

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO TERMOQUÍMICO DAS INTERAÇÕES DE ÍONS METÁLICOS
E AMINAS PRIMÁRIAS COM SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA**

TESE DE DOUTORADO



Eunice Fragoso da Silva Vieira

Orientador: Prof. Dr. José de Alencar Simoni

Campinas - 1996

UNIDADE	IQ
N.º	T/UNICAMP
	V673e
V.	E.
TEMPO BC	29.3.74
PROC.	667/26
C	☐
D	☒
PREÇO	69.50
DATA	25.12.74
N.º CPD	6666/1974

Vieira, Eunice Fragoso da Silva

Estudos termoquímico das interações de íons metálicos e aminas primárias com sílica gel funcionalizada / Eunice Fragoso da Silva Vieira -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

(29274/96)

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Vieira, Eunice Fragoso da Silva
V673e Estudo termoquímico das interações de íons metálicos e aminas primárias com sílica gel funcionalizada / Eunice Fragoso da Silva Vieira -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: José de Alencar Simoni

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

I. Calorimetria. 2. Adsorção. 3. Organossilano. I. Simoni, José de Alencar. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

“Toda a realização científica propõe novas questões; deseja ser superada e ultrapassada”

Max Weber

“A contradição é o próprio motor do processo de evolução do real: toda afirmação aparece como um momento provisório que deve ser necessariamente negado para ser ultrapassado”

Hegel

Dedico este trabalho

*Aos meus pais, que se fizeram instrumento
de Deus para me dar vida, me ensinar a
amar, acreditar e lutar pelos meus ideais.*

*Aos meus irmãos, pela união que sempre me deu
a coragem necessária para lutar.*

Ao Prof. Dr. José de Alencar Simoni, devo muito mais do que o reconhecimento e gratidão pela orientação séria e segura, pela motivadora confiança na minha capacidade de realizar este trabalho, e por ter sido sempre aberto às minhas iniciativas tenham sido elas avanços ou tropeços. Este trabalho é também dedicado a você, “Cajá”, orientador e amigo que tanto me ajudou a conquistar este ideal.

Agradecimentos

👍 *Ao meu orientador, Prof. Dr. José de Alencar Simoni, que, pela instigação de muitas buscas, me fez vislumbrar a importância desta linha de pesquisa. Sou grata ainda pelas criteriosas leituras e correções desta tese, e por tudo o que aprendi sob sua orientação;*

👍 *Ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas responsável em grande parte pela minha vinda para a Unicamp. Sua orientação inicial contribuiu fundamentalmente para o desenvolvimento deste trabalho;*

👍 *Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi, cujas discussões e sugestões foram importantes no desafio desta empreitada;*

👍 *Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, pela sílica gel e mais alguns reagentes;*

👍 *Ao Instituto de Química da Unicamp, que me acolheu como aluna e me proporcionou excelentes condições de trabalho;*

👍 *Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos;*

👍 *Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan, pelas análises por absorção atômica;*

👍 *Aos Profs. Drs. Celso Bertran, Watson Loh e Matthieu Tubino, pelas sugestões dadas no exame de qualificação;*

👍 *À Prof^a. Dr^a. Carol H. Collins, pela correção do abstract;*

👍 *Ao Márcio e Maurício, pela ajuda na interpretação dos espectros de RMN;*

👍 *À Neusa, pela valiosa ajuda técnica e, principalmente, pela amizade e incentivo;*

👍 *À Valda e Liliane, pela ajuda na tentativa de recuperar o disquete-arquivo de grande parte do conteúdo desta tese;*

👍 *À Renata, pela obtenção das curvas termogravimétricas;*

👍 *À Márcia, pelos espectros de infravermelho;*

👍 *À Manuela, pelas análises de carbono;*

👍 *À Sônia, pelos espectros de RMN;*

👍 *Ao Reinaldo, pela discussão de alguns aspectos deste trabalho e por razões diversas;*

👍 *Aos colegas-amigos do laboratório que, de uma forma ou de outra, e cada um a seu modo, têm participado da minha evolução profissional;*

👍 *A todos os colegas da Pós, com os quais tive o prazer de conviver nos cursos e fora deles;*

👍 *Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação, em especial à Denise sempre tão atenciosa e prestativa;*

👍 *Aos funcionários da Biblioteca do IQ-Unicamp, pelo atendimento e presteza nas inúmeras vezes em que isso foi preciso;*

👍 *Aos demais funcionários do Instituto de Química da Unicamp, especialmente à Yara e Paula (funcionárias do xerox), pela eficiência e constante disponibilidade;*

👍 *Ao meu pai, que representa para mim, um modelo de disciplina e dedicação ao trabalho, e em quem sempre percebi que a humildade é um dom maior;*

👍 *A minha mãe, pelo entusiasmo, encorajamento, alegria... muito mais do que isto ela significa para mim;*

👍 *A Verônica Pattaro Pelatti (tia Vera) por ter tornado minha vida em Campinas tão mais fácil e agradável, através do carinho e dos cuidados quase maternos que, praticamente, me levaram à condição de “filha adotiva”;*

👍 *As amigas Leila, Camila, Márcia, Maritza Lúcia e Bete, pelas conversas, risadas e agradável convivência;*

👍 *A Mônica, Vera Lúcia e Rafael, pela amizade que contribuiu para que os momentos difíceis fossem mais suportáveis;*

👍 *A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram, acadêmica ou existencialmente, para que essa etapa fosse concluída;*

👍 *Ao bom Deus, que sempre me conduz ao porto desejado;*

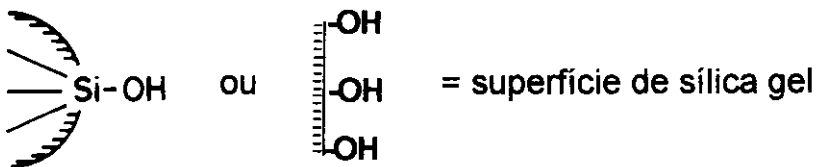
Meu muito obrigada

ÍNDICE

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	<i>I</i>
RESUMO.....	<i>III</i>
ABSTRACT.....	<i>V</i>
 1. INTRODUÇÃO.....	 <i>01</i>
1.1. Sílica gel - Considerações.....	<i>02</i>
1.1.1. A natureza heterogênea da superfície da sílica gel.....	<i>05</i>
1.2. Organossilanos.....	<i>07</i>
1.3. Adsorção.....	<i>09</i>
1.3.1. Isotermas de adsorção.....	<i>11</i>
1.3.2. Modelos de adsorção para o sistema sólido/solução.....	<i>12</i>
1.4. Calorimetria de adsorção.....	<i>14</i>
 2. OBJETIVOS.....	 <i>15</i>
 3. PARTE EXPERIMENTAL.....	 <i>16</i>
3.1. Secagem e purificação dos solventes.....	<i>16</i>
3.2. Preparação e padronização das soluções.....	<i>17</i>
3.3. Reagentes.....	<i>18</i>
3.4. Purificação do tris(hidroximetil)aminometano, THAM.....	<i>19</i>
3.5. Ativação e funcionalização da superfície da sílica gel.....	<i>19</i>
3.6. Obtenção da Sil-SM ⁿ⁺ {M = Ag(I), Hg(II), Zn(II), Ni(II) e Cu(II)}.....	<i>21</i>
3.7. Técnicas utilizadas na caracterização da Sil-SH.....	<i>22</i>
3.7.1. Análise elementar de carbono.....	<i>22</i>
3.7.2. Determinação da área superficial específica.....	<i>22</i>
3.7.3. Análise termogravimétrica (TGA).....	<i>22</i>
3.7.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho...	<i>23</i>

3.7.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono e silício no estado sólido.....	23
3.8. Titulações calorimétricas.....	24
3.9. Descrição do sistema calorimétrico LKB 8700-2.....	26
3.10. Calibração do sistema calorimétrico.....	28
3.11. Entalpia diferencial molar de interação, $\Delta_{\text{int}(i)}H$	31
3.12. Determinação de Hg(II) com difenilditiocarbazona, ditizona.....	34
3.13. Método desenvolvido para determinação quantitativa de aminas	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1. Caracterização da Sil-SH.....	37
4.1.1. Determinação da área superficial, S_{BET}	37
4.1.2. Determinação quantitativa de enxofre a partir de dados termogravimétricos.....	39
4.1.3. Análise elementar de carbono.....	43
4.1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho....	44
4.1.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C) e silício (^{29}Si) no estado sólido.....	47
4.2. Interações dos cátions metálicos com a Sil-SH.....	50
4.3. Determinações termoquímicas.....	51
4.3.1. Isotermas de adsorção.....	72
5. CONCLUSÕES.....	88
6. BIBLIOGRAFIA.....	92
7. APÊNDICE - A.....	104
8. APÊNDICE - B.....	118

SÍMBOLOS E ABREVIações



3-MPTS = 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

Sil-SH = sílica funcionalizada com 3-MPTS

M^{n+} = cátion metálico

Sil-SM $^{n+}$ = cátion metálico complexado à Sil-SH (por simplificação, no texto, uma amostra particular é representada sem a carga. Ex: Sil-SHg)

RNH₂ = amina primária

Sil-SM.RNH₂ = amina primária complexada à Sil-SM $^{n+}$

S_{BET} = área superficial específica

$X_{\text{int}(i)}$ = parâmetros termodinâmicos determinados em cada ponto (i) da titulação calorimétrica:

$X = Q$ = energia diferencial de interação

$X = n$ = quantidade de substância que interage

$X = \Delta H$ = variação de entalpia diferencial de interação

Q_{mon} = energia integral de interação para formação de uma monocamada por grama de adsorvente

N^s = capacidade máxima de interação

$\Delta_{\text{mon}}H_m$ = variação de entalpia integral molar de interação para formação de uma monocamada

$\Delta_{\text{int}}G$ = variação de energia livre molar de Gibbs na interação

$\Delta_{\text{int}}S$ = variação de entropia molar na interação

$\text{\AA}$ = Angstrom

ν = banda de estiramento

δ = banda de deformação

K = Kelvin

solv. = solvente

sol. = solução

ads. = adsorvido

θ = fração de cobertura da superfície

RESUMO

TÍTULO: Estudo Termoquímico das Interações de Íons Metálicos e Aminas Primárias com Sílica Gel Funcionalizada.

AUTORA: Eunice Fragoso da Silva Vieira

ORIENTADOR: Prof. Dr. José de Alencar Simoni

ENDEREÇO: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, C.P. 6154, CEP 13083-970, Campinas, São Paulo.

Sílica gel (Fluka) teve sua superfície funcionalizada com o organossilano $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$. O material obtido (Sil-SH) mostrou, em trabalhos anteriores, a capacidade de extrair alguns cátions metálicos de soluções aquosas e etanólicas.

No intuito de se estabelecer uma sistemática para o mapeamento dos sítios básicos criados com a funcionalização, foram determinadas variações de energia que ocorrem nas interações entre o organossilano imobilizado e os cátions Ag(I) , Hg(II) , Cu(II) , Ni(II) e Zn(II) .

Pelo fato de que a Sil-SH contendo os cátions metálicos (Sil-SM^{n+}) apresenta como característica a presença de sítios ácidos, estudou-se também a interação deste novo material com algumas aminas RNH_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 e C_4H_9), cuja meta foi também o mapeamento destes novos sítios criados.

As variações de energia para todos os processos estudados foram obtidas pela técnica de titulação calorimétrica. Os efeitos térmicos decorrentes da interação e também quantidades de cátions e aminas que interagem em cada

ponto da titulação foram determinados simultaneamente. A partir deste procedimento, valores de N^s (capacidade máxima de interação), Q_{mon} (energia integral de interação) e $\Delta_{mon}H_m$ (entalpia integral de interação para a formação de uma monocamada) foram obtidos.

A energia de interação entre os sítios básicos do organossilano e os cátions metálicos, conforme indicada pelos valores de $\Delta_{mon}H_m$ (kJ mol^{-1}), estão na seqüência: Cu ($-80,12 \pm 1,09$) > Ag ($-59,01 \pm 0,82$) > Hg ($-51,14 \pm 0,72$) > Ni ($-32,02 \pm 0,49$) > Zn ($27,14 \pm 0,41$) em meio aquoso e Cu ($-106,47 \pm 1,54$) > Hg ($-37,68 \pm 0,54$) > Ag ($-26,18 \pm 0,37$) > Zn ($-21,93 \pm 0,32$) em meio etanólico.

Para os processos de interação entre as aminas e a Sil-SHg, os valores de $\Delta_{mon}H_m$ (kJ mol^{-1}) seguem a mesma ordem das constantes de basicidade das aminas:

Sil-SHg/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ($-44,16 \pm 0,68$) > Sil-SHg/ $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ($-30,49 \pm 0,43$) > Sil-SHg/ CH_3NH_2 ($-27,83 \pm 0,42$) > Sil-SHg/ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ($-25,37 \pm 0,46$)

A etilamina foi escolhida como referência para se avaliar a acidez relativa dos cátions metálicos na Sil-SMⁿ⁺. Os valores de $\Delta_{mon}H_m$ (kJ mol^{-1}) na seqüência: Zn/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ($-107,46 \pm 1,39$) > Ni/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ($-75,43 \pm 1,01$) > Cu/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ($-62,46 \pm 0,93$) > Hg/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ($-44,16 \pm 0,68$) > Ag/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ($-28,52 \pm 0,40$), mostram que o caráter duro-mole parece ser o fator predominante no processo de interação.

ABSTRACT

TITLE: Thermochemical Study of the Interactions of Metallic Ions and Primary Amines with Functionalized Silica Gel

AUTHOR: Eunice Fragoso da Silva Vieira

SUPERVISER: Prof. Dr. José de Alencar Simoni

ADDRESS: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, C.P.
6154, CEP 13083-970, Campinas, São Paulo.

Sílica gel (Fluka) had its surface functionalized with the organosilane $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$. The material obtained (Sil-SH) has shown, in previous studies, the capacity of extracting some metallic cations from aqueous and ethanolic solutions.

With the purpose of establishing a method to chart the basic sites created with the functionalization, energy variations that occur in the interactions between the immobilized organosilane and Ag(I) , Hg(II) , Cu(II) , Ni(II) e Zn(II) cations were determined.

Because the Sil-SH with the metallic cations (Sil-SM^{n+}) also has as a characteristic the presence of acid sites, the interaction of this new material with some amines RNH_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 e C_4H_9), was studied with the objective whose of charting these newly created sites.

The variations of energy for all the processes studied were obtained by the titration calorimetric technique, in which thermic effects as well as quantities of cations and amines that interact in each titration point were determined

simultaneously. From this procedure, values of N^s (maximum capacity of interaction), Q_{mon} (integral energy of interaction) and $\Delta_{\text{mon}}H_m$ (molar integral enthalpy of interaction for a monolayer) were obtained.

The interaction energy between the basic sites of the organosilane and the metallic cations, as indicated by $\Delta_{\text{mon}}H_m$ (kJ mol^{-1}), are in the sequence: Cu $(-80,12 \pm 1,09)$ > Ag $(-59,01 \pm 0,82)$ > Hg $(-51,14 \pm 0,72)$ > Ni $(-32,02 \pm 0,49)$ > Zn $(27,14 \pm 0,41)$ in an aqueous medium and Cu $(-106,47 \pm 1,54)$ > Hg $(-37,68 \pm 0,54)$ > Ag $(-26,18 \pm 0,37)$ > Zn $(-21,93 \pm 0,32)$ in the ethanolic medium.

For the interaction processes between the amines and Sil-SHg, the $\Delta_{\text{mon}}H_m$ (kJ mol^{-1}) values follow the same order of the basicity constants of the amines:

Sil-SHg/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ $(-44,16 \pm 0,68)$ > Sil-SHg/ $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ $(-30,49 \pm 0,43)$ > Sil-SHg/ CH_3NH_2 $(-27,83 \pm 0,42)$ > Sil-SHg/ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ $(-25,37 \pm 0,46)$

Ethylamine was chosen as a reference base in order to evaluate the relative acidity of the metallic cations in the Sil-SM $^{n+}$. The $\Delta_{\text{mon}}H_m$ in the sequence Zn/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ $(-107,46 \pm 1,39)$ > Ni/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ $(-75,43 \pm 1,01)$ > Cu/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ $(-62,46 \pm 0,93)$ > Hg/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ $(-44,16 \pm 0,68)$ > Ag/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ $(-28,52 \pm 0,40)$, show that, apparently, there is predominance of the hard-soft character in the interaction process.

1. INTRODUÇÃO

Superfícies de sílica gel funcionalizada têm despertado considerável interesse, devido às aplicações em vários campos da ciência, tais como: cromatografia líquida de alta eficiência [1,2], troca iônica [3], catálise [4], adsorção de íons metálicos [5], imobilização de moléculas biológicas [6], separação e pré-concentração de traços de elementos [7], entre outros. O grande avanço na síntese, caracterização e aplicação destes materiais tem contribuído para os setores de mineração, metalurgia, eletrônica, agricultura, indústria farmacêutica, estudos ambientais e tecnologia nuclear [8-14].

Um dos procedimentos comuns de funcionalização da superfície de sílica gel é a reação química com organossilanos [15-27], X_3SiR , onde R é um radical orgânico não hidrolisável contendo grupos funcionais com características específicas, e X é um grupo hidrolisável, tipicamente $-OC_2H_5$, $-OCH_3$ ou Cl. A qualidade e durabilidade dos materiais silanizados dependem, principalmente, da natureza da ligação dos organossilanos com as superfícies, e suas propriedades determinam as possíveis aplicações anteriormente citadas.

A utilização de superfícies funcionalizadas como adsorventes de íons metálicos é amplamente encontrada na literatura [2, 5, 7, 9, 15-34], porém, quase nenhuma ênfase tem sido dada à natureza das interações entre a superfície funcionalizada (adsorvente) e a espécie adsorvida (adsorbato). A investigação das energias de interação é de grande importância no entendimento físico-químico dos fenômenos de superfícies. O conhecimento da distribuição de energia dos sítios de uma superfície e da natureza da ligação adsorvente/adsorbato pode ser obtido através da calorimetria de adsorção [35]. A avaliação indireta das energias de interação a partir de isotermas de adsorção é

geralmente pouco precisa, como é, em geral, para os métodos da segunda lei da termodinâmica.

Recentemente foram realizados estudos de síntese e caracterização da sílica gel funcionalizada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, 3-MPTS, [36]. Estudos de adsorção evidenciaram a propriedade deste material em extrair os cátions Hg(II), Cu(II), Co(II) e Ni(II) tanto de soluções aquosas quanto de soluções etanólicas [37]. Verificou-se, ainda, que a sílica funcionalizada contendo os cátions Hg(II) adsorvidos apresenta uma grande afinidade por aminas primárias [38]. Dando continuidade ao trabalho já desenvolvido com esta espécie de adsorvente, estuda-se aqui a termoquímica das interações entre os cátions Ag(I), Hg(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e o 3-MPTS imobilizado, bem como as interações entre os cátions imobilizados e algumas aminas primárias. Nisto consiste a abordagem principal deste trabalho.

1.1. Sílica gel - Considerações

Dentre todas as superfícies sólidas, a sílica gel é provavelmente a que tem sido mais amplamente caracterizada [9, 39, 40], contudo, existe polêmica em relação à natureza heterogênea da sua superfície [41, 42]. As vantagens de se utilizar sílica gel incluem: (a) alta porosidade e grande área superficial; (b) boa resistência a ácidos; (c) propriedade hidrofílica; (d) estabilidade térmica; (e) alta resistência mecânica e (f) disponibilidade comercial com alto grau de pureza.

Do ponto de vista físico, as propriedades mais utilizadas na descrição de uma amostra de sílica gel são [43]: área superficial, tamanho das partículas, diâmetro médio e volume de poros. Os fatores que controlam as propriedades físicas da sílica gel, entre outros, são: as condições de síntese, como

temperatura de reação, pH da mistura da reação, o tempo de reação e até mesmo o tratamento subsequente, incluindo as condições de lavagem [44].

A matriz da sílica gel consiste de átomos de silício ligados a átomos de oxigênio por ligações siloxano (Si-O-Si). Existem na superfície grupos hidroxilas livres (silanóis) que provêm da condensação incompleta do ácido silícico durante o processo de preparação da sílica gel. São esses grupos silanóis que conferem à sílica suas propriedades polares, sendo considerados sítios de adsorção muito fortes [45], e podem ser hidratados pela adsorção de moléculas de água. Os sítios siloxanos são usualmente considerados como sendo hidrofóbicos [46]. Teoricamente os grupos silanóis aparecem sob três diferentes formas [44]: (1) um único grupo hidroxila ligado ao átomo de silício que contém três ligações siloxano unindo-o à matriz da sílica gel (**silanóis livres**); (2) dois grupos hidroxilas ligados a um mesmo átomo de silício que, por sua vez, está ligado à matriz por duas ligações siloxano, são os chamados **silanóis geminais** e (3) os **silanóis triplos** que consistem de três grupos hidroxilas ligados a um átomo de silício unido à matriz por uma única ligação siloxano. Exemplos de cada tipo são apresentados na figura 1.1. Uma variedade de métodos físicos e químicos pode ser usada para determinar a concentração de grupos silanóis na superfície [47-51]. Normalmente é aceito que uma superfície totalmente hidroxilada contém cerca de 4,0 a 5,0 grupos silanóis por nm² [52-54].

A existência de várias formas de grupos silanóis na superfície da sílica é geralmente aceita, porém há suposições de que todos eles interagem com a mesma força. Raramente encontra-se na literatura a diferenciação entre cada tipo. Snyder [55] assume que os silanóis devem apresentar variados graus de reatividade. Snyder e Poppe [54] consideram que as interações ocorrem apenas através dos silanóis livres, enfatizando que estes compreendem cerca de 90% de todos os silanóis existentes. Hair e Hertel [45] consideram que os silanóis vicinais (silanóis livres ligados por pontes de hidrogênio) apenas adsorvem água, ao

passo que os silanóis livres são os principais sítios de adsorção ou reação, em concordância com os estudos de outros autores [48, 56-58].

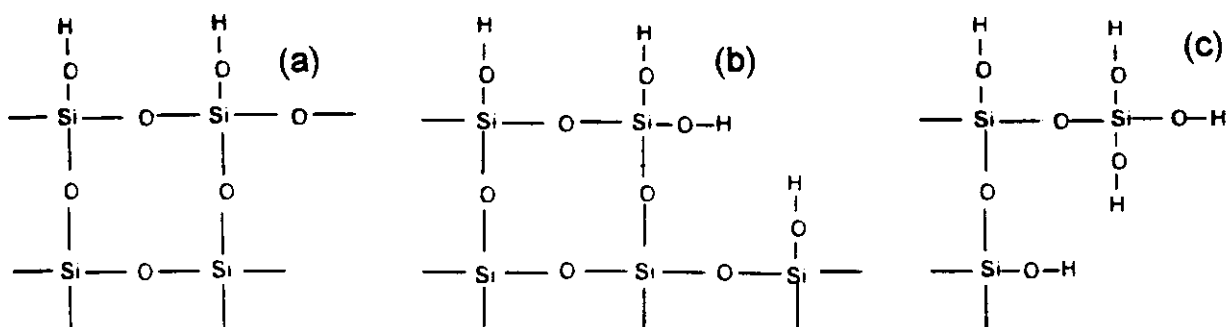


Figura 1.1. Diferentes formas de grupos silanóis na superfície da sílica gel:
(a) silanóis livres, (b) silanóis geminais e (c) silanóis triplos.

Além dos grupos silanóis, existem moléculas de água fisicamente adsorvidas ou ligadas por pontes de hidrogênio (figura 1.2) que também influenciam a reatividade da superfície da sílica gel. Para que se tenha uma superfície ativa, ou seja, para aumentar a reatividade dos grupos silanóis, é necessário a remoção desta água adsorvida.

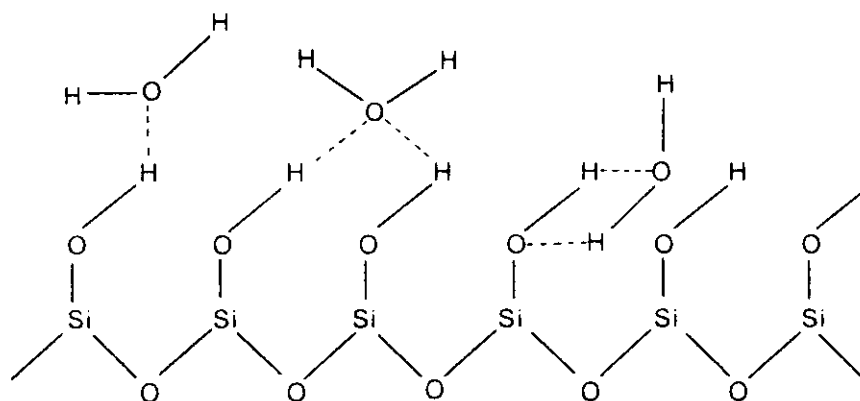


Figura 1.2. Diferentes formas de ligação entre moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica gel.

A superfície da sílica gel sofre mudanças quando submetida a um tratamento térmico progressivo [9, 52, 59, 60]. As moléculas de água fisicamente adsorvidas podem ser removidas na faixa de temperatura de 373–423 K, onde é possível ativar a superfície sem afetar a quantidade de grupos silanóis. Acima desta faixa esses grupos começam a condensar, ocorrendo a liberação de moléculas de água e a formação de grupos siloxanos [9], diminuindo assim a quantidade de grupos silanóis e, conseqüentemente, reduzindo a reatividade da superfície.

1.1.1. A natureza heterogênea da superfície da sílica gel

A heterogeneidade da superfície da sílica gel surge, em parte, dos processos envolvidos durante sua precipitação e do tratamento térmico [1]. A acidez ou a basicidade da superfície podem ser consideradas como uma manifestação da heterogeneidade, uma vez que estes fenômenos estão diretamente associados aos sítios de adsorção particulares da superfície. Arnett e Ahsam [61], por considerarem que os grupos silanóis da superfície têm caráter anfótero, avaliaram a basicidade de amostras de sílicas determinando suas energias de interação com uma série de ácidos fortes. Os resultados mostram uma fraca basicidade das funções hidroxilas, mesmo em relação a ácidos fortes de Bronsted.

Os grupos silanóis da superfície são considerados ácidos fracos de Bronsted [9] com pKa na faixa de 5,0 a 9,5 [62, 63], cuja reatividade está relacionada com o aumento da nucleofilicidade do oxigênio, provocado pelo dipolo da ligação hidrogênio-oxigênio. Os diferentes graus de acidez ou reatividade podem ser causados pelas variações nas distâncias entre as ligações de hidrogênio, variações estas que ocorrem devido à própria estrutura da sílica

amorfa [45, 64]. Rudzinski e colaboradores [65, 66] sugerem que os sítios de adsorção mais fortes na superfície da sílica compreendem 1,3 a 1,5% do número total de sítios, dependendo do tipo de sílica gel.

Segundo Farin e Avnir [67, 68] a heterogeneidade dos sítios de adsorção surge da distribuição homogênea dos silanóis em uma superfície geometricamente irregular. A parte côncava tem uma alta densidade destes grupos, enquanto na parte convexa existe uma menor densidade de silanóis por unidade de área (figura 1.3c). Os primeiros sítios a serem ocupados são os poros mais estreitos e altamente côncavos, por serem mais densos em sítios de adsorção [69, 70].

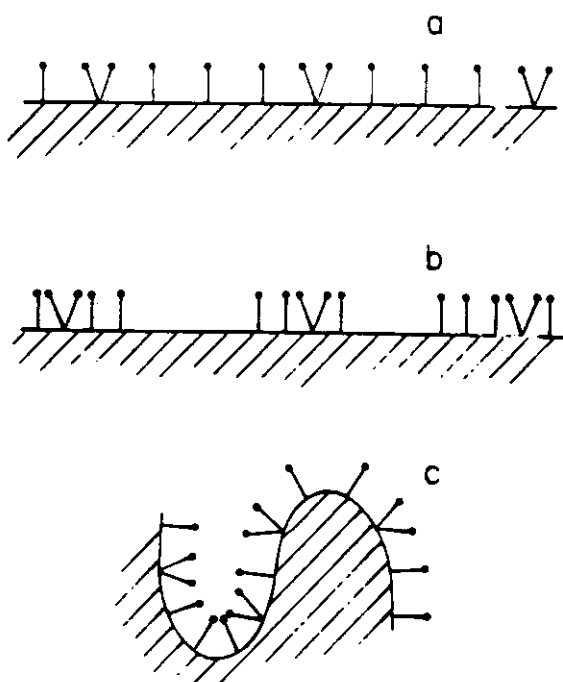


Figura 1.3. Sítios de adsorção da sílica do ponto de vista (a) homogêneo [71], (b) heterogêneo [72] e (c) Distribuição homogênea dos grupos silanóis na superfície irregular [68]

1.2. Organossilanos

Adsorventes inorgânicos funcionalizados com organossilanos tomaram-se alvo de numerosas investigações, em virtude de suas várias aplicações em diversos setores tecnológicos [73-81]. As reações de funcionalização de superfícies com organossilanos possibilitam a introdução de moléculas orgânicas que possuem grupos funcionais coordenantes.

Halasz e Sebastian [82] foram os primeiros a tentar reagir um grupo orgânico com superfície de sílica gel, para propósitos cromatográficos. Um dos materiais utilizados foi um polietileno glicol de baixa massa molar, $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$. No entanto, verificou-se que a ligação do grupo orgânico ao átomo de oxigênio dos grupo silanóis da superfície é uma ligação lábil, facilmente hidrolisada, permitindo uma rápida regeneração à sílica gel original.

Um dos processos alternativos para se ligar mais fortemente um grupo orgânico à superfície, envolve o uso de organossilanos. Estes reagem com os grupos silanóis para formar ligações silício-oxigênio-silício, mais estáveis térmica e hidroliticamente do que as ligações Si-O-C. Uma série de organossilanos de particular interesse são os alcóxissilanos e, dentre estes, os etoxi e metóxissilanos são os mais reativos, consequentemente os mais utilizados [44]. Quando ocorre uma funcionalização, essa classe de organossilanos liga-se covalentemente à superfície da sílica gel de forma bidentada, monodentada ou tridentada, com a liberação do álcool correspondente (figura 1.4). A partir de espectros de RMN de ^{29}Si , observou-se uma distribuição de 40, 55 e 5% para as formas monodentada, bidentada e tridentada, respectivamente [83].

Dentre os alcóxissilanos mais utilizados nos processos de funcionalização, destacam-se os mercaptossilanos, que possuem dois centros reativos: o grupo alcoxi, X, que interage com a superfície, e o grupo funcional -SH que, sendo uma base mole, forma um centro doador altamente polarizável e capaz de interagir

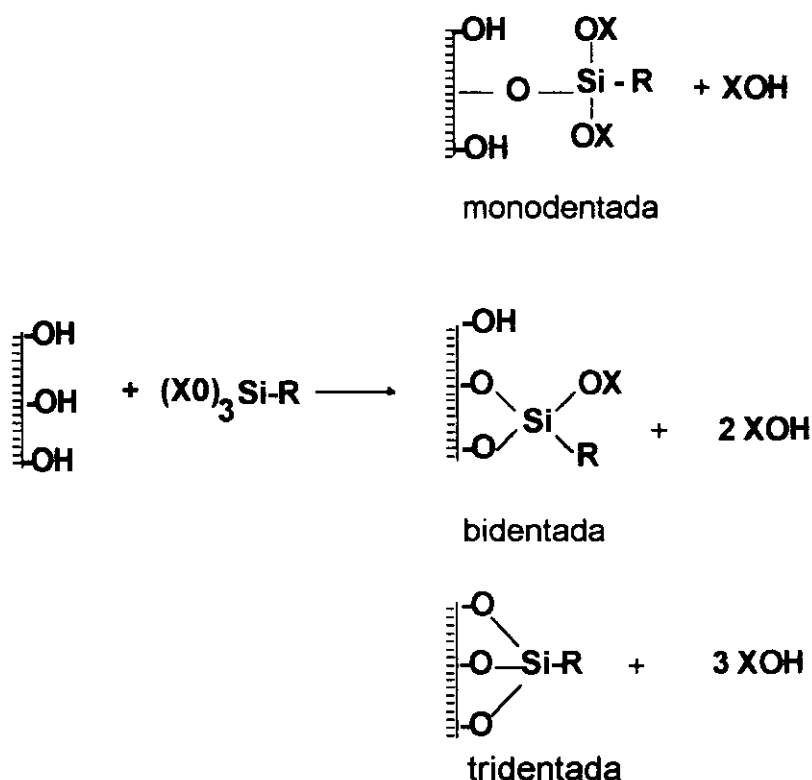


Figura 1.4. Diferentes tipos de reação da sílica gel com alcoxissilanos
 $\text{X} = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ; R = radical orgânico que contém grupos
 funcionais com características específicas.

com orbitais de baixa energia de ácidos moles [23, 84]. O grupo -SH mostra uma fraca tendência para interagir usando ligações de hidrogênio, por causa da pequena contribuição da natureza iônica na ligação enxofre-hidrogênio [23].

Sílicas funcionalizadas com essas espécies de organossilanos têm sido utilizadas para imobilização de enzimas. A maior aplicação, no entanto, tem sido na área de pré-concentração, separação e adsorção de metais [3, 15, 16, 18, 23, 85].

Há, pelo menos, três problemas de grande importância prática que estimulam o estudo de adsorção de metais em superfícies funcionalizadas: (1) a adsorção de alguns metais pesados, como Cd(II) e Pb(II); em solos (2) a adsorção de íons radioativos em solos das áreas onde estão localizadas usinas nucleares e (3) a adsorção de íons radioativos em partes corroídas de instalações de usinas nucleares. A separação e a adsorção de metais têm também contribuído para o desenvolvimento de métodos efetivos de análises de substâncias orgânicas e inorgânicas.

Devido ao grande potencial de uso, é importante que uma boa fundamentação seja adquirida para se prever o comportamento desses materiais nas mais diferentes situações. Uma questão importante, que vem sendo estudada, refere-se às propriedades ácido-base envolvidas nas interações de metais com esse grupo funcional imobilizado.

Alguns trabalhos da literatura envolvem estudos de superfície de sílica gel funcionalizada com o organossilano utilizado neste trabalho, o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano. A maioria dos estudos nesta área tratam da caracterização dessas espécies de materiais e algumas de suas aplicações [4, 12, 22, 23, 25, 27, 36-38, 86-88]. Koklu e colaboradores [5, 19, 21, 24] determinaram, a partir de dados de isotermas de adsorção, constantes de equilíbrio para adsorção de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) em soluções aquosas com diferentes valores de pH. Do nosso conhecimento, ainda não existem para essa superfície específica, parâmetros termodinâmicos obtidos a partir de experimentos de calorimetria, que tratam de interações energéticas na interface sólido/solução.

1.3. Adsorção

O termo adsorção parece ter sido introduzido por Kayser [89], em 1881,

quando da distinção entre condensação e absorção de gases em superfícies. McBain [90] propôs o termo sorção para abranger adsorção em superfícies, absorção por penetração no retículo do sólido, condensação capilar dentro dos poros, troca iônica etc. Em muitos casos é difícil decidir se sorção ou adsorção é o termo mais apropriado, sendo comum, algumas vezes, o tratamento de tais termos como sinônimos.

Os processos de adsorção podem ser classificados de acordo com as fases que constituem a interface: líquido/gás, sólido/gás, sólido/líquido e líquido/líquido, e de acordo com os tipos de força agindo na superfície: processo físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). Na adsorção física, a nuvem eletrônica da espécie adsorvida interage como um todo com o adsorvente. Por outro lado, na quimissorção, a transferência e compartilhamento de elétrons (formação de um novo orbital molecular) ocorre entre o adsorvente e o adsorbato [91].

