

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**“ IMOBILIZAÇÃO DE DIAMINAS COM CADEIAS LONGAS PELO
PROCESSO SOL-GEL E ESTUDOS DE SUAS INTERAÇÕES COM
CÁTIONS METÁLICOS ”**



ANTONIO REINALDO CESTARI

ORIENTADOR: PROF. Dr. CLAUDIO AIROLDI

TESE DE DOUTORADO

CAMPINAS - 1996

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Cestari, Antonio Reinaldo
C338i Imobilização de diaminas com cadeias longas pelo
processo sol-gel e estudos de suas interações com cátions
metálicos / Antonio Reinaldo Cestari. -- Campinas [SP :
s.n.], 1996.

Orientador: Claudio Airoidi

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Cam-
pinas. Instituto de Química.

1. Silica gel. 2. Etilenodiamina. 3. Sol-gel. I.
Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. II. Título.

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	C338i
V.	Ex
T.	29/02/96
PRO.	667/96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PRECO	R\$ 20,00
DATA	19/12/96
N.º CPD	

CN.00095396-0

Cestari, Antonio Reinaldo

Imobilização de diaminas com c
adeias longas pelo processo so
l-gel e estudos de suas intera
T/UNICAMP/C338i
DEVOLVER NOME LEIT. (29392/96)

*“And all this science,
I don’t understand,
it’s just my job, five days a week,
I’m a rocket man. “*

(Elton John - “Rocket man”)

“My old life stops with the release of this history. To the people and friends that have touched my life, thank you, you’ll always be with me. A new life starts here, thanks to a willingness to change, to my family and my higher power.”

(Elton John)

Dedico este trabalho:

- A toda minha família, com amor

“It’s for people like you, that keep it turned on “

(Elton John - “Your Song “)

AGRADECIMENTOS

- *Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi, pela orientação deste trabalho e por propiciar todas as condições para que ele pudesse acontecer.*
- *À Prof. Dra. Regina Buffon e ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns, pela ajuda mais que valiosa em muitas partes deste trabalho. Na verdade, eu os considero como co-orientadores informais desta tese.*
- *Aos Profs. Drs. Anita Joyce Marsaiolli, Antonio Claudio Herrera Braga, José de Alencar Simoni, Inês Valéria Pagotto Yoshida, Aécio Pereira Chagas e Yoshitaka Gushikem pelas valiosas sugestões dadas na elucidação de muitos aspectos dos resultados obtidos.*
- *Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan, pelas análises de absorção atômica.*
- *Ao Prof. Dr. Anuar Abras, da UFMG, pela obtenção dos espectros de Moessbauer.*
- *Ao Carlos André, do NUCAT - COPPE, RJ, pela obtenção dos espectros de XPS das sílicas.*
- *Aos alunos de iniciação científica que comigo trabalharam: Renato, César, Eduardo e Michele, por toda a ajuda prestada na parte experimental e pela amizade.*
- *Ao pessoal do laboratório, que não serão citados nominalmente, para que se evite esquecimentos, por proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho e pela grande amizade que sempre me dispensaram.*
- *À Liliane e a Eunice, pela paciência em me ajudarem nas inúmeras vezes em que eu não sabia o que fazer diante da tela do computador.*
- *À nossa técnica Neusa, pela ajuda na procura, purificação de reagentes e solventes, pela nossa amizade e pelas lições de positivismo.*

- À Rita e ao Edésio, por me introduzirem no fantástico mundo da sílica gel.
- A todos os meus amigos, deste mundo e do plano espiritual, por muito me ajudarem, principalmente nas horas mais críticas.
- À toda minha família e aos meus queridos sobrinhos, por me darem suporte emocional e financeiro, durante esta longa caminhada.
- À Eunice, por dar continuidade ao meu trabalho de mestrado, por me ajudar na confecção de parte desta tese e por muito mais...
- Ao Elton John, por sempre me emocionar com suas canções, não sei bem porque.
- Ao CNPq, pela bolsa concedida.
- A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este trabalho pudesse ocorrer.
- Ao bom Deus, por tudo isso e muito mais....

ÍNDICE

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	IV
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. A sílica gel e sua estrutura.....	01
1.2. Modificação da superfície da sílica.....	02
1.3. Caracterização de sílicas modificadas.....	04
1.4. Alguns comentários sobre aplicações das sílicas modificadas.....	08
1.4.1. Aplicações em pré-concentrações de cátions metálicos.....	08
1.4.2. Aplicações em cromatografia.....	08
1.4.3. Aplicações em catálise.....	08
1.5. O processo sol-gel.....	09
1.6. Formação de híbridos inorgânicos-orgânicos.....	12
1.7. Imobilização de ligantes aminados.....	14
1.8. Quimiometria e análise por fatorial fracionário.....	14
2. OBJETIVOS.....	18
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
3.1. Purificação de solventes e reagentes utilizados.....	19
3.2. Preparação de soluções.....	20
3.3. Síntese das sílicas funcionalizadas.....	21
3.3.1. Síntese da sílica-etilenodiamina pelo processo sol-gel.....	21
3.3.2. Reação da Si-et-1 com glutaraldeído.....	21
3.3.3. Reação da Si-glut com etilenodiamina e posterior redução.....	22
3.4. Caracterização das sílicas.....	23
3.4.1. Quantificação de carbono e nitrogênio.....	23

3.4.2. Termogravimetria.....	24
3.4.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	24
3.4.4. Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si	24
3.5. Estudos envolvendo as sílicas Si-et-1 e Si-et-3.....	25
3.5.1. Análise quimiométrica da adsorção e dessorção de Cu^{2+} sobre as sílicas.....	25
3.5.2. Adsorção de ferro (III) sobre as sílicas.....	27
3.5.3. Adsorção e termoquímica de interação de cátions metálicos divalentes.....	27
3.5.3.1. Determinação das entalpias de interação.....	29
3.6. Imobilização de molibdênio.....	31
3.7. Epoxidação de cicloexeno.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1. Algumas considerações sobre as sílicas.....	34
4.2. Caracterização das sílicas.....	34
4.2.1. Quantificação de nitrogênio e carbono.....	34
4.2.2. Análise termogravimétrica das sílicas.....	36
4.2.3. Calorimetria exploratória diferencial.....	39
4.2.4. RMN de ^{13}C e ^{29}Si	41
4.3. Estudos com as sílicas funcionalizadas.....	52
4.3.1. Análise quimiométrica da adsorção de Cu^{2+} sobre as sílicas.....	52
4.3.2. Estudo de dessorção de Cu^{2+}	56
4.3.3. Análise de adsorção de Fe^{3+} sobre as sílicas utilizando espectroscopia Moessbauer.....	59
4.3.4. Adsorção e termoquímica de interações de cátions metálicos sobre as sílicas.....	65
4.3.5. Imobilização de molibdênio e seu uso em reações de epoxidação de olefinas.....	86

5. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO...	92
6. BIBLIOGRAFIA.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de grupos silanóis.....	01
Figura 2. Rotas de imobilização de alcoxissilanos.....	03
Figura 3. Espectro infravermelho de sílica pura.....	05
Figura 4. Espectros de ^{29}Si da sílica pura e modificada.....	07
Figura 5. Mecanismo de hidrólise ácida na formação da sílica.....	10
Figura 6. Mecanismo de hidrólise alcalina na formação da sílica.....	10
Figura 7. Mecanismo de condensação ácida na formação da sílica.....	11
Figura 8. Mecanismo de condensação básica na formação da sílica.....	12
Figura 9. Exemplos de estruturas de moléculas sililizadas.....	13
Figura 10. Estrutura das sílicas.....	23
Figura 11. Esquema do vaso calorimétrico.....	28
Figura 12. Curva típica para o efeito térmico.....	30
Figura 13. Curvas termogravimétricas das sílicas.....	37
Figura 14. Curvas de DSC das sílicas.....	40
Figura 15. Espectros de ^{13}C das sílicas.....	42
Figura 16. Espectros de ^{29}Si das sílicas.....	45
Figura 17. Tipos das vizinhanças químicas dos átomos de silício	46
Figura 18. Representação da reação de condensação dos grupos silanóis.....	48
Figura 19. Esquema de um poro da sílica.....	50
Figura 20. Tipos de estruturas de anéis siloxanos.....	51
Figura 21. Espectros de Moessbauer das sílicas.....	60

Figura 22. Estruturas propostas para os sítios de adsorção de ferro.....	63
Figura 23. Isoterma de adsorção para Hg(II) em água sobre Si-et-1.....	74
Figura 24. Isoterma de termoquímica de interação de Hg(II) em água sobre Si-et-1.....	74
Figura 25. Isoterma de adsorção para Zn(II) em água sobre Si-et-1.....	75
Figura 26. Isoterma de termoquímica de interação de Zn(II) em água sobre Si-et-1.....	75
Figura 27. Isoterma de adsorção para Cu(II) em água sobre Si-et-1.....	76
Figura 28. Isoterma de termoquímica de interação de Cu(II) em água sobre Si-et-1.....	76
Figura 29. Isoterma de adsorção para Co(II) em água sobre Si-et-1.....	77
Figura 30. Isoterma de termoquímica de interação de Co(II) em água sobre Si-et-1.....	77
Figura 31. Isoterma de adsorção para Hg(II) em água sobre Si-et-3	
Figura 32. Isoterma de termoquímica de interação de Hg(II) em água sobre Si-et-3.....	78
Figura 33. Isoterma de adsorção para Zn(II) em água sobre Si-et-3.....	79
Figura 34. Isoterma de termoquímica de interação de Zn(II) em água sobre Si-et-3.....	79
Figura 35. Isoterma de adsorção para Cu(II) em água sobre Si-et-3.....	80
Figura 36. Isoterma de termoquímica de interação de Cu(II) em água sobre Si-et-3.....	80
Figura 37. Isoterma de adsorção para Co(II) em água sobre Si-et-3.....	81
Figura 38. Isoterma de termoquímica de interação de Co(II) em água sobre Si-et-3.....	81
Figura 39. Adsorção de cátions metálicos sobre sílica etilenodiamina-propil em função do pH.....	83
Figura 40. Estrutura da espécie catalítica oxobisperoxo de molibdênio.....	86
Figura 41. Ciclo catalítico de epoxidação de olefinas por Mo.....	87
Figura 42. Espectro ampliado de XPS da Si-et-1 com Mo(CO) ₆	89

Figura 43. Cromatograma típico para os produtos da epoxidação do cicloexeno.....	90
--	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Teor de nitrogênio e carbono.....	35
Tabela II. Dados das análises das curvas.....	38
Tabela III. Valores das entalpias de molhação das sílicas.....	49
Tabela IV. Valores adotados para os níveis das variáveis na adsorção.....	53
Tabela V. Ensaio realizados para adsorção de cobre.....	53
Tabela VI. Efeitos principais e de interação das variáveis.....	54
Tabela VII. Descrição das variáveis nos estudos de dessorção.....	56
Tabela VIII. Descrição da realização dos experimentos	57
Tabela IX. Valor dos efeitos principais e de interação na dessorção de cobre.....	57
Tabela X. Valores dos parâmetros de Moessbauer.....	61
Tabela XI. Dados de adsorção dos metais sobre Si-et-1.....	70
Tabela XII. Dados de termoquímica de interação dos metais sobre Si-et-1.....	71
Tabela XIII. Dados de adsorção dos metais sobre Si-et-3.....	72
Tabela XIV. Dados de termoquímica de interação dos metais sobre Si-et-3.....	73
Tabela XV. Quantidade de molibdênio nas sílicas.....	88
Tabela XVI. Conversão do cicloexeno em função do tempo de reação.....	90

SÍMBOLOS E ABREVIações

- Γ = superfície da sílica gel
 DSC = calorimetria exploratória diferencial
 TGA = análise termogravimétrica
 ν = banda de estiramento em cm^{-1}
 δ = deslocamento isomérico, em mm / s
 Δ = acoplamento quadrupolar, em mm / s
 edta = etilenodiaminatetracetato (sal dissódico)
 en = etilenodiamina (ligante quelante)
 M = metal
 ref. = referência
 θ = fração de cobertura da superfície
 Si-OH = grupo silanol da superfície da sílica.
 ΔH = variação de entalpia, em kJ mol^{-1}
 ΔG = variação de energia livre, em kJ mol^{-1}
 ΔS = variação da entropia, em $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
 Si-et-1 = sílica com etilenodiamina imobilizada
 Si-glut = sílica com glutaraldeído imobilizado
 Si-et-2 = sílica com diamina imobilizada
 Si-et-3 = sílica Si-et-2 reduzida
 g = unidade grama
 mmol = unidade milimol
 m = unidade metro
 min = unidade minuto
 dm^3 = unidade decímetro cúbico
 K = temperatura em kelvin
 Π = Quantidade de ligantes básicos presentes nas sílicas
 L = grupo ligante
 L - L = ligante bidentado
 XPS = espectroscopia de fotoelétrons
 CP = Polarização cruzada (cross-polarization)
 MAS = rotação do ângulo mágico
 3-EPTS = ligante 3-etilenodiaminapropiltrimetóxissilano
 N_f = número de moles fixos (mol g^{-1})
 N^s = N_f no limite de saturação dos sítios de adsorção (mol g^{-1})
 Ef_i = efeito de uma determinada variável i
 Ef_+ = efeito dos níveis (+)
 Ef_- = efeito dos níveis (-)

RESUMO

Título: Imobilização de diaminas com cadeias longas pelo processo sol-gel e estudos de suas interações com cátions metálicos.

Autor: Antonio Reinaldo Cestari

orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Endereço: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, CP 6154, CEP 13083-970, Campinas, São Paulo.

Imobilizou-se o alcoxissilano $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ em sílica pelo processo sol-gel, através da reação deste com tetraetoxissilano em meio ácido. Esse material sofreu novas reações com glutaraldeído e etilenodiamina, de tal modo a obter duas diaminas semelhantes, com cadeias carbônicas longas. As sílicas foram caracterizadas por análise elementar de carbono e nitrogênio, termogravimetria, DSC e RMN de ^{13}C e ^{29}Si . Confirmou-se a presença do ligante e das moléculas imobilizadas posteriormente, além de fortes evidências da reação de condensação dos grupos silanóis em meio alcalino.

Realizaram-se vários estudos com a primeira e a última sílicas obtidas. A avaliação quimiométrica da adsorção e dessorção de cobre (II) determinou que o solvente utilizado afetou mais intensamente o grau de adsorção. Foram encontradas interações significativas entre quase todas variáveis, sempre no sentido de diminuir a adsorção. Porém, a dessorção é facilitada pelas interações. Através da análise da adsorção de Fe(III) por Moessbauer, encontrou-se a presença de três sítios principais de coordenação, sugerindo a presença de complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{3+}$ e $[\text{Fe}(\text{en})_2]^{3+}$, porém com geometrias diferentes. Estudos de adsorção e termoquímica de adsorção com cloretos metálicos em meio aquoso apontaram para a seguinte ordem da

capacidade máxima de adsorção (N^s) : Cu > Hg > Zn > Co, obedecendo a ordem de Irving-Williams para os complexos com os íons metálicos. No entanto, o grau de adsorção de ambas as sílicas estudadas mostraram-se muito semelhantes. As interações desses cátions com as sílicas estudadas mostraram a seguinte ordem para a entalpia de interação, ΔH_{int} : Zn > Co > Hg > Cu. Dessa maneira, não se observou uma correlação direta entre a quantidade adsorvida de metal e a respectiva entalpia calculada. Imobilizaram-se compostos catalíticos de molibdênio, sendo comprovada pela análise quantitativa de Mo e por XPS. Testes catalíticos de epoxidação de cicloexeno, mostraram uma redução significativa da quantidade de substrato consumida e para o epóxido formado, porém sem a formação significativa do diol. Isso indicou que as reações com os catalisadores suportados apresentaram boa seletividade para o epóxido.

ABSTRACT

TITLE: Immobilization of diamines with long chains by using sol-gel process and studies of their interactions with metallic cations

AUTHOR: Antonio Reinaldo Cestari

SUPERVISER: Prof. Dr. Claudio Airoidi

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

The alkoxysilane $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ was immobilized on silica by using sol-gel process, through the reaction of this ligand with tetraethoxysilane in acidic medium. The material obtained reacted with glutaraldehyde and then with ethylenediamine to form two anchored diamines. All silicas were characterized by carbon and nitrogen elemental analysis, thermogravimetry, DSC and solid state ^{13}C and ^{29}Si NMR. The presence of anchored ligand and the other immobilized molecules on the silica surfaces was confirmed and strong evidences for silanol condensation reaction in alkaline medium were observed.

Chemometric studies of copper (II) adsorption indicated that the solvent has the most pronounced effect on this process. However, several factors interaction worked to decrease the adsorption. Copper desorption in acidic medium was also studied and the results showed that this process is facilitated by factors interaction. The iron (III) adsorption was studied by Moessbauer spectroscopy and three different adsorption sites were found. This suggested the presence of possible complexes $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{3+}$ and $[\text{Fe}(\text{en})_2]^{3+}$ with different geometries. Adsorption and thermochemical adsorption studies with metallic chlorides in aqueous medium indicated the following order of maximum

adsorption capacities (N^s): Cu > Hg > Zn > Co. Despite the differences in the quantities of basic adsorption sites on surfaces, both silicas showed very similar values for the adsorption degrees. Interactions of cations showed the following order for the interaction enthalpy, ΔH_{int} : Zn > Co > Hg > Cu. A direct correlation between the metal adsorption capacities and the respective calculated enthalpies was not observed.

Molybdenum catalytic compounds were also immobilized on silicas, and characterized by quantitative Mo analysis and XPS spectroscopy. Catalytic tests of cyclohexene epoxidation showed a significative reduction in substrate consume and epoxyde formation, in relation of literature data. However, a significative diol production is not observed. This fact indicated that the reactions with the supported catalysts presented a good selectivity for the main product.

1. INTRODUÇÃO

1.1. A sílica gel e sua estrutura

A sílica gel é um polímero formado pela condensação do ácido silícico, Si(OH)_4 [1]. A estrutura formada consiste de infinitas unidades tetraédricas de SiO_4 , ligadas por pontes de oxigênio, para dar origem ao grupo siloxano (-Si-O-Si-) no interior do esqueleto inorgânico, sendo que os grupos silanóis (-Si-OH) cobrem a superfície [2]. O material é constituído de partículas de formas e tamanhos irregulares, podendo ser triturado e selecionado por peneiramento na granulometria desejada [2].

Os grupos silanóis são os responsáveis pela grande maioria das reações que a superfície da sílica pode sofrer. Em trabalhos publicados no início da década de setenta, verificou-se a existência de vários tipos de grupos silanóis utilizando espectroscopia na região do infravermelho. Tais estudos concluem que a concentração, coordenação e estereoquímica dos grupos silanóis direcionam as propriedades de adsorção de várias espécies sobre a superfície. A figura 1 mostra os diferentes tipos de silanóis, divididos em livres, vicinais e geminais [3].

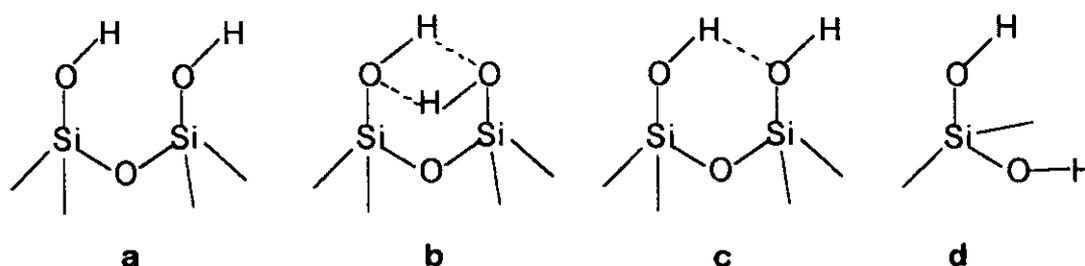


Figura 1: Tipos de grupos silanóis: livres (a), vicinais (b e c) e geminais (d).

Vários estudos avaliaram a concentração dos grupos silanóis como estando na faixa entre 4,5 a 8,0 grupos nm^{-2} , dependendo do tipo da sílica, onde sua área superficial determinará esse valor [1-3]. Por outro lado, o valor médio das sílicas comerciais foi avaliado como sendo de 5 grupos nm^{-2} .

Os grupos silanóis favorecem a presença de água fisicamente adsorvida sobre a superfície, sendo sua remoção feita a vácuo em temperaturas que variam de 343 K para as camadas mais externas e 423 K para as mais internas. Considera-se que essas últimas ligam-se pela interação entre elétrons livres do átomo de oxigênio da água e os orbitais d vazios do átomo de silício. Trabalhos de Grushka e Kikta [4] e Scott e Traiman [5] são concordantes em aceitar que a água fisicamente adsorvida pode ser removida por aquecimento a vácuo em 423 K. Esse procedimento torna a superfície passível de sofrer reações de modificação, via o ancoramento de determinadas moléculas, que formam ligações covalentes com os grupos silanóis.

1.2. Modificação da superfície da sílica

A superfície da sílica gel pode sofrer modificações por aquecimento contínuo em altas temperaturas, onde constata-se a existência de condensação dos grupos silanóis para siloxanos. No entanto, a superfície pode ser também modificada quimicamente, com a imobilização de vários tipos de moléculas, que reagem com os grupos silanóis [1,2]. Essa propriedade faz com que a sílica seja muito utilizada em diversos trabalhos, pois embora a imobilização altere quimicamente a superfície original, a sílica ainda consegue manter as características físicas originais, como rigidez mecânica e estabilidade térmica e hidrolítica [1,2].

A modificação com compostos inorgânicos utiliza geralmente compostos do tipo ML_n , onde M pode ser Ti, Sb, Nb e outros e L = haletos, alcóxidos e outros [6,7]. Por outro lado, a organofuncionalização utiliza um modificador que contém um determinado grupo orgânico. Os mais usuais são do tipo n-propilalcoxissilanos, que ligam-se à superfície covalentemente, sob condições relativamente brandas, estando disponíveis comercialmente com uma variedade relativamente grande de grupos orgânicos

específicos [8]. Esse tipo de ligante ancorado apresenta a ligação Si-C, que como se sabe apresenta grande resistência térmica e hidrolítica [8].

O grupo orgânico contido na extremidade da cadeia n-propílica do alcoxissilano pode sofrer novas reações, no sentido de se obter uma nova molécula imobilizada, proporcionando pouca interação com a superfície, graças ao espaçamento causado pela cadeia n-propílica. Essas reações podem ocorrer por dois caminhos distintos, mostrados na figura 2.

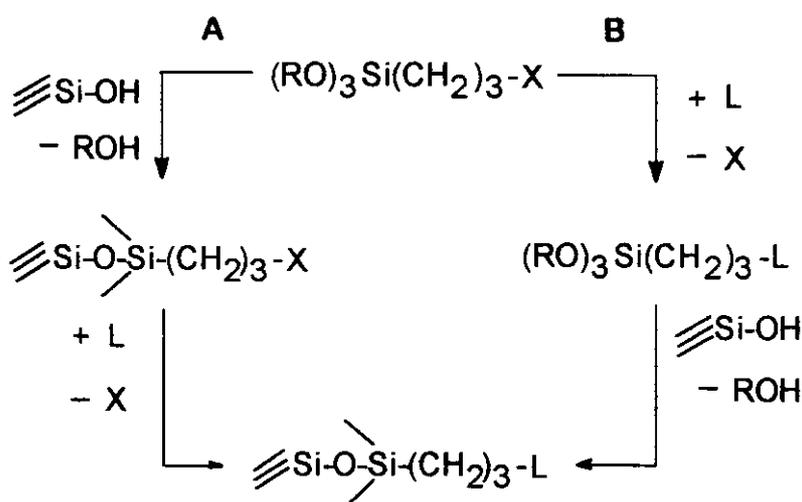


Figura 2: Esquema geral de rotas de imobilização de alcoxissilanos sobre a sílica.

Como se nota neste esquema, a rota (A) consiste na reação de imobilização do alcoxissilano sobre a superfície, seguida de nova reação com outra molécula orgânica. A rota (B) envolve a reação entre a molécula do alcoxissilano e o respectivo ligante, com posterior fixação sobre a superfície. Inicialmente, a imobilização pela rota (B) é preferível, pois consegue-se reagir a totalidade dos grupos orgânicos do alcoxissilano, tendo a facilidade de isolar e caracterizar melhor o produto por métodos convencionais. Porém, essas reações têm de ser conduzidas em atmosfera bastante anidra e o produto, na maioria das vezes, mostra-se com um aspecto muito oleoso, onde muitos trabalhos relatam dificuldades na caracterização do produto final [9]. Na rota (A), essas

dificuldades operacionais tornam-se quase inexistentes, porém o acesso a determinados grupos orgânicos fica restringido pela topografia da superfície. Além disso, a caracterização fica comprometida pelo suporte, que interfere na maioria dos métodos de caracterização utilizados.

1.3. Caracterização de sílicas modificadas

Apesar dos processos de modificação da superfície da sílica serem motivados inicialmente, apenas no sentido de sua aplicação em vários setores científicos, tem-se observado que a caracterização de sílicas modificadas tem despertado cada vez mais interesse. Isso deve-se principalmente ao progresso e ao refinamento das técnicas físico-químicas de análise, observando-se também um aumento muito grande no número de trabalhos publicados, tratando exclusivamente da caracterização de sílicas modificadas [10-14].

Dentre as técnicas utilizadas, a espectroscopia na região do infravermelho é a mais usual. Porém, apresenta limitações no que diz respeito à observação de bandas de absorção da molécula do alcoxissilano imobilizado. Isto se deve ao fato da sílica absorver fortemente em grande parte da região do infravermelho, restando apenas o intervalo de frequências de 1200 a 3000 cm^{-1} . Na região de 3000 cm^{-1} observam-se geralmente as bandas de absorção características do estiramento C-H do alcoxissilano, porém uma intensa e larga banda de água muitas vezes torna impossível essa observação. Nessa região, levando-se em consideração a sílica pura, uma banda pequena e fina em torno de 3750 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento dos grupos hidroxilas livres, provenientes dos grupos silanóis.

Uma banda adicional larga em torno de 3550 cm^{-1} , corresponde às vibrações de estiramento dos grupos silanóis vicinais, interagindo-se entre si por ligações de hidrogênio. As bandas largas e fracas entre 2000 e 1870 cm^{-1} correspondem às combinações do esqueleto da sílica. Abaixo de 1300 cm^{-1} o espectro pode ser obscurecido por fortes absorções devido à dispersão de luz pela matriz da sílica [15]. Contudo, quando os espectros são obtidos em KBr, na concentração de

aproximadamente 10% de sílica, observa-se também uma pequena banda de fraca intensidade na região de 850 cm^{-1} , atribuída ao estiramento Si-C. A figura 3 mostra o espectro infravermelho da sílica pura.

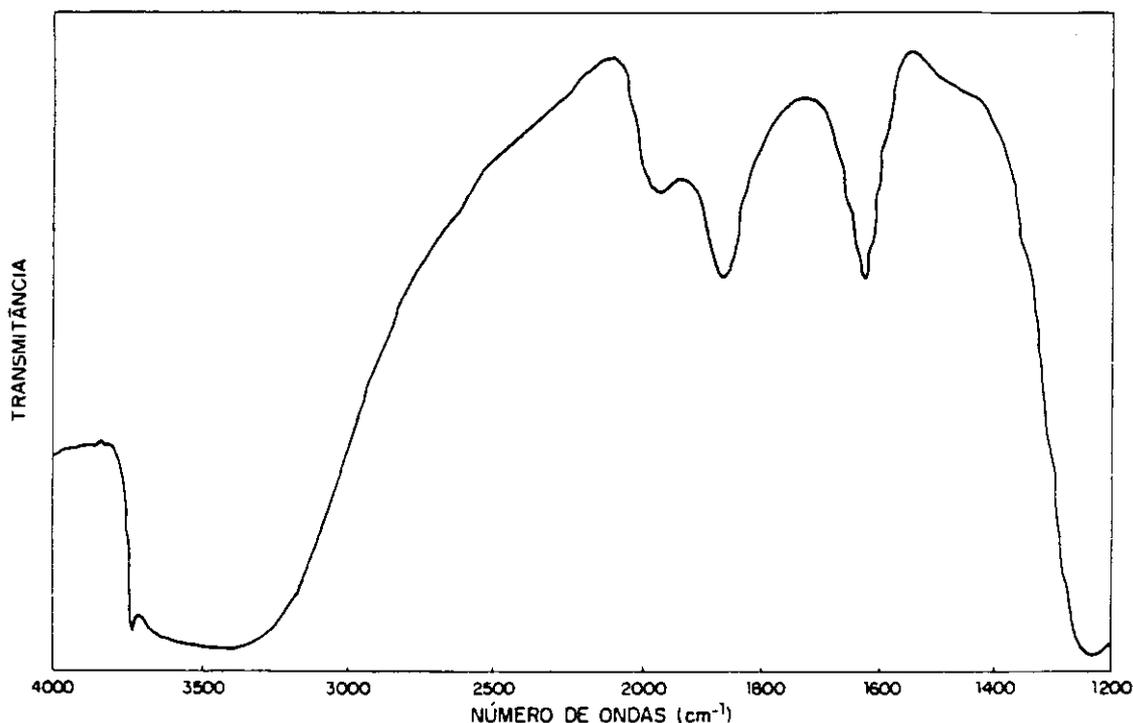


Figura 3: Espectro infravermelho de pastilha de sílica pura, na região de 1200 a 4000 cm^{-1} .

A espectroscopia eletrônica nas regiões do ultravioleta-visível também é uma técnica muito empregada, quando se deseja obter informações a respeito da geometria de complexos metálicos immobilizados sobre a superfície. Estes dados fornecem informações sobre as transições eletrônicas entre os níveis do íon metálico, na transição do estado fundamental para o excitado. Muitos ligantes formam complexos metálicos coloridos, devido principalmente à existência de transições d-d e de transferência de carga. De uma maneira geral, observa-se que a relação metal immobilizado / ligante ancorado governa o tipo de simetria [16]. Quando essa relação é pequena, observa-se geralmente a simetria tetraédrica e octaédrica com distorção

tetragonal e quando ela aumenta, predominam as simetrias quadrado planar e octaédrica com alto grau de distorção tetragonal [17].

