

Este exemplar foi aprovado
tese defendida por Afonso S. Gonçalves e apro-
vado pela Comissão Julgadora.
Campinas, 16 de dezembro de 1985
Celso Antônio

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química



Quimissorção na interface aminopiridinas su-
portadas em sílica-gel/soluções acetônicas
e etanólicas de CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 e ZnCl_2
e alguns estudos envolvendo complexos suportados

Afonso Sena Gonçalves

Tese de Doutorado

Orientador: Prof.Dr. Claudio Airolidi

Campinas - 1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

A minha esposa MARICEL e meus
filhos ALESSANDRO e MAÍRA.

À primeira pela sobrecarga de
papéis que teve que desempenhar
em face de minha ausência em
casa, acrescido do heróico es
forço de realização do Curso
de Mestrado na mesma época.

Aos três pelo sacrifício dos
dois anos de separação, impos
to pela realização deste tra-
balho.

A meus pais, GERALDO e MARIA JOSÉ
(in memoriam)

À querida Universidade Federal
do Piauí, a quem agradeço e es
pero retribuir o grande oportu-
nidade oferecida para a reali-
zação do Curso

dedico este trabalho

Ao Prof.Dr. CLAUDIO AIROLDI

que sempre procurou orientar o trabalho com
todo o esforço, além de distinguir-me com
especial amizade.

meus agradecimentos

Agradeço ainda:

- A CAPES, pela fundamental ajuda financeira prestada através da concessão de bolsa de estudos pelo Programa Institucional de Capacitação de Docentes (PICD).
- Ao Instituto de Química da UNICAMP pela minha aceitação no Curso de Doutorado.
- Aos colegas do Departamento de Química da UFPI que permanecera em Teresina, pelo sacrifício a que ficaram submetidos, em termos de aumento de carga horária, em face de meu afastamento.
- Aos Profs. José Wilson e Deocleciano, pelo incentivo e apoio à realização do Curso.
- Ao Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem, pelas proveitosas discussões sobre o tema desenvolvido.
- Aos colegas da UFPI: Junior, Rita, Arimatéia, Graça, Torres, Rita, Manoel, Ribamar e Alberto Jorge, pelo apoio durante nossa convivência na cidade de Campinas.
- Ao colega José Geraldo Espínola, pelas "trilhas" que abriu para os que o seguiram neste tipo de trabalho.
- Aos colegas Gouveia, Edésio, Marco Aurélio, Bete, Vânia, Creusa, Günther, Cajá, Neusa, Ziza, Claudete, Luiz Carlos, Edegar e Moreira, pela amizade e apoio sempre presentes.
- Ao Prof. Sérgio da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, pelo triclorosilano fornecido.

- Aos Profs. Oswaldo Luiz Alves e Aécio P. Chagas pelas proveitosos ensinamentos transmitidos quando de nossas "conversas" na UNICAMP.
- A Ivonizete pelo apoio dado em casa quando de minha ausência.
- Ao colega Adley e à técnica Maria do Carmo pelas medidas de área superficial específica.
- À Rhodia S/A, pelas análises elementares efetuadas.
- A Sra. Marilza Roque pela datilografia deste trabalho.
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do mesmo.

ÍNDICE

	página
Resumo.....	I
Summary.....	II
Simbologia.....	III
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
1. Sílica-Gel.....	1
2. Materiais Porosos.....	3
3. Composição da sílica-gel.....	9
4. A Química de Superfície da Sílica-gel.....	13
4.1. Estudos Envolvendo Adsorção sobre a Superfície.....	14
A. Adsorção em Fase Vapor.....	14
B. Adsorção em Solventes não Aquosos.....	14
C. Adsorção em Solução Aquosa.....	15
4.2. Modificações da Superfície da Sílica-Gel.....	17
A. Ligação $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$	18
B. Ligação $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{C}\equiv$	21
C. Ligação $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$	21
4.3. Complexos Metálicos Suportados.....	24
5. Aplicações Cromatográficas e Catalíticas da Sílica Gel com Superfície Modificada.....	27
5.1. Aplicações da Sílica-Gel modificada em Cromatografia.....	27
5.2. Aplicações em Catálise.....	30
6. Objetivos do Trabalho.....	36

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL.....	39
1. Solventes.....	39
2. Preparações.....	40
3. Análises Elementares Efetuadas.....	47
4. Adsorção de Ions Metálicos.....	48
5. Medidas Cinéticas de Decomposição da Água Oxigenada.....	49
6. Reação do Hidroperóxido de ter-Butila com Ciclohexeno em presença de SIL-4/CoCl ₂	51
7. Métodos Instrumentais.....	53
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
1. Identificação do 3-propiltrimetoxisilano.....	58
2. Reação entre as Aminopiridinas e Haletos de Alquila em Meio Homogêneo.....	61
3. Reações Orgânicas com as Aminopiridinas em Meio Heterogeneizado.....	67
4. Considerações sobre a Quantidade e a Distribuição dos Grupos Orgânicos Presentes na Superfície.....	77
5. Fixação de Ions Metálicos nas Superfícies Modificadas.....	85
A. Generalidades.....	85
B. Adsorção em Solução.....	89
C. Tratamento dos Dados Obtidos na Quimissorção de Haletos Metálicos com os Materiais Funcionalizados..	92
6. Formação de Complexos nas Superfícies Funcionalizadas.....	104
7. Entalpias de Interações entre os Ions Metálicos e os Materiais Funcionalizados.....	108

8. Decomposição de Água Oxigenada com os Materiais Fun <u>cionalizados</u>	123
9. Epoxidação do Ciclohexeno com Hidroperóxido de ter- Butila.....	140
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES.....	144
BIBLIOGRAFIA.....	147
APÊNDICE A - Adsorção dos Haletos Metálicos sobre os Mate <u>ria</u> iais Funcionalizados com as Aminopiridinas.	163
APÊNDICE B - Efeitos Térmicos Associados à Dissolução dos Haletos Metálicos em 90 cm ³ dos Solventes Utilizados.....	171
APÊNDICE C - Titulações Calorimétricas dos Materiais Fun- cionalizados com os Haletos Metálicos em So- lução.....	175
APÊNDICE D - Decomposição de Água Oxigenada.....	180

RESUMO

Título : "Quimissorção na interface aminopiridinas suportadas em sílica-gel/soluções acetônicas e etanólicas de CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 e ZnCl_2 , e alguns estudos envolvendo complexos suportados".

Autor: Afonso Sena Gonçalves

Orientador: Prof.Dr. Claudio Airoidi

Endereço: UNICAMP - Instituto de Química, Cx. Postal 6154 -
Campinas - SP - Brasil.

A sílica-gel de área superficial $560 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ foi funcionalizada covalentemente com 2-, 3- ou 4-aminopiridina, originando-se os produtos SIL-2, SIL-3 e SIL-4, respectivamente.

As análises elementares de nitrogênio acusaram a seguinte ordem decrescente no grau de funcionalização: SIL-4 > SIL-3 > SIL-2, que é invertida em relação às áreas superficiais específicas.

Os materiais suportados foram equilibrados com soluções de cloretos de Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ou Zn(II) em etanol e acetona. As quimissorções que então se passaram seguiram o modelo de Langmuir, sendo que, para um mesmo íon a capacidade de fixação obedeceu à mesma ordem de funcionalização dos materiais.

O grau de quimissorção dos cloretos metálicos em acetona, $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn}$, é a mesma ordem de estabilidade de complexos com íons metálicos em meio homogêneo.

As titulações calorimétricas possibilitaram a determinação de ΔH de interação íon metálico-ligante ancorado.

Os materiais funcionalizados foram testados cineticamente quanto à capacidade de decompor a água oxigenada em meio etanólico. SIL-4 complexado com CoCl_2 mostrou-se mais efetivo nesta decomposição. Assim sendo, este material foi selecionado para ser testado como catalisador na reação de epoxidação do ciclohexeno. Os resultados catalíticos indicaram uma conversão de cerca de 68% do hidroperóxido originalmente presente.

SUMMARY

Title: "Chemisorption of aminopyridines supported on silica gel/
 CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 and ZnCl_2 in acetonic and ethanolic
 solutions interface, and some studies involving supported
 complexes."

Author: Afonso Sena Gonçalves

Supervisor: Prof.Dr. Claudio Airoidi

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

Silica gel of $560 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ of superficial area was functionalized covalently with 2-, 3- or 4-aminopyridines, originating the products SIL-2, SIL-3 and SIL-4, respectively.

The nitrogen elemental analyses showed the decreased order in functionalizing grade $\text{SIL-4} > \text{SIL-3} > \text{SIL-2}$, wich is inverted in relation to the specific superficial areas.

The supported materials were equilibrated with Co(II) , Ni(II) , Cu(II) and Zn(II) chlorides solutions in ethanol and acetone. The Langmuir model was fitted by the chemisorption, and the capacity to adsorve a determined ion was followed by the same order of the functionalized materials.

The chemisorption grade of metallic chlorides in acetone, $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn}$, is the same order of the stability os complexes formation with these ions in homogeneous medium.

The calorimetric titration enable the determination of ΔH of the metal ion-anchored ligand interaction.

The funcionalized materials were kinetically tested in relation to their capacities in decomposing hydrogen peroxide in ethanolic medium. CoCl_2 complexed with SIL-4 showed to be more effective in this decomposition. Taking into account this property, this material was selected as cataliser in ciclohexene epoxidation reactions. The catalitic results indicated that about 68% of conversion of the hydroperoxide originally present.

SIMBOLOGIA

S - área supercicial específica

$\parallel$ - superfície da sílica gel

$\parallel$ -R ou $\equiv\text{Si}-\text{R}$ sílica-gel com um radical ligado à superfície
(R=OH, Cl, alquil, etc).

ν - banda de estiramento

δ - banda de deformação

n_2^S - quantidade de moles do soluto absorvido por grama do adsorven
te

n_m^S - capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mol.g^{-1})

H_m - entalpia integral de adsorção necessária à formação de uma
monocamada de adsorvato sobre um grama de adsorvente.

t - tempo

SIL-0 - sílica-gel com o grupo 3-cloropropila ligado à superfície

SIL-2 - sílica-gel com o grupo 1-propil-2-imino-1,2-dihidropiridin
ila ligado à superfície

SIL-3 - sílica-gel com o grupo N-propil-3-aminopiridinila ligado
à superfície

SIL-4 - sílica-gel com o grupo 1-propil-4-imino-1,4-dihidropiridi
nila ligado à superfície

SIL-2/ CoCl_2 , SIL-3/ CoCl_2 , SIL-4/ CoCl_2 e SIL-4/ CuCl_2 - representam
os cloretos metálicos CoCl_2 e CuCl_2 , complexados sobre
SIL-2, SIL-3 ou SIL-4.

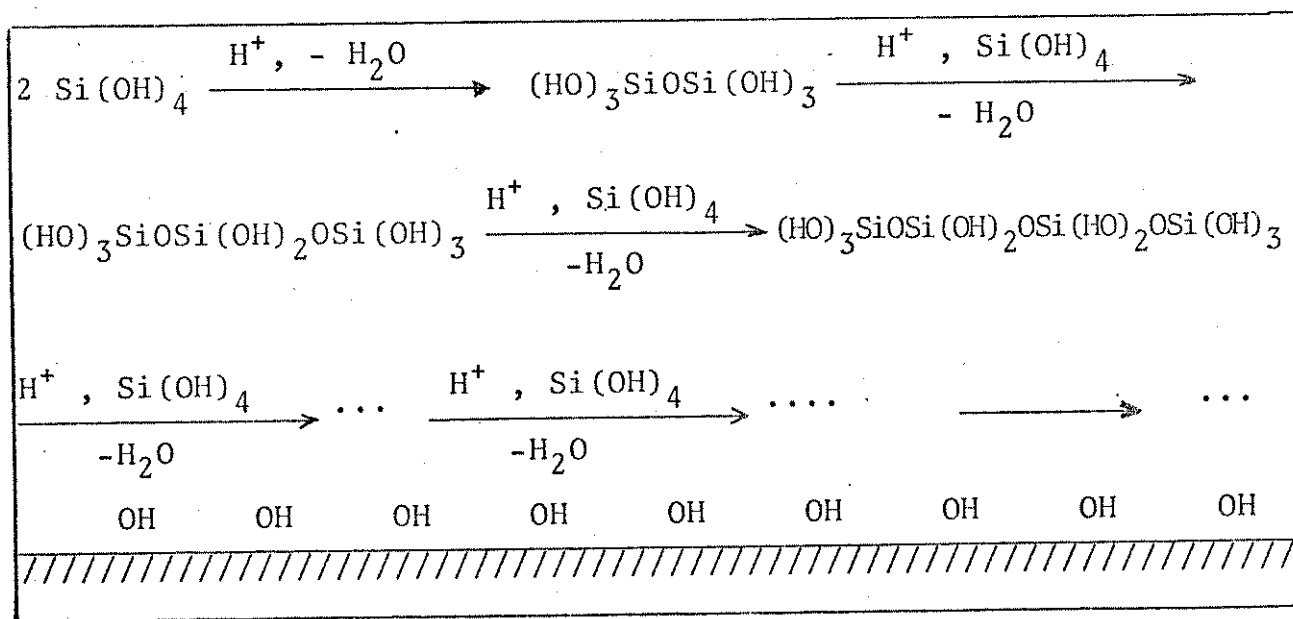
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1. Sílica Gel

A sílica gel pode ser descrita como uma rede tridimensional rígida de partículas contíguas de sílica coloidal. A formação da mesma pode se dar pela polimerização do ácido silícico, Si(OH)_4 , e por agregação de partículas de sílica coloidal (1,2).

De maneira geral, a polimerização pode ser conseguida pela mistura de soluções aquosas de ácido silícico e ácido sulfúrico (1) ou clorídrico (2), ou mesmo dióxido de carbono (2). No estágio final dessa polimerização é obtido um hidrogel contendo partículas coloidais e esferoidais com cerca de $1,0 \times 10^3$ nm de diâmetro.

O produto final é obtido pela lavagem do hidrogel, seguindo-se a secagem do mesmo; obtém-se assim o denominado xerogel. O material amorfo e poroso assim formado apresenta grupos silanóis (Si-OH) na sua superfície e ligações siloxanos (Si-O-Si) em seu interior. A figura 1 ilustra a formação desse material.



O material assim obtido carrega algumas impurezas, como íons de sódio, cálcio, alumínio, ferro e titânio, na ordem de 0,01 a 0,05%. Isso em face do método de obtenção do ácido silícico, como será visto adiante.

A introdução da idéia envolvendo a polimerização do ácido silícico até a formação de partículas discretas, seguida da agregação dessas partículas em cadeias, deveu-se a Carmem (3), em 1940. Em resumo, o autor propôs a ocorrência de três estágios no processo:

- a) polimerização do monômero formando partículas;
- b) crescimento das partículas
- c) junção de partículas em cadeias ramificadas, formando-se então redes que se estendem através do meio líquido, espessando-se até a consistência de um gel.

Iler (2) por outro lado foi quem melhor estudou as diversas etapas do processo de formação da sílica-gel. Seus estudos incluíram a análise de vários fatores na formação do material:

- a) determinação da concentração crítica de Si(OH)_4 no meio para que a polimerização se inicie;
- b) a dependência do mecanismo do processo com o pH do meio;
- c) a formação da estrutura do sólido final, como função do tamanho das partículas esferoidais, precursoras intermediárias;
- d) a dependência do crescimento das partículas com o pH do meio e conseqüentemente da carga superficial das mesmas;
- e) o efeito da adição de sais ao meio por ocasião da formação das partículas;
- f) o efeito da temperatura no processo de formação do

material.

De acordo com as condições usadas na preparação, obtêm-se diversos tipos de géis de sílica, com diferentes propriedades (2).

O ácido silícico, precursor da sílica-gel, tem sua gênese nos silicatos solúveis, principalmente no de sódio (2). Outros silicatos (como o de cálcio) e outros minerais que possuam estruturas de siloxanos (Si - O - Si) de grandes dimensões, também são usados na preparação do gel (4,5,6).

Outra maneira de se obter o material é a partir da hidrólise de compostos de silício. Em tal procedimento é usado SiCl_4 e $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, dentre outros (7,8,9).

Algumas sínteses são cuidadosamente desenvolvidas para obter o produto com determinadas propriedades, o que permite seu uso para um determinado fim. Assim, Unger e Sharf (10) desenvolveram um método para se obter sílica-gel com características bem definidas (poros largos e área específica constante), para uso em cromatografia. Nesse caso a hidrólise do silano, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, é realizada usando-se solventes não aquosos e um catalisador ácido. Preparações como essa têm a inconveniência de serem muito dispendiosas, sendo por isso utilizadas apenas quando se quer obter um material extremamente puro (2).

2. Materiais Porosos

Sendo a sílica-gel um material poroso (além de amorfo), faz-se necessário um pequeno comentário sobre este tipo de material.

Geralmente um material poroso difere dos outros sólidos pela capacidade que tem em adsorver gases, vapores ou solutos. Isso faz com que seu uso se dê nos mais diversos campos, como: catálise, cromatografia, como material utilizado em linha de vácuo, etc (11).