Na adsorção de gases por adsorventes sólidos, a fisissorção envolve forças intermoleculares (forças de van der Waals, ligações de hidrogênio etc), ao passo que a adsorção química envolve, conforme já mencionado, forças resultantes do compartilhamento de elétrons, cujo processo está associado à formação de um composto químico envolvendo o adsorvente e a primeira camada da substância adsorvida. De acordo com Oscik [92], ambas as espécies de adsorção são distinguíveis por:

1. Energia de adsorção - pequena no caso de fisissorção e grande no caso de quimissorção.
2. Reversibilidade - o adsorbato pode ser removido da superfície com relativa facilidade quando a fisissorção está envolvida. A remoção da camada quimicamente adsorvida é muito difícil.

3. Espessura da camada adsorvida - no caso de fisissorção, as camadas adsorvidas são formadas tendo espessura de vários diâmetros da molécula do adsorbato. Em quimissorção formam-se apenas monocamadas.

Diferentes tipos de forças são responsáveis pelas ligações que mantêm juntos o adsorvente e o adsorbato. Em princípio essas forças são iguais àquelas que operam entre dois átomos ou moléculas. Porém, no caso de adsorção, as interações distinguem-se das interações moleculares em gases pelo fato das distâncias entre as moléculas do adsorbato e superfície adsorvente (íons, átomos ou moléculas na superfície) serem pequenas quando comparadas com as distâncias entre moléculas no estado gasoso. Assim, as interações adsorvente/adsorbato são análogas às interações moleculares em meio condensado (solução). O fenômeno de adsorção tem, portanto, muito em comum com associação ou solvatação de líquidos.

1.3.1. Isotermas de adsorção

Em geral, por ser mais fácil de ser tratado quantitativamente, as teorias usadas para explicar o fenômeno da adsorção fixam-se no estudo das isotermas em sistemas sólido/gás.

Ao colocar um sólido finamente dividido em contato com um gás ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento de peso do sólido. Esse fenômeno, denominado adsorção, resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos da superfície do sólido. No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido a uma temperatura constante (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P), de tal forma que:

$$V = f(P/P_0)_T, \text{ gás, sólido} \quad (\text{equação 1.1})$$

onde, P_0 é a pressão de saturação do gás. A equação 1.1 representa uma isoterma de adsorção, que pode ser obtida experimentalmente medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ($P/P_0 = 1$).

Vários são os modelos propostos para descrever os fenômenos de adsorção, resultando em expressões matemáticas distintas para a equação 1.1. A mais antiga das equações isotermas para o sistema sólido/gás é a isoterma de Freundlich. Porém, as mais populares são as isotermas de Langmuir [93] e BET (Brunauer Emmett e Teller) [94].

A teoria de Langmuir é baseada na suposição fundamental de que a camada de adsorção é monomolecular, ou seja, mesmo em completa cobertura da superfície, o número de moléculas adsorvidas não pode exceder o número de sítios ativos. A monocamada de adsorção protege completamente a ação das forças de adsorção e assim inibe a formação de uma outra camada.

Até o momento, uma isoterma de adsorção de aplicação geral ainda não é disponível para sistemas sólido/solução. O modelo monomolecular de Langmuir, embora tenha aplicações limitadas, tem sido bastante utilizado e, geralmente, serve como base para desenvolvimentos mais detalhados [95, 96]].

1.3.2. Modelos de adsorção para o sistema sólido/solução

As principais formas de isotermas de adsorção para o sistema sólido/solução são convencionalmente agrupadas em quatro classes características, identificadas com base no formato da parte inicial da isoterma (figura 1.5). Os subgrupos estão relacionados ao comportamento para concentrações mais altas [97]. A classe L (Langmuir) é a mais comum, sendo caracterizada por uma região inicial côncava ao eixo de concentração. Para a classe S a curva inicial é convexa ao eixo de concentração, e isso é

freqüentemente seguido por um ponto de inflexão levando a uma isoterma na forma S; A classe H (alta afinidade) resulta de uma adsorção extremamente forte em concentrações muito baixas, dando um aparente intercepto no eixo das ordenadas. A classe C tem inicialmente uma porção linear que indica partição constante do soluto entre solução e adsorvente, e ocorre com adsorventes microporosos.

Giles e colaboradores [98, 99] relacionam o mecanismo de adsorção e orientação de moléculas à forma da isoterma. No caso das isotermas classe S, a orientação das moléculas do adsorbato na camada da superfície é vertical ou possivelmente inclinada. No caso das isotermas classe L, a orientação das moléculas do adsorbato é horizontal. As isotermas classe H correspondem à adsorção de moléculas muito grandes.

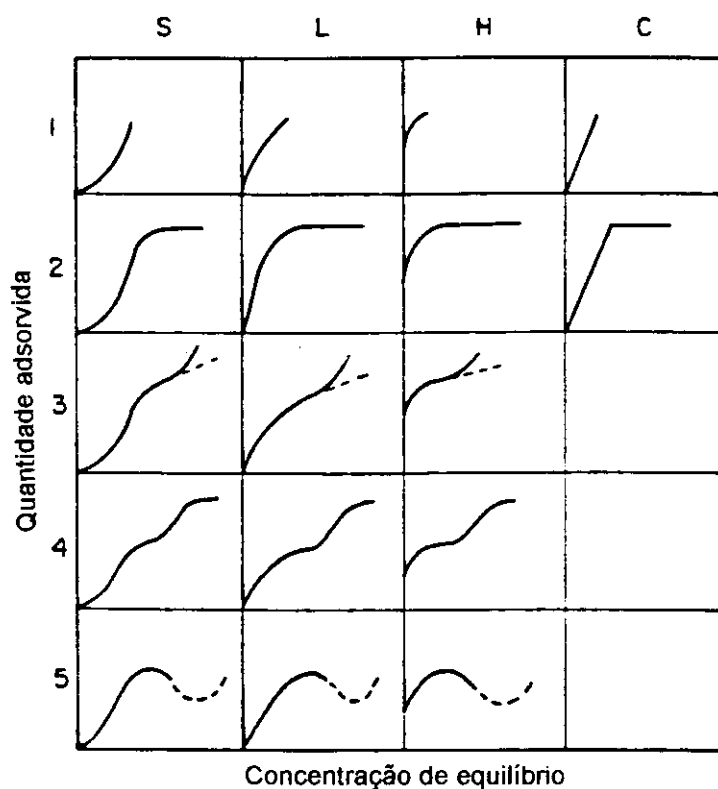


Figura 1.5. Classificação das formas de isotermas segundo Giles

1.4. Calorimetria de adsorção

A calorimetria é a técnica mais apropriada para o estudo da energia envolvida nas interações que ocorrem na interface sólido/solução [100]. O conhecimento do tipo de espécie adsorvida e da sua energia de interação pode fornecer subsídios para um detalhamento dos sítios da superfície. Sua principal vantagem é que a termodinâmica da adsorção é totalmente determinada diretamente em um único experimento. Em outros métodos é necessário uma série de experimentos a diferentes temperaturas para que sejam obtidos os mesmos parâmetros, sempre supondo que estes são independentes da temperatura na faixa estudada [101].

Alguns estudos de adsorção têm sido realizados através de métodos calorimétricos [102-109]. No entanto, descrições através de parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, raramente são encontradas na literatura.

A interpretação de dados calorimétricos para as interações que ocorrem na interface sólido/solução (sistema heterogêneo) é bastante complexa, uma vez que vários processos físicos e químicos contribuem para a energia de adsorção [110]. As interações entre um grupo funcional imobilizado e uma espécie em solução são diferentes daquelas que ocorrem nas reações em solução (sistema homogêneo). As diferenças podem ser atribuídas a fatores tais como: efeitos de solvatação, efeitos de dipolos e restrições estéricas [88]. A interação resultante depende da reatividade e acessibilidade do grupo funcional na interface, em relação às espécies presentes na solução. Estudos sobre reatividade de grupos funcionais imobilizados em superfícies [111-115] indicam que as reações químicas em meio homogêneo são transferíveis para reações em superfícies.

2. OBJETIVOS

Estudos termoquímicos de interações entre íons metálicos e superfícies funcionalizadas vêm sendo realizados em nosso laboratório. A sistemática utilizada consiste em determinar calorimetricamente as quantidades de energia e, em experimentos à parte, utilizando isotermas de adsorção, determinar as quantidades de substância envolvidas. Basicamente, então, os dados de energia e quantidades de reação vêm de experimentos independentes.

Buscando um maior entendimento dos aspectos termodinâmicos das interações na interface sólido/solução, e dar uma contribuição significativa em relação à sistemática até agora utilizada, procurou-se, como objetivo principal deste trabalho, desenvolver um método no qual quantidades de energias e as correspondentes quantidades de reação pudessem ser determinadas em um único experimento. Utilizou-se então esta sistemática, tendo em vista os demais objetivos:

2.1. Avaliar as energias das interações dos cátions Ag(I), Hg(II), Cu(II), Zn(II) e Ni(II) com sílica gel funcionalizada com o organossilano 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, em meio aquoso e etanólico.

2.2. Estender a investigação termoquímica em meio heterogêneo aos complexos formados por aminas primárias, quando de suas interações com os cátions imobilizados na superfície da sílica funcionalizada

2.3. Conhecer a distribuição, em termos de energia de interação, dos sítios na superfície da sílica gel.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Secagem e purificação dos solventes

3.1.1. Água: Foi destilada em coluna de vidro de 1,0 m de altura, adicionou-se solução aquosa de permanganato de potássio e fez-se nova destilação.

3.1.2. Etanol (Nuclear): Adicionou-se óxido de cálcio previamente calcinado a 1173 K durante doze horas, fez-se refluxo durante vinte e quatro horas e em seguida a destilação. Cada litro de etanol destilado foi refluxado com 5,0 g de magnésio (previamente lavado com HCl 0,5 mol dm⁻³, em seguida com etanol comercial e depois seco a vácuo durante quatro horas) e 0,5 g de iodo, durante duas horas [116]. Recolheu-se a fração intermediária do destilado e armazenou-se em frasco contendo peneira molecular de 4 Å.

3.1.3. Acetona (Nuclear): Cerca de 150 g de sulfato de sódio anidro foram adicionados a 1000 cm³ do solvente que, em seguida, foi deixado em repouso por quarenta e oito horas e depois filtrado. Após a filtração foram adicionados 100 g de sulfato de cálcio anidro, em seguida fez-se refluxo por duas horas e, logo após, a destilação [117].

3.1.4. Xileno (Merck): Ao produto de pureza analítica, adicionou-se fita de sódio metálico e fez-se a destilação, sendo a fração intermediária recolhida e utilizada logo em seguida [117].

3.1.5. Clorofórmio (Nuclear): O solvente foi lavado várias vezes com água bidestilada, em seguida com solução aquosa de carbonato de sódio (aproximadamente 5 %), depois com solução diluída de ácido clorídrico e, novamente, com água bidestilada, repetidas vezes até apresentar pH neutro. Adicionou-se cloreto de cálcio anidro e fez-se a destilação [118].

3.2. Preparação e padronização das soluções

3.2.1. Solução de ditizona $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$: Foram dissolvidos 10,0 mg de ditizona em 1000 cm³ de clorofórmio. A solução foi armazenada em frasco escuro e mantida em geladeira [116, 119].

3.2.2. Solução de EDTA (Anidrol-P.A.) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$: Foi preparada dissolvendo-se 37,22 mg do sal etilenodiaminotetracetato dissódico (previamente seco a 353 K, durante três dias) em 1000 cm³ de água bidestilada. A solução foi padronizada com solução padrão de zinco $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, utilizando-se negro de eriocromo-T (Erio-T) como indicador [120], e guardada em recipiente de polietileno.

3.2.3. Solução tampão pH=10 (NH_4Cl / NH_4OH): 70,0 g de NH_4Cl foram dissolvidos em 570,0 cm³ de NH_4OH concentrado e adicionou-se água bidestilada até o volume de 1000 cm³ [120].

3.2.4. Preparação e padronização das soluções dos cátions metálicos

As soluções dos cátions metálicos foram preparadas a partir dos sais de grau analítico AgNO_3 (Vetec), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba), CuCl_2 (Merck), ZnCl_2

(Ecibra), HgCl_2 (Vetec) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba), utilizando-se uma massa apropriada para serem obtidas concentrações na faixa de $8,0 \times 10^{-3}$ a $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em etanol e 0,1 a $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ em água bidestilada. O cloreto de cobre anidro (utilizado apenas em meio etanólico) foi obtido a partir do sal hidratado $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aquecendo-se a 383 K em linha de vácuo, durante oito horas [121]. O cloreto de zinco foi seco em linha de vácuo durante seis horas e manipulado em atmosfera de nitrogênio.

As soluções de AgNO_3 foram padronizadas seguindo-se o método de Mohr [122]. As soluções dos sais de $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Ni}(\text{II})$ foram padronizadas através de titulação complexométrica direta com EDTA [120]. Para cobre e níquel utilizou-se murexida como indicador. No caso do zinco, o indicador utilizado foi o Erio-T.

As soluções de HgCl_2 , dada a dificuldade de identificação do ponto final, foram padronizadas por titulação envolvendo reação de deslocamento com solução equimolar Mg-EDTA , utilizando-se Erio-T como indicador [120].

3.2.5. Soluções das aminas primárias

Metilamina (Aldrich), etilamina (Riedel-de Haen), propilamina (Aldrich) e n-butilamina (Riedel) foram destiladas em um microdestilador. As soluções dessas aminas ($0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ em água bidestilada) foram padronizadas, através de titulação potenciométrica, com solução de HCl ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), previamente padronizada por titulação potenciométrica com solução de hidróxido de sódio [122].

3.3. Reagentes

3.3.1. Sílica gel: Utilizou-se sílica gel (Fluka), com dimensões de partículas entre

70 e 230 mesh, diâmetro médio de poros de 60 Å e granulometria de 0,063 a 0,200 mm.

3.3.2. 3-Mercaptopropiltrimetoxissilano, 3-MPTS. O produto da Aldrich, apresentando 95 % de grau de pureza, foi utilizado sem purificação prévia.

3.4. Purificação do tris(hidroximetil)aminometano, THAM

O tris(hidroximetil)aminometano (Carlo Erba), utilizado para calibrar quimicamente o calorímetro, foi triturado e deixado durante oito horas em estufa a 393 K. Em seguida, foi sublimado a vácuo e sua pureza foi determinada por titulação potenciométrica com solução de ácido clorídrico 0,1046 mol dm⁻³.

A pureza de 99,93 % encontrada para o THAM é o valor médio resultante de três determinações (tabela 3.1).

Tabela 3.1. Determinação da pureza do THAM

massa do THAM/mg	V _{HCL} no ponto final/cm ³	pureza do THAM/%
238,93	18,85	99,96
213,14	16,81	99,93
188,73	14,88	99,90

3.5. Ativação e funcionalização da superfície da sílica gel

A água fisicamente adsorvida na superfície da sílica gel foi inicialmente removida através do tratamento de ativação da superfície, aquecendo-se a 423 K em linha de vácuo, durante oito horas [123-126].

Conhecendo-se a quantidade de grupos silanóis disponíveis por grama de sílica, α_{OH} , é possível calcular a relação molar requerida para o processo de funcionalização da superfície [127]:

$$\alpha_{OH} = S_{BET} \times \beta_{OH} \quad (\text{equação 3.1})$$

onde, β_{OH} é o número de grupos silanóis por nm^2 .

Para as sílicas com área superficial entre 300 e 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ o valor de β_{OH} é de quatro a cinco grupos OH por nm^2 [52-60]. Utilizando-se um valor intermediário, $\beta_{OH} = 4,5$, e o valor da área superficial encontrado para a sílica utilizada neste trabalho, $S_{BET} = 422,0 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ($422,0 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \text{g}^{-1}$), tem-se:

$$\alpha_{OH} = 422,0 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \text{g}^{-1} \times 4,5 \text{ grupos OH nm}^{-2} = 1,899 \times 10^{21}$$

A quantidade em mmoles é obtida dividindo-se esse valor pela constante de Avogadro:

$$\alpha_{OH} = 1,899 \times 10^{21} / 6,023 \times 10^{23} = 3,15 \times 10^{-3} \text{ mmoles g}^{-1}$$

No processo de funcionalização, foram utilizados 40,0 g de sílica gel. Admitindo-se, portanto, a existência de 3,15 mmoles de grupos silanóis por grama de sílica, fez-se necessário uma quantidade de 126 mmoles do organossilano 3-MPTS ($M = 196 \text{ g mol}^{-1}$; $d = 1,039 \text{ g cm}^{-3}$), que corresponde a um volume de 25,0 cm^3 (levando-se em consideração que o organossilano apresenta uma porcentagem de 95% em massa). Assim, 40,0 g da sílica ativada foram tratados com 25,0 cm^3 de 3-MPTS em 250,0 cm^3 de xileno. A mistura foi aquecida sob leve refluxo do solvente, em atmosfera de nitrogênio, durante

setenta e duas horas. A sílica funcionalizada, Sil-SH, foi lavada várias vezes com xileno e acetona até que os resíduos de lavagens não indicassem a presença de grupos mercapto [128], em seguida seca a 323 K em linha de vácuo, durante seis horas.

Assumindo-se uma camada não polimerizada do organossilano, a funcionalização pode ser representada conforme o esquema a seguir (figura 3.1):

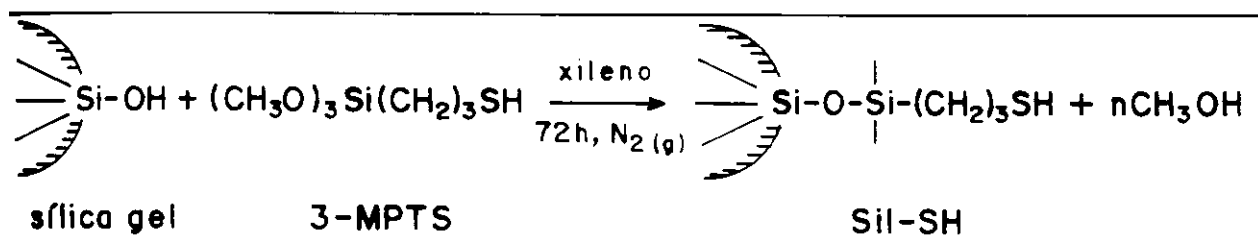


Figura 3.1. Esquema de funcionalização da sílica gel com o organossilano 3-MPTS

3.6. Obtenção da SiI-SM^{n+} [$M = \text{Ag(I)}, \text{Hg(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Ni(II)}$ e Cu(II)]

Amostras de sílica funcionalizada, Sil-SH, foram adicionadas a soluções aquosas dos sais especificados na secção 3.2.4, em concentrações suficientes para interação máxima de cátions com a superfície (tais concentrações foram conhecidas após a determinação da capacidade máxima de interação dos cátions, através do método desenvolvido de titulação calorimétrica, apresentado na secção 3.8). Após várias horas de agitação, foram feitos testes qualitativos, utilizando-se a reação com ditizona [119], para detectar a presença dos cátions nas soluções de equilíbrio. As amostras contendo os cátions, SiI-SM^{n+} , foram

lavadas com água e acetona, em seguida secas a 323 K em linha de vácuo, durante seis horas.

3.7. Técnicas utilizadas na caracterização da Sil-SH

3.7.1 Análise elementar de carbono

A análise de carbono da Sil-SH foi feita em um analisador elementar PE-2400, no Instituto de Química da Unicamp. Foram obtidos resultados utilizando-se Pb_3O_4 e NaF (na proporção 7:1) como agente oxidante [129] e sem a utilização deste.

3.7.2. Determinação da área superficial específica, S_{BET}

As áreas superficiais específicas da sílica gel e da Sil-SH foram determinadas através do modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como modelo de BET [94], utilizando-se o aparelho Flowsorb II 2300 (Micromeritics). Nas medidas de áreas, um volume de gás nitrogênio é adsorvido a diversas pressões, recobrando inteiramente a superfície do sólido com uma camada monomolecular, a 77 K.

3.7.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Foram obtidas curvas termogravimétricas da Sil-SH e da sílica gel em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 9900. Foram utilizados cerca de 16 mg das amostras, a uma razão de aquecimento

programada em 10 °C / min. Durante o experimento, o forno foi mantido sob fluxo constante de argônio.

3.7.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Através da técnica de reflectância difusa [22, 130], espectros de absorção na região do infravermelho da sílica gel e Sil-SH foram obtidos, na faixa de 4000 a 1200 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se um espectrofotômetro FTIR série 1600 (Perkin-Elmer), com um acessório de reflectância difusa. Para o organossilano 3-MPTS, utilizou-se a técnica de filme em janelas de KBr.

3.7.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono e silício no estado sólido.

Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si com polarização cruzada e rotação do ângulo mágico, CP / MAS RMN [86, 131], foram obtidos em um espectrofotômetro AC 300 / P Bruker, operando a 75,47 MHz para ^{13}C e 59,63 MHz para ^{29}Si . As amostras de sílica gel e Sil-SH foram introduzidas em rotores de óxido de zircônio de 7 mm de diâmetro. Os deslocamentos químicos são dados em relação ao TMS. As seguintes condições experimentais foram usadas para as análises de ^{13}C da Sil-SH: rotação de 4000 Hz; comprimento de pulso = 4,0 μs ; tempo de contacto = 3,0 ms; número de acumulações = 512; tempo entre cada acumulação (tempo de relaxação) = 3,0 s. Para as análises de ^{29}Si , tanto da sílica gel quanto da Sil-SH, as condições de CP foram: rotação de 4000 Hz; comprimento de pulso = 9,3 μs ; tempo de contacto = 3,0 ms; número de acumulações = 2233; tempo de relaxação = 3,0 s.

3.8. Titulações calorimétricas

Os dados termoquímicos referentes aos processos de interação dos cátions metálicos Ag, Hg, Zn, Ni e Cu com a Sil-SH e das aminas primárias com a Sil-SH contendo os cátions, Sil-SMⁿ⁺, foram obtidos a partir de titulações calorimétricas incrementais, a 298,15 K, utilizando-se um sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-2.

Soluções termostatizadas dos cátions metálicos foram adicionadas ao vaso calorimétrico de reação contendo uma massa apropriada de Sil-SH suspensa, por meio de agitação mecânica, em um determinado volume de solvente (as condições experimentais são apresentadas na tabela 3.2). Em todas as determinações sempre foram utilizadas quantidades analíticas.

Tabela 3.2. Condições experimentais utilizadas nas titulações calorimétricas referentes aos processos de interação Sil-SH / cátions. V_0 é o volume inicial de solvente no vaso calorimétrico e $V_{ad(i)}$ é o volume de titulante adicionado em cada ponto da titulação calorimétrica.

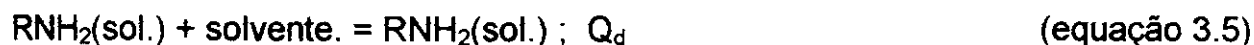
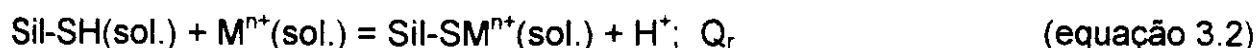
cátions	concentração/mol dm ⁻³		V_0 / cm ³		$V_{ad(i)}$ / cm ³		massa de Sil-SH/g	
	água	etanol	água	etanol	água	etanol	água	etanol
Ag(I)	0,125	0,049	90,0	110,0	0,50	0,50	1,0	0,3
Hg(II)	0,125	0,050	110,0	110,0	0,50	0,50	2,0	0,3
Cu(II)	0,100	0,008	90,0	90,0	0,25	0,50	2,0	2,0
Zn(II)	0,100	0,050	90,0	90,0	1,00	1,00	2,0	2,0
Ni(II)	0,250	—	90,0	—	0,25	—	2,0	—

Para as titulações com aminas, sucessivas alíquotas de 0,5 cm³ de soluções de etilamina foram adicionadas ao vaso calorimétrico contendo Sil-SMⁿ⁺ (0,6 g para M = Ag e Hg; 1,0 g para M = Zn, Ni e Cu) suspensa em 90,0 cm³ de

água bidestilada. Também foram feitas adições incrementais das soluções aquosas de metilamina, propilamina e n-butilamina às suspensões de 1,0 g de Sil-SHg (Sil-SH contendo mercúrio) em 90,0 cm³ de água. Para cada uma dessas três últimas aminas, foram realizados dois experimentos de titulação calorimétrica, com o propósito de verificar a reprodutibilidade das medidas.

Em todos os experimentos de titulação calorimétrica, o titulante (solução dos cátions ou aminas) foi adicionado até que nenhum efeito térmico fosse observado, ou seja, até que ocorresse a saturação da superfície.

Os efeitos térmicos resultantes das interações adsorvente/adsorbato, são representados a seguir:



onde, R = CH₃ , C₂H₅ , C₃H₇ e C₄H₉

Para subtrair o efeito térmico de diluição, Q_d , foram efetuadas diluições do titulante em ausência do adsorvente. O efeito térmico resultante, Q_{res} , é determinado como segue:

$$Q_{\text{res}} = Q_r - Q_d \quad (\text{equação 3.6})$$

As energias de interação, Q_{int(i)} , foram então obtidas em cada ponto da titulação calorimétrica, aplicando-se a equação:

$$Q_{\text{int}}(i) = \sum Q_{\text{res}}(i) - \sum Q_{\text{res}}(i-1) \quad (\text{equação 3.7})$$

Na determinação do efeito térmico de reação, Q_r , à cada adição do titulante interrompeu-se a agitação mecânica e, após cinco minutos (tempo necessário para decantar o sólido), retirou-se $1,0 \text{ cm}^3$ do sobrenadante, para determinar a concentração de equilíbrio e, desta forma, a quantidade de substância que interage com a superfície em cada ponto da titulação calorimétrica, $n_{\text{int}(i)}$:

$$n_{\text{int}(i)} = n_{\text{adc}}(i) - (n_{\text{eq}}(i) - n_{\text{eq}}(i-1)) \quad (\text{equação 3.8})$$

sendo n_{adc} a quantidade de substância adicionada e n_{eq} a quantidade de substância em equilíbrio no vaso calorimétrico. Para isto, construiu-se um vaso calorimétrico de reação apropriado para a retirada de alíquotas. Com exceção do mercúrio, as concentrações de equilíbrio dos cátions foram determinadas por absorção atômica em um espectrofotômetro Perkin Elmer 5000. No caso do mercúrio, as concentrações de equilíbrio foram determinadas através de análises espectrofotométricas com ditizona [132]. A determinação quantitativa das aminas foi feita através de titulações microcalorimétricas, conforme descritas na secção 3.13.

3.9. Descrição do sistema calorimétrico LKB 8700-2

O vaso calorimétrico de reação (figura 3.2) é um frasco de vidro em borossilicato com capacidade para $130,0 \text{ cm}^3$, contendo um tubo capilar para a adição do titulante (A) e outro para retirada de alíquotas do sobrenadante (B); um tubo (C) para a resistência de calibração de 50 ohms; um tubo (D) contendo óleo de silicone, onde se encontra um termistor NTC de 2200 ohms (valor nominal a

25 °C). Um outro tubo (E) é utilizado para resfriar o sistema, quando é necessário abaixar a temperatura do vaso calorimétrico.

O titulante é termostatizado em uma serpentina de Polietileno (F) conectada a uma bureta. A agitação mecânica é feita por um agitador de ouro (G) preso à tampa de bronze cromado (H), onde se fixa o vaso calorimétrico que é introduzido em uma jaqueta isotérmica (I) também feita em bronze cromado. Todo esse sistema é mergulhado em um banho termostatzado, cuja temperatura pode ser mantida constante em aproximadamente 0,001 °C.

A variação de temperatura decorrente do processo de adição do titulante ou da passagem de uma corrente elétrica pela resistência de calibração, é detectada pelo termistor, que é um dos braços de uma ponte de Wheatstone. O sinal elétrico da ponte é amplificado e detectado por um registrador potenciométrico.

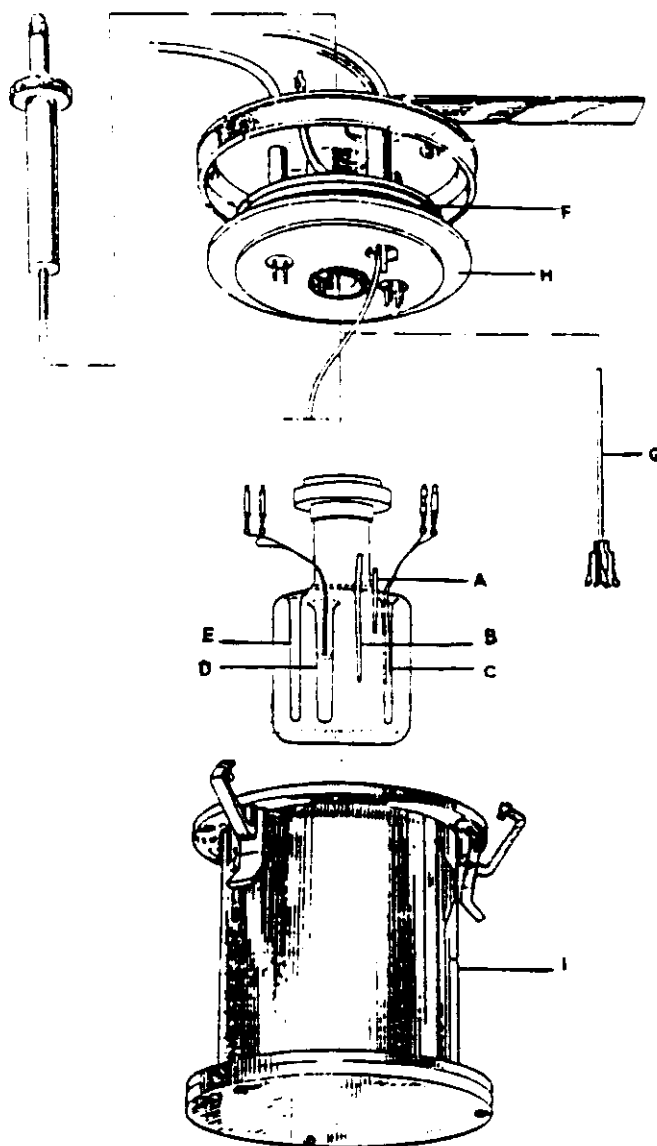
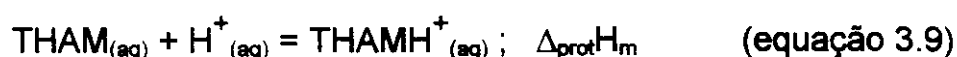


Figura 3.2. Vaso calorimétrico adaptado para o sistema de retirada de alíquotas

3.10. Calibração do sistema calorimétrico

O teste de reprodutibilidade e exatidão da calibração elétrica do sistema calorimétrico LKB 8700-2 foi feito conforme recomendação da IUPAC [133, 134]. Determinou-se a variação de entalpia, $\Delta_{\text{prot}}H_m$, para a reação de protonação do tris(hidroximetil)aminometano, THAM, com ácido clorídrico 0,0998 mol dm⁻³:



A solução do ácido clorídrico foi adicionada ao vaso calorimétrico contendo solução 0,0087 mol dm⁻³ do THAM. Um efeito térmico, Q_{obs} , foi observado após cada adição do titulante.. O valor de $\Delta_{\text{prot}}H_m$ encontrado para a reação é concordante com os valores da literatura [135-140] (tabela 3.3). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.4.

Tabela 3.3. Valores de $\Delta_{\text{prot}}H_m$ do THAM encontrados na literatura

Autor	$-\Delta_{\text{prot}}H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
Grenthe e Ots	$-47,44 \pm 0,05$	[135]
Ojelund e Wadso	$-47,48 \pm 0,03$	[136]
Nelander	$-47,48 \pm 0,04$	[137]
Hill, Ojelund e Wadso	$-47,50 \pm 0,03$	[138]
Sturtevant	$-45,68 \pm 0,10$	[139]
Christensen e colaboradores	$-47,61 \pm 0,04$	[140]

Tabela 3.4. Resultados obtidos para a titulação calorimétrica de 100,0 cm³ de THAM 0,0087 mol dm⁻³ com HCl 0,0998 mol dm⁻³, a 298,15 K.

$V_{\text{HCl}} / \text{cm}^3$	$n \times 10^{-5} / \text{mol}$	$-Q_{\text{obs}} / \text{J}$
0,55	5,488	2,609
0,50	4,989	2,371
0,50	4,989	2,369
0,39	3,891	1,840
0,28	2,793	1,315
0,27	2,694	1,277
0,34	3,392	1,613
0,27	2,694	1,278
0,33	3,293	1,562
0,29	2,894	1,396
0,31	3,093	1,457
$\Delta_{\text{prot}}H^{\circ}_m = -47,57 \pm 0,29 \text{ kJ mol}^{-1}$		

Utilizou-se também o processo de quebra de ampolas contendo uma determinada massa do THAM, manuseada em um sistema apropriadamente desenvolvido para o enchimento e selagem de ampolas em atmosfera inerte (figura 3.3). Este consiste de um tubo de vidro com três bocas esmerilhadas e uma torneira (A) para entrada de nitrogênio. Através da boca esmerilhada contendo tampa (B) introduz-se a espátula de manuseio no balão contendo a massa do THAM (C), que é adicionada à ampola (D) através de um pequeno funil (E). Um balão (F) com torneira é usado para conectar a linha de vácuo e nitrogênio ao sistema, antes e após o enchimento da ampola. Após desconectar

o balão (F), a ampola (que continua presa à boca esmerilhada do tubo) é encaixada em um suporte metálico e selada em atmosfera de nitrogênio.

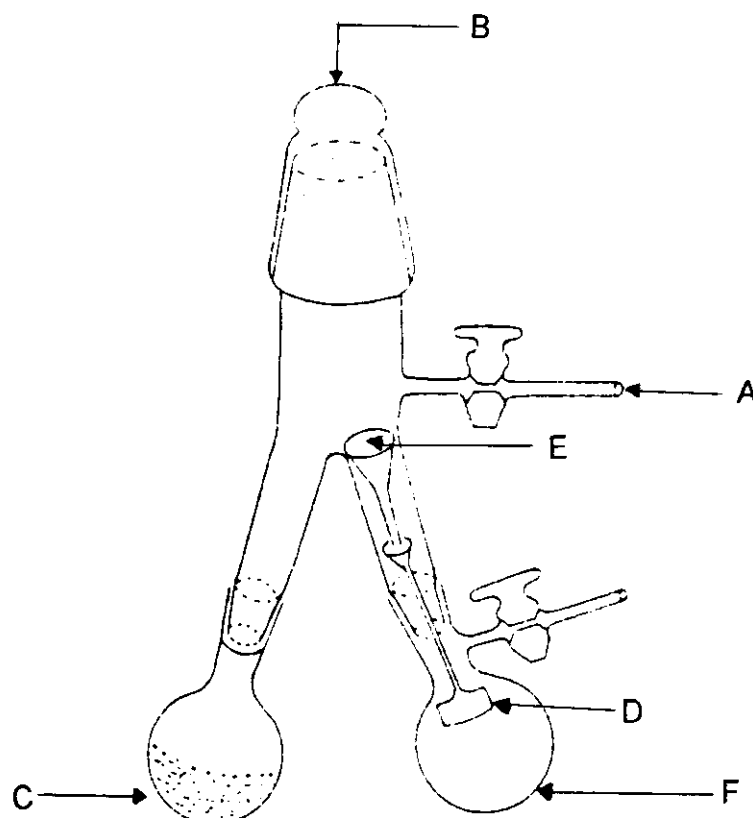
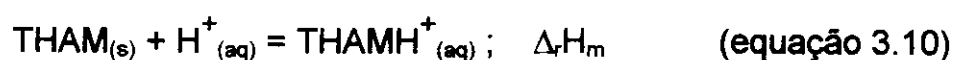


Figura 3.3. Sistema para enchimento e selagem de ampolas em atmosfera inerte.

