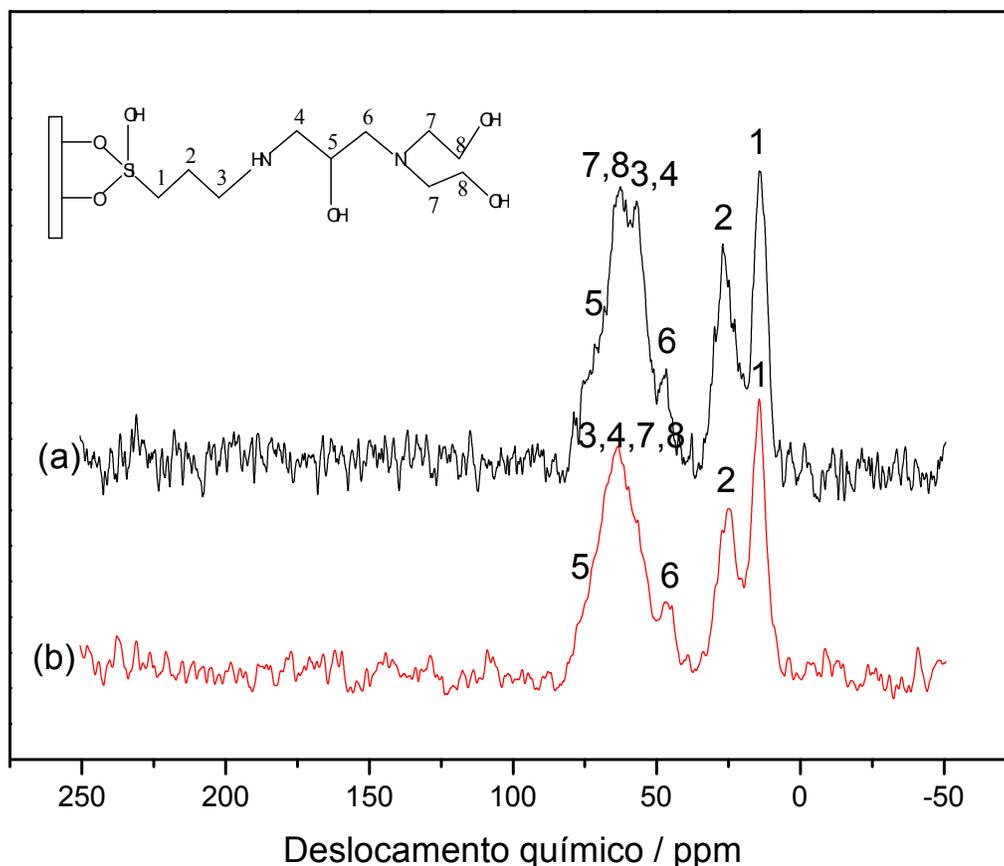


Figura 36. Espectro de RMN ¹³C das sílicas modificadas pela adição de dietanolamina através das rotas homogênea, SiDM (a) e heterogênea SiDT (b), obtidos por CPMAS.

Com os resultados obtidos pela análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e os resultados mostrados pela ressonância magnética nuclear dos núcleos de ²⁹Si e ¹³C, foi possível inferir como ocorreram a formação do silano proposto no processo homogêneo, NE, assim como se processou a incorporação deste agente no sólido estudado. Também foi possível avaliar as reações que ocorrem nos processos heterogêneo e sem solvente, em que, no primeiro caso, o silano comercial 3-aminopropiltrióxissilano, N, é primeiramente imobilizado para depois reagir com a epiclorigrina, E, e no segundo os grupos O-H da superfície da sílica reage com E. Estes resultados são relatados a seguir.

O mecanismo de reação da rota homogênea, na qual um novo silano é sintetizado através da reação entre N e E, encontra-se representado na Figura 37.

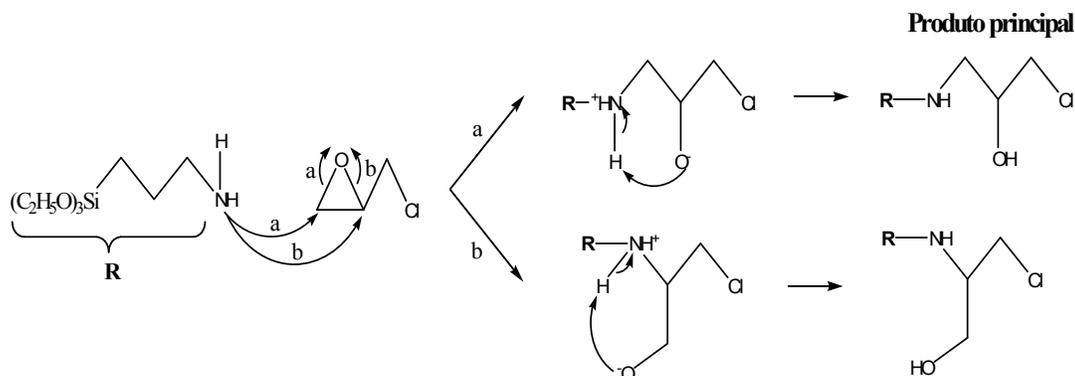


Figura 37. Representação da reação de síntese do novo agente sintetizado obtido através da rota homogênea.

Neste mecanismo o grupo amino do precursor N age como um nucleófilo atacando o epóxido e provocando a abertura do anel de três membros. Quando o nucleófilo ataca o carbono menos protegido (a), ou seja, o mais hidrogenado do anel do epóxido haverá a formação do produto principal, caso o ataque seja no carbono menos hidrogenado levará a formação do produto secundário (b). Em ambos os casos o nitrogênio fica com carga positiva, devido a uma ligação adicional. Depois da abertura do anel, o oxigênio adquire uma carga negativa e recebe um próton do precursor N através do processo ácido-base. Quando finalmente o próton é retirado da ligação com o nitrogênio, este passa a ter sua carga estabilizada pelo par de elétrons antes compartilhado.

Os espectros de RMN das moléculas do reagente E (a), do agente sililante N (b) e do novo agente sililante NE (c), em solução são mostrados na Figura 38 e reforçam o mecanismo de reação proposto para esta síntese.

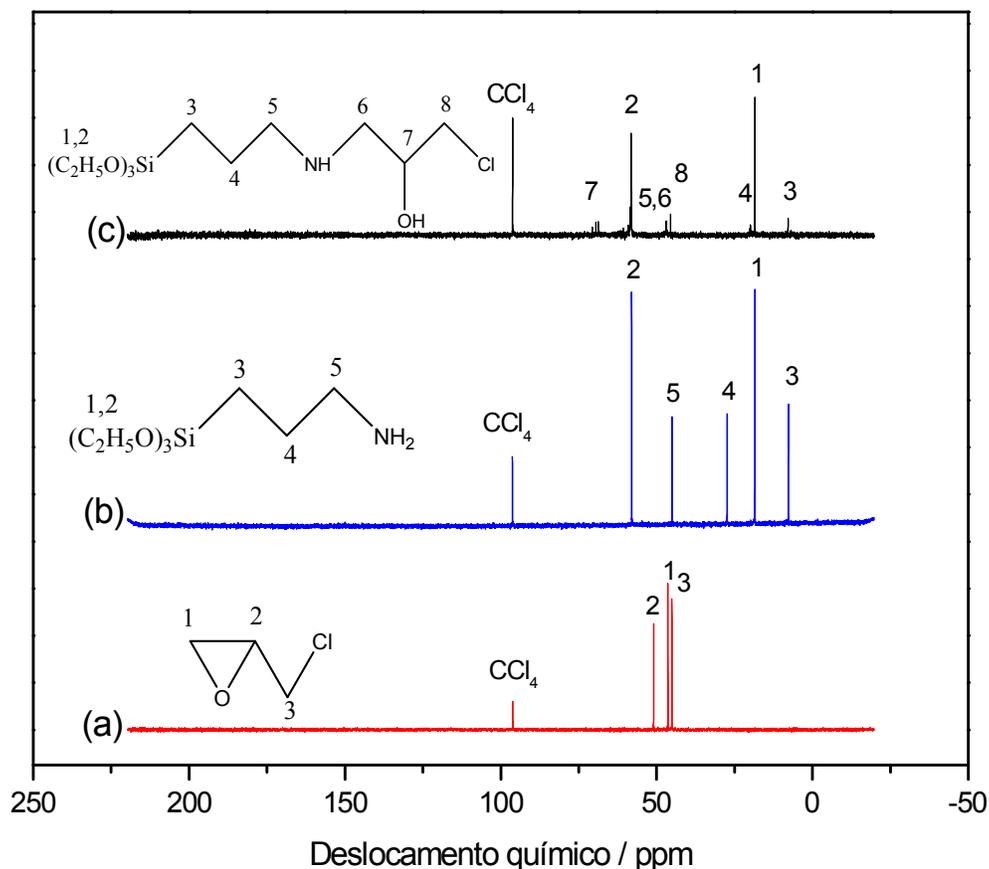


Figura 38. Espectro de RMN ^{13}C das moléculas de epicloridrina, E (a), do agente sililante comercial 3-aminopropiltriétoxissilano, N (b) e do novo agente sililante, NE (c).

Pelos espectros, observa-se que o novo agente sililante foi sintetizado com sucesso, uma vez que todos os sinais que caracterizam o ambiente químico nos respectivos compostos, tiveram os seus carbonos identificados. O espectro da molécula E apresentou sinais nas regiões de 45, 46 e 51 ppm, referentes aos carbonos 1, 3 e 2, respectivamente. Já no espectro do agente N verificou-se a presença de sinais em 8, 18 e 28 ppm referentes aos carbonos 3, 1 e 4, respectivamente. O sinal do carbono 2 encontra-se em 58 ppm. Observou-se, também, deslocamento na região 45 ppm para o carbono 5.