Sabendo-se que os processos de adsorção e dessorção ocorrem nas paredes dos poros, a estrutura dos mesmos determina a velocidade com que a matéria é transportada até os "centros ativos" da superfície.

Do ponto de vista físico, os parâmetros associados às propriedades de adsorção são (11): área superficial específica, volume específico de poros, diâmetro médio de poros e distribuição do tamanho dos poros.

a) Área superficial específica

Como indicado pelo próprio nome, dá uma idéia da extensão da superfície e é expressa em relação à massa do material (m^2g^{-1}). Exceto para agregados extremamente pequenos, que possuem tamanho submicroscópico, a área externa é insignificante, em comparação com a área das paredes da superfície.

A medida da área superficial específica pode ser realizada de diversas maneiras (12): por adsorção de gases, por adsorção a partir de soluções, por medidas de calores de imersão, por porosimetria, etc.

Os métodos mais comumente usados usam a adsorção de gases. Entre estes pode-se citar os de Brunauer, Emmet e Teller (13) - conhecido como método BET, o de Kiselev (14) e o de Lippens,

Linsen e de Boer (15); o primeiro no entanto é o mais utilizado (11, 16).

O método BET faz uso da equação abaixo, derivada de adsorções em multicamadas (11,12):

$$\frac{p/p_o}{x_a(1-p/p_o)} = \frac{1}{x_m C} + \frac{C-1}{x_m} p/p_o \quad (\text{equação 1})$$

onde:

p/p_o - relação entre uma dada pressão de vapor do adsorvato durante a adsorção e a pressão de vapor de saturação deste adsorvato;

x_a - quantidade de gás adsorvida (mol g^{-1});

x_m - capacidade de adsorção de uma monocamada de sólido correspondente à massa de um grama (mol g^{-1});

C - constante associada, entre outros parâmetros, com a entalpia de adsorção na monocamada e a entalpia de liquefação do gás.

O procedimento normal da aplicação do método é obter-se a isoterma de adsorção, usando-se geralmente nitrogênio, e plotar o quociente expresso no primeiro membro da equação 1 em função de p/p_o . Tira-se daí o valor de x_m , através da inclinação e do coeficiente angular da reta obtida. Segue-se então o cálculo da área superficial específica (S) através da expressão:

$$S = x_m a_m 6,02 \cdot 10^5 / \text{m}^2 \text{ g}^{-1} \quad (\text{equação 2}),$$

onde a_m é a área seccional da molécula do gás utilizado ($\text{nm}^2 \text{ molé-}$

cula⁻¹) e o fator numérico usado converte nm² e quantidade de moléculas em m² e mol.

Estudos mostraram que a área superficial específica de sílicas independem do grau de hidratação das mesmas (17).

As sílicas comerciais apresentam área superficial específica variando entre 45 m² g⁻¹ (HiSil 422 da firma PPG Industries Ltd - USA) e 760 m² g⁻¹ (fabricada pela firma W.R. Grade Corp - USA) (2).

b) Volume específico de poros (v_p)

Refere-se ao volume devido aos poros presentes em cada grama de material (unidade: ml g⁻¹).

Pode ser determinado por medidas de adsorção de gases, em adsorventes microporosos ($S > 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, v_p de 100 a 2800 nm) ou de poros intermediários ($10 < S < 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, v_p de 300 a 2,0. 10⁴ nm). Em adsorventes macroporosos ($S < 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, v_p de 20.10⁴ a 40.10⁴ nm) ou mesmo de poros intermediários, é determinado com o porosímetro de mercúrio (11,12).

Um dos métodos de adsorção de gases que é utilizado na determinação deste parâmetro envolve a aplicação da Regra de Gurtwitsch (11). Este método parte do princípio de que quando a isoterma de um gás está paralela à abcissa (onde se plota p/p_0), na faixa onde p/p_0 se situa entre 0,95 e 1,0, todos os poros do adsorvente estarão completamente cheios com o adsorvato na fase líquida. Assim o volume dos poros do adsorvente será dado pela equação:

$$v_p = x_a \bar{V}$$

(equação 3)

onde $\bar{V}$ é o volume molar do líquido adsorvido na temperatura do experimento.

c) Distribuição de poros

A função de distribuição $f(\bar{d}_p') = d(v_p)/d(d_p)$, onde $d(v_p)$ e $d(d_p)$ indicam a variação de volume dos poros e de diâmetro de poros em um dado material, respectivamente, é denominada de distribuição de poros por tamanho.

É determinada por métodos que utilizam gases ou porosimetria de mercúrio (11). Os métodos gasosos dão informações sobre a distribuição de microporos ou poros intermediários, enquanto a porosimetria de mercúrio abrange esses últimos e os macroporos.

A partir dos resultados das medidas determina-se a estrutura do poro com o uso de modelos (18) ou uma razão entre a variação do volume de poros e a variação de área superficial é dada sem recorrer a modelos (19).

As medidas que envolvem porosimetria de mercúrio podem ser interpretadas com o uso da equação de Washburn (11,20), na suposição de que o material em análise apresente poros cilíndricos:

$$p = \frac{4\sigma \cos\theta}{d_p} \quad (\text{equação 4})$$

onde: σ - tensão superficial do mercúrio (480 dina.cm^{-1})

θ - ângulo de contacto do mercúrio com as paredes dos poros (140°):

p - pressão de equilíbrio;

d_p - diâmetro do poro.

Poros de $1,0 \cdot 10^3$ nm de raio são penetrados pelo mercúrio acima da pressão de 700 atm (2). A penetração de microporos no entanto requer pressões muito altas. Se o adsorvente não possuir uma estrutura interna reforçada a mesma pode se romper pela pressão do mercúrio, antes que o mesmo penetre no poro.

Por esta razão é que no caso da sílica prefere-se usar os métodos de adsorção de gases, quando o propósito da medida for de pesquisa. No entanto na indústria o método de penetração de mercúrio é usado, apesar disso, pela sua maior rapidez de execução (2).

A maioria dos tipos de sílica-gel comercializados podem ser classificados em (1):

a) sílica de pequenos poros, com poros em torno de 2,5 nm de diâmetro médio, com área superficial específica de $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com volume de poros de cerca de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$;

b) sílica de grandes poros, com diâmetro médio de poros de 14 nm, volume de poros de $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e área superficial específica de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Algumas vezes, com o intuito de uniformizar o material, este pode ter sua textura modificada após sua preparação. Pode-se assim aumentar o diâmetro dos poros e consequentemente reduzir sua área superficial, tratando-o com vapor de água sob pressão a altas temperaturas (1073 - 1173 K) (21,22).

As grandezas citadas acima, aliadas à estrutura química da superfície, é que governam os fenômenos físicos e químicos que se passam com o material.

3. Composição da Sílica-Gel

Como já dito, a superfície deste material é composta de grupos silanóis bem como de água adsorvida, enquanto o interior do sólido apresenta ligações tipo siloxano.

A composição da superfície depende de diversos fatores, entre os quais o tratamento térmico a que o polímero é submetido e da área superficial do mesmo, ou seja, depende da "história" da amostra.

Diversos estudos tem sido realizados, visando determinar não só a quantidade dessas entidades químicas presentes na superfície, mas também seu comportamento face a tratamentos físicos (como aquecimento) ou químicos (como reações de modificações da superfície).

Num dos livros clássicos sobre o assunto, Iller (2) afirma que mais de cem estudos sobre desidratação de sílica já foram realizados. Os dados publicados não são completamente concordantes, o que é atribuído pelo autor à enorme variação existente na estrutura do material, bem como nas impurezas presentes como traços. Como exemplo é citado o abaixamento de 373 a 473 K na temperatura de desidroxilação da superfície quando estão presentes íons K^+ (2,23).

Diferenças de opinião ocorrem até nos modelos propostos para a descrição da superfície do sólido. Alguns autores, com base em estudos de desidratação, propõem a existência de mais de um tipo de ligação envolvendo a molécula de água à superfície. Assim, além da água ligada aos grupos silanóis por pontes de hidrogênio (que é removida a temperaturas inferiores), existiriam moléculas

presas por ligações coordenadas (21,24). Essa última ligação se daria entre um par de elétrons livres do oxigênio da molécula de água e o átomo de silício que possui orbitais d vazios e disponíveis para a ligação (21). Essas últimas moléculas se ligariam mais fortemente ao material, sendo removidas a temperaturas mais altas, acima de 473 K (24).

Essas idéias são parcialmente compartilhadas por Scott (25). Este autor propôs um modelo de camadas para a água ligada à sílica, com base em estudos termogravimétricos bem como em interações químicas de trialquilclorosilanos com a superfície. As moléculas mais próximas à superfície estariam mais fortemente ligadas (seriam removidas somente acima de 473 K), classificando-se como "quimicamente adsorvidas", enquanto em camadas superpostas haveriam moléculas fracamente ligadas, que seriam removidas apenas por aquecimento na faixa de 340 a 390 K.

Iller por outro lado refuta essas idéias (26), com base no que considerou como falsa suposição de Scott: o fato de tomar a quantidade total de grupos silanóis presentes na superfície, como sendo o número total de moléculas do trialquilclorosilano que reagem com a mesma. Também replicou a idéia da existência da primeira camada de água adsorvida, propondo, com base em seus estudos bem como nos de outros autores (2,27), que, no caso, estaria havendo uma interação entre os grupos silanóis da superfície com consequente formação de água.

A figura 2 dá uma idéia dos vários "tipos" de grupos presentes na sílica, de acordo com a maioria dos autores (2).

A maioria dos trabalhos são concordantes em afirmar que a água livre residual, presa por pontes de hidrogênio aos grupos

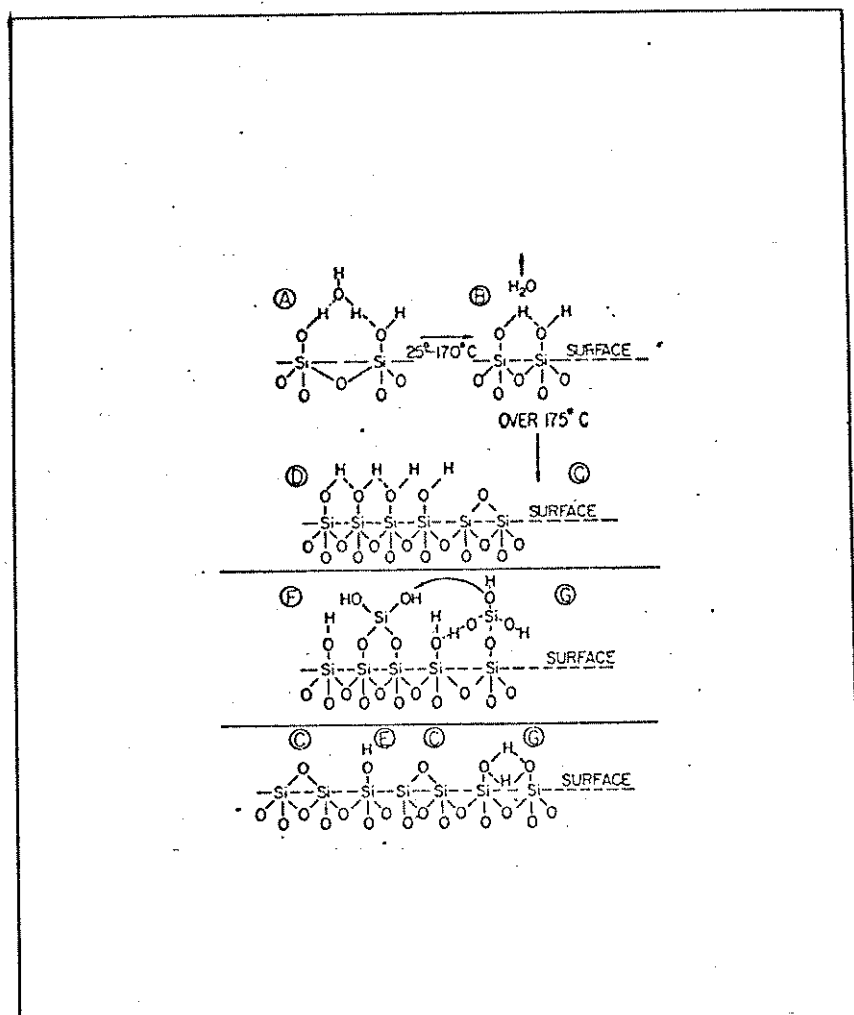


Figura 2 - Tipos de grupos hidroxilas postulados existirem sobre a superfície de sílica: A - vicinal hidratado; B - vicinal anidro; C - siloxano desidratado; D - superfície hidroxilada; E - isolado; F - geminal; G - vicinal com pontes de hidrogênio; F e G não existem em uma superfície que foi desidratada. (Extraído da ref. 2).

silanóis, pode ser removida por aquecimento a partir de 373 K, sendo que em torno de 440 K inicia-se a condensação dos grupos silanóis, liberando mais água (2,28,29). A 670 K quase a metade dos grupos hidroxilas já foram removidos, sendo que a maioria dos remanescentes são vicinais; esses grupos vicinais podem então adsorver água, rehidratando a superfície (23). Acima da faixa de 670-720 K mais grupos OH são removidos, aumentando a quantidade de grupos siloxanos; com isso é promovida a existência de grupos OH isolados, dificultando dessa forma a rehidratação (30). A cerca de 1020 K só grupos silanóis isolados estarão presentes, a uma concentração em torno de 1,3 grupos por nm^2 , como demonstrado por métodos físicos (31,32).

Todas essas variações estruturais contribuem para explicar as interações das diversas substâncias com a superfície do material, quando ativada a diferentes temperaturas.

A quantidade de grupos silanóis presentes na superfície tem sido determinadas de várias maneiras. Foram usados cálculos que envolvem considerações geométricas (33), métodos físicos de análise, como espectroscopia de infravermelho (34) ou ressonância nuclear magnética protônica (35), além de métodos químicos utilizando-se reagentes que interagem com os grupos silanóis quantitativamente, como o CH_3Li (36) ou tri-isobutilalumínio em heptano (37).

Os valores encontrados, após o material ser submetido a aquecimento a 393-423 K, variam de 4,5 a 8 grupos OH por cada nm^2 , dependendo do tipo de sílica que se tem em mãos (2,11,26,36,38). Na sílica-gel normalmente é aceito que a quantidade de grupos OH se situa entre 4 e 5 grupos nm^{-2} (39).

4. A Química de Superfície da Sílica-Gel

A sílica-gel comporta-se como um ácido fraco, com um pKa em torno de 9 (1). Seu comportamento químico, determinado pelos grupos silanóis presentes na superfície, permite não só a adsorção física de várias substâncias mas também interações químicas com consequente substituição das hidroxilas por moléculas orgânicas, modificando inteiramente as propriedades do material original.

As técnicas utilizadas para o estudo da superfície envolvem não só métodos físicos classicamente conhecidos dos químicos, como a espectroscopia de infravermelho (IV) e espectrometria de ressonância nuclear magnética (RMN), mas técnicas que geralmente são comuns à área da Física, como as espectroscopias eletrônicas: Auger (AES), fotoeletrônica (PES) e de perda de energia (EELS) (40). Essas técnicas fornecem informações sobre os níveis de energia (vibracional e eletrônico) do material adsorvido.

Outros métodos modernos investigam diretamente a composição da superfície, como a desorção estimulada de elétrons (ESD), espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) e espectroscopia térmica de desorção (TDS) (40). Também faz-se uso de técnicas que localizam a posição de átomos diretamente na superfície, como a difração de elétrons de baixa energia (LEED), entre outras (40).

No estudo da superfície da sílica-gel, material amorfo e poroso, encontra-se geralmente na literatura o uso de métodos e técnicas envolvendo IV (41,42), RMN- ^1H , RMN ^{13}C (44), RMN ^{31}P (43), RMN ^{29}Si (44), espectroscopia eletrônica de análise química (ESCA)

(45), etc.

4.1. Estudos Envolvendo Adsorção sobre a Superfície

As pontes de hidrogênio formadas entre a água e silanóis, constituem o principal fator envolvido na adsorção de moléculas na fase de vapor ou em solventes não aquosos sobre superfícies (2, 46).

Em alguns casos o adsorvato liga-se à superfície por mais de uma ponte de hidrogênio tornando impraticável a dessorção, como ocorre com as moléculas de $C_2H_5OC_2H_4OC_2H_4OC_2H_5$ na fase de vapor (2).

A. Adsorção em Fase Vapor

Diversos estudos, envolvendo as mais diferentes moléculas tem sido realizados (2,42). Os mesmos indicaram que para que a adsorção seja máxima, a superfície deve estar livre de água adsorvida e ter uma concentração máxima de grupos silanóis. Para que isto seja conseguido a sílica-gel deve ser aquecida a cerca de 453 K (47).

A técnica usada para este tipo de estudo, envolve a espectroscopia de infravermelho, bem como tipos especiais de celas que permitem o uso de vácuo e evaporação de líquidos que adsorverão sobre discos de sílica-gel prensados (42).