As amostras contidas nas ampolas foram dissolvidas em 100,0 cm³ de solução de ácido clorídrico 0,1046 mol dm⁻³, dentro do vaso calorimétrico de reação. O processo que ocorre é visto através da equação:



O valor de $\Delta_r H_m$, apresentado na tabela 3.5, é concordante com o valor $(29,738 \pm 0,003 \text{ kJ mol}^{-1})$, recomendado pela IUPAC [141].

Tabela 3.5. Entalpias de dissolução do THAM em HCl 0,1046 mol dm⁻³

$m \times 10^{-3} / \text{g}$	$n \times 10^{-4} / \text{mol}$	$-Q_{\text{obs}} / \text{J}$	$-\Delta_r H^\circ_m / \text{kJ mol}^{-1}$
76,64	6,326	18,636	29,46
61,71	5,094	14,956	29,36
59,56	4,917	14,718	29,93
57,39	4,734	14,133	29,84
54,05	4,461	13,321	29,86
53,18	4,390	13,156	29,97
46,82	3,865	11,528	29,83
44,06	3,637	10,896	29,96
23,35	1,927	5,732	29,75
$\Delta_r H^\circ_m = -29,77 \pm 0,17 \text{ kJ mol}^{-1}$			

3.11. Entalpia diferencial molar de interação, $\Delta_{\text{int}} H$.

As variações de entalpia produzidas pelas interações adsorvente/adsorbato foram determinadas através da técnica de titulação calorimétrica. Esta consiste na medida do efeito térmico decorrente da adição do titulante, Q_r ou Q_d (equações 3.2 - 3.5). Para efeito de simplificação vamos considerar somente Q_r a fim de exemplificar como se calcula estas grandezas. Nas determinações de Q_r , é condição fundamental, para que se inicie o processo de adição do titulante, que o sistema esteja em equilíbrio térmico. Com a adição do titulante, ocorre um efeito térmico dentro do vaso calorimétrico que é detectado imediatamente pelo termistor montado na forma de uma ponte de Wheatstone. O efeito térmico provoca uma variação de temperatura, o que altera a resistência do termistor, refletindo em uma variação do sinal elétrico vindo da

ponte e, conseqüentemente, produzindo um deslocamento, D_r , da pena do registrador. Em seguida realiza-se uma calibração fazendo-se passar uma corrente elétrica (I) durante um intervalo de tempo (t), através da resistência de calibração (R), dissipando uma certa quantidade de energia, Q_{cal} . Novamente ocorre um deslocamento da pena do registrador, D_{cal} , proporcional à variação de entalpia produzida pelo trabalho elétrico. A energia dissipada, Q_{cal} , devido ao efeito Joule resultante, é dada em função da resistência, da corrente aplicada, e do tempo de aplicação da corrente:

$$Q_{cal} = R \cdot I^2 \cdot t \quad (\text{equação 3.11})$$

O valor de Q_r , é então determinado comparando-se o deslocamento D_r com o deslocamento D_{cal} produzido pelo efeito térmico na calibração:

$$Q_r / D_r = Q_{cal} / D_{cal} \quad (\text{equação 3.12})$$

de onde se obtém:

$$Q_r = Q_{cal} (D_r / D_{cal}) = R \cdot I^2 \cdot t (D_r / D_{cal}) \quad (\text{equação 3.13})$$

Determinando-se Q_r , é possível obter o valor da energia diferencial de interação, $Q_{int(i)}$, através das equações 3.6 e 3.7.

A determinação de $\Delta_{int(i)}H$ é ilustrada considerando-se o entalpograma da figura 3.4, que mostra um dos registros gráficos da titulação calorimétrica da suspensão de 1,0 g de SiI-SH com solução de $AgNO_3$ 0,125 mol dm^{-3} . As três linhas indicadas no entalpograma pelos trechos AB, C'D e E'F correspondem, respectivamente, à linha de base antes da adição do titulante, após a adição ou

pré calibração e pós calibração. O trecho BC corresponde ao deslocamento D_r e o trecho DE representa o deslocamento D_{cal} devido ao efeito Joule da calibração elétrica.

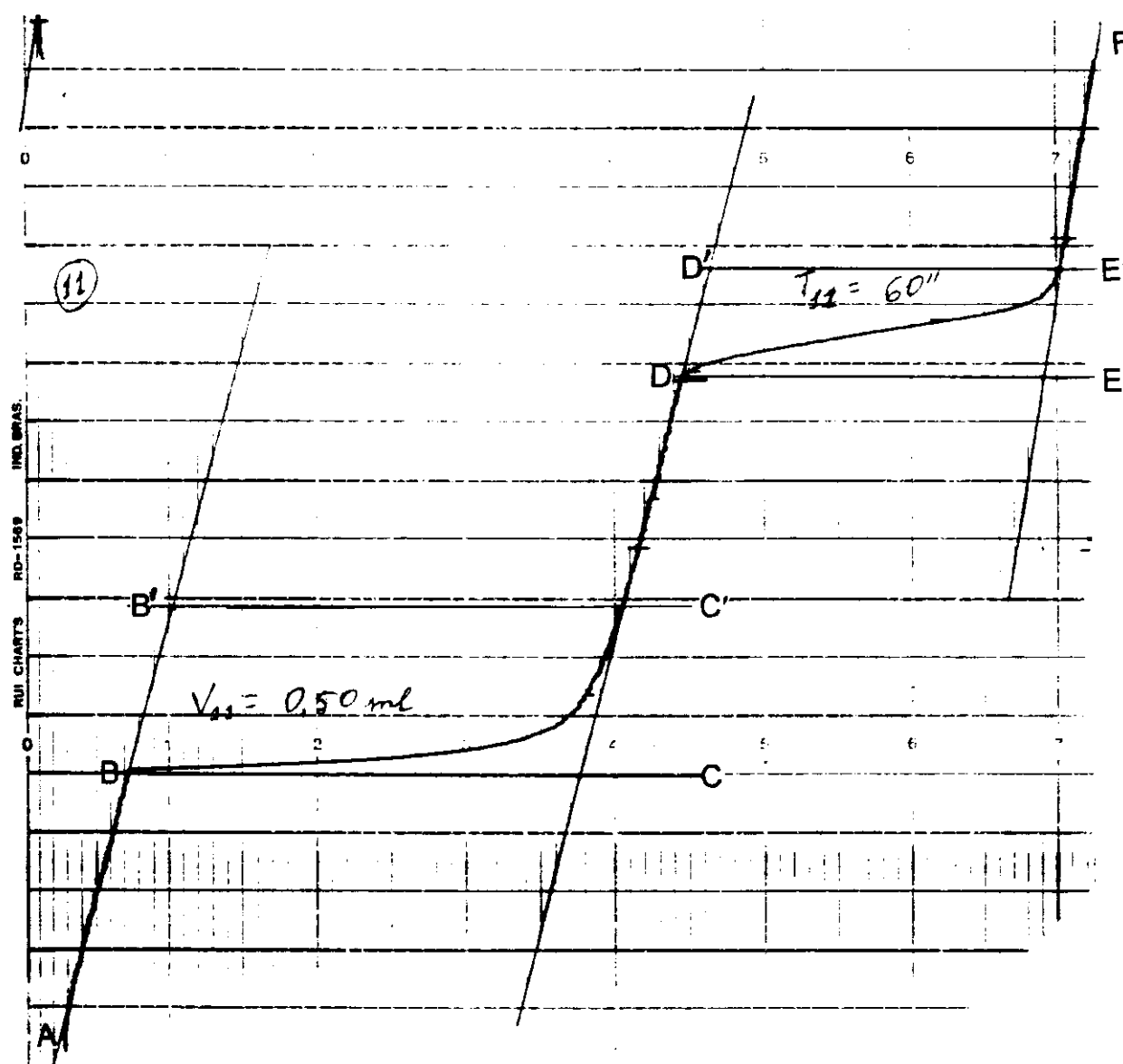


Figura 3.4. Entalpograma de um ponto da titulação da suspensão de 1,0g de Si-SH em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de AgNO₃ 0,125 mol dm⁻³, a 298,15 K

Após medir D_r e D_{cal} , utilizando-se o método de Dickinson [142], obtém-se, pelo uso da equação 3.13 o valor de Q_r que proporcionará a determinação de $Q_{int(i)}$. A entalpia diferencial molar de interação, $\Delta_{int(i)}H$, desenvolvida à cada adição do titulante é função da energia de interação, $Q_{int(i)}$ (equação 3.7), e da quantidade de substância que interage com o adsorvente $n_{int(i)}$ (equação 3.8):

$$\Delta_{int(i)}H = Q_{int(i)} / n_{int(i)} \quad (\text{equação 3.14})$$

3.12. Determinação de Hg(II) com difenilditiocarbazona, ditizona.

Quando uma solução de Hg(II) dissolvido em ácido sulfúrico é agitada com uma solução de ditizona em clorofórmio, o ditizonato de mercúrio, $HgDz_2$, é formado e dissolve-se no clorofórmio formando uma solução laranja. Com um ligeiro excesso de ditizona (manifestado pela cor verde escura da camada do clorofórmio) a extração completa do mercúrio é assegurada. A absorbância da solução é medida em dois comprimentos de onda apropriados, a saber, um no qual a ditizona absorve fortemente e o $HgDz_2$ pouco, e um outro no qual o inverso acontece [143].

Na determinação espectrofotométrica de Hg(II) seguiu-se o seguinte procedimento [132] :

A um tubo de ensaio contendo $1,0 \text{ cm}^3$ da solução de $HgCl_2$ de concentração conhecida, adicionou-se $3,0 \text{ cm}^3$ de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ e $1,0 \text{ cm}^3$ de ácido acético $6,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Para a extração do mercúrio adicionou-se $5,0 \text{ cm}^3$ de

solução $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de ditizona (em várias porções de $1,0 \text{ cm}^3$) até que o último extrato orgânico permanecesse verde. Os extratos foram combinados e efetuou-se a leitura da absorbância. Construiu-se uma curva de calibração seguindo-se este procedimento para oito soluções de HgCl_2 com diferentes concentrações. As leituras de absorbância em comprimento de onda fixo (485 e 610 nm) foram efetuadas em um espectrofotômetro Beckman DU 640

3.13. Método desenvolvido para determinação quantitativa de aminas

O processo de determinação quantitativa de aminas foi realizado no sistema microcalorimétrico (TAM) LKB, modelo 2277. Este possui uma célula de titulação (figura 3.5) que é inserida no cilindro de medida do sistema microcalorimétrico, onde é termostatizada pelos trocadores de calor (A). Um pequeno motor removível (B) permite uma agitação contínua dentro da ampola de titulação (C), internamente revestida com "Teflon", com capacidade para $3,0 \text{ cm}^3$. Conforme descrito na secção 3.8, amostras de sílica gel funcionalizada, contendo os cátions, foram tituladas com soluções de aminas. No cálculo de alguns parâmetros energéticos destas titulações é necessário o conhecimento de dados de energia e também da quantidade de amina que interage em cada ponto da titulação. Para se determinar esta última grandeza, à cada adição do titulante, retira-se uma alíquota do sobrenadante e determina-se a respectiva concentração de amina: coloca-se $2,0 \text{ cm}^3$ de HCl de concentração $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ na ampola de titulação. Soluções de aminas de concentrações conhecidas são colocadas em uma microseringa Hamilton Co (D) e injetadas na ampola de

titulação com o auxílio de um parafuso micrométrico (E). Devido à protonação das aminas, para cada adição há um sinal gerado no calorímetro (figura 3.6), cuja área é dependente do volume e da concentração de amina. Injetando-se volumes fixos, as áreas são proporcionais à concentração. Com os dados de área e concentração, faz-se uma curva de calibração que é usada para determinar as concentrações das soluções retiradas em cada ponto da titulação da Sil-SMⁿ⁺ com as aminas.

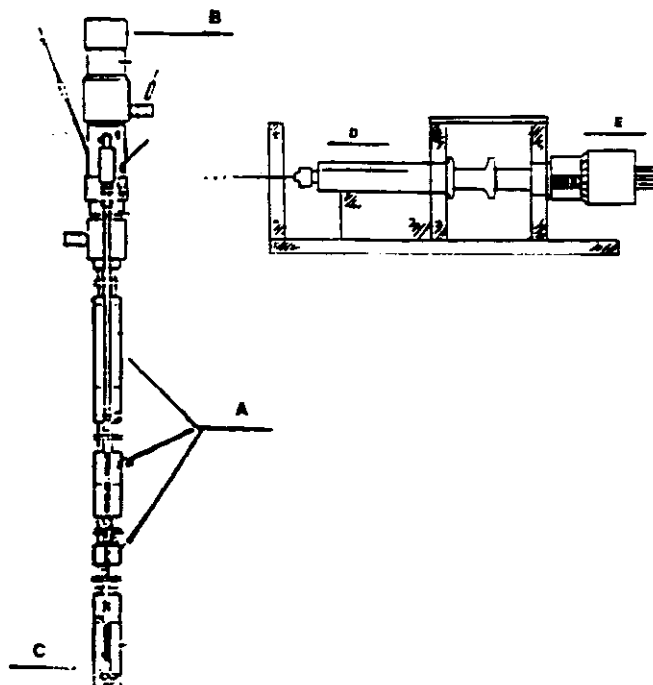


Figura 3.5. Célula de titulação do sistema microcalorimétrico LKB-2277

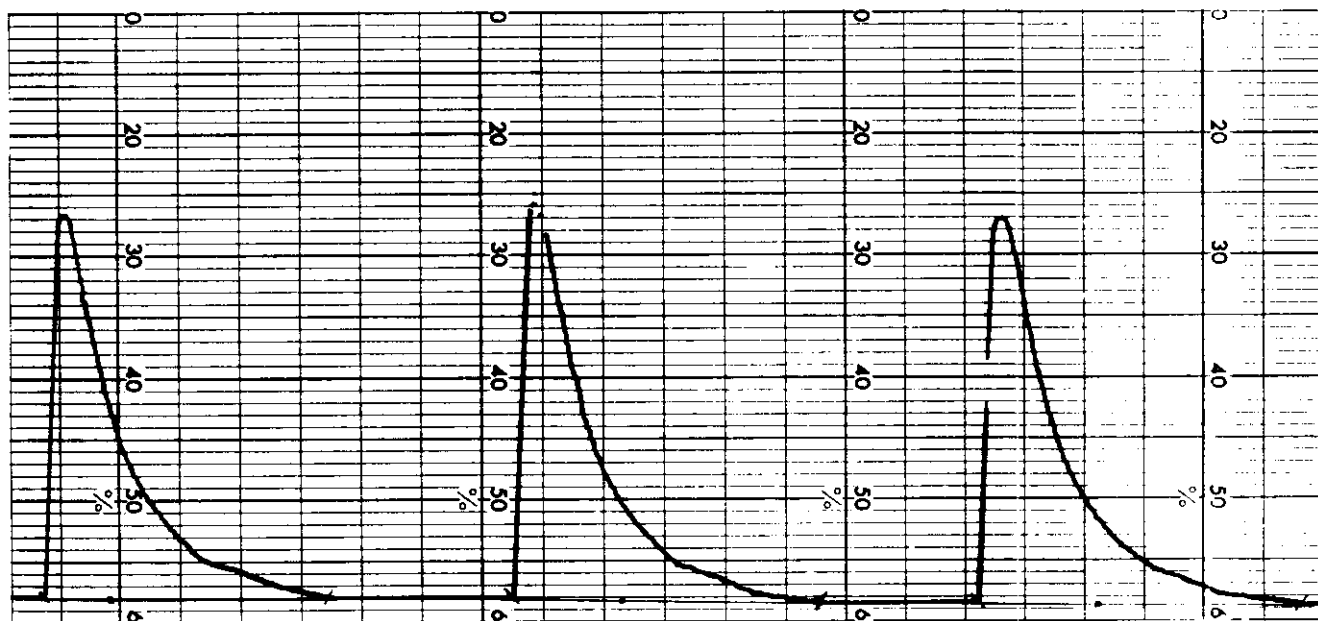


Figura 3.6. Registros gráficos de um dos processos de protonação das aminas

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Si-SH

4.1.1. Determinação da área superficial, S_{ext}

Em geral, a área superficial é um importante parâmetro a ser determinado quando se trata de caracterização de material sólido com propriedades adsorventes, visto que o grau de adsorção de uma dada espécie sobre uma superfície adsorvente depende de outros parâmetros da área superficial efetiva do sólido [9].

Brunauer, Emmett e Teller [94] desenvolveram uma interessante teoria em multicamada (teoria de BET) baseada na teoria de Langmuir. A expressão derivada do modelo é a seguinte:

$$\frac{P / P_0}{a(1 - P / P_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{equação 4.1})$$

onde, a é a quantidade de substância adsorvida por grama de sólido, a_m é a capacidade máxima de substância adsorvida e C é uma constante relacionada com a intensidade de adsorção. As constantes a_m e C podem ser determinadas construindo-se um gráfico $(P / P_0) / a(1 - P / P_0)$ em função de P / P_0 .

O modelo de BET tem sido geralmente aceito como uma base para o método padrão de determinação da área superficial de sólidos, dada a sua

conveniência, bem como a sua posição especial na família das isotermas de adsorção. Segundo os autores, a equação 4.1 pode ser descrita por:

$$\frac{1/V}{[P / (P_o - P)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (\text{equação 4.2})$$

onde V_m ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) é o volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma camada monomolecular.

As hipóteses contidas no modelo de BET desprezam a heterogeneidade na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre as moléculas adsorvidas, que modificam as isotermas à altas pressões. Isso torna a equação 4.2 válida somente para o intervalo de pressões relativas (P / P_o) compreendido entre 0,05 e 0,35. Nesse intervalo de pressão, a variação linear de $(1 / V) [P / (P_o - P)]$ em função de (P / P_o) permite determinar os valores de V_m a partir dos coeficientes angular, a , e linear, b , da reta obtida:

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad (\text{equação 4.3})$$

A área superficial de um sólido, que adsorve um volume de gás em monocamada, pode ser descrita matematicamente na forma simplificada da equação 4.2 como segue:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad (\text{equação 4.3})$$

onde A é a constante de Avogadro, M é o volume molar do gás e N é a área ocupada pela molécula adsorvida.

Na determinação da área superficial, S_{BET} , utilizando-se o aparelho Flowsorb II 2300, os coeficientes angular e linear da reta obtida a partir da equação 4.2, ajustam-se à expressão simplificada de área [144]:

$$S_{BET} = 4,353 \times V_m \quad (\text{equação 4.5})$$

Os cálculos de área superficial foram feitos usando um programa escrito em Microsoft Basic. Os respectivos valores de área encontrados para a sílica gel e Sil-SH foram: 422 ± 8 e $346 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A diminuição após a funcionalização deve-se ao recobrimento de parte dos poros da superfície pelos grupos organossilanos, impedindo o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso aos mesmos [145].

4.1.2. Determinação quantitativa de enxofre a partir de dados termogravimétricos.

As curvas termogravimétricas da sílica gel ativada e da Sil-SH são vistas na figura 4.1, e as principais perdas de massa registradas são apresentadas na tabela 4.1. A primeira etapa de perda de massa da sílica ativada (316-333 K) é atribuída à água fisicamente adsorvida na superfície. A partir de 735 K ocorre uma segunda etapa de perda de massa devido à condensação dos grupos silanóis da superfície, havendo a perda de massa pela liberação de água [9]. Na curva termogravimétrica obtida para a Sil-SH, observa-se a primeira etapa de perda de massa a partir de 331 K, atribuída à água fisicamente adsorvida. A segunda perda de massa observada deve-se à perda do organossilano e também à condensação dos grupos silanóis que não reagiram.

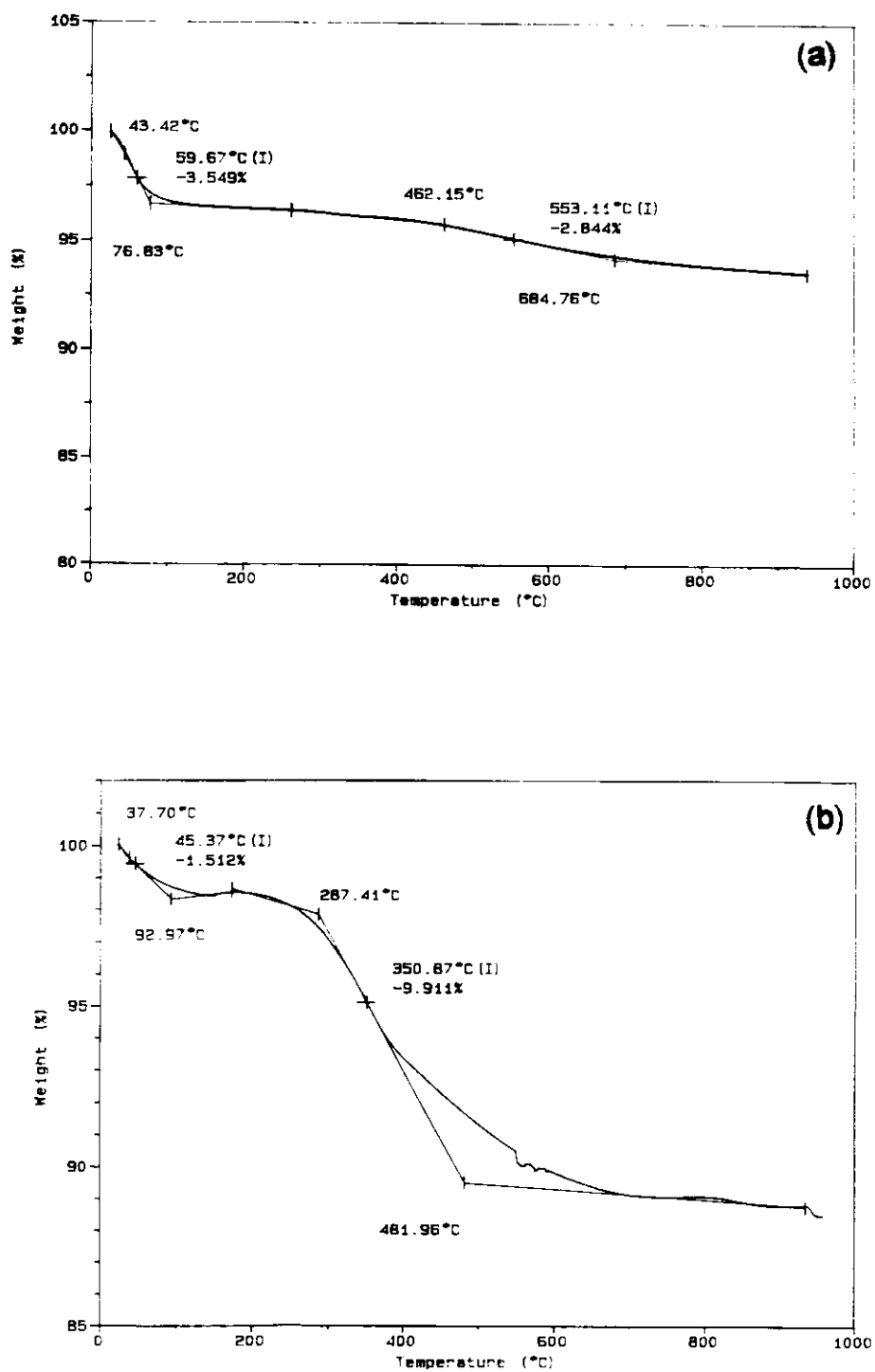


Figura 4.1. Curvas termogravimétricas: (a) sílica gel ativada, (b) Sil-SH

Tabela 4.1. Dados termogravimétricos da sílica gel ativada e Sil-SH

Amostra	Perda de massa / (%)	Temperatura / K
sílica gel ativada	3,55	316 - 332
	2,84	735 - 826
Sil-SH	1,51	310 - 365
	9,91	560 - 754

A partir dos dados termogravimétricos determinou-se, de acordo com um método recentemente desenvolvido em nosso laboratório [36], a quantidade de enxofre presente na Sil-SH. A seqüência de cálculos é dada a seguir:

1. Determinação da quantidade de grupos silanóis presentes por grama de

$$\text{sílica, } \alpha_{\text{OH}} [127]: \alpha_{\text{OH}} = 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$$

Os cálculos envolvidos nesta etapa encontram-se detalhados na parte experimental (secção 3.5).

2. Determinação da quantidade de silanóis que não reagiram:

Nas reações de funcionalização de superfícies com organossilanos de cadeia pequena, como no caso do 3-MPTS utilizado neste trabalho, aproximadamente 45% dos grupos silanóis são ocupados enquanto 55% deles não reagem [48]. Assim, 55% de $3,15 \times 10^{-3} = 1,73 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$. Se 3,15 mmoles causam uma perda de 2,84% na região onde a sílica ativada não tem água adsorvida (735 - 826 K), 1,73 mmoles de grupos Si-OH causarão uma perda de 1,56% devido aos grupos OH remanescentes da Sil-SH.

3. Determinação da perda de massa referente ao ligante na Sil-SH:

$$9,91\% \text{ (segunda etapa de perda de massa da Sil-SH)} - 1,56\% = 8,35\%$$

3.1. Quantidade de massa perdida:

$$8,35\% \text{ de } 16,32 \text{ mg (massa de Sil-SH utilizada)} = 1,36 \times 10^{-3} \text{ g}$$

4. Determinação da quantidade de enxofre contida em $1,36 \times 10^{-3} \text{ g}$:

A perda de massa do organossilano $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ refere-se apenas à matéria orgânica [36], uma vez que a ligação Si-O-Si é bastante estável termicamente [146] e os grupos metoxilas existentes são perdidos em torno de 373 K [147], logo não são considerados nos cálculos de perda de massa do ligante. Deve-se destacar, no entanto, que nem toda a massa da matéria orgânica deve ser considerada, já que a ligação Si-C não se rompe durante o aquecimento, pois é termicamente muito estável [129]. Assim, a massa de matéria orgânica perdida corresponde a 61,0 g/mol de ligante. Sabendo-se que em 61,0 g de matéria orgânica perdida existem 32,0 g de enxofre, em $1,36 \times 10^{-3} \text{ g}$ estarão presentes $7,13 \times 10^{-4} \text{ g}$ de enxofre que correspondem a $2,23 \times 10^{-5}$ moles. Após a normalização, obtém-se então o valor de $1,37 \pm 0,20 \text{ mmoles}$ de enxofre por grama de Sil-SH.

O uso de dados termogravimétricos para fins de determinações quantitativas de ligantes imobilizados em sílica gel, pode fornecer valores não muito precisos, uma vez que os cálculos envolvidos são feitos com base em uma suposição ($\approx 45\%$ dos grupos OH reagem) e uma aproximação ($\beta_{\text{OH}} = 4,5 \pm 0,5$ grupos OH por nm^2 , conforme visto na secção 3.5). No entanto, o valor aqui encontrado será considerado nas discussões dos dados termoquímicos (secção 4.3), já que os mesmos não ficam comprometidos, caso haja qualquer variação neste resultado. Quantidades de ligantes determinadas a partir desta sistemática,

são concordantes com resultados obtidos através de análise elementar dos correspondentes grupos funcionais imobilizados (Cl, N e S) [36].

4.1.3. Análise elementar de carbono

Os resultados das análises de carbono da Sil-SH, feitas com e sem o uso do oxidante, $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{NaF}$ foram, respectivamente, 11,97 e 5,73%. Com base nestes resultados e levando-se em consideração a contribuição de cada forma de ligação do organossilano com os silanóis da superfície [83], determinou-se a quantidade de organossilanos imobilizados na Sil-SH e, portanto, a quantidade de grupos SH presentes em 1,0 g do material adsorvente, uma vez que cada molécula de ligante contém apenas um átomo de enxofre. Os resultados, apresentados na tabela 4.2, foram obtidos pelo uso da equação:

$$\text{Quantidade de ligante imobilizado} = \frac{m \times C_F}{T_C} \quad (\text{equação 4.6})$$

onde,

m = massa de carbono em 1,0 g de Sil-SH

C_F = contribuição de cada forma de ligação do organossilano

T_C = teor de carbono em um mol do ligante

Sabendo-se que existem 3,15 mmoles de grupos OH por grama de sílica (secção 3.5), verifica-se, a partir do resultado fornecido pela análise de carbono com o uso do oxidante (2,33 mmoles de ligante por grama de Sil-SH) que 74% dos grupos OH foram ocupados. Este resultado é bastante divergente do valor 45%, sugerido por Sindorf e Maciel [48]. O valor obtido sem o uso do agente oxidante, 1,12 mmoles g^{-1} , mostra-se, no entanto, mais concordante. Observa-se

ainda que há uma concordância com o valor $1,37 \pm 0,20$ (dentro da propagação de incertezas), obtido a partir dos dados termogravimétricos.

Tabela 4.2. Determinação quantitativa de ligante a partir das análises de carbono

Formas de ligação do organossilano	$T_C / \text{g mol}^{-1}$	$C_F / \%$	Quantidade de ligante na Sil-SH / mmol g ⁻¹	
			sem oxidante	com oxidante
monodentada				
(CH ₃ O) ₂ Si(CH ₂) ₃ SH	60	40	0,382	0,798
bidentada				
(CH ₃ O)Si(CH ₂) ₃ SH	48	55	0,656	1,371
tridentada				
Si(CH ₂) ₃ SH	36	5	0,079	0,166
			total = 1,12	total = 2,33

4.1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Poucos estudos tratam da caracterização de sílicas funcionalizadas com o organossilano 3-MPTS, utilizando-se a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As bandas de absorção que ocorrem entre 3050 - 2850

cm^{-1} e entre $2600 - 2550 \text{ cm}^{-1}$, têm sido utilizadas para caracterizar efetivamente adsorventes funcionalizados com grupos mercapto [5, 6, 22, 130].

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho não é uma técnica apropriada para o estudo de espécies mercapto, devido à fraca intensidade de absorção do grupo SH [22]. A técnica de reflectância difusa aqui utilizada, possibilita o aumento de intensidade das bandas decorrentes da funcionalização da superfície e minimiza contribuições da sílica gel pura, que poderiam obscurecer o espectro da sílica funcionalizada.

Os espectros de infravermelho da sílica gel, do 3-MPTS e da sílica gel funcionalizada, Sil-SH, são vistos na figura 4.2. Na tabela 4.3 encontram-se as atribuições das principais bandas de absorção [22, 37, 130, 148].

Tabela 4.3. Bandas de absorção na região do infravermelho da sílica gel ativada, Sil-SH e 3-MPTS.

Espécies	Frequência / cm^{-1}	Atribuições
3-MPTS	2941 e 2840	ν C-H
	2575	ν S-H
	1456	δ C-H
	1086	ν Si-O-C
	812	ν Si-C
sílica gel	3744	ν O-H dos grupos silanóis
	3700 - 2500	ν O-H da água adsorvida
	1875	absorções do esqueleto da sílica
	1632	δ H-OH da água adsorvida
Sil-SH	2936-2849	ν C-H
	2578	ν S-H

Comparando-se o espectro da Sil-SH (figura 4.2a) com o espectro da sílica gel (figura 4.2b), observa-se o surgimento das bandas em 2578 cm^{-1} e em $2936\text{--}2849\text{ cm}^{-1}$ vistas também no espectro do 3-MPTS (figura 4.2c). A primeira surge devido ao estiramento do grupo S-H [22], enquanto as bandas em 2936 e 2849 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico C-H da cadeia propílica e ao estiramento simétrico C-H dos grupos metoxilas do organossilano.

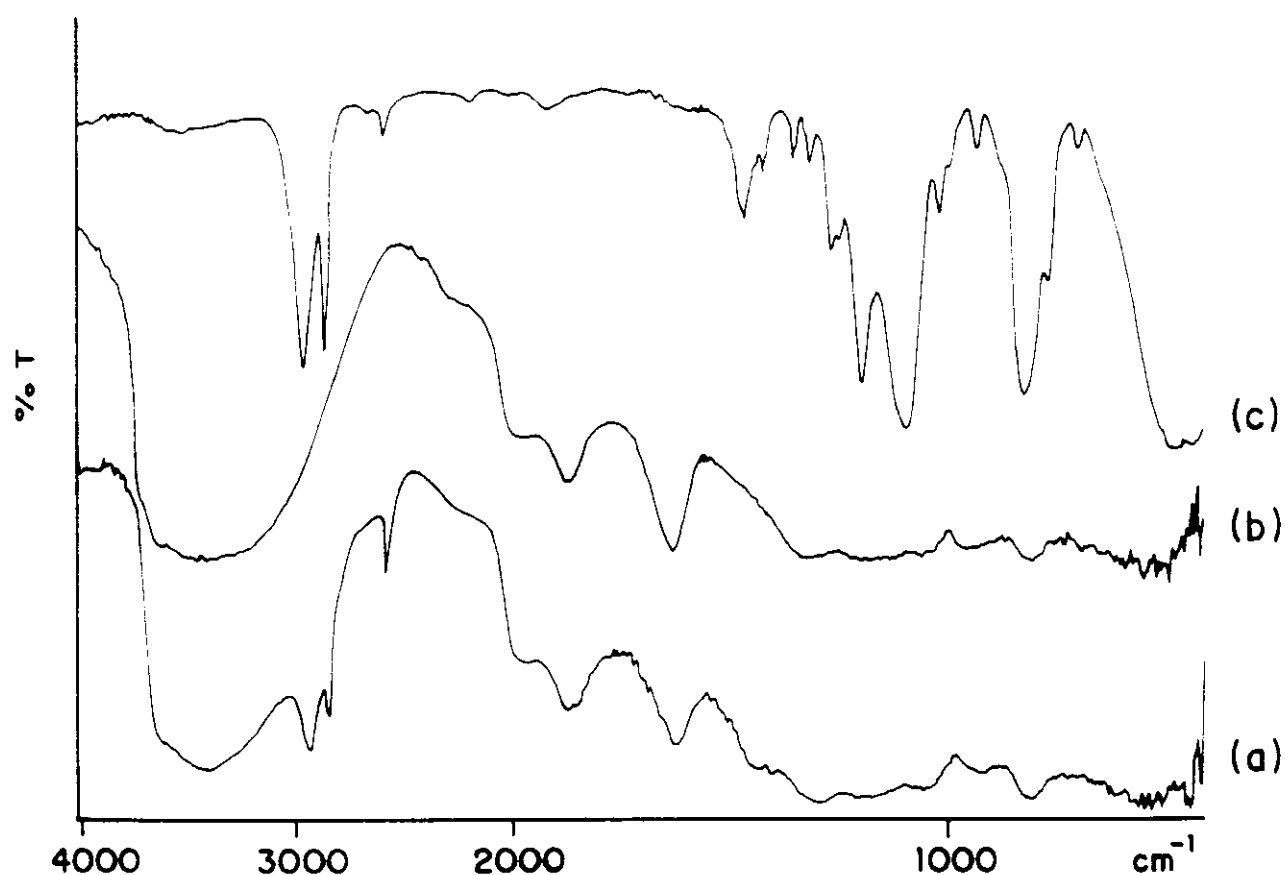


Figura 4.2. Espectros de absorção na região do infravermelho:

(a) Sil-SH, (b) sílica gel, (c) 3-MPTS

4.1.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C) e silício (^{29}Si) no estado sólido

Conforme já mencionado na secção 3.7.5, os espectros de ^{13}C e ^{29}Si da Sil-SH e ^{29}Si da sílica gel foram obtidos utilizando-se a técnica de polarização cruzada e rotação do ângulo mágico, CP/MAS. Essas técnicas minimizam as interações anisotrópicas (dipolo-dipolo) permitindo a obtenção de espectros de RMN em sólidos com uma qualidade aproximadamente igual àquela obtida usualmente em líquidos [86, 131, 147, 149].