Outras técnicas também são utilizadas com menos frequência, como a ressonância paramagnética de elétrons (EPR) [18], a espectroscopia de análise química (ESCA) [19] e a espectroscopia fotoacústica [20].

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido possibilitou um grande avanço na caracterização das sílicas puras e modificadas. Os primeiros trabalhos foram publicados na década de setenta, porém essa técnica somente foi efetivamente utilizada a partir da década de oitenta. Aqui destacam-se os trabalhos pioneiros realizados pelo grupo de pesquisa de Maciel e Sindorf [21].

De uma maneira geral, os espectros de ^{29}Si das sílicas apresentam caracteristicamente dois picos principais à -110 e -100 ppm. O primeiro é atribuído ao silício dos grupos siloxano que compõem o esqueleto da sílica e o outro é devido aos grupos silanóis da superfície do tipo vicinal e isolado. Os silanóis do tipo geminal aparecem em um pico menor na região de -90 ppm [22]. Quando a sílica é modificada por alcoxissilanos, nota-se o aparecimento de um novo pico, atribuído ao silício da ligação Si-C. Sua localização está em função dos substituintes presentes ao redor do átomo de silício. Observou-se que substituintes mais eletronegativos, tais como OCH_3 e OH, fazem com que esse pico encontre-se na região entre - 48,5 e - 60,0 ppm. Quando os substituintes são do tipo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, esse pico é deslocado para regiões em até +20 ppm [23]. A Figura 4 mostra espectros de ^{29}Si de uma sílica pura e da mesma modificada com alcoxissilano, obtidas pela técnica de CP/MAS.

Quando o alcoxissilano liga-se à superfície, ele pode utilizar de um a três grupos alcoxi. Utilizando a técnica de RMN no estado sólido, alguns autores tentam definir como está distribuída essa forma de ligação. Os resultados obtidos indicam uma certa concordância, no sentido de aceitar que a ligação que ocorre através do uso de duas alcoxilas é majoritária, determinada por um grande pico na região de - 58 ppm.

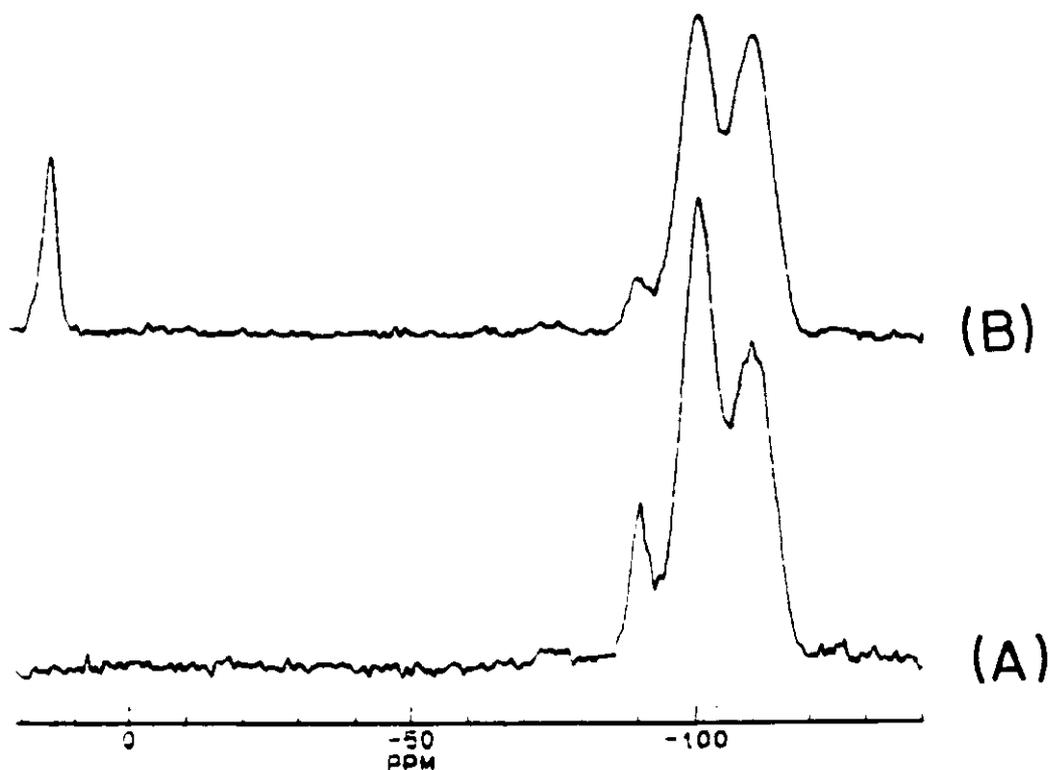


Figura 4: Espectros de ^{29}Si de sílica pura (A) e modificada por alcoxissilano (B).

Quando a reação é feita em solvente não-aquoso, outros picos menores são encontrados ao redor deste pico, indicando uma diversidade de formas de ligação do alcoxissilano à superfície em maior número.

Quando realiza-se a reação em meio aquoso, ocorre a polimerização do alcoxissilano, com formação de ligações entre as moléculas, observando-se pico na região de -65 ppm, e a presença de pequenos ombros laterais na região de -58 ppm [24].

Podem também ser obtidos espectros de ^{13}C , onde os picos dos ligantes da cadeia propílica aparecem na região entre 10 e 60 ppm, podendo também ser observados os picos dos grupos alcóxidos em torno de 55 ppm. Quando a reação é feita em meio aquoso ou quando a lavagem utiliza água, ocorre a hidrólise do alcóxido e esse pico desaparece. Outros picos, que são atribuídos à ligações como C-N e C-O, aparecem em até 200 ppm [23].

1.4. Alguns comentários sobre aplicações das sílicas modificadas

1.4.1. Aplicações em pré-concentrações de cátions metálicos

A principal aplicação das sílicas modificadas deve-se às suas capacidades de formar complexos suportados e por conseguinte conseguir extrai-los, mesmo quando encontram-se em soluções diluídas. As outras aplicações, como em catálise e cromatografia, são uma consequência dessa propriedade [25,26].

Contudo, os estudos mostram que existem afinidades diferentes de determinados tipos de ligantes para diferentes cátions metálicos, di e trivalentes. Via de regra, utiliza-se o conceito de dureza e moleza de Pearson para justificar essa propriedade [27]. Dessa maneira, ligantes nitrogenados e oxigenados (duros) apresentam maior afinidade por metais duros, ou mesmo intermediariamente duros, como cobalto, cálcio, cobre, ferro e crômio [28]. Por outro lado, ligantes moles, como tióis e fosfinas ligam-se mais facilmente com metais moles, como arsênio, mercúrio, prata e paládio [29].

1.4.2. Aplicações em cromatografia

Estudos de cromatografia podem ser feitos utilizando a própria sílica modificada [30], bem como tendo algum complexo metálico adsorvido [30,31]. Os estudos mais recentes e requintados, estão voltados para a separação de enantiômeros, onde o grupo orgânico suportado tem de mostrar afinidade por esse tipo de molécula, ou seja, apresentar quiralidade [32-34].

1.4.3. Aplicações em catálise

Devido à sua boa estabilidade termomecânica, a sílica pode ser utilizada como suporte para a imobilização de precursores catalíticos. De um modo geral, este

procedimento é precedido do conhecimento a respeito da atividade catalítica em meio homogêneo. Observou-se que a sílica contendo o ligante difenilfosfina é a mais utilizada para imobilizar compostos de ródio e paládio, em reações de hidrosililação de alcenos [35,36], hidroformilação de estireno [37] e hidrogenação [38]. Contudo, compostos de ferro [39] e rutênio [40], dentre outros, também apresentam atividades catalíticas comprovadas.

1.5. O processo sol-gel

O processo sol-gel caracteriza-se pela preparação de determinados compostos, onde primeiro ocorre a instalação de pequenos núcleos do mesmo, formando uma suspensão coloidal, chamada de sol. Quando esse sol apresenta-se na forma de um monômero, podendo fazer no mínimo dois tipos de ligações, ele pode crescer, apresentando líquido em seus interstícios, formando o chamado gel. Contudo, existem géis que podem ser formados por forças atrativas de dispersão, como no caso dos géis gelatinosos, conferindo a esses materiais uma determinada elasticidade [41].

No caso da fabricação de sílicas pelo processo sol-gel, utiliza-se geralmente uma molécula precursora, do tipo alcoxissilano, onde ela passará por duas etapas consecutivas, de hidrólise e condensação, até a sílica ser formada. Alguns mecanismos foram propostos [41], levando-se em consideração esses dois passos, em meio ácido e básico :

a) hidrólise ácida

Nesse mecanismo proposto, o alcóxido é rapidamente protonado pelo ácido. A densidade eletrônica é retirada do silício, tornando-o mais eletrofílico e mais susceptível ao ataque da água. A molécula de água ataca pela "parte posterior" do alcóxido e adquire uma carga positiva parcial, sendo que o intermediário contém aparentemente o silício com número de coordenação cinco. Assim, a carga positiva do alcóxido protonado fica reduzida, liberando o correspondente álcool.

Como regra geral, a inversão das configurações do alcóxido inicial e o produto hidrolisado, ocorre em reações de rearranjo com bons grupos abandonadores como Cl^- e OCOR^- , cujos ácidos conjugados (correspondendo a ânions protonados) têm pK_a menor que 6. Para grupos abandonadores não tão eficientes, como H ou OR, a retenção ou inversão da configuração pode ocorrer dependendo da natureza do cátion-catalisador e a polaridade do solvente. A figura 5 ilustra o processo de hidrólise ácida.

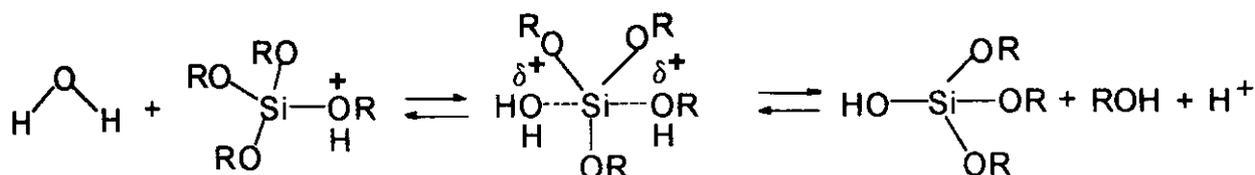


Figura 5: Mecanismo de hidrólise ácida na formação da sílica pelo processo sol-gel.

b) hidrólise alcalina

Em meio básico, sabe-se que a água dissocia-se, produzindo rapidamente os ions OH^- (ânions nucleofílicos). Este ânion então ataca o silício, em um mecanismo do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, em que o OH^- substitui o OR^- , com inversão do tetraédro de silício. Como na hidrólise ácida, esse mecanismo é grandemente afetado por fatores estéricos, pois o silício adquire uma pequena carga parcial no estado de transição, gerada pela formação de um intermediário pentacoordenado. A figura 6 mostra esquematicamente a hidrólise alcalina.

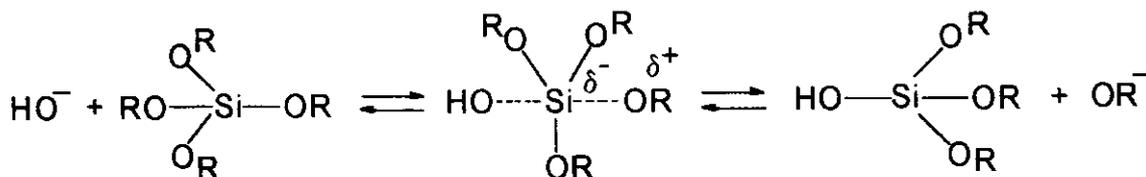


Figura 6: Mecanismo de hidrólise alcalina na formação da sílica pelo processo sol-gel

c) condensação ácida

Acredita-se que esse tipo de condensação envolve a protonação de silanóis. Isso faz com que o silício fique mais eletrofílico e susceptível ao ataque nucleofílico. As reações de condensação parecem ocorrer preferencialmente entre espécies neutras e silanóis protonados nos monômeros, nos grupos finais da cadeias.

A reação de condensação também será influenciada por fatores estéricos. Substituintes no silício que reduzem o impedimento estérico no estado de transição aumentam a cinética da condensação. A substituição de grupos eletronegativos (OR) por outros de menor eletronegatividade (OH) estabiliza a carga negativa no nucleófilo aniônico envolvido na condensação por catálise básica e aumenta a cinética do processo.

Razões similares levam à hipótese que a hidrólise e condensação pode desestabilizar o intermediário de carga positiva ou o estado de transição envolvido na condensação por catálise ácida e retardar a cinética de condensação. A figura 7 apresenta o mecanismo discutido para a condensação ácida e a figura 8 mostra o mecanismo mais aceito na literatura para a condensação básica

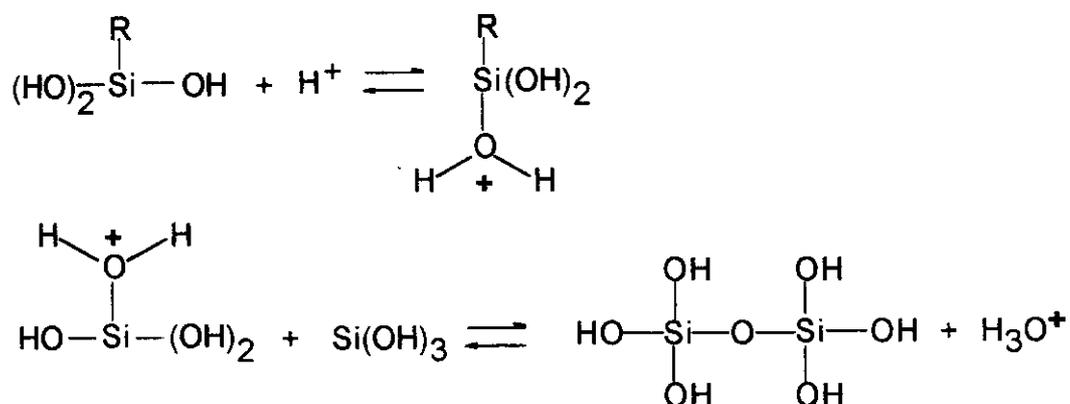


Figura 7: Mecanismo de condensação ácida na formação da sílica pelo processo sol gel.

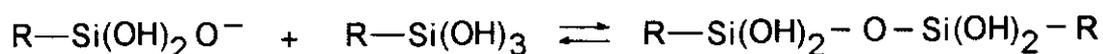


Figura 8: Mecanismo não balanceado de condensação básica na formação da sílica pelo processo sol gel

De um modo geral, as sínteses realizadas em pH abaixo de 7 conduzem à formação de uma rede tridimensional de partículas de tamanho reduzido, onde esse processo parece ser ajudado pela presença de determinados sais, como cloretos e fluoretos. Na ausência deles, e em pH maior que 7, favorece-se o processo de crescimento das partículas [1,2,36].

Alguns autores defendem que a catálise ácida é preferível em relação à básica, pois a acidez dos grupos silanóis formados pode neutralizar parte do catalisador básico, tornando maior a quantidade de monômeros não hidrolisados. O tempo de reação varia em até 90 h para o HCl e 110 h para o NH₄OH. Por outro lado, reações não catalisadas podem demorar até 1000 h para ocorrer totalmente [41].

1.6. Formação de híbridos inorgânicos-orgânicos

O processo sol-gel também oferece a possibilidade de preparação de materiais com caráter inorgânico-orgânico, chamados de híbridos, do tipo $x\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_{1,5} - (\text{CH}_2)_n - \text{L}$, sob condições brandas, pela hidrólise e condensação de agentes formadores do esqueleto da sílica gel, sendo mais usual o Si(OEt)₄, juntamente com o alcóxido do tipo (RO)₃Si(CH₂)_n-L [42]. Dessa maneira, obtém-se um novo material que une a rigidez e estabilidade da matriz inorgânica com a parte orgânica, que durante a precipitação pode ocupar os interstícios da matriz inorgânica, fixando-se e funcionalizando

1.7. Imobilização de ligantes aminados

Os ligantes aminados são os mais utilizados na imobilização sobre sílica, apresentando grande utilização em diversos estudos de caracterização e aplicação desse tipo de sílica modificada. Isso deve-se ao grande número de complexos metálicos que podem ser formados com esse tipo de ligante, bem como a ampla possibilidade de novas reações serem feitas com as aminas.

Os estudos de caracterização de sílicas aminadas utilizam técnicas simples, desde o infravermelho [47], até técnicas mais atuais e sofisticadas, como a RMN de ^{13}C no estado sólido [48] e a espectroscopia fotoeletrônica de raio-x [49]. No início, devido à fácil complexação, essas sílicas foram utilizadas em pré-concentrações de cátions em solventes aquosos e não-aquosos [50].

Porém, atualmente este emprego sofreu longa expansão, em estudos eletroquímicos, com a confecção de eletrodos [51], imobilização de enzimas [52], microrganismos [53] e separação cromatográfica de enantiômeros [54]. A ampliação da sua utilização, bem como nos demais tipos de sílicas modificadas, depende do conhecimento a respeito das funções que determinada molécula podem ter e se suas funções podem ser preservadas quando ela é imobilizada.

Em nosso laboratório, imobilizaram-se vários ligantes aminados sobre sílicas, como acetilidrazina [55], uréia e alguns de seus derivados [56], piridina [57], benzoimidazol [58] e etilenodiamina [59].

1.8 - Quimiometria e análise por fatorial fracionário

A quimiometria é uma área que se refere à aplicação de métodos estatísticos a problemas de origem química [60,61]. Utilizam-se técnicas estatísticas não somente na análise de dados, mas no planejamento de experimentos, tentando direcionar a conduta experimental para uma rota otimizada.

Convencionalmente, uma análise de fatores que afetam determinado processo químico é feito pela chamada análise univariável, onde fixa-se todos os parâmetros

experimentais num determinado valor e varia-se um de cada vez. Quem realiza esse tipo de procedimento esquece-se de que os fatores se relacionam entre si e as respostas obtidas por essa metodologia é extremamente limitada. Dependendo do número de fatores experimentais envolvidos, somente fica-se sabendo se um ou mais fatores são significativos após muitos ensaios serem realizados, e é claro, as interações entre as variáveis não podem ser obtidas [60,61].

O planejamento fatorial é uma forma mais simplificada de arranjar as variáveis que se quer estudar, de tal maneira que todas os parâmetros são variados ao mesmo tempo. Porém, quando se quer estudar muitas variáveis de um determinado sistema, usa-se o chamado planejamento fatorial fracionário, onde apenas parte do número dos ensaios é realizado, sem comprometer a qualidade dos resultados obtidos [60,61].

Um dos temas de estudo desta tese, a adsorção de metais sobre sílicas funcionalizadas, pode ser influenciada por alguns fatores conhecidos, como o tipo de metal, sua concentração em solução e a temperatura. Porém, existem outros fatores que raramente são objetos de estudos, como o tipo do contra-íon do metal, a massa do adsorvente, a forma de contato do metal com a sílica, seja por agitação mecânica, por percolação em coluna, dentre outros [62,63]. Foi verificado nos artigos publicados e pela experiência do nosso grupo de pesquisa, que existem poucos estudos a respeito de como a adsorção é afetada pela mudança de algumas dessas variáveis, onde a interação entre elas nunca foi calculada.

Os estudos de planejamento fatorial fracionário realizados nesta tese não têm, é claro, a intenção de ser totalmente abrangentes e de otimizar o processo de adsorção. Assim, serão selecionados apenas alguns fatores que como se sabe, exercem influência na capacidade de adsorção, que serão investigados para se conhecer a sua atuação independente e de interação com os outros fatores. Dessa maneira, alguns fatores como o tipo de metal de adsorção, forma de agitação, temperatura e concentração da solução do metal foram mantidos constantes para todos os ensaios realizados.

As variáveis foram agrupadas em dois níveis, tecnicamente chamados de nível (-) e nível (+). Assim, tenta-se saber qual a importância de cada uma das variáveis,

quando se passa do nível (-) para o (+) e como essa mudança afeta a interação das variáveis.

Pode-se dividir as variáveis em dois tipos principais: as qualitativas, onde os níveis são diferenciados pelo tipo da variável (como a sílica, o solvente, a agitação) e as quantitativas (como a temperatura, a quantidade de sílica). Dessa maneira, a escolha dos níveis das variáveis é de fundamental importância para que o planejamento fatorial seja confiável. Se eles forem muito distantes entre si, o efeito calculado da variável (quando se passou do nível negativo para o positivo) cairá fora de uma determinada superfície de resposta. Se forem muito próximos, o efeito da variável será desprezível. Assim sendo, é necessário um prévio conhecimento do sistema que se quer estudar, ou a realização de outros testes ou planejamentos, para se encontrar os melhores valores dos níveis de cada variável.

A quantidade de experimentos a serem realizados é dada pela expressão 2^n , onde 2 é o número de níveis e n é o número de variáveis. No entanto, para o fatorial fracionário, essa expressão fica 2^{n-k} , onde k é um fator de subtração, usado para que o número de experimentos não seja muito grande. No caso deste trabalho, utilizou-se um planejamento do tipo 2^{4-1} , sendo necessário a execução de apenas oito experimentos ao invés de 16 (2^4). Se pelo menos uma variável for considerada inexpressiva, o fatorial fracionário 2^{4-1} torna-se um fatorial completo 2^3 . Caso contrário, todos os dezesseis ensaios terão que ser realizados.

A avaliação de cada um dos efeitos divididos em: principais, provenientes somente de uma das variáveis estudadas, e interativos, onde leva-se em consideração a interação entre as variáveis, pode ser calculada de acordo com a expressão [61]:

$$Ef_{(i)} = R_{+,i} - R_{-,i} \quad (1)$$

onde $Ef_{(i)}$ é o efeito de uma determinada variável (i), $R_{+,i}$ e $R_{-,i}$ são, respectivamente, os valores médios da quantidade adsorvida do metal, para os chamados níveis alto (+) e baixo (-) para a mesma variável, onde neste trabalho $i = 1,2,3,4$.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata, para que se possa calcular o valor dos erros das medidas e dos efeitos [60,61]. Esses valores são provenientes da variância calculada do conjunto das medidas, onde o erro de cada efeito é obtido pela raiz quadrada da variância [61]. Os valores dos efeitos das variáveis, suas interações e o erro dos efeitos foram calculados pelo programa de computador "fatorial", de domínio público, cedido pelo Prof. Dr. Roy E. Bruns, do Instituto de Química da Unicamp [61].

Nesse trabalho, sintetizaram-se e caracterizaram-se sílicas funcionalizadas, a partir do processo sol-gel, e fizeram-se vários estudos relacionados com a capacidade desses materiais em adsorver cátions metálicos. Nesse sentido, tentou-se ampliar os conhecimentos a respeito das sílicas funcionalizadas pelo processo sol-gel, que é ainda pouco estudado, no que diz respeito a adsorção de cátions metálicos.

Essa parte introdutória não tem a pretensão de ser totalmente abrangente na descrição sobre a sílica gel e os trabalhos relacionados a ela, mas somente introduzir o leitor a respeito de alguns tópicos relacionados com esse trabalho. Os livros citados e principalmente as referências mais recentes, poderão auxiliar o leitor que desejar aprofundar-se nos assuntos abordados.

2 - OBJETIVOS

Inicialmente, será feita a síntese de uma sílica funcionalizada, tendo a etilenodiamina como grupo funcional, pelo processo sol-gel, com $\text{Si}(\text{OEt})_4$ em meio ácido. Posteriormente, serão feitas novas reações desta sílica com glutaraldeído e etilenodiamina. Todos os materiais obtidos serão caracterizados.

Essas sílicas então, inicialmente, apresentam duas diaminas imobilizadas. Serão então realizados estudos de adsorção de cátions metálicos, inicialmente por metodologia quimiométrica, para se avaliar os processos de adsorção e dessorção e como as variáveis interagem entre si.

Será feita a adsorção de ferro sobre as sílicas, e se tentará obter informações a respeito da forma de coordenação desse metal, utilizando a espectroscopia Moessbauer.

Serão estudados a adsorção e a termoquímica de adsorção de alguns cátions metálicos sobre as sílicas, onde os dados obtidos poderão dar informações a respeito da energia dos sítios de adsorção, em função da ocupação dos sítios das superfícies.

Serão imobilizados alguns precursores catalíticos de molibdênio sobre as sílicas e esses materiais serão testados em reações de epoxidação de olefinas.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os métodos de purificação dos solventes, preparação das soluções utilizadas, bem como os métodos de preparação das sílicas, suas caracterizações e as metodologias de estudo com os materiais obtidos.

3.1. Purificação de solventes e reagentes utilizados

Etanol - Foi tratado com a adição de óxido de cálcio calcinado a 1173 K por 12 h. O etanol foi em seguida refluxado e posteriormente destilado. Cada litro de álcool foi refluxado com 4,0 g de fita de magnésio e 0,5 g de iodo ressublimado, durante 3 h. Recolheu-se a fração intermediária do destilado a 351 K e armazenou-se em frasco apropriado [64].

Água - Foi destilada em coluna de vidro de 1,0 m de altura e sofreu nova destilação com adição de solução aquosa de permanganato de potássio e nova destilação.

Acetona - Foi tratada com a adição de óxido de cálcio calcinado a 1173 K por 12 h e em seguida refluxada, posteriormente foi destilada e armazenada em frasco apropriado.

Tolueno - Foi destilado antes do uso e conservado em frasco de vidro escuro.

Etilenodiamina (Merck) - Foi destilada antes do uso e condicionada em frasco de polietileno e guardada em geladeira.

Tetraetóxissilano (Fluka) e **3-etilenodiaminapropiltrimetóxissilano (EPTS)** (Aldrich) - foram destilados antes do uso e condicionados em frascos de vidro escuros.

Hexacarbonil molibdênio, Mo(CO)₆, (Fluka) e **acetilacetato de molibdênio, MoO₂(acac)₂**, (Aldrich) - Foram utilizados sem purificação prévia.

Terc-butildroperóxido 86% em cicloexano (Aldrich) - Foi usado sem purificação prévia e conservado em congelador.

3.2. Preparação de soluções.

Bicarbonato de potássio 5 % (pH 8) - Foi preparado pela dissolução de 5 g de bicarbonato de potássio (Carlo Erba) em água bidestilada e o volume completado até 100 cm³.

Tampão citrato (pH 7) - Foi preparado segundo o método descrito na literatura [64], pela mistura de soluções 0,10 mol dm⁻³ de citrato de sódio e fosfato ácido de sódio (Na₂HPO₄), utilizados sem tratamentos prévios. O valor do pH foi acertado em um medidor de pH Alphaslab PA200, calibrado com tampões pH 4,0 e 7,0.

Glutaraldeído (solução 25 %) (Aldrich) - Foi feita diluição apropriada para obter solução 1,5 % e o volume completado com água bidestilada até 250 cm³.

Boroidreto de sódio (Aldrich) - Foi utilizado sem purificação prévia.

Solução de edta 0,010 mol dm⁻³ - Preparou-se a solução pela dissolução de quantidade calculada do sal dissódico (Carlo Erba), seco em estufa por 2 h a 473 K em água bidestilada e o volume completado até para 1000 cm³.

Solução de Zn²⁺ 0,010 mol dm⁻³ - Preparou-se essa solução pela dissolução de quantidade calculada de óxido de zinco (Carlo Erba), seco em estufa por 2 h a 473 K em água bidestilada e o volume completado para 1000 cm³.

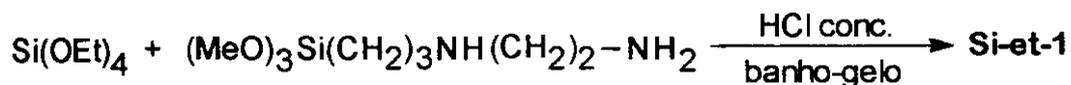
Soluções dos cloretos de cobre, cobalto, zinco, mercúrio e ferro 5,0 x 10⁻³ mol dm⁻³ - Todos os sais, com exceção do mercúrio e do ferro, foram secos em linha de vácuo a 520 K por 8 h. O cloreto de mercúrio foi seco em linha de vácuo por 8 h na temperatura ambiente. O cloreto de ferro anidro foi usado sem secagem. As soluções foram preparadas pela dissolução de quantidade calculada no solvente desejado (etanol para o cloreto de ferro e água para os demais) e o volume completado para 500 cm³. Padronizou-se posteriormente com as soluções de Zn²⁺ e edta.

3.3 - Síntese das sílicas funcionalizadas

3.3.1 - Síntese da sílica-etilenodiamina pelo processo sol-gel

A reação para a obtenção da sílica organofuncionalizada foi realizada após pequenas modificações de um procedimento descrito anteriormente [65]. Adicionou-se 50,0 cm³ de tetraetoxissilano e 25,0 cm³ de EPTS em um béquer de 500 cm³ em banho de gelo. Gotejou-se 40,0 cm³ de HCl concentrado (12 mol / dm³, sob agitação manual constante durante 10 minutos. O béquer foi deixado em uma capela, na temperatura ambiente. Depois de 48 h, quebrou-se o gel formado em pequenos pedaços e lavou-se a sílica formada (que será chamada de Si-et-1). Os pedaços foram colocados em tubos apropriados para centrifugação, adicionou-se etanol e centrifugou-se essa suspensão por 10 minutos a 3000 RPM. Descartou-se o sobrenadante e repetiu-se essa operação mais três vezes, para retirar o excesso dos alcóxidos que não sofreram reação.