B. Adsorção em Solventes não Aquosos

Não há uma regra geral, baseada na estrutura ou proprie-

dades físicas de moléculas orgânicas, que permita prever a afinidade relativa dos grupos silanóis por moléculas em solução.

Os estudos de adsorção em solventes não aquosos são numerosos, sendo também aqui a espectroscopia de infravermelho uma das técnicas mais utilizadas (42).

Os estudos de adsorção de moléculas orgânicas em solu-ção tem abrangido os mais diversos aspectos, desde o posicionamento estereoquímico das mesmas sobre a superfície (2,48), passando por estudos espectroscópicos (49) e termoquímicos (50) que visam determinar o grau de interação dessas moléculas com os grupos silanóis, além da influência do solvente na adsorção (51).

Em relação à adsorção de sais inorgânicos que são solúveis em solventes orgânicos, determinou-se que a mesma se passa quando uma certa quantidade de água está presente no meio (52). Tanto o ânion quanto o cátion são adsorvidos. Na presença de álcool observou-se que não ocorre adsorção do sal (52); isso foi explicado com base na ocorrência de bloqueamento dos grupos silanóis da superfície por formação de pontes de hidrogênio com o álcool (52). Também um excesso de água aumenta a solubilidade do sal no solvente, impedindo a adsorção (52).

C. Adsorção em Solução Aquosa

A adsorção de moléculas orgânicas sobre sílica-gel em soluções aquosas, depende do pH do meio, e por conseguinte da carga elétrica que é criada sobre a superfície.

Em pH acima de 7 criam-se sítios SiO^- sobre a superfície; consequentemente o contra-íon (usualmente o cátion sódio hidrata-

do) permanece próximo desses sítios, impedindo a aproximação da molécula orgânica (2,53). Por outro lado, em baixos valores de pH, onde é pequena a carga superficial, a superfície fica coberta por uma monocamada de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio; desse modo a adsorção de moléculas orgânicas se passa competindo com a água pelos grupos silanóis (2).

Inúmeros trabalhos referem-se a adsorção de íons a partir de soluções aquosas (2). Os fatores que regulam essa adsorção incluem, além do pH, a força iônica do meio. O estudo da natureza dos sítios de carga iônica mostrou que existem íons que não se ligam apenas por forças puramente de atração iônica. Além dessas pode haver a formação de ligações covalentes entre o cátion metálico e os grupos silanóis, bem como outros tipos de interações, como as que envolvem cátions orgânicos de cadeia longa e hidrofóbica (como $(C_{16}H_{31})N^+(CH_3)_3$) (2). Neste último caso, em face de sua tensão superficial, a água repele as cadeias carbônicas que estão fora da superfície enquanto o nitrogênio catiônico e os ânions do meio são adsorvidos na superfície (2).

Na adsorção de íons metálicos também o pH do meio tem um papel fundamental, servindo até como fator de controle para separação das espécies presentes (55). Uma regra geral aplicável a adsorção de íons metálicos policarregados diz que a adsorção é iniciada quando o pH do meio se encontra 1 a 2 unidades abaixo do pH no qual o hidróxido metálico é precipitado (2). Este é um fato peculiar pois o que se esperaria é a ocorrência de adsorção em pH alto o suficiente para ionizar a superfície e desenvolver sítios de cargas negativas na mesma. No entanto a pH tão baixos como 2, onde a carga superficial é zero, ocorre a adsorção de íons como o

Fe^{3+} (55).

4.2. Modificações da Superfície da Sílica-Gel

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos visando modificar a superfície de sólidos, com o intuito de dotar os mesmos de propriedades específicas (56). A finalidade desse procedimento é a de se usar os novos materiais obtidos nos mais diversos campos: catálise (40,57,58), pré-concentração de traços de elementos (59, 60), separações cromatográficas (39,61,62), troca iônica (63,64), indústria eletrônica (65), biotecnologia (66,67), indústria de vidros (65,68) etc.

Os sólidos utilizados como suportes nas modificações envolvem materiais orgânicos, como celulose (69) ou poliestireno (57), e inorgânicos como vidro, argilas ou sílica (58).

Por outro lado tem-se os mais diversos tipos de moléculas orgânicas ancoradas na superfície, como macrocíclicos (70), enzimas (66,67), aminas (56,60,71), heterocíclicos (1), etc.

As modificações da superfície são arquitetadas tendo como base os grupos funcionais existentes na superfície do material original - no caso da sílica-gel, como já dito anteriormente, os grupos hidroxilas.

Às vezes a superfície da sílica-gel é modificada por uma impregnação com polímeros orgânicos, como as siliconas (72), que então revestem os poros do material. O procedimento seguido para tal consiste na dissolução do polímero em um solvente apropriado (por exemplo: poliamida em ácido fórmico), no recobrimento do suporte com essa solução, seguindo-se a evaporação do solvente (62).

Os polímeros de revestimento assim obtidos são de interesse em cromatografia líquida de alta velocidade (62).

No entanto, os materiais obtidos da modificação da superfície da sílica-gel e que são estudados e usados em maior escala, possuem moléculas orgânicas dispostas em uma camada unimolecular sobre a superfície, estando as mesmas ligadas covalentemente ao suporte. As principais reações de modificações utilizadas na obtenção desses materiais são agora descritas.

Ligações Covalentes

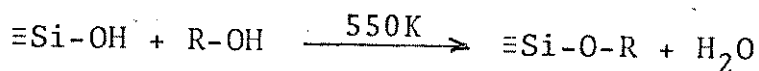
Os principais tipos de ligações covalentes obtidas com a matriz original são:

- A) $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$
- B) $\equiv\text{Si-NH-C}\equiv$
- C) $\equiv\text{Si-C}\equiv$

A estabilidade térmica, bem como a estabilidade em relação à hidrólise, aumenta na ordem $A < B < C$. No entanto a dificuldade em se obter as ligações aumenta na mesma ordem (61,62).

A. Ligação $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$

Tendo em vista o caráter ácido dos grupos silanóis, os mesmos podem reagir diretamente com alcoois, a temperaturas elevadas, de acordo com a equação (61,73):

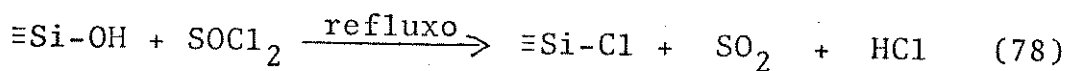


A quantidade de moléculas de álcool necessárias à formação da monocamada completa depende da estereoquímica da cadeia carbônica. Uma cadeia linear cobrirá uma menor área da superfície, em relação a uma cadeia ramificada (2); conseqüentemente gerará menor impedimento estérico entre cadeias vizinhas atingindo então maior quantidade de grupos silanóis. O álcool metílico é o único que consegue reagir com praticamente todos os grupos superficiais disponíveis na sílica (74).

Com alcoóis terciários a reação não se passa, isso, segundo Iller, é devido à decomposição do álcool, em razão da alta temperatura do meio. Este autor identificou buteno e água como produtos da decomposição de álcool ter-butílico quando da tentativa de efetuar a reação (2).

Os catalisadores utilizados na reação compreendem ácido clorídrico (75) e bases fracas, como as aminas (76). Estas últimas têm o inconveniente de acelerar a hidrólise do material obtido, caso não sejam eliminadas completamente do produto (75).

Uma outra maneira de se obter o derivado alcóxido é clorar primeiramente a superfície, para, numa segunda etapa, proceder à reação com o álcool. Diversos autores, entre eles Deuel e colaboradores (77) seguiram esse caminho, clorando inicialmente a superfície com cloreto de tionila:



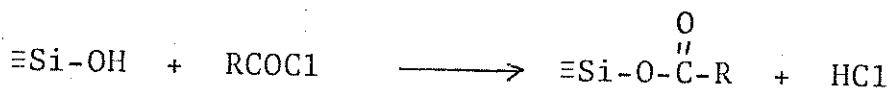
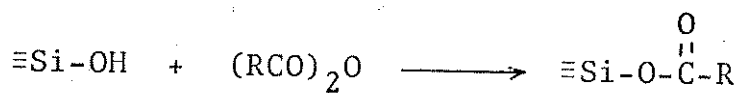
Deve ser lembrado que a cloração da superfície abre ca-

minho para outras reações, devido a alta reatividade da ligação silício-cloro.

Outros reagentes, além do SOCl_2 , podem ser utilizados na cloração da superfície como SiCl_4 (61,79), TiCl_4 (11) ou mesmo CCl_4 à temperatura de 673 K (80).

A superfície modificada, antes hidrofílica, torna-se hidrofóbica em face das cadeias carbônicas que dele se projetam(81).

Derivados esterificados podem ser conseguidos pela reação de anidridos ou cloretos de acilas diretamente com a superfí-cie (77):



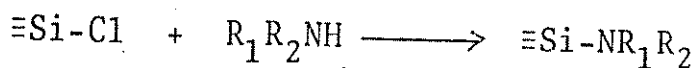
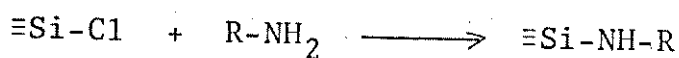
Essas superfícies esterificadas, entre outras coisas, são usadas em cromatografia gasosa como fase estacionária para separação de hidrocarbonetos de C_1 a C_4 , ou em cromatografia líqui-da na separação de aminas (62).

As ligações $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ não são estáveis à hidrólise (61 , 62); quando hidrolisadas, regeneram o álcool e dão origem a silo-xanos (2). Isso traz desvantagens para o seu uso em cromatografia líquida devido a que mesmo pequenos conteúdos de água presentes em solventes apolares, como o heptano, é suficiente para promover a hidrólise de alguns materiais mesmo a baixas temperaturas, dimi-nuindo então a capacidade de retenção da fase estacionária (61). Porém, a estabilidade térmica e hidrolítica depende do radical al-cóxido ligado à superfície, podendo em alguns casos chegar a tem-

peraturas elevadas (2).

B. Ligação $\equiv\text{Si-NH-C}\equiv$

Consegue-se obter essa ligação pela reação de sílica clorada com aminas primárias ou secundárias (82):



Os grupos R ligados ao grupamento amínico podem trazer na cadeia carbônica outros grupos funcionais, como COOH , NH_2 , aromáticos, etc. (82).

As fases estacionárias obtidas da modificação são estáveis na faixa de pH entre 4 e 8 (62,82). Sílica com esse suporte é utilizada em cromatografia líquida de alta pressão (82).

C. Ligação $\equiv\text{Si-C}\equiv$

Como já dito, este é o tipo de ligação que apresenta maior estabilidade térmica e à hidrólise, apresentando no entanto maior grau de dificuldade na sua obtenção, em relação às anteriormente descritas.

Vários métodos são citados na literatura para a obtenção desta ligação:

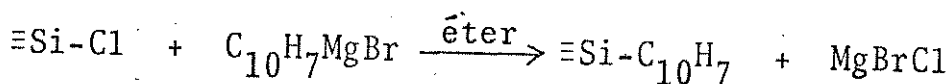
a) Tratamento da superfície clorada com um reagente de Grignard:



onde R - radical orgânico

X - halogênio (Cl, Br, I).

Locke e colaboradores (61) utilizaram-se deste método para ligar a molécula de naftaleno à superfície, obtendo ótimos resultados:



b) Reação da sílica-gel clorada com organometálicos de lítio (83):



As reações precedentes fazem uso de compostos organometálicos. Cuidados devem ser tomados na destruição do excesso desses reagentes após se efetuar a reação. Isso em face de que a sílica-gel se solubiliza, caso o pH do meio seja elevado acima de 9.

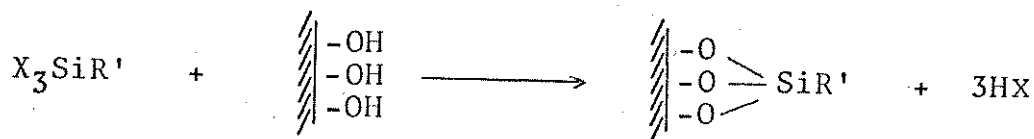
Outra reação envolvendo organometálico, a reação de Wurtz (84), foi testada na tentativa de formar a ligação Si-C sem no entanto apresentar rendimentos iguais às reações acima descritas (61).

c) O importante fato de que o triclorosilano se adiciona às ligações duplas das olefinas, primeiramente relatado por Whitmore e colaboradores em 1947 (85,86), leva a outra maneira de se obter o átomo de carbono ligado diretamente à superfície da sílica, como mostrado na sequência a seguir:



Exemplos deste procedimento podem ser encontrados no trabalho de Kapka e Hetflejs (87).

d) Um quarto método a ser aqui citado, baseia-se na propriedade que possuem os alcoxisilanos de reagirem com os grupos hidroxilas (1, 88):



onde, $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$ e $\text{R}' =$ grupo organofuncional

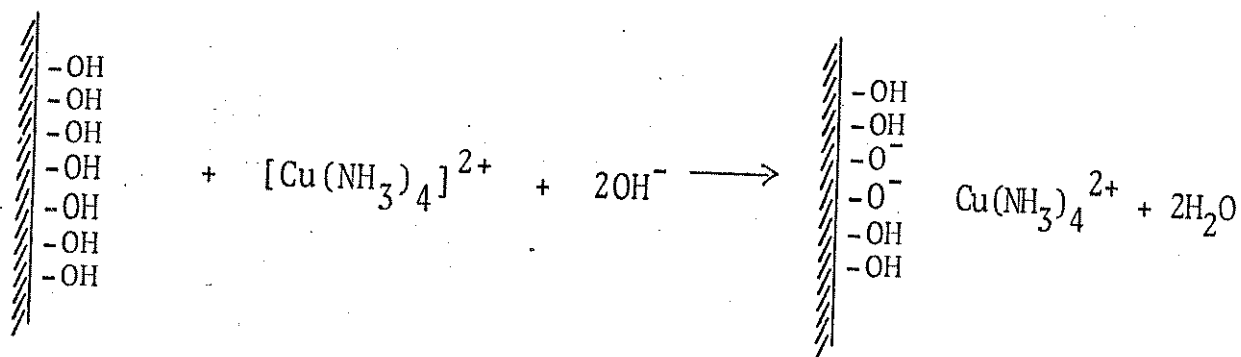
Na realidade os métodos c) e d) são semelhantes, podendo ser utilizado qualquer reagente contendo grupos X que seja facilmente hidrolizável, como $\text{OR}, \text{NH}_2, \text{Cl}, \text{OCOR}$, etc. (88).

Allum e colaboradores (88) justificam o uso deste método pelo fato da reação se passar a temperaturas moderadas e em apenas uma etapa, já que em seu país se encontra facilmente à venda os reagentes $\text{X}_3\text{SiR}'$.

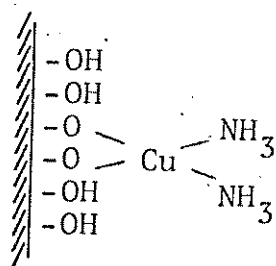
A propósito, deve-se ressaltar aqui que após a publicação do trabalho de Allum e colaboradores (88), verificou-se um considerável aumento de trabalhos na literatura especializada, envolvendo modificações da superfície da sílica-gel através dos métodos descritos por aqueles autores.

4.3. Complexos Metálicos Suportados

Além da interação de íons metálicos com a superfície da sílica-gel, pode-se também obter a imobilização de complexos nessa superfície, usando-se as propriedades ácidas do suporte, como ocorre com o composto $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ (1):



Em face da labilidade dos ligantes NH_3 pode ocorrer o processo de formação da espécie abaixo (1, 89):



A superfície original pode ser regenerada pela adição de ácido ao meio (1).

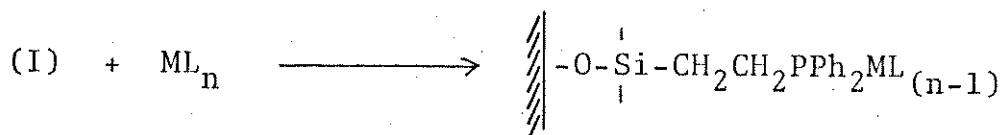
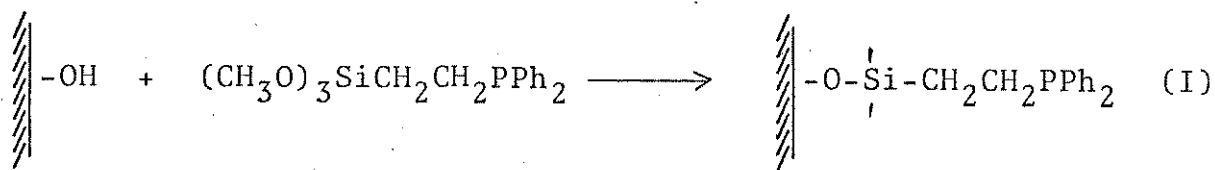
Diversos outros exemplos de complexos metálicos envolvendo grupos amínicos, etilenodiamínicos ou mesmo organometálicos e a superfície da sílica-gel podem ser encontrados na literatura (90, 91, 92).