No espectro de CP/MAS de ^{13}C da Sil-SH (figura 4.3a) são observados três picos de ressonância atribuídos aos átomos de carbono do organossilano, cuja estrutura, com a correspondente nomenclatura, é vista na figura 4.3b. O pico em 49,6 ppm deve-se ao átomo de carbono do grupo metoxila; em 27,4 ppm surge o pico devido aos átomos de carbono α e β , que não aparece desdobrado devido à baixa eletronegatividade do átomo de enxofre. Já foi observado que ligantes com átomos mais eletronegativos causam picos bem distintos para os carbonos α e β [150]. O pico em 11,3 ppm refere-se ao átomo de carbono γ .

Comparando-se os espectros de CP/MAS de ^{29}Si da sílica gel e da Sil-SH (figura 4.4) verifica-se que no último, além dos picos em -110,6 e -100,9 ppm correspondendo, respectivamente, às espécies SiO_4 (siloxanos) e aos grupos silanóis livres, característicos da sílica gel [86, 151, 152], surgem três diferentes picos de ressonância associados à molécula do organossilano em diferentes vizinhanças químicas [153]. Os picos em -48,5, -56,9 e -66,3 ppm são atribuídos, respectivamente, às estruturas A, B e C da figura 4.5. Esses resultados são concordantes com aqueles obtidos por Maciel e colaboradores [86].

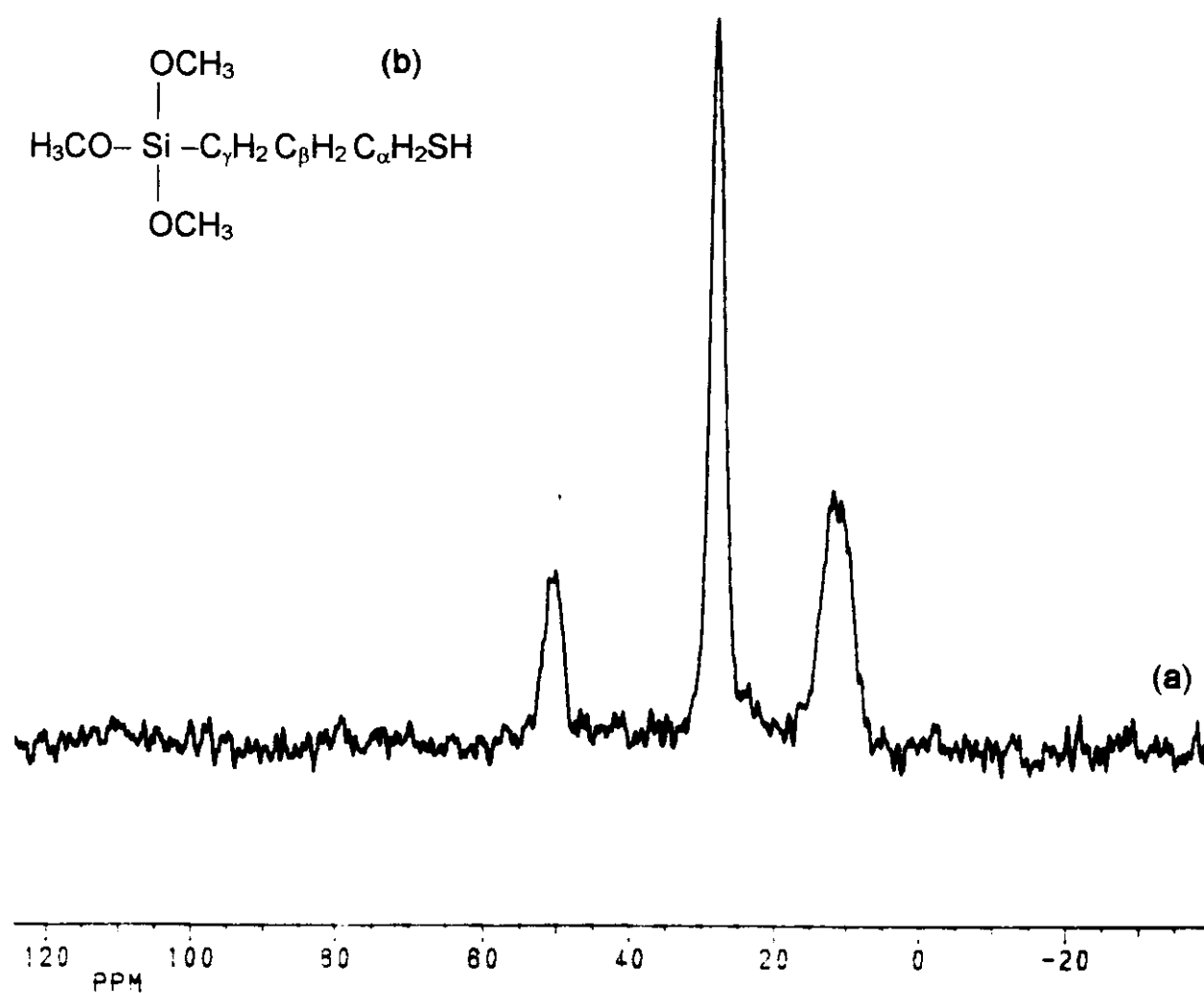


Figura 4.3. (a) espectro de CP/MAS de ^{13}C da Sil-SH, (b) nomenclatura adotada para os átomos de carbono na estrutura do 3-MPTS.

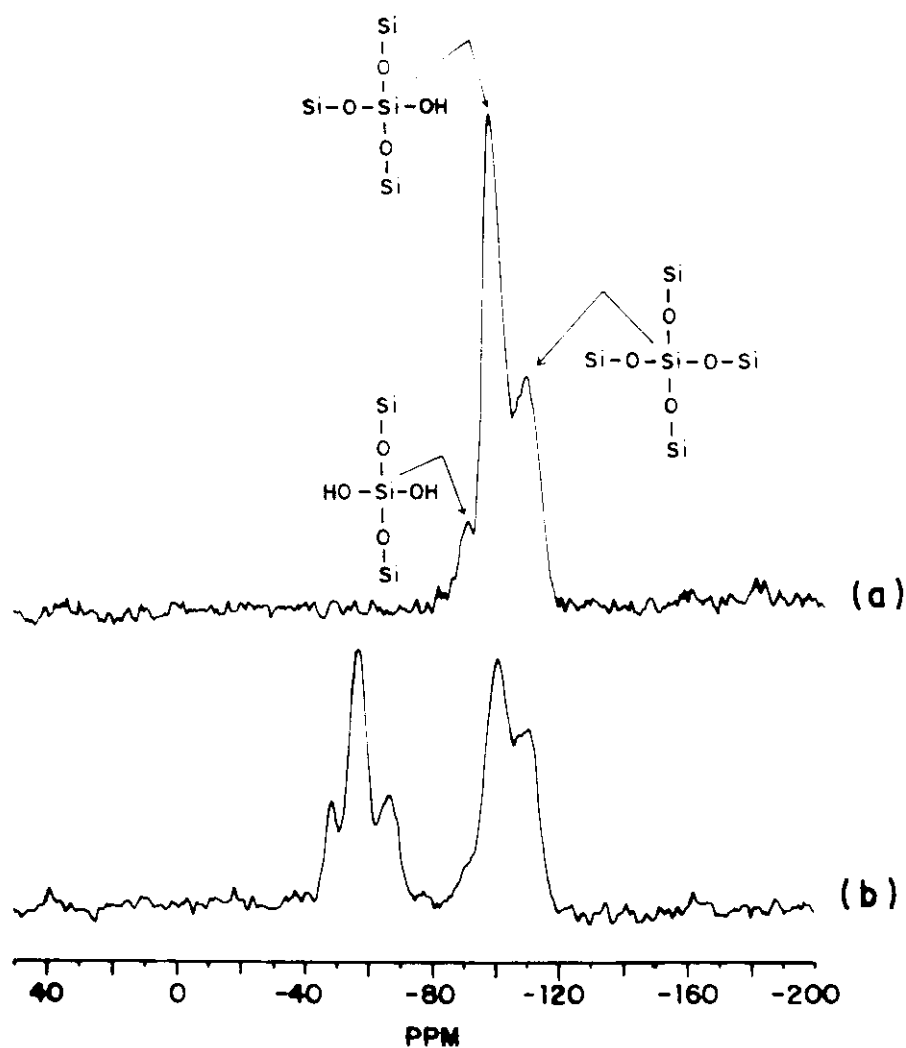


Figura 4.4. Espectros de CP/MAS de ^{29}Si : (a) sílica gel, (b) SiH-SH

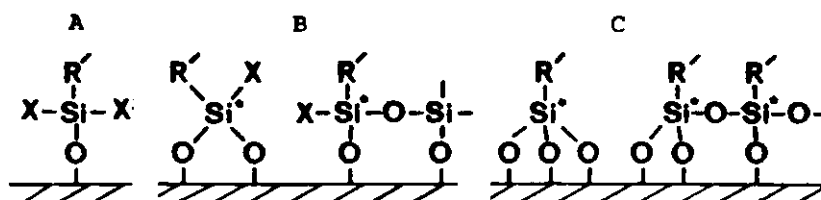
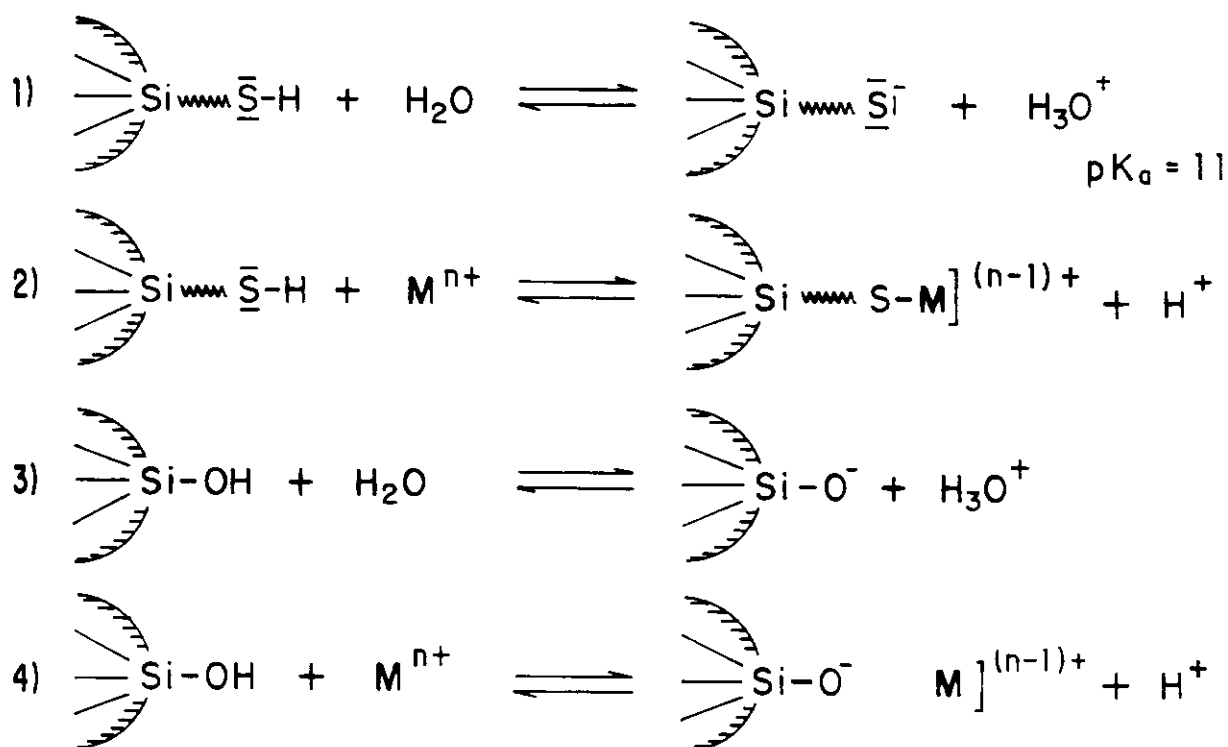


Figura 4.5. Formas estruturais ilustrando a ligação entre a sílica gel e o organossilano: (A) monodentada, (B) bidentada, (C) tridentada.

4.2. Interações dos cátions metálicos com a Si-SH

Por causa da propriedade de troca iônica [2, 9, 46, 154-161], a sílica gel tem sido usada como trocador de íon para a separação de cátions utilizando técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC. No entanto, as separações obtidas dessa forma são geralmente pouco eficientes e o tempo consumido é muito grande [2]. Por outro lado, o uso da sílica gel funcionalizada aumenta a eficiência das colunas utilizadas em técnicas cromatográficas [44].

Segundo Aydin e colaboradores [5], o próton do grupo mercapto (SH) do organossilano imobilizado na superfície de sílica gel é dissociado e os íons metálicos vão sendo adsorvidos na superfície por interação com os grupos mercaptos e os grupos silanóis residuais. Consequentemente surge uma coordenação mista e o restante do número de coordenação do metal é satisfeito por moléculas de água. Assume-se, portanto, que quatro equilíbrios estão envolvidos nos processos de interação:



Com o propósito de confirmar a liberação de prótons H^+ , quando da complexação dos cátions metálicos com a Sil-SH, foram feitas medidas de pH dos sistemas: (1) 1,0 grama de Sil-SH em 90,0 cm^3 de água bidestilada; (2) solução de $HgCl_2$ 0,125 $mol\ dm^{-3}$ em 90,0 cm^3 de água bidestilada (adicionou-se o mesmo volume requerido para saturar a superfície no experimento de titulação calorimétrica); (3) 1,0 grama de Sil-SH na solução anterior (2). Os valores de pH observados para os respectivos sistemas, após o equilíbrio, foram: 5,62; 3,59 e 1,27. De uma maneira simples, estes dados revelam que o $Hg(II)$ desloca o íon H^+ principalmente dos grupos SH. Experimentos semelhantes com a sílica gel ativada não revelam isto de maneira muito clara. A interação entre o grupo S^- e os cátions trocados mostra-se muito efetiva também em meio homogêneo. Neste aspecto, antes de qualquer fato, o comportamento deste grupo imobilizado era esperado não ser muito diferente. Tudo se passa como se houvesse uma precipitação entre o sulfeto e os íons.

4.3. Determinações termoquímicas

A termoquímica dos processos de interação que ocorre na interface sólido/solução envolvendo as espécies Sil-SH/cátions e Sil-SMⁿ⁺/aminas, foi estudada através do método de titulação calorimétrica descrito na secção 3.8. Os efeitos térmicos decorrentes do processo de reação, Q_r , e da diluição do titulante, Q_d , são expressos graficamente em função do volume do titulante adicionado ao vaso calorimétrico. O efeito térmico resultante, Q_{res} , obtido a partir da subtração, ponto a ponto, entre as curvas da reação e da diluição, proporciona a obtenção das energias de interação. O procedimento é ilustrado na figura 4.6, para a titulação da suspensão de 1,0 g de Sil-SNi, com solução de etilamina 0,3 mol

dm^{-3} em água bidestilada. No apêndice A encontram-se as tabelas onde são apresentados os valores de Q_d , Q_r e/ou Q_{res} referentes a todos os processos estudados.

Através da técnica de retirada de alíquotas do sobrenadante, desenvolvida neste trabalho, é possível determinar, à cada adição do titulante, a quantidade de substância que interage com a superfície, $n_{int(i)}$. Um aspecto muito importante é a determinação direta de $Q_{int(i)}$ e $n_{int(i)}$ nas mesmas condições de equilíbrio, o que permite avaliar de forma segura a variação de entalpia diferencial de interação, $\Delta_{int(i)}H$, a diferentes coberturas da superfície.

As soluções dos cátions metálicos e das aminas primárias foram adicionadas às suspensões de Sil-SH e Sil-SMⁿ⁺, respectivamente, até que se atingisse a saturação da superfície, como evidenciado pelos patamares das curvas dos efeitos térmicos de reação, Q_r , em função do volume de titulante

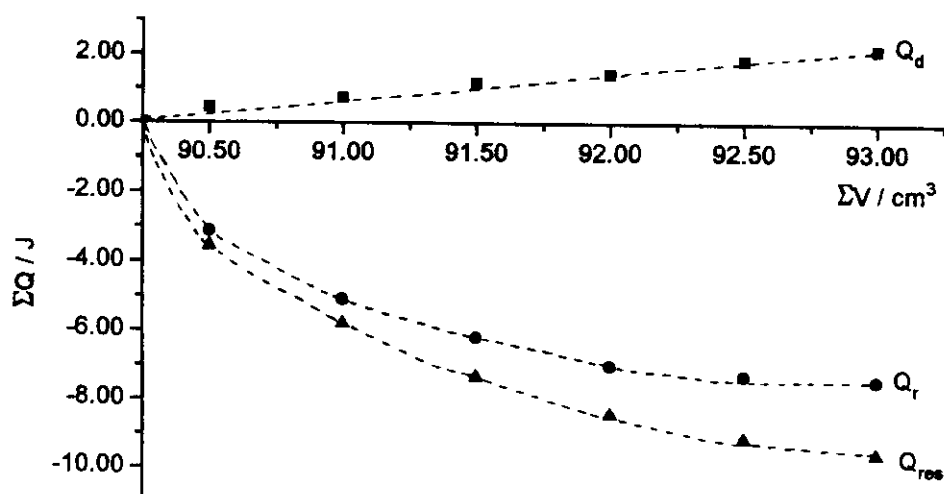


Figura 4.6. Efeitos térmicos da titulação da suspensão de 1,0 g de Sil SNI em $90,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada, com solução de etilamina $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$

adicionado ao vaso calorimétrico, como se vê, por exemplo, nas figuras 4.7a e 4.7b, referentes aos processos de interação adsorvente/aminas. Neste ponto admite-se, portanto, que a quantidade máxima de substância é acomodada em uma monocamada da superfície [162]. A variação de entalpia integral molar de interação para a formação de uma monocamada, $\Delta_{\text{mon}}H_m$, pode ser diretamente determinada:

$$\Delta_{\text{mon}}H_m = Q_{\text{mon}} / N^s \quad (\text{equação 4.7})$$

onde, $Q_{\text{mon}} = \sum Q_{\text{int}(i)}$ é a energia integral de interação envolvida na formação de uma monocamada por grama de adsorvente, $N^s = \sum n_{\text{int}(i)}$ é a quantidade máxima de substância acomodada em uma monocamada por grama de sólido. O procedimento de determinação de $\Delta_{\text{mon}}H_m$ é visto nas tabelas 4.4 a 4.23, onde são apresentados os valores de $n_{\text{int}(i)}$, $Q_{\text{int}(i)}$, $\Delta_{\text{int}(i)}H$ e das concentrações de equilíbrio, $C_{\text{eq}(i)}$. Em cada uma dessas tabelas, $V_{(i)}$ refere-se ao volume de solução no vaso calorimétrico após cada adição do titulante. Os valores de Q_{mon} e N^s vistos nas últimas linhas das tabelas estão normalizados para um grama de adsorvente.

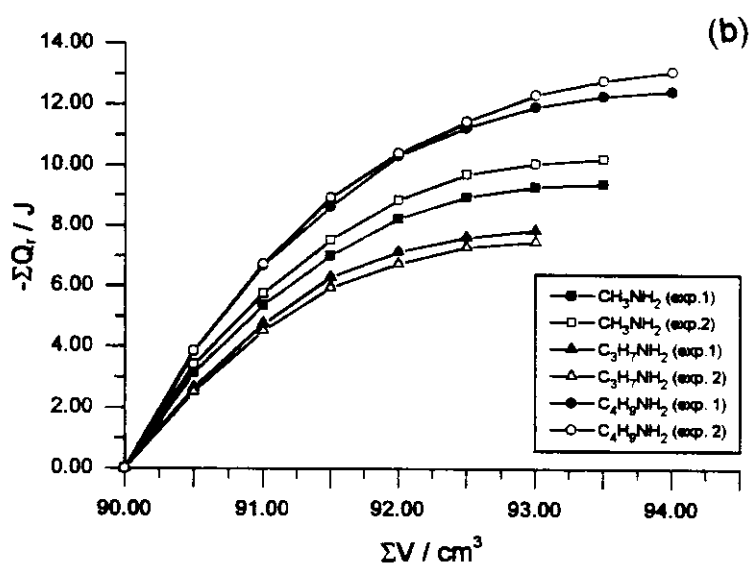
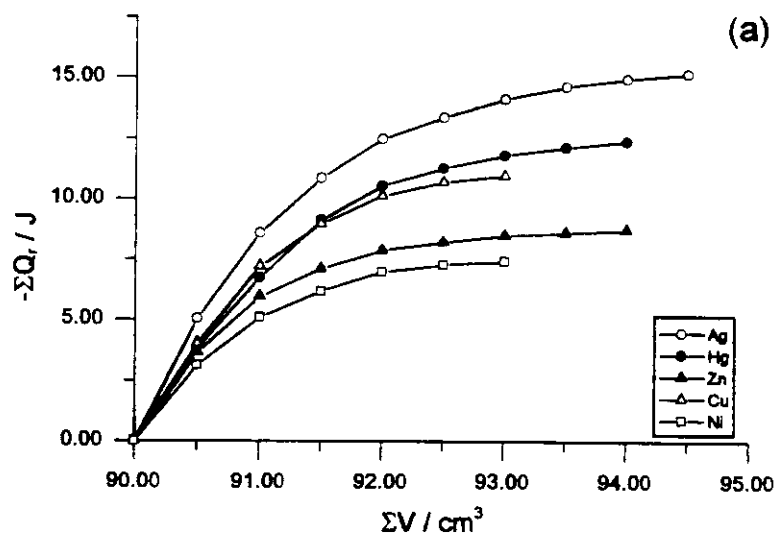


Figura 4.7. Efeitos térmicos de reação em função do volume do titulante para as interações: (a) Sil-SMⁿ⁺/etilamina, (b) Sil-SHg/aminas.

Tabela 4.4. Titulação calorimétrica de 0,999 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de AgNO₃ (0,125 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^4$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
90,5	0,00	0,625	8,75	140,0
90,0	0,00	0,625	4,35	69,6
89,5	0,00	0,625	3,94	63,0
89,0	0,00	0,625	3,91	62,6
88,5	0,00	0,625	3,80	60,8
88,0	0,38	0,592	3,70	62,5
87,5	0,88	0,581	3,44	59,2
87,0	0,89	0,625	3,70	59,2
86,5	1,76	0,549	3,18	57,9
86,0	2,69	0,547	3,06	55,9
85,5	3,34	0,571	3,13	54,8
85,0	4,44	0,533	3,00	56,3
84,5	5,65	0,525	2,90	55,2
84,0	7,87	0,441	2,41	54,6
83,5	9,08	0,528	2,74	51,9
83,0	11,21	0,453	2,22	49,0
82,5	13,81	0,416	1,90	45,7
82,0	16,77	0,389	1,81	46,5
81,5	20,30	0,346	1,34	38,7
81,0	24,10	0,327	1,30	39,7
80,5	28,46	0,286	1,13	39,5
80,0	33,46	0,240	0,52	21,7
79,5	38,93	0,207	0,33	15,9
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 11,28 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -66,56 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -59,01 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.5. Titulação calorimétrica de 2,001 g de Sil-SH suspensa em 110,0 cm³ de água bidestilada, com solução de HgCl₂ (0,125 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^4$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
110,5	0,00	0,625	5,34	85,4
110,0	0,00	0,625	5,05	80,8
109,5	0,00	0,625	5,09	81,4
109,0	0,00	0,625	4,99	79,8
108,5	0,00	0,625	3,67	58,7
108,0	0,00	0,625	3,37	53,9
107,5	0,26	0,598	3,16	52,8
107,0	0,31	0,619	3,25	52,5
106,5	0,40	0,616	3,15	51,1
106,0	0,42	0,623	3,12	50,1
105,5	0,90	0,575	2,44	42,4
105,0	1,01	0,519	1,89	36,4
104,5	1,55	0,464	1,41	30,4
104,0	2,06	0,572	1,83	31,9
103,5	2,97	0,532	1,10	20,7
103,0	3,91	0,529	0,79	14,9
102,5	6,33	0,380	0,36	9,5
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 4,89 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -25,01 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -51,15 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.6. Titulação calorimétrica de 1,997 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de Cu(NO₃)₂ .3H₂O (0,100 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^4$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
90,25	0,00	0,250	2,46	98,4
89,50	0,00	0,250	2,26	90,4
88,75	0,00	0,250	2,07	82,8
88,00	0,31	0,223	1,79	80,3
87,25	0,62	0,223	1,77	79,4
86,50	1,41	0,182	1,38	75,8
85,75	2,63	0,146	0,92	63,0
85,00	4,49	0,094	0,34	36,2
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 0,81 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -6,49 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -80,12 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.7. Titulação calorimétrica de 2,005 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de ZnCl₂ (0,100 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^4$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$Q_{int(i)} / J$	$\Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
91,0	7,8	0,290	0,98	33,9
91,0	15,4	0,308	1,03	33,4
91,0	23,6	0,254	0,79	31,1
91,0	31,9	0,245	0,79	32,2
91,0	40,5	0,217	0,58	26,7
91,0	49,2	0,208	0,51	24,5
91,0	58,1	0,190	0,33	17,4
91,0	67,3	0,163	0,22	13,5
91,0	77,4	0,081	0,10	12,3
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 0,98 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = 2,66 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = 27,14 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.8. Titulação calorimétrica de 1,995 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de Ni(NO₃)₂·6H₂O (0,250 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^4$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
90,25	2,51	0,398	1,70	42,7
89,50	5,31	0,376	1,25	33,2
88,75	8,93	0,308	1,00	32,5
88,00	13,10	0,264	0,76	28,8
87,25	17,53	0,248	0,67	27,0
86,50	22,90	0,174	0,32	18,4
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 0,89 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -2,85 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -32,02 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.9. Titulação calorimétrica de 0,301 g de Sil-SH suspensa em 110,0 cm³ de etanol, com solução de AgNO₃ (0,049 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^4$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)}H / kJ mol^{-1}$
110,5	0,000	0,245	1,64	65,5
110,0	0,037	0,241	1,14	47,5
109,5	0,046	0,244	0,84	35,0
109,0	0,110	0,238	0,80	33,3
108,5	0,065	0,250	0,57	22,8
108,0	0,230	0,223	0,47	21,4
107,5	0,350	0,232	0,46	19,2
107,0	0,534	0,225	0,30	13,6
106,5	1,371	0,156	0,21	13,1
106,0	1,573	0,224	0,21	9,5
105,5	1,932	0,210	0,18	9,0
105,0	2,742	0,161	0,12	7,5
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 8,86 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -23,13 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon}H_m^\circ = -26,18 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.10. Titulação calorimétrica de 0,299 g de Sil-SH suspensa em 110,0 cm³ de etanol, com solução de HgCl₂ (0,050 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^4$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)}H / kJ mol^{-1}$
110,5	0,00	0,250	2,51	80,5
110,0	0,00	0,250	1,50	59,8
109,5	0,00	0,250	1,28	51,2
109,0	0,00	0,250	1,12	44,8
108,5	0,00	0,250	1,00	40,1
108,0	0,00	0,250	0,98	39,0
107,5	0,00	0,250	0,81	32,4
107,0	0,00	0,250	0,72	28,8
106,5	0,063	0,243	0,55	22,6
106,0	0,063	0,250	0,49	19,6
105,5	0,093	0,247	0,41	16,6
105,0	0,096	0,249	0,39	15,7
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 9,99 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -37,53 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon}H_m^\circ = -37,68 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.11. Titulação calorimétrica de 2,005 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de etanol, com solução de CuCl₂ (0,008 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^5$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-5}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
90,5	0,00	0,400	0,53	132,5
90,0	0,00	0,400	0,52	130,0
89,5	0,00	0,400	0,48	120,0
89,0	0,31	0,342	0,42	112,9
88,5	0,47	0,386	0,40	103,6
88,0	0,78	0,373	0,38	101,9
87,5	1,25	0,359	0,35	97,5
87,0	2,04	0,332	0,31	93,4
86,5	3,14	0,306	0,23	75,2
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 1,66 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -1,81 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -108,77 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.12. Titulação calorimétrica de 1,992 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de etanol, com solução de ZnCl₂ (0,050 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^4$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
91,0	0,42	0,462	1,40	30,3
91,0	1,34	0,417	1,09	26,1
91,0	2,90	0,358	0,75	20,9
91,0	5,81	0,235	0,34	14,5
91,0	9,02	0,208	0,29	13,9
91,0	12,54	0,179	0,21	11,7
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 0,93 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -2,04 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -21,95 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.13. Titulação calorimétrica de 0,600 g de Sil-SAg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$-Q_{int(i)} / J$	$-\Delta_{int(i)}H / kJ mol^{-1}$
90,5	0,30	1,23	5,51	44,8
90,0	0,58	1,25	3,80	30,4
89,5	1,22	0,93	2,72	29,2
89,0	1,98	0,83	1,88	22,6
88,5	3,01	0,60	1,29	21,5
88,0	4,15	0,51	1,07	20,9
87,5	5,45	0,38	0,70	18,4
87,0	6,91	0,26	0,44	16,9
86,5	8,42	0,23	0,34	14,8
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 10,37 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -29,58 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon}H_m = -28,52 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.14. Titulação calorimétrica de 0,598 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$-Q_{int(i)} / J$	$-\Delta_{int(i)}H / kJ mol^{-1}$
90,5	0,72	0,85	4,31	50,8
90,0	1,61	0,70	3,16	45,1
89,5	2,58	0,64	2,82	44,1
89,0	3,83	0,40	1,68	42,0
88,5	5,23	0,28	1,13	40,4
88,0	6,72	0,22	0,85	38,6
87,5	8,31	0,14	0,51	36,4
87,0	9,93	0,13	0,38	29,2
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 5,62 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -24,81 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon}H_m = -44,16 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.15. Titulação calorimétrica de 0,995 g de SiI-SCu suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
90,5	1,10	0,51	4,12	80,8
90,0	2,34	0,38	2,55	67,1
89,5	3,73	0,27	1,61	59,6
89,0	5,23	0,19	1,02	53,7
88,5	6,78	0,15	0,76	50,7
88,0	8,39	0,12	0,58	48,3
87,5	10,05	0,09	0,31	34,4
87,0	11,74	0,08	0,23	28,7
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 1,80 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m = Q_{mon}$ $Q_{mon} = -11,23 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -62,46 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.16. Titulação calorimétrica de 1,001 g de SiI-SZn suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
90,5	1,23	0,39	4,48	114,87
90,0	2,55	0,32	3,45	107,81
89,5	4,00	0,21	2,21	105,24
89,0	5,55	0,14	1,42	101,43
88,5	7,17	0,10	0,99	99,00
88,0	8,83	0,06	0,56	93,33
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 1,22 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -13,09 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -107,35 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.17. Titulação calorimétrica de 0,999 g de Sil-SCu suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
90,5	1,24	0,38	3,58	94,2
90,0	2,57	0,31	2,23	71,9
89,5	4,01	0,22	1,53	69,5
89,0	5,53	0,17	1,09	64,1
88,5	7,13	0,11	0,70	63,6
88,0	8,78	0,08	0,45	56,2
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 1,27 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -9,58 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -75,43 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.18. Titulação calorimétrica de 1,009 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de CH₃NH₂ (0,300 mol dm⁻³) (Experimento 1).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
90,5	0,57	0,98	3,15	32,1
90,0	1,43	0,74	2,25	30,4
89,5	2,43	0,62	1,67	26,9
89,0	3,58	0,51	1,24	24,3
88,5	4,94	0,32	0,71	22,2
88,0	6,47	0,18	0,34	18,9
87,5	8,15	0,06	0,11	18,5
		$\Sigma n_{int(i)} / m = N^s$ $N^s = 3,37 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -9,38 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -27,83 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.19. Titulação calorimétrica de 1,011 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de CH₃NH₂ (0,300 mol dm⁻³). (Experimento 2).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$-Q_{int(i)} / J$	$-\Delta_{int(i)}H / kJ mol^{-1}$
90,5	0,61	0,95	3,41	35,9
90,0	1,42	0,78	2,36	30,2
89,5	2,40	0,64	1,78	27,8
89,0	3,53	0,52	1,37	26,3
88,5	4,85	0,36	0,88	24,4
88,0	6,34	0,21	0,36	17,2
87,5	7,98	0,10	0,16	16,1
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 3,52 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -10,21 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon}H_m = -29,01 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.20. Titulação calorimétrica de 0,997 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₃H₇NH₂ (0,300 mol dm⁻³). (Experimento 1).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$-Q_{int(i)} / J$	$-\Delta_{int(i)}H / kJ mol^{-1}$
90,5	0,67	0,89	2,64	29,6
90,0	1,55	0,71	2,11	29,7
89,5	2,55	0,62	1,52	24,5
89,0	3,75	0,43	0,83	19,3
88,5	5,14	0,29	0,49	16,8
88,0	6,72	0,14	0,23	16,6
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 3,09 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -7,84 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon}H_m = -25,37 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.21. Titulação calorimétrica de 1,012 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₃H₇NH₂ (0,300 mol dm⁻³). (Experimento 2)

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
90,5	0,73	0,84	2,52	30,0
90,0	1,71	0,72	2,02	28,1
89,5	2,69	0,64	1,44	22,5
89,0	3,89	0,47	0,83	17,6
88,5	5,24	0,32	0,55	17,1
88,0	6,85	0,11	0,18	16,5
		$\Sigma n_{int(i)} / m = N^s$ $N^s = 3,06 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -7,45 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -24,35 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.22. Titulação calorimétrica de 1,007 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₄H₉NH₂ (0,300 mol dm⁻³). (Experimento 1).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$- Q_{int(i)} / J$	$- \Delta_{int(i)} H / kJ mol^{-1}$
90,5	0,41	1,13	3,85	34,1
90,0	1,13	0,85	2,84	33,2
89,5	2,08	0,67	1,98	29,5
89,0	3,11	0,61	1,73	28,4
88,5	4,43	0,35	0,94	26,9
88,0	5,84	0,28	0,68	24,3
87,5	7,42	0,15	0,35	23,4
87,0	9,10	0,07	0,16	22,9
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 4,08 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m =$ $Q_{mon} = -12,44 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon} H_m = -30,49 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 4.23. Titulação calorimétrica de 1,005 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₄H₉NH₂ (0,300 mol dm⁻³). (Experimento 2).