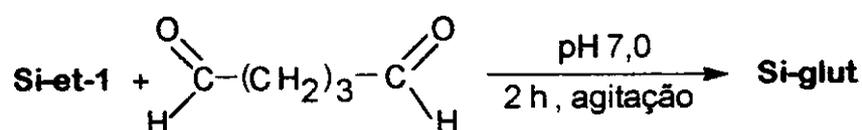
Adicionou-se solução de bicarbonato de sódio 5% e centrifugou-se por 110 minutos a 3000 RPM, até que cessou o desprendimento de bolhas de CO₂. Centrifugou-se novamente a suspensão mais três vezes com água bidestilada, até que o pH da água ficou em torno de 6. Secou-se a sílica em linha de vácuo na temperatura ambiente por 6 h. Obteve-se um material de coloração amarelo-clara, de granulometria não-uniforme. O rendimento da reação foi de 45 gramas. A reação geral de obtenção da sílica modificada pode ser vista pela reação:



3.3.2 - Reação da Si-et-1 com glutaraldeído

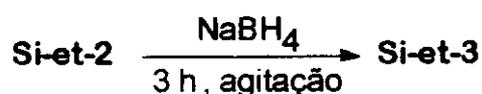
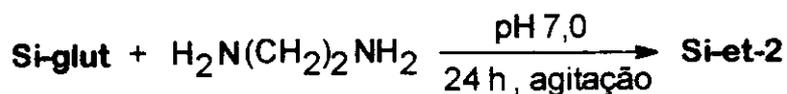
A reação com glutaraldeído foi feita segundo procedimento descrito anteriormente [66], também com pequenas modificações. Em um balão de três bocas

de 125 cm³, adicionou-se 70,0 cm³ de tampão citrato pH 7,0 e a Si-et-1. Sob agitação mecânica, adicionou-se solução de glutaraldeído 1,5 %. A quantidade adicionada foi o dobro da quantidade de nitrogênio presente, determinada por análise elementar. Agitou-se a suspensão por 2 h na temperatura ambiente. Filtrou-se a sílica com água bidestilada até pH em torno de 6, e secou-se a sílica em linha de vácuo por 6 h na temperatura ambiente. A coloração da sílica mudou para marrom-clara, e será denominada Si-glut. A reação envolvida neste processo pode ser ilustrada a seguir:



3.3.3 - Reação da Si-glut com etilenodiamina e posterior redução.

Em um balão de três bocas de 125 cm³, contendo 70,0 cm³ de tampão citrato pH 7 e a Si-glut, adicionou-se etilenodiamina. O valor do número de moles de amina adicionado foi o dobro da quantidade de grupos aldeídos estimados, presentes sobre a sílica. Agitou-se mecanicamente a suspensão por 4 h. A sílica foi filtrada, lavada e seca como descrito anteriormente nos itens 3.3.1 e 3.3.2. Posteriormente, essa sílica (Si-et-2) sofreu redução das duplas ligações carbono-nitrogênio, pela reação de uma suspensão desta sílica com boroidreto de sódio em meio aquoso durante 3 h. A sílica reduzida foi seca como descrito anteriormente e denominada Si-et-3. A coloração desta sílica voltou a ficar a mesma da sílica Si-et-1. O esquema de obtenção do composto pode ser visto na sequência de reações:



A Figura 10 ilustra a estrutura das moléculas orgânicas imobilizadas dos três tipos de sílicas obtidas. Evidentemente, essa figura apenas ilustra as moléculas imobilizadas. Outros tipos de reações serão discutidas posteriormente.

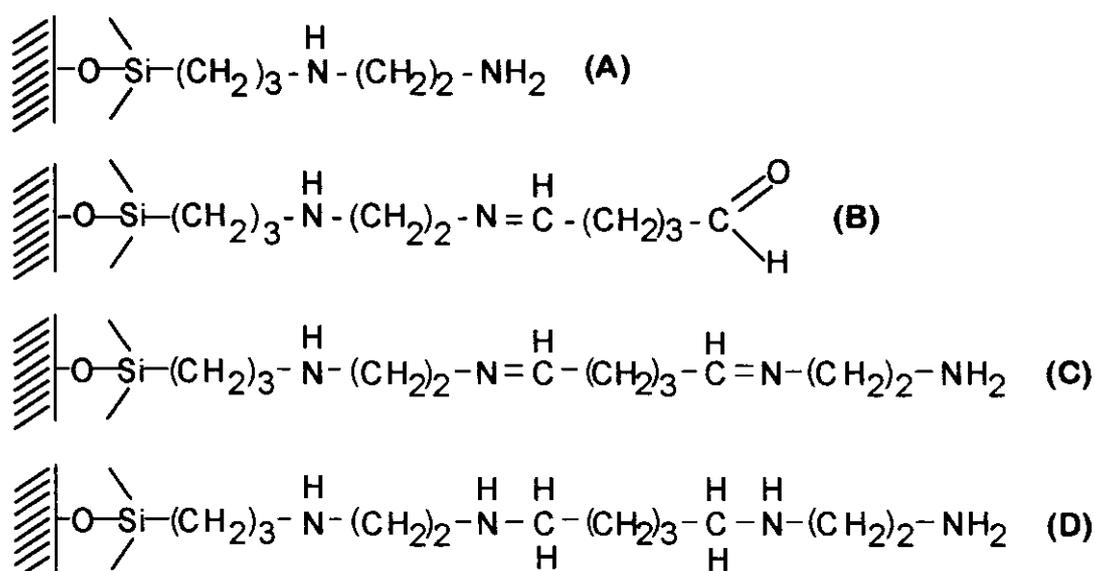


Figura 10: Estrutura das sílicas Si-et-1 (A), Si-glut (B), Si-et-2 (C) e Si-et-3 (D).

3.4 - Caracterização das sílicas

3.4.1 - Quantificação de carbono e nitrogênio

Analisou-se a quantidade de nitrogênio das sílicas pelo método de Kjeldhal [67]. A determinação de carbono foi feita em um analisador elementar PE - 2400 da Perkin-Elmer, utilizando-se também uma mistura de Pb_3O_4 e NaF (7:1), que atua como agente oxidante, para romper as ligações Si-C [68].

3.4.2 - Termogravimetria

Obtiveram-se as curvas termogravimétricas dos materiais, por meio de uma termobalança DuPont modelo 951, interfaciada a um computador DuPont modelo 9900.

As curvas foram construídas pela técnica de registro contínuo da massa da amostra em função da temperatura, sob fluxo de argônio de $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A amostra, pesando entre 10 e 20 mg, foi colocada em um suporte de platina situado no eixo da balança e aquecida a uma taxa de 10 K min^{-1} . A variação de temperatura da amostra foi medida por um termopar de cromel-alumel, cuja junção manteve-se sempre próxima à amostra.

3.4.3 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DSC das sílicas foram obtidas no mesmo aparelho anterior, com o módulo 910 DSC. A amostra a ser analisada foi colocada em uma pequena panela de alumínio, tendo como referência uma outra panela idêntica vazia, e ambas, foram submetidas ao aquecimento à mesma temperatura. Quaisquer fenômenos que ocorram na amostra desequilibram esta igualdade, cujo efeito foi registrado, possibilitando também uma determinação entálpica do processo ocorrido. Para fazer essas medidas, pesou-se aproximadamente 5,0 mg da respectiva sílica, sendo colocada em uma panela de alumínio e aquecida em um forno, na faixa de 298 a 753 K, na velocidade programada de 10 K / min , sob fluxo de argônio, na vazão de $120 \text{ cm}^3 / \text{min}$.

3.4.4 - Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido

Obtiveram-se os espectros de ^{13}C e ^{29}Si das sílicas em um espectrômetro AC 300/P Bruker, utilizando-se aproximadamente 1 grama de sílica, compactada em um tubo rotor de óxido de zircônio. Todas medidas foram feitas a rotação constante de 4000 Hz. Utilizou-se as frequências específicas de 75,47 e 59,61 MHz para o carbono

e o silício, respectivamente. Empregou-se as técnicas de rotação do ângulo mágico e polarização cruzada (CP/MAS). Dentro desta técnica, utilizou-se os valores de 3 ms e 3 s para o tempo de contato e o tempo de aquisição, respectivamente. Utilizaram-se adamantano e o TMS como padrões externos para o carbono e o silício, respectivamente. Os espectros foram feitos na temperatura ambiente. O número de acumulações para cada espectro foi de 12000 para o carbono e 4000 para o silício, valores esses mantidos constantes para todos os espectros.

3.5 - Estudos envolvendo as sílicas Si-et-1 e Si-et-3

Todos os estudos foram realizados somente as sílicas Si-et-1 e Si-et-3, pela grande similaridade entre suas estruturas, possibilitando algumas comparações entre as mesmas, pois, em princípio, apresentam estruturas semelhantes (etilenodiamina e dietilenodiamina).

3.5.1 - Análise quimiométrica da adsorção e dessorção de Cu^{2+} sobre as sílicas

Os estudos quimiométricos foram feitos através do sistema de batelada, onde colocou-se a sílica em frascos de polietileno, pesadas com uma precisão de ± 5 mg, na quantidade determinada pelo planejamento fatorial descrito posteriormente, e $50,0 \text{ cm}^3$ de solução de cobre, de concentração $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. A suspensão foi agitada mecanicamente por 40 minutos, tempo suficiente para alcançar-se o equilíbrio, determinado anteriormente, variando-se o tempo de contato das sílicas com as soluções metálicas, em 100 mg das sílicas. Cada suspensão foi filtrada e titularam-se alíquotas do sobrenadante, utilizando-se titulação por retorno, com soluções aquosas padronizadas de EDTA e $\text{Zn}^{2+} 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$, usando xilenol orange como indicador, em pH em torno de 6, acertado pela adição de aproximadamente 1 grama de hexametilenotetramina. O ponto de equivalência de cada titulação foi encontrado pela mudança da cor da solução, de amarelo-claro para violeta-claro [69]. Todas as

determinações quantitativas dos metais utilizados neste trabalho seguiram essa metodologia.

A quantidade de metal adsorvido por grama de sílica (N_f) foi determinada pela seguinte expressão [10]:

$$N_f = (N_a - N_s) / m \quad (2)$$

onde N_a é a quantidade adicionada de metal, em moles, N_s é a quantidade de metal, em moles presente no sobrenadante, determinada pelas titulações e m é a massa de sílica, em gramas.

Os experimentos foram feitos levando-se em consideração quatro variáveis em dois níveis: o tipo de sílica (Si-et-1 e Si-et-3), o tipo de sal de cobre (cloreto e acetato), o tipo de solvente (água e etanol) e a massa de sílica (100 e 200 mg). Todos os ensaios foram realizados aleatoriamente e em duplicata, para que cada conjunto de experimentos possa ser encarado de maneira independente, possibilitando que possam ser calculados os valores da variância e o erro dos efeitos [61].

O estudo de dessorção foi realizado a partir das sílicas com cobre adsorvido em solução acetônica, a partir de solução de CuCl_2 $5,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} , por 40 minutos a 298 K, pois sabe-se que nesse solvente, a quantidade de metais adsorvidos é, via de regra, maior do que em etanol ou água [70], possibilitando uma maior quantidade de cobre dessorvida e conseqüentemente, maior precisão nas medidas desse metal após a dessorção. A quantidade de metal adsorvido foi determinada por titulação por retorno, como descrito anteriormente.

As variáveis e seus respectivos níveis foram escolhidos de acordo com testes visuais preliminares, feitos a partir da descoloração da cor verde das sílicas contendo cobre, quando colocadas em contato com soluções de HCl em concentrações variadas [71]. Dessa maneira, as variáveis e seus níveis foram: tipo de sílica (Si-et-1 e Si-et-3), a concentração de ácido, colocado em excesso, a partir da quantidade de cobre adsorvido, sendo essa relação de 100 e 300 vezes. Dessa maneira, essa variável foi a

razão quantidade de ácido / quantidade de metal presente sobre a sílica, e a última foi a quantidade de sílica utilizada em cada batelada, também realizadas aleatoriamente e em duplicata.

A quantidade de cobre desorvida foi analisada pela técnica de espectroscopia de absorção atômica, a partir de padrões de cobre (II), na faixa de 1,0 a 5,0 ppm, na mesma concentração de ácido utilizado.

3.5.2 - Adsorção de ferro (III) sobre as sílicas

Colocou-se aproximadamente 400 mg das sílicas Si-et-1 e Si-et-3 em contato com soluções etanólicas de FeCl_3 , na concentração de $2,5 \times 10^{-4}$ e $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pois sabe-se nessas faixas de concentrações, a quantidade adsorvida de metal é significativamente diferente entre ambas sílicas. Agitou-se mecanicamente cada suspensão por 30 minutos, sendo em seguida filtradas e lavadas com três porções de 50 cm^3 de etanol seco. As sílicas com ferro adsorvido foram secas em linha de vácuo por 6 h.

A adsorção de ferro sobre as sílicas foi realizada para estudar a coordenação desse metal sobre as sílicas estudadas nesta tese, utilizando a espectroscopia Moessbauer. Essas medidas foram feitas em colaboração com o Departamento de Física do ICEX, Universidade Federal de Belo Horizonte, Minas Gerais, em um aparelho padrão para espectroscopia Moessbauer, utilizando-se uma fonte de $^{57}\text{Co-Rh}$, mantida à temperatura ambiente. As análises foram efetuadas a 85 K e utilizou-se ferro metálico como padrão interno [72].

3.5.3 - Adsorção e termoquímica de interação de cátions metálicos divalentes.

Esses experimentos foram realizados em um vaso calorimétrico com capacidade de 100 cm^3 , adaptado a um aparelho do sistema LKB 8700-1. No interior do vaso existem um termistor, uma resistência de aquecimento e um agitador de ouro, como pode ser visto na figura 11.

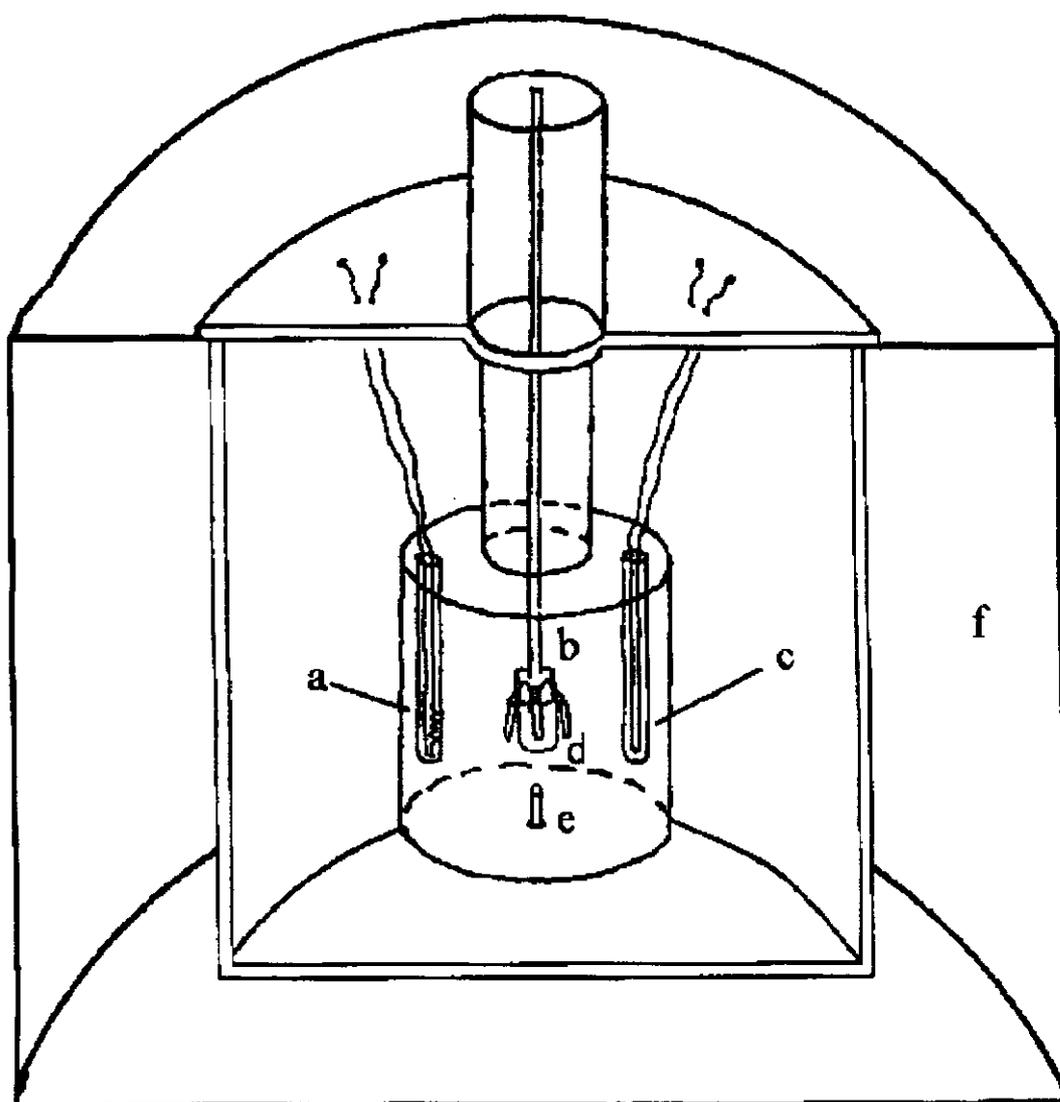


Figura 11 - Esquema do vaso calorimétrico do sistema LKB - 8700-1, tendo (a) resistor de calibração, (b) agitador e suporte da ampola, (c) termistor, (d) ampola de vidro, (e) ponta de safira e (f) banho de água termostaticado.

Primeiramente, a ampola contendo 110 ± 5 mg da sílica em estudo, selada por um maçarico, foi fixada nas hélices do agitador. A seguir, colocou-se no vaso $90,0 \text{ cm}^3$ de uma solução de concentração conhecida do metal em estudo. A faixa de concentração variou de $5,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. O vaso foi preso a uma tampa de bronze cromada, ajustando-se hermeticamente a um cilindro do mesmo material. Esse sistema foi colocado em um banho termostatizado a 298 K.

Após a termostatização, a ampola foi baixada, utilizando-se um dispositivo existente na tampa, até que a ponta de safira existente no fundo do vaso calorimétrico pudesse quebrar a ampola e liberar o material para entrar em contato com a solução.

Cada processo de quebra produziu um efeito térmico característico, que foram detectados pelo termistor, cujo sinal foi ampliado e registrado através de um dispositivo acoplado ao calorímetro. Em seguida, foi feita uma calibração de cada efeito térmico, passando-se uma corrente elétrica conhecida sobre a resistência do vaso, cujo efeito térmico também foi registrado. As comparações desses efeitos possibilitaram a determinação das entalpias de interação. A calibração do aparelho é realizada periodicamente, conforme procedimento descrito na literatura [73]. A quebra da ampola vazia não produziu qualquer efeito térmico. Filtrou-se a suspensão dentro do vaso e tituiu-se o metal, como indicado pelo item 3.5.1. A quantidade de metal adsorvido foi obtido utilizando-se a equação (2).

3.5.3.1 - Determinação das entalpias de interação

As entalpias de interação foram calculadas pela comparação entre os efeitos da interação e o causado pela respectiva calibração elétrica. O cálculo foi efetuado com o auxílio das tangentes das curvas tempo-efeito térmico [74]. Para ilustrar o método, uma curva típica é mostrada na figura 12.

Após todos os efeitos térmicos terem sido totalmente registrados, o vaso calorimétrico foi imediatamente desconectado e a suspensão foi filtrada em funil de placa porosa em um Kitassato, ambos previamente limpos e secos.

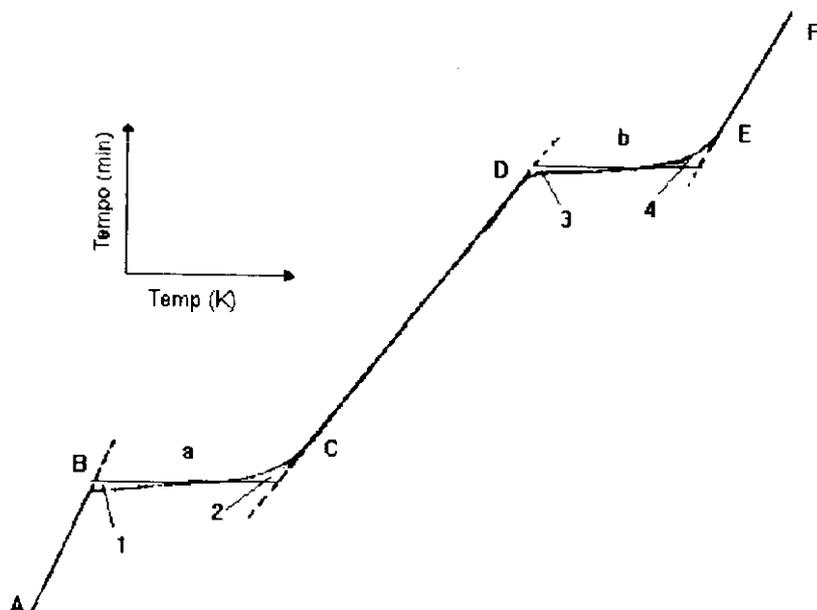


Figura 12 - Curva típica para o efeito térmico observado para a interação das sílicas com as soluções metálicas e a respectiva calibração.

As curvas obtidas podem ser interpretadas através de sua divisão em segmentos distintos, podendo ser estendidos a todas as curvas obtidas. Na figura 14 notam-se os segmentos:

- AB = linha base antes da quebra da ampola;
- BC = deslocamento devido ao efeito térmico da adsorção;
- CD = linha base após o registro total da adsorção;
- DE = deslocamento devido à calibração;
- EF = linha base após a calibração.

Os deslocamentos *a* e *b* são tomados quando as áreas de cada lado dos segmentos BC e DE são iguais ($1=2$ e $3=4$).

A calibração elétrica é feita através de aplicação de uma determinada corrente i , por um período de tempo t , através de uma resistência R , resultando em um efeito de dissipação térmica (Q_{cal}), que é dado por :

$$Q_{cal} = R i^2 t \varepsilon \quad (3)$$

onde ε é um fator de correção fornecido pelo aparelho, cujos valores estão no intervalo de 0,9900 a 1,01099 V. Desse modo, obtém-se o valor do deslocamento b , em Joule, e então é possível a determinação da variação da entalpia de adsorção :

$$Q_{ads} = Q_{cal} (a / b) \quad (4)$$

Outras expressões para o cálculo das entalpias de adsorção serão descritas adiante, no capítulo resultados e discussão.

3.6 - Imobilização de Molibdênio

Imobilizou-se molibdênio sobre as sílicas Si-et-1 e Si-et-3, na forma de $Mo(CO)_6$ e $MoO_2(acac)_2$, onde acac = 2,4-pentanodionato. Estes são, importantes precursores catalíticos em reações de epoxidação de olefinas [75]. No primeiro caso, dissolveu-se uma determinada quantidade em mol do $Mo(CO)_6$ em 50,0 cm³ de tolueno seco, em um balão de duas bocas de 250 cm³, igual a quantidade de nitrogênio presente nas sílicas. Todo o sistema foi irradiado com luz ultravioleta em ambiente escuro durante 30 minutos sob agitação mecânica. As sílicas foram filtradas e lavadas com várias porções de 100 cm³ de benzeno e etanol, e secas em linha de vácuo, da mesma forma como citado na parte de síntese das sílicas. Observou-se mudanças na coloração da sílica, de amarelo-claro para cinza claro.

No segundo caso, seguiu-se o procedimento descrito pela literatura [76], onde colocou-se o $O_2Mo(acac)_2$ sólido em um balão de duas bocas de 250 cm³, mantendo a

mesma relação molar em relação ao número de nitrogênios presentes em cada caso. Agitou-se mecanicamente por 72 h em 70,0 cm³ de tolueno seco, sob leve refluxo. As sílicas foram filtradas e lavadas com tolueno e etanol e secas, passando a apresentar uma coloração verde-escura.

As sílicas foram caracterizadas por XPS, em colaboração com o NUCAT-COPPE do Rio de Janeiro. As análises foram feitas em um aparelho Perkin-Elmer (PHI-1257), conectado a uma fonte de raios-X convencional com anodo de Mg ($h\nu = 1253,6$ eV), operado em 15kV e 200 W de potência. Analisou-se o Mo nas faixas de -245 a 225 eV para o Mo 3d e -410 a 390 eV para o Mo 3p. A quantificação do Mo foi feita por fluorescência de raio-x, utilizando-se padrões de óxido de molibdênio (zero a 2,0 % em massa), misturados com as respectivas sílicas funcionalizadas.

3.7 Epoxidação de cicloexeno

Para essas reações, seguiu-se procedimentos já conhecidos e testados anteriormente em outros sistemas heterogêneos [75,76]. Utilizou-se o cicloexeno como substrato e solvente, na quantidade de 7,0 cm³, juntamente com 2,25 g de terc-butilidropéroxido (86%), dissolvido em cicloexano e uma massa de sílica contendo aproximadamente 50 μ mol de molibdênio suportado e 0,6 cm³ de 1,2-dicloroetano.

Os reagentes foram adicionados em balões de 50 cm³, conectados a um condensador de bolas, resfriado com água gelada durante o período da reação. As suspensões foram agitadas com pequenas barras magnéticas de teflon. Foram feitos testes iniciais, com o catalisador suportado, tal como foi obtido. Posteriormente, foram feitas reações de ativação do catalisador, utilizando uma mistura de 1,2-dicloroetano / peróxido, aquecendo-se a suspensão por 4 h sob refluxo de aproximadamente 350 K [75]. Foram retiradas alíquotas do meio reacional em períodos de tempo determinados. Os produtos foram detectados por cromatografia em fase gasosa, em uma coluna capilar de metilssilicona de 4 m. Foram feitas curvas de calibração para o produto

formado (óxido de cicloexeno 98 %), utilizando-se bromo benzeno como padrão-interno [76].

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Algumas considerações sobre a síntese da sílica modificada pelo processo sol-gel.

A funcionalização da sílica gel com o ligante etilenodiaminapropil foi conduzida pelo processo sol-gel. Essa metodologia se caracteriza pela simplicidade com que novos materiais podem ser sintetizados, em condições mais suaves, quando comparado com o processo de imobilização do ligante sobre a superfície da sílica. Do ponto de vista da prática experimental, a síntese pelo processo sol-gel demandou a utilização de uma vidraria mais simples e o procedimento experimental foi mais rápido.

As quantidades do agente formador da sílica (tetraetoxissilano) e do ligante foram escolhidos a partir de trabalhos feitos nessa direção [77], onde os autores descrevem que a relação de 2:1 de tetraetoxissilano : ligante é a mais favorável. Se a quantidade de tetraetoxissilanos for muito maior que a de ligante, a sílica será formada, porém pouco funcionalizada. Se o ligante estiver na mesma quantidade ou em quantidade superior, será formado pouco material e o excesso de ligante será retirado quando o material for filtrado e lavado, podendo também sofrer reação de polimerização sem estar ligado sobre a sílica [77].

4.2 - Caracterização das sílicas obtidas

4.2.1 - Quantificação de nitrogênio e carbono

A análise elementar é uma das metodologias mais usuais no processo de caracterização de sílicas modificadas. Costumeiramente, tenta-se quantificar os compostos imobilizados, utilizando o teor de carbono, obtidos em analisadores elementares, nos quais a amostra é queimada e o aparelho fornece as quantidades de carbono, hidrogênio, nitrogênio e em alguns casos também enxofre. As quantidades

dos grupos orgânicos funcionais de interesse são determinados pelas técnicas analíticas usuais, como digestão e liberação do elemento de interesse da matriz e uma titulação posterior conveniente. No caso das sílicas funcionalizadas, isso é feito principalmente na determinação de nitrogênio [55], cloreto [78], enxofre [79] e fósforo [80].

Em nosso laboratório, as análises elementares de sílicas modificadas sempre foram objeto de estudo, pois metodologias analíticas complexas podem levar à análises incorretas, podendo demandar muito tempo de execução, vidraria e reagentes com certo grau de complexidade. Nesse sentido, desenvolveu-se uma metodologia de análise quantitativa de sílicas modificadas, baseada em dados termogravimétricos [81]. Esse método apresenta a vantagem de poder ser aplicado para a determinação de qualquer grupo orgânico, com resultados comparáveis às análises elementares usuais, além de boa reprodutibilidade dos resultados.

Contudo, essa metodologia não será utilizada nesse trabalho, na determinação de carbono e nitrogênio das sílicas, pois durante a precipitação da sílica Si-et-1, formaram-se também grupos silanóis, que como se sabe, condensam-se durante o processo de aquecimento liberando água, o que acaba comprometendo a precisão da análise elementar por termogravimetria. A Tabela I mostra as quantidades de carbono e nitrogênio presentes nas sílicas, em porcentagem em massa, em mmol g^{-1} e, a relação C / N (em porcentagem) das sílicas.

Tabela I - Teor de nitrogênio e carbono e a relação carbono / nitrogênio para as sílicas modificadas.

Sílica	N (% ; mmol g^{-1})	C (% ; mmol g^{-1})	C / N (%)	C / N (%) teórico
Si-et-1	3,78 ; 2,70	9,90 ; 8,25	2,62	2,50
Si-glut	2,20 ; 1,57	12,03 ; 10,02	5,47	5,00
Si-et-2	3,60 ; 2,57	11,52 ; 9,60	3,20	2,75
Si-et-3	3,58 ; 2,56	11,45 ; 9,54	3,20	2,75

Quando se compara esses resultados com outros, provenientes de análises elementares de alcoxissilanos imobilizados sobre sílicas, nota-se que a quantidade de ligantes imobilizados não ultrapassa a $1,0 \text{ mmol g}^{-1}$, sendo portanto menor que quando utiliza-se a imobilização pelo processo sol-gel [69-73]. Em nosso laboratório, já foi feita a imobilização do mesmo ligante desse trabalho sobre sílica pura. A quantidade imobilizada foi de $0,54 \text{ mmol g}^{-1}$, ou seja, cinco vezes menor [59].

A relação C / N pode ser tomada com um bom indicativo sobre o andamento das reações. Da Si-et-1 para a Si-glut, notou-se um aumento dessa relação de praticamente duas vezes. Esses resultados são praticamente concordantes com os da relação teórica, encontrada pela razão atômica C / N. Quando da passagem da Si-glut para a Si-et-2, observou-se uma diminuição nessa relação, estando um pouco acima da relação teórica. Isso mostra que existem grupos aldeído que não sofreram reação.

Observou-se que sem a presença do agente oxidante, a quantidade de carbono das análises foi aproximadamente 2% menor para cada sílica, em relação aos valores mostrados na tabela anterior. Porém, a quantidade de nitrogênio não foi afetada pela adição do agente oxidante.

4.2.2 - Análise termogravimétrica das sílicas.