A introdução de grupamentos organofuncionais coordenantes na superfície, permite a obtenção de complexos mais estáveis

(termodinâmica e cineticamente falando), que os conseguidos com a superfície original. Além do mais, consegue-se complexos que já foram estudados em meio homogêneo e dos quais se conhece o comportamento frente a determinados processos, como catálise, o que permite comparar seu desempenho quando na superfície.

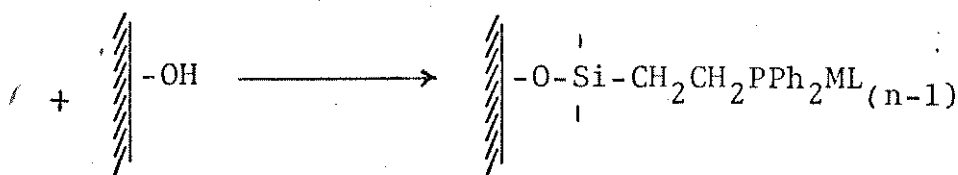
A obtenção de complexos suportados na superfície, via grupo funcional, pode ser conseguida por duas rotas (58,88):

a) Fixação do grupo funcional coordenante (R) na superfície, seguindo-se a complexação (58, 83,88). Exemplo:



onde: M = metal e Ph = grupo fenila

b) Formação do complexos com o metoxisilano em meio homogêneo, seguindo-se a fixação do mesmo à superfície (58,88):



A primeira rota permite preparar complexos que são instáveis em solução (por exemplo, aqueles que dimerizam), pelo fato de

que a rigidez da superfície evita interações moleculares (58,88). Outras vantagens oferecida por este caminho envolve:

i) a possibilidade de permitir a preparação de grupo organofuncionais ligados à superfície, a partir de um grupo funcional anteriormente ligado, usando-se métodos que não seriam possíveis de serem realizados através da segunda rota (88). Como exemplo: reagindo $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ com 4-picolil-lítio ($4\text{-LiCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) obtém-se $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, ao passo que a reação do derivado litiado com $(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ não acontece, devido à reatividade do grupo metóxido (88).

ii) a superfície da sílica gel pode ser alterada, diminuindo sua polaridade por eliminação dos grupos silanóis livres (isso pode ser feito efetuando-se uma reação de sililação do material após a fixação do grupo organofuncional). Esse processo possibilita o controle do microambiente do centro catalítico, controlando por conseguinte a atividade e a seletividade do catalisador que será suportado (88).

A grande desvantagem da rota a consiste na dificuldade de caracterização precisa do complexo formado na superfície e, no caso de catalisadores, de seus centros ativos.

Usando-se a segunda rota essa desvantagem é em parte controlada. Em parte porque não há uma certeza absoluta de que a estrutura será mantida quando da ocorrência da reação com a sílica-gel. Procura-se então preparar o complexo nas mais brandas condições possíveis.

Entretanto, esse segundo método permite caracterizar o complexo fora do suporte por técnicas analíticas convencionais. Além do mais, pode-se controlar a razão metal-ligante.

Acontece, por outro lado, que às vezes a caracterização é dificultada por não ser possível se obter o complexo na forma cristalina, mas, sim na forma de óleo (88). Além do mais há que se ter muito cuidado no manuseio do material, em função da possibilidade de ocorrência de hidrólise do silano, com consequente polimerização.

5. Aplicações Cromatográficas e Catalíticas da Sílica-Gel com Superfície Modificada

Os usos da sílica-gel são os mais variados possíveis, indo desde o reforçamento de sólidos orgânicos, como borracha (2), passando pela incorporação da mesma em materiais odontológicos, como nas denominadas resinas compostas (93) e chegando até a química fina, quando é utilizada como suporte para catalisadores (58).

Nesta parte do trabalho será dada atenção apenas ao uso do material modificado em catálise e em cromatografia.

5.1. Aplicações da Sílica-Gel Modificada em Cromatografia

Sebastian e Halasz (94) foram os responsáveis pelos primeiros estudos referentes à preparação de fases quimicamente ligadas à sílica-gel, visando o seu uso em cromatografia. Foram esses autores que popularizaram o uso dessas fases (39).

O material é usado geralmente como enchimento de colunas cromatográficas. Alguns exemplos de usos do material em cromatografia já foi dado ao longo do trabalho.

As vantagens da cromatografia processada com sílica ou

outro suporte modificado, em relação a suportes sem modificação são (62):

a) a pressão de vapor (ou melhor, a pressão de sublimação) da fase ligada quimicamente é desprezível;

b) o registro gráfico do cromatograma é obtido geralmente com a linha de base estável, conseguindo-se excelentes resultados em cromatografia gasosa de fluxo programado. Como consequência, minúsculas quantidades de amostras podem ser separadas ou detectadas, aumentando-se por conseguinte a precisão da análise;

c) a seletividade da fase estacionária pode ser variada enormemente com os grupos funcionais que podem ser ligados à superfície.

Em cromatografia líquida as fases mais comumente usadas são: aminas ($-(CH_2)_nNH_2$), nitrilas ($((CH_2)_nCN)$), fenila ($((CH_2)_nC_6H_5)$), octadecila ($((CH_2)_{17}CH_3)$), além de várias resinas trocadoras de íons (39).

Em cromatografia gasosa as fases mais comumente usadas incluem alcanos e organosiliconas poliméricas (39). Os estudos nesta área mostram que solutos não polares interagem com o alcano ligado à superfície por um mecanismo de adsorção, ocasionando sua retenção na coluna (95).

Já o mecanismo de retenção que se passa em cromatografia líquida é mais complexo, em face da fase líquida móvel ter um papel ativo no processo (96). Efeitos hidrofóbicos são aventados na explicação do processo de separação e seletividade (39,96), sendo a natureza da fase móvel, bem como sua força iônica, fatores importantes a serem levados em conta (97).

A sílica-gel modificada tem sido utilizada também na re

tenção de íons metálicos, por complexação dos mesmos com o radical coordenante fixo ao suporte, assim como em troca iônica.

As resinas de troca iônica comumente usadas são compostas de sais quaternários de aminas (63) ou mesmo grupos sulfônicos (98).

Sílica-gel modificada com grupos funcionais quelantes tem sido usada em pré-concentração de metais (59,60,99,100). O procedimento analítico consiste em passar a solução contendo o(s) ion(s) e ser(em) analisado(s) por uma coluna contendo o suporte modificado, ocorrendo a retenção dos mesmos (ao invés da coluna, a sílica-gel modificada pode também ser agitada no meio contendo os íons). Posteriormente a quantidade de íons retido pode ser determinada na própria resina por espectrometria de raios-X (59) ou análise de ativação de nêutrons (59), entre outros métodos. Pode-se também eluir os íons retidos e determinar sua quantidade por métodos instrumentais de análise em solução, como absorção atômica (99,100). Os íons podem também ser eluídos separadamente, no caso de retenção de mais de um tipo de íon; para tal usam-se soluções de diferentes pH (100).

Amostras de água contendo íons como chumbo, cádmio e zinco (99), além de cobre (99,101) e outros metais de transição (59,60,101,102) presentes na ordem de partes por bilhão podem ser analisados pela técnica de pré-concentração. O método tem sido aplicado também a solventes não aquosos, como álcool carburante (100).

5.2. Aplicações em Catálise

A partir da década de sessenta apareceram novas áreas relacionadas ao estudo e desenvolvimento de catalisadores. O uso de complexos de metais de transição trouxe maior especificidade às reações envolvendo catálise homogênea (103).

Simultaneamente a catálise heterogênea também foi mudando significativamente. Catalisadores heterogêneos tradicionais foram formulados por impregnação de sais metálicos em óxidos inorgânicos através de calcinação. Gerou-se assim catalisadores extremamente ativos (103) como WO_3 -sílica Re_2O_7 -sílica, que são utilizados em reações de desproporcionamento de olefinas.

Também desenvolveram-se catalisadores com resina de troca iônica, inicialmente usada na hidrólise de ésteres em solução aquosa. Resinas macrorreticulares, desenvolvidas em 1962, forneceram catalisadores ácidos ou básicos que operavam em meio aquoso ou em solventes não aquosos (103).

Uma maneira encontrada para aliviar a limitação imposta pelo solvente em determinados processos, foi incorporar grupos não polares oleofílicos à resina; isso possibilitou maior contacto com solventes apolares, fazendo com que os sítios catalíticos ficassem acessíveis (104).

No final da década de 1960 foram descritas técnicas que combinavam todos os desenvolvimentos acima, aparecendo patentes e artigos sobre o que se denominou "catalisadores heterogeneizados de metais de transição". Daí para a frente, de acordo com Whitehurst (103), a quantidade de trabalhos sobre esses catalisadores aumentou exponencialmente. Esses catalisadores, considerados de terceira geração (58), consistem em um metal de transição comple-

xado a um ligante, que por sua vez está preso a um sólido.

Os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens e desvantagens em relação ao homogêneos, a saber (57,58):

a) Separação do meio reacional: o catalisador heterogêneo leva vantagem sobre o homogêneo por ser possível separá-lo do meio por métodos simples, como filtração. Já o homogêneo requer a incorporação no processo químico de meios mais dispendiosos como destilação ou troca iônica.

b) Eficiência: neste item o catalisador homogêneo leva vantagem já que todas as moléculas do catalisador presentes no meio estão teoricamente disponíveis como centros catalíticos. Isso não ocorre com os átomos ou moléculas que não estejam presentes na superfície do outro tipo de catalisador, que é o local onde a reação se passa. Assim são necessárias menores quantidades do primeiro tipo de catalisador em relação ao heterogêneo para se obter a mesma eficiência no processo.

c) Reprodutibilidade: a estrutura da superfície do catalisador heterogêneo depende do método de preparação e de sua história após a preparação. Por este motivo o homogêneo, por possuir estrutura e estequiometria definidas, leva vantagem.

d) Especificidade: um catalisador heterogêneo pode apresentar vários sítios ativos na forma de defeitos da superfície do suporte; por possuir apenas um sítio ativo, o catalisador homogêneo supera o heterogêneo em especificidade.

e) Estabilidade térmica: os catalisadores heterogêneos que envolvem metais ou óxidos geralmente superam neste item os catalisadores homogêneos em grande escala. Isso torna-se uma grande vantagem no caso de reações que têm sua velocidade aumentada

com o aumento da temperatura.

f) Solvente: a faixa de solventes adequados às reações que envolvem catálise homogênea é frequentemente limitada pela solubilidade do catalisador; isso obviamente não afeta o catalisador heterogêneo.

g) Controle de propriedades: no catalisador homogêneo as propriedades eletrônicas e estéricas podem ser variadas e frequentemente controladas, enquanto isso não ocorre com o heterogêneo.

Do que foi exposto, pode-se pensar que no balanço geral os catalisadores homogêneos levam vantagens sobre os heterogêneos. No entanto, por ser a separação do catalisador do meio reacional um item da maior importância (57), poucos processos químicos baseiam-se hoje em dia na catálise homogênea (58).

Por outro lado, os catalisadores suportados, ou heterogeneizados, por serem um híbrido entre os dois tipos acima comparados, oferecem vantagens adicionais, entre as quais (57):

- i) são estruturalmente definidos;
- ii) permitem a mudança da estequiometria em relação ao átomo metálico;
- iii) possibilitam a estabilização na matriz de estruturas que são instáveis em meio homogêneo.

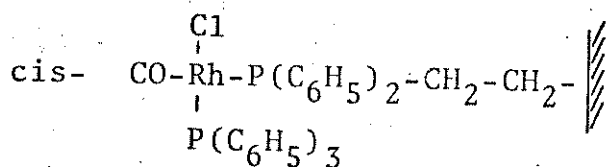
Nos catalisadores heterogeneizados a atividade catalítica é influenciada profundamente pela natureza do suporte. Assim, em suportes orgânicos a ausência de uma estrutura rígida faz com que sua conformação, e por consequência o tamanho e a forma de suas partículas, sejam influenciadas fortemente pelo solvente, a temperatura e a pressão (88). A sílica por outro lado é mecanicamente rígida e não é afetada pelas mais severas condições de tem-

peratura e pressão, além do solvente. Além do mais, a sílica-gel como suporte leva vantagens sobre outros materiais inorgânicos sólidos, em face de ser mais inerte que os mesmos (88).

Com os suportes orgânicos consegue-se um maior grau de funcionalização da superfície, em relação aos inorgânicos (103). Esse fato aparentemente favorece o uso de suportes orgânicos, já que nos mesmos a distância entre os grupos pendentes é menor, facilitando a complexação e tendo maior quantidade de sítios ativos na superfície. No entanto, em face de sua flexibilidade os mesmos podem envolver o complexo metálico a ponto de impedir o acesso dos reagentes aos pontos onde a catálise se processaria. Esse fato é exemplificado pela reação de hidrogenação de olefinas, onde são usados complexos de Rh(I) com fosfinas. A atividade do catalisador é aumentada quando o mesmo está ligado à superfície da sílica gel, em relação a quando se tem uma matriz de poliestireno ou cloreto de polivinila (105).

Alguns exemplos de reações onde a sílica-gel é utilizada como suporte para catalisadores, incluem:

Hidroformilação. O catalisador abaixo apresentou alta eficiência na hidroformilação do propeno (106, 107):



Visando a hidroformilação do hexeno-1 usam-se outros complexos precursores, que são ligados à sílica-gel fosfinada como $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P(C}_6\text{H}_5)_2]_3(\text{CO})\text{H}$ (58) $[\text{Rh}(1.5\text{COD})\text{Cl}]_2$, $[\text{RhCl}(\text{CO}_2)]_2$ e $[\text{Co}(\text{acac})_2]$.

No processo industrial de hidroformilação, as carbonilas e fosfinas de cobalto são utilizadas como catalisadores homogêneos (108). Em 1976 foram introduzidos os catalisadores de ródio como o $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$. Esses catalisadores têm a vantagem de "trabalharem" a baixas pressões, o que em parte baixa os custos industriais. No entanto a vantagem econômica depende grandemente da vida útil do catalisador, que, no caso, é de difícil recuperação. O fato desse problema deixar de existir quando o catalisador está suportado, fez com que aumentasse enormemente o interesse por este tipo de catalisador usando como suportes não só a sílica-gel mas também outros sólidos como carbono e alumina (88).

Estudos recentes envolvendo complexos de ródio imobilizados sobre a superfície da sílica-gel, indicaram que o mecanismo da reação de hidroformilação envolve um mecanismo de eliminação dinuclear redutiva (109).

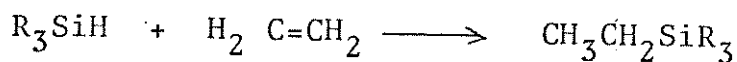
Hidrogenação. O complexo $\text{RhP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ suportado em sílica-gel é indicado para a hidrogenação do propeno. Na hidrogenação do hexeno-1 usa-se $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})$ (88) e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ suportado sobre sílica-gel fosfinada (58).

Quando se requer uma hidrogenação seletiva de uma olefina em uma mistura de olefinas, usa-se o catalisador suportado em uma matriz não rígida, como o poliestireno. Isso em face do que foi descrito anteriormente a respeito da flexibilidade do suporte. Por outro lado, o suporte sílica-gel é indicado quando se requer uma rápida hidrogenação, sem necessidade de seletividade (88).

Há pouco tempo Czarova e Capka estudaram a atividade de complexos de ródio (I) contendo trietoxisililalquil e difenilfosfinas como ligantes, na hidrogenação do hepteno-1 e do octeno-1

(110). Comprovaram que a atividade do catalisador suportado é diminuída quando a cadeia carbônica, que separa o átomo de silício do grupamento fosfina, é aumentada. Quando apenas um grupo metileno está presente, comprovou-se alta atividade do catalisador. A explicação do fenômeno é dada em termos da menor mobilidade apresentada pelo átomo de ródio quando preso a cadeias menores.

Hidrosililação. Uma reação de hidrosililação corresponde à adição de unidades R_3Si e H (R = alquil, alcoxi ou haleto), a um grupamento insaturado, como olefina, cetona, etc:



Diversos catalisadores precursores foram suportados sobre sílica-gel, tais como: $RhCl(PPh_3)_3$, $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, $RhH(CO)(PPh_3)_3$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $RhCl_3$, $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$, $PdCl_2$ e H_2PtCl_6 . Ainda, foram estudados pelo grupo de Capka e Michalska, para atuarem sobre diversos substratos, como butadieno, hexeno-1 e éter vinílico, usando os agentes hidrosililantes: $HSiCl_3$, $(C_2H_5O)_3SiH$ e $(C_2H_5)_3SiH$ (87, 111, 112).

Polimerização. Encontra-se citada na literatura a polimerização do etileno usando-se os complexos $Zr(\pi-C_3H_5)_4$, $Nb(\pi-C_3H_5)_4$ e $Cr(\pi-C_3H_5)_4$ suportados em sílica (113).

Neste tipo de reação não há vantagem da catálise heterogênea em relação à homogênea, uma vez que o polímero, de alto peso molecular, separa-se facilmente da solução, devido a sua insolubilidade.