Para o novo agente sililante o espectro apresentou sinais referentes à cadeia do precursor N em 8, 18, 20, 47 e 58 ppm para os carbonos 3, 1, 4, 5 e

2, respectivamente. A cadeia referente à abertura do anel epóxido da epícloridrina apresentou deslocamentos em 45, 47 e 70 ppm, referentes aos carbonos 8, 6 e 7, respectivamente. Nota-se que estes últimos deslocamentos encontram-se em regiões muito próximas aos encontrados nas sílicas modificadas com epícloridrina, evidenciando, que, a exemplo do acontece na rota homogênea, nas rotas heterogênea e sem solvente também há abertura do anel do epóxido.⁴³

A mesma reação de substituição nucleofílica é observada na rota heterogênea, porém, nela, não há formação de novo agente sililante. O agente comercial N é primeiramente ancorado na superfície da sílica para só depois sofrer reações de adição, neste caso, reagiu com a molécula de epícloridrina. A Figura 39 ilustra esse mecanismo de reação, segundo os mesmos argumentos apresentados na rota homogênea, como mostra a Figura 37.

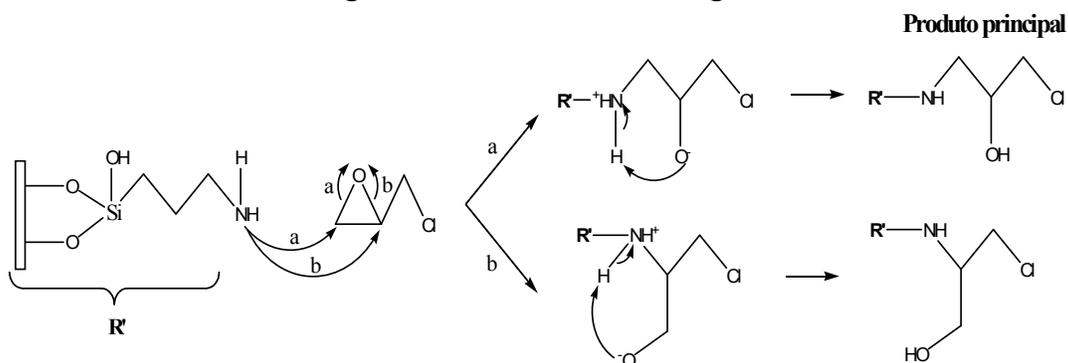


Figura 39. Representação da reação de adição da epícloridrina com o agente N já ancorado na sílica através da rota heterogênea.

Este mecanismo também pode ser proposto para explicar a reação que ocorre na rota sem solvente, na qual o oxigênio do grupo silanol da superfície da sílica promove a abertura do anel do reagente E, levando a incorporação da molécula de epícloridrina na superfície da sílica, conforme ilustrado na Figura 40.

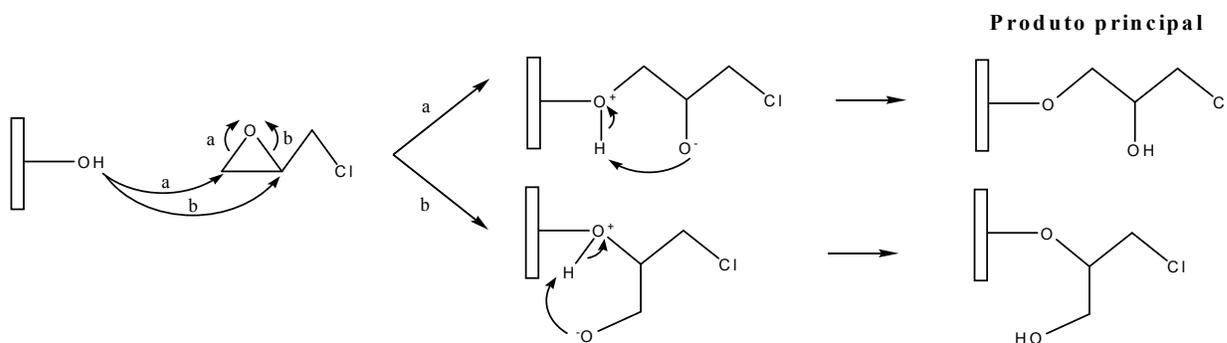


Figura 40. Representação da reação entre os grupos OH da superfície da sílica e a molécula de epiclorigrina.

As sílicas funcionalizadas pelos três processos de síntese depois de reagirem com epiclorigrina conforme foi demonstrado, sofrem reações de adição com a dietanolamina, neste caso seu grupo funcional, NH, reage com o átomo de cloro proveniente da epiclorigrina. Formando, assim, novos materiais que serão utilizados nos processos de sorção dos íons de cobre (II).

4.6 Sorção

A sorção de metais pelas superfícies quimicamente modificadas se torna possível devido às incorporações de centros básicos, como os átomos de nitrogênio e oxigênio, que disponibilizam pares de elétrons, funcionando como bases de Lewis, que se coordenam aos íons de cobre, que atuam como ácidos de Lewis, na interação ácido/base³³. As interações entre os íons metálicos e as matrizes ocorrem devido às afinidades existentes entre ácidos e bases, segundo o conceito de Pearson¹⁰². Neste estudo as sílicas modificadas comportam-se como bases duras, devido à presença dos átomos de oxigênio e nitrogênio. Estas bases ligam-se aos íons de cobre, que se comportam como ácido de fronteira entre duro e mole²⁹.

O estudo de sorção permite conhecer a quantidade de soluto que foi sorvida pela matriz em função de sua concentração de equilíbrio. Com base nos valores do número de moles inicial (n_i) e final (n_s), e da massa da matriz é possível obter a capacidade máxima de adsorção (N_f)⁴⁴, conforme a Equação 13.

$$N_f = (n_i - n_s) / m \quad (13)$$

As isotermas de sorção dos íons de cobre para as sílicas modificadas estão apresentadas na Figura 41. Essas isotermas foram obtidas em funções das condições encontradas no estudo de calorimetria.

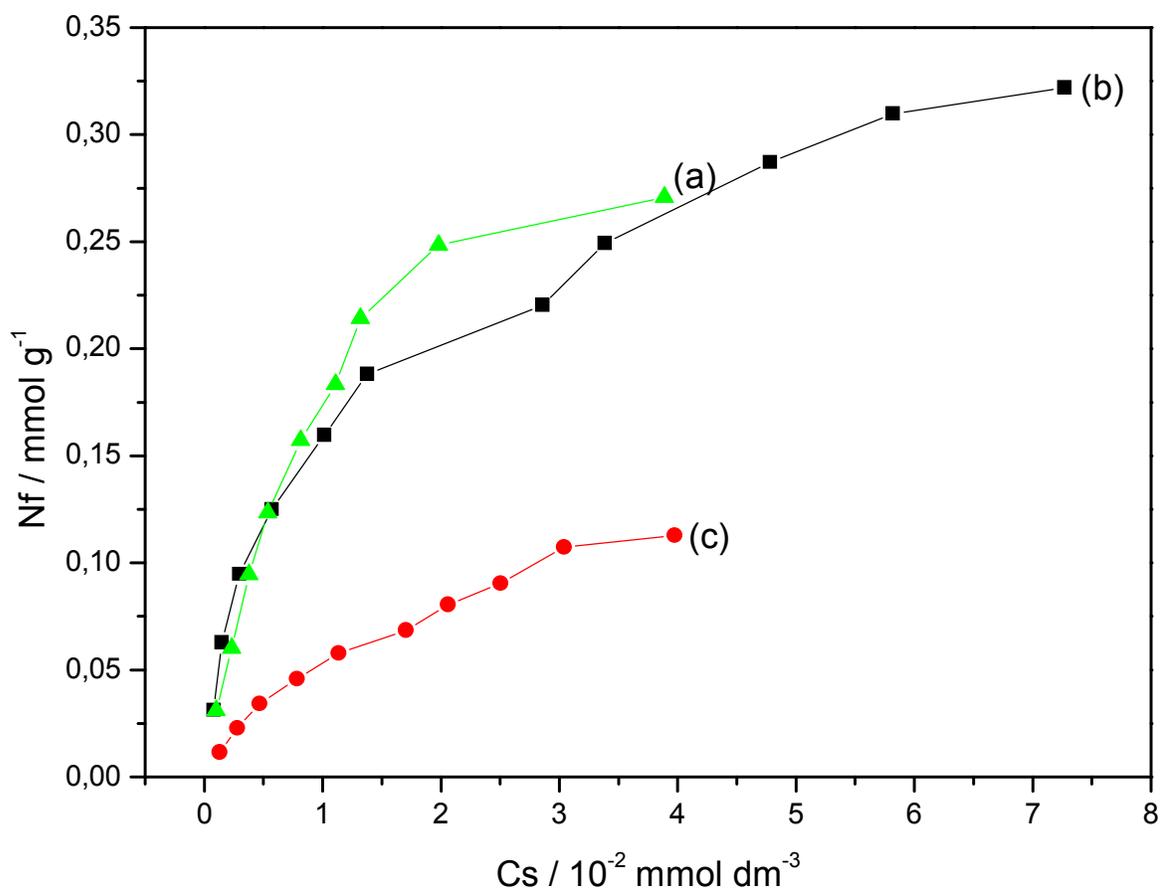


Figura 41. Isotermas de sorção da interação de cobre com as sílicas modificadas, SiD (a), SiDM (b) e SiDT (c).

Pelas isotermas observa-se que a sílica modificada, SiDM, apresentou a maior capacidade de sorção em relação as demais sílicas, com valor de 0,32 mmol g⁻¹, embora este material não possua o maior grau de funcionalização que é 1,08±0,03 mmol g⁻¹ em relação as sílicas SiD, cujo valor de grau de funcionalização é de 2,03±0,01. Este fato pode ser explicado devido ao número de sítios de sorção que em SiDM é maior, por possuir em sua estrutura um centro básico de Lewis, nitrogênio, a mais que na estrutura de SiD.

Nestas condições de sorção para a sílica SiD, obtida pela rota sem solvente, obteve-se o valor 0,27 mmol g⁻¹, com capacidade de sorção superior ao encontrado para SiDT que é 0,11 mmol g⁻¹. Isso acontece porque mesmo tendo um centro básico a menos que as sílicas modificadas com o silano (3-aminopropiltrióxissilano), a sílica, SiD, pode apresentar uma melhor distribuição dos sítios de sorção em sua superfície, facilitando assim sua coordenação ao metal. Enquanto que na sílica, SiDT, estes sítios de sorção podem estar mal distribuídos ou de maneira mais complexa na superfície deste material e fenômenos como impedimento estérico podem dificultar a capacidade de sorção.