$V_{(i)}$ cm ³	$C_{eq(i)} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$n_{int(i)} / 10^{-4}$ mol	$-Q_{int(i)} / J$	$-\Delta_{int(i)}H / kJ mol^{-1}$
90,5	0,43	1,11	3,86	34,8
90,0	1,18	0,83	2,86	34,5
89,5	2,05	0,74	2,21	29,9
89,0	3,17	0,52	1,48	28,5
88,5	4,45	0,38	1,05	27,6
88,0	5,81	0,33	0,89	26,9
87,5	7,34	0,19	0,48	25,3
87,0	8,95	0,13	0,30	23,1
		$\Sigma n_{int(i)} / m =$ $N^s = 4,21 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / m = Q_{mon}$ $Q_{mon} = -13,08 \text{ J g}^{-1}$	$\Sigma Q_{int(i)} / \Sigma n_{int(i)} =$ $\Delta_{mon}H_m = -31,07 \text{ kJ mol}^{-1}$

A natureza heterogênea da superfície da sílica gel reflete-se nos diferentes valores de energias, $Q_{int(i)}$, desenvolvidas com as interações nos diferentes sítios. Assim, as entalpias diferenciais de interação, $\Delta_{int(i)}H$, não são constantes com a cobertura da superfície, conforme se observa nas tabelas 4.4 a 4.23. Neste caso, o valor de $\Delta_{mon}H_m$, obtido diretamente através do método desenvolvido, é então um valor médio de $\Delta_{int(i)}H$. O “mapeamento” da superfície é então caracterizado pela variação dos valores de $\Delta_{int(i)}H$ em função da cobertura da superfície, θ :

$$\theta = \Sigma n_{int(i)} / \theta' \quad (\text{equação 4.8})$$

De um modo simplificado, quanto maior o valor de $\Delta_{int(i)}H$, maior a interação entre o sítio considerado e o adsorbato. Na equação 4.8, θ' é o número de sítios ativos da superfície que, no caso da Sil-SH corresponde à quantidade de enxofre determinada através dos dados termogravimétricos (1,37 mmol g⁻¹). Para a Sil-SMⁿ⁺, θ' é a quantidade máxima de cátion acomodado em um grama de adsorvente. Os valores de θ referentes a todos os sistemas encontram-se nas tabelas 4.24 a 4.26. Através dos gráficos vistos nas figuras 4.8 a 4.11, observa-

$\theta = (\Sigma n_{\text{int}(i)} / m) / \theta'$								
Sil-SH / Ag		Sil-SH / Hg		Sil-SH / Cu		Sil-SH / Zn		Sil-SH / Ni
água	etanol	água	etanol	água	etanol	água	etanol	água
0,05	0,06	0,02	0,06	0,009	0,001	0,010	0,017	0,014
0,09	0,12	0,05	0,12	0,018	0,003	0,022	0,032	0,028
0,14	0,18	0,07	0,18	0,027	0,004	0,031	0,045	0,039
0,18	0,23	0,09	0,24	0,035	0,006	0,040	0,054	0,049
0,23	0,29	0,11	0,30	0,044	0,007	0,048	0,061	0,058
0,27	0,34	0,14	0,36	0,050	0,008	0,055	0,068	0,064
0,31	0,41	0,16	0,42	0,056	0,010	0,062		
0,36	0,46	0,18	0,49	0,059	0,011	0,068		
0,40	0,50	0,20	0,54		0,012	0,071		
0,44	0,55	0,23	0,61					
0,48	0,60	0,25	0,67					
0,52	0,64	0,27	0,73					
0,56		0,28						
0,59		0,30						
0,63		0,32						
0,66		0,34						
0,69		0,36						
0,72								
0,75								
0,77								
0,79								
0,81								
0,82								

Tabela 4.25. Valores de fração de superfície recoberta, θ , da Sil-SMⁿ⁺ nos processos de interação com a C₂H₅NH₂ em água bidestilada. $n_{\text{int}(i)}$ é a quantidade de etilamina com a Sil-SMⁿ⁺, m é a massa de Sil-SMⁿ⁺ suspensa no vaso calorimétrico e N^s refere-se à capacidade máxima de interação dos cátions com a Sil-SH.

$$\theta = (\sum n_{\text{int}(i)} / m) / N^s$$

Ag / C ₂ H ₅ NH ₂	Hg / C ₂ H ₅ NH ₂	Cu / C ₂ H ₅ NH ₂	Zn / C ₂ H ₅ NH ₂	Ni / C ₂ H ₅ NH ₂
0,18	0,30	0,63	0,40	0,43
0,37	0,53	1,09	0,72	0,77
0,50	0,75	1,43	0,94	1,02
0,63	0,88	1,67	1,08	1,21
0,71	0,98	1,85	1,18	1,34
0,79	1,05	2,00	1,24	1,41
0,85	1,10	2,11		
0,88	1,14	2,21		
0,92				

Tabela 4.26. Valores de fração de superfície recoberta, θ , da Sil-SHg nos processos de interação com as aminas em água bidestilada. $n_{\text{int}(i)}$ é a quantidade de amina que interage com a Sil-SHg e N^s refere-se à capacidade máxima de interação do mercúrio com a Sil-SH.

$$\theta = \sum n_{\text{int}(i)} / N^s$$

Hg / CH ₃ NH ₂		Hg / C ₃ H ₇ NH ₂		Hg / C ₄ H ₉ NH ₂	
exp.1	exp.2	exp.1	exp.2	exp.1	exp.2
0,20	0,19	0,18	0,17	0,23	0,23
0,35	0,35	0,33	0,32	0,40	0,40
0,47	0,48	0,45	0,44	0,54	0,55
0,57	0,58	0,54	0,54	0,66	0,65
0,64	0,66	0,60	0,60	0,73	0,72
0,68	0,70	0,63	0,62	0,79	0,79
0,69	0,72			0,82	0,83
				0,83	0,86

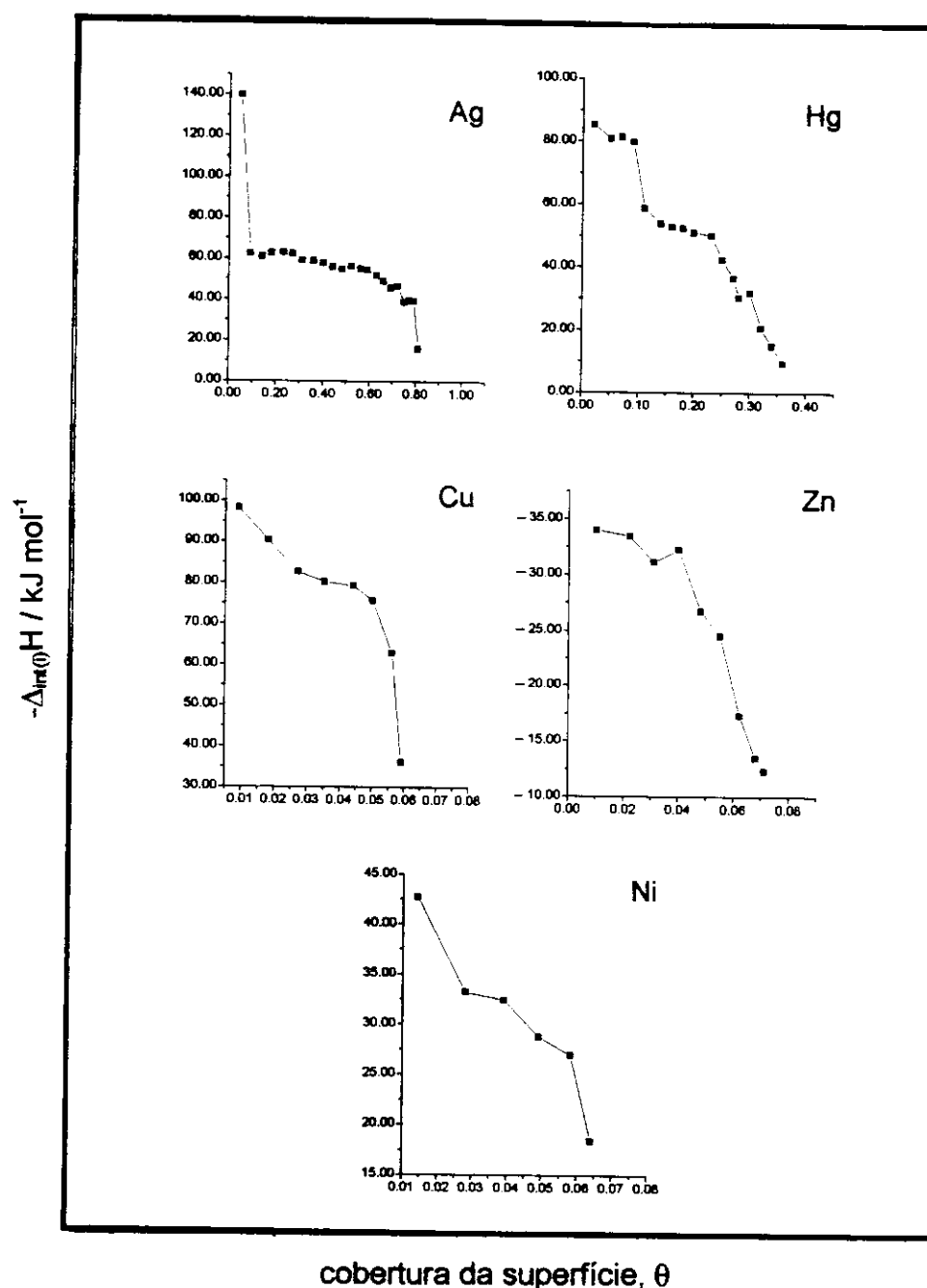


Figura 4.8. Variação de entalpia diferencial molar na interação dos cátions metálicos com a Sil-SH, em função da cobertura de superfície, em meio aquoso.

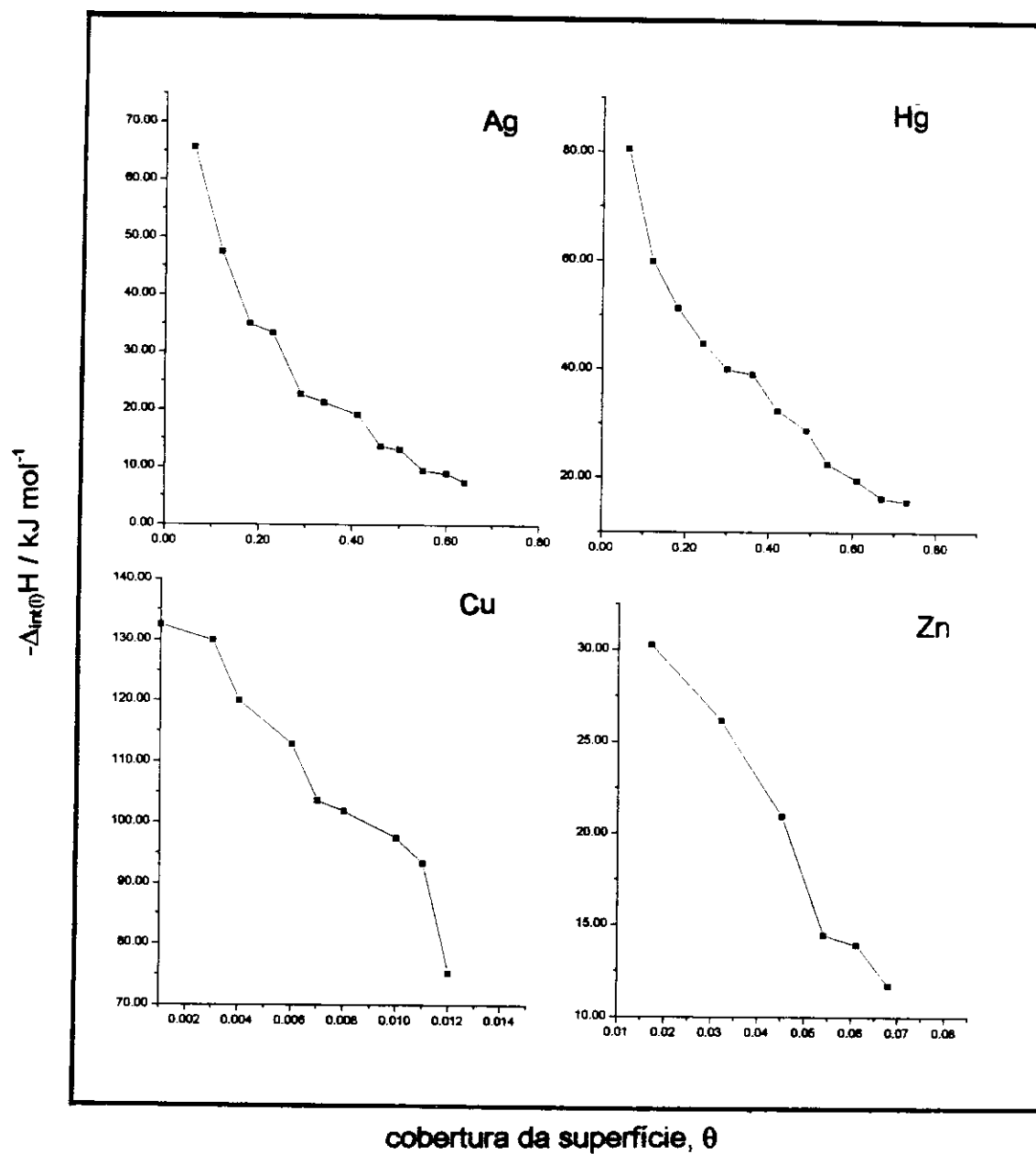


Figura 4.9. Variação de entalpia diferencial molar na interação dos cátions metálicos com a Sil-SH, em função da cobertura de superfície, em meio etanólico.

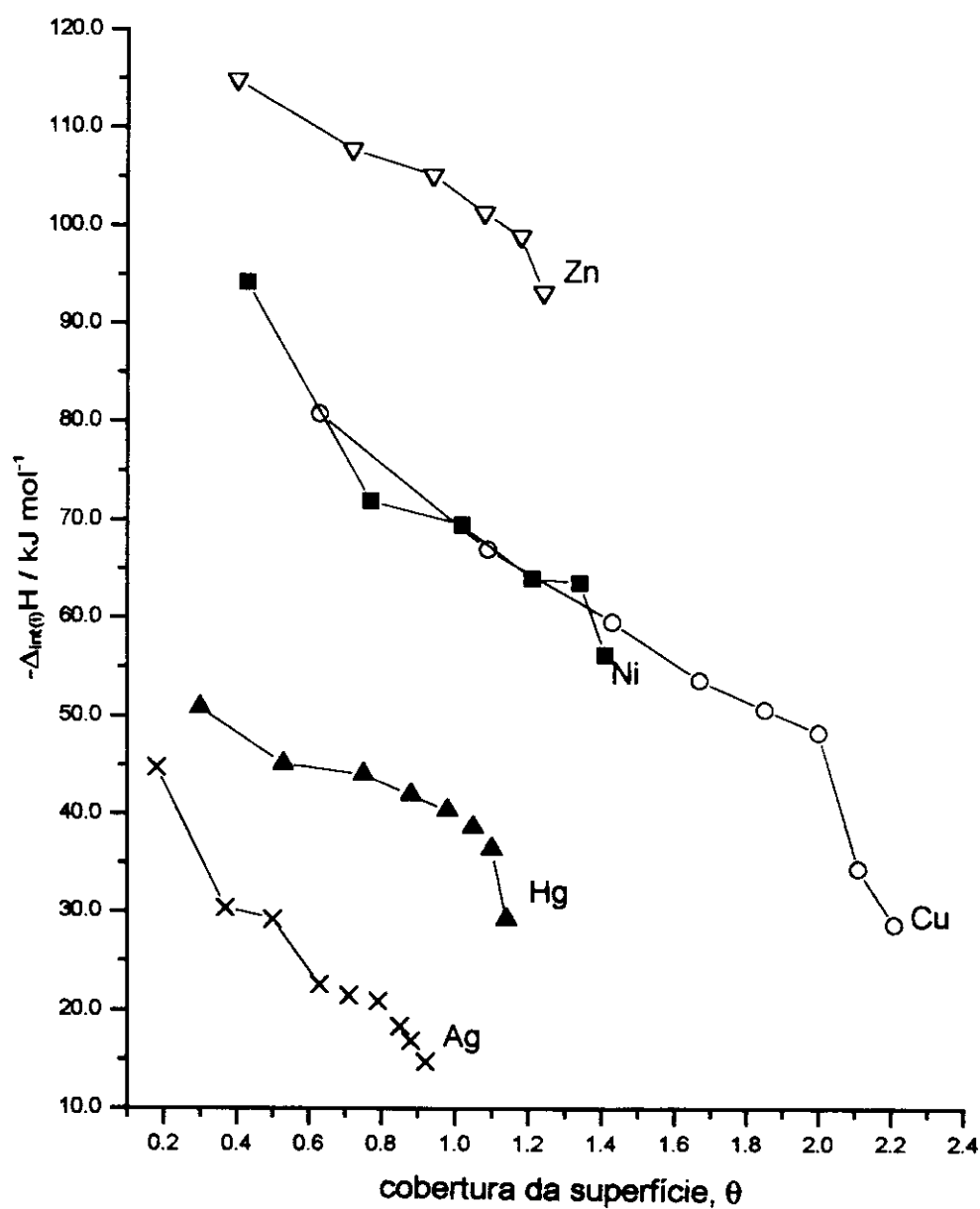


Figura 4.10. Variação de entalpia diferencial molar na interação de etilamina com a Sil-SM^{n+} , em função da cobertura de superfície.

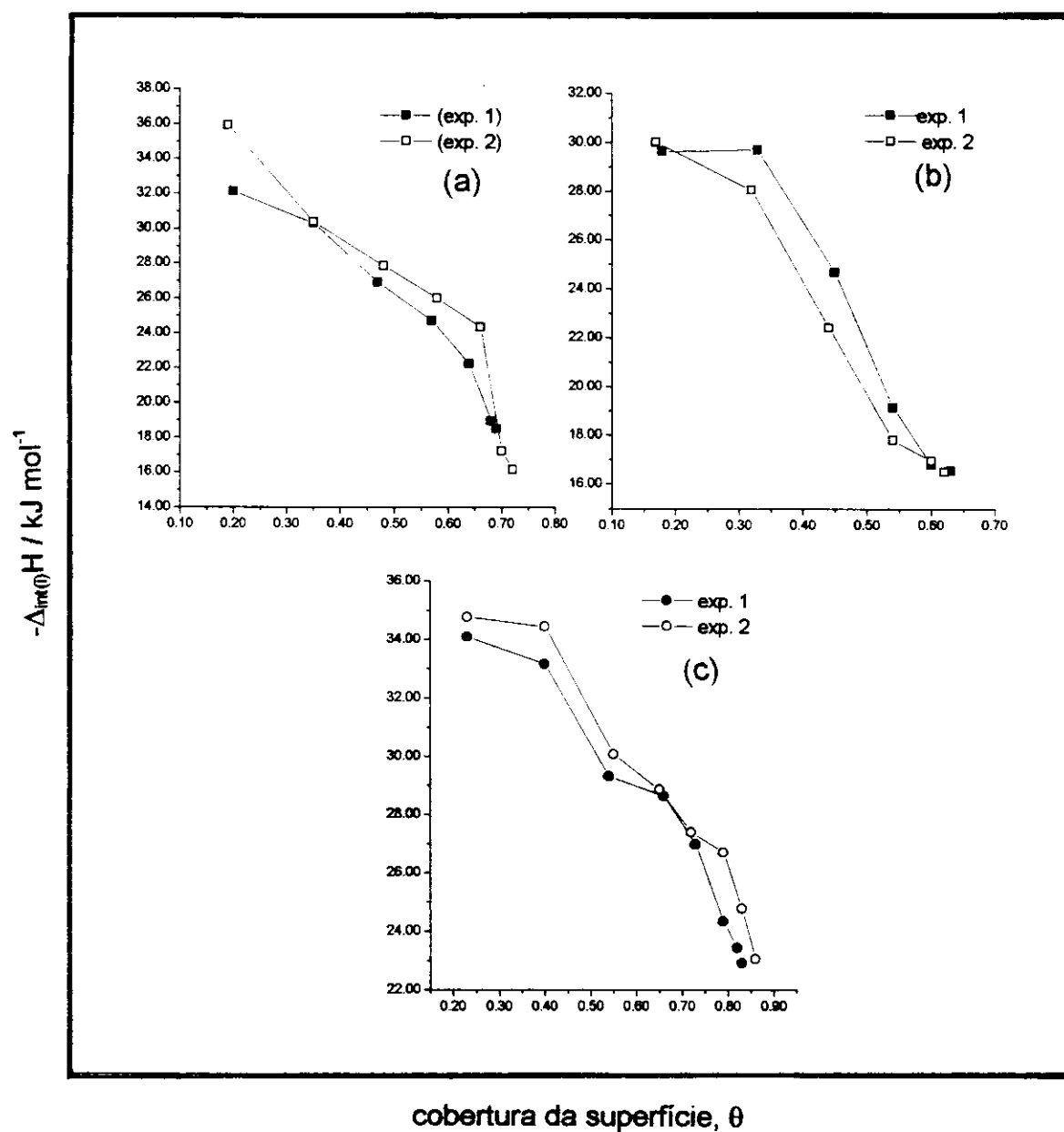


Figura 4.11. Variação de entalpia diferencial molar na interação das aminas com a SiI-SM^{n+} , em função da cobertura de superfície: (a) CH_3NH_2 , (b) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, (c) $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

4.3.1. Isotermas de adsorção

Temos usado mais freqüentemente neste trabalho o termo interação em substituição à adsorção e/ou troca iônica, em vista da dificuldade em se estabelecer com exatidão o termo mais apropriado.

Várias são as formas existentes para expressar uma isoterma de adsorção, como resultado de observações empíricas e/ou modelos ajustados a dados experimentais. O modelo de adsorção de Langmuir tem sido bastante utilizado para descrever dados de troca iônica [19, 163-171] e adsorção de íons metálicos [30-34, 37].

A equação de Langmuir pode ser derivada para o caso especial de soluções diluídas como segue:

$$A_{(sol.)} + B_{(ads.)} = A_{(ads.)} + B_{(sol.)} \quad (\text{equação 4.9})$$

onde, A é soluto, B solvente, $sol.$ é solução, e $ads.$ adsorvido

Sendo N_1 e N_2 as frações em mol do solvente e do soluto na solução, respectivamente, N_1^s e N_2^s as frações em mol do solvente e do soluto na superfície do adsorvente, é possível então definir uma constante de equilíbrio de adsorção, K , dada por:

$$K = \frac{N_2^s \cdot N_1}{N_1^s \cdot N_2} \quad (\text{equação 4.10})$$

A equação 4.10 pode ser tomada como uma equação que expressa o modelo de Langmuir para adsorção em solução, sendo análoga à isoterma de adsorção para o sistema sólido/gás. Isso pode ser visualizado quando a mesma é escrita na forma:

$$\frac{N_2^s}{1 - N_2^s} = K \frac{N_2}{N_1} \quad (\text{equação 4.11})$$

e é comparada com a equação que expressa a isoterma de Langmuir escrita como:

$$\theta / (1 - \theta) = K_2 \cdot P \quad (\text{equação 4.12})$$

sendo θ a fração de sítios ocupados na superfície.

A equação 4.11 pode ser reescrita tomando-se as atividades do solvente e do soluto na solução, em substituição às respectivas frações em mol:

$$\frac{N_2^s}{1 - N_2^s} = K \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{equação 4.13})$$

Quando se trata de soluções diluídas, pode-se tomar a_1 como constante. Além disso, pode-se substituir N_2^s por $n_{int(i)} / N^s$, onde N^s é o número de sítios de adsorção por grama de adsorvente (corresponde à quantidade máxima de soluto

adsorvido por grama de adsorvente). Efetuando-se as citadas substituições, obtém-se:

$$n_{int(i)} = \frac{N^s b a_2}{1 + b a_2} \quad (\text{equação 4.14})$$

onde, $b = K / a_1$

Na equação 4.14 N^s é a medida da capacidade máxima de adsorção para a formação de uma monocamada de adsorbato, e b é uma medida da intensidade de adsorção, uma vez que está diretamente relacionada com K .

Supondo-se comportamento ideal, a_2 pode ser substituído por $C_{eq(i)}$ (concentração de soluto em equilíbrio) na equação 4.14. Assim, em baixas concentrações, deve-se esperar uma proporcionalidade entre $n_{int(i)}$ e $C_{eq(i)}$. No entanto, à medida que $C_{eq(i)}$ aumenta, $n_{int(i)}$ tende para o seu valor limite.

Trabalhando-se algebricamente a equação 4.14, pode-se escrevê-la em termos de $C_{eq(i)}$ [172].

$$\frac{C_{eq(i)}}{n_{int(i)}} = \frac{1}{b N^s} + \frac{C_{eq(i)}}{N^s} \quad (\text{equação 4.15})$$

O valor de n_{int} em um determinado ponto (i) inclui, neste caso, os valores de n_{int} dos pontos que o antecedem. A equação 4.15 permite obter os valores de N^s e b construindo-se um gráfico de $C_{eq(i)} / n_{int(i)}$ em função $C_{eq(i)}$. O gráfico resultante é uma reta cujo coeficiente angular é $1 / N^s$ e o coeficiente linear é $1 / (N^s b)$.

Considerando que $\Delta H = Q / n$, para o caso de $n_{int(i)}$ tem-se, em cada ponto, $\Delta_{int(i)}H = Q_{int(i)} / n_{int(i)}$, e para a monocamada tem-se $\Delta_{mon}H = Q_{mon} / N^s$. Isolando-se os termos $n_{int(i)}$ e N^s , os mesmos são diretamente proporcionais a $Q_{int(i)}$ e Q_{mon} , respectivamente. Assim, substituindo-se $n_{int(i)}$ por $Q_{int(i)}$, e N^s por Q_{mon} na equação 4.15, obtém-se [172]:

$$\frac{C_{eq(i)}}{Q_{int(i)}} = \frac{1}{K Q_{mon}} + \frac{C_{eq(i)}}{Q_{mon}} \quad (\text{equação 4.16})$$

onde, $Q_{int(i)}$ é a energia de interação envolvida quando a concentração do soluto em equilíbrio é $C_{eq(i)}$, K é um fator de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio, e Q_{mon} é a energia de interação envolvida na formação da monocamada, conforme já definido anteriormente (secção 4.3). Desta forma, a energia de interação está relacionada com a concentração por uma equação do tipo Langmuir. Construindo-se um gráfico de $C_{eq(i)} / Q_{int(i)}$ em função de $C_{eq(i)}$ (neste procedimento, os valores de $Q_{int(i)}$ também vão sendo somados) obtém-se, a partir do coeficiente angular da reta, o valor de Q_{mon} que, combinado com o valor de N^s (obtido da equação 4.15), fornece o valor da entalpia integral de interação para a formação de uma monocamada, $\Delta_{mon}H_m$, fazendo o uso da equação 4.7. O valor de K é obtido pelo coeficiente linear da reta.

Uma vez que o modelo de Langmuir é o mais popular para adsorção de soluto, sua aplicação às equações 4.15 e 4.16 foi testada para todos os sistemas aqui estudados. Verificou-se que, com exceção dos sistemas referentes aos processos de interação da Sil-SH com os cátions $Ag(I)$, $Hg(II)$ em etanol e $Zn(II)$ em água bidestilada, os dados experimentais ajustam-se às equações aplicadas a isoterma de adsorção de Langmuir. Como exemplo, são apresentadas nas

figuras 4.12a e 4.12b as isotermas obtidas dos dados de titulação calorimétrica para a interação de Ag(I) com a Sil-SH suspensa em água bidestilada. As demais isotermas e suas correspondentes formas linearizadas são vistas nas figuras do apêndice B, nas quais os valores de $n_{\text{int}(i)}$ e $Q_{\text{int}(i)}$ estão normalizados para um grama de adsorvente.

Verifica-se que a maioria das isotermas obtidas representam a classe L, com subgrupos 1 e 2, enquanto as formas das isotermas dos sistemas que envolvem interações dos cátions Ag(I), Hg(II) e Cu(II) em água bidestilada e Cu(II) em etanol com os grupos SH imobilizados na superfície da sílica gel, são típicas da classe H2, de acordo com a classificação de Gilles (figura 1.5).

Os valores de N^s , Q_{mon} e $\Delta_{\text{mon}}H_m$ obtidos pelo uso das equações 4.15 e 4.16 encontram-se resumidos nas tabelas 4.27 a 4.29, junto com os valores obtidos pelo método direto de titulação calorimétrica. Observa-se que no caso dos sistemas envolvendo as interações Sil-SH/cátions, todos os resultados obtidos pelos dois métodos distintos de tratamento de dados experimentais são bastante concordantes. Para o sistema Sil-SHg/aminas, apenas os valores de $\Delta_{\text{mon}}H_m$ são concordantes, dentro das estimativas dos desvios padrão. Em relação aos sistemas Sil-SMⁿ⁺/etilamina, as diferenças entre os valores de $\Delta_{\text{mon}}H_m$ obtidos pelos dois métodos ficam em torno de 2% (com exceção do sistema Sil-SNi/etilamina), mesmo considerando-se os desvios padrão.

Analisando-se os dados da tabela 4.27, verifica-se que o organossilano 3-MPTS imobilizado na superfície de sílica gel pode ser utilizado para formar ligações estáveis com os cátions Ag(I), Hg(II), Cu(II), Zn(II) e Ni(II). As interações destes cátions com o grupo -SH do organossilano são dadas pelos valores de $\Delta_{\text{mon}}H_m$ na seqüência: Cu > Ag > Hg > Ni > Zn (em meio aquoso) e Cu > Hg > Ag > Zn (em meio etanólico). Como $\Delta_{\text{mon}}H_m$ é um valor médio de $\Delta_{\text{int}(i)}H$, é importante

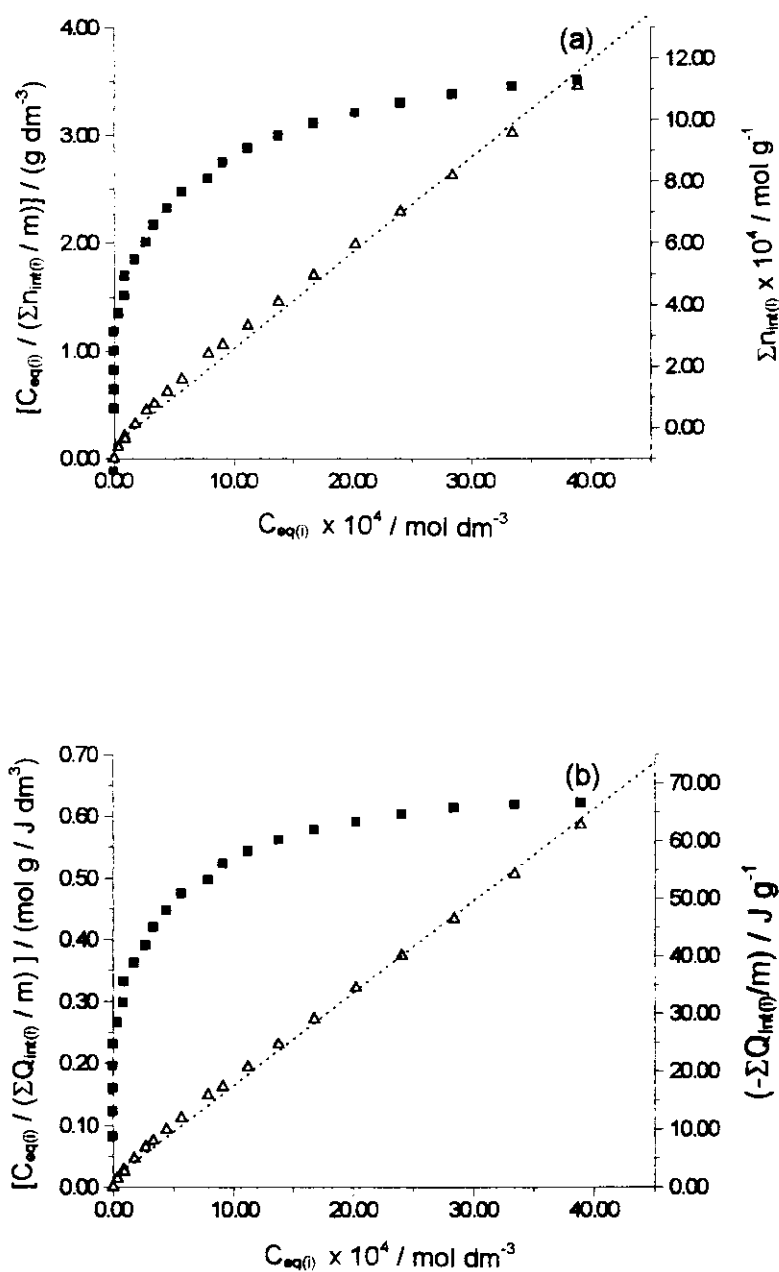


Figura 4.12. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 1,0 g de SiI-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de AgNO₃ (0,125 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16

ênfatizar que essa quantidade termodinâmica não deve ser o melhor critério para avaliar as interações ácido-base nesses processos, pois a mesma faixa de cobertura, θ , na Sil-SH não é alcançada quando de suas interações com todos os cátions, uma vez que Zn(II), Ni(II) e Cu(II) interagem apenas com os sítios mais energéticos. Neste caso, seria mais coerente considerar o parâmetro $\Delta_{\text{int(i)}}H$, cujos valores podem ser comparados na mesma faixa de cobertura desta superfície. Na figura 4.13 observa-se que as interações com Ag(I) e Hg(II) fornecem maiores valores de entalpia na mesma faixa de cobertura alcançada pelos cátions Zn(II), Ni(II) e Cu(II) em meio aquoso. Verifica-se, portanto, que os valores de $\Delta_{\text{int(i)}}H$ estão na seqüência Hg > Ag > Cu > Ni > Zn, confirmando assim a preferência do grupo SH pelos ácidos moles, de acordo com o conceito de Pearson [173].