Isomerização de α -olefinas. Esta reação geralmente acompanha a hidroformilação (58). Em face disso, pouca coisa é encon-

trada na literatura visando unicamente a reação de isomerização com catalisadores suportados.

Alguns exemplos no entanto podem ser apresentados: o complexo $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ suportado sobre sílica-gel mostrou ser cem vezes mais efetivo na isomerização de α -olefinas do que quando o mesmo complexo encontrava-se fora do suporte (59,114).

Outro exemplo é a isomerização do buteno-1 com o complexo $\text{HAuOs}_3(\text{CO})_{11}$ suportado em sílica-gel (115,116).

6. Objetivos do Trabalho

Do que foi exposto, pode-se perceber o amplo uso da sílica-gel com superfície modificada.

Há cerca de quatro anos, um grupo de pesquisas do Instituto de Química da UNICAMP, interessou-se por estudos relacionados à interações de íons metálicos com grupos funcionais quelantes imobilizados sobre a superfície da sílica-gel (100, 117-136). Deve-se ressaltar que também foram desenvolvidos trabalhos envolvendo adsorção de bases orgânicas em solventes não aquosos sobre sílica gel não modificada (50, 137-139).

Esta sistemática de trabalho que trata da adsorção de íons metálicos na interface solução/superfície funcionalizada é objeto de pesquisa de nosso laboratório, sendo que, as primeiras publicações deste assunto começaram a aparecer em 1981 (117,118).

Os estudos efetuados e em andamento envolvem modificações da sílica-gel com etilenodiamina (130), imidazol (100,129), aminopiridinas (127,133), sais de ônios (128, 136) e acetilhidra-

zida (140). Têm sido estudados a interação de íons metálicos com diversos materiais obtidos, em meio não aquoso (100, 117-136), investigados os ambientes dos complexos formados na superfície (100, 129, 130), a termodinâmica da interação metal-ligante imobilizado (130) ou interação base orgânica-sílica-gel não modificada (50). Além disso, tem sido estudada a aplicação dos novos materiais obtidos em pré-concentração de metais em álcool carburante hidratado (100).

Dando continuidade à linha de pesquisa do grupo, o presente trabalho pretende realizar um estudo comparativo das propriedades dos materiais obtidos das reações de funcionalização da sílica-gel com as três aminopiridinas, frente à interações com os íons Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Os aspectos que deverão ser abordados no mesmo envolvimento:

- a) Estimativa do grau de funcionalização do material original frente às moléculas orgânicas;
- b) Determinação da capacidade de fixação dos íons metálicos em meio acetônico e etanólico em relação aos três materiais;
- c) Enquadramento da interação íon metálico-ligante suportado em modelos teóricos de adsorção;
- d) Estudo termoquímico da interação íon metálico-ligante suportado;
- e) Comportamento cinético dos quatro íons metálicos complexados aos três materiais obtidos, frente à decomposição da água oxigenada em meio alcoólico;
- f) Teste da capacidade catalítica do material que melhor se comportar em relação à decomposição da água oxigenada, em relação

ção a uma reação química que envolva um peróxido orgânico em uma reação de epoxidação de uma olefina.

Não se espera com o trabalho esgotar os assuntos tratados, mas sim fornecer uma pequena contribuição aos estudos envolvendo sílica-gel modificada.

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas as diversas sínteses efetuadas, as preparações dos sais metálicos, tratamento dos solventes, as análises que foram submetidos os compostos, além de dados referentes à instrumentação utilizada no trabalho.

1. Solventes

Quando foram submetidos à secagem, usou-se os procedimentos descritos na literatura (141), os quais são descritos:

a) Metanol

Os produtos marcas Grupo Química ou Merck foram refluxados com uma mistura de magnésio e iodo por cerca de quatro horas, após o que foram destilados.

b) Éter Etílico

Este solvente da marca Grupo Química, foi usado sem purificação em lavagens dos produtos suportados sobre sílica-gel.

Para a preparação do cloreto de zinco, o solvente foi seco deixando-o em contacto com fitas de sódio por uma noite, após o que foi destilado.

c) Xileno

O produto marca Carlo Erba RPE, de ponto de ebulição

140°C, foi seco pelo mesmo método usado quando da secagem do éter etílico.

d) Etanol

Foi utilizado o produto absoluto da Merck sem qualquer purificação.

e) Acetona

O produto marca Grupo Química foi seco colocando-o em contacto com sulfato de cálcio anidro cerca de doze horas. Seguiu-se refluxo da mistura por duas horas e então o solvente foi destilado. O sulfato de cálcio utilizado foi previamente calcinado em mufla por quatro horas a 673 K.

2. Preparações

a) 3-cloropropiltriclorosilano

Esta preparação foi efetuada segundo o método desenvolvido por Ryan e colaboradores (142). Para tal, utilizou-se um balão de fundo redondo de três bocas equipado com agitador, termômetro e funil de adição. O cloreto de alila (Carlo Erba) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ recém-destilado 19,0 g (0,25 mol) contido no balão, recebeu a adição estequiométrica de triclorosilano de procedência da Engenharia Mecânica da UNICAMP. Adicionou-se a seguir uma pequena ponta de espátula do ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6) dissolvido em uma quantidade mínima de n-butanol. A mistura foi aquecida a 338 K sob agitação em banho-maria cerca de duas horas, após o que foi adicio

nado à mesma uma outra mistura de cloreto de alila 19,0 g (0,25 mol) e triclorosilano 36,5 g (0,27 mol). Essa última adição foi feita sob agitação e a uma velocidade tal que a temperatura do meio não ultrapassou 350 K. O excesso de triclorosilano e os produtos (propiltriclorosilano e 3-cloropropiltriclorosilano) foram destilados a seguir, recolhendo-se o produto principal de maior ponto de ebulição (450 K), à pressão ambiente. O rendimento da reação em relação ao 3-cloropropiltriclorosilano é de 65% (142).

b) 3-cloropropiltrimetoxisilano

Este composto foi preparado pela reação de 3-cloropropiltriclorosilano com metanol (142). O produto da preparação anterior 64,0 g (0,30 mol) foi aquecido a 338 K em um balão de fundo redondo de três bocas equipados com condensador de refluxo, funil de adição e termômetro. Foi então adicionado ao mesmo, lentamente e sob agitação, uma quantidade de metanol seco equivalente a quatro vezes o número de moles do primeiro composto. A mistura foi refluxada por 4 horas. Após o refluxo borbulhou-se ao meio nitrogênio gasoso com a finalidade de eliminar parte do ácido clorídrico formado na reação. Destilou-se a seguir à pressão ambiente o excesso de metanol, misturado ao ácido clorídrico remanescente. Recarregou-se o balão contendo o produto com mais 100 cm³ de metanol e destilou-se novamente o solvente (isso foi feito com a finalidade de arrastar algum ácido clorídrico remanescente). Destilou-se então o produto em linha de vácuo (pressão de 1,33 Pa), usando-se uma pequena coluna de Vigreux (10,0 cm), sendo a temperatura externa no banho de óleo 318-323-K.

O produto foi caracterizado por espectroscopia de ressonância nuclear magnética protônica e espectroscopia de infravermelho.

c) Sílica-gel modificada com 3-cloropropila, $\begin{array}{c} \diagup -O \\ | -O \\ \diagdown -O \end{array} \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}, (\text{SIL-O})$

Foram tomados 50,0 g de sílica-gel Merck de área superficial $560 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e granulação 70-230 mesh que, após ser colocada para secar a 413 K por seis horas em um tubo em U, sob corrente de nitrogênio seco, foi suspensa em $150,0 \text{ cm}^3$ de xileno seco em um balão de fundo redondo de 500 cm^3 de duas bocas. Seguiu-se então a adição de 20,0 g (0,10 mol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano. Adaptou-se ao balão um agitador mecânico e um condensador e refluxou-se a mistura por cerca de 8 horas, após o que foi esfriada e o material sólido separado por filtração em funil de placa sintetizada. Foi então lavado com água, seguida de etanol e acetona. Logo após foi lavado com etanol a quente em aparelho Soxhlet durante 48 horas e finalmente seco em linha de vácuo à temperatura de 393 K por 6 horas. O controle do produto foi feito através da análise de cloreto.

d) Reações de modificação da superfície da sílica-gel com aminopiridinas

Da reação de SIL-O com 2,3 ou 4-aminopiridinas foram obtidos os três produtos principais do nosso trabalho.

A seguir será descrita a reação de síntese da sílica-

gel com 2-aminopiridina. Os demais produtos foram obtidos de maneira idêntica.

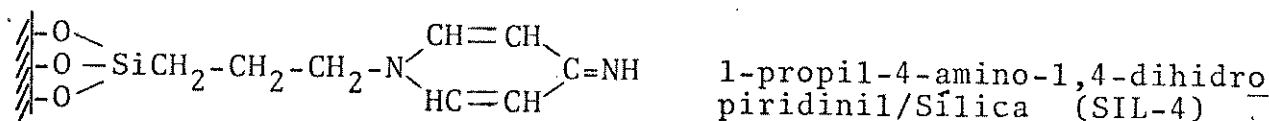
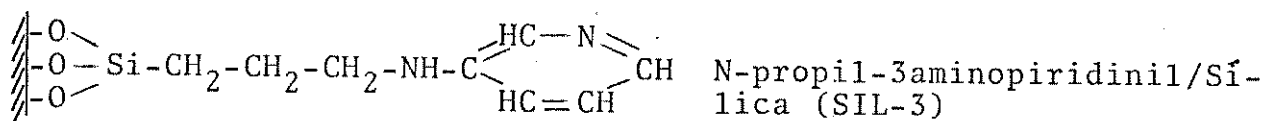
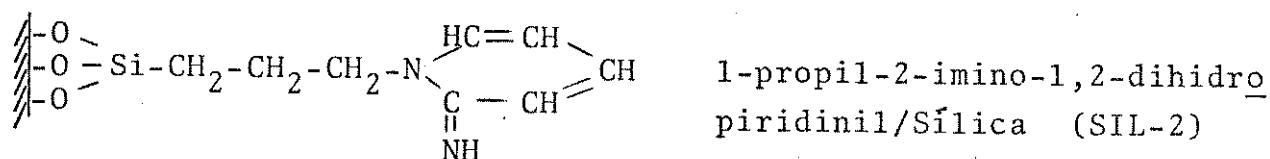
Assim sendo, 15,0 de SIL-0 foram suspensas em 50,0 cm³ de xileno em um balão de fundo redondo equipado com condensador de refluxo. A este balão foi adicionado, sob agitação magnética, cerca de 70,0 g (7,4 x 10⁻² mol) de 2-aminopiridina marca Carlo Erba. A mistura foi então refluxada durante 5 horas, após o que foi esfriada e o material sólido separado por filtração em funil de Buchner. Após lavagens a frio com água e acetona, seguiram-se lavagens a quente com etanol em extrator Soxhlet por 48 horas. Com a finalidade de eliminar 2-aminopiridina ligada à superfície apenas por pontes de hidrogênio, o material foi então submetido ao seguinte tratamento: a) imersão em água seguida da adição de ácido clorídrico diluído até pH 5,0; b) lavagens com água, seguidas de decantações, até eliminação dos íons cloretos (processo que durou duas semanas); c) adição de solução diluída de hidróxido de sódio, elevando-se até 8,0 o pH do meio; d) novas lavagens com água até eliminação dos novos íons cloretos liberados (processo que durou uma semana); f) secagem em linha de vácuo durante 6-8 horas à temperatura de 393 K. Como agente evidenciador de íons cloreto, foi usado o nitrato de prata.

Cada material obtido foi submetido à análise quantitativa elementar de nitrogênio, através do método de Kjeldhal em nosso laboratório (143,144).

Também foram efetuadas análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos laboratórios do Centro de Pesquisas das Indústrias Rhodia em Paulínia-SP. Os resultados foram concordantes com aqueles obtidos anteriormente para o nitrogênio.

Qualitativamente evidenciou-se a fixação das moléculas orgânicas à superfície, através de espectroscopia de infravermelho.

Em face das propriedades químicas diferentes das três aminopiridinas, os produtos das reações são diferentes, analogamente ao que ocorre em meio homogêneo (145). Com a 2 e 4-aminopiridinas o radical alquila fica ligado ao nitrogênio do anel piridínico, enquanto que com a 3-aminopiridina a substituição se passa no grupamento amina. Assim, propomos as seguintes estruturas para os produtos obtidos:



e) Cloridrato de 1-butil-2-imino-1,2-dihidropiridina

Com a finalidade de comprovar a formação em meio homogêneo das dihidroaminopiridinas, foi preparado o produto acima inti-

tulado, pela reação de cloreto de butila normal com 2-aminopiridina.

Para tal, tomou-se 9,4 g (0,10 mol) de 2-aminopiridina marca Carlo Erba RPE e dissolveu-se em 25 cm³ de xileno Carlo Erba aquecido a 318 K, contido em um balão de fundo redondo de 100 cm³. Adicionou-se a um balão 5,2 cm³ (0,050 mol) de cloreto de n-butila Carlo Erba RP, acoplou-se ao mesmo um condensador e colocou-se a mistura para refluxar a 143 K durante 4 horas. Quando a temperatura da mistura atingiu 383 K notou-se uma turvação no meio. Após o refluxo a mistura foi esfriada, havendo a formação de duas camadas, uma das quais (mais densa) de coloração amarelo esbranquiçada. Essa camada foi separada por decantação, obtendo-se um óleo espesso e amarelado. Adicionou-se ao óleo acetona seca e agitou-se, o que provocou a cristalização do material. Os cristais brancos obtidos foram lavados várias vezes com acetona e a seguir secos em linha de vácuo, sem aquecimento.

Após a secagem esses cristais foram submetidos a teste de cloreto, usando-se a solução de AgNO₃, com resultado positivo. Tirou-se também ponto de fusão, espectro de massa e de infravermelho dos mesmos.

f) Preparação do Hidroperóxido de t-Butila

Esse reagente foi preparado segundo o método de Milas e Surgenor (146). Para tal, 14,8 g (2,0 mol) de álcool ter-butílico marca Químis foi adicionado a 28 g (0,20 mol) de ácido sulfúrico a 70% na temperatura de 273 K, com agitação. A seguir adicionou-se lentamente naquela temperatura 25,2 g (0,22 mol) de

água oxigenada a 30% mantendo-se a agitação. Removeu-se então o banho de gelo e a mistura foi mantida a temperatura ambiente cerca de 18 horas. Notou-se a formação de duas camadas, sendo a parte orgânica separada com um funil de decantação. Seguiu-se a neutralização da mesma com uma solução concentrada de carbonato de magnésio e então a lavagem com 20,0 cm³ de água.

Separou-se o hidroperóxido de ter-butila do hidroperóxido de di-ter-butila, produto secundário formado na reação, extraíndo-se o produto principal com uma solução a 50% de hidróxido de sódio à temperatura de 286 K. O produto, presente na fase básica (de cor branca), foi regenerado adicionando-se ácido sulfúrico diluído àquela fase, até neutralização, mantendo-se a temperatura na faixa de 283 a 288 K. A camada orgânica foi separada por decantação, lavada com água, novamente separada e colocada para secar em contacto com sulfato de magnésio anidro, previamente calcinado a 673 K por 8 horas. Finalmente o produto foi separado por filtração.

g) Preparação do Ciclohexeno

O ciclohexeno foi preparado por desidratação do ciclohexanol, conforme método descrito por Vogel (141).

h) Sais

Os cloretos de Cu(II), Ni(II) e Co(II) foram preparados a partir dos sais hidratados (Carlo Erba), fazendo-se secagem a vácuo (1,33 Pa) sob aquecimento a 423 K durante dez horas.

O cloreto de Zn(II) por outro lado foi obtido pelo método de Hamilton e Butler (147), reagindo-se zinco metálico com ácido clorídrico gasoso em éter etílico seco.

Após a preparação dos sais, os mesmos foram submetidos a análise elementar de metal, por titulação complexiométrica com EDTA.

3. Análises Elementares Efetuadas

a) Nitrogênio

Esse elemento foi determinado quantitativamente nos materiais funcionalizados usando-se o método de Kjeldhal (148). Para tal, cerca de 100,0 mg de cada material foi tomado e digerido com ácido sulfúrico concentrado e uma mistura de sulfato de potássio e sulfato de cobre na proporção 10:1. Usou-se também óxido de mercúrio nesta digestão como catalisador no rompimento das ligações carbono-nitrogênio presentes no anel piridínico (144, 140). Após a digestão o sulfato de amônia formado foi hidrolizado com hidróxido de sódio, e a amônia formada foi destilada e recolhida em solução saturada de ácido bórico, contendo um indicador misto de vermelho de metila e azul de metileno (144,150). Finalmente a amônia recolhida foi titulada com ácido clorídrico 0,1 N.

b) Titulações Complexométricas com EDTA

As análises quantitativas de Zn(II), Cu(II), Ni(II) e Co(II) foram realizadas através de titulações com EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³, segundo métodos descritos na literatura (150-3). As soluções contendo Zn(II) e Ni(II) foram tamponadas a pH 10; as solu

ções de Co(II) e Cu(II) a pH 8. O indicador usado na titulação de Zn(II) foi o negro de eriocromo T; para os outros metais utilizou-se murexida.

c) Determinação de Cloreto

O conteúdo de cloro presente na SIL-0 foi determinado pela transformação do mesmo em cloreto de piridônio, e posterior titulação deste ânion com solução de nitrato de prata (154). O procedimento consistiu em tomar massas em torno de 100 mg de SIL-0 num erlenmayer, adicionar ao mesmo 5,0 cm³ de piridina e deixar a mistura em ebulição por 5 horas. Após decorrido esse tempo o material foi transferido para um bequer e titulado potenciometricamente com solução de nitrato de prata 0,1 mol.dm⁻³ (143).