Partindo-se da isoterma da Figura 41, obtém-se a linearização através da regressão linear, do modelo de Langmuir, dada pelo gráfico $C_s N_f^{-1}$ em função de C_s , para as sílicas SiDT, SiD e SiDM, que estão representada nas Figuras 42 a 44, respectivamente.

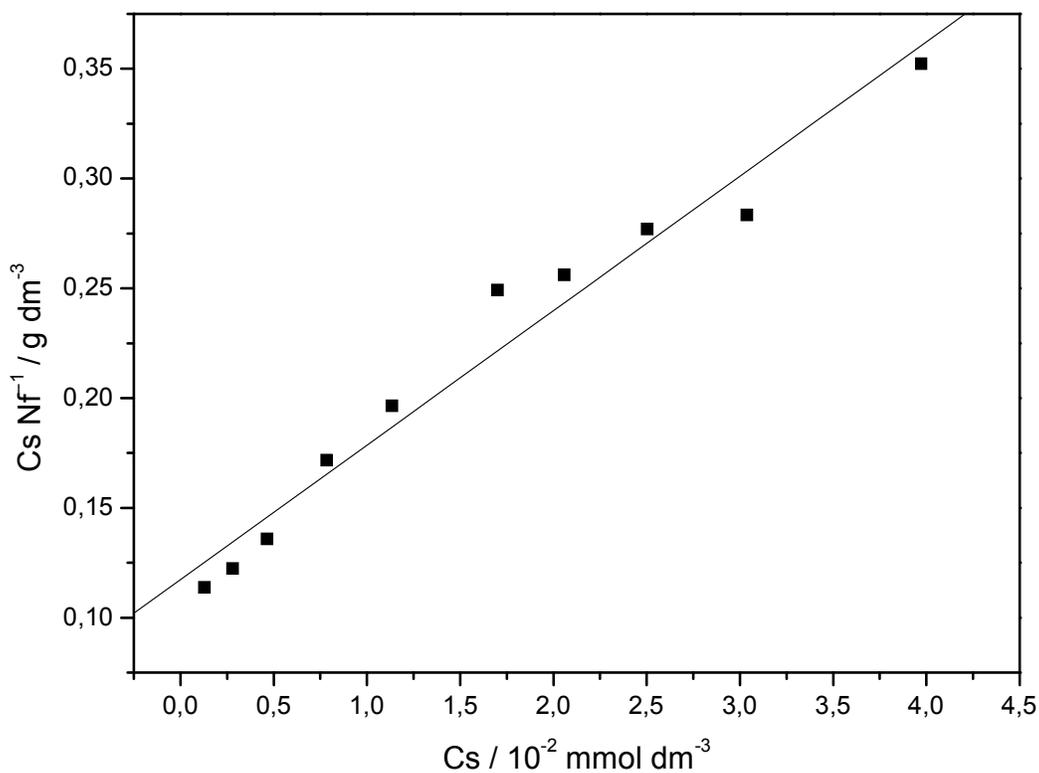


Figura 42. Forma linearizada da isoterma de sorção de SiDT com íons de cobre.

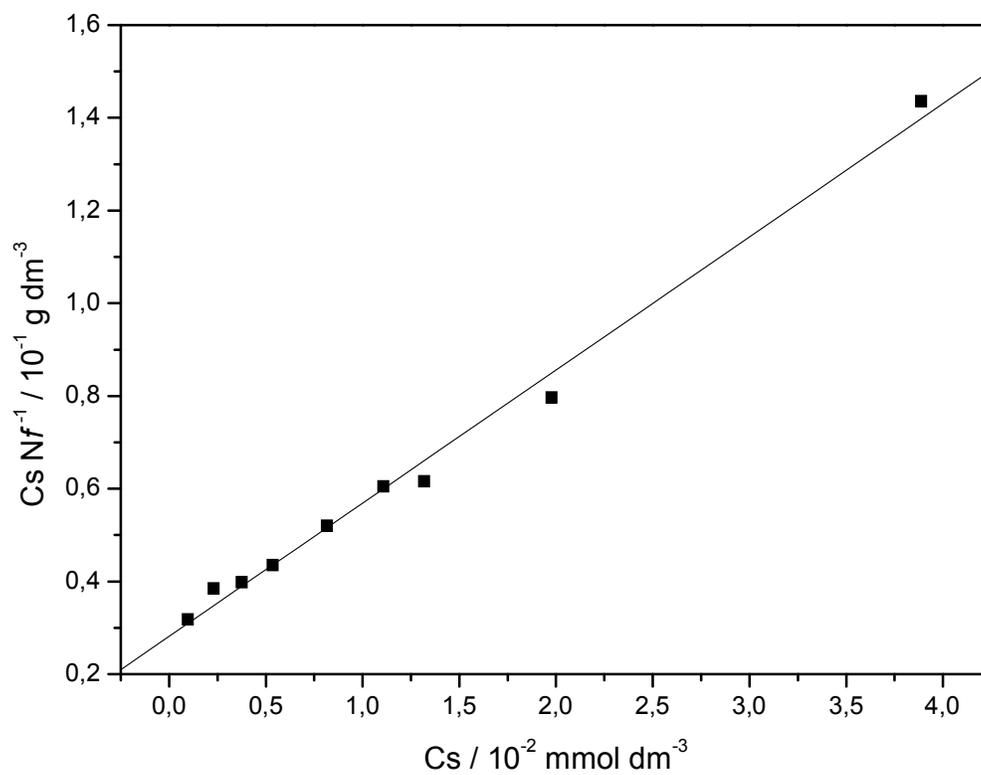


Figura 43. Forma linearizada da isoterma de sorção de SiD com íons de cobre.

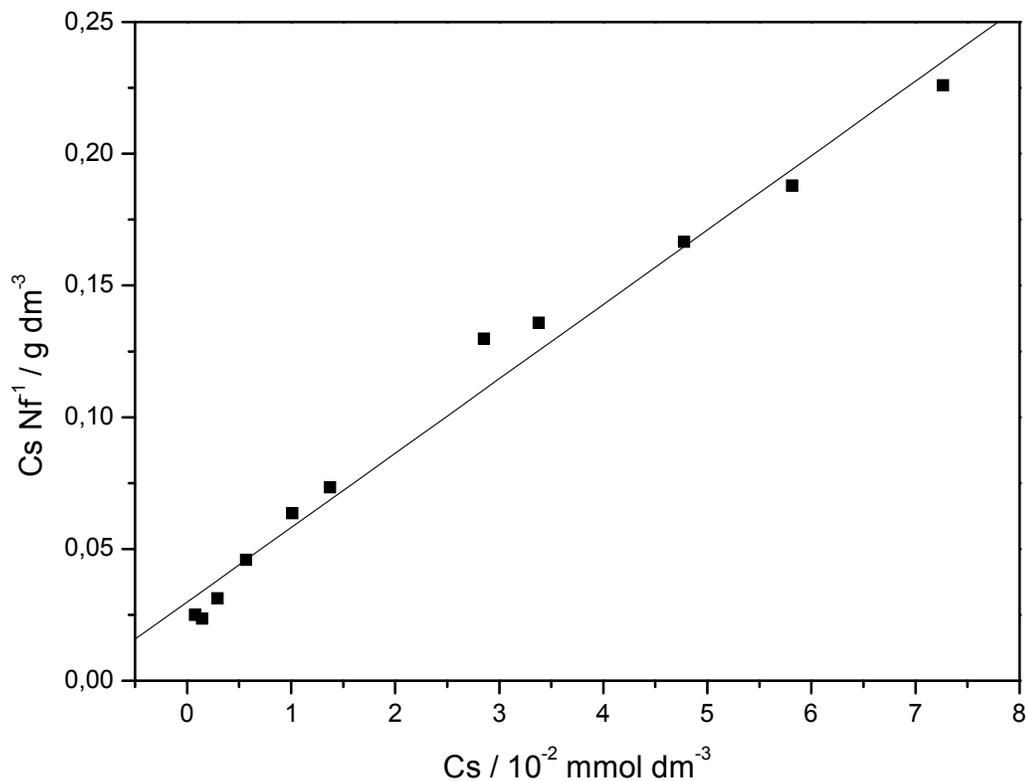


Figura 44. Forma linearizada da isoterma de sorção de SiDM com íons de cobre.

A partir das retas obtidas são extraídos os coeficientes linear, $1/(N^s b)$, e angular, $1/N^s$, da equação modificada de Langmuir pelos quais pode-se obter os parâmetros b e N^s , respectivamente, de acordo com a Equação 14 linearizada do modelo de Langmuir:^{64,81}

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^s} + \frac{1}{N^s b} \quad (14)$$

em que C_s é a concentração do cátion sobrenadante no equilíbrio, N_f é o número de moles de íons fixos nas superfícies dos sólidos, b é a constante de equilíbrio do processo, enquanto N^s é o máximo valor do número de íons, em mol, necessário para a formação da monocamada, ou seja, a capacidade máxima de sorção.

O modelo de Freundlich, a exemplo do modelo de Langmuir, é bastante usado para descrever a sorção de metais em superfície, sendo que descreve melhor a sorção quando ocorre em superfícies heterogêneas.

A forma linearizada do modelo de Freundlich está representada na Equação 15, em que é possível obter os parâmetros K_F e n_F através do gráfico $\ln C_s$ em função de $\ln N_f$.

$$\ln N_f = \ln K_F + (1/n_F)\ln C_s \quad (15)$$

em que C_s e N_f , como foi mencionado no modelo de Langmuir, é a concentração do cátion sobrenadante no equilíbrio e o número de mols de íons fixos, respectivamente, K_F é uma constante relacionada com a capacidade de sorção e n_F é uma constante relacionada com a intensidade de sorção^{67,83}.

Os valores obtidos pela linearização da isoterma de sorção das sílicas SiDM, SiDT e SiD, através dos modelos de Langmuir e Freundlich encontram-se disponíveis na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a sorção dos íons de cobre nas sílicas SiD, SiDM e SiDT.