As análises das curvas termogravimétricas das sílicas, inicialmente, serviram para indicar as respectivas estabilidades térmicas frente a um aquecimento contínuo e controlado [82,83]. Contudo, em alguns casos, eles podem servir para se avaliar o tipo de molécula que está presente, em uma determinada faixa de aquecimento [84]. Além disso, como citado no item anterior, os dados podem servir para a determinação quantitativa de ligantes imobilizados [81,85].

As perdas de massa das sílicas nas respectivas faixa de temperatura são mostradas na Tabela II e as curvas são mostradas na figura 13.

Todos os materiais apresentam uma perda de massa inicial, na faixa de 5,0 a 6,8%, devida à água fisicamente adsorvida sobre as superfícies [1,2].

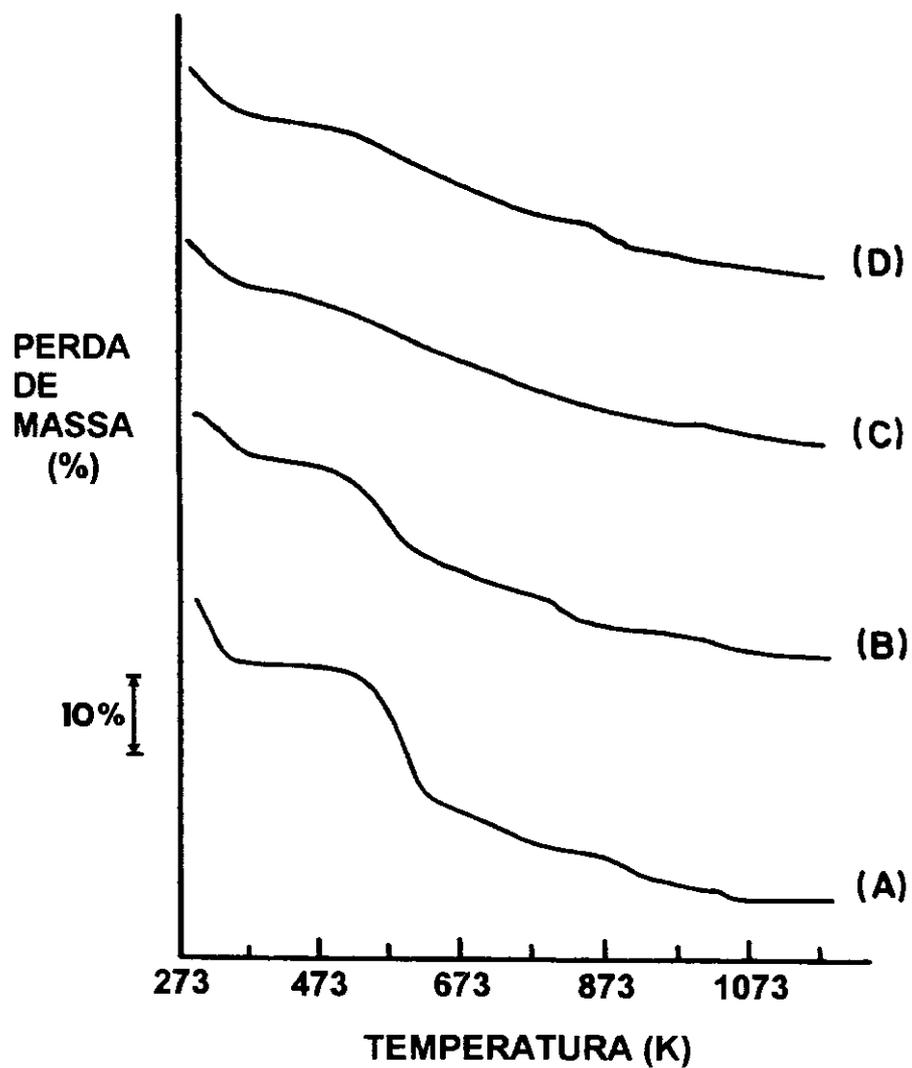


Figura 13: Curvas termogravimétricas das sílicas Si-et-1 (A), Si-glut (B), Si-et-2 (C) e Si-et-3 (D).

A sílica Si-et-1 apresenta um patamar inicial de estabilidade térmica, com início em aproximadamente 273 K, indo até aproximadamente 473 K. Para as outras sílicas, esse patamar não é bem definido observado, ocorrendo perda de massa contínua até em torno de 1173 K.

Tabela II - Dados das análises das curvas termogravimétricas das sílicas

Sílica	Perda de massa (%)	Faixa da temperatura (K)
Si-et-1	6,8	298 - 340
	25,0	473 - 1073
Si-glut	5,0	298 - 373
	22,0	473 - 1173
Si-et-2	5,4	298 - 373
	17,0	473 - 1173
Si-et-3	5,7	298 - 373
	21,5	473 - 1173

Dos dados da tabela II, nota-se que existe uma diminuição nas perdas de massa da Si-et-1 até a Si-et-2, voltando a aumentar para a Si-et-3, no intervalo subsequente à perda de água fisicamente adsorvida. Isso parece ser um comportamento anômalo, haja vista que, inicialmente, a perda de massa reflete a quantidade de ligantes presentes [85], porém comprovou-se pelas análises elementares que esses foram aumentando à medida que as reações de ancoramento de ligantes foram acontecendo. Esperava-se que as perdas de massa ficassem cada vez maiores, com o aumento da matéria orgânica imobilizada, se a perda de massa dos silanóis fosse constante para todas as curvas. Esse desvio de comportamento será discutido adiante, com o auxílio de outras técnicas de caracterização. As curvas das sílicas mostraram algumas pequenas inflexões vistas no perfil das curvas, que correspondem a perda de massa,

devido à saída dos vários tipos de moléculas que estavam imobilizadas, com o aquecimento contínuo.

Em altas temperaturas, favorece-se também a formação e o rearranjo de vários tipos complexos de espécies moleculares, tornando complicadas atribuições para as perdas registradas. Técnicas mais apuradas, como a termogravimetria acoplada a um espectrômetro de massas, talvez sejam mais indicadas para essa finalidade.

4.2.3 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Através da técnica de DSC, pode-se avaliar algumas características do material em estudo, como possíveis transições de fase, mostradas por variações de fluxo de calor, em processos de fusões ou evaporações, e a respectiva energia envolvida. As curvas de DSC das sílicas são mostradas na Figura 14.

Nota-se que todas apresentam regiões de variação de fluxo de calor endotérmicos. Há uma região de acentuada variação de fluxo de calor de 315 a 423 K, para todas sílicas, atribuída à saída de água fisicamente adsorvida. A partir de aproximadamente 523 K, observa-se a formação de uma segunda região de variação de fluxo de calor. Porém, ela é mais nítida para a Si-et-1, desaparecendo progressivamente até a sílica Si-et-3. Parece haver também a formação de uma nova região de variação de fluxo, acima de 673 K para a sílica Si-et-1. Porém, essa perda desaparece para as demais sílicas. Porém, as curvas foram registradas até 873 K, pelas próprias limitações do aparelho, tornando arriscado fazer comentários nessa região de temperatura.

Os dados de literatura sobre estudos de sílicas e sílicas modificadas, utilizando a técnica de DSC, são muito escassos. No entanto, os resultados mostrados neste trabalho se assemelham com outras curvas de outras sílicas modificadas preparadas em nosso laboratório [82]. A segunda região de variação de fluxo de calor é de difícil interpretação, uma vez que se situa numa faixa de temperatura onde existe perda de ligantes e condensação de silanóis. No caso das curvas das sílicas deste trabalho, sua atribuição parece não ser devido à saída de ligantes.

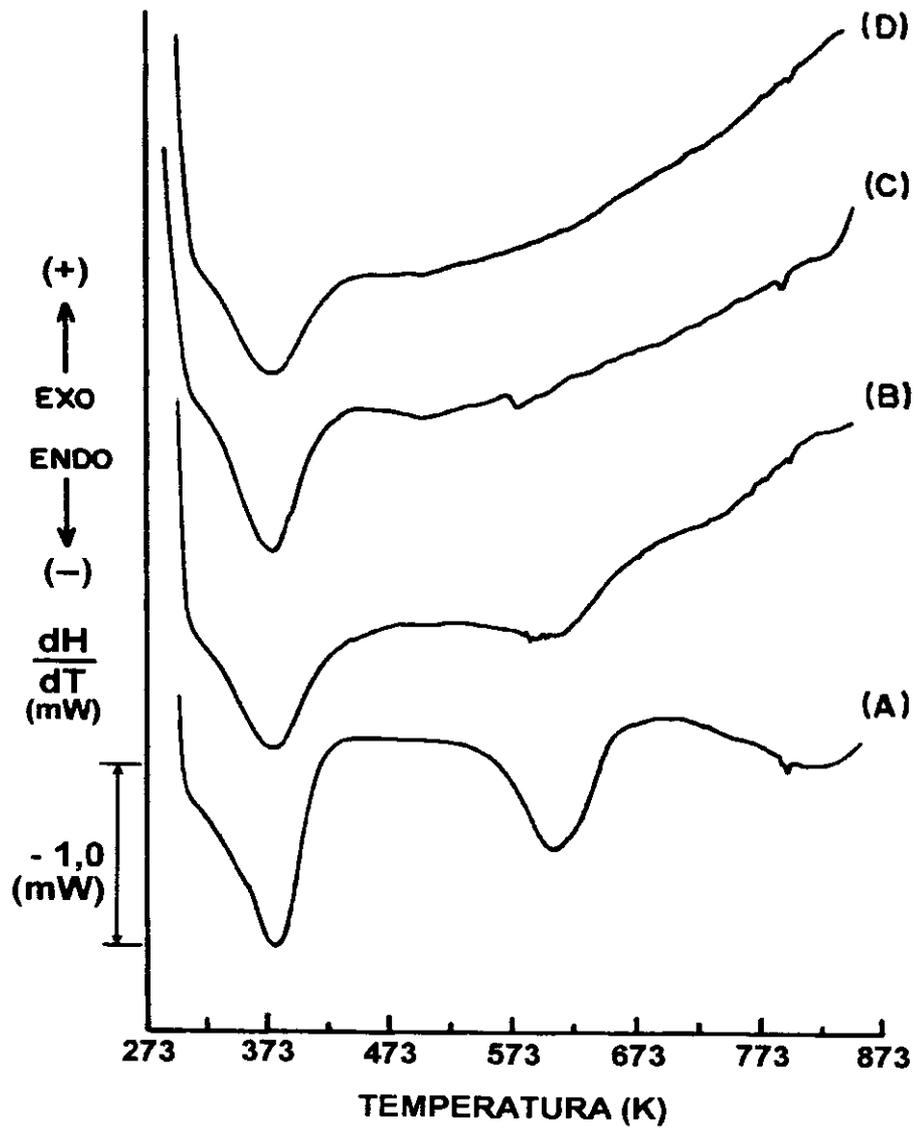


Figura 14 - Curvas de DSC das sílicas Si-et-1 (A), Si-glut (B), Si-et-2 (C) e Si-et-3 (D).

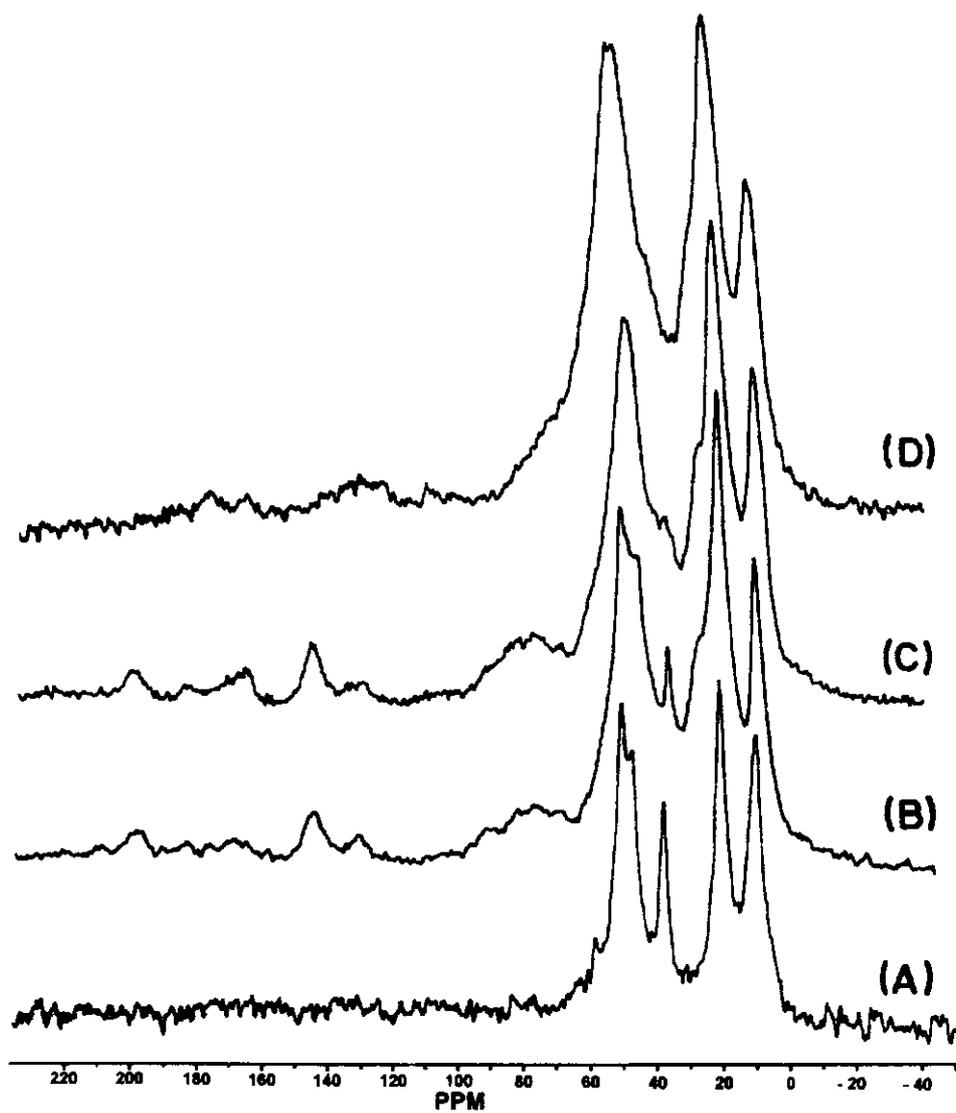
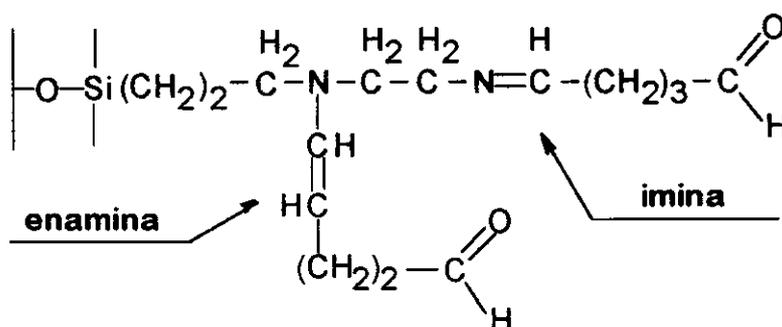


Figura 15: Espectros de ^{13}C das sílicas Si-et-1 (A), Si-glut (B), Si-et-2 (C) e Si-et-3 (D).

Esse fato tem coerência, pois sabe-se que as aminas primárias são mais reativas que as secundárias [89], que também está presente na estrutura do ligante imobilizado.

À medida que a cadeia imobilizada tornou-se cada vez maior, notou-se o aparecimento de outros picos, provenientes dos átomos de carbono das moléculas do glutaraldeído e etilenodiamina.

Observa-se o aparecimento de outros picos menores nos espectros da Si-glut e da Si-et-2, porém significativos, em 80, 130, 145, 172 e 200 ppm. O pico em 172 ppm é atribuído ao grupo C=N, enquanto que os picos em 130 e 145 ppm são atribuídos a carbonos do tipo C=C [89], formados quando o glutaraldeído foi incorporado na superfície. O pico em 200 ppm deve-se ao carbono do grupo aldeído [86-89]. O fato do ligante apresentar uma amina primária e uma secundária, torna possível a ligação do glutaraldeído por ambas, como pode ser visto no esquema a seguir.

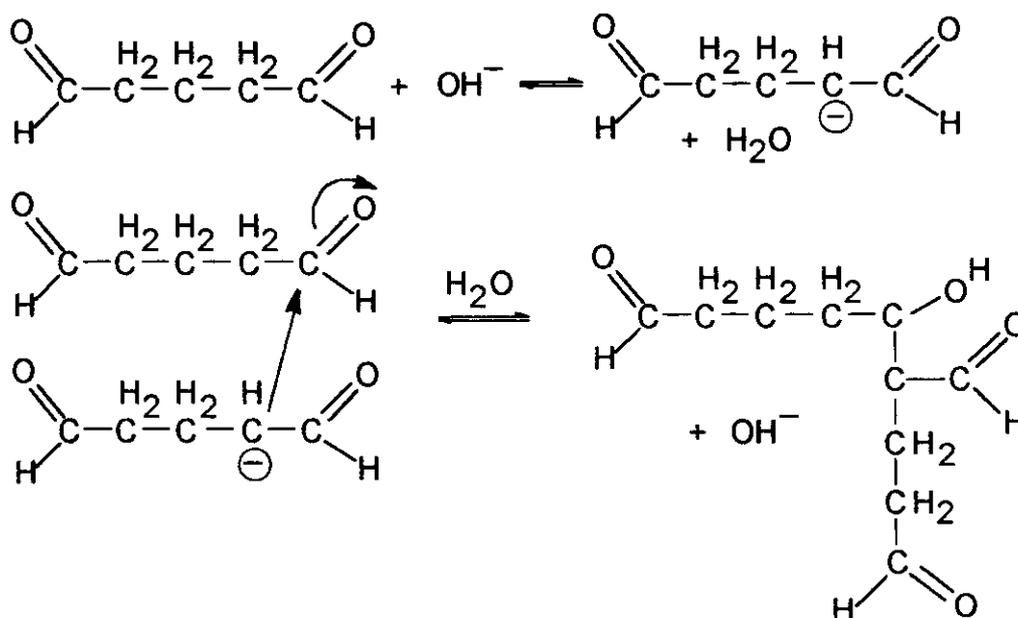


Dessa maneira, podem ocorrer a formação de ligação do tipo enamina (C=C-N) e imina (C=C=N).

Os picos largos dos espectros da Si-glut, Si-et-2 e Si-et-3 em 80 ppm encontram-se em uma região onde aparecem carbonos do tipo C-OH [88]. O aparecimento desses picos significativos deve-se provavelmente à reação de polimerização do glutaraldeído sobre a superfície da sílica. Essa reação é indesejada, porém de difícil controle. Sua extensão depende de alguns fatores experimentais. Monsan estudou a variação de alguns parâmetros em reações entre sílicas

funcionalizadas com aminas primárias e soluções de glutaraldeído [90]. Considerou-se a porosidade das sílicas, a concentração da solução de glutaraldeído, o tempo de reação e o pH do meio reacional. Concluiu que todos os fatores estudados podem favorecer a polimerização, porém quando a concentração e o pH são elevados, essa reação se processa mais facilmente.

O espectro da Si-et-3 mostrou que os picos em 130 ; 172 e 200 ppm praticamente desapareceram, devido à ação do agente redutor boroidreto de sódio, fazendo com que houvesse somente ligações simples, do tipo C-C, C-N e C-OH. Esse último é proveniente da redução dos aldeídos que não sofreram reação com a etilenodiamina. Os picos em 65 e 78 ppm permaneceram inalterados nos espectros da Si-Glut até a Si-et-3 , o que parece confirmar a hipótese da polimerização, pois o grupo C-OH não é sensível nem à reação com a diamina, nem com o agente redutor. O mecanismo de polimerização do glutaraldeído é visto a seguir [89]:



Os espectros de ^{29}Si das sílicas são mostrados na figura 16. Os espectros mostram a existência de três picos principais, nas regiões de -65; -100 e -110 ppm.

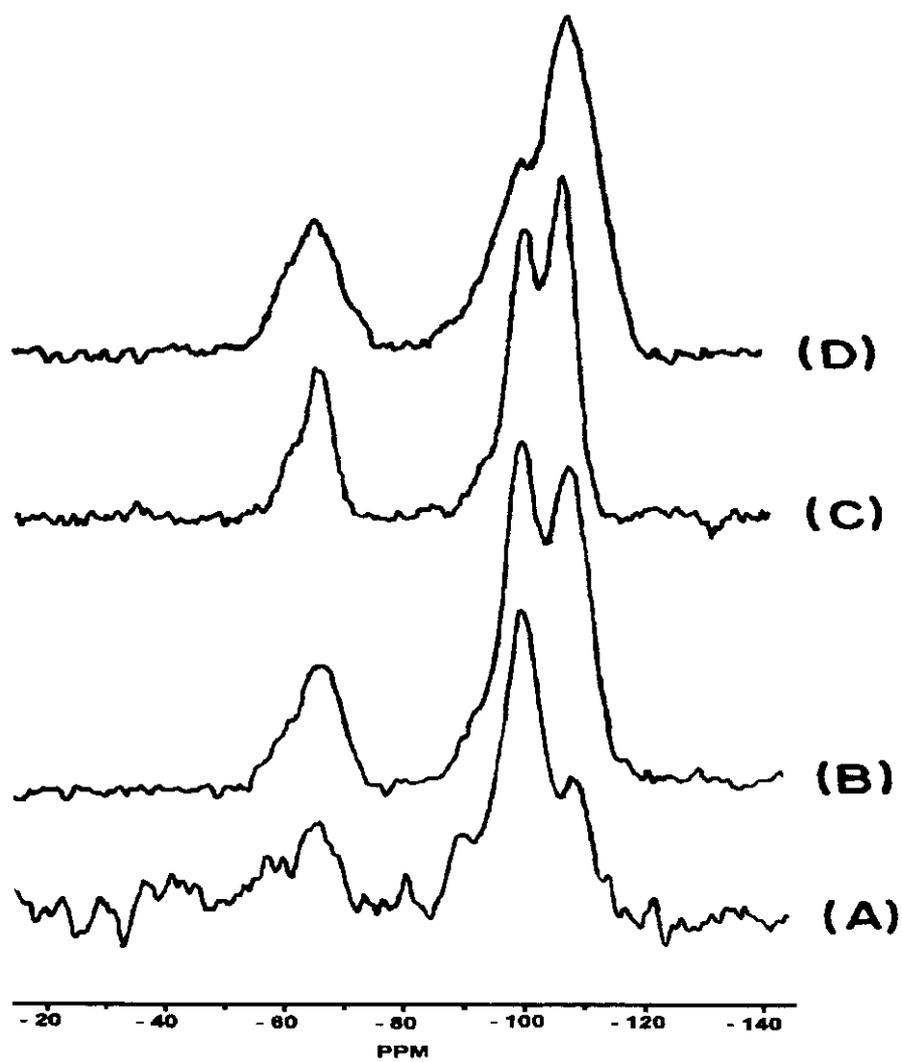


Figura 16: Espectros de ^{29}Si das sílicas: Si-et-1 (A), Si-glut (B), Si-et-2 (C) e Si-et-3 (D).

O primeiro pico refere-se ao silício do agente sililante imobilizado. Em todos os espectros, ele mostrou-se largo e com pequenos ombros laterais. Isso ocorreu devido às diferentes vizinhanças do átomo de silício. As diferenciações dos tipos de ligações de alcoxissilanos sobre sílicas funcionalizadas já são bem definidas na literatura [91].

A Figura 17 mostra os diferentes tipos de vizinhanças que os átomos de silício podem apresentar e a faixa onde são encontrados nos espectros de ^{29}Si [91]. Dessa maneira, observa-se que o pico em -65 ppm está associado ao agente sililante ligado com três oxigênios ou ligados entre si, em uma forma polimérica. Os ombros mais significativos são observados em -57 ppm, também devido à polimerização.

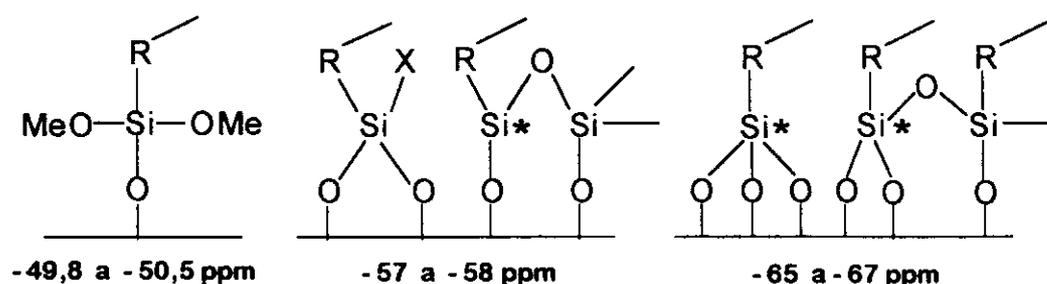


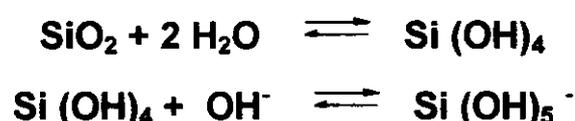
Figura 17: Tipos das principais vizinhanças químicas dos átomos de silício, provenientes de alcoxissilanos e as respectivas faixas de localização.

Esses resultados estão de acordo com alguns dados da literatura, onde a reação feita pelo processo sol-gel ou em meio aquoso favorecem a polimerização do agente sililante sobre a superfície da sílica [65,92]. Os valores citados na figura anterior são restritos para alcoxissilanos. Contudo, vários estudos mostraram que o tipo de substituinte afeta consideravelmente a posição desses picos [93]. Os outros dois picos são relativos à estrutura da sílica gel. O pico em -100 ppm, é atribuído aos grupos silanóis do tipo isolado [94]. O pico em -110 ppm é devido ao silício dos grupos siloxanos [93,94].

As sílicas puras também apresentam um terceiro pico em -89 ppm, atribuído aos silanóis geminais, porém ele não é facilmente observado nos espectros mostrados, causando incerteza sobre essa atribuição.

Nota-se também que o pico relacionado aos silanóis vicinais diminuiu consideravelmente do primeiro para o último espectro. Ao mesmo tempo, o pico dos grupos siloxanos aumentou de intensidade. Isso é uma forte indicação de que parte dos grupos silanóis foram consumidos e levados para siloxano, à medida que as reações de imobilização foram se processando.

Sabe-se que os grupos silanóis podem ser convertidos para siloxanos, quando a sílica é submetida a um tratamento térmico em temperaturas na faixa de 673 K durante várias horas [1,2]. Porém, isso também pode ser obtido quando a sílica é colocada em um meio, cujo pH é ligeiramente alcalino. Quando o pH aumenta, atingindo um valor acima de 9, a estrutura da sílica se desfaz, de acordo os seguintes equilíbrios [1,2]:



Dessa maneira, os grupos silanóis sofrem reação reversível de desprotonação [1,2]:



Os silanóis são estáveis até pH em torno de 5 [95]. A reação com etilenodiamina propiciou um pH alcalino, em torno de 8, suficiente para que a desprotonação ocorresse, porém sem afetar a estrutura da sílica. Segundo a literatura [96,97], as aminas atuam como nucleófilos, favorecendo a formação de um dipolo no silanol, com conseguinte desprotonação. O silanol desprotonado poderia então interagir com um outro próximo a ele, pois quase todos encontram-se na forma de vicinais, segundo a literatura. Em seguida, forma-se a ligação siloxano, com liberação de água, diminuindo

a população de silanóis sobre a superfície da sílica. Uma representação desta reação é indicada na figura 18 [95-97].

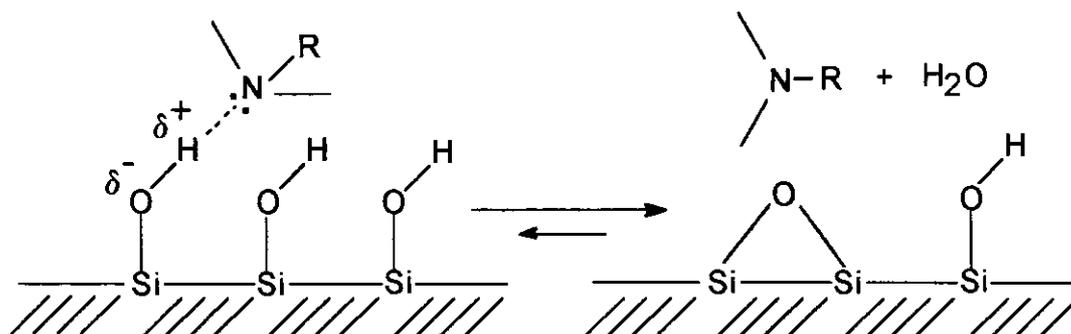


Figura 18: Representação da reação de condensação de parte dos grupos silanóis em meio alcalino, na presença de aminas.

Dessa maneira, a superfície com menor quantidade de silanóis parece perder grande parte do seu caráter hidrofílico, que sabidamente é dado pelos grupos silanóis, por meio de ligações de hidrogênio com as moléculas da água [1,2], passando a apresentar quase que somente moléculas de água fisicamente adsorvidas [86].

Isso parece explicar as dúvidas deixadas anteriormente, quando da discussão dos espectros de RMN de ^{29}Si , das curvas termogravimétricas e de DSC. Nos espectros de ^{29}Si , observou-se uma diminuição dos picos referentes aos grupos silanóis, com o aumento da cadeia carbônica. Na termogravimetria, foi verificado que as curvas apresentam um comportamento de difícil compreensão, onde a porcentual de perda de massa diminui da Si-et-1 para a Si-et-3, mesmo com a comprovação de que mais matéria orgânica foi inserida sobre a superfície. No caso da Si-et-1, com o aquecimento, os grupos silanóis sofreram condensação e a água liberada, somada com a parte orgânica, contribuíram com a perda de massa total registrada. Quando foi feita a análise da Si-et-2, os silanóis estavam em menor quantidade em relação à Si-et-1, não contribuindo da mesma maneira em relação à perda de água, onde foi registrado quase que somente a perda da parte orgânica imobilizada.