4. Adsorção de Íons Metálicos

Os dados para a construção das isotermas de adsorção de íons metálicos em solução foram obtidos com massas de aproximadamente 50,0 mg de cada um dos materiais e tratando-as com 50,0 cm³ de soluções diluídas (na faixa de 10⁻³ a 10⁻⁴ mol dm⁻³) de um dos haletos metálicos.

Os solventes utilizados foram etanol e acetona, com exceção do cloreto de níquel (II), para o qual foi utilizado apenas o primeiro solvente, já que o sal é insolúvel em acetona.

Após a adição de cada solução de haleto metálico a mistura foi termostatizada a 298 K e agitada durante duas horas. Decorrido este tempo interrompeu-se a agitação, deixando-se o sóli

do decantar 30 minutos. Tomou-se então uma pipeta em cuja ponta havia sido adaptado um pequeno pedaço de algodão e retirou-se três a quatro alíquotas de $10,0\text{ cm}^3$ da solução sobrenadante. Evaporou-se o solvente de cada alíquota e determinou-se a quantidade de íon metálico por titulação complexométrica com EDTA, segundo os métodos já descritos anteriormente.

5. Medidas Cinéticas de Decomposição da Água Oxigenada

A cinética de decomposição da água oxigenada pelo material funcionalizado foi seguida pela medida do volume de oxigênio gasoso liberado, em função do tempo de reação, usando-se o sistema abaixo esquematizado.

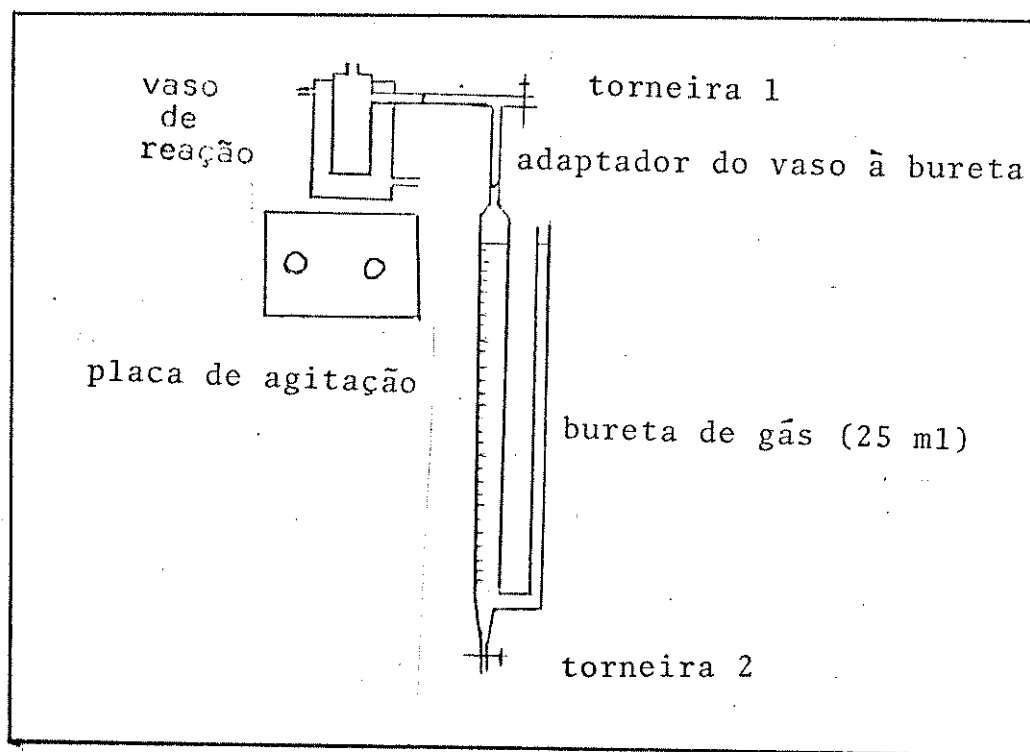


Fig. 3 - Esquema do sistema montado para estudo da cinética de decomposição da água oxigenada (fora de escala).

Em cada experiência, 30,0 cm³ de água oxigenada, de concentração $4,73 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³ foram colocados no vaso de reação. As soluções de água oxigenada foram preparadas pela diluição do produto a 30%, marca Grupo Química, após padronização do mesmo com permanganato de potássio (143, 155).

Após a termostatização da solução, foram adicionados ao vaso cerca de 60,0 mg de sílica funcionalizada já "saturada" com um dado íon metálico em sua superfície. Essa saturação foi efetuada colocando-se uma certa quantidade de sílica-gel funcionalizada em um tubo de ensaio, adicionando-se etanol sobre a mesma e gotejando-se a seguir uma solução etanólica de haleto metálico de concentração $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ ao solvente. A solução foi agitada, deixou-se decantar o material sólido, após o que seguiram-se novos gotejamentos e agitações até se notar a manutenção de uma coloração tênue no sobrenadante, devida ao sal metálico em excesso. Nesse ponto o sobrenadante foi retirado e o sólido colorido lavado várias vezes com etanol até se notar que o sobrenadante permaneceu límpido.

Logo após a adição do material funcionalizado o vaso foi tampado rapidamente e a torneira 1 fechada (vide esquema). Acionou-se então um cronômetro iniciando-se as medidas de volume do gás liberado na bureta, que estava previamente cheia de água e com o nível no ponto zero cm³. À medida que o gás foi sendo liberado no vaso de reação, procurou-se manter os dois ramos da bureta no mesmo nível para que as medidas fossem efetuadas à pressão ambiente; isso foi feito escoando-se gradativamente a água pela torneira 2.

Os volumes obtidos foram corrigidos para a temperatura

de 273 K e 760 torr de pressão, levando-se em consideração a pressão de vapor da água na temperatura ambiente. Essa correção, realizada com base no "Princípio de Avogadro", pode ser resumida pela equação (156):

$$V(273) = \frac{V \cdot (b-a) \cdot 273}{(t + 273) \cdot 760} \quad (\text{equação 4})$$

onde t - temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)

V - volume lido na bureta a t (cm^3)

b - pressão atmosférica (torr)

a - pressão de vapor da água a t (torr)

$V(273 \text{ K})$ - volume corrigido para CNTP (cm^3)

Uma segunda correção nos volumes foi efetuada pela subtração dos volumes de oxigênio desprendido com massa idêntica do material funcionalizado, porém sem metal complexado na superfície.

6. Reação do Hidroperóxido de ter-Butila com Ciclohexeno em Presença de SIL-4/ CoCl_2

A reação entre o hidroperóxido de ter-butila e o ciclohexeno se passa com a formação de epóxido, de acordo com a seguinte equação (157-159):



A medida da capacidade catalítica do SIL-4/ CoCl_2 (sílica gel funcionalizada com aminopiridina, contendo CoCl_2 complexado

na superfície) em relação a esta reação foi realizada empregando-se a técnica de Sheng e colaboradores (157).

Para tal, tomou-se separadamente em duas ampolas de vidro 5,0 cm³ de uma mistura contendo 0,3% de hidroperóxido de *ter*-butila em ciclohexeno previamente deareado com nitrogênio gasoso. Adicionou-se a uma das ampolas 100,0 mg de SIL-4/CoCl₂ preparado anteriormente pela técnica de saturação já descrita no tópico referente à decomposição da água oxigenada. As duas ampolas foram mergulhadas em nitrogênio líquido e então seladas com o uso de um maçarico. Foram então colocadas a 373 K por 30 minutos, sendo agitadas manualmente em intervalos de 2 minutos. Após o aquecimento as ampolas foram esfriadas à temperatura ambiente, abertas, e então tomado 1,0 cm³ do líquido sobrenadante contido em cada uma e diluído para 50,0 cm³ com etanol, com a finalidade de se determinar quantitativamente o hidroperóxido orgânico remanescente.

A determinação de hidroperóxido foi realizada pelo método iodométrico, por titulação com solução de tiosulfato de sódio (158). Para tal, tomou-se 10,0 cm³ da solução etanólica contendo o hidroperóxido e adicionou-se à mesma 2,0 cm³ de uma solução de ácido acético-clorofórmio na razão de 3 para 2 em volume. Adicionou-se também 1,0 cm³ de solução saturada de iodeto de potássio. Essas soluções foram preparadas com reagentes Merck e haviam sido deareadas previamente por borbulhamento de nitrogênio gasoso. Após a adição de solução concentrada de iodeto de potássio, o frasco foi fechado, envolto em papel alumínio e colocado ao abrigo da luz durante uma hora. Adicionou-se então 40,0 cm³ de água destilada e titulou-se o iodo liberado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol. dm⁻³, tomando-se como ponto final da titulação o desaparecimento da coloração amarela formada anteriormente.

7. Métodos Instrumentais

a) Medidas de Área Superficial Específica

Essas medidas foram efetuadas usando-se o medidor de área superficial CG-2000, usando-se nitrogênio como gás adsorvente. Utilizou-se o método dinâmico, onde é medida a variação da concentração do N_2 em uma corrente gasosa, misturado ao hélio em uma proporção de 10%, sendo a adsorção efetuada à temperatura do nitrogênio líquido (161). A medida da variação da composição, durante a adsorção e durante a dessorção, é feita por condutividade térmica (161).

b) Espectroscopia Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectro fotômetro marca Perkin Elmer, modelo 180.

Para tanto, cada amostra foi triturada até completa pulverização (cerca de 1 hora) em almofariz de ágata. A seguir foi confeccionada uma pastilha por prensagem de 7,0 a 9,0 miligramas do pó, usando-se uma pressão de 3 toneladas métricas. A partir dessa pastilha os espectros foram obtidos, usando-se um compensador no feixe de referência do aparelho.

c) Espectrometria de Ressonância Nuclear Magnética

O espectro de ressonância nuclear magnética protônica (RMN 1H) do 3-cloropropiltrimetoxisilano foi obtido em um espectrô

metro Varian modelo T-60, dissolvendo-se a amostra em tetracloreto de carbono e tomando-se o tetrametilsilano como padrão interno.

d) Espectrometria de Massa

Obteve-se o espectro de massa do cloridrato de 1-butil-2-imino-1,2-dihidropiridina usando-se um espectrômetro Finnigan 1015 S/L de deflexão quadropolar, sendo a energia dos elétrons 70 eV e a temperatura da amostra 458 K.

e) Calorimetria de Solução

As titulações calorimétricas foram realizadas em um sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-2, acoplado a uma unidade registradora Goerz Electro. Esse sistema utiliza um termistor de 2000 ohms e coeficiente de temperatura de aproximadamente 80 ohms. K^{-1} a 298 K como sensor do efeito térmico, e uma resistência de aquecimento de 50 ohms para a calibração elétrica, sendo que esses dois dispositivos estão inseridos em uma vaso calorimétrico de vidro "Pyrex", de capacidade 100 cm³. O diagrama de blocos do aparelho, bem como detalhes do mecanismo de funcionamento do mesmo, podem ser encontrados em outros trabalhos desenvolvidos no Instituto de Química da UNICAMP (50, 130, 162).

As diversas titulações foram iniciadas após se ter no vaso calorimétrico 90,0 cm³ de solvente, além de 100 a 200 mg de sílica gel funcionalizada. O titulante (solução de haleto metálico em álcool etílico ou acetona com concentração em torno de $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) foi adicionado ao vaso calorimétrico, sob agi-

tação, através de uma serpentina de teflon, após ser termostatizada a 298,15 K no mesmo banho que estava contido o vaso calorimétrico. Para tal foi usada uma bureta automática marca Methrom Herisau modelo Multi-Dosimat E 415. Foram também efetuadas adições do titulante ao solvente contido no vaso calorimétrico em ausência de material funcionalizado, a fim de se efetuar correções do efeito térmico da interação íon metálico-superfície em relação à diluição do soluto.

O efeito térmico que se passa no meio, quando da adição do titulante, aparece graficamente como um deslocamento da linha de base traçada pelo registrador; após um certo tempo é obtida no va linha de base, que sofre novo deslocamento pela passagem de uma corrente elétrica conhecida pela resistência, por um determinado ^{tempo} ponto, como consequência da dissipação de uma certa quantidade de calor no meio (figuras 4 e 5). A partir da relação $Q = ri^2t$ (onde Q é a quantidade de calor liberada pela corrente de calibração i no tempo t ao passar pela resistência r), calcula-se o efeito térmico resultante do processo de aquecimento. Por comparação dos tamanhos relativos dos dois deslocamentos, pode-se então determinar o efeito térmico referente à adição do titulante (163-4).

A exatidão e a reprodutibilidade da calibração elétrica foi realizada anteriormente (165), através da medida da entalpia de dissolução do tris(hidroximetil)aminoetano em solução 0,1 mol. cm^{-3} de ácido clorídrico, de acordo com recomendação da IUPAC (166).

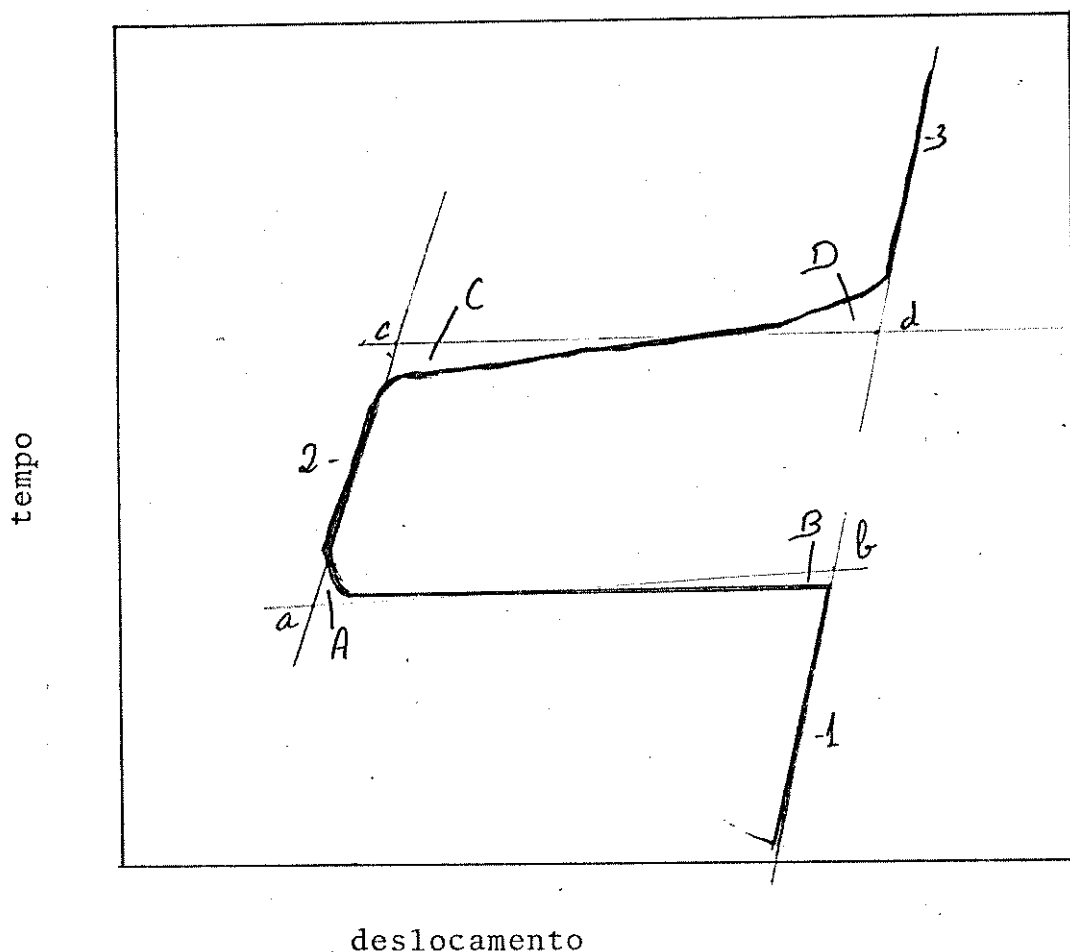


Figura 4 - Termograma obtido de um processo de titulação endotérmico sendo: 1 - linha base antes da adição do titulante; 2 - linha base após a adição do titulante; 3 - linha base após o aquecimento

$\overline{ab}$ - deslocamento da linha base devido à adição do titulante;

$\overline{cd}$ - deslocamento da linha base devido ao aquecimento; A, B, C, D - áreas, sendo $A = B$ e $C = D$.