Sílicas	N_f (mmol g ⁻¹)	Langmuir				Freundlich		
		N^s (mmol g ⁻¹)	$b \cdot 10^l$ (dm ³ mmol ⁻¹)	R_L	R^2	K^F	n_F	R^2
SiD	0,27	0,34	10,20	0,20	0,9994	2,75	1,61	0,9754
SiDM	0,32	0,35	9,46	0,12	0,9916	1,23	2,13	0,9814
SiDT	0,11	0,16	5,21	0,32	0,9829	1,03	1,52	0,9942

O estudo de sorção dos íons de cobre em todas as sílicas modificadas apresentou um bom ajuste ao modelo linear de Langmuir com o coeficiente de

determinação $R^2 > 0,9$. As isotermas também tiveram um bom ajuste ao modelo de Freundlich, embora os valores do coeficiente de determinação, R^2 , sejam menores que os do modelo de Langmuir, exceto para o material SiDT, indicando que nesta sílica os sítios de sorção estão distribuídos de maneira heterogênea, uma vez que o modelo de Freundlich é utilizado para descrever sorção em sistemas heterogêneo. Os valores obtidos tanto em n_F como em R_L , indicam que todos os sistemas são favoráveis.

Neste estudo de sorção a sílica modificada sem solvente, SiD, ganha destaque especial pois se trata de um produto obtido por um procedimento simples, econômico e que visa diminuir os resíduos descartados pelas sínteses, mantendo, assim, um compromisso com a Química Verde.

4.7 Calorimetria

A calorimetria é uma técnica importante para determinar a energia envolvida nas interações entre os íons metálicos, ácidos de Lewis, e os sítios de sorção das sílicas organofuncionalizadas, centros básicos de Lewis. Ela vem sendo usado para obter grandezas termodinâmicas, e desta maneira avaliar a espontaneidade dessas interações. Os estudos envolvendo as interações entre íons metálicos e superfícies modificadas podem ser realizados através da técnica de titulação calorimétrica^{103,104}.

No estudo de titulação calorimétrica são realizadas medidas para avaliar o efeito térmico de interação, Q_t , entre o cátion metálico e as sílicas organofuncionalizadas. Nesse caso, foram realizadas adições de uma solução com íons de cobre na superfície das sílicas modificadas em um vaso calorimétrico. Foram realizadas também medidas de diluição do metal em

água para obter o efeito térmico de diluição, Q_d . Na titulação calorimétrica o efeito térmico de hidratação é considerado nulo, pois a interação entre o solvente e o material é normalmente desprezível, assim, apenas os efeitos da interação entre sólido suspenso com o cátion, e da diluição^{67,105,106}. O efeito térmico resultante, Q_r , é obtido de acordo com a equação 16.

$$\Sigma Q_r = \Sigma Q_t - \Sigma Q_d \quad (16)$$

As curvas de titulações das sílicas SiDM, SiDT e SiD, encontram-se apresentadas nas Figuras 45 a 47, respectivamente. Nessas três curvas de titulação, Q_t representa o efeito térmico da interação entre os íons de cobre em solução e os centros básicos e com os efeitos térmicos relativos à diluição da solução de cobre quando adicionada ao vaso calorimétrico. Os efeitos térmicos gerados pela diluição da solução de cobre estão representados pela curva Q_d . Enquanto que Q_r representa o que foi descontado entre as curvas Q_t e Q_d , obtendo, assim, somente os valores envolvidos nas interações dos centros básicos das sílicas modificadas com os íons de cobre.

Os resultados das titulações estão representados nas Figuras 45 a 47 foram obtidos em função dos valores encontrados nas titulações conforme estão listados os valores nas Tabelas 10 a 12.

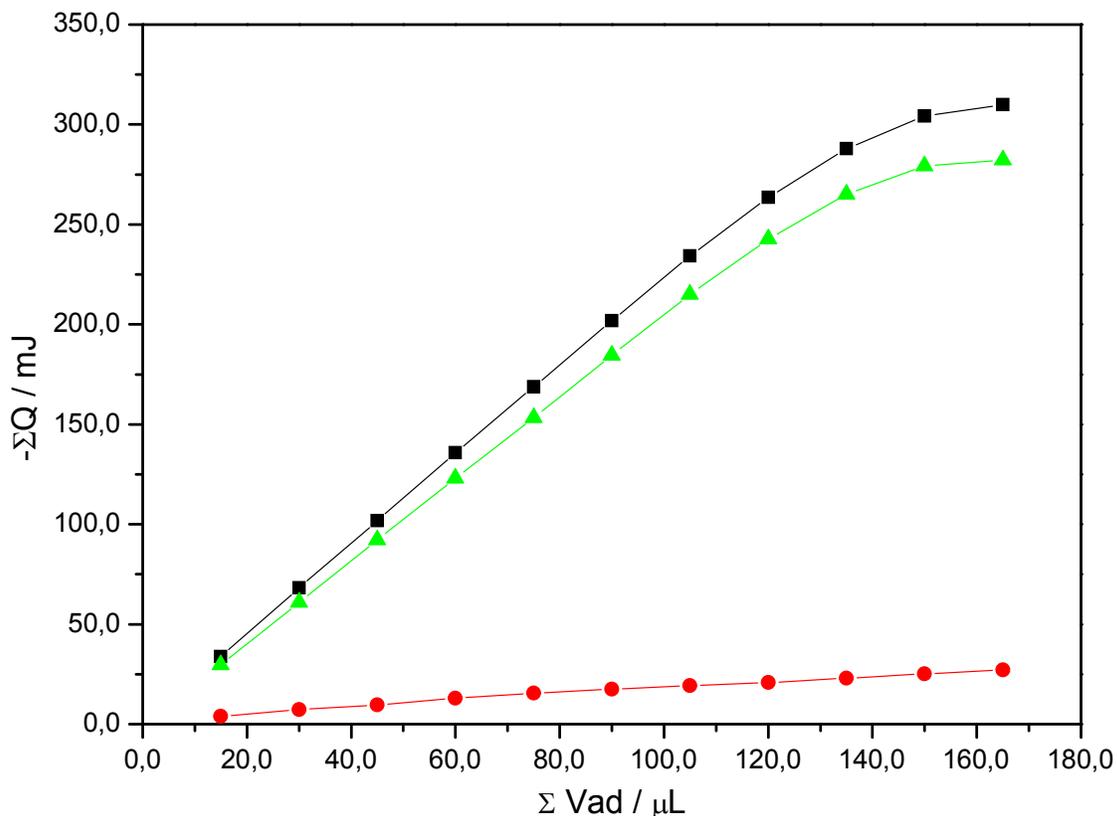


Figura 45. Curvas de titulação calorimétrica da interação dos íons de cobre com a sílica SiDM: curva de titulação Q_t (■), curva diluição Q_d (●) e a curva resultante Q_r (▲), obtidas com concentração $0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$ da solução de cobre e temperatura de $298,15 \pm 0,20$.

Tabela 10. Resultados dos valores de efeito térmico de titulação (Q_t), efeito térmico de diluição (Q_d) e os seus respectivos somatórios ΣQ_t e ΣQ_d para a sílica SiDM.

Vad (L)	- Q_t (mJ)	- Q_d (mJ)	- ΣQ_t (mJ)	- ΣQ_d (mJ)
15	33,75	4,00	33,75	4,0
30	34,50	3,30	68,25	7,30
45	33,45	2,30	101,70	9,60
60	34,14	3,30	135,84	12,90
75	32,96	2,60	168,80	15,50
90	33,06	1,90	201,86	17,40
105	32,38	1,80	234,24	19,20
120	29,35	1,70	263,59	20,90
135	24,35	2,0	287,94	22,90
150	16,33	2,2	304,27	25,10
165	5,70	2,0	309,97	27,10

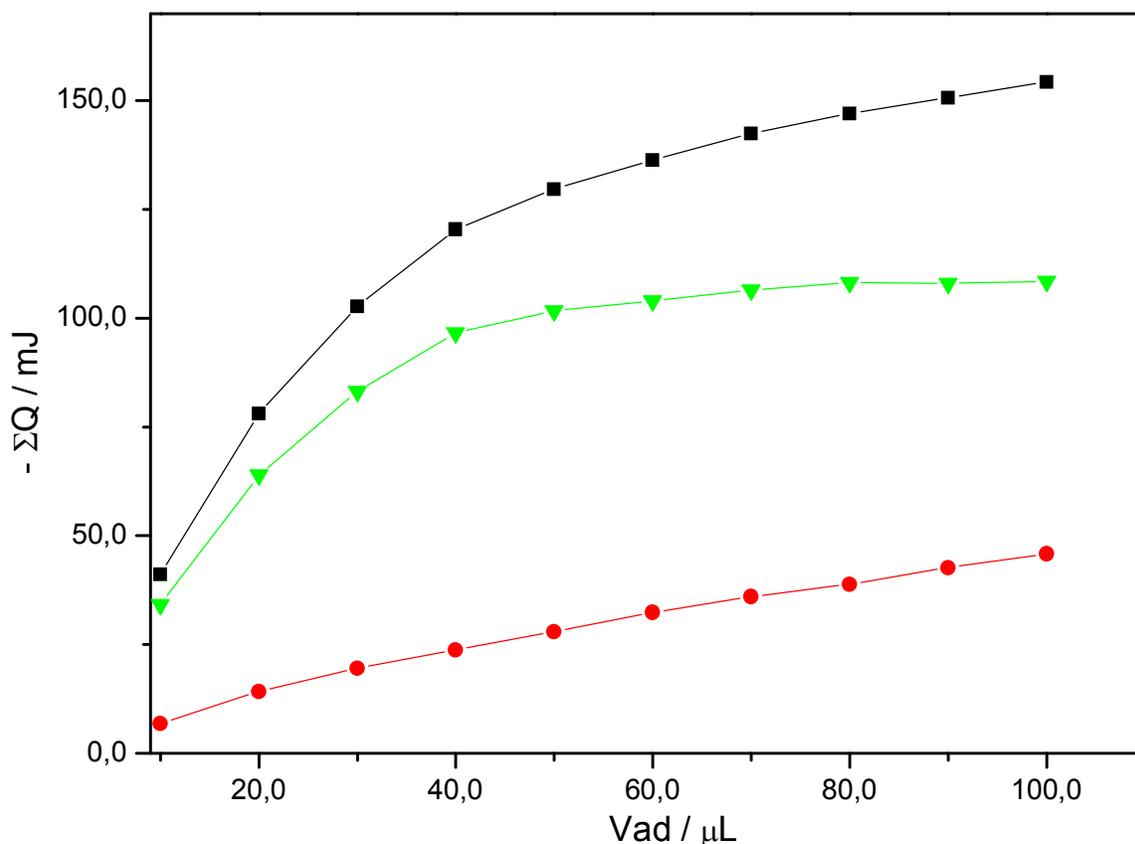


Figura 46. Curvas de titulação calorimétrica da interação dos íons de cobre com a sílica SiDT: curva de titulação Q_t (■), curva diluição Q_d (●) e a curva resultante Q_r (▲), obtidas com concentração $0,10 \text{ mmol dm}^{-3}$ da solução de cobre e temperatura de $298,15 \pm 0,20$.