As curvas de DSC parecem também indicar a desidroxilação das sílicas. A curva da sílica pura [82] apresenta um aspecto muito parecido com a curva da Si-et-1. Isso parece ser uma forte evidência de que a variação de fluxo de calor, observada para a Si-et-1, seja devido aos grupos silanóis que condensam na faixa de 510 a 710 K, pois a Si-et-3 é mais funcionalizada com os mesmos ligantes que as precursoras. Nota-se uma clara diminuição dessa variação de fluxo de calor, de 269 Jg^{-1} para a Si-et-1 para 148 Jg^{-1} para a Si-Glut, sendo desprezível e imensurável para a Si-et-2 e et-3.

O valor da entalpia de molhação das sílicas em água, possibilitam obter a entalpia do contato dos materiais com a água. Dependendo do tipo de sílica que se está estudando, o valor das entalpias variam consideravelmente [1,2]. Sílicas puras apresentam valores de entalpias de molhação maiores em relação à sílica funcionalizadas, devido ao menor número de grupos silanóis. Eles são os responsáveis pela interação com o meio em que a sílica está imersa, principalmente com solventes polares [1,2,98].

A tabela III mostra os valores das entalpias de molhação das sílicas em água bidestilada, nos experimentos de calorimetria por quebra de ampola. Os desvios foram calculados utilizando experimentos em duplicata com 110 mg de sílica.

Tabela III: Valores das entalpias de molhação ($\Delta_{\text{molh}} H$) das sílicas em água.

Sílica	$-\Delta_{\text{molh}} H / \text{J g}^{-1}$
Si-et-1	$9,29 \pm 0,04$
Si-glut	$8,09 \pm 0,02$
Si-et-2	$2,27 \pm 0,50$
Si-et-3	$0,90 \pm 0,15$

Os dois últimos valores apresentam-se com um desvio maior, pois o efeito térmico observado foi muito pequeno nas duplicatas. Esses valores parecem confirmar tudo o que foi levantado à respeito da desidroxilação das sílicas, haja vista que os grupos silanóis interagem fortemente com a água, proporcionando valores das

entalpias altamente exotérmicos [1,2]. Quebras de ampolas com sílicas puras em água bidestilada, revelaram um valor médio de 20 J g^{-1} , mostrando que a sequência acima decresce em função da desidroxilação das superfícies.

Poderia se pensar, que a diminuição das entalpias se deva pelo aumento da cadeia cadeia carbônica, contribuindo para que a superfície adquira um caráter hidrofóbico, pela baixa afinidade que a cadeia apresenta pela água. Isso pode estar ocorrendo sobre a superfície, porém não inviabiliza a hipótese de que a diminuição deve-se à desidroxilação da superfície, pois se os silanóis estivessem presentes, eles provavelmente contribuiriam de forma equitativa para os valores das entalpias, o que não se verificou. Além disso, a entalpia também diminuiu da Sil-et-2 para a Sil-et-3 e nenhum ligante foi incorporado nessa passagem.

A desidroxilação também pode ser favorecida pela topografia da superfície da sílica, onde a presença dos poros torna possível que até grupos silanóis isolados, que em princípio não teriam interação pela distância entre si, sejam passíveis de sofrer a condensação. A Figura 19 mostra um esquema da superfície da sílica, dando ênfase aos seus poros.

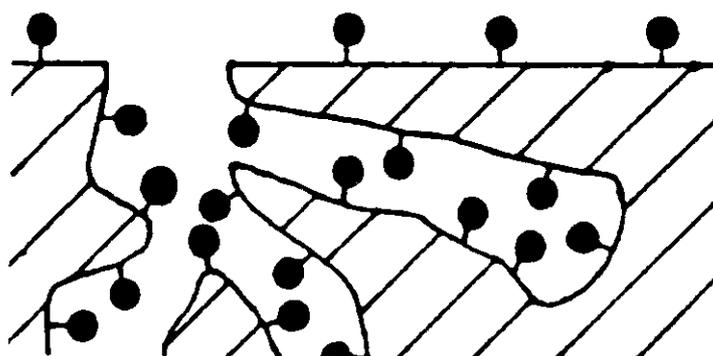


Figura 19: Esquema de um poro da sílica, recoberta com os grupos silanóis.

Essa reação, também apresenta um caráter de reversibilidade, onde os grupos siloxanos podem abrir e voltar para silanóis. Segundo estudos de superfície sílicas, os

grupos siloxanos quando formados mostram-se na forma de anéis, sendo basicamente de dois tipos principais, ou seja, anéis de dois ou três membros. A Figura 20 mostra a geometria desses anéis, onde cada membro é uma ligação Si-O-Si formada:

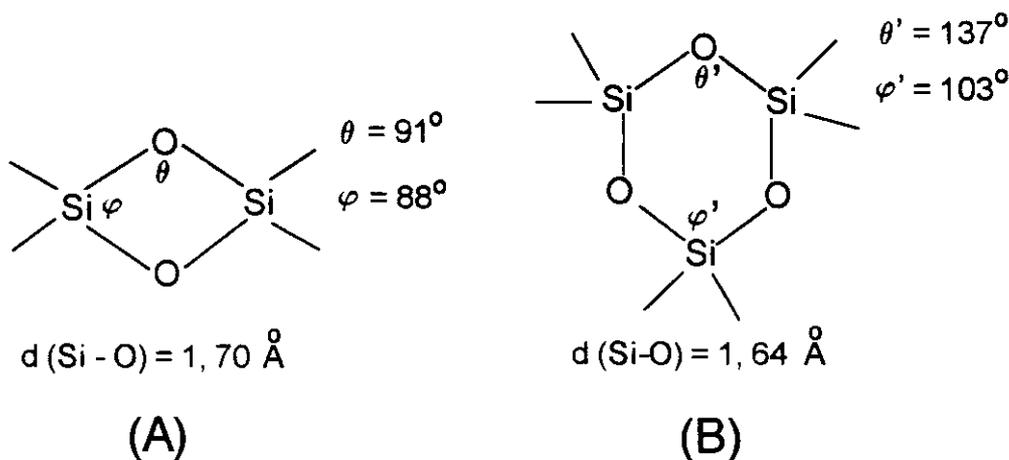


Figura 20: Tipos de estruturas geométricas de anéis siloxanos possíveis de ser observados sobre a superfície registrados pela literatura, mostrando um anel de dois membros (A) e um anel de três membros (B).

A concentração desses anéis sobre a superfície não é a mesma para cada tipo de anel, sendo maior os de três membros até temperaturas de 873 K [99,100].

Segundo resultados de estudos de RMN /CP-MAS de ^{29}Si [101], espectroscopia vibracional Raman [101,102] e cálculos de energia de orbitais moleculares [99], o rompimento das ligações siloxano é diretamente proporcional à tensão do anel formado e da possibilidade de estabilização do grupo siloxano protonado, quando em contato com o próton da água ou de alguma espécie protônica. Esses fatores são diretamente afetados pela topografia da superfície, pelo tamanho dos poros e pela distância entre as ligações. Dessa maneira, os anéis formados podem apresentar uma grande estabilidade hidrolítica, sendo somente abertos quando a sílica é mergulhada em soluções ácidas, após um determinado período de tempo.

Para as sílicas desta tese, o pH da água de lavagem, em torno de 6,2, parece não ter sido suficientemente ácido para que a abertura ocorresse, ou o processo ocorresse em maior escala. Infelizmente, não foram encontrados estudos sobre a reconversão de anéis siloxanos em silanóis, e em que condições experimentais isso pode ocorrer. Contudo, parece que os anéis siloxanos formados nas sílicas deste trabalho apresentam uma grande estabilidade hidrolítica, pois as sílicas foram exaustivamente lavadas com água.

Na prática, sílicas desidroxiladas apresentam algumas vantagens sobre as sílicas comuns, pois a presença dos grupos silanóis são indesejáveis, por exemplo, em cromatografia e pré-concentração de metais, onde sua presença causa a chamada retenção relativa dos compostos, ocasionando o aparecimento de caudas indesejáveis nos cromatogramas e erro na avaliação do desempenho das colunas de pré-concentração, podendo haver a existência de espécies fisicamente adsorvidas sobre o suporte. A imobilização de determinados precursores catalíticos pelos grupos silanóis, pode fazer com que eles percam sua estrutura tridimensional, comprometendo sua atividade catalítica, como no caso de algumas enzimas [103].

4.3 - ESTUDOS COM AS SÍLICAS FUNCIONALIZADAS

4.3.1 - Análise quimiométrica da adsorção de Cu^{2+} sobre as sílicas

A quimiometria tem sido largamente utilizada em diversos setores da ciência, desde a melhoria do desempenho de sistemas cromatográficos e por análise em injeção em fluxo [98,104], até sobre a otimização em sínteses orgânicas [105]. A adsorção também é um fenômeno que pode ser estudada via quimiometria, pois sabe-se ser este um processo relativamente complexo, afetado por variáveis de ordem cinética e termodinâmica [106]

A Tabela IV mostra as variáveis utilizadas e os seus respectivos níveis, descritos anteriormente no capítulo introdução, utilizados no planejamento fatorial. A tabela V

indica a sequência experimental dos oito experimentos, de acordo com os símbolos (-) e (+), as respectivas ordens de execução de cada experimento e a quantidade de cobre adsorvido em duplicata.

Tabela IV: Valores adotados para os níveis das variáveis, no processo de adsorção de Cu^{2+}

variável	nível	
	(-)	(+)
1. Tipo de sílica	Si-et-1	Si-et-2
2. Tipo de sal de cobre	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
3. Tipo de solvente	água	etanol
4. Quantidade de sílica	100 mg	200 mg

Tabela V: Ensaio realizados para adsorção de cobre, os valores das quantidades adsorvidas (N_r) (mol g^{-1}) das duplicatas ($N_r(1)$ e $N_r(2)$) e as respectivas médias

Experimento	ordem de execução	1	2	3	4	$N_r(1)$ $\times 10^4$	$N_r(2)$ $\times 10^4$	$N_r(m)$ $\times 10^4$
1	6	-	-	-	-	0,49	0,30	0,39
2	4	+	-	-	+	1,80	1,67	1,74
3	1	-	+	-	+	1,34	1,39	1,37
4	8	+	+	-	-	1,49	1,87	1,68
5	2	-	-	+	+	4,46	4,86	4,66
6	3	+	-	+	-	6,01	6,22	6,12
7	7	-	+	+	-	6,50	5,68	6,09
8	5	+	+	+	+	2,60	2,61	2,61

O que se deseja é avaliar a importância de cada variável no grau de adsorção de cobre, quando se caminha do nível (-) para o (+). A tabela VI mostra o valor dos efeitos das variáveis e das interações.

A mudança do solvente de água para etanol produziu um aumento significativo na quantidade adsorvida de cobre. Dessa maneira, o efeito do solvente é denominado de sinérgico. Com exceção desse efeito, os demais, incluindo os de interação, apresentam sinal negativo em seus valores, contribuindo para diminuir a quantidade de cobre adsorvido, nos valores indicados na coluna ($Ef_{(i)}$) da tabela VII. Esse tipo de efeito é denominado de antagônico [60,61].

Tabela VI: Efeitos principais e de interação das variáveis ($Ef_{(i)}$), refletindo a quantidade de cobre adsorvido (N_r)

Efeitos Calculados (i) (i = 1,2,3 e 4)	$Ef_{(i)} / N_r \times 10^{-4} (\text{mol g}^{-1})$
Principais	
1. Tipo de sílica	- 0,09 ± 0,13
2. Tipo de sal de cobre	- 0,29 ± 0,13
3. Tipo de solvente	+3,57 ± 0,13
4. Massa de sílica	- 0,98 ± 0,13
Interativos	
2 - 3 Sal - Solvente	- 0,75 ± 0,13
2 - 4 Sal - Massa de sílica	- 0,92 ± 0,13
3 - 4 Solvente - Massa de sílica	- 1,49 ± 0,13

O fato da adsorção ser maior em etanol do que água está concordante com observações realizadas em nosso laboratório, na adsorção de vários cátions metálicos sobre vários tipos de sílicas organofuncionalizadas, utilizando solventes aquoso e não-aquosos [55,56,70]. Os solventes não-aquosos sempre produziram adsorções maiores do que em soluções aquosas, pois a água interage mais fortemente com os sítios básicos imobilizados, além da solvatação dos cátions ser maior nesse solvente [55,56,70].

Nota-se também que a variável 1 (tipo de sílica) não foi significativa, sendo seu efeito menor do que o erro calculado. Isso significa que apesar da sílica Si-et-2 apresentar uma quantidade de sítios de adsorção maior que a Si-et-1, isso não contribuiu para que a quantidade de metal adsorvido aumentasse, como era inicialmente esperado. Isso pode ser um indicativo de que parte dos grupos nitrogenados da Si-et-2 estão com seu acesso restringido, talvez pela dificuldade de difusão dos cátions em determinados sítios de adsorção, determinado pela topografia da sílica [1].

A quantidade de metal adsorvido também diminuiu quando se passou de 100 para 200 mg de sílica, pois quando utilizou-se maior quantidade de material, aumentou-se também a quantidade de sítios de adsorção disponíveis. Porém, todos os ensaios foram realizados no mesmo tempo de contato, o que provavelmente afetou a cinética de adsorção, quando utilizou-se massas de 200 mg.

A variação do tipo de sal de cobre afetou pouco a adsorção, porém de maneira significativa em relação ao erro. Estudos de adsorção em sílicas funcionalizadas com vários tipos de sais de cobre indicaram que o cloreto de cobre foi sempre o sal mais adsorvido, onde atribuiu-se esse comportamento, ao tipo de geometria que os cloretos conseguem formar, ou seja, estruturas do tipo quadrado planar com alta distorção tetragonal, especialmente em solventes não-aquosos, o que estabilizaria a estrutura pelo efeito Jahn-Teller [107].

As maiores adsorções foram obtidas quando utilizou-se etanol como solvente e massa de sílica de 100 mg.

O fato das interações calculadas serem significativas, conferem ao processo de adsorção um caráter de complexidade, dificultando o entendimento sobre a atuação das variáveis estudadas, do ponto de vista químico. Nota-se por exemplo, quando o solvente é etanol, seu efeito isolado é de aumentar a adsorção, porém, quando considera-se sua interação com o tipo de sal ou com a massa de sílica, ocorre o efeito contrário.

4.3.2 - Estudo da dessorção de Cu^{2+}

A capacidade de retirar os cátions metálicos que estão adsorvidos sobre sua superfície, faz com que a sílica seja regenerada e reutilizada novamente. Para isso, faz-se uso de soluções ácidas, em uma concentração pré-determinada. Pode-se também utilizar a metodologia quimiométrica para avaliar também algumas variáveis do processo de dessorção. A tabela VII mostra as variáveis e seus respectivos níveis, a tabela VIII apresenta os resultados das porcentagens de cobre retirado em duplicata com as respectivas médias e a tabela IX mostra os resultados dos efeitos.

Tabela VII - Descrição das variáveis nos estudos de dessorção e os respectivos níveis

variável	nível	
	(-)	(+)
1. Tipo de Sílica	Si-et-1	Si-et-2
2. Razão $\text{H}^+ / \text{M}^{++}$	100	300
3. Tempo de contato (minutos)	30	60
4. Massa de sílica (mg)	100	200

Os resultados indicam que o tempo de contato da solução ácida com as sílicas e a razão ácido adicionado / metal adsorvido, que na verdade comandou a concentração utilizada de HCl, foram as variáveis que mais afetaram a dessorção.

Tabela VIII - Descrição da realização dos experimentos e a respectiva percentagem de cobre desorvido (P) em duplicata (P_1 e P_2) e a respectiva média (P_m).

experimento	ordem de execução	1	2	3	4	P_1	P_2	P_m
1	4	-	-	-	-	36,1	35,6	35,9
2	8	+	-	-	+	38,0	38,0	38,0
3	3	-	+	-	+	54,0	54,0	54,0
4	2	+	+	-	-	36,3	36,5	36,4
5	7	-	-	+	+	37,4	40,0	38,7
6	1	+	-	+	-	61,5	63,0	62,3
7	5	-	+	+	-	60,1	71,4	65,8
8	6	+	+	+	+	71,6	71,6	71,6

Tabela IX. Valor dos efeitos principais e de interação para a desorção de Cu^{2+} .

efeitos calculados (i) (i=1,2,3 e 4)	$E_{f(i)}$ / % de metal desorvido
principais	
1. Tipo de sílica	$3,48 \pm 1,50$
2. Razão $\text{H}^+ / \text{M}^{++}$	$13,23 \pm 1,50$
3. Tempo de contato (minutos)	$18,53 \pm 1,50$
4. Massa de sílica (mg)	$0,48 \pm 1,50$
interativos	
1 - 2. Sílica - razão $\text{H}^+ / \text{M}^{++}$	$-9,38 \pm 1,50$
1 - 3. Sílica - Tempo	$11,23 \pm 1,50$
2 - 3. Razão $\text{H}^+ / \text{M}^{++}$ - Tempo	$4,98 \pm 1,50$

A variação do tipo de sílica, ao contrário do processo de adsorção, teve importância na retirada do cobre das sílicas, porém de maneira não muito significativa, pois o valor desse efeito é pouco maior que o erro calculado.

Por outro lado, a quantidade de sílica utilizada não apresentou influência. A velocidade de dessorção parece ter sido suficiente para que o cobre fosse retirado na mesma faixa de quantidade para ambas sílicas. A variável 1 (tipo de sílica) interage de maneira significativa com a variável 2 (razão ácido utilizado / metal presente) e também com a 3 (tempo de contato), mostrando também que, diferentemente da adsorção, a mudança do tipo de sílica afetou decisivamente a dessorção, no que diz respeito às interações com as variáveis 2 e 3.

Analisando-se a adsorção e a dessorção paralelamente, notam-se comportamentos distintos das variáveis nos dois casos. Isso pode ser bem entendido pelo efeito do tipo de sílica e da massa, variáveis que foram usadas nos dois estudos, nos mesmos níveis. As interações mostram participações distintas dessas variáveis na adsorção e dessorção.

Como citado anteriormente no capítulo Introdução, esses estudos de planejamento fatorial não são decisivos. Muitas vezes, pensa-se que eles têm a função de otimizar o processo em estudo. Isto pode ser feito, porém, os estudos desta tese são os primeiros em apontar a quimiometria como uma nova maneira de avaliar a adsorção de soluções de metais sobre sílicas funcionalizadas.

Desejou-se apenas avaliar o comportamento de algumas variáveis na quantidade adsorvida e dessorvida. Para se fazer realmente uma otimização, serão necessários estudos posteriores, onde outras variáveis e em outros níveis possam também fazer parte dos estudos. Pela sua simplicidade, rapidez e obtenção de resultados impossíveis de serem obtidos por outra metodologia, espera-se que esses estudos tenham prosseguimento.

4.3.3 - Análise da adsorção de Fe^{3+} sobre as sílicas, utilizando espectroscopia Moessbauer.

A espectroscopia Moessbauer é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de sítios de coordenação de ferro e estanho, devido à sua grande sensibilidade para detectar pequenas mudanças em microambientes onde atuem esses metais [72]. O efeito Moessbauer já foi observado para vários átomos, porém os estudos com ferro e estanho são os mais freqüentes na literatura, pois os núcleos irradiadores de radiação gama para esses metais possuem um tempo de meia-vida maior [72].

Quando coordenam-se com os ligantes imobilizados nas sílicas funcionalizadas, os cátions metálicos formam complexos distintos, onde a concentração adicionada do metal governa o tipo e a geometria do complexo suportado [16,18,82,]. Neste trabalho, coordenou-se ferro (III) sobre as sílicas, na forma de FeCl_3 em meio etanólico, pois essa solução é suficientemente estável à hidrólise, durante o período de tempo que os experimentos de adsorção são realizados.

A figura 21 mostra os espectros de Moessbauer para a sílica Si-et-1, na presença de baixa e alta concentração de ferro, ou seja, 0,08 e 0,20 mmol g^{-1} de ferro adsorvido. Dos dados dos espectros, pode-se obter informações como o estado de oxidação do núcleo Moessbauer e geometrias prováveis para os complexos formados [72]. Os parâmetros observados revelam os valores dos deslocamentos isoméricos (δ) e dos acoplamentos quadrupolares (Δ), ambos medidos na unidade de deslocamento da fonte (mm/s). Como existe uma semelhança muito grande entre todos os espectros, para ilustração são mostrados somente os espectros da Si-et-1.

O valor do deslocamento isomérico (δ) reflete as mudanças na densidade eletrônica no núcleo do átomo de ferro (elétrons s), em relação ao padrão utilizado. Quando aumenta a densidade eletrônica no núcleo de Fe, o valor de δ diminui, isto é, tanto um aumento no grau de oxidação do Fe, quanto uma maior doação ligante-metal causarão um decréscimo no valor de δ .

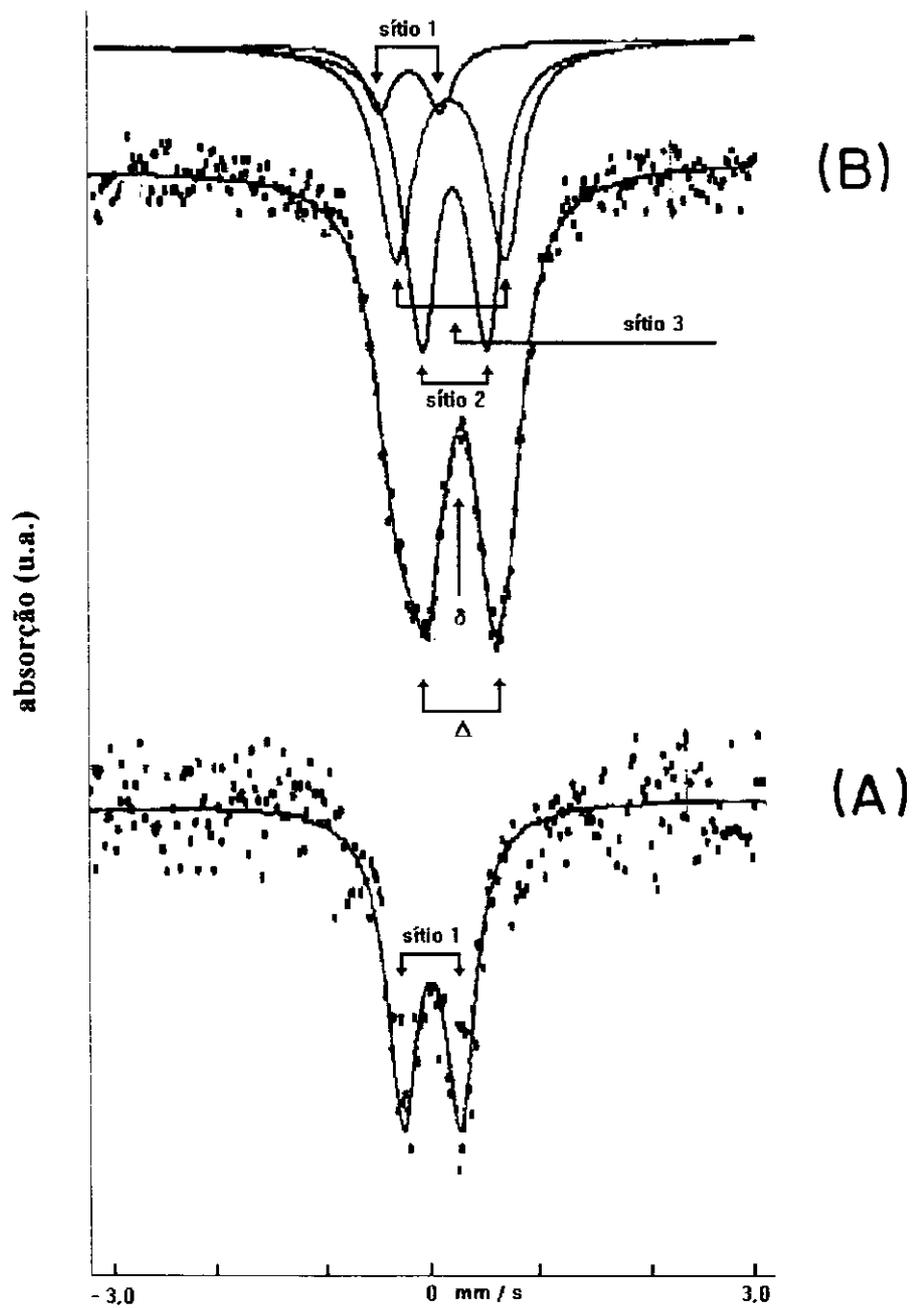


Figura 21: Espectro de Moessbauer para a Si-et-1 (A) 0,08 e com 0,20 (B) mmol g⁻¹ de ferro.

Em presença de ligantes de campo forte, como a etilenodiamina, há um fortalecimento no caráter covalente da ligação M - L, refletida pela deslocalização dos elétrons d e uma conseqüente desblindagem dos elétrons do ferro, fazendo com que o valor de δ diminua ainda mais [72]. O valor do acoplamento quadrupolar (Δ) está relacionado com o afastamento do complexo metal-ligante da simetria cúbica, à medida que esse valor torna-se maior [72]. A localização desses parâmetros são também mostrados na figura 21. Todos os valores de δ e de Δ para as sílicas em alta e baixa concentração de ferro são mostrados na tabela X.

O elevado tempo necessário para a obtenção de espectros de amostras contendo baixo teor de Fe, cerca de um mês, e a pobreza dos mesmos, não justificaram a obtenção do espectro da Si-et-3, contendo 0,10 mmol g⁻¹ de Fe.

Tabela X: Valores dos deslocamentos isoméricos(δ) e dos acoplamentos quadrupolares (Δ), ambos em mm/s para a concentração de ferro adsorvido (em mmol g⁻¹) sobre as sílicas (com erro estimado entre 0,01 e 0,04 mm/s, para ambos os fatores) e a porcentagem encontrada para cada sítio de adsorção (A).

sílicas - quantidade de ferro	Sítio 1			Sítio 2			Sítio 3		
	δ	Δ	A	δ	Δ	A	δ	Δ	A
Si-et-1 - 0,20	0,10	0,57	10	0,49	0,62	49	0,47	1,02	41
Si-et-2 - 0,16	0,11	0,57	4	0,47	0,63	69	0,47	1,07	27
Si-et-1 - 0,08	0,13	0,54	100						

Encontrou-se dois picos de absorção, correspondendo a um dublete, tanto em alta como em baixa concentração de ferro adsorvido, apresentando-se simétricos em baixa concentração e assimétricos em alta concentração, sugerindo a existência de picos sobrepostos. Esses picos assimétricos foram decompostos e os melhores ajustes resultaram em três dubletes, correspondendo a três sítios diferentes. Eles foram obtidos pela aplicação de programa computacional de decomposição Lorentziana de

curvas, feitos também em colaboração com o Instituto de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

Os sítios de número 1 mostram valores quase idênticos entre si para todos os espectros, estando dentro dos erros das medidas, que são de aproximadamente 5%, fornecidos com os resultados. Isso parece sugerir que esse sítio também aparece nos espectros das sílicas que possuem quantidade maior de ferro.

Tentando-se correlacionar esses valores com alguns existentes na literatura, encontrou-se os valores de δ e de Δ para o complexo $[\text{Fe}(\text{en})_3] \text{Cl}_3$, como sendo de 0,22 e 1,36 mm / s, respectivamente, nas mesmas condições de análise feitas para as sílicas [108,109].

Esses valores estão discordantes para os encontrados na Si-et-1 em baixa cobertura de ferro, cujo valor de δ para a sílica foi menor que o valor de 0,22 mm / s, citado pela literatura. Isso poderia ser o resultado da coordenação de mais ligantes, além dos já existentes, no caso do $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{3+}$, o que é inviável, pela coordenação de ligantes de forma diferente aos desse complexo ou pela presença de outros ligantes, provavelmente oxigenados. Essas duas últimas hipóteses parecem ser as mais prováveis.

Dessa maneira, foram propostas estruturas para os complexos dos sítios de 1 a 3, mostrados na figura 22. Para o sítio 1, a coordenação se daria por duas etilenodiaminas, de maneira bidentada, em posição trans, sendo que as outras duas posições ocupadas, representadas por R, utilizariam apenas um centro básico da diamina. Outra provável estrutura, substituiria essas extremidades das aminas primárias por ligantes oxigenados, existentes na superfície das sílicas, ou mesmo por moléculas de água. Essa suposição pode ser fortalecida, pelo fato de que o agente sililante pode estar polimerizado sobre a superfície das sílicas, como mostrado pelo pico do tipo Si-C em - 66 ppm, nos espectros de ^{29}Si das sílicas. Isso poderia fazer com que a distância entre as diaminas não fosse muito longa, tomando mais fácil a utilização de duas diaminas na posição trans, onde a simetria desse complexo seria menos distorcida, em relação ao composto tomado como referência da literatura.