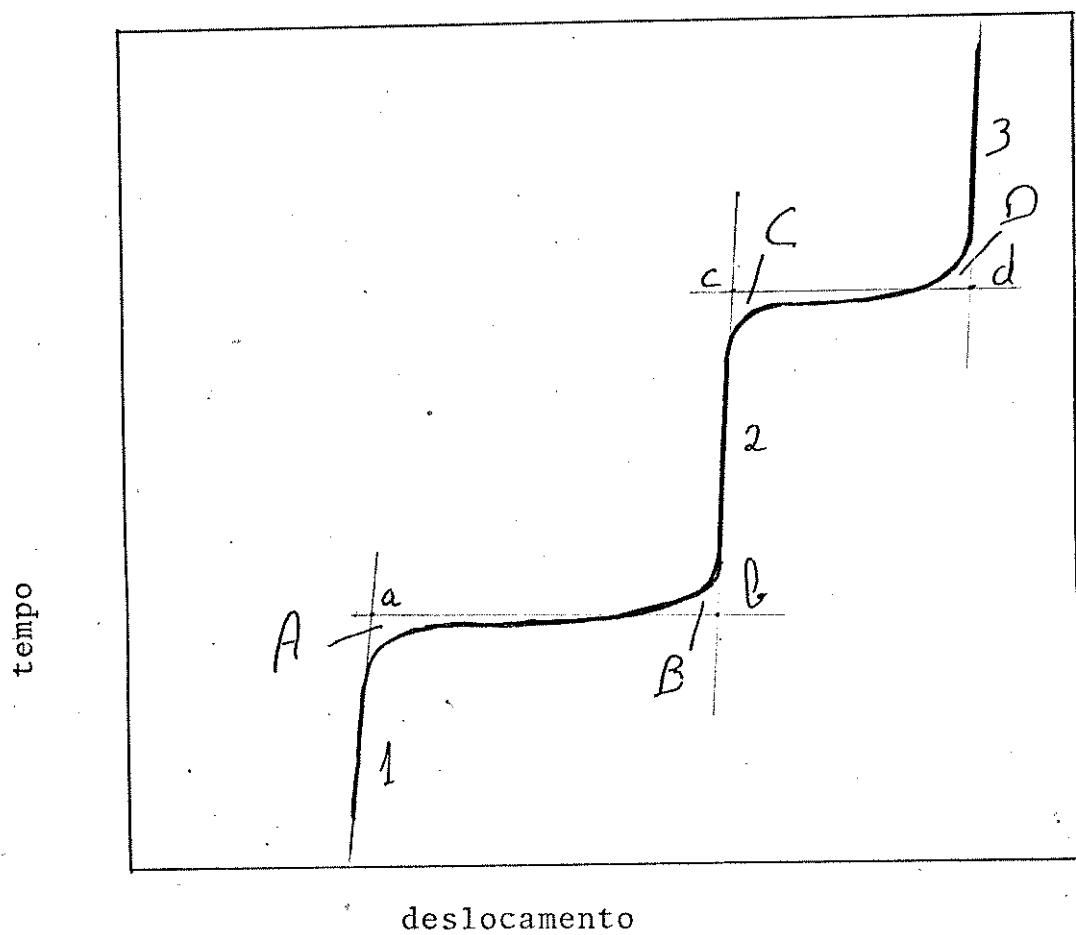


Figura 5 - Termograma obtido de um processo de titulação exotérmica. Os símbolos correspondem aos da figura anterior.

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados obtidos através de diversas medidas realizadas com o sistema em estudo, bem como, será apresentada uma discussão envolvendo os dados para que se possa chegar às conclusões.

1. Identificação do 3-Cloropropiltrimetoxisilano

Em razão da maior facilidade de polimerização do 3-cloropropiltriclorosilano, que é precursor do produto acima citado, procurou-se efetuar a reação com metanol logo que o mesmo foi obtido.

O produto foi então identificado por ressonância nuclear magnética de próton e por espectroscopia de infravermelho, como descrito a seguir.

a) Análise do Espectro de Infravermelho

A figura 6 mostra o espectro infravermelho do 3-cloropropiltrimetoxisilano. Com base em publicações existentes na literatura envolvendo compostos de silício semelhantes ao sintetizado aqui (168, 169), pode-se fazer as atribuições de bandas mostradas na tabela 1.

Como pode ser percebido pela tabela, todos os grupos funcionais presentes na molécula em discussão estão evidenciados indiretamente nas atribuições listadas na tabela 1.

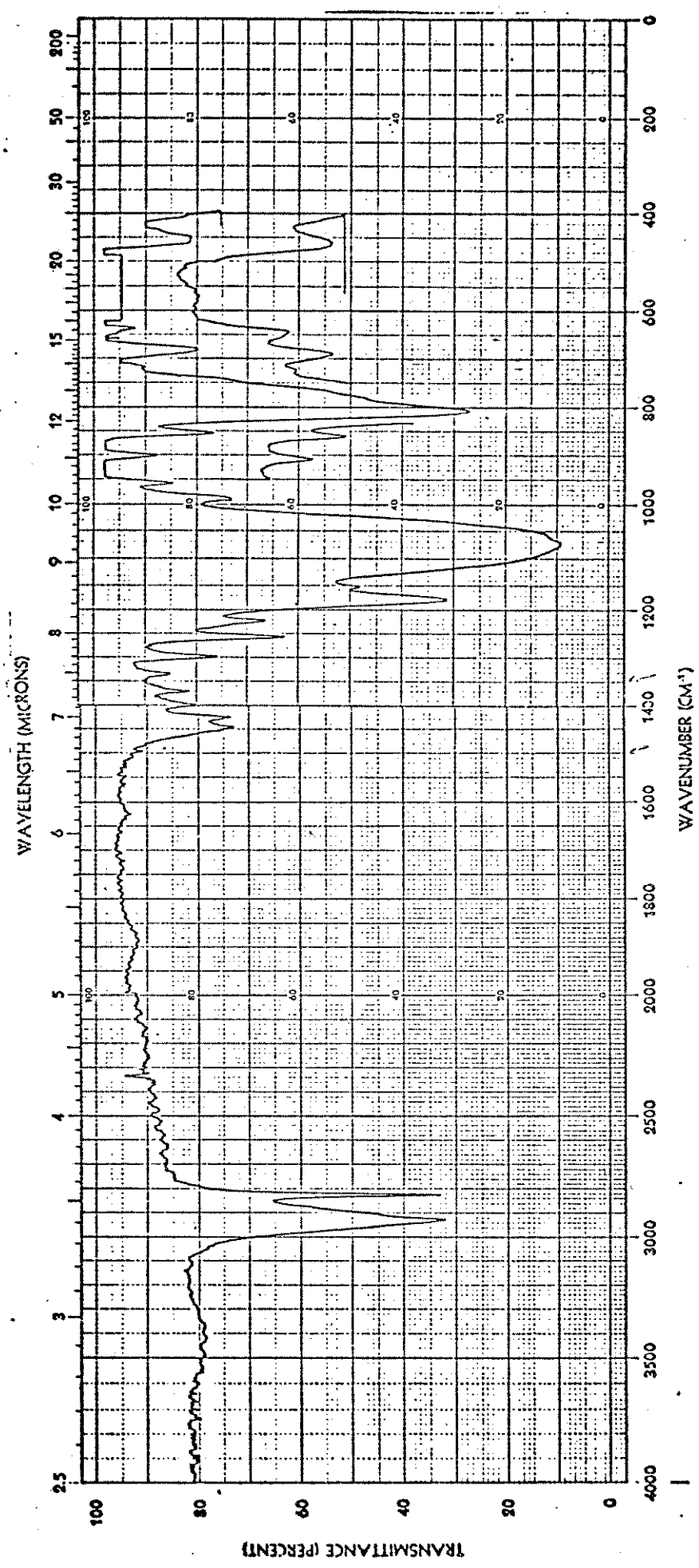


Figura 6 - Espectro de infravermelho do 3-cloropropiltrimetoxisilano.

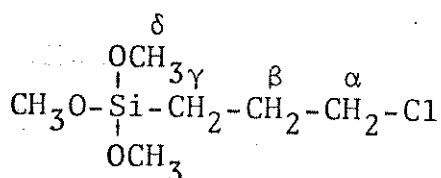
Tabela 1 - Bandas de absorção na região do infravermelho

frequência/cm ⁻¹	atribuição
2928, 2825 (f)	v C-H
1447, 1425 (m)	δ C-H
1258 (m)	δ SiCH ₂
1075 (mf)	v Si-O-C
810 (f)	v C-Cl

Símbolos usados para expressar as intensidades relativas das bandas: (f) - forte; (m) - média; (mf) - muito forte.

b) Análise do Espectro de Ressonância Magnética Protônica

A molécula do 3-cloropropiltrimetoxi silano apresenta a seguinte estrutura:



O espectro de RMN-¹H desse composto caso fosse enquadrado no padrão de desdobramento da 1ª ordem, deveria apresentar quatro sinais, em regiões distintas do espectro, com as seguintes multiplicidades: proton α, tripleto; proton β, quinteto; proton γ, tripleto e proton δ, singleto (170).

No entanto, quando é consultada literatura onde estão analisados espectros de compostos semelhantes (171), bem como ta-

belas de deslocamentos químicos de protons (172), pode-se verificar que os proton α e δ apresentam sinais na mesma região do espectro, o que traz uma certa complicação na interpretação do mesmo.

Na figura 7 encontra-se o espectro de RMN ^1H para o 3-cloropropiltrimetoxisilano sintetizado. A análise do mesmo, aliada aos dados contidos na literatura (171, 172), permite as seguintes atribuições:

- i) os protons γ apresentam sinais na faixa de 0,6 a 0,8 ppm;
- ii) o quinteto que aparece na faixa de 1,6 a 2,1 ppm deve-se aos protons β ;
- iii) por outro lado, aos protons α e δ podem ser atribuídos os picos na faixa em torno de 3,4-3,6 ppm.

Tomando-se as alturas relativas na curva de integração obtêm-se uma relação de 5,7 : 1,2 : 1, referente aos protons (α , δ), β e γ respectivamente. Esses valores são proporcionais, com uma certa aproximação, à quantidade desses protons presentes na molécula, que é de 6:1:1. Esse fato é mais uma evidência qualitativa da caracterização do composto.

2. Reação entre as Aminopiridinas e Haletos de Alquila em Meio Homogêneo

Em meio homogêneo, o comportamento da 2-aminopiridina e 4-aminopiridina difere da 3-aminopiridina, quanto à reação com haletos de alquila. Quando colocados para reagir diretamente, a 2 e a 4-aminopiridinas produzem um sal, quaternário, o qual, ao ser

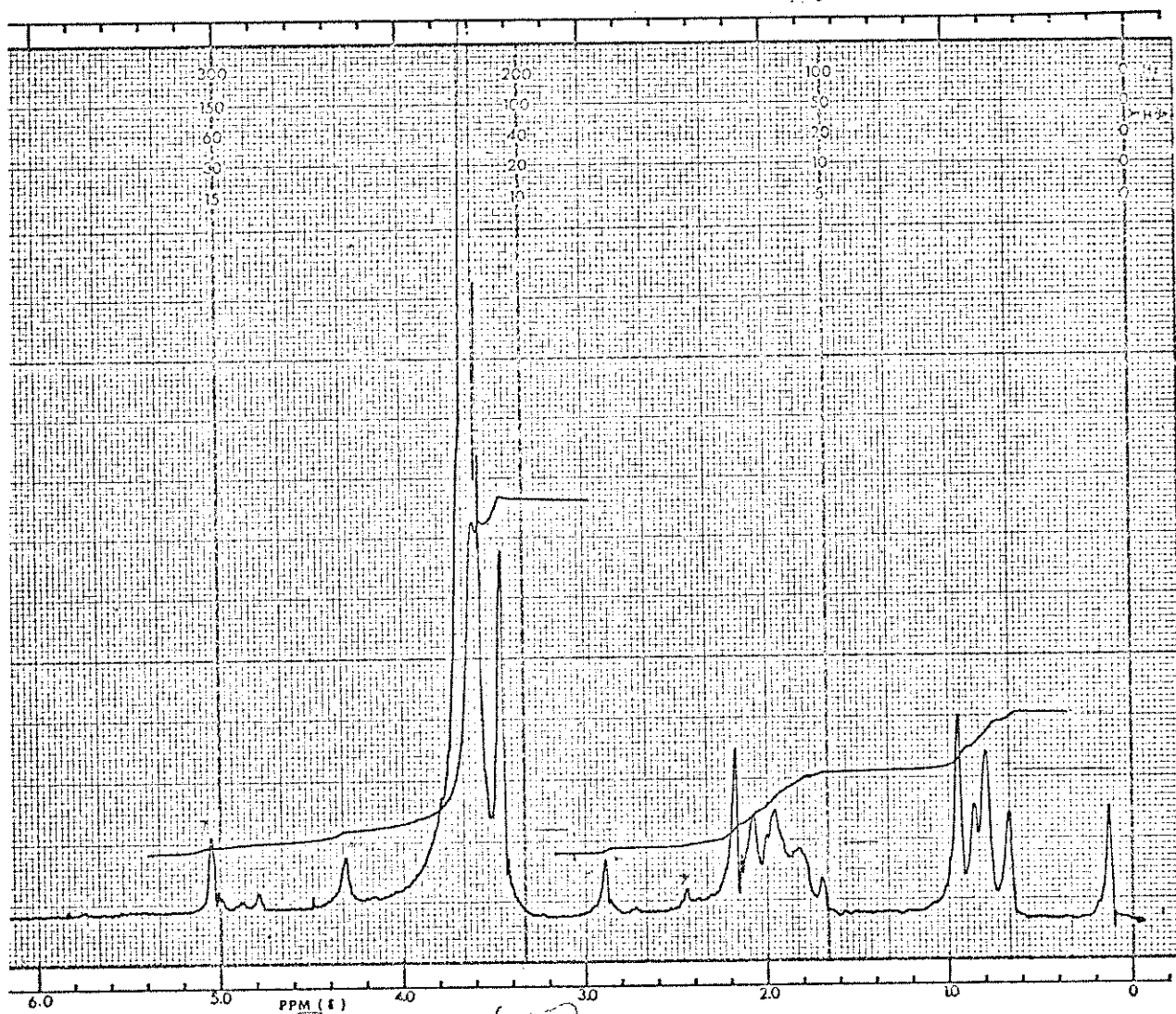
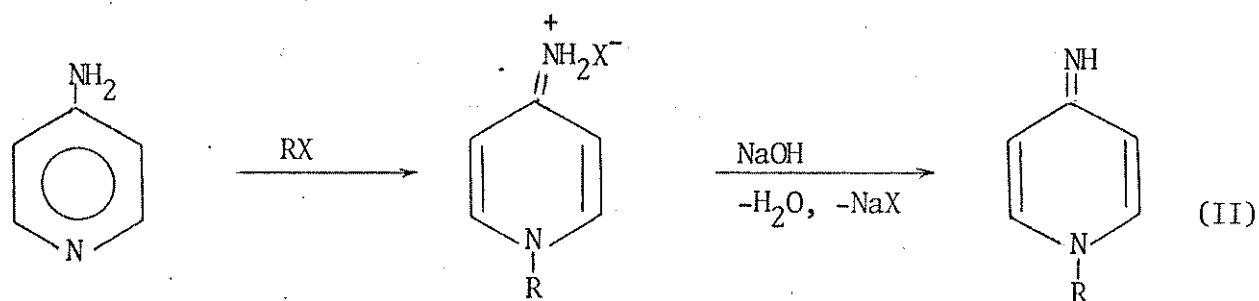
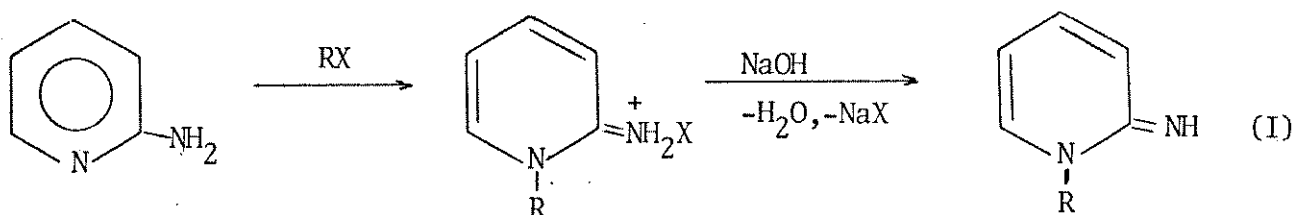
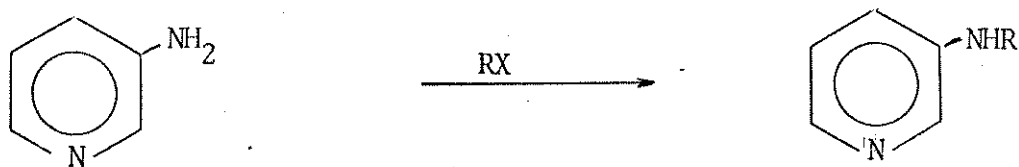


Figura 7 - Espectro de ressonância magnética nuclear protônica do 3-cloropropiltrimetoxissilano em tetracloreto de carbono.