Tabela 11. Resultados dos valores de efeito térmico de titulação (Q_t), efeito térmico de diluição (Q_d) e os seus respectivos somatórios ΣQ_t e ΣQ_d para a sílica SiDT.

Vad (L)	- Q_t (mJ)	- Q_d (mJ)	- ΣQ_t (mJ)	- ΣQ_d (mJ)
10	41,12	6,90	41,12	6,90
20	37,03	7,30	78,15	14,20
30	24,65	5,40	102,80	19,60
40	17,64	4,20	120,44	23,90
50	9,25	4,20	129,69	28,0
60	6,72	4,40	136,41	32,40
70	6,04	3,60	142,45	36,0
80	4,67	2,90	147,12	38,90
90	3,60	3,80	150,70	42,7
100	3,60	3,10	154,32	45,80

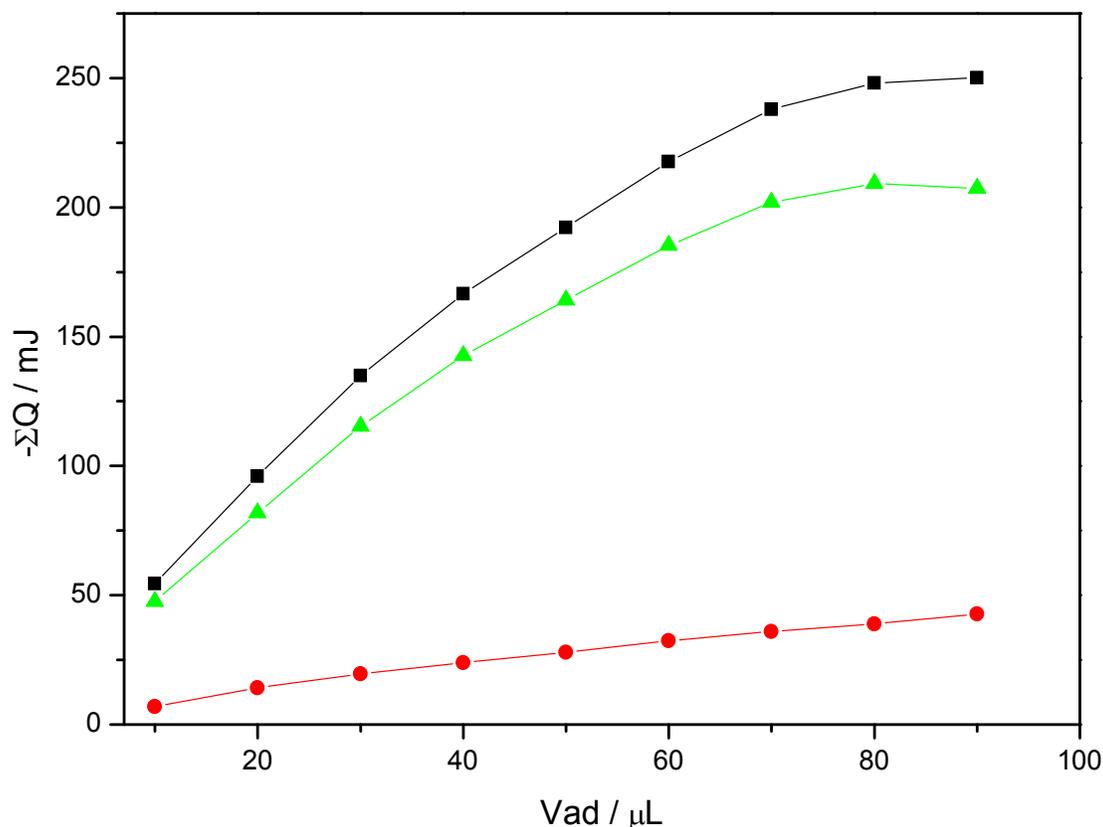


Figura 47. Curvas de titulação calorimétrica da interação dos íons de cobre com a sílica SiD: curva de titulação Q_t (■), curva diluição Q_d (●) e a curva resultante Q_r (▲), obtidas com concentração $0,10 \text{ mmol dm}^{-3}$ da solução de cobre e temperatura de $298,15 \pm 0,20$.

Tabela 12. Resultados dos valores de efeito térmico de titulação (Q_t), efeito térmico de diluição (Q_d) e os seus respectivos somatórios ΣQ_t e ΣQ_d para a sílica SiD.

V_{ad} (L)	$- Q_t$ (mJ)	$- Q_d$ (mJ)	$- \Sigma Q_t$ (mJ)	$-\Sigma Q_d$ (mJ)
10	54,50	6,90	54,50	6,90
20	41,60	7,30	96,10	14,20
30	38,80	5,40	134,90	19,60
40	31,70	4,20	166,60	23,90
50	25,60	4,20	192,20	28,0
60	25,50	4,40	217,70	32,40
70	20,23	3,60	237,93	36,0
80	10,20	2,90	248,13	38,90
90	2,0	3,80	250,13	42,7

As isotermas de Langmuir e as suas linearizações, para as sílicas SiDM, SiDT e SiD são mostradas nas Figuras 48 a 50. Para o cálculo das grandezas termodinâmicas foi usada a Equação de Langmuir modificada, representada pela Equação 17.

$$\frac{X}{\Delta_R h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{int} h} + \frac{X}{\Delta_{int} h} \quad (17)$$

sendo que X corresponde à soma das frações molares do íon metálico em solução no equilíbrio do processo, $\Delta_R h$ é a entalpia integral de reação (J g^{-1}), K é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e $\Delta_{int} h$ representa a entalpia da interação do processo^{67,107,108}.

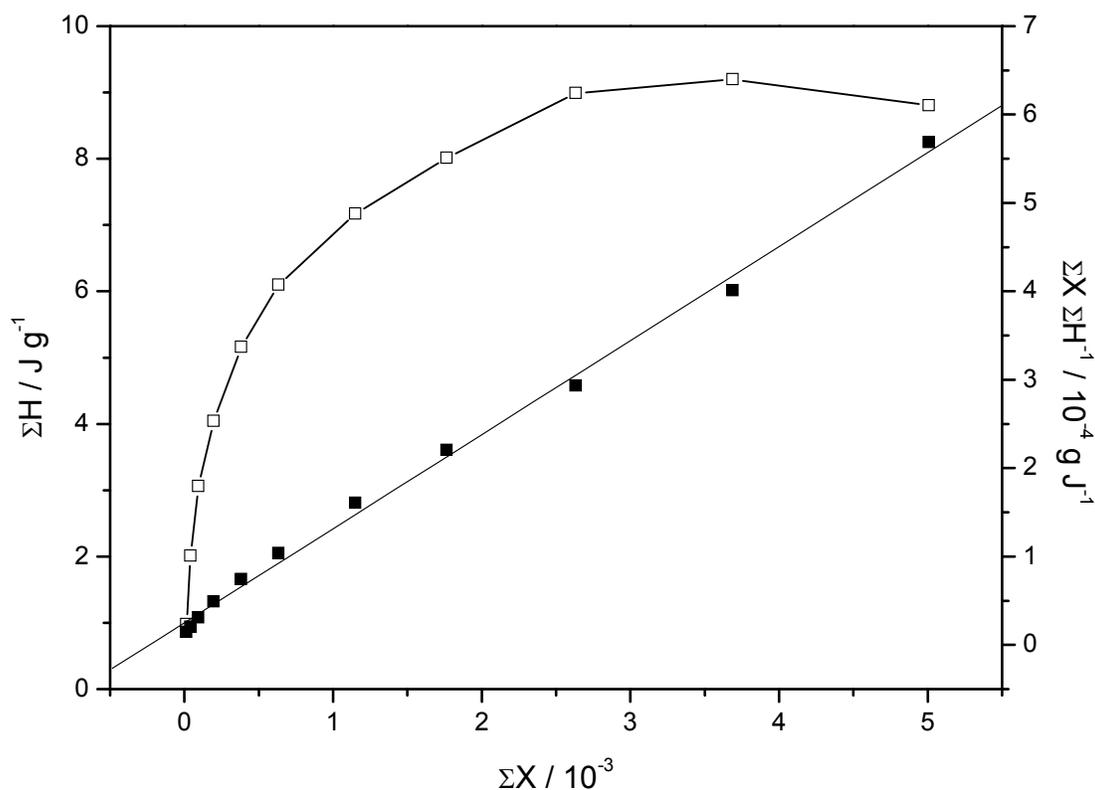


Figura 48. Isoterma de Langmuir e correspondente forma linearizada obtida pelo processo de sorção de íons cobre na sílica SiDM. A reta representa a forma linearizada.