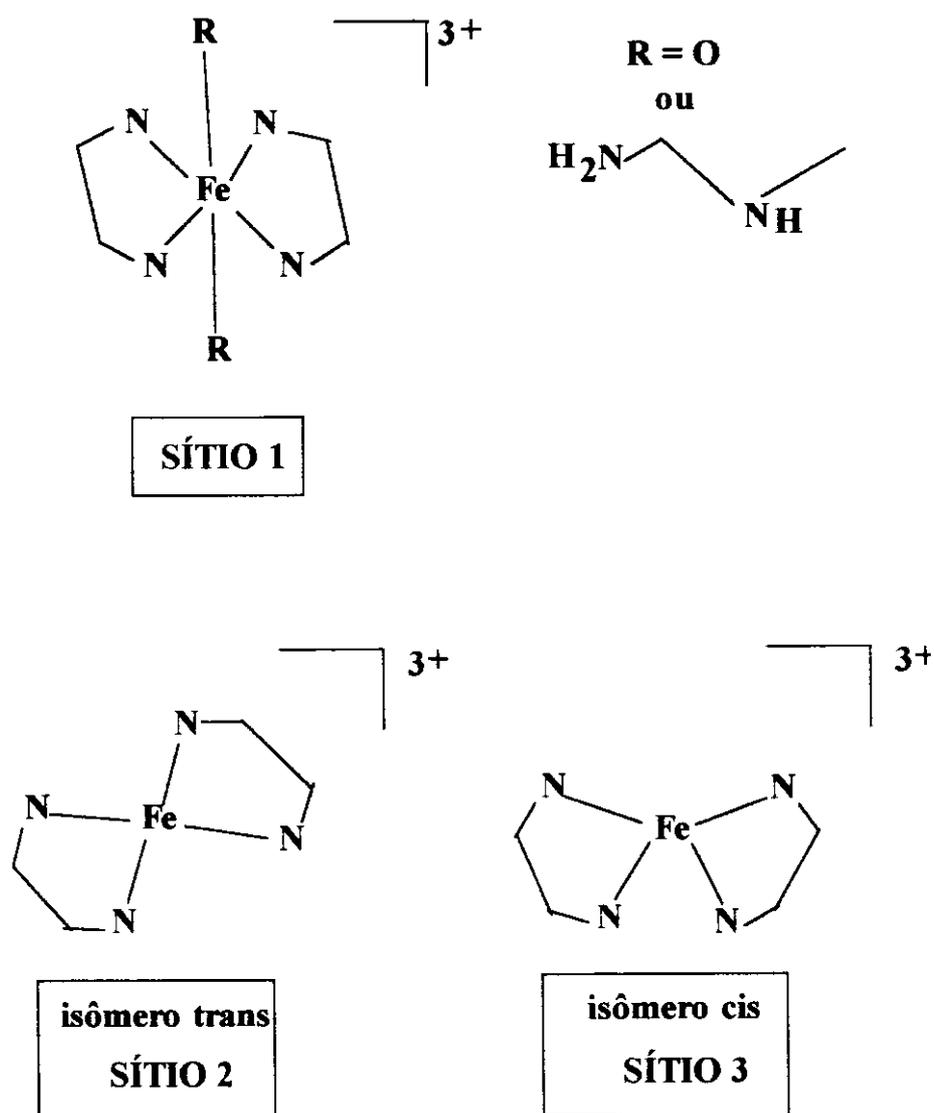


Figura 22: Estruturas propostas para os sítios de adsorção de ferro com os ligantes imobilizados sobre as sílicas.

Salienta-se também que o FeCl_3 não dá indicações de estar presente sobre nenhuma das sílicas, pois os seus valores de δ e Δ são 0,53 e 0 mm / s [110], respectivamente, valores esses que não são observados nos espectros.

O sítio 2 apresentou um valor de deslocamento isomérico significativamente maior, em relação ao sítio 1. Isso parece indicar sugerir uma diminuição do número de coordenação do ferro, provavelmente devido a redução do número de ligantes coordenados a ele.

Esses dados indicam que, no sítio 2, poderia se formar o composto $[\text{Fe}(\text{en})_2]^{3+}$, pois o $[\text{Fe}(\text{en})]^{3+}$ parece que somente é formado em grande número, quando o metal alcança uma fração de ocupação maior na superfície, como foi mostrado por estudos anteriores, utilizando dados de espectroscopia na região do visível-ultravioleta e por ressonância paramagnética de elétrons (EPR) [18,31]. Além disso, os valores de δ e Δ para esse sítio também é encontrado para outros espectros, contendo ferro e quatro ligantes aminados, muito parecidos com a etilenodiamina [110].

Pela grande semelhança dos valores de Δ dos sítios 1 e 2, presume-se que as geometrias desses sítios são relativamente as mesmas, apesar do número de ligantes dar indicações de ter diminuído. O sítio 3 por sua vez, apresenta um valor muito próximo de δ , em relação ao sítio 2, porém os valores dos acoplamentos quadrupolares divergem consideravelmente. Isso leva a crer que o sítio 3 possui os mesmos ligantes do sítio 2, porém com geometria bem mais distorcida. Nota-se também, pela análise dos valores de A, da tabela XI, que os sítios 2 e 3 formaram-se quase que na mesma proporção entre si para a Sil-et-1, porém o sítio 2 formou-se em maior quantidade para a Sil-et-2.

Uma possível explicação para a formação desses sítios, apresentando essas características, possa ser o fato dos complexos dos sítios 2 e 3 estarem dispostos na forma de isômeros cis e trans, como mostrado na figura 22. Esse comportamento já é bem conhecido na química de coordenação, no caso de compostos do tipo $[\text{M}(\text{en})_2]^{n+}$, onde o sítio 2, com geometria menos distorcida, seria o isômero trans e o sítio 3, o isômero cis [107].

Evidentemente, as atribuições feitas para todos os sítios obtidos são propostas, baseadas na interpretação dos resultados de δ e Δ e em alguns dados de literatura, onde alguns dados eles suportam parcialmente as atribuições e os comentários feitos. Outras possibilidades à respeito das estruturas formadas devem ser levadas em consideração, como a formação de complexos apresentando a ligação Fe-O [111], com os grupos silanóis da Si-et-1 e de grupos OH da Si-et-2, que provêm da redução dos aldeídos residuais, e também a possível existência de complexos com Fe(II) [111].

Nesse sentido, somente estudos posteriores poderão indicar com maior precisão o tipo de composto que foi formado em cada sítio. Para isso, faz-se necessário a obtenção e caracterização de compostos modelo, onde espera-se elucidar definitivamente as estruturas dos sítios de adsorção.

4.3.3. Adsorção e termoquímica de interação de cátions metálicos sobre as sílicas.

Como mencionado no capítulo Introdução, a capacidade de adsorver cátions constitui a principal característica das sílicas organofuncionalizadas [1,2,10,20,]. Sabe-se que essas adsorções produzem variações energéticas que são acompanhadas de efeitos térmicos, alterando a temperatura do meio reacional. Dessa maneira, adsorções que causem aumento de temperatura do meio são chamadas de exotérmicas, caso contrário são endotérmicas. O efeito térmico, medido a pressão e temperatura constantes, é chamado de entalpia. Porém nesse trabalho, ela será representada por Q , no sentido de diferenciar as entalpias de adsorção em cada quebra de ampola (Q), com as entalpias calculadas, quando divide-se esse valor pela quantidade de metal adsorvido, sendo aqui representadas por H .

A variação da entalpia de adsorção, ΔH , é função da quantidade de metal adsorvido (N_r), que por sua vez determina a fração de cobertura da superfície, designada por θ nesta tese. Dessa maneira, existe uma entalpia específica para cada valor de N_r , dada pela expressão:

$$\Delta H_{(i)} = Q_{\text{reação (i)}} / N_{f(i)} \quad (5)$$

onde $\Delta H_{(i)}$ é a variação de entalpia calculada (kJ mol^{-1}), para cada experimento de quebra de ampola, com variação da concentração do metal dentro do vaso, $Q_{\text{reação (i)}}$ é o efeito térmico registrado em cada quebra (kJ g^{-1}) e $N_{f(i)}$ é a quantidade de metal adsorvido em cada quebra (mol g^{-1}), determinado após a sílica ser separada da suspensão no vaso calorimétrico. Dessa maneira, o conhecimento da quantidade de metal adsorvido para cada concentração utilizada é muito importante para a aquisição de valores precisos de $\Delta H_{(i)}$.

O método de quebra de ampolas mostrou-se satisfatório para essa finalidade, principalmente pela facilidade de separação entre a sílica e as soluções metálicas. Esse estudo também pode ser feito por outra metodologia, denominada de titulação calorimétrica, onde adicionam-se incrementos da solução dentro do vaso calorimétrico, sendo o efeito térmico registrado para cada adição do titulante. Ela possui a vantagem de se conseguir mais pontos experimentais, além de ser um processo contínuo e utilizar apenas uma quantidade de massa por experimento [73,82,83]. Seus grandes problemas estão na dificuldade de se saber quando cessa o efeito térmico de cada adição, que às vezes, quando se trabalha com sistemas onde os efeitos térmicos são muito grandes e a fração de cobertura da superfície é alta, pode prorrogar-se por mais tempo e o efeito térmico da adição não ser totalmente registrado. Porém, o maior problema enfrentado diz respeito ao conhecimento da quantidade adsorvida do metal em cada adição.

Recentemente, esse vaso calorimétrico foi aperfeiçoado em nosso laboratório, com a adição de um pequeno tubo capilar, utilizado para aspirar uma quantidade definida da solução metálica, após o equilíbrio ter sido alcançado [73]. Optou-se por não trabalhar com essa metodologia, pois as sílicas sintetizadas são de granulometria muito fina, onde não foi possível recolher alíquotas perfeitamente límpidas, mesmo utilizando pequenos filtros.

Por outro lado, foram feitos estudos calorimétricos [82,83], onde a quantidade adsorvida de metal em cada adição foi calculada pelas frações molares de metal adsorvido para cada adição do titulante, calculadas a partir de isotermas em batelada, feitas fora do vaso calorimétrico. No entanto, essa metodologia não parece apropriada, pois as condições experimentais têm de ser as mais próximas possíveis, pois sabe-se que pequenas variações podem variar a quantidade de metal adsorvido [112], distorcendo totalmente os valores das entalpias calculadas.

Quando observa-se a variação do registro gráfico de cada quebra, nota-se que a reação é relativamente rápida, em torno de dez minutos. Porém, à medida que registrou-se cada quebra por mais tempo, notou-se que a linha base volta à sua inclinação inicial lentamente e após aproximadamente 15 minutos, dependendo do metal, do grau da adsorção e da concentração do metal dentro do vaso. Isso deve-se às diferenças energéticas existentes entre os sítios da sílica, onde a energia de adsorção diminui à medida que os sítios de adsorção vão sendo ocupados [73]. Mesmo após ter passado esse tempo de adsorção, registrou-se cada quebra cinco minutos a mais, para garantir que todo o efeito térmico fosse registrado.

O solvente utilizado foi a água, pois o efeito térmico causado pela imersão das sílicas nesse solvente foi pequeno, sendo descontados nos efeitos térmicos nas interações dos metais com as sílicas. Além disso, a literatura ainda não registra dados termoquímicos de adsorção sobre sílicas funcionalizadas em meio aquoso. Em nosso laboratório, somente recentemente estuda-se a adsorção em água e os primeiros dados ainda não estão publicados [73]. Nota-se que sempre preferiu-se trabalhar em condições anidras, com valores de adsorção e efeitos térmicos observados maiores do que em água, devido ao grande poder solvatante desse solvente. [63,74,75].

Nos estudos de adsorção, usa-se as equações de Langmuir para avaliar os resultados dos dados de adsorção, onde admite-se a formação de uma monocamada de metal adsorvido [62,63,82,83,106]:

$$\frac{C_s(i)}{N_f(i)} = \frac{C_s(i)}{N^s} + \frac{1}{b N^s} \quad (6)$$

Na sua forma modificada, essa equação também é utilizada nos estudos de termoquímica de interação na seguinte forma [82,83]:

$$\frac{C_s(i)}{Q_{ads}(i)} = \frac{C_s(i)}{Q_{mono}} + \frac{1}{Q_{mono} K} \quad (7)$$

$C_{s(i)}$ é a concentração do metal no sobrenadante, após o equilíbrio ter sido alcançado, $N_{f(i)}$ é a quantidade de metal adsorvido em cada ponto experimental, N^s é a quantidade de metal necessária para a formação de uma monocamada, b é uma constante, relacionada com a intensidade da adsorção [106]. Q_{ads} é a entalpia de cada quebra realizada, registrada graficamente, Q_{mono} é a entalpia quando uma monocamada de metal adsorvido é formada e K é uma constante de proporcionalidade, que inclui a constante de equilíbrio de cada reação [106].

Com esses valores, pode-se construir os gráficos $N_{f(i)} \times C_{s(i)}$ e $Q_{ads(i)} \times C_{s(i)}$. De posse dessas curvas de adsorção, essas podem ser linearizadas, construindo-se gráficos $(C_{s(i)} / N_{f(i)}) \times C_{s(i)}$, onde o coeficiente angular é igual a $1 / N^s$ e o coeficiente linear $1 / (b \times N^s)$ [106]. Da mesma maneira, pode-se construir o gráfico $(C_{s(i)} / Q_{ads(i)}) \times C_{s(i)}$, onde o coeficiente angular é igual a $1 / Q_{mono}$ e o coeficiente linear $1 / (K \times Q_{mono})$.

De posse dos dados fornecidos pelos gráficos, obtém-se os valores das entalpias necessárias para a formação de uma monocamada por:

$$\Delta H_{mono} = Q_{mono} / N^s \quad (8)$$

A partir dos valores das entalpias, pode-se calcular o valor de ΔG e ΔS das adsorções, pela igualdade:

$$- RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

Conhecendo-se os valores das quantidades adsorvidas para cada experimento (i), determina-se o valor da fração de cobertura da superfície de cada sílica pela expressão:

$$\theta_{1,i} = N_{f,i} / \Pi \quad (10)$$

onde $\theta_{1,i}$ é a fração de cobertura possível da superfície em cada ponto experimental (i) e Π é a quantidade de sítios de adsorção, dada pela quantidade de nitrogênio presente (mol / g).

No entanto, sabe-se que nem todos os sítios de adsorção estão disponíveis de forma equalitária, devido à topografia da sílica, onde a difusão do metal em determinados sítios de adsorção é dificultada [1,2,106,107]. A partir disso, podem-se calcular novos valores para as frações de cobertura, $\theta_{2,i}$, em função da quantidade máxima adsorvida (N^s):

$$\theta_{2,i} = N_{f,i} / N^s \quad (11)$$

As tabelas XI a XIV mostram alguns dados de adsorção e de termoquímica de adsorção dos cloretos de Zn, Hg, Cu e Co em meio aquoso, a 298 K. Os gráficos representativos das isotermas de adsorção e das entalpias de adsorção são mostrados nas figuras 23 a 38.

Os valores de $\theta_{1,i}$ mostram que apenas parte dos sítios de adsorção são utilizados pelos metais, observando-se a seguinte ordem para os valores de N^s , para ambas sílicas:

$$\text{Cu} > \text{Hg} \cong \text{Zn} > \text{Co}$$

Tabela XI: Dados de adsorção dos metais sobre Si-et-1.

metal	experimento	$C_{s,i} \times 10^3$ mol dm ³	$N_{s,i} \times 10^3$ mol g ⁻¹	$C_{s,i} / N_{s,i}$ g dm ³	$\theta_{s,i}$	$\theta_{s,i}$	N^* mol g ⁻¹	b
Hg	1	0,35	1,00	3,50	0,03	0,55	1,80 ± 0,02	2,32
	2	0,70	1,20	5,83	0,04	0,66		
	3	1,65	1,35	12,22	0,05	0,75		
	4	2,68	1,50	17,87	0,05	0,83		
	5	3,75	1,70	22,06	0,06	0,94		
	6	4,65	1,71	27,19	0,06	0,95		
Zn	1	0,10	0,40	2,50	0,01	0,31	1,30 ± 0,02	1,32
	2	0,55	0,51	10,78	0,02	0,40		
	3	1,58	0,80	19,75	0,03	0,61		
	4	2,59	0,95	27,26	0,03	0,73		
	5	3,58	1,22	29,34	0,04	0,94		
	6	4,78	1,21	39,50	0,04	0,94		
Cu	1	0,35	2,32	1,51	0,09	0,64	3,60 ± 0,04	3,31
	2	0,50	2,50	2,00	0,09	0,69		
	3	1,52	2,78	5,47	0,10	0,77		
	4	2,58	3,03	8,51	0,11	0,84		
	5	3,47	3,45	10,06	0,13	0,96		
	6	4,49	3,44	13,05	0,13	0,96		
Co	1	0,25	0,44	5,68	0,01	0,57	0,77 ± 0,04	1,73
	2	0,70	0,44	15,91	0,01	0,57		
	3	1,78	0,50	35,60	0,02	0,65		
	4	2,70	0,55	49,09	0,02	0,71		
	5	3,65	0,70	52,14	0,03	0,91		
	6	4,80	0,72	66,67	0,03	0,94		

Tabela XII: Dados de termoquímica de interação dos metais sobre Si-et-1.

metal	experimento	$-Q_i$ $J g^{-1}$	$-\Delta H_i$ $kJ mol^{-1}$	$(C_{s,i}/Q_i) \times 10^4$ $mol g/dm^3 J$	$-Q_{imono}$ $J g^{-1}$	$-\Delta H_{imono}$ $kJ mol^{-1}$	$\ln K$	$-\Delta G$ $kJ mol^{-1}$	$-\Delta S$ $J K^{-1} mol^{-1}$
Hg	1	21,81	218,10	0,16	31,32	$169,30 \pm 1,75$	8,59	21,27	496
	2	24,59	204,92	0,29					
	3	27,31	202,30	0,60					
	4	29,42	196,13	0,91					
	5	30,15	177,35	1,24					
	6	30,01	175,49	1,55					
Zn	1	9,57	240,00	0,10	24,28	$177,23 \pm 1,85$	8,33	20,62	525
	2	14,69	288,04	0,37					
	3	21,50	276,13	0,73					
	4	22,09	232,53	1,17					
	5	22,80	187,88	1,57					
	6	23,12	191,07	2,07					
Cu	1	31,81	137,11	0,11	43,00	$118,54 \pm 1,21$	8,77	21,72	325
	2	34,01	136,04	0,15					
	3	37,74	135,75	0,40					
	4	40,03	132,11	0,64					
	5	41,50	120,03	0,84					
	6	41,74	121,34	1,08					
Co	1	8,91	202,50	0,28	9,86	$128,05 \pm 1,31$	10,30	25,51	344
	2	9,25	210,23	0,76					
	3	9,55	191,00	1,86					
	4	9,87	179,45	2,74					
	5	9,80	140,00	3,72					
	6	9,75	135,42	4,92					

Tabela XIII: Dados de adsorção dos metais sobre Si-et-3

metal	experimento	$C_{s,i} \times 10^3$ mol dm ⁻³	$N_{f,i} \times 10^4$ mol g ⁻¹	$C_{s,i} / N_{f,i}$ g dm ³	$\theta_{1,i}$	$\theta_{2,i}$	N^* mol g ⁻¹	b mol dm ⁻³
Hg	1	0,37	0,78	4,68	0,03	0,55	1,77 ± 0,02	1,49
	2	0,73	1,04	7,06	0,04	0,66		
	3	1,70	1,08	15,74	0,05	0,75		
	4	2,73	1,37	19,93	0,05	0,83		
	5	3,84	1,55	24,77	0,06	0,94		
	6	4,76	1,59	29,94	0,06	0,95		
Zn	1	0,12	0,30	3,64	0,01	0,31	1,10 ± 0,01	1,28
	2	0,68	0,40	17,00	0,02	0,40		
	3	1,70	0,80	21,25	0,03	0,61		
	4	2,72	0,90	30,00	0,03	0,73		
	5	3,70	1,00	37,00	0,04	0,94		
	6	4,90	1,00	49,00	0,04	0,94		
Cu	1	0,42	2,25	1,86	0,09	0,64	3,40 ± 0,03	2,77
	2	0,67	2,50	2,68	0,09	0,69		
	3	1,60	2,65	6,04	0,10	0,77		
	4	2,73	2,77	9,86	0,11	0,84		
	5	3,60	3,32	10,84	0,13	0,96		
	6	4,60	3,30	13,94	0,13	0,96		
Co	1	0,26	0,45	5,78	0,01	0,57	0,62 ± 0,02	0,26
	2	0,71	0,44	16,14	0,01	0,57		
	3	1,80	0,47	38,30	0,02	0,65		
	4	2,74	0,48	57,08	0,02	0,71		
	5	3,70	0,55	67,27	0,03	0,91		
	6	4,86	0,62	78,39	0,03	0,94		

Tabela XIV: Dados de termoquímica de interação dos metais sobre Si-et-3

metal	experimento	$-Q_i$ J g ⁻¹	$-\Delta H_i$ kJ mol ⁻¹	$(C_{s,i}/Q_i) \times 10^4$ mol g/dm ³ J	$-Q_{\text{mono}}$ J g ⁻¹	$-\Delta H_{\text{mono}}$ kJ mol ⁻¹	$\ln K$	$-\Delta G$ kJ mol ⁻¹	$-\Delta S$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
Hg	1	11,60	148,72	0,32	12,56	70,96 ± 0,76	9,99	24,74	145
	2	11,84	113,85	0,62					
	3	12,03	111,39	1,41					
	4	12,40	90,51	2,20					
	5	12,42	80,13	3,09					
	6	12,45	78,30	3,82					
Zn	1	9,57	321,86	0,12	24,53	223,00 ± 2,37	10,44	25,85	661
	2	14,69	367,25	0,46					
	3	21,50	268,75	0,79					
	4	22,09	245,44	1,23					
	5	22,80	228,00	1,62					
	6	23,12	230,00	2,12					
Cu	1	9,91	44,04	0,42	10,34	30,41 ± 0,34	10,70	26,50	13
	2	10,02	40,08	0,69					
	3	10,13	38,23	1,58					
	4	10,25	37,00	2,66					
	5	10,30	31,02	3,49					
	6	10,28	31,15	4,47					
Co	1	7,70	222,22	0,34	7,91	127,58 ± 1,42	11,53	28,55	332
	2	7,80	177,27	0,91					
	3	7,85	167,02	2,29					
	4	7,90	164,58	3,47					
	5	7,90	143,64	4,68					
	6	7,90	127,42	6,15					

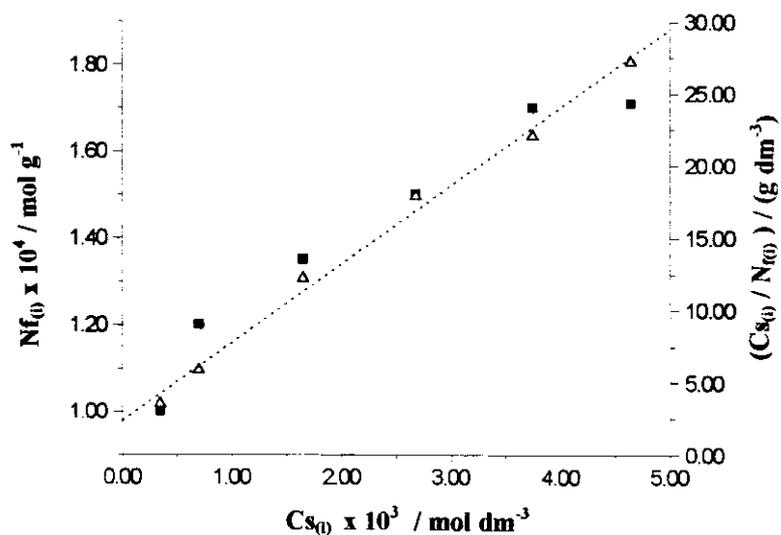


Figura 23. Isotherma de adsorção e sua forma linearizada (Δ) para Hg^{2+} em água sobre Si-et-1.

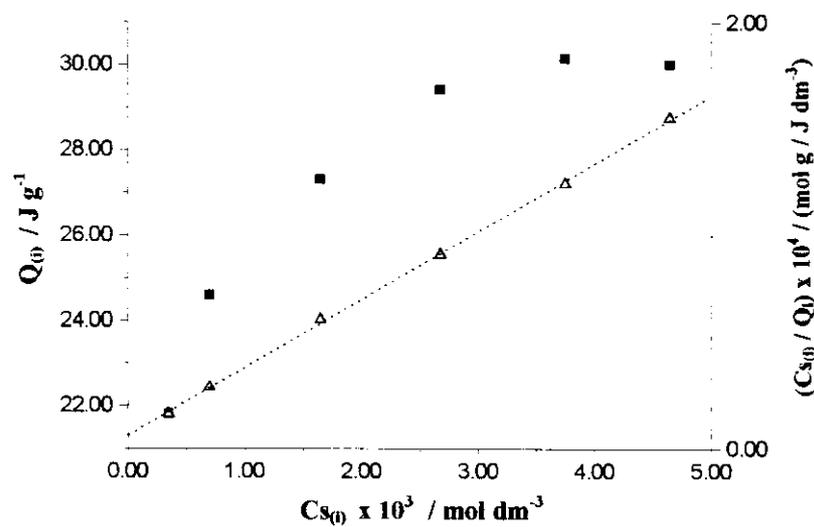


Figura 24. Isotherma de termoquímica de interação e sua forma linearizada (Δ) de Hg^{2+} em água sobre a Si-et-1.

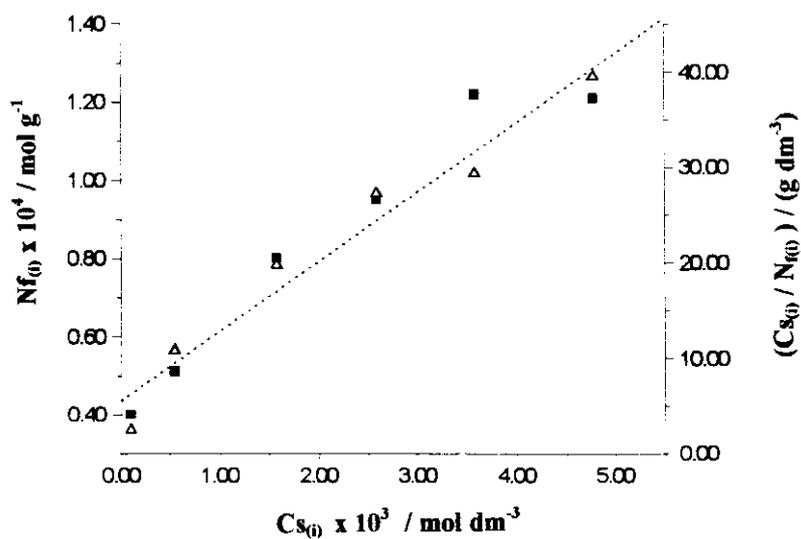


Figura 25: Isotherma de adsorção e sua forma linearizada (Δ) para Zn^{2+} em água sobre Si-et-1.

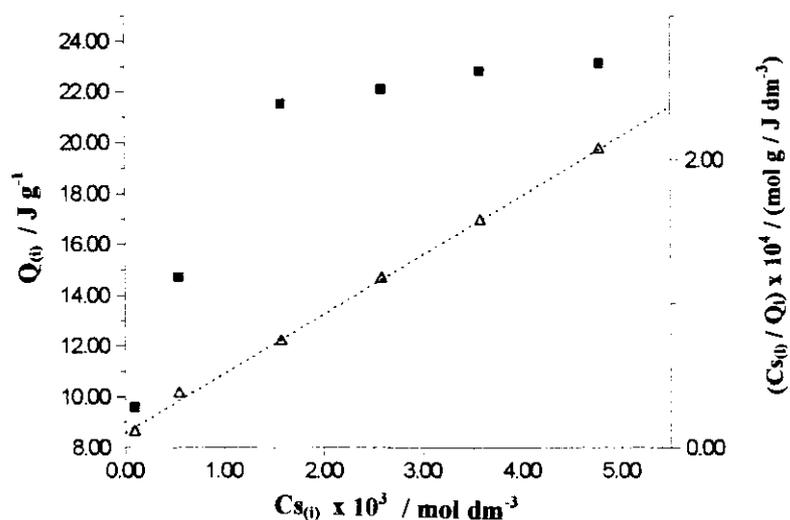


Figura 26. Isotherma de termoquímica de interação e sua forma linearizada (Δ) de Zn^{2+} em água sobre a Si-et-1.

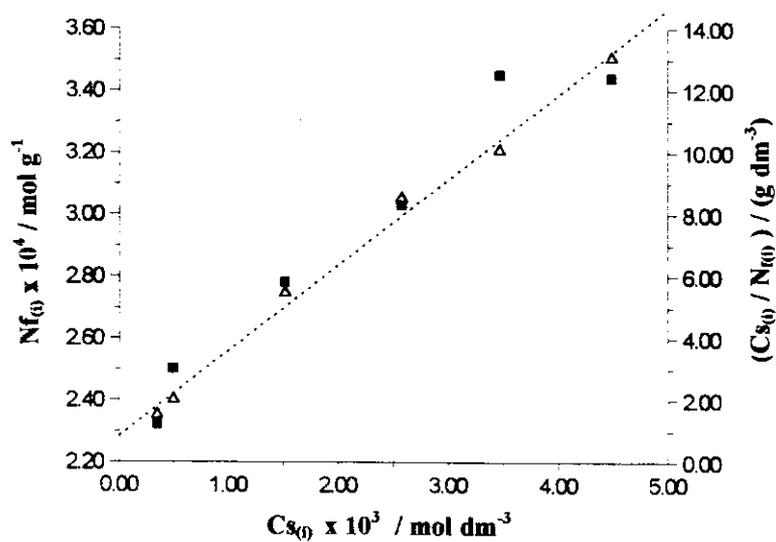


Figura 27: Isoterma de adsorção e sua forma linearizada (Δ) para Cu^{2+} em água sobre Si-et-1.

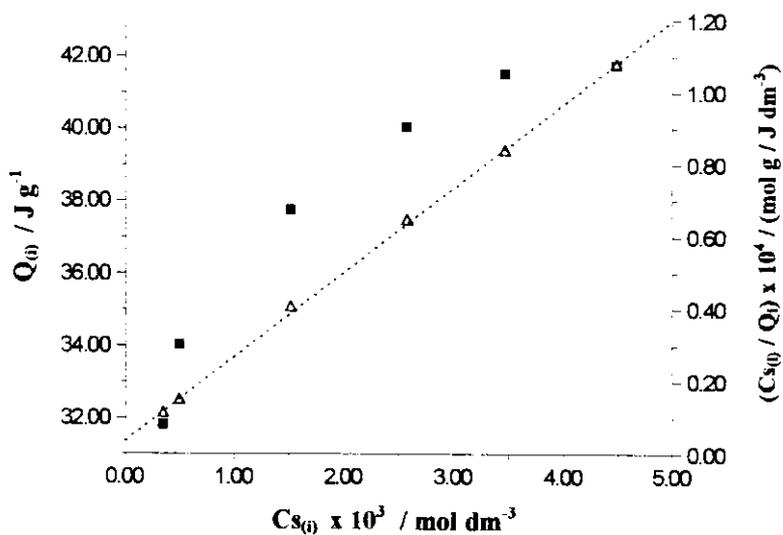


Figura 28: Isoterma de termoquímica de interação e sua forma linearizada (Δ) de Cu^{2+} em água sobre a Si-et-1.