A Sil-SH apresenta a capacidade para extrair os cátions tanto em meio aquoso como em meio etanólico. Essa propriedade é avaliada através da capacidade de interação, N° , que reflete apenas a quantidade máxima de substância na superfície adsorvente e não pode refletir a força de interação adsorvente/adsorbato [174]. Através dos valores de N° , representados na tabela 4.27, observa-se que os cátions Hg(II), Ag(I), Zn(II) e Cu(II) atingem, respectivamente, 73, 64, 6,8 e 1,2% de cobertura na Sil-SH quando o processo de interação ocorre em meio etanólico. Em soluções aquosas, verifica-se que, com exceção do mercúrio, os grupos SH imobilizados na sílica gel são mais disponíveis para a interação com os cátions. Os valores de N° referentes aos processos de interação dos cátions em meio aquoso decrescem na ordem: Ag > Hg > Zn > Ni > Cu, indicando que o mercúrio interage com apenas 36% dos sítios básicos da Sil-SH, ao passo que, para Zn, Ni e Cu têm-se as respectivas coberturas na Sil-SH: 7,1, 6,5 e 5,9%. Em relação à prata, a capacidade máxima de interação de 1,128 mmoles g⁻¹ mostra que 82% dos grupos SH são

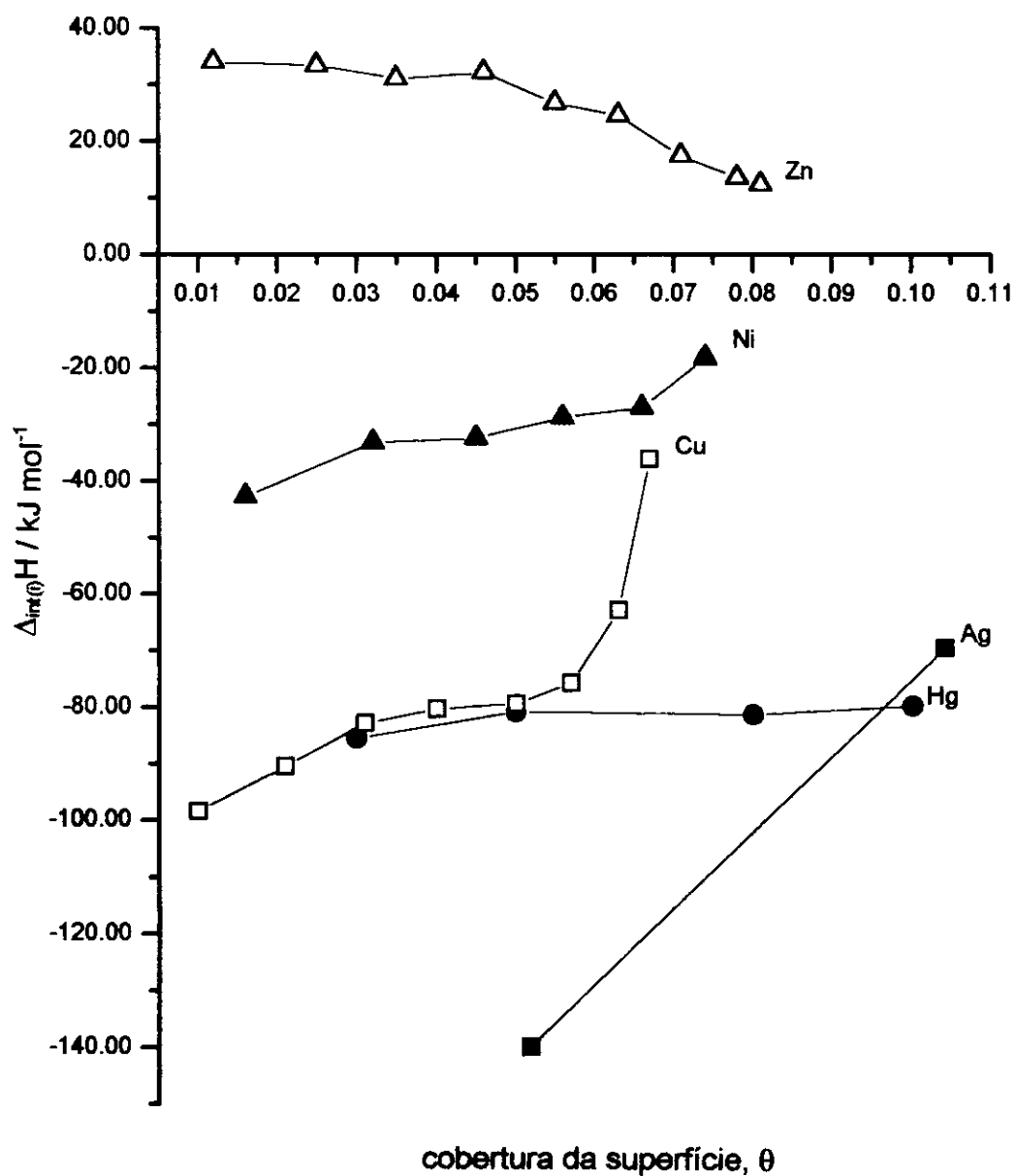


Figura 4.13. Entalpias diferenciais de interação dos cátions com a SiI-SH suspensa em água bidestilada, vistas na mesma faixa de cobertura da superfície

Tabela 4.27. Comparação dos dados termodinâmicos obtidos pelo método direto de titulação calorimétrica (A) e pelo uso das equações aplicadas à isoterma de adsorção de Langmuir (B). R_1 é o coeficiente de correlação obtido dos gráficos $C_{eq(0)} / n_{m(0)}$ em função de $C_{eq(0)}$; R_2 é o coeficiente de correlação obtido dos gráficos $C_{eq(0)} / Q_{m(0)}$ em função de $C_{eq(0)}$, para os processos de interação Sil-SH/cátions.

cátions	solvente	método	$N^* / 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	R_1	$Q_{mon} / \text{J g}^{-1}$	R_2	$\Delta_{mon} H_m / \text{kJ mol}^{-1}$
Ag(I)	etanol	A	$8,84 \pm 0,09$		$-23,14 \pm 0,25$		$-26,18 \pm 0,37$
Ag(I)	água	A	$11,28 \pm 0,11$		$-66,56 \pm 0,67$		$-59,01 \pm 0,82$
		B	$11,26 \pm 0,06$	0,996	$-67,07 \pm 0,89$	0,998	$-59,56 \pm 1,45$
Hg(II)	etanol	A	$9,96 \pm 0,10$		$-37,53 \pm 0,38$		$-37,68 \pm 0,54$
Hg(II)	água	A	$4,89 \pm 0,05$		$-25,01 \pm 0,25$		$-51,14 \pm 0,72$
		B	$4,86 \pm 0,12$	0,995	$-25,11 \pm 0,15$	0,999	$-51,67 \pm 1,38$
Cu(II)	etanol	A	$0,17 \pm 0,01$		$-1,81 \pm 0,02$		$-106,47 \pm 1,54$
		B	$0,17 \pm 0,002$	0,989	$-1,82 \pm 0,03$	0,994	$-107,02 \pm 2,72$
Cu(II)	água	A	$0,81 \pm 0,01$		$-6,49 \pm 0,06$		$-80,12 \pm 1,09$
		B	$0,81 \pm 0,02$	0,997	$-6,53 \pm 0,08$	0,999	$-80,62 \pm 0,73$
Zn(II)	etanol	A	$0,93 \pm 0,01$		$-2,04 \pm 0,02$		$-21,93 \pm 0,32$
		B	$1,04 \pm 0,04$	0,997	$-2,18 \pm 0,04$	0,999	$-20,96 \pm 0,49$
Zn(II)	água	A	$0,98 \pm 0,01$		$2,66 \pm 0,03$		$27,14 \pm 0,41$
Ni(II)	água	A	$0,89 \pm 0,01$		$-2,85 \pm 0,03$		$-32,02 \pm 0,49$
		B	$0,91 \pm 0,03$	0,998	$-2,87 \pm 0,04$	0,998	$-31,54 \pm 0,56$

Tabela 4.28. Comparação dos dados termodinâmicos obtidos pelo método direto de titulação calorimétrica (A) e pelo uso das equações aplicadas à isoterma de adsorção de Langmuir (B). R_1 é o coeficiente de correlação obtido dos gráficos $C_{eq(0)} / n_{int(0)}$ em função de $C_{eq(0)}$; R_2 é o coeficiente de correlação obtido dos gráficos $C_{eq(0)} / Q_{int(0)}$ em função de $C_{eq(0)}$, para os processos de interação $C_2H_5NH_2/M^{n+}$.

$C_2H_5NH_2/M^{n+}$	método	$N^{\circ} / 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	R_1	$Q_{mon} / \text{J g}^{-1}$	R_2	$\Delta_{mon} H_m / \text{kJ mol}^{-1}$
M = Ag(I)	A	$10,37 \pm 0,10$		$-29,60 \pm 0,30$		$-28,52 \pm 0,40$
	B	$11,91 \pm 0,17$	0,999	$-32,10 \pm 0,48$	0,999	$-26,95 \pm 0,78$
M = Hg(II)	A	$5,60 \pm 0,05$		$-24,73 \pm 0,25$		$-44,16 \pm 0,68$
	B	$6,25 \pm 0,08$	0,999	$-27,18 \pm 0,39$	0,999	$-43,49 \pm 0,97$
M = Cu(II)	A	$1,79 \pm 0,02$		$-11,18 \pm 0,11$		$-62,46 \pm 0,93$
	B	$2,31 \pm 0,05$	0,999	$-13,69 \pm 0,21$	0,999	$-59,26 \pm 1,09$
M = Ni(II)	A	$1,27 \pm 0,01$		$-9,58 \pm 0,10$		$-75,43 \pm 1,01$
	B	$2,02 \pm 0,04$	0,997	$-13,29 \pm 0,19$	0,999	$-65,80 \pm 1,52$
M = Zn(II)	A	$1,22 \pm 0,01$		$-13,11 \pm 0,13$		$-107,46 \pm 1,39$
	B	$1,81 \pm 0,03$	0,996	$-18,84 \pm 0,15$	0,997	$-104,09 \pm 1,75$

Tabela 4.29. Comparação dos dados termodinâmicos obtidos pelo método direto de titulação calorimétrica (A) e pelo uso das equações aplicadas à isoterma de adsorção de Langmuir (B). R_1 é o coeficiente de correlação obtido dos gráficos $C_{eq(0)} / n_{int(0)}$ em função de $C_{eq(0)}$; R_2 é o coeficiente de correlação obtido dos gráficos $C_{eq(0)} / Q_{int(0)}$ em função de $C_{eq(0)}$, para os processos de interação Sil-SHg/RNH₂.

experimento	RNH ₂	método	$N^* / 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	R_1	$Q_{mon} / \text{J g}^{-1}$	R_2	$\Delta_{mon} H_m / \text{kJ mol}^{-1}$
1	R = CH ₃	A	$3,37 \pm 0,04$		$-9,38 \pm 0,09$		$-27,83 \pm 0,42$
		B	$4,25 \pm 0,10$	0,998	$-11,24 \pm 0,12$	0,998	$-26,45 \pm 0,82$
2	R = CH ₃	A	$3,52 \pm 0,03$		$-10,21 \pm 0,11$		$-29,01 \pm 0,38$
		B	$4,31 \pm 0,09$	0,998	$-12,42 \pm 0,09$	0,999	$-28,82 \pm 0,85$
1	R = C ₃ H ₇	A	$3,09 \pm 0,03$		$-7,84 \pm 0,08$		$-25,37 \pm 0,46$
		B	$4,13 \pm 0,14$	0,998	$-10,02 \pm 0,23$	0,997	$-24,26 \pm 0,71$
2	R = C ₃ H ₇	A	$3,06 \pm 0,03$		$-7,45 \pm 0,07$		$-24,35 \pm 0,34$
		B	$4,11 \pm 0,24$	0,995	$-9,79 \pm 0,26$	0,997	$-23,82 \pm 0,44$
1	R = C ₄ H ₉	A	$4,08 \pm 0,04$		$-12,44 \pm 0,12$		$-30,49 \pm 0,43$
		B	$4,79 \pm 0,07$	0,999	$-14,20 \pm 0,17$	0,999	$-29,64 \pm 0,56$
2	R = C ₄ H ₉	A	$4,21 \pm 0,04$		$-12,95 \pm 0,13$		$-31,07 \pm 0,43$
		B	$5,03 \pm 0,08$	0,999	$-15,14 \pm 0,15$	0,999	$-30,10 \pm 0,66$

disponíveis para interação, uma vez que o procedimento de funcionalização de sílica gel resultou em uma quantidade de 1,37 mmoles de S por grama de Sil-SH, segundo análise dos dados termogravimétricos (secção 4.1.2). Esta alta capacidade de interação da prata, também já foi observada em um outro trabalho com o mesmo tipo de superfície [22].

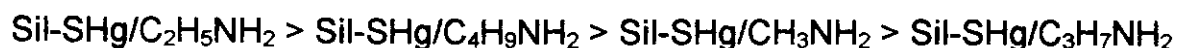
Estudos relativos à termodinâmica de solvatação desses cátions [175, 176] mostram que os valores experimentais das energias livres de Gibbs de hidratação, $-\Delta_{\text{hid}}G^\circ$ (Cu = 2010, Ni = 1980, Zn = 1955, Hg = 1760, Ag = 430) kJ mol⁻¹, e das entalpias de hidratação, $-\Delta_{\text{hid}}H^\circ$ (Cu = 2123, Ni = 2119, Zn = 2070, Hg = 1853, Ag = 483) kJ mol⁻¹, são dados na seqüência: Cu > Ni > Zn > Hg > Ag. As principais contribuições para tais parâmetros são os efeitos eletrostáticos, saturação dielétrica na camada de hidratação de espessura específica e efeitos adicionais na água que circunda essa camada. Observa-se uma certa influência desses parâmetros nos processos de interação dos cátions em meio aquoso, uma vez que, quanto mais negativo o valor de $\Delta_{\text{hid}}G^\circ$ e $\Delta_{\text{hid}}H^\circ$, menor a capacidade de retenção (N°) do cátion pela Sil-SH. Isso mostra que a solvatação dos cátions, ou seja, suas interações com o solvente, constitui uma regra básica no comportamento desses processos de interação que ocorrem na interface sólido/solução. Por outro lado, olhar para $\Delta_{\text{hid}}G^\circ$, $\Delta_{\text{hid}}H^\circ$ e $\Delta_{\text{int(l)}}H$ e tentar estabelecer correlações, é uma tarefa muito difícil. Embora estes parâmetros sejam os mais importantes nos processos em questão, os valores de $\Delta_{\text{hid}}G^\circ$ e $\Delta_{\text{hid}}H^\circ$ referem-se a processos onde se parte do íon no estado gasoso e o introduz no meio condensado considerado. Para $\Delta_{\text{int(l)}}H$ o que se faz é “afastar algumas moléculas do solvente” e aproximar o grupo contendo S. Quantas moléculas saem de cada íon em particular em cada ponto da titulação? quantas moléculas

de solvente saem do grupo S-H? Nas respostas a estas questões está a chave da possível correlação entre solvatação e $\Delta_{\text{int}(i)}H$.

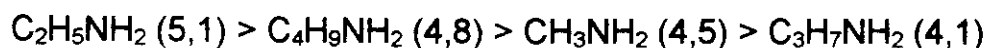
Os dados da tabela 4.28 referem-se aos sistemas Sil-SMⁿ⁺/etilamina. Comparando-se os valores de N^s obtidos para os processos de interação Sil-SH/cátions com os valores de N^s (obtidos pelo método direto de titulação calorimétrica) referentes à adsorção da etilamina na Sil-SMⁿ⁺, observa-se que, com exceção da Sil-SAg, a quantidade de etilamina envolvida na cobertura da superfície excede o número de sítios ácidos (considerando-se que estes sejam apenas os cátions que interagem com a Sil-SH) disponíveis para as interações. Isso pode ser uma indicação de que, além de simples reações de complexação com os cátions da superfície, outras reações são responsáveis pela adsorção desta amina. Possivelmente, as energias envolvidas na formação de uma monocamada estejam relacionadas a três processos simultâneos: (1) a função amina interage com os cátions, (2) as moléculas podem ser adsorvidas através de ligações com os grupos silanóis residuais da superfície (que também têm caráter ácido) e (3) pode haver interações com os grupos SH que ficaram sem reagir. Por outro lado, é possível sugerir a partir dos valores de N^s, a formação de complexos de estequiometria aproximadamente 1:1 para as interações dos cátions Ag(I), Hg(II), Zn(II) e Ni(II) com a etilamina. Para o sistema Cu/etilamina, a estequiometria sugerida é de aproximadamente 1:2. Os valores de $\Delta_{\text{mon}}H_m$ na seqüência Zn > Ni > Cu > Hg > Ag indicam uma influência do caráter duro-mole [173] no mecanismo de adsorção envolvendo as interações Sil-SMⁿ⁺/etilamina.

Através dos resultados obtidos nos experimentos de titulação calorimétrica, realizados em duplicata, para as interações de metilamina, propilamina e n-butilamina com a Sil-SHg em meio aquoso, verifica-se uma boa reprodutibilidade das medidas (tabela 4.29). O caráter básico dessas aminas parece ser o fator predominante nesses processos de interação com o ácido de referência, ou seja

com o mercúrio. Todos os parâmetros obtidos (N^s , Q_{mon} e $\Delta_{mon}H_m$) mostram valores na seqüência:



Essa ordem é a mesma observada para as constantes de basicidade ($K_b \times 10^{-4}$) das aminas [177]:



Considerando-se o valor da constante K , obtida através da equação 4.16, foram determinados outros parâmetros termodinâmicos, tais como: variação de energia livre de Gibbs na interação, $\Delta_{int}G = -RT \ln K$, e a variação de entropia na interação, $\Delta_{int}S = (\Delta_{mon}H_m - \Delta_{int}G) / T$. Os resultados encontram-se nas tabelas 4.30 a 4.32, onde são apresentados também os valores das constantes b (obtidos da equação 4.15) e K .

A espontaneidade refletida pelos valores de $\Delta_{int}G$ evidencia que as reações são favoráveis em todos os processos de interação. Verifica-se que, no caso das interações Sil-SHg/aminas, os valores de $\Delta_{int}G$ são muito próximos e que o fator entrópico parece ser predominante. A entropia deve ser criada como resultado da quebra da estrutura da água durante a adsorção na região interfacial, uma vez que as interações solvente/amina e solvente cátion imobilizado exercem uma influência considerável nesses processos que ocorrem na interface sólido/solução. Isto foi verificado pelo fato de que em meio etanólico, onde há

menor interação entre o solvente e as espécies envolvidas, as aminas extraem os cátions da superfície, o que tornou inviável as medidas em etanol.

Embora se tenha feito cálculos de K e, conseqüentemente, de $\Delta_{\text{int}}G$ e $\Delta_{\text{int}}S$, seria muito difícil estabelecer uma equação química que pudesse representar com fidelidade os processos de interação que estão ocorrendo. A equação 4.8 é uma forma genérica da expressão do equilíbrio, no entanto, em termos de variáveis termodinâmicas, para cada ponto da interação há um valor distinto de $\Delta_{\text{int}(i)}H$ e, portanto, de K , $\Delta_{\text{int}}G$ e $\Delta_{\text{int}}S$. Assim, temos valores médios de K , $\Delta_{\text{int}}G$ e $\Delta_{\text{int}}S$ nas coberturas máximas das superfícies.

Tabela 4.30. Parâmetros termodinâmicos referentes aos processos de interação Sil-SH/cátions

cátions	solvente	b $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\ln K$	$\Delta_{\text{int}}G$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{int}}S$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Ag(I)	água	$6,76 \times 10^3$	9,24	-22,90	-122,00
Hg(II)	água	$5,67 \times 10^4$	11,80	-29,25	-75,33
Cu(II)	água	$9,54 \times 10^4$	11,81	-29,27	-172,22
Cu(II)	etanol	$5,84 \times 10^5$	13,55	-33,59	-246,42
Zn(II)	etanol	$5,37 \times 10^3$	9,12	-22,61	5,53
Ni(II)	água	$1,03 \times 10^3$	7,28	-18,04	-45,28

Tabela 4.31. Parâmetros termodinâmicos referentes aos processos de interação
Sil-SMⁿ⁺/C₂H₅NH₂

M ⁿ⁺	$b \times 10^{-2}$ dm ³ mol ⁻¹	lnK	$\Delta_{\text{int}}G$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{int}}S$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
Ag(I)	3,02	6,28	-15,57	-38,17
Hg(II)	4,22	6,26	-15,52	-93,81
Cu(II)	2,48	6,01	-14,90	-148,78
Zn(II)	2,39	5,71	-14,15	-172,06
Ni(II)	1,97	5,63	-13,95	-302,33

Tabela 4.32. Parâmetros termodinâmicos referentes aos processos de interação
Sil-SHg/RNH₂

experimento	RNH ₂	$b \times 10^{-2}$ dm ³ mol ⁻¹	lnK	$\Delta_{\text{int}}G$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{int}}S$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
1	R = CH ₃	5,12	6,53	-16,19	-34,41
2	R = CH ₃	4,36	6,71	-16,63	-40,88
1	R = C ₃ H ₇	3,97	6,37	-15,79	-24,65
2	R = C ₃ H ₇	3,16	6,23	-15,44	-19,42
1	R = C ₄ H ₉	6,63	6,78	-16,81	-43,03
2	R = C ₄ H ₉	5,71	6,60	-16,36	-46,05

5. CONCLUSÕES

A funcionalização da sílica gel com o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano resultou na imobilização de 1,37 mmoles de enxofre por grama de sílica, segundo análise de dados termogravimétricos. Assumindo-se a forma de ligação monodentada do ligante e sabendo-se que em 1,0 g de sílica gel existem 3,15 mmoles de grupos OH, é possível assegurar que a quantidade máxima de silanóis residuais por grama de sílica funcionalizada é de 1,78 mmoles. Além da técnica de determinação quantitativa de enxofre [36], as demais técnicas de caracterização utilizadas, a saber: análise elementar de carbono, determinação de área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si , deixaram evidente a imobilização dos grupos organossilanos, na superfície da sílica gel.

A formação de complexos entre o organossilano imobilizado e os cátions Ag(I) , Hg(II) , Cu(II) , Ni(II) e Zn(II) , bem como as interações de metilamina, etilamina, propilamina e n-butilamina com os cátions imobilizados, foram evidenciadas a partir de quantidades termodinâmicas calculadas a partir de dados de titulação calorimétrica. Foram obtidos valores de capacidade máxima de interação, N^* , energia integral de interação, Q_{mon} , e entalpia integral de interação para a formação de uma monocamada, $\Delta_{\text{mon}}H$.

Nos experimentos de titulação calorimétrica dos sólidos adsorventes, com soluções aquosas e etanólicas dos cátions e soluções aquosas das aminas primárias, foram retiradas alíquotas do sobrenadante, para se determinar a quantidade de cátion e amina que interage com o adsorvente em cada ponto da titulação. Os valores de capacidade máxima de interação obtidos através deste procedimento, não são concordantes com os valores anteriormente obtidos de dados de isotermas de adsorção [37, 38] obtidas pelo método de batelada. As massas de sólido foram cerca de dez a vinte vezes menores que aquelas aqui

utilizadas. É importante levar em conta que o procedimento comum de normalização para 1,0 g de sólido, no caso de pequenas massas, sem dúvida, contribui para a obtenção de valores menos precisos de N^s devido à propagação de erros. Além deste aspecto, também deve ser considerado que o tempo e a velocidade de agitação nos processos de interação influenciam bastante a determinação da capacidade máxima de interação. Diferentes valores de N^s podem ser então obtidos para um mesmo processo, dependendo das condições experimentais utilizadas.

Através dos valores de N^s observou-se que, com exceção do mercúrio, a capacidade de interação dos cátions com o organossilano imobilizado é maior em meio aquoso do que em meio etanólico. Tal comportamento, embora não seja um argumento suficiente para nos prestar informações sobre o mecanismo envolvido nestas reações, pode ser uma indicação de que o grupo SH do organossilano imobilizado na sílica gel é mais facilmente dissociado em meio aquoso, o que permite uma maior capacidade de interação dos cátions com o átomo de enxofre, interação esta que se dá, portanto, através de um processo de troca iônica.

A energia de interação dos cátions com os sítios básicos do organossilano imobilizado na sílica gel, e das aminas primárias com os sítios ácidos dos complexos formados, foi avaliada com base nos valores de $\Delta_{\text{mon}}H_m$. Como esta quantidade é obtida pela relação Q_{mon} / N^s , para que seus valores sejam mais confiáveis, é imprescindível que quantidades de energias e de substâncias que interagem sejam determinadas nas mesmas condições de equilíbrio. Verificou-se que os processos de interação dos cátions Ag(I) e Hg(II) com o ligante são mais exotérmicos em meio aquoso do que em meio etanólico, enquanto o inverso é observado para Cu(II) e Zn(II), sendo que para o último o processo em água é endotérmico. Quanto às interações das aminas com os cátions imobilizados, observou-se que todos os processos são exotérmicos e que só são possíveis em

meio aquoso. Isso deixa claro que as interações cátions imobilizados/solvente e aminas/solvente são importantes na formação dos complexos. A idéia mais simplificada para ilustrar a coordenação da amina com o cátion imobilizado, envolve a esfera de solvatação. Pode-se supor que, numa etapa prévia à formação efetiva dos complexos, as moléculas de água da esfera de solvatação têm um papel importante na aproximação do cátion com a amina para uma posterior coordenação efetiva.

Como os valores de capacidade máxima de interação das aminas excedem a quantidade de cátions que recobrem a superfície funcionalizada, é possível que estes processos estejam também associados à adsorção por interação eletrostática entre os sítios SiOH residuais e a molécula RNH_2 .

Uma importante contribuição deste trabalho é o conhecimento da distribuição de energia dos sítios de reação da superfície. Constatou-se, para todos os processos, que o valor da entalpia diferencial molar de interação, $\Delta_{\text{int}(i)}H$, é maior em coberturas mais baixas e decresce à medida que aumenta a cobertura da superfície. Assim, nos processos onde a fração de cobertura é muito pequena (N° menor), o valor de $\Delta_{\text{mon}}H$, que é um valor médio de $\Delta_{\text{int}(i)}H$, reflete as contribuições dos sítios de reação mais energéticos. Isso explica porque o cobre, embora tendo menor afinidade que a prata e o mercúrio pelo grupo SH imobilizado, apresenta maior valor de $\Delta_{\text{mon}}H$. Com base neste argumento, convém enfatizar que esta quantidade termodinâmica só deve ser considerada como um critério de avaliação das forças de interação em complexos imobilizados, quando seus valores são comparados na mesma faixa de cobertura da superfície.

Os processos de interação cujas isotermas foram classificadas como sendo do tipo L e H, pela classificação de Giles, foram estudados pelo modelo de Langmuir. As formas linearizadas das isotermas obtidas, forneceram os valores da constante b , relacionada com a intensidade de interação, e do fator de

proporcionalidade, K , que inclui a constante de equilíbrio em um processo. Seus valores seguem, de um modo geral, a mesma ordem observada para os valores de $\Delta_{\text{mon}}H$. A estabilidade dos complexos formados entre os grupos SH imobilizados e os cátions Ag(I) , Hg(II) , Ni(II) e Zn(II) em solução aquosa é vista, através dos valores de $\ln K$, na sequência $\text{Hg} > \text{Ag} > \text{Ni} > \text{Zn}$, sendo consistente com a ordem observada por Koklu e Tascioglu [24]. Conhecendo-se o valor de K , determinou-se a variação de energia livre de Gibbs na interação, $\Delta_{\text{int}}G$, e a variação de entropia na interação, $\Delta_{\text{int}}S$. É interessante observar que os processos menos favoráveis entropicamente, ou seja, os que apresentam valores mais negativos de $\Delta_{\text{int}}S$, parecem ser compensados pelos termos entálpicos mais favoráveis.

A metodologia de determinação direta de quantidades termodinâmicas, desenvolvida neste trabalho, abre uma nova linha de investigação da energética de interações entre espécies imobilizadas. No entanto, alguns aspectos muito importantes como a dissociação de íons H^+ dos grupos imobilizados e dos grupos silanóis da superfície, modelos estruturais dos complexos formados e possíveis reorganizações em toda a faixa de cobertura, devem ser explorados para que a contribuição deste trabalho seja mais promissora no esclarecimento dos fenômenos de superfícies.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Nawrocki, J., Buszewski, B., J. Chromatogr., 449 (1988) 1.
2. Smith, R.L., Pietrizk, D., J. Anal. Chem., 56 (1984) 610.
3. Wheals, B.B., J. Chromatogr., 177 (1979) 263.
4. Capka, M., Czaksová, M., Hillerová, E., Paetzoldi, E., Oehme, G., J. Mol. Catal., 104 (1995) L 123.
5. Aydin, A., Koklu, U., Tascioglu, S., Chim. Acta Turc., 15 (1987) 91.
6. Nishio, E., Abe, I., Ikuta, N., Koga, J., Okabayashi, H., Nishikida, K., Appl. Spectrosc., 45(3) (1991) 496.
7. Terada, K., Anal. Sci., 7 (1991) 187.
8. Terada, K., Imoue, A., Imamura, I., Kiba, T., Bull Chem. Soc. Jpn., 50 (1977) 1060.
9. Iler, R.K., "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
10. Lisichkin, G.V., Kudryavtsev, G.V., Nesterenko, P.V., J. Anal. Chem. USSR, 38 (1983) 1288.
11. Samara, C., Kouimtziz, A., Anal. Chim. Acta, 174 (1985) 305.
12. Volkan, M., Ataman, D.Y., Howard, A.G., Analyst, 112 (1987) 1409.
13. Mil'chenko, D.V., Kudryavtsev, G.V., Ponomarev, D.V., Lisichkin, G.V., Russ. J. Phys. Chem., 61 (1987) 1485.
14. Foucolt, A., Rosset, R., Analusis, 17 (1989) 485.

15. Allum, K.G., Hancock, R.D., Howell, J.V., Mckengie, S., Pitkethly, R.C., Robinson, P.J., *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 293.
16. Webber, K.M., Gates, B.C., Drenth, W., *J. Mol. Catal.*, 3 (1977) 1.
17. Grushka, E., Scott, R.P.W., *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1626.
18. Wang, L.Z., Jiang, Y.Y., *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 39.
19. Koklu, U., *Chim. Acta Turc.*, 12 (1984) 265.
20. Jerorez, J.R., Faltynski, K.H., Blackburn, L.G., Henderson, P.J., Medina, H.D., Talanta, 32 (1985) 763.
21. Tascioglu, S., Koklu, U., *Chim. Acta Turc.*, 14 (1986) 387.
22. Howard, A.G., Volkan, M., Ataman, D.Y., *Analyst*, 112 (1987) 159.
23. Wasiak, W., *Chromatographia.*, 23 (1987) 423.
24. Koklu, U., Tascioglu, S., *Chim. Acta Turc.*, 16 (1988) 283.
25. Akman, S., Ince, H., Koklu, U., *Anal. Sci.*, 71 (1991) 799.
26. Ince, H., Akman, S., Koklu, U., *J. Anal. Chem.*, 342 (1992) 560.
27. Koklu, U., Akman, S., Goçer, O., Doner, G., *Anal. Lett.*, 28 (1995) 357.
28. Tong, A., Akaman, Y., Tanaka, S., *Anal. Chim. Acta*, 230 (1990) 179.
29. Tikhomirova, T.Y., Fadelva, V.I., Kudryavtsev, G.V., Nesterenko, P.N., Ivanov, V.M., Savitchev, A.T., Smirnova, N.S., *Talanta*, 38 (1991) 267.
30. Airoidi, C., Gushiken, Y., Espindola, J.G.P., *Colloids Surfaces*, 17 (1986) 317.
31. Airoidi, C., Gonçalves, A.S., *Colloids Surfaces*, 28 (1987) 199.
32. Gonçalves, A.S., Airoidi, C., *Polyhedron*, 8 (1989) 2901.

33. Airoidi, C., Alcântara, E.F.C., *Colloids Surfaces*, 39 (1989) 291.
34. Airoidi, C., Alcântara, E.F.C., *J. Chem. Thermodyn.*, 27 (1995) 623.
35. Machesky, M.L., Bischoff, B.L., Anderson, M.A., *Environ. Sci. Technol.*, 23 (1989) 580.
36. Cestari, A.R., Airoidi, C., *J. Therm. Anal.*, 44 (1995) 79.
37. Cestari, A.R., Airoidi, C., *J. Braz. Chem. Soc.*, 6 (1995) 291.
38. Cestari, A. R., "Síntese e caracterização de sílica mercapto e mercapto oxidado - quimissorção de cátions divalentes e aminas primárias" Tese de Mestrado, Instituto de Química-Unicamp, 1992.
39. Legrand, A.P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 33 (1990) 91.
40. Morrow, B.A., McFarlan, A., *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1395.
41. Nawrocki, J., *J. Chromatogr.*, 31 (1991) 177.
42. Nawrocki, J., *J. Chromatogr.*, 31 (1991) 193.
43. Unger, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 267.
44. Scott, R.P.W., "Silica Gel and Bonded Phases", John Wiley & Sons, New York, 1993.
45. Hair, M.L., Hertel, W., *J. Phys. Chem.*, 72 (1969) 4269.
46. Unger, K.K., "Porous Silica", Elsevier, Amsterdam, 1979.
47. Fripiat, J.J., Uytterhoeven, J., *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 800.
48. Sindorf, D.W., Maciel, G.E., *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 5516.
49. Kondo, S., Fujiwara, E., Okazaki, E., Ichii, T., *J. Colloid Interface Sci.*, 75 (1980)

328.

50. Maciel, G.E., Sindorf, D.W., J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 7607.

51. Tripp, C.P., Hair, M.L., Langmuir, 7 (1991) 923.

52. Zhuravlev, L.T., Langmuir, 3 (1987) 316.

53. Iler, R.K., J. Chromatogr., 209 (1981) 341.

54. Snyder, L.R., Poppe, H., J. Chromatogr., 184 (1980) 363.

55. Snyder, L.R., "Principles of Adsorption Chromatography", Marcel Dekker, New York, 1968.

56. Davydov, V.Y., Zhuravlev, L.T., Kiselev, A.V., Russ. J. Phys. Chem., 38 (1964) 2254.

57. Clark-Monks, C., Ellis, E., J. Colloid Interface Sci., 44 (1973) 37.

58. Sindorf, D.W., Maciel, G.E., J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1487.

59. Codogan, D.F., Wawyer, D.T., Anal. Chem., 42 (1970) 190.

60. Van der Voort, P., D'Hamers, I.G., Vansant, E.F., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86 (1990) 3751.

61. Amett, E.M., Ahsan, T., J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 6861.

62. Hair, M.L., Hertel, W., J. Phys. Chem., 74 (1970) 91.

63. Strzhesko, D.N., Strelks, V.B., Belyakov, V.N., Rubanik, S.C., J. Chromatogr., 102 (1974) 191.

64. Miller, M.L., Linton, R.W., Maciel, G.E., Hawkins, B.L., J. Chromatogr., 319 (1985) 9.

65. Waksmundzki, A., Rudzinski, W., Suprynowicz, Z., Leboda, R., Lason, M.,
J. Chromatogr., 92 (1974) 9.
66. Rudzinski, W., Waksmundzki, A., Leboda, R., Suprynowicz, Z., Lason, M.
J. Chromatogr., 92 (1974) 25.
67. Farin, D., Avnir, D., J. Chromatogr., 406 (1987) 317.
68. Avnir, D., J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 2931.
69. Al-Ekabi, H., Mayo, P., J. Phys. Chem., 89 (1985) 5815.
70. Lochmuller, H., Wilder, D.R., J. Chromatogr. Sci., 17 (1979) 574.
71. Unger, K.K., Roumeliotis, P., J. Chromatogr., 149 (1978) 211.
72. Lochmuller, H., Colborn, A.S., Hunnicutt, M.L., Harris, J.M., J. Am. Chem. Soc.,
106 (1984) 4077.
73. Kwei, T.K., J. Polym. Sci., A3 (1965) 3229.
74. Nishio, E., Ikuta, N., Okabayashi, H., Hannah, R.W., Appl. Spectrosc., 44
(1990) 614.
75. Kang, H.J., Blum, F.D., J. Phys. Chem., 95 (1991) 9391.
76. Kelly, D.J., Leyden, D.E., J. Colloid Interface Sci., 147 (1991) 213.
77. Kurth, D.G., Bein, T., J. Phys Chem., 96 (1992) 6707.
78. Tripp, C.P., Hair, M.L., Langmuir, 8 (1992) 1961.
79. Kallury, K.M.R., Cheung, M., Ghaemmaghami, V., Kuell, U.J., Thompson, M.,
Colloids Surf., 63 (1992) 1.
80. Suzuki, Y., Malkawa, Z., Hamada, H., Kibune, M., Hojo, M., Ikuta, N., J. Mater.

- Sci., 27 (1992) 6782.
81. Strazielle, C., DeMathieu, A.F., Daoust, D., Devaux, J., Polymer, 33 (1992) 4174.
82. Halasz, I., Sebastian, I., Angew Chem., Inter. Ed., 8 (1969) 453.
83. Harin, J.W., Van der Bogaert, H.M., Ponjé, J.J., Van de Ven, L.J.M., J. Colloid. Interface. Sci., 110 (1986) 591.
84. Thompson, W.R., Pemberton, J.E., Chem. Mater., 7 (1995) 130.
85. Huang, M., Jiang, L., Poly. Bull., 9 (1983) 5.
86. Maciel, G.E., Sindorf, D.W., Bartuska, V.J., J. Chromatogr., 205 (1981) 438.
87. Badley, R.D., Ford, W.T., J. Org. Chem., 54 (1989) 5437.
88. Kurt, D.G., Bein, T., Langmuir, 9 (1993) 2965.
89. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosity" Academic Press, 2^a Ed., New York, 1982.
90. McBain, J.W., Z. Phys. Chem., 38 (1909) 471.
91. Ponec, V., Knor, Z., Cerny, S., "Adsorption on Solids", Butterworth & Co, Publishers Ltda, London, 1974.
92. Oscik, J., "Adsorption", John Wiley & Sons, New York, 1982.
93. Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 38 (1916) 2221.
94. Brunauer, S., Emmet, P., Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
95. Hasiao, C.Y., Lee, C.L., Ollis, D.F., J. Catal., 82 (1983) 418.
96. Pruden, A.L., Ollis, D.F., J. Catal., 82 (1983) 404.