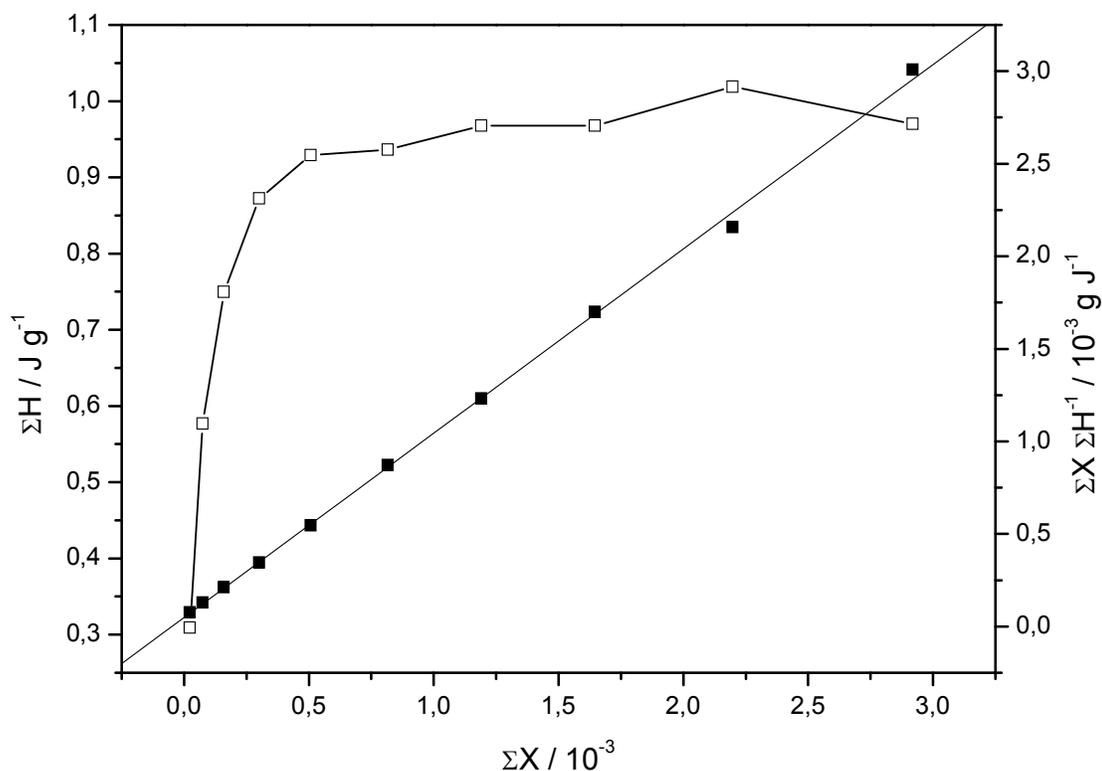


Figura 49. Isoterma de Langmuir e correspondente forma linearizada obtida pelo processo de sorção de íons cobre na sílica SiDT. A reta representa a forma linearizada.

A partir desta equação são obtidos os coeficientes angular e linear referentes aos valores de $\Delta_{int} h$ e K , respectivamente. Estes valores são fundamentais para a determinação das grandezas termodinâmicas envolvidos nos processos interativos (ΔH , ΔG e ΔS). O gráfico da linearização é obtido por meio de $\Sigma X / \Delta_R h$ em função de ΣX .

O valor de $\Delta_{int} h$ é utilizado para calcular a variação de entalpia molar do processo de sorção. O valor de ΔH é então calculado pela Equação 18.

$$\Delta H = \Delta_{int} h / N^s \quad (18)$$

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

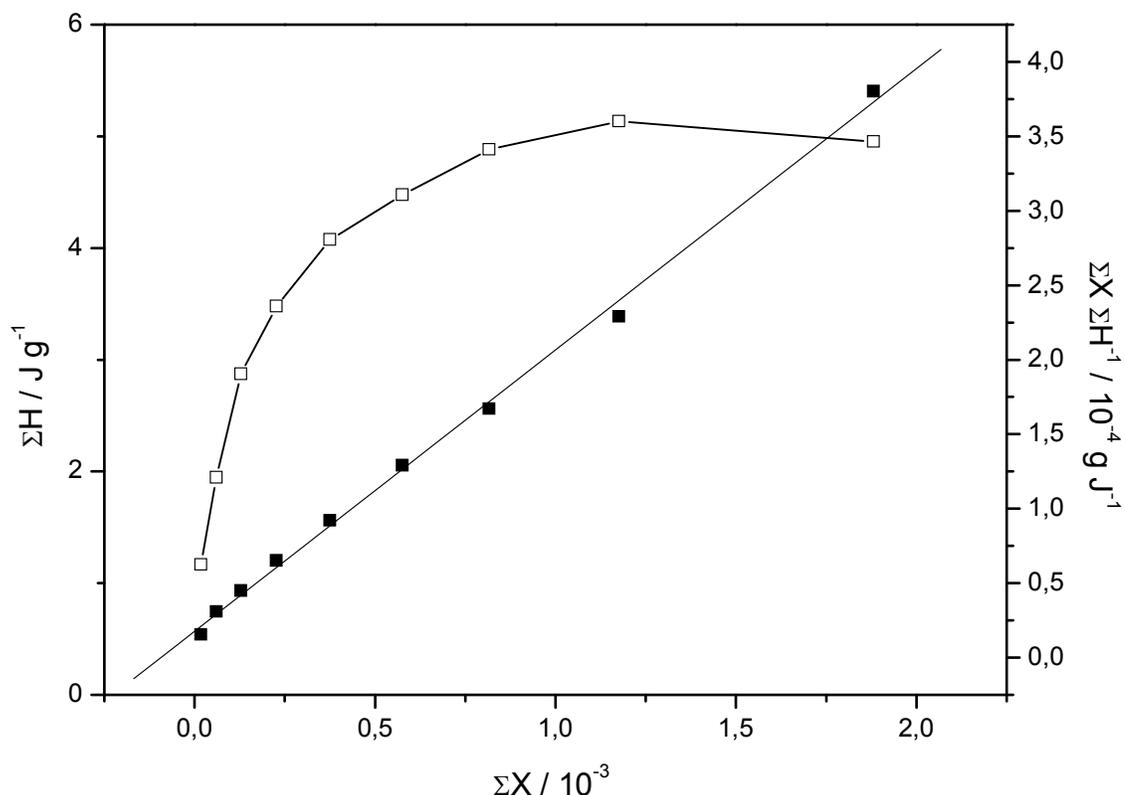


Figura 50. Isoterma de Langmuir e correspondente forma linearizada obtida pelo processo de sorção de íons cobre na sílica SiD. A reta representa a forma linearizada.

A entalpia molar é definida como o efeito térmico envolvido no sistema a pressão constante, devido às interações entre cátions/centros básicos.

A energia de Gibbs pode ser calculada utilizando a constante de equilíbrio K , de acordo com a Equação 19:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (19)$$

sendo o valor da temperatura igual a 298,15 K e R a constante dos gases ideais, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Um processo é considerado espontâneo quando os valores de ΔG são negativos.

Finalmente, a entropia é calculada a partir da expressão que relaciona ΔG e ΔH , de acordo com a Equação 20:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (20)$$

Um processo é considerado favorável quando os valores de entropia são positivos ($\Delta S > 0$).

Após esta seqüência de combinações de valores e resultados é possível obter informações sobre a energética do sistema em estudo, para decidir se os resultados levam às interações favorecidas energeticamente. Os resultados das grandezas termodinâmicas estão representados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados termodinâmicos referentes às interações das superfícies das sílicas estudadas com íons cobre, a $298,15 \pm 0,20$ K.

<i>Sílicas</i>	$-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln K$	$-\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
<i>SiD</i>	15,60±0,3	8,18	20,30±0,1	+15±1
<i>SiDM</i>	26,8±0,5	8,35	20,70±0,1	-20,6±1
<i>SiDT</i>	6,30±0,2	9,94	24,64±0,3	+61,5±1

Os valores negativos das variações de entalpia molar sugerem que os processos de sorção de íons de cobre nas interfaces sólido-líquido, para essas interações, são exotérmicos.

A variação da energia de Gibbs (ΔG) representa a composição de dois fatores que contribuem para a espontaneidade de uma reação, a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) do processo. Os valores negativos de ΔG obtidos indicam a natureza espontânea desses processos de sorção dos íons de cobre na superfície das sílicas modificadas.

Os valores positivos de ΔS para as sílicas, SiD e SiDT, apontam um aumento da desordem do sistema tornando o processo favorável. Já a sílica SiDM apresentou valor de entropia negativo indicando que interação entre os

íons de cobre e os sítios básicos ocorre com uma organização do solvente, podendo, assim, promover a formação de complexos. Como se observa o valor negativo de ΔS contribui favoravelmente para espontaneidade da reação. Por outro lado, a entalpia exotérmica também reforça esse efeito que pode ser verificado através de relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ¹⁰⁹⁻¹¹².

Para melhor compreender como ocorre a interação envolvida na sorção dos íons de cobre nas interfaces sólido-líquido foram propostos modelos de ligações, os quais servem para explicar como os sítios de sorção vão se reorganizando à medida que se coordenam os cátions de cobre. A possibilidade de formação de complexos nas sílicas SiD, SiDM e SiDT ajuda a explicar valores negativos de entropia, pois a formação desses complexos podem tornar a estrutura mais organizada. Assim, nesse processo de coordenação é possível propor modelos de ligações, que caracterizam a interação entre as matrizes e os íons de cobre, como mostram as Figuras 51 e 52

Como mostra a Figura 51 os íons de cobre (II) podem interagir tanto com o nitrogênio como o oxigênio, porém é esperado que as interações com os átomos de nitrogênio são mais eficientes devido à solvatação das hidroxilas nas sílicas organofuncionalizadas, tornando os átomos de oxigênio menos disponíveis para interação. Porém, em quaisquer casos ainda é possível propor outras interações metal/centros básicos, não excluindo a possibilidade de formar complexos envolvendo mais de uma cadeia pendente ligada covalentemente à estrutura inorgânica da sílica.