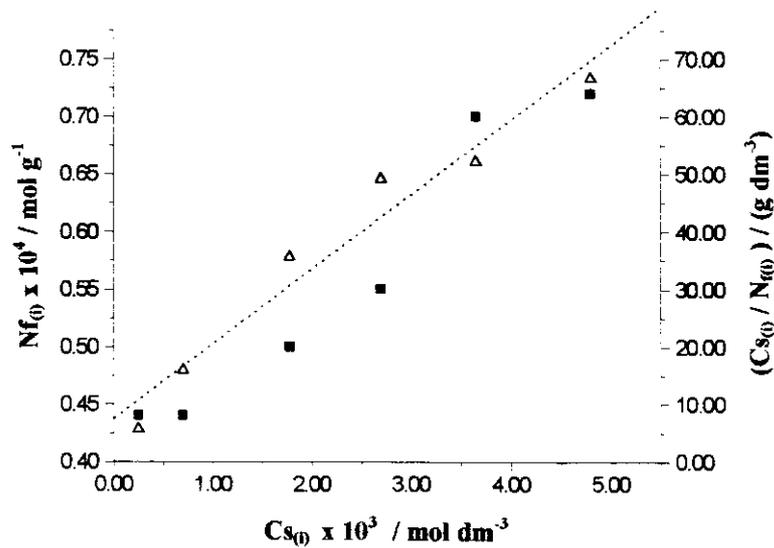


Figura 29: . Isoterma de adsorção e sua forma linearizada (Δ) para Co^{2+} em água sobre Si-et-1.

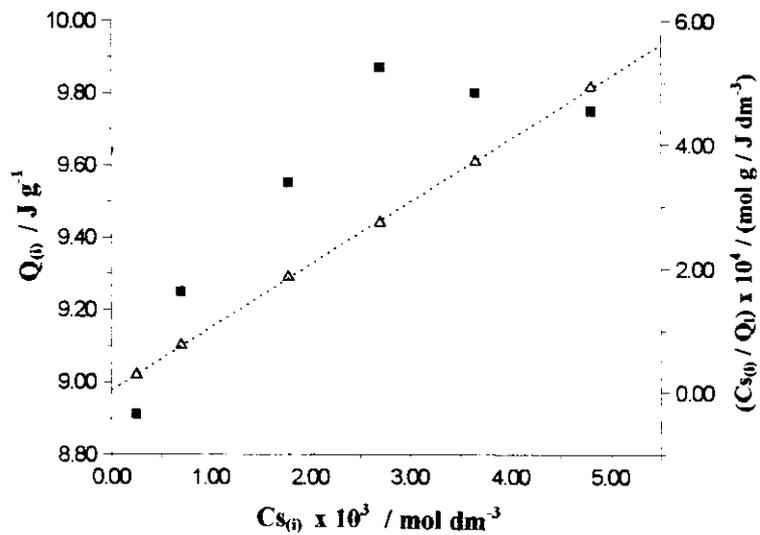


Figura 30: Isotherma de termoquímica de interação e sua forma linearizada (Δ) de Co^{2+} em água sobre a Si-et-1.

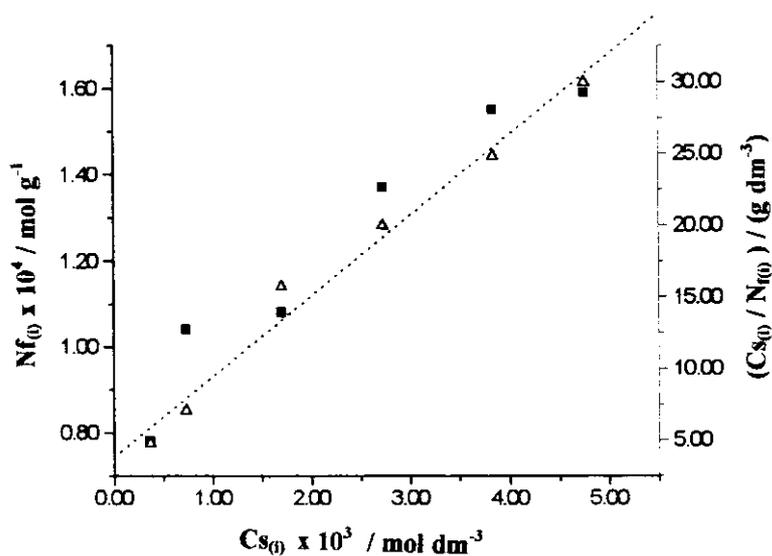


Figura 31: Isotherma de adsorção e sua forma linearizada (Δ) para Hg^{2+} em água sobre Si-et-3.

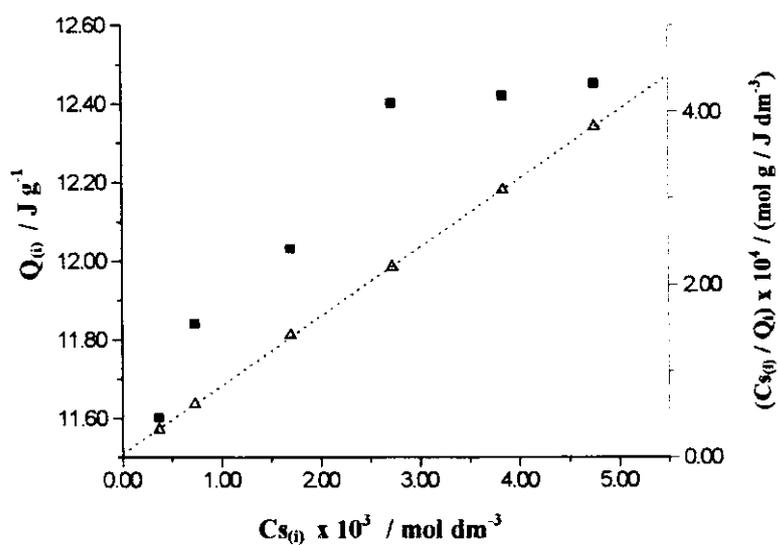


Figura 32: Isotherma de termoquímica de interação e sua forma linearizada (Δ) de Hg^{2+} em água sobre a Si-et-3.

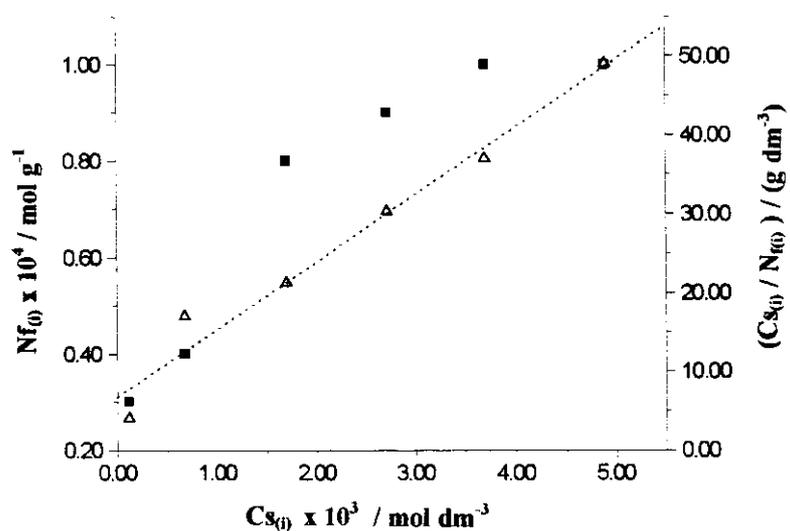


Figura 33: Isoterma de adsorção e sua forma linearizada (Δ) para Zn^{2+} em água sobre Si-et-3.

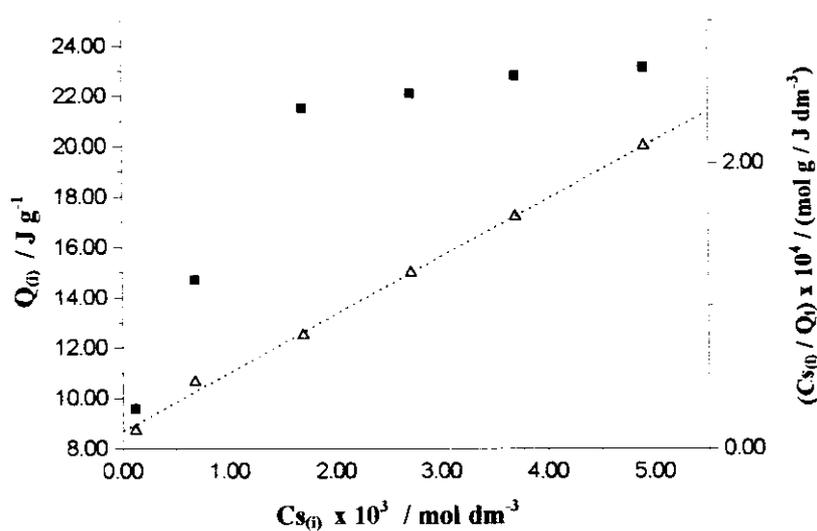


Figura 34: Isoterma de termoquímica de interação e sua forma linearizada (Δ) de Zn^{2+} em água sobre a Si-et-3.

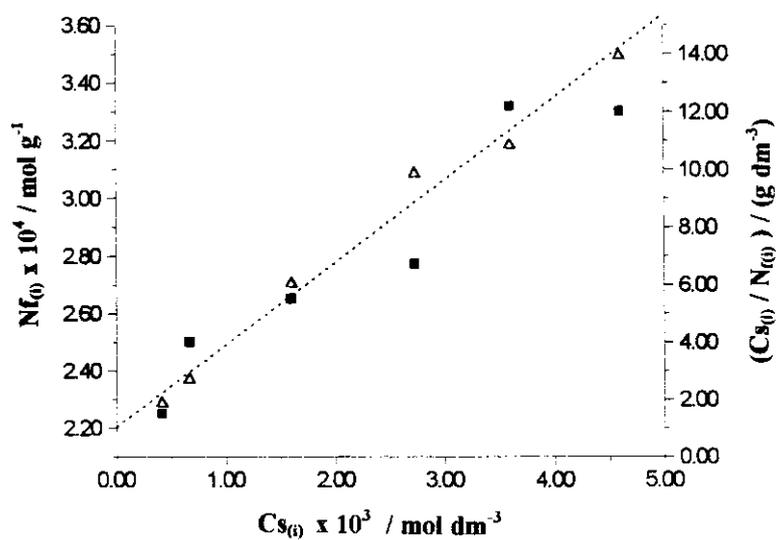


Figura 35: Isotherma de adsorção e sua forma linearizada (Δ) para Cu^{2+} em água sobre Si-et-3.

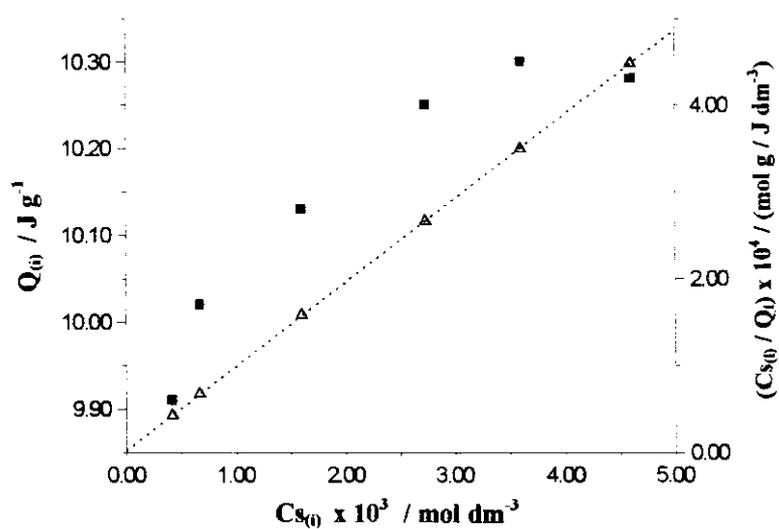


Figura 36: Isotherma de termoquímica de interação e sua forma linearizada (Δ) de Cu^{2+} em água sobre a Si-et-3.

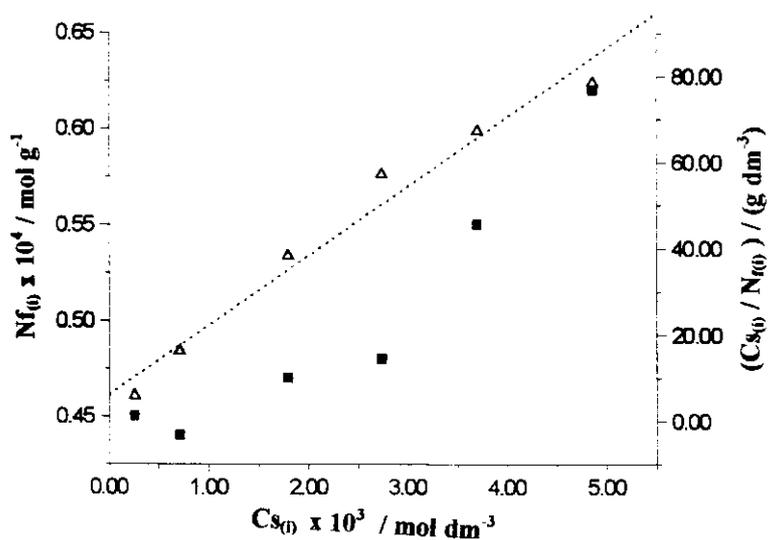


Figura 37: Isotherma de adsorção e sua forma linearizada (Δ) para Co^{2+} em água sobre Si-et-3.

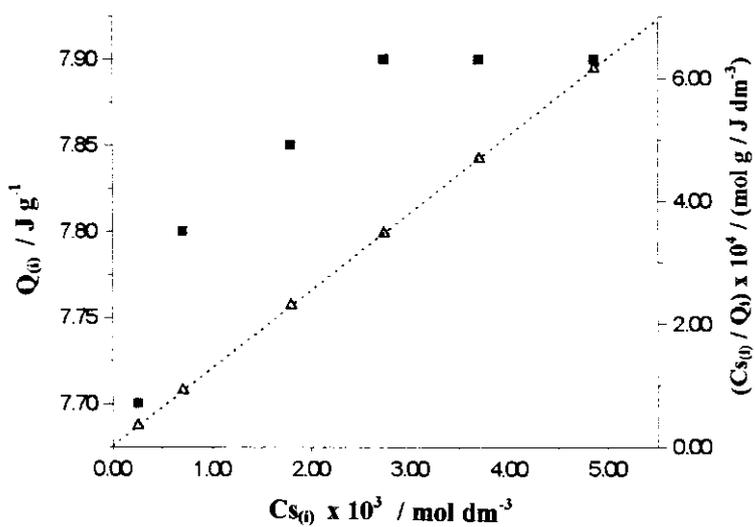


Figura 38: . Isotherma de termoquímica de interação e sua forma linearizada (Δ) de Co^{2+} em água sobre a Si-et-3.

Essa sequência tem coerência com a série de estabilidade de complexos de Irving-Williams [107]. A julgar pelos altos valores de N° e b , o cobre foi o cátion que foi mais adsorvido e que apresentou a maior estabilidade dos complexos formados entre todos os cátions, pois sua estrutura desse complexo é distorcida ao longo dos orbitais d_{z^2} e assim é estabilizada [107].

Alguns autores sugerem que as afinidades de interação metal-ligante também podem ser explicadas pela aplicação da regra de Pearson, levando-se em consideração os conceitos de dureza e moleza dos ácidos e bases [107].

Contudo, a sequência observada nesse trabalho parece não sugerir o uso dessa regra, haja vista que todos os metais, com exceção do mercúrio, situam-se na mesma faixa de classificação, ou seja, moderadamente duros, sendo o mercúrio considerado um ácido mole, o que, em princípio, apresentaria a menor adsorção de todos os cátions estudados.

Essa sequência também está concordante com outros estudos de adsorção de vários cátions metálicos, utilizando também o ligante etilenodiamina-propil, em função do pH [113]. Observa-se que, na faixa de pH das soluções metálicas, em torno de 6, os resultados parecem sugerir essa mesma sequência de adsorção, para os cátions comuns a esse trabalho. A figura 39 mostra ilustra esse comportamento.

No entanto, a Si-et-1 apresentou um grau de adsorção ligeiramente maior do que a Si-et-2. Esse comportamento é estranho, haja vista a sílica Si-et-3 é mais funcionalizada que a Si-et-1. Essa diferença deve-se, provavelmente, a uma pequena adsorção dos metais pelos grupos silanóis da superfície, que nos valores de pH das soluções, de 5,8 a 6,2, já se encontram parcial ou totalmente desprotonados [1], o que favorece que parte dos cátions metálicos fixem-se sobre eles, aumentando o valor de N_r e N° .

Isso também se reflete nos valores termoquímicos. Os valores de ΔH_{mono} também mostraram-se superiores para a Si-et-1, onde observou-se a seguinte sequência, para ambas as sílicas:



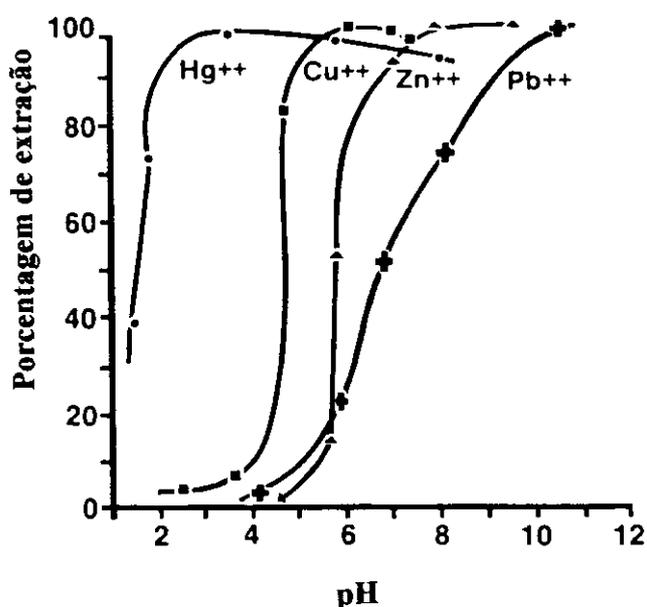


Figura 39: Adsorção de cátions metálicos sobre sílica etilenodiamina-propil em função do pH.

No entanto, essa ordem foi estabelecida quando da formação da monocamada, que como sabe-se, é alcançada em diferentes valores de N° para cada metal. Dessa maneira, a comparação entre os valores das entalpias devem ser feitas somente nas mesmas frações de cobertura, que para os sistemas estudados, mostraram-se diferentes entre si. Nesse sentido, observa-se que o cobre é o metal que produziu as menores variações de ΔH de adsorção, pois, comparando-se os valores das adsorções em cada ponto experimental, observa-se que, logo no primeiro ponto, de concentração mais baixa, o cobre já mostra uma quantidade adsorvida maior do que os demais pontos, para os outros metais.

Os altos valores de b e K (na ordem de 10^3), mostram que todos os complexos formados são bastante estáveis termodinamicamente. Além disso, os valores negativos

de ΔG informam que todas as reações de adsorção são favorecidas. No entanto, os valores positivos de ΔS indicam que as reações não são favorecidas.

De acordo com o tipo de interação do adsorbato com o adsorvente, pode-se obter vários tipos de isotermas. Com exceção das isotermas para o cobalto, as demais apresentaram-se relativamente com o mesmo aspecto. Segundo a classificação de isotermas de adsorção de Gilles [114], essas isotermas enquadram-se no tipo C, que são características de adsorções governadas pela difusão do adsorbato nos microporos do adsorvente. Os valores das adsorções foram crescendo com o aumento da concentração dos cátions metálicos em solução. Nos dois últimos pontos experimentais, observou-se uma tendência de saturação da superfície, confirmada também pelos valores de N_r desses pontos, com o valor de N^s encontrados pela equação de Langmuir.

Para o cobalto, o formato da isoterma assemelhou-se mais ao do tipo S, característica de fisissorção. O baixo valor de N^s para ambas sílicas parece confirmar esse fato. No entanto, como os erros experimentais são maiores, à medida em que as variações na quantidade de metal adicionado e a encontrada no sobrenadante são pequenas, torna-se arriscado tecer maiores comentários sobre as adsorções para o cobalto.

Levando-se em consideração a possível contribuição dos grupos silanóis nas quantidades adsorvidas, pode-se dizer que a capacidade de adsorção de ambas sílicas é relativamente a mesma, onde a pretensa utilização das duas diaminas imobilizadas da Si-et-2 parece não ter ocorrido, pelo menos em nível de distinguir as duas sílicas nas suas capacidades de adsorção. A característica física da superfície da Si-et-3 pode também ser outro fator que pode ter igualado as duas sílicas estudadas nos seus níveis de adsorção.

Segundo Maniar e Navrotsky [115], quando ocorre a formação de ligação siloxano a partir de silanóis, ocorre uma modificação de algumas características da superfície, causadas por um colapso significativo do volume dos poros. Trabalhos de Brinker e colaboradores [101] atestam que essas modificações são bastante estáveis,

sendo que a superfície somente perde essa “contração”, com a longa exposição do material em soluções ácidas, onde é mais efetiva a protonação dos síloxanos formados, sendo essa a etapa determinante da abertura dos anéis. No caso da sílica Si-et-3, essa possível contração pode estar agindo no sentido de dificultar a difusão dos cátions metálicos nos sítios básicos mais internos da superfície. Dessa maneira, somente os sítios mais externos são os que seriam efetivamente utilizados nas adsorções, o que igualaria as duas sílicas estudadas, no que diz respeito às suas capacidades de adsorver os metais. O fato dos graus de adsorção para ambas sílicas serem semelhantes, está coerente com os estudos quimiométricos, onde mostrou-se que o tipo de sílica não afetou a quantidade de cobre adsorvido.

A análise dos dados de N_r e $\Delta H_{(0)}$, mostram que não existe uma relação direta e proporcional entre a quantidade de metal adsorvido e a respectiva entalpia. O valor da entalpia de cada ponto diminuiu com o aumento da adsorção, significando que os sítios que adsorvem em valores mais baixos de N_r , e portanto alcançando um valor de θ menor, são mais energéticos que os demais.

Para que o cátion possa ser adsorvido, é necessário deslocar moléculas de água da sua esfera de coordenação e dos sítios de adsorção das sílicas. Dessa maneira, o que se obtém no calorímetro é uma resultante entálpica desses processos, além da própria adsorção. Em baixas coberturas, a retirada de moléculas de água de coordenação do metal parece ser mais efetiva e energeticamente mais favorável, contribuindo para o aumento da entalpia de reação. No entanto, é difícil fazer uma distinção entre todos esses fatores.

Além do efeito da solvatação, mudanças de estequiometria e geometria dos complexos formados podem levar também a alterações nas entalpias de formação dos complexos. Podem se formar complexos do tipo $[M(en)_3]^{n+}$ nas frações de cobertura menores e $[M(en)_2]^{n+}$ e $[M(en)]^{n+}$ quando se encontra mais metal adsorvido, como sugerido pelos espectros de Moessbauer desta tese e por vários outros trabalhos, utilizando técnicas espectroscópicas, como EPR e reflectância difusa no estado sólido [31, 116-121]

4.3.5. Imobilização de molibdênio e seu uso em reações de epoxidação de olefinas

As reações de epoxidação estão muito estudadas nos dias atuais, devido ao fato do epóxido poder reagir com vários nucleófilos, propiciando uma rota de síntese relativamente simples para vários compostos, de interesse nas indústrias farmacêutica e de química fina [76].

Imobilizou-se molibdênio sobre as sílicas, na forma de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$. Estes são apenas alguns exemplos de compostos de molibdênio que podem ser ancorados sobre a superfície de materiais, basicamente com o intuito de utilizá-los como catalisadores de epoxidação de olefinas. Evidentemente, outros complexos metálicos podem ser utilizados para essa finalidade, como os de ferro, cobalto e vanádio [122].

Entre os ligantes básicos, os nitrogenados são os mais utilizados para coordenar com os compostos de molibdênio [123,124]. A espécie supostamente responsável pela atividade catalítica é do tipo alcóxido-molibdato, mostrada na figura 40 [124,125,127].

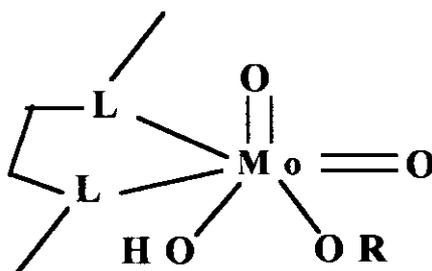


Figura 40: Estrutura da espécie catalítica do tipo alcóxido-molibdato.

O alto grau de coordenação dessas espécies conduz a uma diminuição da acidez de Lewis do molibdênio, acarretando uma menor atividade catalítica em muitos casos [75,76]. Por outro lado, inibe uma reação secundária indesejável, que é a abertura do anel do epóxido, para formar um diol. Com isso, na prática, nota-se um

aumento considerável na seletividade dos produtos das reações de epoxidação que utilizam esse sistema catalítico [75,76,126].

O mecanismo geralmente aceito para a reação de epoxidação de olefinas [127], é mostrado na figura 41. Ele envolve a presença de uma espécie alquil-molibdato, que reage com o alquil-hidroperóxido, em uma reação do tipo intercâmbio de ésteres, formando um alquil-peróxido-molibdato. A reação desse complexo com a olefina pode ocorrer através do deslocamento de um ligante neutro, como ROH. Forma-se um intermediário ou estado de transição, no qual um oxigênio do peróxido ligado ao Mo seria transferido para a olefina, formando-se o epóxido. Na presença de álcool ou de alquil-hidroperóxido, o epóxido é liberado do sítio de coordenação, completando-se o ciclo catalítico.

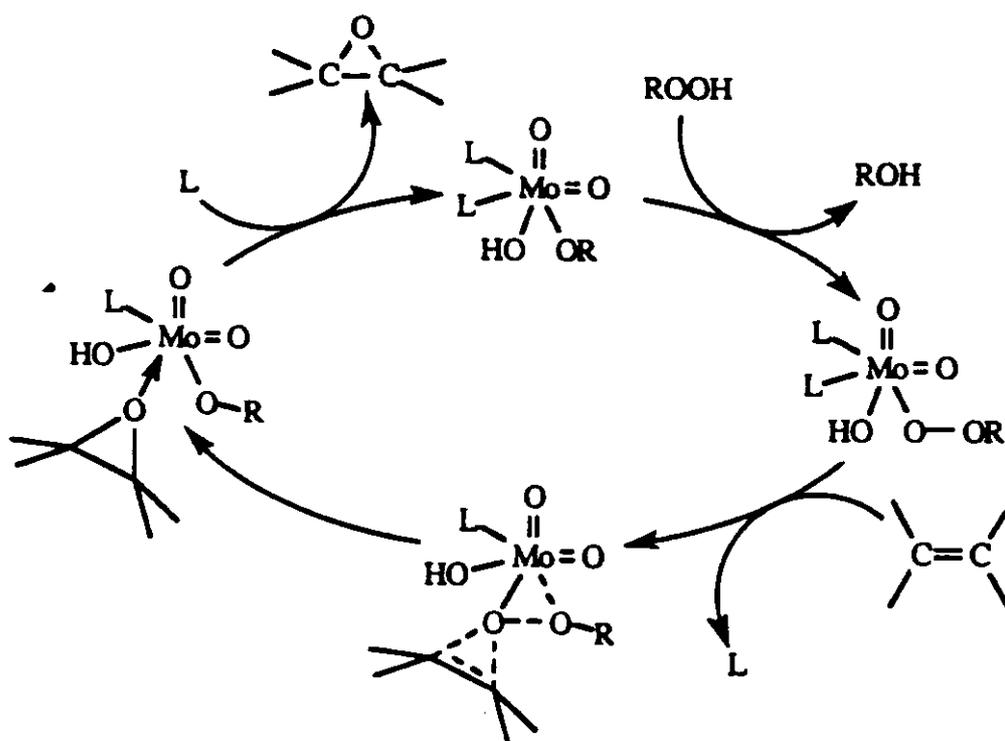


Figura 41: Ciclo catalítico de epoxidação de olefinas por Mo.

Foi observado que, reações que utilizam olefinas cíclicas como substrato, apresentam, de um modo geral, menor porcentagem de epóxidos presentes. Acredita-se que a interação delas com a espécie catalítica, que ser a etapa determinante do ciclo catalítico, parece ser menos efetiva, pelas dimensões maiores dessas moléculas, em relação às olefinas lineares [127, 128].

A quantidade de Mo, a razão molar N / Mo e a razão atômica N / Mo, encontrada pela análise dos espectros de XPS, são mostradas na tabela XV.

Tabela XV: Quantidade de molibdênio das sílicas

Sílica - Composto de Mo	Mo (mmol g ⁻¹)	razão molar	razão atômica
Imobilizado		N / Mo	N / Mo
Si-et-1 - Mo(CO) ₆	0,22	2,8	0,42
Si-et-1 - MoO ₂ (acac) ₂	0,25	2,5	0,19
Si-et-3 - Mo(CO) ₆	0,21	3,0	0,27
Si-et-3 - MoO ₂ (acac) ₂	0,25	2,5	0,39

Os dados dessa tabela mostram que a quantidade de molibdênio imobilizado foi relativamente a mesma para todos os casos. Também a relação molar N / Mo alterou-se pouco.

Tentou-se também caracterizar as sílicas utilizando espectroscopia por reflectância difusa, na região do infravermelho, sabendo-se que o estiramento característico da banda ν (Mo=O), encontra-se na região de 955 a 965 cm⁻¹ [123]. Entretanto, nessa região, todas as amostras contendo ou não Mo, apresentam uma banda de intensidade média, em 950 cm⁻¹, atribuível à deformação dos grupos silanois do tipo geminal [128]. Em um único caso, MoO₂(acac)₂ sobre Si-et-1, foi possível detectar um ombro nessa banda, a aproximadamente 900 cm⁻¹.

A análise por espectroscopia de fotoelétrons (XPS), revelou que, em todas as amostras, o grau de oxidação predominante para os átomos de Mo é 6+, sendo que

Mo^{4+} e Mo^{5+} também podem estar presentes. Isso sugere que a vizinhança química, partindo-se do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ou do $\text{O}_2\text{Mo}(\text{acac})_2$, seja a mesma. Curiosamente, apenas para o caso do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sobre Si-et-1, a largura da linha do espectro para o Mo (1,5 eV) permite concluir que a única espécie presente, nesse caso, é Mo^{6+} .