97. Giles, C.H., MavEvan, T.H., Nakhawa, S.W., Smith, D., J. Chem. Soc., 786 (1960) 3973.
98. Giles, C.H., Smith, D., J. Colloid Interface Sci, 47 (1974) 755.
99. Giles, C.H., Baston, J.A., J. Colloid Interface Sci., 47 (1974) 766.
100. Gravelle, P.C., Thermochim. Acta, 96 (1985) 365.
101. Duisterwinkel, A.E., Van Bokhoven, J.J.G.M., Thermochim. Acta, 256 (1995) 17.
102. Dékány, I., Zsednai, A., Király, Z., László, K., Nagy, L.G., Colloids Surf., 19 (1986) 47.
103. Dékány, I., Zsednai, A., László, K., Nagy, L.G., Colloids Surf., 23 (1987) 41.
104. Dékány, I., Zsednai, A., László, K., Nagy, L.G., Colloids Surf., 23 (1987) 57.
105. Dékány, I., Marosi, T., Király, Z., Nagy, L.G., Colloids Surf., 49 (1990) 81.
106. Király, Z., Dénáky, I., Colloids Surf., 49 (1990) 95.
107. Machesky, M.L., Jacobs, P.F., Colloids Surf., 53 (1991) 297.
108. Machesky, M.L., Jacobs, P.F., Colloids Surf., 53 (1991) 315.
109. Trens, P., Denoyel, R., Rouquerol, J., Langmuir, 11 (1995) 551.
110. Kosmulski, M., Colloids Surf., 83 (1994) 273.
111. Haller, I., J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 8050.
112. Tillman, N., Ulman, A., Elman, J.F., Langmuir, 5 (1989) 1020.
113. Tillman, N., Ulman, A., Elman, J.F., Langmuir, 5 (1989) 101.
114. Xu, C., Sun, L., Kepley, L.J., Crooka, R.M., Ricco, A., J. Anal. Chem., 65 (1993)

2102.

115.Kurth,D., Bein,T., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 31 (1992) 336.

116.Assumpção,R.M.V., Morita,T., "Manual de soluções, reagentes e solventes",
1ª Ed., Editora E. Blusher Ltda, São Paulo, 1968.

117.Perrin,D.D. Armarego,W.L.F., Perrin,D.R., "Purification of Laboratory
Chemicals", 2ª Ed., Pergamon Press, Oxford, 1980.

118.Weast,R.C., "Handbook of Chemistry and Physics", 69ª Ed., CRC Press, Inc.,
Flórida, 1988.

119.Irving,H.M.N.H., "Dithizone", London, 1977.

120.Flaschka,H.A., "EDTA Titration, An introduction to Theory and Practice", 2ª
Ed., Pergamon Press, Oxford, 1967.

121.Allen,J.A., Clark,A.J, J. Appl., 16 (1966) 327.

122.Vogel's, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 4ª Ed., John Wiley &
Sons, New York, 1978.

123.Schomburg,G., Deeg,A., Kokler,J., Bien-Vogelsang,U., J. Chromatogr. 282
(1983) 27.

124.Sande,L.G., Wise,S.A., J. Chromatogr., 316 (1984) 163.

125.Lord,K.D., Unger,K.K., Kindel,J.N., J. Chromatogr., 352 (1986) 199.

126.Buzzewiki,B., Nondek,L., Jurasek,A., Berek,D., Chromatographia, 23 (1987)
442.

127.Grushka,E., Kikta,E.J., Anal. Chem., 99 (1977) 1004A.

128. Bowman, R.G., Burwell Jr, R.L., J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 159.
129. Borda, P.P., Legzdins, P., Anal. Chem., 52 (1980) 1777..
130. Porro, T.J., Pattacini, S.C., Appl. Spectrosc., 44 (1990) 1170.
131. Pines, A., Gibby, M.G., Waugh, J.S., J. Chem. Phys., 59 (1973) 569.
132. Onish, H., "Photometric Determination of Metals" Parte II, 4ª Ed., John Wiley & Sons, New York, 1986.
133. Henrigan, E.F.G., Pure Appl. Chem., 40 (1974) 392.
134. Namor, A.F.D., Ponce, H.B., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 84 (1988) 1671.
135. Grenthe, I., Ots, H., Ginstrop, O., Acta Chem. Scand., 24 (1970) 1067.
136. Ojelund, G., Wadso, I., Acta Chem. Scand., 22 (1968) 2691.
137. Nelander, L., Acta Chem. Scand., 18 (1964) 973.
138. Hill, J.O., Ojelund, G., Wadso, I., J. Chem. Thermodyn., 1 (1969) 111.
139. Sturtevant, J.M., J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 1495.
140. Christensen, J.J., Wrathall, D.P., Izatt, R.M., Anal. Chem., 40 (1968) 175
141. Gunn, S.R., J. Chem. Thermodyn., 2 (1970) 535.
142. Wadsö, I., Science Tools The LKB Instrument Journal, 13 (1966) 3.
143. Sandell, E.B., Onish, H., "Photometric Determination of Traces of Metals", Parte I, 4ª Ed., John Wiley & Sons, New York, 1978.
144. Manual de instruções do aparelho Flowsorb II 2300 da Micromeritics, 1987
145. Kitahara, S., Takada, K., Sakata, T., Muraishi, H., J. Colloid Interface Sci., 84 (1981) 519.

146. Lisichkin, G.V., Kudryavtsev, G.V., Dokl. Chem., 247 (1979) 335.
147. Bayer, E., Albert, K., Reiners, J., Neider, M., Muller, D., J. Chromatogr., 264 (1983) 197.
148. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds" 4^a Ed., John Wiley & sons, New York, 1981.
149. Shaefer, S., Stefskal, E.D., J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 1031.
150. Gil, V.M.S., Geraldes, C.F.G.C., "Ressonância Magnética Nuclear", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
151. Bronnimann, C.E., Zeigler, R.C., Maciel, G.E., J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2023.
152. Morrow, B.A., McFarlan, A., J. Phys. Chem., 96 (1992) 1395.
153. Leyden, D.E., "Silanes, Surfaces and Interfaces" Science Publishers S.A., Amsterdam, 1986.
154. Ahrland, S., Grenthe, I., Noren, B., Acta Chem. Scand., 14 (1960) 1059.
155. Dugger, D.L., Stanton, J.J., Irby, B.N., McConnel, B.L., Cummings, W.W., Maatmann, R.W., J. Phys. Chem., 68 (1964) 757.
156. Tadros, T.F., Lyklema, J., J. Electroanal. Chem., 22 (1969) 1.
157. Abendroth, R.P., J. Colloid Interface Sci., 34 (1970) 591.
158. Allen, L.H., Matigevic, E., J. Colloid Interface Sci., 33 (1970) 420.
159. Iwachido, T., Ishimaru, K., Motomizu, S., Anal. Sci., 4 (1988) 81.
160. Iwachido, T., Shinomiya, M., Zinki, M., Anal. Sci., 6 (1990) 277.

161. Iwachido, T., Ikeda, T., Zenki, M., *Anal. Sci.*, 6 (1990) 593.
162. Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 5^a Ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.
163. Benjamin, M.M., Leckie, J.O., *J. Colloid Interface. Sci.*, 79 (1981) 209.
164. Boyd, G.E., Schubert, J., Adamson, A.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2823.
165. Helfferich, F., "Ion Exchange", McGraw Hill, New York, 2^a Ed., 1962.
166. Williams, K.C., Daniel, J.L., Thomson, W.J., Kaplan, R.I., Maatman, R. W., *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 250.
167. Vesely, V., Pekarek, V., *Talanta*, 19 (1972) 219.
168. Logarathan, P., Barau, R.G., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37 (1973) 1277.
169. Anderson, B.J., Jenne, E.A., Chao, T.T., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37 (1973) 611.
170. Schindler, P.W., Furst, B., Dick, R., Wolf, P.V., *J. Colloid Interface Sci.*, 55 (1976) 469.
171. Ozombak, D.A., Morel, F.M.M., *J. Colloid Interface Sci.*, 112 (1986) 588.
172. Parfitt, G.D., Rochester, C.H., "Adsorption From Solution at the Interface Solid/Liquid", Academic Press, London, 1983.
173. Pearson, R.G., *J. Chem. Educ.*, 9 (1968) 581.
174. Zhao, Z., Zhang, L., Lin, Y., *J. Colloid Interface Sci.*, 166 (1994) 23.
175. Marcus, Y., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 2995.
176. Marcus, Y., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 83 (1987) 339.

177. Morrison, R.T., Boyd, R.N., "Organic Chemistry", 5ª Ed., New York, 1976.

7. APÊNDICE A

Tabela 1. Efeitos térmicos de diluição de AgNO_3 ($0,125 \text{ mol dm}^{-3}$) em água bidestilada.

nº exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$\Sigma Q_d / \text{J}$
01	90,0	0,00
02	90,5	0,32
03	91,0	0,68
04	91,5	1,05
05	92,0	1,42
06	92,5	1,70
07	93,0	2,06
08	93,5	2,35
09	94,0	2,70
10	94,5	3,02
11	95,5	3,32
12	96,0	3,65
13	96,5	3,92
14	97,0	4,15
15	97,5	4,44
16	98,0	4,55

Tabela 2. Efeitos térmicos de diluição de HgCl_2 ($0,125 \text{ mol dm}^{-3}$) em água bidestilada

nº exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_d / \text{J}$
01	110,0	0,00
02	112,0	0,32
03	114,0	0,68
04	116,0	1,05
05	118,0	1,42
06	120,0	1,70
07	122,0	2,06
08	124,0	2,35
09	126,0	2,70
10	128,0	3,02
11	130,0	3,32

Tabela 3. Efeitos térmicos de diluição de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,100 \text{ mol dm}^{-3}$) em água bidestilada

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$\Sigma Q_d / \text{J}$
01	90,0	0,00
02	90,5	0,35
03	91,0	0,73
04	91,5	1,12
05	92,0	1,50
06	92,5	1,86
07	93,0	2,23
08	93,5	2,57
09	94,0	2,98
10	94,5	3,27
11	95,0	3,69

Tabela 4. Efeitos térmicos de diluição de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,250 \text{ mol dm}^{-3}$) em água bidestilada.

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_d / \text{J}$
01	90,0	0,00
02	90,5	0,45
03	91,0	0,85
04	91,5	1,20
05	92,0	1,56
06	92,5	1,88
07	93,0	2,21
08	93,5	2,51
09	94,0	2,91
10	94,5	3,22
11	95,0	3,52

Tabela 5. Efeitos térmicos de diluição de AgNO_3 ($0,049 \text{ mol dm}^{-3}$) em etanol.

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_d / \text{J}$
01	110,0	0,00
02	111,0	0,21
03	112,0	0,43
04	113,0	0,64
05	114,0	0,85
06	115,0	1,03
07	116,0	1,23
08	117,0	1,37
09	118,0	1,50
10	119,0	1,63
11	120,0	1,77

Tabela 7. Efeitos térmicos de diluição de CuCl_2 ($0,008 \text{ mol dm}^{-3}$) em etanol.

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$\Sigma Q_d / \text{J}$
01	90,0	0,00
02	91,0	0,22
03	92,0	0,42
04	93,0	0,63
05	94,0	0,84
06	95,0	1,05
07	96,0	1,27
08	97,0	1,51
09	98,0	1,70
10	99,0	1,88
11	100,0	2,09

Tabela 8. Efeitos térmicos de diluição de ZnCl_2 ($0,050 \text{ mol dm}^{-3}$) em etanol.

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$\Sigma Q_d / \text{J}$
01	90,0	0,00
02	91,0	0,33
03	92,0	0,68
04	93,0	1,11
05	94,0	1,24
06	95,0	1,36
07	96,0	1,48
08	97,0	1,61
09	98,0	1,73
10	99,0	1,88
11	100,0	2,03

Tabela 9. Efeitos térmicos de diluição de etilamina ($0,300 \text{ mol dm}^{-3}$) em água bidestilada.

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$\Sigma Q_d / \text{J}$
01	90,0	0,00
02	91,0	0,72
03	92,0	1,44
04	93,0	2,16
05	94,0	2,47
06	95,0	2,77
07	96,0	3,07
08	97,0	3,35
09	98,0	3,63
10	99,0	3,90
11	100,0	4,17

Tabela 10. Titulação calorimétrica de 1,0 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de AgNO₃ (0,125 mol dm⁻³)

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$
01	90,0	0,00	0,00
02	90,5	8,43	8,75
03	91,0	12,42	13,10
04	91,5	15,99	17,04
05	92,0	19,53	20,95
06	92,5	23,05	24,75
07	93,0	26,39	28,45
08	93,5	29,54	31,89
09	94,0	32,89	35,59
10	94,5	35,70	38,77
11	95,0	38,51	41,83
12	95,5	41,34	44,96
13	96,0	44,04	47,96
14	96,5	46,70	50,86
15	97,0	48,84	53,27
16	97,5	51,46	56,01
17	98,0	53,58	58,23
18	98,5	55,43	60,13
19	99,0	57,04	61,94
12	99,5	58,33	63,28
21	100,0	59,58	64,58
22	100,5	60,21	65,71
23	101,0	61,13	66,23
24	101,5	61,41	66,56

Tabela 11. Titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SH suspensa em 110,0 cm³ de água bidestilada, com solução de HgCl₂ (0,125 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$
01	110,0	0,00	0,00
02	110,5	5,59	5,34
03	111,0	10,79	10,39
04	111,5	15,98	15,48
05	112,0	21,07	20,47
06	112,5	24,94	24,14
07	113,0	28,51	27,51
08	113,5	31,87	30,67
09	114,0	35,32	33,92
10	114,5	38,57	37,07
11	115,0	41,79	40,19
12	115,5	44,53	42,63
13	116,0	46,52	44,52
14	116,5	48,13	45,93
15	117,0	50,16	47,76
16	117,5	51,36	48,86
17	118,0	52,25	49,65
18	118,5	52,71	50,01

Tabela 12. Titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,100 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$
01	90,00	0,00	0,00
02	90,25	2,29	5,34
03	90,50	4,37	10,39
04	90,75	6,25	15,48
05	91,00	7,85	20,47
06	91,25	9,43	24,14
07	91,50	10,61	27,51
08	91,75	11,34	30,67
09	92,00	11,49	33,92

Tabela 13. Titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de Ni(NO₃)₂·6 H₂O (0,250 mol dm⁻³)

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{res} / \text{J}$
01	90,00	0,00	0,00
02	90,25	1,91	1,70
03	90,50	3,30	2,95
04	90,75	4,48	3,95
05	91,00	5,56	4,71
06	91,25	6,40	5,38
07	91,50	6,90	5,70

Tabela 14. Titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de ZnCl₂ (0,100 mol dm⁻³)

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$\Sigma Q_{res} / \text{J}$
01	90,0	0,00
02	91,0	0,98
03	92,0	2,01
04	93,0	2,80
05	94,0	3,59
06	95,0	4,17
07	96,0	4,68
08	97,0	5,01
09	98,0	5,23
10	99,0	5,33

Tabela 15. Titulação calorimétrica de 0,3 g de SiI-SH suspensa em 110,0 cm³ de etanol, com solução de AgNO₃ (0,049 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$
01	110,0	0,00	0,00
02	110,5	1,74	1,64
03	111,0	2,99	2,78
04	111,5	3,93	3,62
05	112,0	4,85	4,42
06	112,5	5,54	4,99
07	113,0	6,12	5,46
08	113,5	6,64	5,92
09	114,0	7,07	6,22
10	114,5	7,35	6,43
11	115,0	7,67	6,64
12	115,5	7,95	6,82
13	116,0	8,17	6,94

Tabela 16. Titulação calorimétrica de 0,3 g de SiI-SH suspensa em 110,0 cm³ de etanol, com solução de HgCl₂ (0,050 mol dm⁻³).

n° exp,	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$
01	110,0	0,00
02	110,5	2,01
03	111,0	3,51
04	111,5	4,79
05	112,0	5,91
06	112,5	6,91
07	113,0	7,89
08	113,5	8,70
09	114,0	9,42
10	114,5	9,97
11	115,0	10,46
12	115,5	10,87
13	116,0	11,26

Tabela 17. Titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de etanol, com solução de CuCl₂ (0,008 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{res} / \text{J}$
01	90,0	0,00	0,00
02	90,5	0,40	0,53
03	91,0	0,83	1,05
04	91,5	1,21	1,53
05	92,0	1,54	1,95
06	92,5	1,81	2,35
07	93,0	2,10	2,73
08	93,5	2,35	3,08
09	94,0	2,55	3,39
10	94,5	2,67	3,62

Tabela 18. Titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de etanol, com solução de ZnCl₂ (0,050 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{res} / \text{J}$
01	90,0	0,00	0,00
02	91,0	1,07	1,40
03	92,0	1,81	2,49
04	93,0	2,13	3,24
05	94,0	2,34	3,58
06	95,0	2,51	3,87
07	96,0	2,60	4,08

Tabela 19. Titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SAg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$
01	90,0	0,00	0,00
02	90,5	5,06	5,51
03	91,0	8,59	9,31
04	91,5	10,86	12,03
05	92,0	12,47	13,91
06	92,5	13,35	15,20
07	93,0	14,11	16,27
08	94,0	14,63	16,97
09	94,5	14,94	17,41
10	95,0	15,16	17,75

Tabela 20. Titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$
01	90,0	0,00	0,00
02	90,5	3,86	4,31
03	91,0	6,75	7,47
04	91,5	9,12	10,29
05	92,0	10,53	11,97
06	92,5	11,25	13,10
07	93,0	11,79	13,95
08	94,0	12,12	14,46
09	94,5	12,37	14,84

Tabela 21. Titulação calorimétrica de 2,0 g de SiI-SCu suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{res} / \text{J}$
01	90,0	0,00	0,00
02	90,5	3,67	4,12
03	91,0	5,95	6,67
04	91,5	7,11	8,28
05	92,0	7,86	9,30
06	92,5	8,21	10,06
07	93,0	8,48	10,64
08	94,0	8,61	10,95
09	94,5	8,71	11,18

Tabela 22. Titulação calorimétrica de 2,0 g de SiI-SNi suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{res} / \text{J}$
01	90,0	0,00	0,00
02	90,5	3,13	3,58
03	91,0	5,09	5,81
04	91,5	6,17	7,34
05	92,0	6,99	8,43
06	92,5	7,28	9,13
07	93,0	7,42	9,58

Tabela 23. Titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SZn suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_r / \text{J}$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$
01	90,0	0,00	0,00
02	90,5	4,03	4,48
03	91,0	7,21	7,93
04	91,5	8,97	10,14
05	92,0	10,12	11,56
06	92,5	10,70	12,55
07	93,0	10,95	13,11

Tabela 24. Titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de CH₃NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$	
		exp. 1	exp. 2
01	90,0	0,00	0,00
02	90,5	3,15	3,41
03	91,0	5,40	5,77
04	91,5	7,07	7,55
05	92,0	8,31	8,92
06	92,5	9,02	9,80
07	93,0	9,36	10,16
08	93,5	9,47	10,32

Tabela 25. Titulação calorimétrica de 2,0 g de SiI-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₃H₇NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$	
		exp. 1	exp. 2
01	90,0	0,00	0,00
02	90,5	2,64	2,52
03	91,0	4,75	4,54
04	91,5	6,27	5,98
05	92,0	7,10	6,81
06	92,5	7,59	7,36
07	93,0	7,82	7,54

Tabela 26. Titulação calorimétrica de 2,0 g de SiI-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₄H₉NH₂ (0,300 mol dm⁻³).

n° exp.	$\Sigma V / \text{cm}^3$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{J}$	
		exp. 1	exp. 2
01	90,0	0,00	0,00
02	90,5	3,85	3,86
03	91,0	6,69	6,72
04	91,5	8,67	8,93
05	92,0	10,40	10,41
06	92,5	11,34	11,46
07	93,0	12,02	12,35
08	93,5	12,37	12,83
09	94,0	12,53	13,13

8. APÊNDICE B

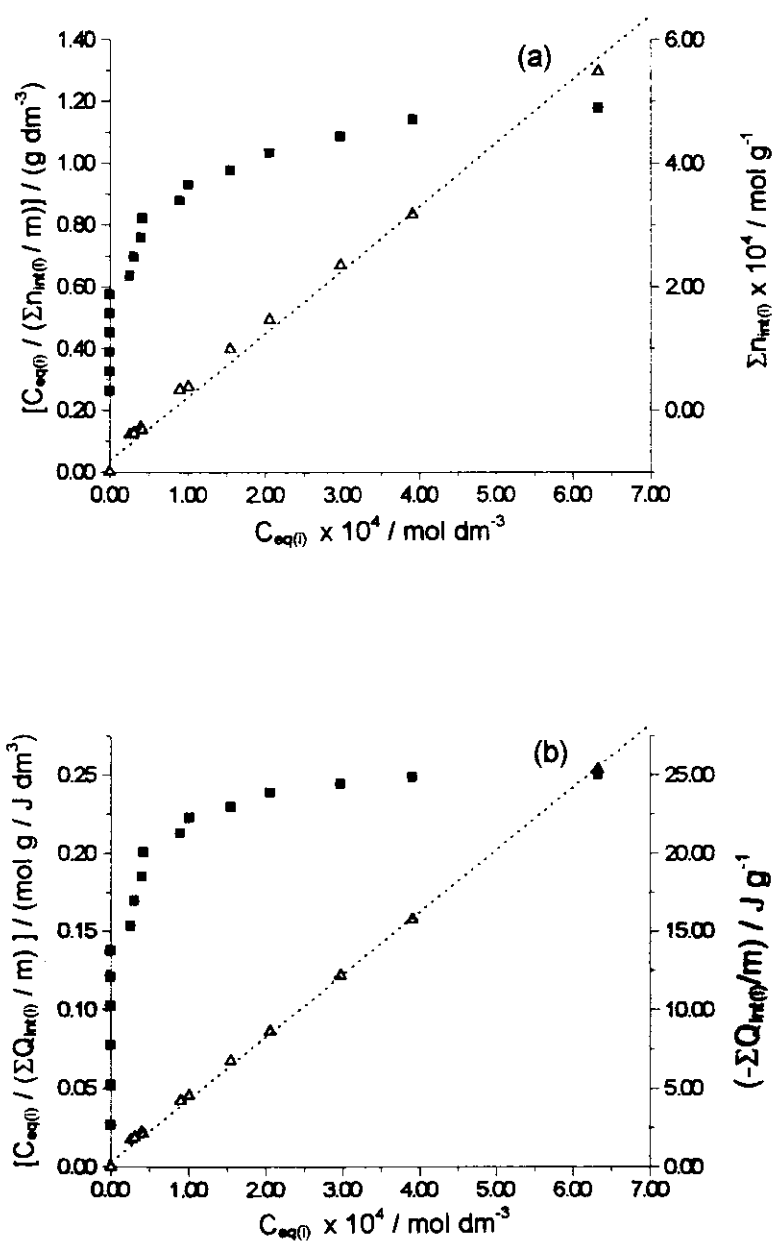


Figura 1. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 2,0 g de SiI-SH suspensa em 110,0 cm³ de água bidestilada, com solução de HgCl₂ (0,125 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16.

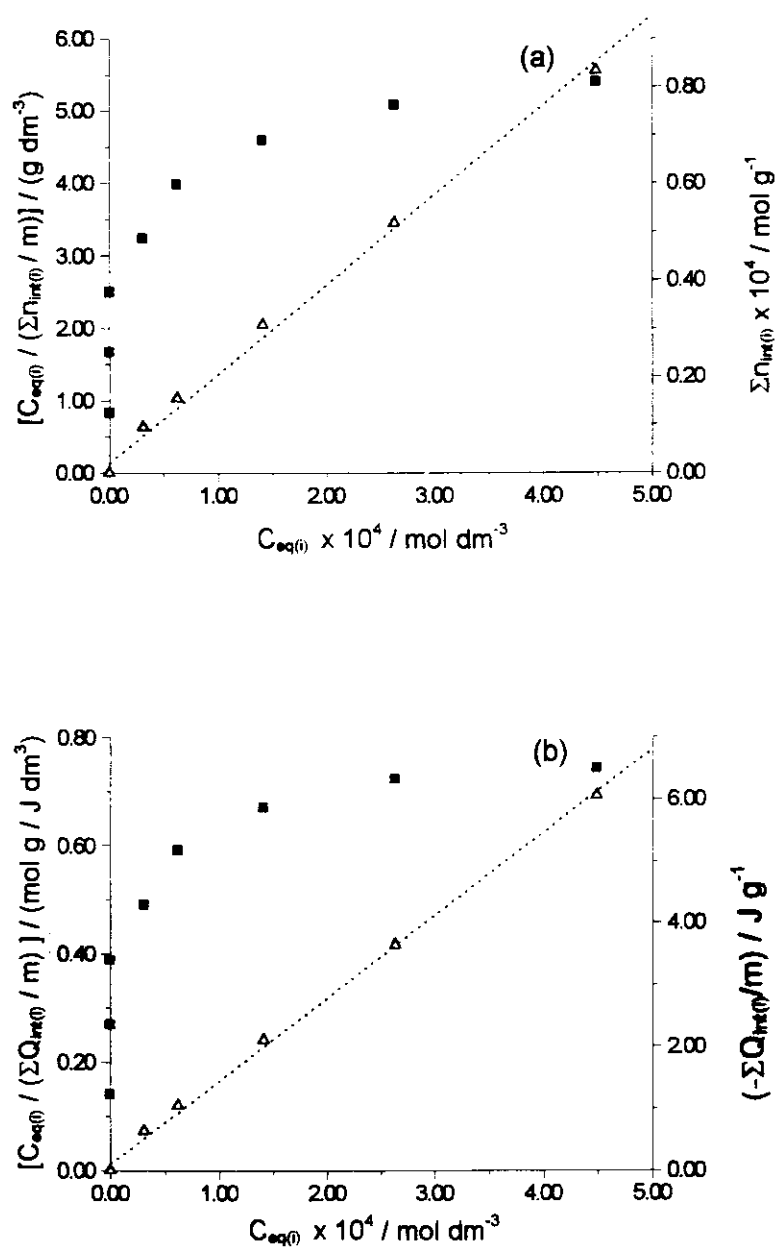


Figura 2. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 2,0 g de SiI-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de Cu(NO₃)₂.3H₂O (0,1 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16.

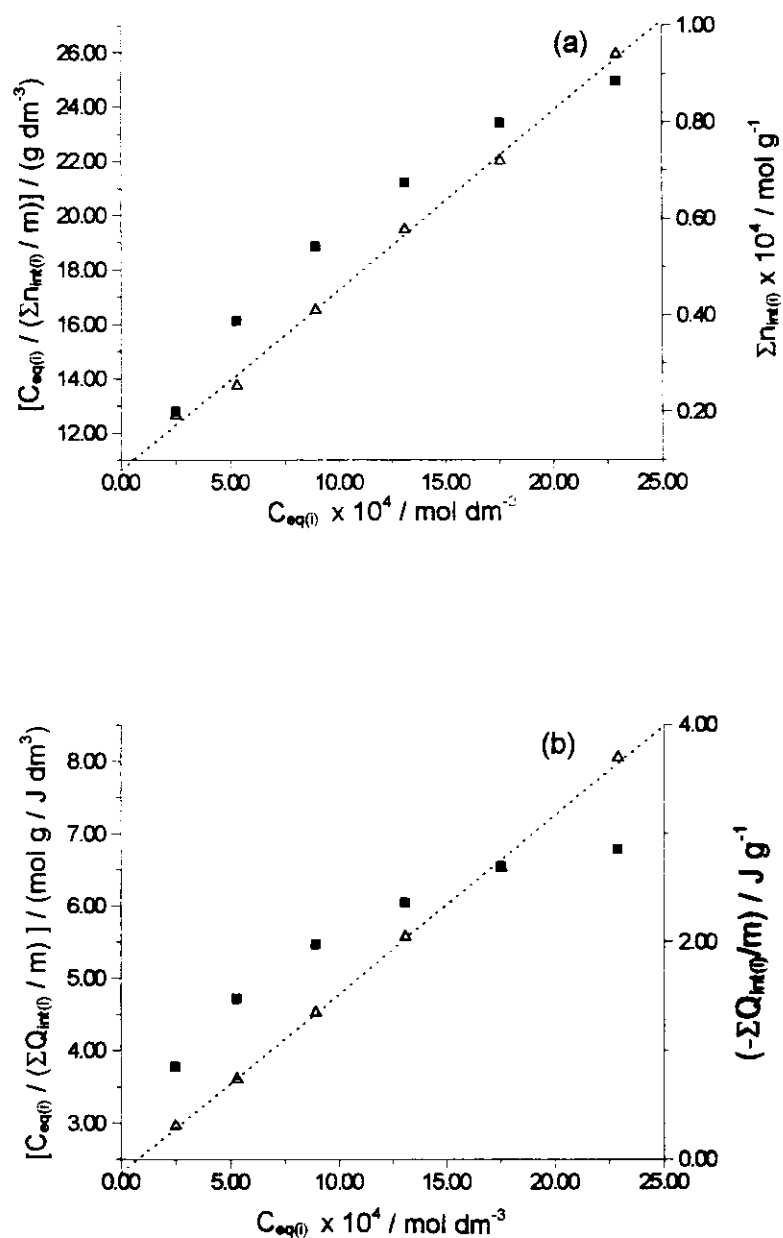


Figura 3. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de Ni(NO₃)₂·6H₂O (0,25 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16.

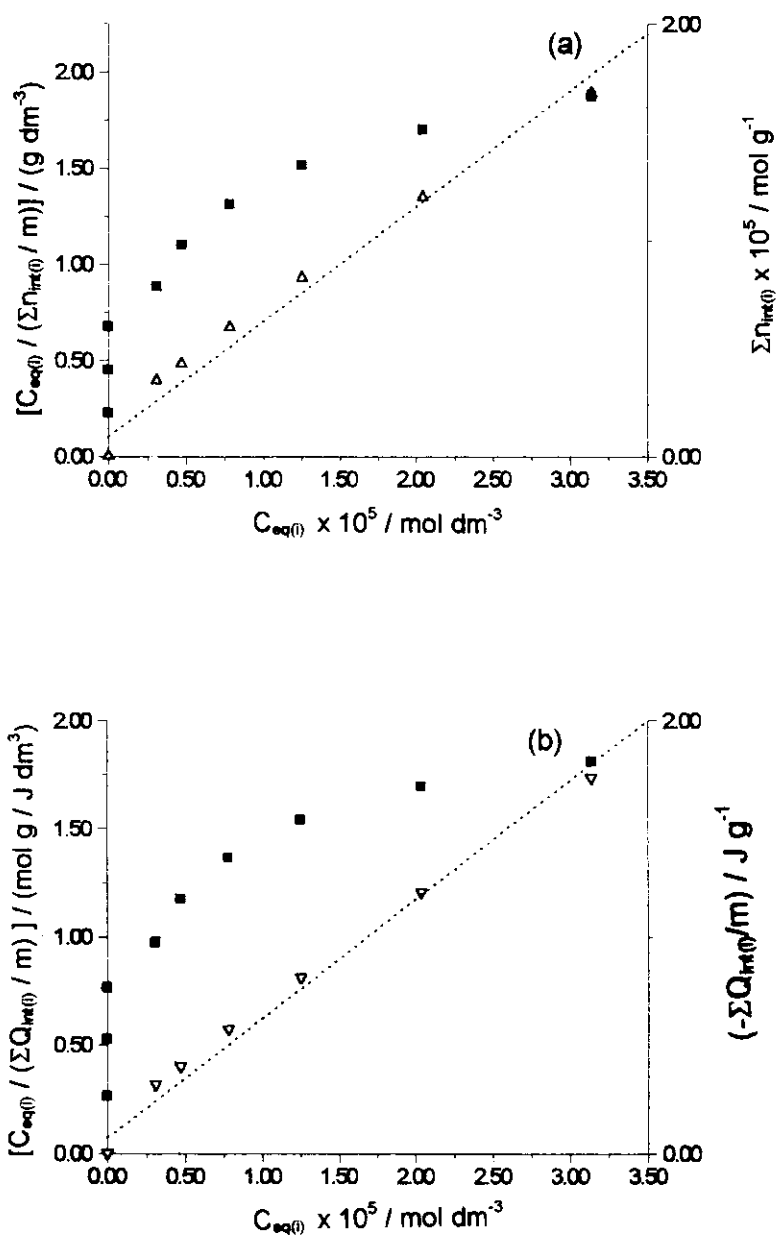


Figura 4. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 2,0 g de SiI-SH suspensa em 90,0 cm³ de etanol, com solução de CuCl₂ (0,008 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16.

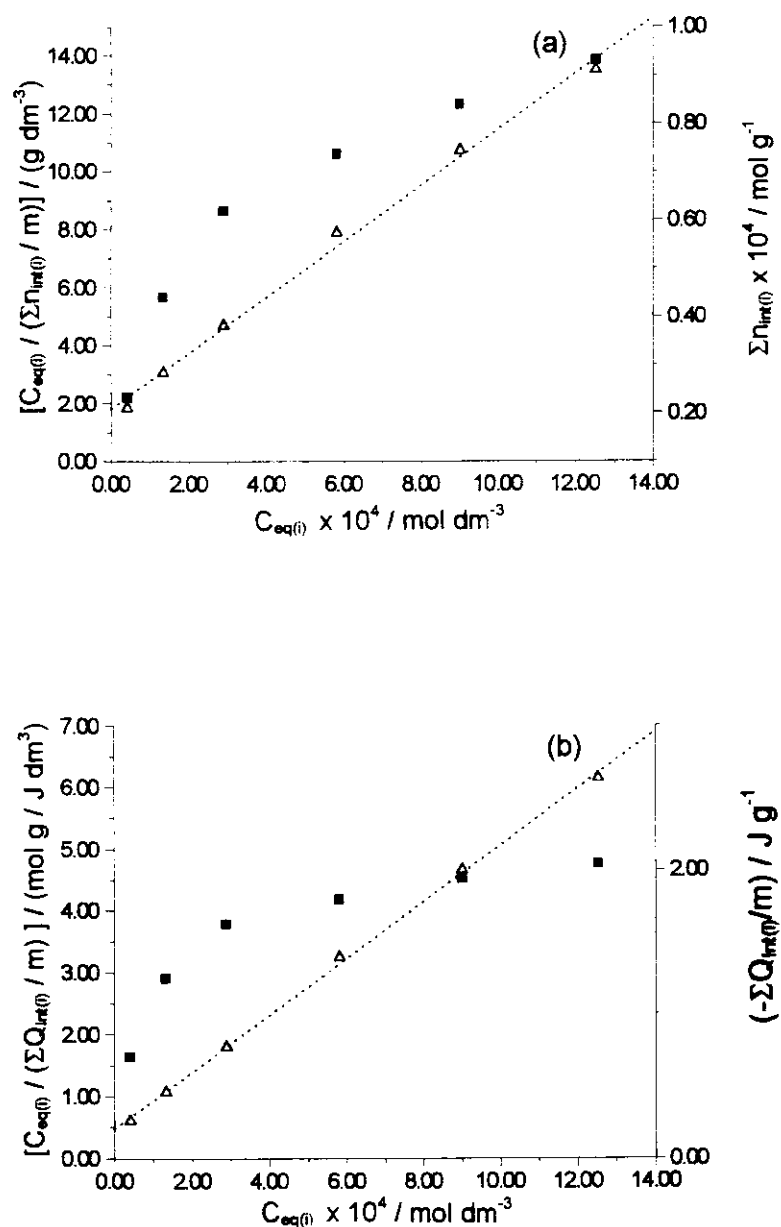


Figura 5. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 2,0 g de Sil-SH suspensa em 90,0 cm³ de etanol, com solução de ZnCl₂ (0,05 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16.