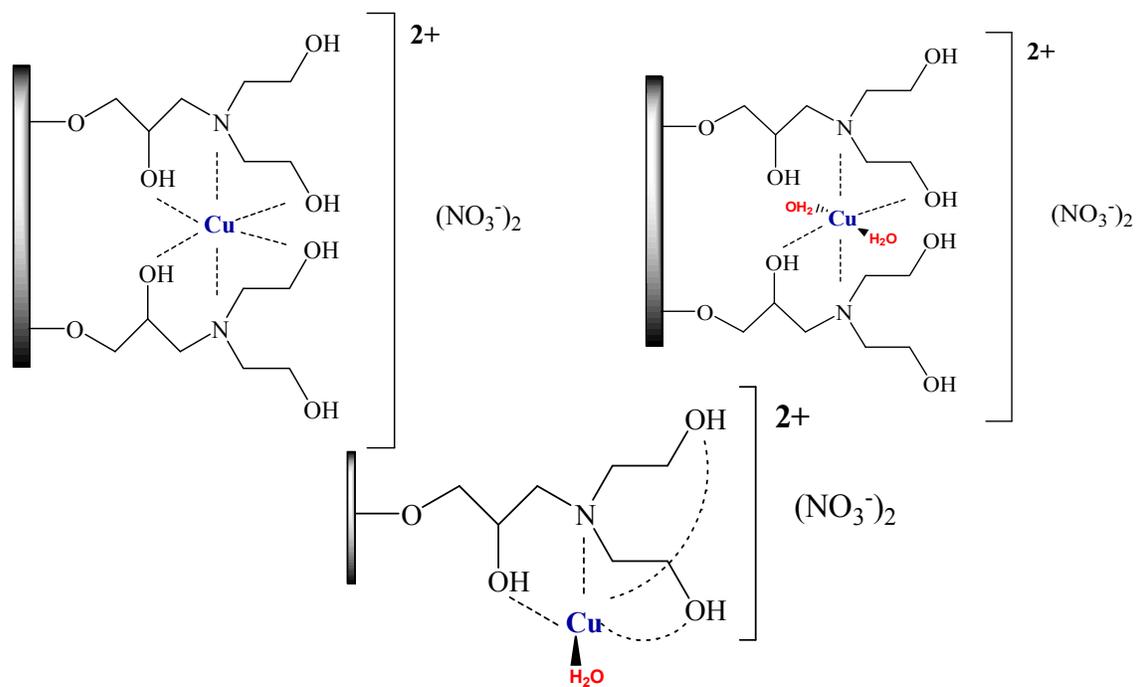


Figura 51. Modelos de ligações entre os íons de cobre e a sílica organofuncionalizada, SiD.

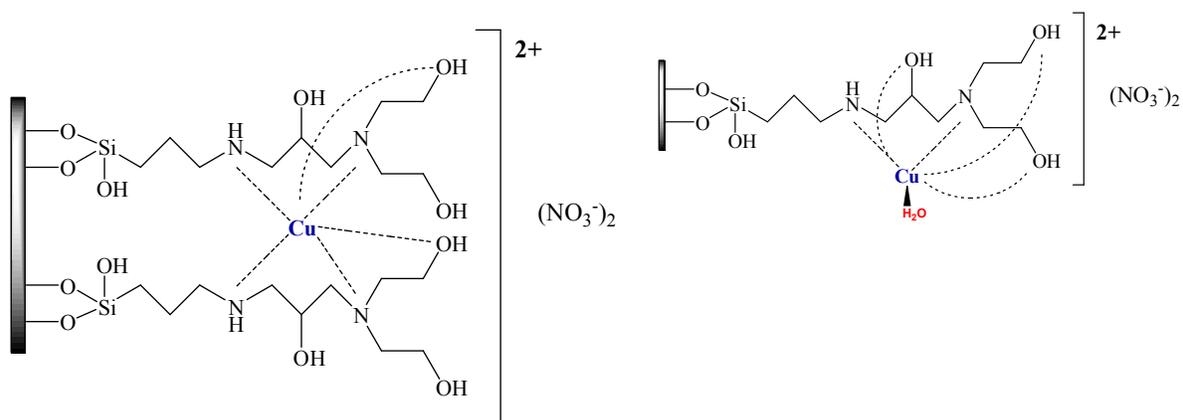


Figura 52. Modelos de ligações entre os íons de cobre e as sílicas organofuncionalizadas SiDM e SiDT.

5. CONCLUSÕES

No planejamento experimental entre a sílica gel e a epícloridrina os resultados apresentados no tratamento de dados estatístico evidenciaram que a temperatura e o tempo de reação são os fatores que mais contribuem para melhorar as condições de funcionalização da superfície da sílica gel em ausência de solvente e silano, cujos dados foram confirmados pela análise elementar. Com isso, foi realizada uma síntese em que se fixou o valor de volume e variou-se a temperatura e o tempo. Este material por apresentar o melhor grau de funcionalização dentre as sílicas modificadas sem solventes foi caracterizado e usado, posteriormente, no estudo de sorção e de calorimetria da interação entre os íons de cobre e a sílica modificada.

As imobilizações realizadas através dos métodos homogêneo, heterogêneo e sem solvente, com 3-aminopropiltriétoxissilano, para os dois primeiros, epícloridrina e com adição de dietanolamina, mostraram-se bem sucedidas, podendo ser verificado pelos resultados das técnicas de caracterização empregadas, como análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C e termogravimetria.

Os resultados de análise elementar das sílicas modificadas pelo método sem solvente apresentaram os maiores graus de funcionalização, no entanto cabe destacar que as cadeias carbônicas inseridas nestas sílicas são menores em relação às modificadas com silano. Pela espectroscopia na região do infravermelho das sílicas modificadas observou-se a presença de bandas referentes às ligações C-H, C-Cl e C-N, indicando a incorporação de grupos

funcionais na superfície da sílica. A RMN de ^{29}Si das sílicas modificadas com silano indicou a presença dos sinais Q^3 , Q^4 , T^2 e T^3 , evidenciando que a funcionalização foi efetivada. As sílicas funcionalizadas sem solvente apresentaram apenas espécies “Q”, no entanto, a quantificação destas espécies em relação à sílica pura serviu para comprovar a organofuncionalização da sílica. A RMN de ^{13}C dos materiais organofuncionalizados apresentou os sinais dos carbonos das estruturas propostas. Já pela termogravimetria das sílicas organofuncionalizadas com silano e nas obtidas sem silano e solvente observou-se em suas curvas termogravimétricas faixas de perda de massa referentes à eliminação da água adsorvida, degradação da matéria orgânica e a condensação dos grupos silanóis.

Os resultados de sorção dos íons de cobre mostraram que a sílica modificada pelo método homogêneo apresentou maior capacidade de sorção. No entanto cabe destacar que a sílica funcionalizada pelo método sem solvente apresentou bons resultados de sorção, superiores aos encontrados pelo método heterogêneo, apesar de ter um centro básico a menos. Provando, assim, que é possível obter um material com bons resultados, econômico, experimentalmente mais simples e que visa à redução de resíduos tóxicos, com o intuito de promover um processo menos agressivo ao meio ambiente.

As grandezas termodinâmicas calculadas a partir dos dados obtidos nos experimentos de titulação calorimétrica e batelada mostraram que todos os sistemas estudados são energeticamente favoráveis e espontâneos, pois apresentaram resultados negativos de energia livre de Gibbs e entalpia exotérmica, e resultados positivos de entropia para as sílicas SiD e SiDT, exceto SiDM. Apesar da entropia apresentar valor negativo para a sílica SiDM, no entanto, ele não tornou esse processo desfavorável.

REFERÊNCIAS

1. M. Richard-Plouet, S. Vilminot, M. Guillot, *New J. Chem.*, 28 (2004)1073.
2. D. Pérez-Quintanilla, I. Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, *Microporous Mesoporous Mater.*, 89 (2006) 58.
3. P. Yin, Q. Xu, R. Qu, G. Zhao, Y. Sun, *J. Hazard. Mater.*, 173 (2010) 710.
4. I. H. Gübbük, R. Güp, M. Ersöz, *J. Colloid Interface Sci.*, 320 (2008) 376.
5. P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, 62 (2004) 1005.
6. M. N. V. R. Kumar, *React. Funct. Polym.*, 46 (2000) 1.
7. B. Guo, J. Yuan, Q. Gao, *Colloids Surf. B*, 58 (2007) 151.
8. A. Dakovic, S. Matijasevic, G. E. Rottinghaus, V. Dondur, P. Pietrass, C. F. M. Clewett, *J. Colloid Interface Sci.*, 311 (2007) 8.
9. M. G. Fonseca, R. K. S. Almeida, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola, C. Airoidi, *Colloids Surf. A*, 280 (2006) 39.
10. L.V.A. Gurgel, L.F. Gil, *Carbohydr. Polym.*, 77 (2009) 142.
11. D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T. F. O'Dwyer, *Bioresour. Technol.*, 99 (2008) 6709.
12. I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, *J. Organometal. Chem.*, 692 (2007) 2861.
13. I. M. Arafa, M. M. Fares, A. S. Barham. *Eur. Polym. J.*, 40 (2004) 1477.
14. E. L. Margelefsky, R. K. Ziedan, M. E. Davis, *Chem. Soc Rev.*, 37 (2008) 1118.
15. C. R. Silva, C. Airoidi, K. E. Collins, C. H. Collins, *J. Chromatogr. A*, 90 (2008) 1191.
16. I. I. Slowing, J. L. Vivero-Escoto, C-W. Wu, V. S-Y. Lin, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 60 (2008) 1278.
17. D. Han, W. Jia, H. Liang, *J. Environ. Sci.*, 22 (2010), 237.
18. T. Cserhádi, E. Forgacs, G. Oros. *Environ. Internat.*, 28 (2002) 337.
19. C-H, Huang, K-P, Chang, H-D, Oua, Y-C, Chiang, C-F, Wang. *Microporous Mesoporous Mater.*, 141 (2011) 102.
20. A. S. Özcan, B. Erdem, A. Özcan, *Colloids Surf. A.*, 266 (2005) 73.
21. A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, A. A. Pinto, E. C. N. Lopes, *J. Colloid Interface Sci.*, 292 (2005) 363.
22. M. Najafi, R. Rostamian, A. A. Rafati, *Chem. Eng. J.*, 168 (2011) 426.