Uma das atribuições desta técnica está em poder fornecer uma relação Mo / N (razão atômica) para a amostra. Esses valores oscilaram entre 0,190 e 0,390. Essas variações são devidas principalmente às quantidades diferentes de nitrogênio presentes sobre as sílicas, pela não ocupação plena desses sítios e por prováveis diferenças na acessibilidade do Mo em determinados sítios nitrogenados. A figura 42 mostra os picos relativos ao Mo^{6+} , no espectro da Si-et-1 com $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

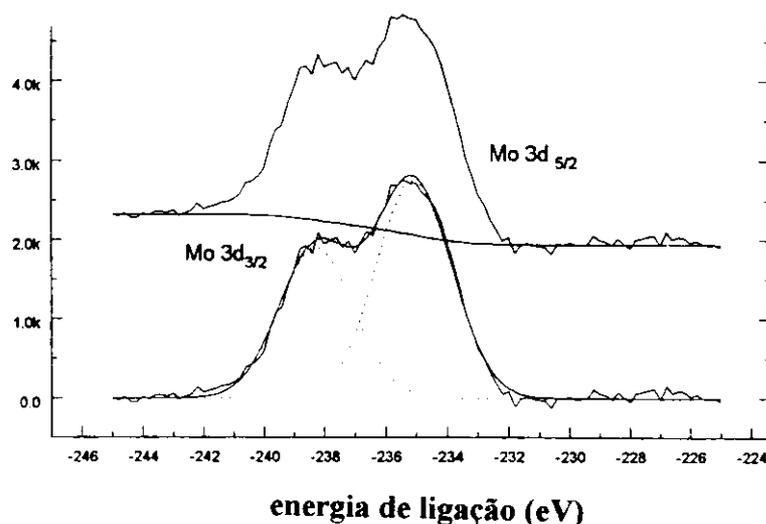


Figura 42: Espectro ampliado de XPS da Si-et-1 com $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Foram feitos alguns testes catalíticos das sílicas contendo Mo adsorvido. As análises foram feitas por cromatografia gasosa. Obteve-se cromatogramas que mostraram boa separação entre o epóxido formado e os outros compostos do meio reacional. Um cromatograma típico é mostrado na figura 43, onde o pico do epóxido está indicado por um asterisco.

As sílicas contendo Mo foram testadas na reação de epoxidação do cicloexeno, na presença de terc-butil-hidroperóxido.

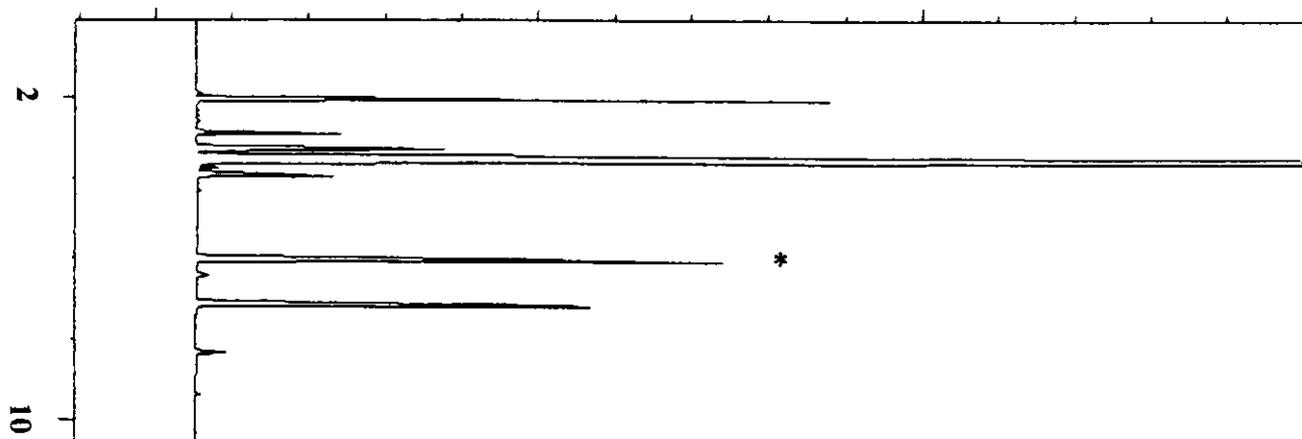


Figura 43: Cromatograma típico para os produtos de epoxidação de cicloexeno.

A tabela XVI mostra a atividade catalítica dos sistemas estudados na epoxidação do cicloexeno. São feitas comparações com alguns valores da literatura, ou seja, com o $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ em fase homogênea e ele suportado sobre a resina polibenzoimidazol (PBI).

Tabela XVI: Conversão de cicloexeno em óxido de cicloexeno em função do tempo de reação.

Catalisador	Conversão (%)				Ref.
	20 min	30 min	120 min	240 min	
Si-et-1 - $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$		33		> 90	este trab.
Si-et-3 - $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$		30		> 90	este trab.
Si-et-1 - $\text{Mo}(\text{CO})_6$		37		69	este trab.
Si-et-3 - $\text{Mo}(\text{CO})_6$				67	este trab.
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ / PBI	91		100		[76]
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	90		96		[76]

Foram feitas reações com e sem a presença de 1,2-dicloroetano. Para quatro horas de reação, e na presença de 1,2-dicloroetano, o consumo foi superior a 90 %. Na sua ausência, esse resultado ficou em torno de 30 %. Embora sua função seja ainda desconhecida, todos os outros testes catalíticos foram realizados na presença de 1,2-dicloroetano.

O tipo de precursor utilizado mostrou ter certa influência na porcentagem de conversão. Onde o precursor foi o $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, a porcentagem de conversão foi superior a 90 %, enquanto que para o $\text{Mo}(\text{CO})_6$, a conversão ficou em torno de 68 %, ambas após quatro horas de reação.

Nas mesmas condições experimentais, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, e em fase homogênea, catalisaram a mesma reação estudada neste trabalho, onde observou-se que o consumo total do terc-butilidropéroxido em menos de duas horas de reação [76]. Com esses precursores suportados em resinas de poliestireno, contendo ligantes de derivados de imidazóis, obteve-se resultados análogos aos desse trabalho [76].

Os resultados obtidos nessa tese também parecem confirmar a grande seletividade das reações de epoxidação, utilizando catalisadores suportados. Não foram observadas quantidades significativas de diol no meio reacional, até um período de quatro horas de reação.

Esses estudos catalíticos terão prosseguimento, com a avaliação de possível lixiviamento do catalisador para o meio reacional. Além disso, poderão ser utilizados outros ligantes, além das etilenodiaminas, como por exemplo as bipyridinas, onde a literatura mostra dados de conversão altos para sistemas catalíticos utilizando esse ligante, cujos tempos de reação foram inferiores a uma hora [76].

5 - CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

Neste trabalho foram sintetizadas algumas sílicas funcionalizadas pelo processo sol-gel, tendo a etilenodiamina como grupo funcional. A literatura sobre a síntese e estudos com esse tipo de material, chamados de híbridos, pelo seu caráter inorgânico-orgânico, é muito pobre, onde alguns grupos de pesquisas avaliaram somente sua síntese, utilizando técnicas como RMN de ^{29}Si e técnicas espectroscópicas, como XPS.

Notou-se a presença do ligante em grande número sobre a superfície da sílica Si-et-1, em relação à técnica de recobrimento da superfície da sílica pura, já realizada em nosso laboratório. Foram possíveis a realização de novas reações de imobilização de glutaraldeído e etilenodiamina em condições suaves, aumento o caráter orgânico na sucessão de cada novo material obtido. Essas reações foram realizadas em meio ligeiramente básico, fazendo com que a maior parte dos grupos silanóis da superfície dessem fortes evidências de sofrer reação de condensação, não se notando a abertura dos anéis siloxanos, mesmo em presença abundante de água.

Várias técnicas sugeriram essa reação, fazendo com as superfícies dos materiais apresentassem um caráter cada vez mais hidrofóbico, à medida que as reações iam se sucedendo. Esses resultados, no entanto, são passíveis de sofrer mais estudos, para confirmar definitivamente a tese da desidroxilação das sílicas. Notou-se uma incoerência com os dados da literatura. Os livros e artigos mais velhos afirmam que os grupos siloxanos convertem-se facilmente em silanóis em presença de água. Os artigos mais recentes, no entanto, afirmam que os anéis siloxanos formados são bastante estáveis e rompem-se somente em presença de soluções ácidas. Essas divergências poderão ser sanadas futuramente, pela reação de outras sílicas, funcionalizadas ou não, na presença de solução levemente alcalina, para avaliar também a mudança da população dos grupos silanóis.

Os estudos realizados com os materiais obtidos nesta tese, são inéditos na literatura. Outro aspecto que merece destaque diz respeito ao uso de algumas técnicas

utilizadas em estudos de sílicas funcionalizadas, como a quimiometria e a espectroscopia Moessbauer.

A quimiometria mostrou ser uma nova ferramenta de avaliação dos dados de adsorção e dessorção de metais. Os resultados mostraram-se relativamente surpreendentes, haja vista a pouca importância que o tipo de sílica mostrou no processo de adsorção de cobre, apesar das caracterizações indicarem que são ambas são distintas na quantidade de ligantes imobilizados. As interações entre as variáveis mostraram que a adsorção é um processo complexo, onde as variáveis interagem entre si, no sentido de diminuir o grau de adsorção. Para o processo de dessorção, no entanto, as interações são no sentido de aumentar a quantidade de cobre dessorvida. Evidentemente, outros fatores experimentais podem ser levados em consideração e estudados futuramente, como temperatura de adsorção, concentração das soluções metálicas, tipos dos cátions metálicos, dentre outros. É claro que outras sílicas funcionalizadas também podem ser avaliadas.

A análise da adsorção de Fe (III) pela espectroscopia Moessbauer revelou a presença de vários sítios de adsorção, com características diferentes dos citados pela literatura. Isso deve ser encarado como um fato positivo, pois se as características dos sítios fossem muito semelhantes aos dos compostos obtidos e estudados em solução, isso provavelmente significaria que a estrutura da sílica, a rigidez dos ligantes e as longas cadeias carbônicas imobilizadas, não estariam influenciando na geometria do complexo formado. Ainda existem dúvidas à respeito das estruturas dos sítios. A síntese e o estudo dos complexos $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{3+}$ e $[\text{Fe}(\text{en})_2]^{3+}$ poderá ser útil para a comparação dos seus espectros de Moessbauer, nas mesmas condições dos obtidos para as sílicas, além de outras medidas, como a obtenção de espectros de reflectância difusa das sílicas com ferro no estado sólido.

Pela grande sensibilidade de detecção mostrada, a utilização desta técnica poderá ampliar significativamente o conhecimento a respeito do número e do tipo dos sítios de adsorção de sílicas funcionalizadas, principalmente quando o ferro ocupa uma quantidade maior de sítios de adsorção, pois a química de superfície apresenta

características divergentes da química em solução. Experimentos com estanho, também sensíveis à essa técnica, poderão enriquecer o desenvolvimento do campo.

Obteve-se dados de adsorção e de termoquímica de adsorção dos cloretos de cobre, cobalto, mercúrio e zinco em meio aquoso. A sequência de adsorção mostrou ter coerência com a série de Irving-Williams, porém a sequência das entalpias calculadas aparentemente não segue nenhuma sequência esperada. A diminuição das entalpias com o aumento da fração de cobertura deve-se às diferenças energéticas entre os sítios, que por sua vez parecem estar diretamente relacionados ao tipo de complexo formado e ao efeito da hidratação dos cátions metálicos.

Em baixas frações de cobertura, os dados de literatura para o cobre e os espectros de Moessbauer sugerem a formação do complexo do tipo $[M(en)_3]^{n+}$, podendo ser formados posteriormente complexos do tipo $[M(en)_2]^{n+}$ e $[M(en)]^{n+}$, dependendo da fração de cobertura que cada metal consiga alcançar. Esse comportamento está coerente com a formação de complexos pelo efeito quelato, onde a relação metal / ligante direciona o tipo de composto formado.

A quantidade de metal adsorvido e a respectiva entalpia calculada poderão ser estudados futuramente pela metodologia quimiométrica mostrada nesta tese, e assim poderão ser comparados os valores das quantidades adsorvidas dos metais, com os respectivos valores das entalpias, e assim avaliar os efeitos estudados.

Imobilizou-se compostos de molibdênio sobre as sílicas em estudos, onde as análises de XPS indicaram a presença de Mo na forma de Mo (VI). Os testes catalíticos mostraram que existe uma dependência da conversão do cicloexeno com o tempo de reação, onde notou-se que a conversão alcança altos valores em quatro horas de reação. A presença de 1,2-dicloroetano foi importante para aumentar a conversão, porém a sua função é ainda desconhecida. Os resultados obtidos também sugeriram que não existe quantidade apreciável de diol formado, mostrando que as reações foram bastante seletivas para o produto principal. Outros testes darão continuidade a esse trabalho, onde será avaliada a possível lixiviação do molibdênio dos suportes. Além disso, outros ligantes também poderão ser utilizados, como os derivados de bipyridinas, como mostrado em muitos trabalhos.

Nesta tese, tentou-se abordar novos temas e tratar os mais antigos a partir de novas sistemáticas. Espera-se que este trabalho tenha contribuído para o enriquecimento dos estudos das sílicas funcionalizadas e que as sugestões possam aumentar o conhecimento e diversifique a utilização desses importantes materiais.

6 - BIBLIOGRAFIA:

- [1] Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [2] Unger, K. ; Becker, N. ; Roumeliotis, P.; J. Chromatogr., 125 (1976) 115.
- [3] Cadogan, D.F. ; Saveyer, D.T. ; Anal. Chem., 42 (1970) 190.
- [4] Grushka, E. ; Kikta Jr, E., Anal. Chem., 49 (1977) 1004 A.
- [5] Scott, R.P.W.; Traiman, S. ; J. Chromatogr., 196 (1980) 193.
- [6] Cunha, L.J.V. ; Andreotti, E.I.S. ; Gushikem, Y. ; J. Braz. Chem. Soc., 6 (1995) 271.
- [7] Zaldivar, G.A.P. ; Gushikem, Y ; Benvenutti, E.V. ; Castro, S.C. ; Vasquez, A ; Electrochim. Acta ; 39 (1994) 33.
- [8] Tanaka, K. ; Bull. Chem. Soc. Jpn., 53 (1980) 1242.
- [9] Buffon, R.; 3º Encontro regional de catálise do estado de São Paulo, Março de 1995, Campinas, SP, p. 19.
- [10] Cestari, A.R. ; "Síntese e caracterização de sílica mercapto e mercapto oxidado - quimissorção de cátions divalentes e aminas primárias ", Tese de Mestrado, Unicamp, 1992.
- [11] De Haan, J.W. ; Vande Bogaert, H.M. ; Ponjeé, J.J.; Van de Ven, L.J.; J. Colloid Interface Sci., 110 (1986) 591.
- [12] Sorarù, G.D. ; D'Andrea, G. ; Campostrini, R. ; Babonneau, F. ; J. Mater. Chem., 5 (1995) 1363.
- [13] Toki, M. ; Chow, T. Y. ; Ohnaka, T. ; Samura, H. ; Saegusa, T.; Polymer Bull., 29 (1992) 653.
- [14] Rodrigues Filho, U.P. ; Gushikem, Y. ; Fujiwara, F.Y., Struct. Chem., 5 (1994) 133.
- [15] Fulcher, C. ; Anal. Chim. Acta, 129 (1981) 29.
- [16] Gushikem, Y. ; Iamamoto, M.S. ; J. Colloid. Interface Sci., 134 (1990) 275.
- [17] Espínola, J.G.P. ; Freitas, J.M.P. ; Oliveira, S.F. ; Airoidi, C. ; Colloids Surfaces, 87 (1994) 33.
- [18] Dias Filho, N.L. ; Gushikem, Y. ; Polito, W.L. ; Anal. Chim. Acta, 306 (1995) 167.
- [19] Murray, R.W., Acc. Chem. Res., 13 (1980) 135.

- [20] Airoidi, C. ; Alcântara, E.F.C. ; Nakamura, O. ; Paixão, F.J. ; Vargas, H. ; J. Mater. Chem., 3 (1993) 479.
- [21] Sindorf, D.W. ; Maciel, G.E., J. Phys. Chem., 86 (1982) 5208.
- [22] Bayer, E. ; Albert, K. ; Reiners, J. ; Nieder, M. ; Muller, D. J. Chromatogr., 264 (1983) 197.
- [23] Sindorf, D.W. ; Maciel, G.E. J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 7606.
- [24] Maciel, G.E. ; Sindorf, D.W. , J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3767.
- [25] Wasiak, W. ; Chromatographia, 41 (1995) 107.
- [26] Sandoval, E. ; Pesek, J.J. ; Anal. Chem., 63 (1991) 2634.
- [27] Terada, K. ; Anal. Sci., 7 (1991) 187.
- [28] Salem, I.A. ; Salem, M.A. ; Gemeay, A.H. ; J. Mol. Catal., 84 (1993) 67.
- [29] Wasiak, W. ; J. Chromatogr., 690 (1995) 93.
- [30] Koklu, U. ; Akman, S. ; Gocer, O. ; Aoner, G. ; Anal. Lett., 28 (1995) 357.
- [31] Kholin, Y.V. ; Zaitsev, V.N. ; Mernyi, S.A. ; J. Inorg. Chem., 40 (1995) 1275.
- [32] Hoginaka, J ; Murashima, T.; Seyama, C. ; J. Chromatogr., 677 (1994) 229.
- [33] Pirkle, W.H. ; Bowen, W.E. ; J. High Resol. Chromatogr., 17 (1994) 629.
- [34] Ôi, N ; Kitahara, H. ; Tobi, F. ; Kisu, N. ; J. Chromatogr., 689 (1995) 195.
- [35] Capka, M. ; Czakoová, Schubert, U. ; Appl. Organometal. Chem., 7 (1993) 369.
- [36] Cauzzi, D. ; Tiripicchio, A. ; J. Organometal. Chem. ; 488 (1995) 115.
- [37] Cauzzi, D. ; Tiripicchio, A. ; Zanoni, R., J. Mater. Chem., 5 (1995) 1375.
- [38] Michalska, Z.M. ; Webster, D.E. ; Chemtech, (1975), 118.
- [39] Martens, C.F. ; Murthy, N.N. ; Obios, H.V. ; Karlin, K.D. ; Chem. Commun., 629 (1996).
- [40] Lindner, E. ; Kemmler, M. ; Mayer, H.A., Z. Anorg. Allg. Chem., 620 (1994) 1142.
- [41] Brinker, C.J. ; Scherer, G.W. ; "Sol-gel science - The physics and chemistry of sol-gel processing ", Academic Press, New York, 1990.
- [42] Piaggio, P. ; Bottino, A. ; Caparelli, G. ; Carosini, E. , Langmuir, 10 (1995) 3970.
- [43] Cauzzi, D. ; Predieri, G. ; Tiripicchio, A. ; Inorg. Chim. Acta, 221 (1994) 183.
- [44] Titulaer, M. K. ; Jansen, J.B.H. ; Geus, J.W. ; J. Non-Crystal. Sol., 168 (1994) 1.
- [45] Sermon, P.A. ; Wang, Y. ; Vong, M.S.W., J. Colloid Interface Sci., 168 (1994) 327.

- [46] Schubert, U. ; Huesing, N. ; Lorenz, A., *Chem. Mater.*, 7 (1995) 2010.
- [47] Vrancken, K.C. ; Possemiers, K. ; Van der Voort, P. ; Vansant, E.F., *Colloid Surface*, 98 (1995) 235.
- [48] Sindorf, D.W. ; Maciel, G.E. ; Bartuska, V.J., *J. Chromatogr.*, 205 (1981) 438.
- [49] Kallury, K.M.R. ; MacDonald, P.M. ; Thompson, M., *Langmuir*, 10 (1994) 492.
- [50] Zhukova, L.N. ; Runov, V.K. ; Talut, I.E., *J. Anal. Chem.*, 48 (1994) 1075.
- [51] Sung-Kwon Jung ; Wilson, G.S., *Anal. Chem.*, 68 (1996) 591.
- [52] Gaspers, P.B. ; Robertson, C.R. ; Gost, A.P. ; *Langmuir*, 10 (1994) 2699.
- [53] Maquieva, H ; Elmahadi, A.M. ; Puchadis, R. , *Anal. Chem.*, 66 (1994) 3632.
- [54] Pyell, U. ; Stork, G. , *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342 (1992) 376.
- [55] Airoidi, C. ; Alcântara, E.F.C., *Colloids Surfaces*, 39 (1989) 291.
- [56] Airoidi, C. ; Santos, M.R.M.C., *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1479.
- [57] Lorencetti, L. L. ; Gushikem, Y. ; Kubota, L.T. ; Oliveira Neto, G. ; Fernandes, J.R., *Mikrochim. Acta*, 117 (1995) 239.
- [58] Dias Filho, N.L. ; Gushikem, Y. ; Rodrigues, E ; Moreira, J.C. Polito, W.L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994) 1493.
- [59] Airoidi, C. ; Gushikem, Y ; Espínola, J.G.P., *Colloid Surface*, 17 (1986) 317.
- [60] Box, G.P.G. ; Hunter, W.G. ; Hunter, J.S., "Statistics for experimenters: An introduction for design, data analysis and model building", John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [61] Barros Neto, B. ; Scarminio, I.S. ; Bruns, R.E., "Planejamento e otimização de experimentos", Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
- [62] Alcântara, E.F.C.; Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 259 (1995) 95.
- [63] Alcântara, E.F.C. ; Airoidi, C., *J. Chem. Thermodyn.*, 27 (1995) 623.
- [64] Assunção, R.M.V. ; Morita, T., "Manual de soluções, reagentes e solventes", 1º Ed.; Editora E. Bluecher Ltda, São Paulo, 1968.
- [65] Fyfe, C.A. ; Zhang, Y ; Aroca, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 3252.
- [66] Trevisan, H.C. ; Mei, L.H.I. ; *An. Acad. Bras. Ciên.*, 64 (1992) 111.
- [67] Vogel, A.F., "Análise Orgânica Quantitativa", Ao livro técnico S.A., Rio de Janeiro, 1971.

- [68] Borda, P.P. ; Legzdins, P., *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1777.
- [69] Baccan, N ; Andrade, J.C. ; Godinho, O.E.S. ; Stein, E., "Química analítica quantitativa elementar", Editora da Unicamp, Campinas, 1979.
- [70] Cestari, A.R. ; Airoidi, C. ; *J. Braz. Chem. Soc.*, 6 (1995) 291.
- [71] Fritz, J.S. ; King, J.N.; *Anal. Chem.*, 48 (1976) 570.
- [72] Parish, R.V. ; "NMR, NQR, EPR and Moessbauer spectroscopy in inorganic chemistry", Ellis Horwood LTD, Chichester, 1990.
- [73] Vieira, E.F.S., " Estudo termoquímico das interações de íons metálicos e amins primárias com sílica gel funcionalizada", Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, 1996.
- [74] Manual do sistema calorimétrico LKB 8700-1, LKB Produkter AB, Bromma, Suécia, 1966..
- [75] Thiel, W.R. ; Priermeier, T., *Angew. Chem.*, 34 (1995) 1737.
- [76] Miller, M.M. ; Sherrington, D.C., *J. Catal.*, 152 (1995) 368.
- [77] Khatib, I. S. ; Parish, R.V., *J. Organometal., Chem.*, 369 (1989) 9.
- [78] Flinn, D.H. ; Guzonas, D.A. ; Yoon, R.H., *Colloid Surface*, 87 (1994) 163.
- [79] Cingi, M.B. ; *Gazzetta Chim. Ital.*, 122 (1992) 521.
- [80] Capka, M. ; Czakoová, M. ; Hillerová, E. ; Paerzold, E ; Oehme, G., *J. Mol. Catal.*, 104 (1995) L123.
- [81] Cestari, A.R. ; Airoidi, C., *J. Thermal Anal.*, 44 (1995) 79.
- [82] Alcântara, E.F.C., "Acetilacetona, diacetamida e N-(2-piridil) - acetamida imobilizada na superfície de sílica gel - preparação, caracterização, adsorção, termoquímica e espectroscopia de compostos suportados", UNICAMP, Campinas, 1993.
- [83] Santos, M.R.M., "Imobilização de uréia, metiluréia e 1,3 - dimetiluréia sobre sílica gel - Síntese, caracterização, quimissorção de cátions divalentes e termoquímica ", UNICAMP, Campinas, 1992.
- [84] Silva, C.R. ; Cestari, A.R. ; Airoidi, C, 19º Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, Maio de 1996, p. 85.
- [85] Golub, A.A. ; Antoshchuk, V.V. ; Kapshuk, A.A. ; *Ukrainian Chem. J.*, 60 (1994) 11.
- [86] Naulet, N ; Pomet, J., *Org. Mag. Res.*, 7 (1975) 326.
- [87] Filleux, M.L. ; Migianic, L.; *Org. Mag. Res.*, 15 (1974) 1435.

- [88] Silverstein, R.M ; Bassler, G.C. ; Morrill, T.C., "Spectrometric identification of organic compounds ", John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [89] Fieser, L.F. ; Fieser, M., "Advanced Organic Chemistry ", Van Nostrand Reinhold, New York, 1961.
- [90] Monsan, P., J. Mol. Catal., 3 (1977) 371.
- [91] Caravajal, G.S. ; Leyden, D.E. ; Maciel, G.E., "Solid-state NMR studies of aminopropylsilane modified silica", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
- [92] Silberzan, P ; Lèger, L. ; Ausserè, D ; Benattar, J.J., Langmuir, 7 (1991) 1647.
- [93] Sindorf, D.W. ; Maciel, G.E., J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3767.
- [94] Maciel, G.E. ; Sindorf, D.W., J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 7606.
- [95] Plueddemann, E.P. ; "Chemistry of silane coupling agents, silylated surfaces", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1979.
- [96] Hair, M.L. ; Tripp, C.P. ; Colloids Surfaces, 105 (1995) 95.
- [97] Blitz, J.P. ; Murthy, R.S.S. ; Leyden, D.E., J. Colloid Interf. Sci., 126 (1988) 387.
- [98] Vaubel, P.F. ; Gilliard, J.A. ; Tilquin, B., Chromatographia, 36 (1993) 120.
- [99] Kudo, T ; Nagase, S., J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 2589.
- [100] O'Keefe, M. ; Gibbs, G.V. ; J. Chem. Phys., 81 (1984) 876.
- [101] Brinker, C.J. ; Kirkpatrick, R.J. ; Tallant, D.R. ; Bunker, B.C. ; Montez, B., J. Non-Cryst. Solid., 99 (1988) 418.
- [102] Michalske, T.A. ; Bunker, B.C. ; J. Appl. Phys., 56 (1984) 2686.
- [103] Lyubinskii, G.V. ; Kalinichenko, T.A. ; Tertykh, Y., Theor. Exp. Chem., 28 (1992) 216.
- [104] Cruz, A.M.A. ; Burguera, J.L. ; Burguera, M. ; Rivas, C., Talanta, 42 (1995) 701.
- [105] Harris, M.I.N.C., "Alguns estudos sobre reduções de β -enaminocetonas. Síntese de γ -aminoálcoois e β -aminocetonas. Ensaio sobre utilização de fermento de pão", Tese de Doutorado, Unicamp, 1994.
- [106] Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 5ª Ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.

- [107] Shriver, D.F. ; Atkins, P.W. ; Langford, C.H., "Inorganic Chemistry ", Oxford University Press, Belfast, 1990.
- [108] Tachikawa, E. ; Tang, Y.N. ; Rowland, F.S., J. Am. Chem. Soc., 10 (1968) 3585.
- [109] Laurent, J.P., "Coordination Chemistry", Pergamon Press, 1^a Ed., New York, 1981.
- [110] Greenwood, N.N. ; Gibb, T.C., "Mössbauer Spectroscopy", Chapman & Hall Ltd, London, 1976.
- [111] Marsh, P.J. ; Silver, J. ; Symons, M.C.R. ; Taiwo, F.A., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2361 (1996).
- [112] Cestari, A.R. ; Bruns, R.E. ; Airoidi, C., Colloids Surfaces, 117 (1996) 7.
- [113] Leyden, D.E., "Silanes, surfaces and interfaces", Gordon and Breach Publishers, New York, 1986.
- [114] Giles, C.H. ; Baston, J.A., J. Colloid Interface Sci., 47 (1974) 766.
- [115] Maniar, P.D. ; Navrotsky, A., J. Non-Crystal. Solid., 120 (1990) 20.
- [116] Kato, M ; Hattori, T. ; Suzuki, T ; Tsutsumi, I., Bull. Chem. Soc. Jpn., 67 (1994) 2712.
- [117] McCarthy, P.J. ; Hovey, R.J. ; Ueno, K. ; Martell, A.E., J. Am. Chem. Soc., 77 (1995) 5820.
- [118] Mikheev, S.V. ; Fadeev, Y.Y. ; Sharnin, V.A. ; Shormanov, V.A., Russ. J. Inorg. Chem., 39 (1994) 1435.
- [119] Lishko, T.P. ; Glushchenko, Y ; Kholin, Y.V. ; Zaitsev, Z.N. ; Bugaeoskii, A.A. ; Donskaya, N.D., Russ. J. Phys. Chem., 65 (1991) 1584.
- [120] Sharnin, V.A. ; J. Thermal Anal., 45 (1995) 721.
- [121] Pinnavaia, T.J. ; Lee, J.G. ; Abedini, M., "Use of silane coupling agents for the immobilization of metal complex catalysts on inorganic supports", Gordon & Breach Publishers, New York, 1979.
- [122] Machii, K. ; Watanabe, Y. ; Morishima, I.; J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 6691.
- [123] Thiel, W.R. ; Angstl, M. ; Priermeir, D., Chem. Ber., 127 (1994) 2373.
- [124] Ahn, Jou-Hyeon and Sherrington, D.C., Chem. Commun., 643 (1996).
- [125] Hutter, R. ; Mallat, T. ; Baiken, A. ; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2487 (1995).
- [126] Thiel, W.R. ; Angstl, M ; Hansen, N., J. Molec. Catal., 103 (1995) 5.

[127] Parshall, G.W. ; Ittel, S.D., "Homogeneous Catalysis ", John Wiley & Sons, New York, 1992.

[128] Morrow, B.A. ; Mc Farlan, J. Non-Cryst. Solid., 120 (1990) 61.