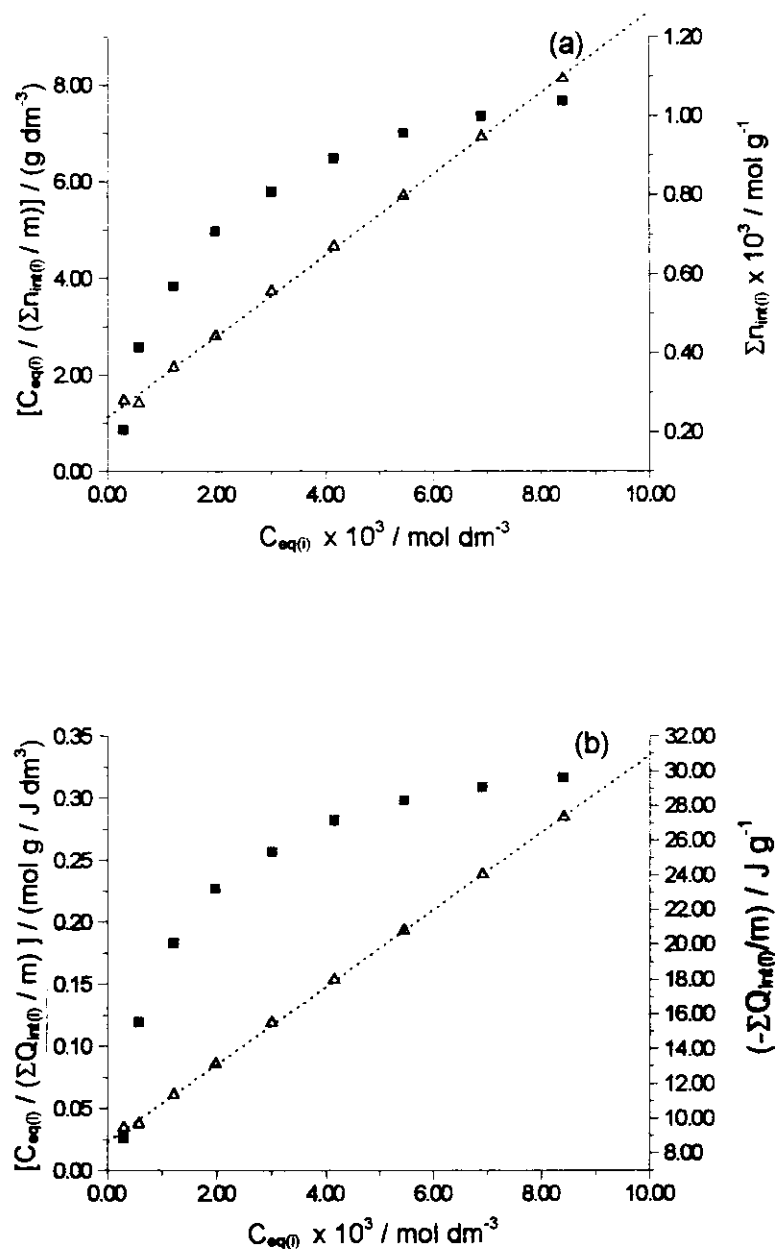


Figura 6. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 0,6 g de Sil-SAg suspensa em $90,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada, com solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ($0,3 \text{ mol dm}^{-3}$): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16.

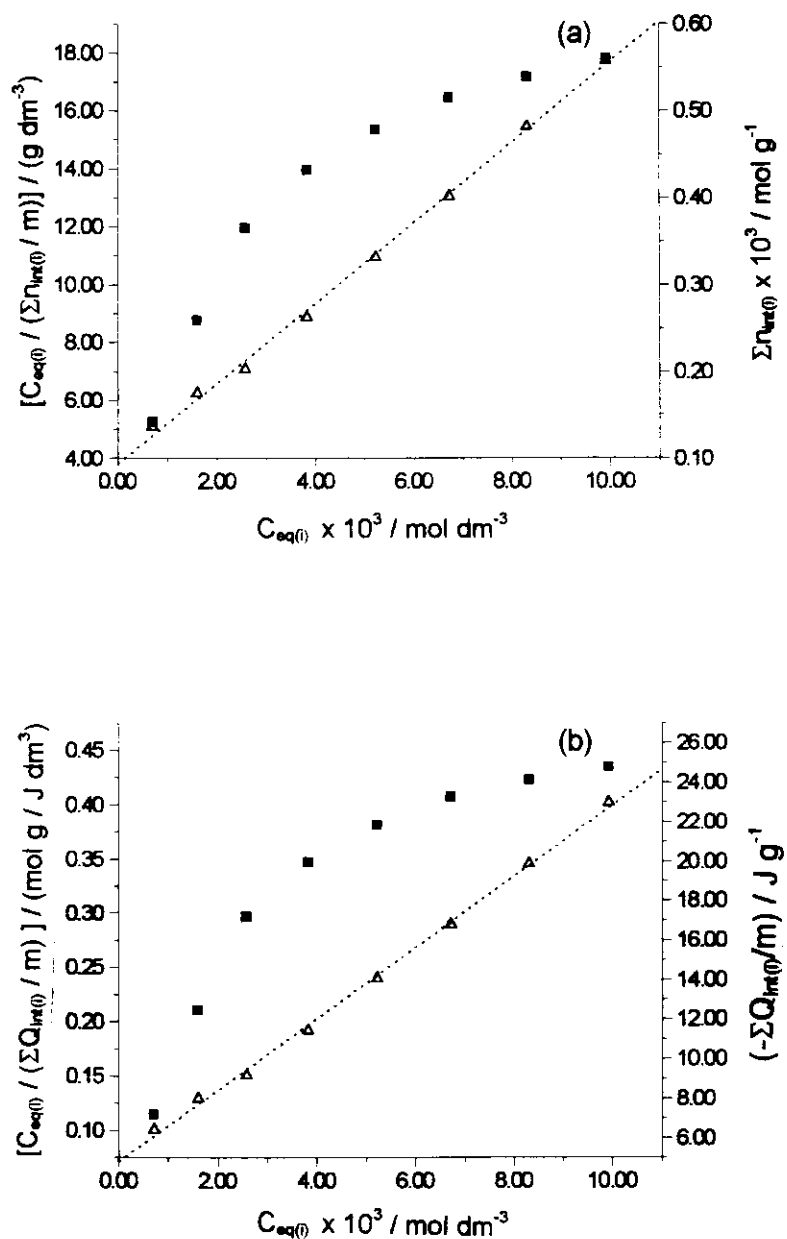


Figura 7. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 0,6 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,3 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16.

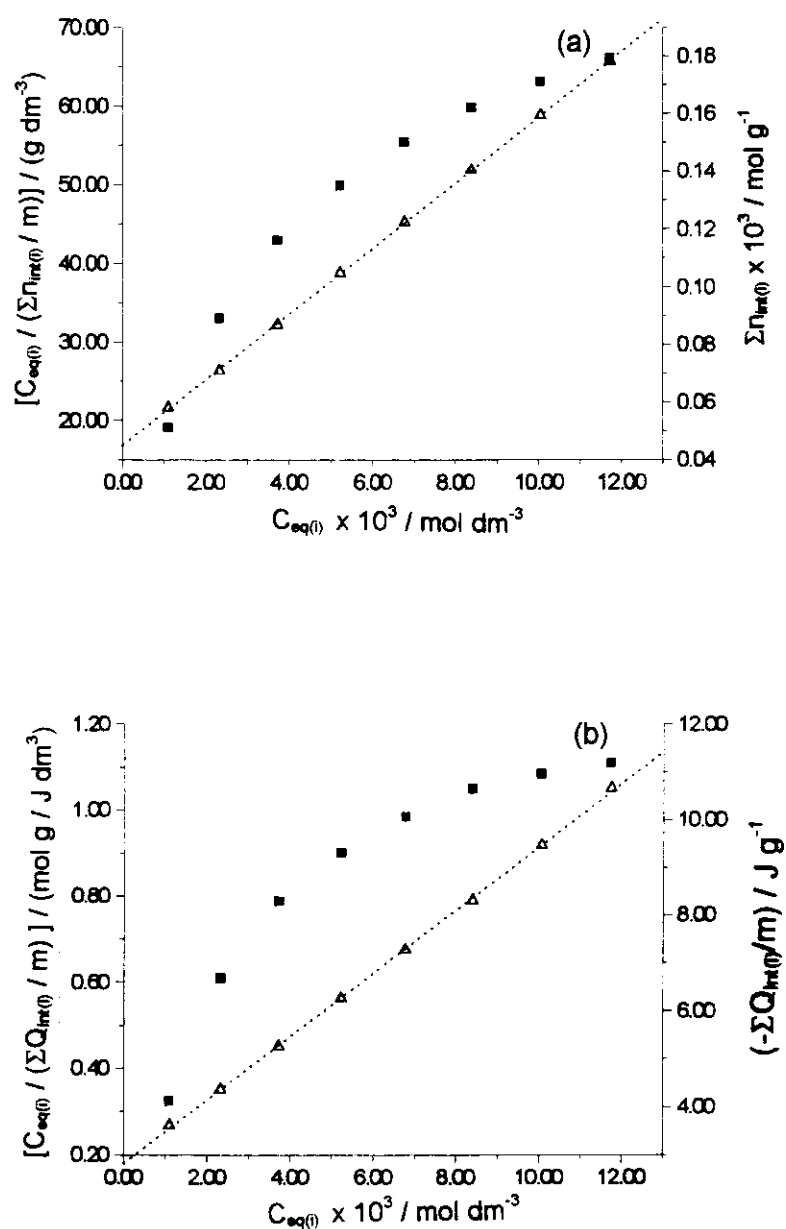


Figura 8. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 1,0 g de SiI-SCu suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,3 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16.

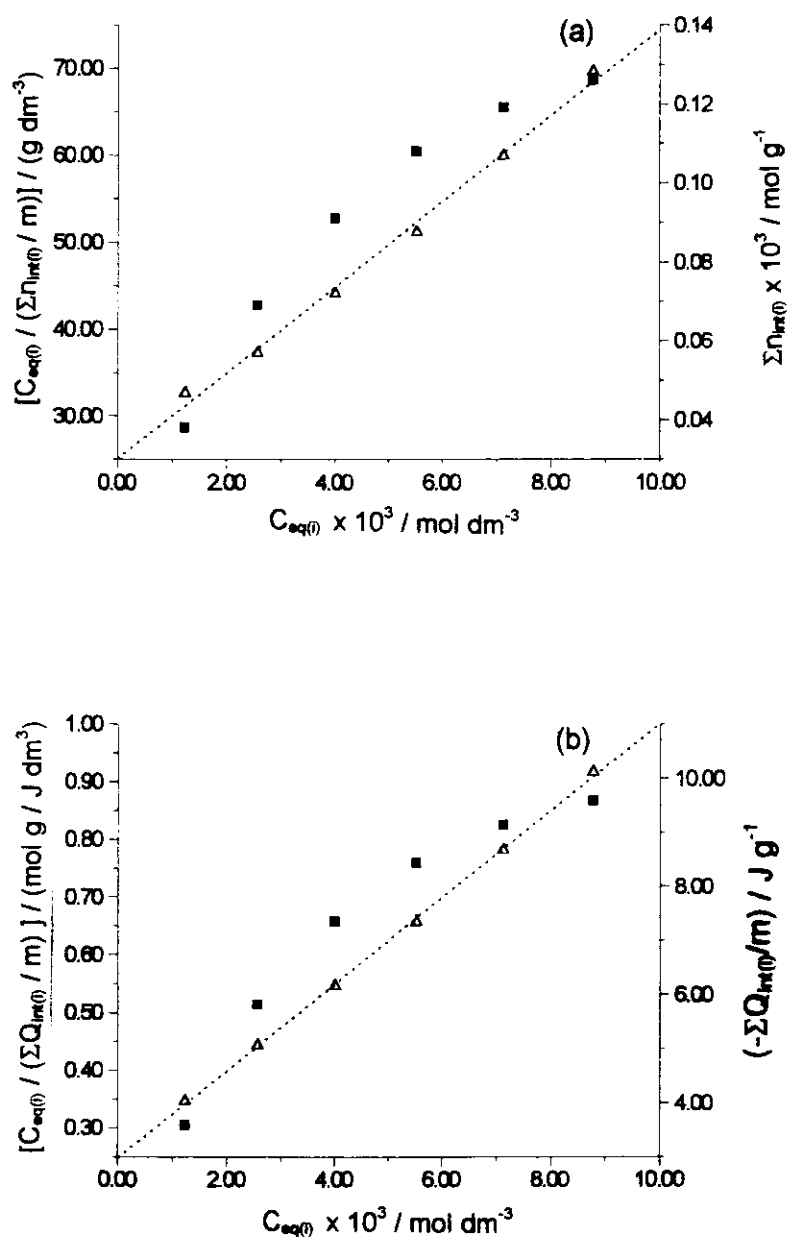


Figura 9. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 1,0 g de SiI-SNi suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,3 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16.

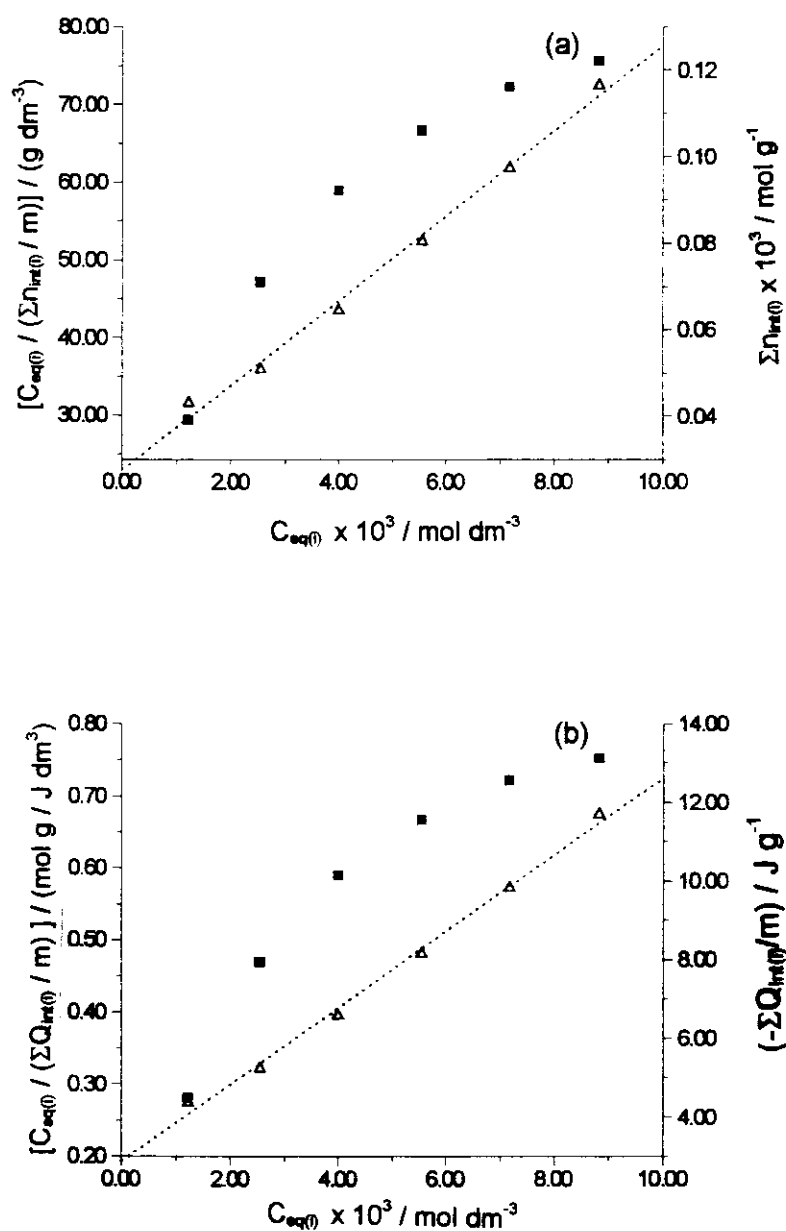


Figura 10. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 1,0 g de Sil-SZn suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₂H₅NH₂ (0,3 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16.

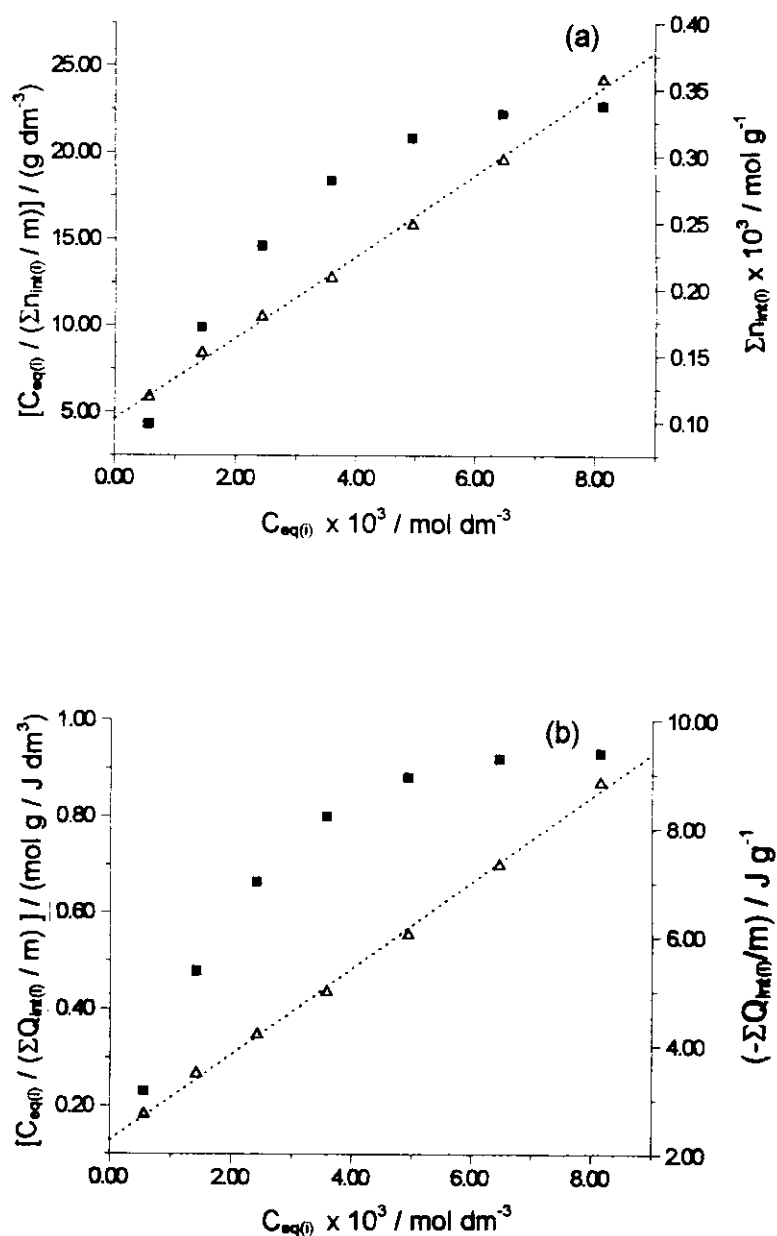


Figura 11. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 1,0 g de Sil-SHg suspensa em $90,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada, com solução de CH_3NH_2 ($0,3 \text{ mol dm}^{-3}$): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16. (Exp.1)

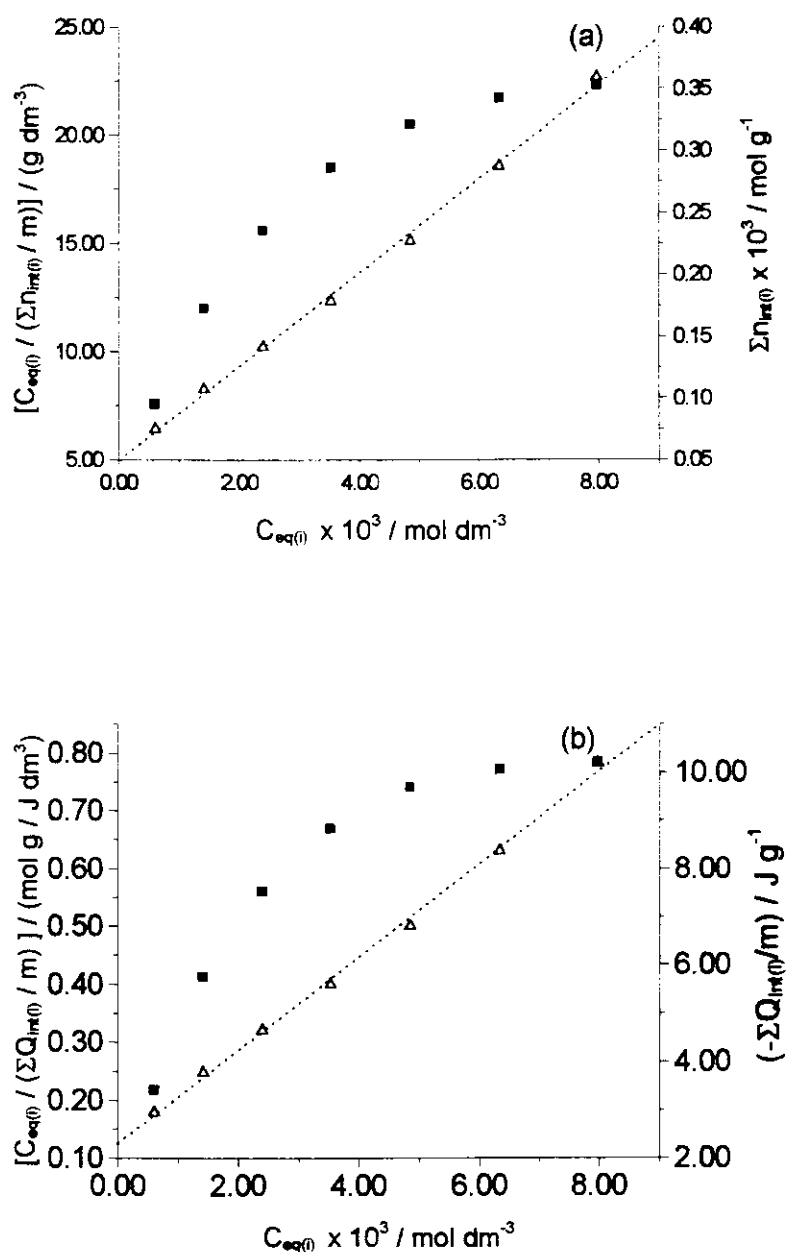


Figura 12. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 1,0 g de SiI-SHg suspensa em $90,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada, com solução de CH_3NH_2 ($0,3 \text{ mol dm}^{-3}$): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16. (Exp.2)

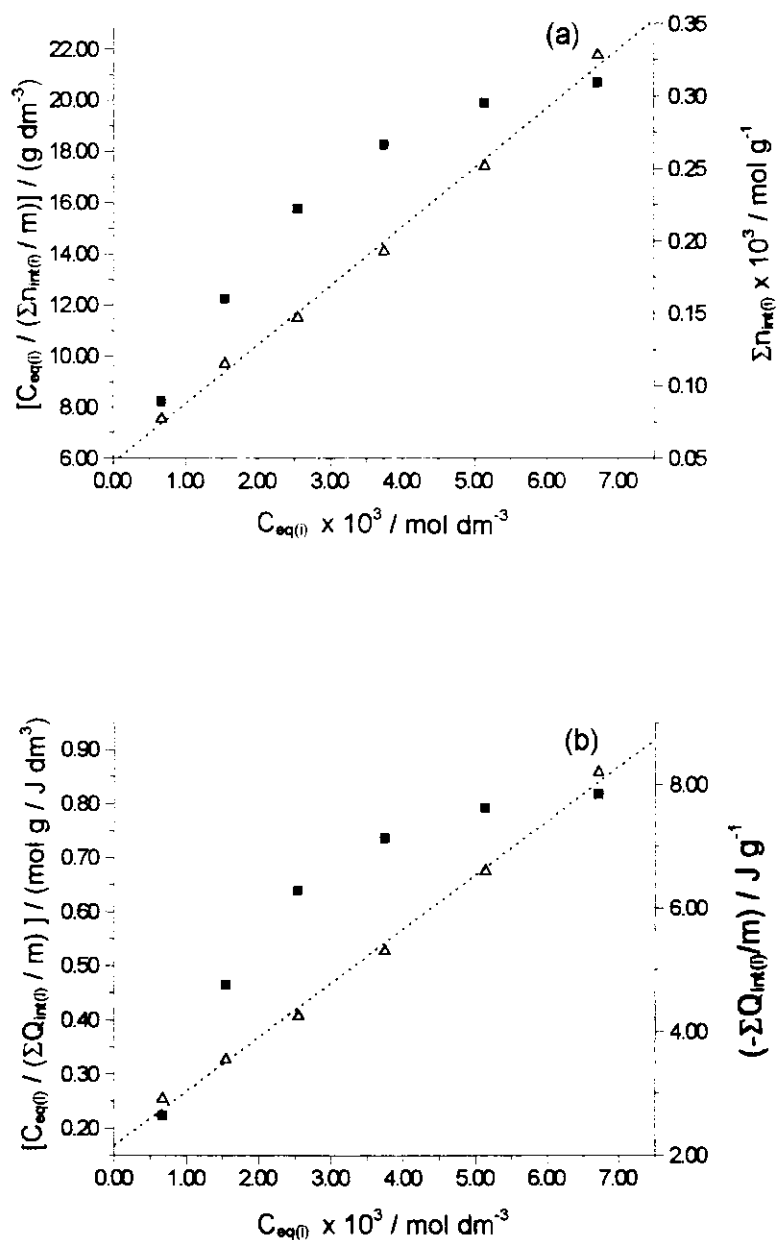


Figura 13. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 1,0 g de Sil-SHg suspensa em $90,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada, com solução de $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ($0,3 \text{ mol dm}^{-3}$): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16. (Exp.1)

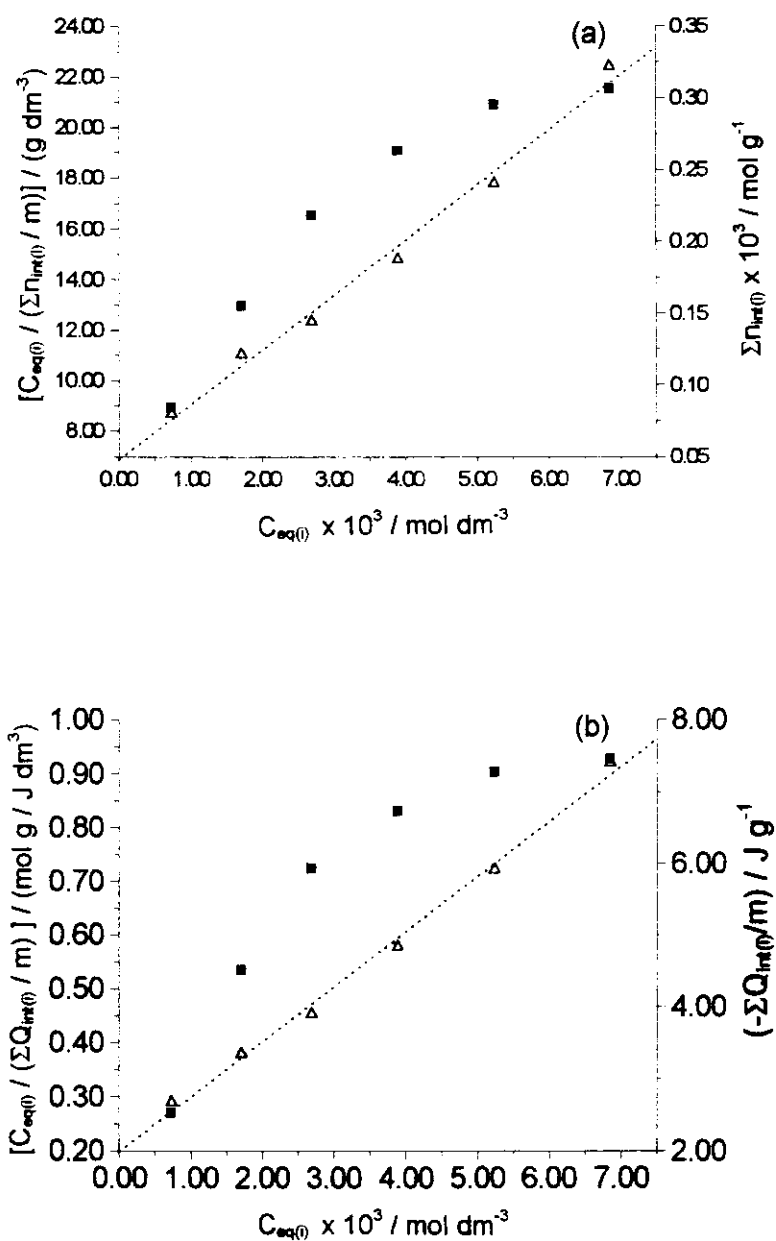


Figura 14. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 1,0 g de SiI-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₃H₇NH₂ (0,3 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16. (Exp.2)

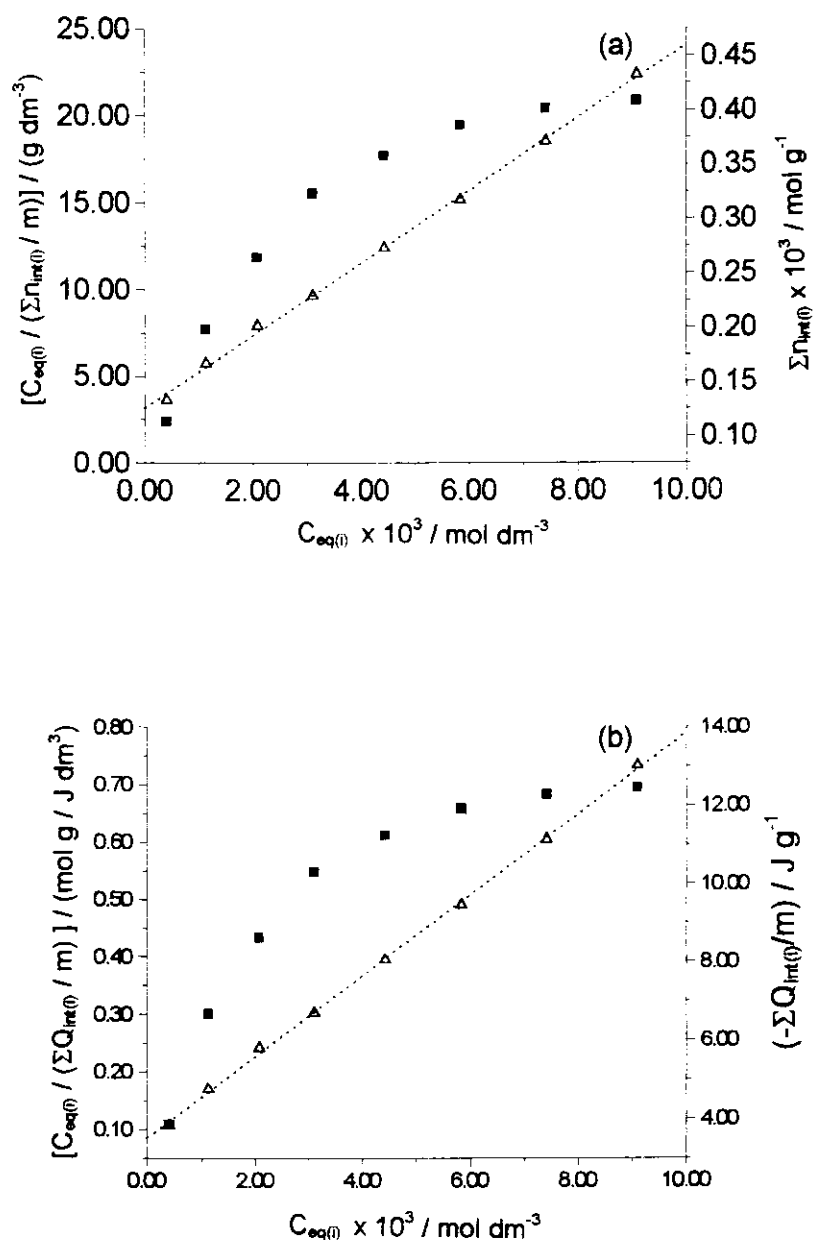


Figura 15. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 1,0 g de SiI-SHg suspensa em $90,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada, com solução de $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ($0,3 \text{ mol dm}^{-3}$): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16. (Exp.1)

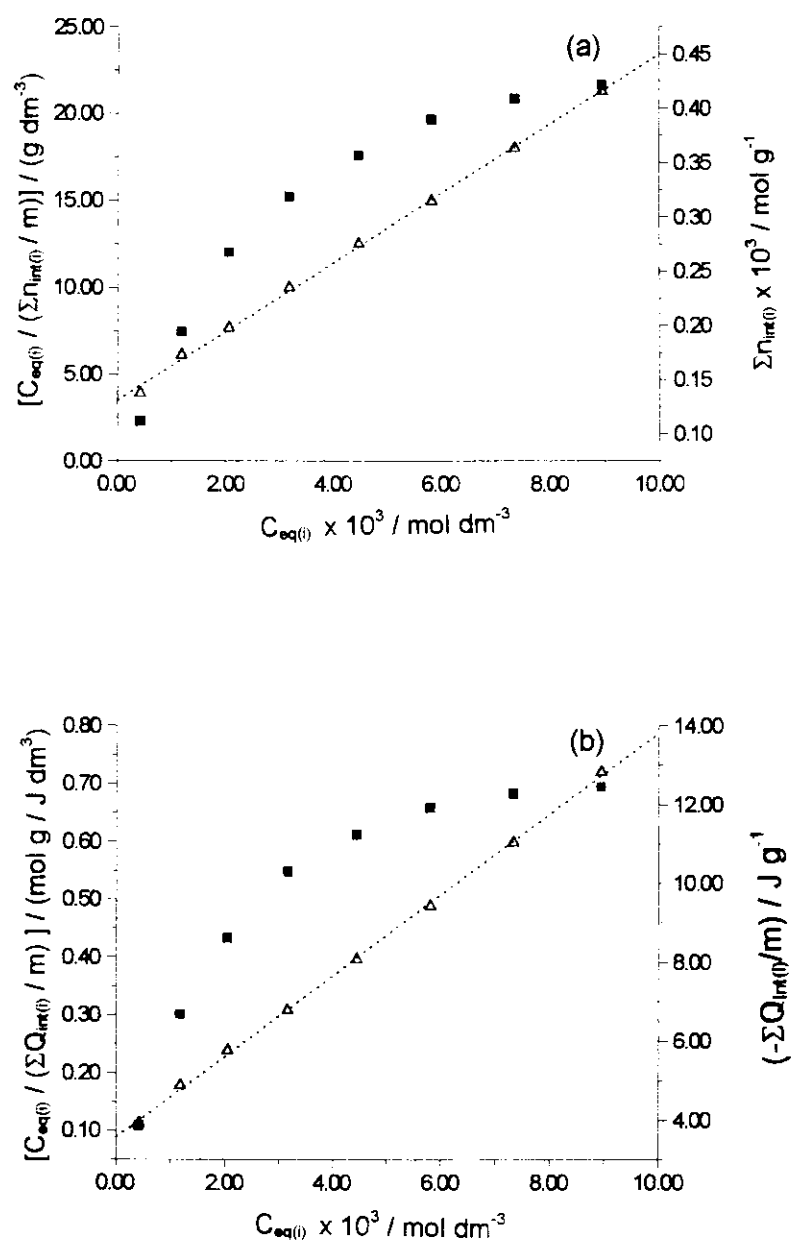


Figura 16. Isotermas referentes à titulação calorimétrica de 1,0 g de Sil-SHg suspensa em 90,0 cm³ de água bidestilada, com solução de C₄H₉NH₂ (0,3 mol dm⁻³): (a) linearização obtida pelo uso da equação 4.15, (b) linearização obtida pelo uso da equação 4.16. (Exp.2)