23. P. Yin, Y. Tian, Z. Wang, R. Qu, X. Liu, Q. Xu, Q. Tang, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (2011) 168.
24. L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola, M. G. Fonseca, S. F. Oliveira, A. N. Souza, T. Arakaki, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 273 (2004) 211.
25. A. R. Cestari, C. Airoidi, *Langmuir*, 13 (1997) 2681.
26. S. Standeker, A. Veronovski, Z. Novak, Z. Knez, *Desalination*, 269 (2011) 223.
27. I. Hatay, R. Gup, M. Ersoz, *J. Hazard. Mater.*, 150 (2008) 546.
28. H. Dumrul, A. N. Kursunlu, O. Kocycgit, E. Guler, S. Ertul, *Desalination*, 271 (2011) 92.
29. Y. Zhang, R. Qu, C. Sun, H. Chen, C. Wang, C. Ji, P. Yin, Y. Sun, H. Zhang, Y. Niu, *J. Hazard. Mater.*, 163 (2009) 127.
30. L. N. H. Arakaki, V. L. S. Augusto Filho, J. G. P. Espínola; M. G. Fonseca, F. S. Oliveira, T. Arakaki, C. Airoidi, *J. Environ. Monitor.*, 5 (2003) 366.
31. M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science*, 297 (2002) 807.
32. A. G. S. Prado, E. A. Faria, P. M. Padilha. *Quim. Nova*, 28 (2005) 544.
33. E. M. A. Peixoto. *Quim. Nova na Escola*, 14 (2001)
34. T. Madrakian, M. A. Zolfigol, M. Solgi. *J. Hazard Mater.* 160 (2008) 468.
35. L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola, S. F. Oliveira, J. M. P. Freitas, A. G. Gouveia, C. Airoidi, *Colloids Surf. A*, 203 (2002) 129.
36. D-S. Tang, L. Zhang, H -L. Chen, Y-R. Liang, J-L. Lu, H-L. Liang, X-Q. Zheng, *Sep. Purif. Technol.*, 56 (2007) 291.
37. G. M. Ucoski, K. A. D. F. Castro, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, J. A. Marques, F. S. Nunes, S. Nakagaki, *Appl. Catal., A*, 404 (2011) 120.
38. J. Wang, D. Zhang, T. R. Lawson, R. A. Bartsch, *Talanta*, 78 (2009) 477.
39. Y. Tian, P. Yin, R. Qu, C. Wang, H. Zheng, Z. Yu, *Chem. Eng. J.*, 162 (2010) 573.
40. S. K. Parida, B. K. Misshra, *J. Colloid Interface Sci.*, 182 (1996) 473.
41. A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 394 (2002) 163.
42. C. Airoidi, *Quim. Nova*, 31(2008) 144.
43. A. G. S. Prado, B. S. Miranda, G.V Jacintho. *Surf. Sci.*, 542(2003) 276.
44. R. Qu, Y. Niu, J. Liu, C. Sun, Y. Zhang, H. Chen, C. Ji, *React. Funct. Polym.*, 68 (2008) 1272.

-
45. X. Zouab, Y. Cuic, X. Changa, X. Zhua, Z. Hua, D. Yanga, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 89 (2009) 1043.
 46. V. Nguyen, W. Yoshida and Y. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87 (2003) 300.
 47. R. F. Farias, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 53 (1998) 51.
 48. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
 49. C. Airoidi, R. F. Farias, *Quim. Nova*, 23 (2000) 496.
 50. Z. Liu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3543.
 51. C. Airoidi, E. F. C. Alcântara, *Thermochim. Acta*, 259 (1995) 95.
 52. R. K. Dey, C. Airoidi, *J. Hazard. Mater.*, 156 (2008) 95.
 53. J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Polyhedron*, 21 (2002) 2647.
 54. C. R. Herrero, J. L. Acosta. *Polym. J.*, 26 (1994) 786.
 55. T. C. Coelho, R. Laus, A. S. Mangrich, V. T. Fávere, M. C. M. Laranjeira, *React. Funct. Polym.*, 67 (2007) 468.
 56. J. W. McBain, *J. Phys. Chem.*, 38 (1909) 471.
 57. E. F. S. Vieira, J. A. Simoni, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 328 (1999) 247.
 58. J. A. Simoni, C. Airoidi, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, *Colloids Surf. A*, 166 (2000) 109.
 59. J. Oscik, *Adsorption*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
 60. L. M. Nunes, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 328 (1999) 297.
 61. A. G. S. Prado, J. A. A. Sales, R. M. Carvalho, J. C. Rubim, C. Airoidi, *J. Non-Cryst. Solids*, 333 (2004) 61.
 62. A. Deepatana, M. Valix, *Desalination* 218 (2008) 297.
 63. G. Limousin, J-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthe`s, M. Krimissa, *Appl. Geochem.*, 22 (2007) 249.
 64. L. N. H. Arakaki, A. N. Sousa, J. G. P. Espínola, S. F. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 249 (2002) 290.
 65. B. Sandrine, N. Ange, B. Didier, C. Eric S. Patrick, *J. Hazard. Mater.*, 139 (2007) 443.
 66. A. Baran, E. Biçak, S. H. Baysal and S. Önal, *Bioresource Technol.*, 98 (2006) 661.
 67. A. Khan, S. Badshah, C. Airoidi, *Chem. Eng. J.*, 171 (2011) 159.
 68. S. J. S. Flora, M. Mittal, A. Mehta, *Indian J. Med. Res.*, 128 (2008) 501.
 69. H. Wang, J. Kang, H. Liu, J. Qu, *J. Environ. Sci.*, 21(2009) 1473.

-
70. V. Sargentelli, A. E. Mauro, A. C. Massabni, *Quim. Nova*, 3 (1996) 290.
71. R. F. Pfeiffer, *Sem. Neurol.*, 2 (2007).
72. T. Theophanides, J. Anastassopoulou, *Crit. Rev. Oncology/Haematology*, 42 (2002) 57.
73. J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 297 (2006) 95.
74. A. E. Duisterwinkel, J. J. G. M. Van Bokhoven, *Thermochim. Acta*, 256 (1995) 17.
75. A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 332 (1999) 71.
76. S. Wang, Z. Tan, Q. Shi, Y. Di, H. Zhang, F. Xu, L. Sun, T. Zhang, *J. Chem. Thermodynamics*, 37 (2005) 349.
77. D. S. Kanibolotsky, O. A. Bieloborodova, V. V. Lisnyak, *Thermochim. Acta*, 438 (2005) 51.
78. N. Barros, C. Airoidi, J. A. Simoni, B. Ramajo, A. Espina, J. R. García, *Thermochim. Acta*, 441 (2006) 89.
79. M. Kosmulski, *Colloids Surf.*, 83 (1994) 273.
80. D. G. Kurt, T. Bein, *Langmuir*, 9 (1993) 2965.
81. S. A. A. Santana, A. P. Vieira, E. C. Silva Filho, J. C. P. Melo, C. Airoidi, *J. Hazard. Mater.*, 174 (2010) 714.
82. S. Badshah, C. Airoidi, *Chem. Eng. J.*, 166 (2011) 420.
83. A. P. Vieira, S. A. A. Santana, C. W. B. Bezerra, H. A. S. Silva, J. A. P. Chaves, J. C. P. Melo, E. C. Silva Filho, C. Airoidi, *J. Braz. Chem. Soc.*, 22 (2011) 21.
84. B. Barros Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, R. E., *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 3.ed, Campinas; Editora da Unicamp, (2007).
85. M. A. Melo Jr, C. Airoidi, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 10217.
86. M. A. Melo Jr, F. J. V. E. Oliveira, J. A. A. Sales, C. Airoidi, *New J. Chem.*, 33 (2009) 1038.
87. A. G. S. Prado, J. A. A. Sales, R. M. Carvalho, J. C. Rubim, C. Airoidi, *J. Non-Cryst. Solids.*, 333 (2004) 61.
88. C. Airoidi, L. N. H. Arakaki, *J. Colloid Interface Sci.*, 249 (2002) 1.
89. L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Polyhedron*, 19 (2000) 367.
90. F. J. V. E. Oliveira, E. C. Silva Filho, M. A. Melo Jr, C. Airoidi, *Surf. Sci.*, 603 (2009) 2200.

91. J. G. Pereira, F. Okumura, L. A. Ramos, E. T. G. Cavalheiro, J. A. Nóbrega, *Quim. Nova*, 32 (2009) 1661.
92. R. S. A. Machado Jr, M. G. Da Fonseca, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espinola, S. F. Oliveira, *Talanta*, 63 (2004) 317.
93. L. M. Nunes, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 328 (1999) 416.
94. M. A. Melo Jr, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *Appl. Clay Sci.*, 42 (2008) 130.
95. J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Surf. Sci.*, 590 (2005) 51.
96. S. K. Parida, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 121 (2006) 77.
97. R. M. Silverstein, F. X. Webster, “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*”, LTC, Rio de Janeiro, 2000.
98. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, “*Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*”, Saunders College, Orlando, 1996.
99. A. S. O. Moscofian, C. Airoidi, *J. Hazard. Mater.*, 160 (2008) 63.
100. A. S. O. Moscofian, C. R. Silva, C. Airoidi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 107 (2008) 113.
101. M. G. Fonseca, C. R. Silva, C. Airoidi, *Langmuir*, 15 (1999) 5048.
102. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
103. C. Airoidi, “*Química de Coordenação – Fundamentos e Atualidades*” – Farias, R. R. Ed. Átomo, Campinas, 2005.
104. V. S. O. Ruiz, G. C. Petrucelli, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 2338.
105. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 64 (2001) 273.
106. T. R. Macedo, G. C. Petrucelli, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 502 (2010) 30.
107. J. A. A. Sales, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 427 (2005) 77.
108. L. N. H. Arakaki, V. H. A. Pinto, V. L. S. Augusto Filha, M. G. Fonseca, J. G. P. Espinola, T. Arakaki, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 104 (2011) 749.
109. P. W. Atkins. “*Físico-Química*”, LTC, v. 3, Rio de Janeiro, 1999.
110. G. Camci-Unal, N. L. B. Pohl, *Carbohydr. Polym.*, 81 (2010) 8.
111. L. N. H. Arakaki, M. G. Fonseca, E. C. Silva Filho, A. P. M. Alves, K. S. Sousa, A. L. P. Silva, *Thermochim. Acta*, 450 (2006) 12.
112. E. C. Silva Filho, P. D. R. Monteiro, K. S. Sousa, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 106 (2011) 369.