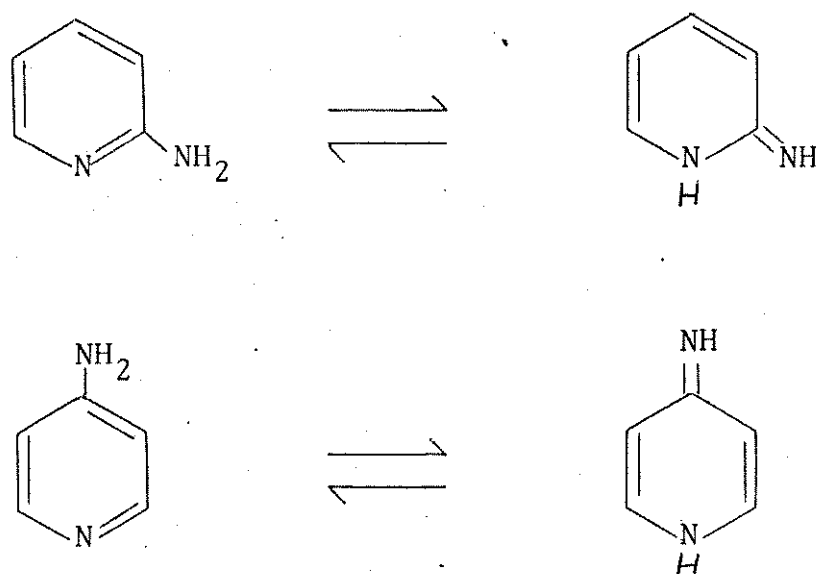
tratado com soluções alcalinas ou óxido de prata dá origem a 1,2-dihidro-2-imino-1-alkilpiridina (I) e 1,4-dihidro-4-imino-1-alkilpiridina (II) respectivamente (145, 173, 174):



Por outro lado, em condições semelhantes, a 3-aminopiridina dá o produto de substituição no grupamento -NH_2 , comportando-se semelhantemente às aminas primárias (84, 175).



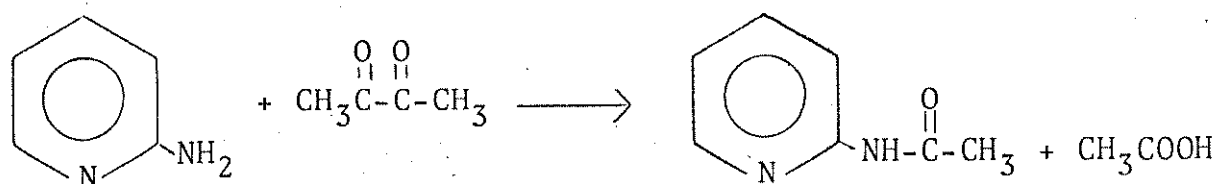
Essa diferença de comportamento tem sido explicada pela possibilidade da existência de formas tautoméricas com a 2 e com a 4-aminopiridinas (145), o que não ocorre com a 3-aminopiridina (145, 175).



Examinando as propriedades físicas e químicas de amins N-heterocíclicas (como momento de dipolo, constantes de hidrólise, etc.), Angyal e Angyal (176) questionaram essa explicação, baseada apenas nas formas tautoméricas. Com base na distribuição dos elétrons na 2-aminopiridina e com resultados de alquilações em compostos semelhantes, esses autores concluíram que o nitrogênio do anel na 2-aminopiridina possui uma pronunciada reatividade nucleofílica, sendo portanto o sítio preferido para a substituição, fornecendo o produto na forma imino.

Por outro lado a obtenção de derivados substituídos nos grupos amínicos dos isômeros 2 ou 4, envolve condições especiais de preparação, como a formação de derivados litiados dos mesmos, além da necessidade de efetuar as reações a baixas temperaturas (177).

No entanto, com outros substituintes, como o grupo acila, os produtos finais estão substituídos no grupo amínico, como na reação a seguir (145):



Nestes casos é provado que o mecanismo da reação envolve também um ataque no nitrogênio do anel piridínico (177), havendo posteriormente a migração do grupo acila para o nitrogênio amínico. Cineticamente a substituição no nitrogênio piridínico é esperada, porém, termodinamicamente o produto substituído no nitrogênio amínico é o mais estável (178).

Com o intuito de comprovar a reação descrita na literatura, procurou-se reagir a 2-aminopiridina com o cloreto de n-butila, usando-se xileno como solvente, seguindo as mesmas condições das sínteses efetuadas em meio heterogêneo. O produto da reação, já descrito anteriormente, deu teste qualitativo positivo para cloreto e apresentou ponto de fusão 182-183°C. Esses dados indentificam o produto como o cloridrato de 1-butil-2-imino-1,2-dihidropiridina, cujo ponto de fusão aparece na literatura com 180-181°C (179).

O espectro de infravermelho do composto obtido está mostrado na figura 8. No mesmo pode-se destacar as bandas em 3320 cm⁻¹ e 3290 cm⁻¹ que podem ser atribuídas a estiramento =N-H, análogas às atribuições feitas a 3323 cm⁻¹ e 3325 cm⁻¹ por Goulden (180) e Angyal e Werner (181) respectivamente, para o 1-metil-2-imino-1,2-dihidropiridina em clorofórmio. Destacam-se também as

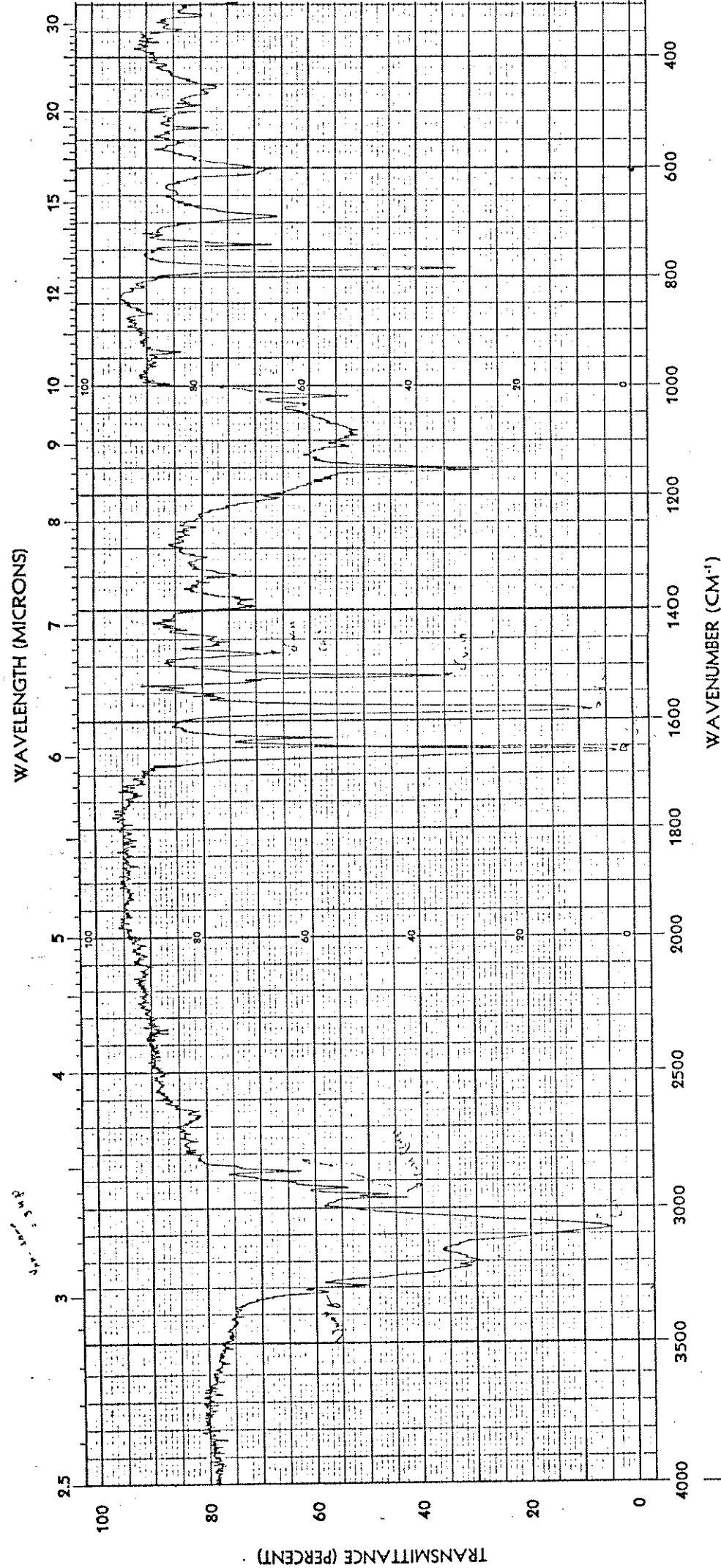
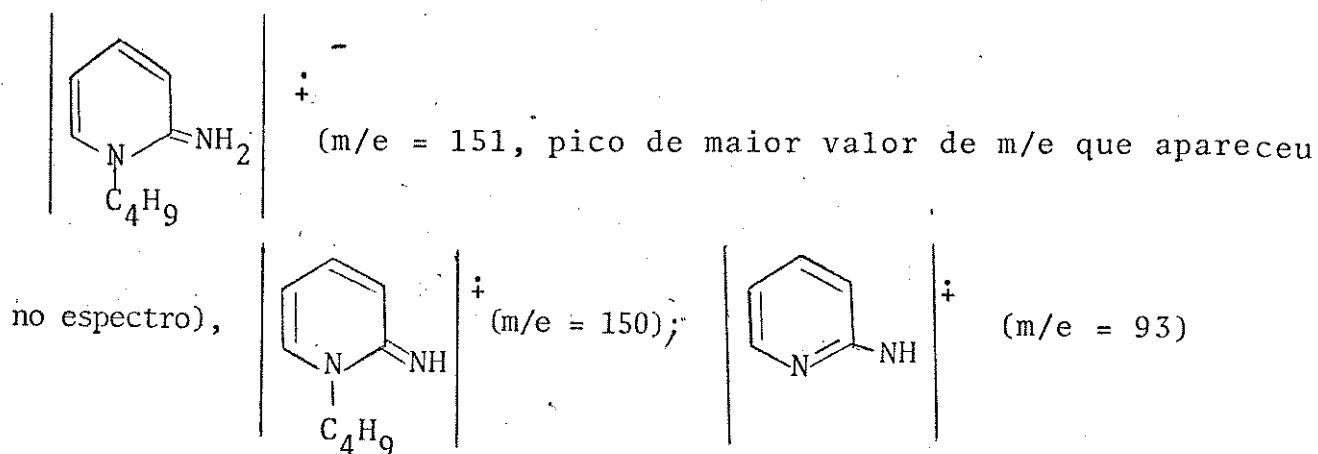


Figura 8 - Espectro de infravermelho do 1-butil-2-imino-1,2-dihidropiridina, em pastilha de KBr

bandas muito fortes a 1658 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , além da banda forte em 1520 cm^{-1} , todas elas atribuídas a deformações =N-H bem como as vibrações do anel (181).

O espectro de massa do cloridrato de 1-butil-2-imino-1,2-dihidropiridina também forneceu alguma evidência da obtenção deste produto pela reação acima citada. Neste espectro pode-se observar picos que com base na relação massa/carga (m/e), leva a supor a presença, entre outras espécies, dos fragmentos



3. Reações Orgânicas com as Aminopiridinas em Meio Heterogeneizado

Com base no que foi discutido no ítem anterior, pode-se propor que produtos idênticos aos obtidos em meio homogêneo serão obtidos das reações das aminopiridinas com a sílica-gel funcionalizada com o grupo cloropropila, semelhantemente ao descrito na literatura para outras reações nas mesmas circunstâncias, ou seja, envolvendo sílica-gel previamente funcionalizada (61, 63, 182).

Como evidências de que ocorreu a funcionalização da sílica-gel com as aminopiridinas, pode-se citar:

a) Retenção de íons metálicos em solução

Tomando-se separadamente SIL-2, SIL-3 ou SIL-4 em tubos de ensaio, cobrindo o material com um solvente não aquoso (etanol ou acetona) e então gotejando-se uma solução de um sal de cobalto, cobre ou níquel no meio, observa-se que, após agitação, o líquido acima da fase sólida torna-se límpido enquanto esta adquire a coloração do sal metálico que antes se encontrava em solução. Este procedimento foi quantificado, como descrito na parte referente à retenção de íons metálicos em solução.

Por outro lado, o SIL-0, bem como a sílica-gel original não apresentam essa propriedade.

b) Espectro de infravermelho do material funcionalizado com as aminopiridinas

A figura 9 mostra o espectro de infravermelho da sílica-gel não funcionalizada. Já nas figuras 10, 11 e 12 tem-se os espectros dos materiais funcionalizados com as aminopiridinas.

A banda fina que aparece na frequência de 3745 cm^{-1} é atribuída a estiramento OH, devido aos grupos silanóis da superfície (42). Essa banda aparece bem nítida no espectro da sílica-gel pré-aquecida a 863 K, e sofre um deslocamento para 3686 cm^{-1} quando ocorre perturbação dos grupos silanóis por pontes de hidrogênio formadas por moléculas orgânicas adsorvidas na superfície, como tetracloreto de carbono, acetato de etila ou fenol (183, 184). Além do mais, a banda a 3686 cm^{-1} diminui de intensidade à medida que aumenta a cobertura da superfície (49).

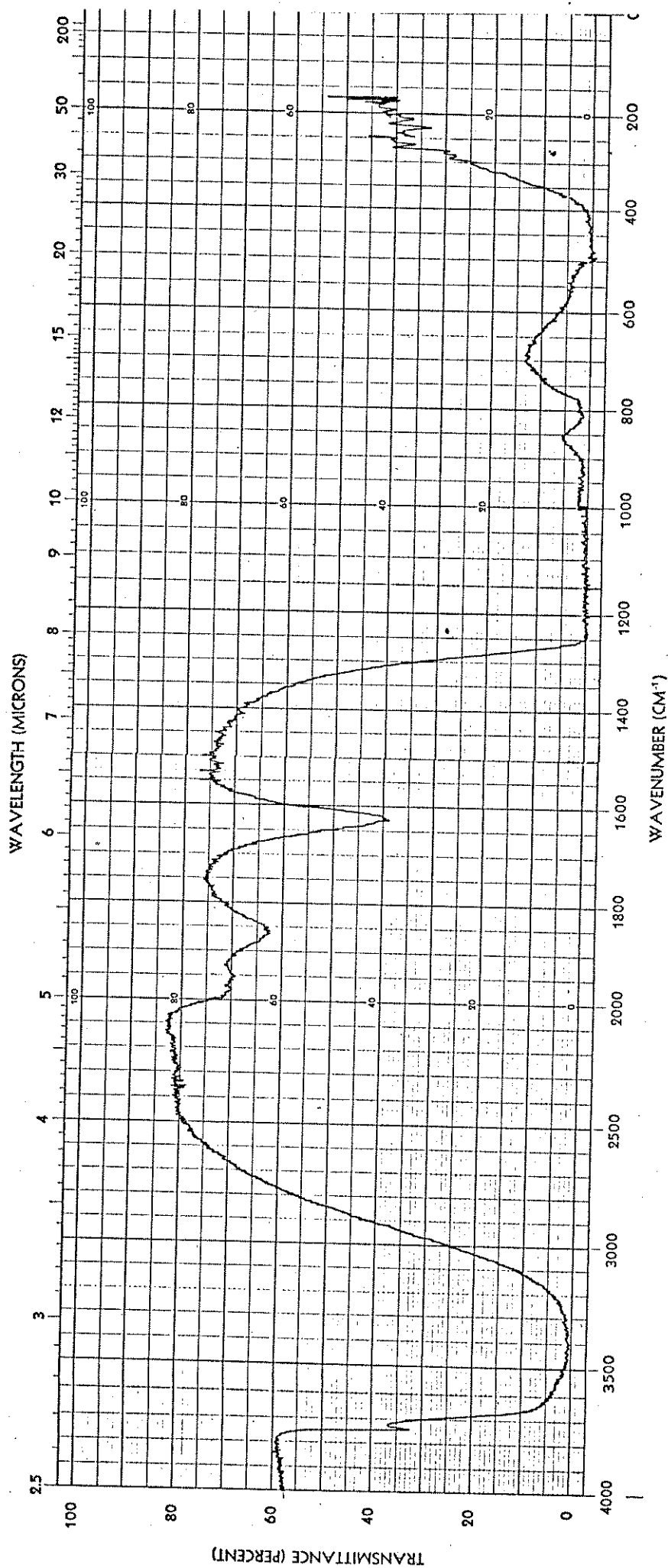


Figura 9 - Espectro de infravermelho da sílica-gel original

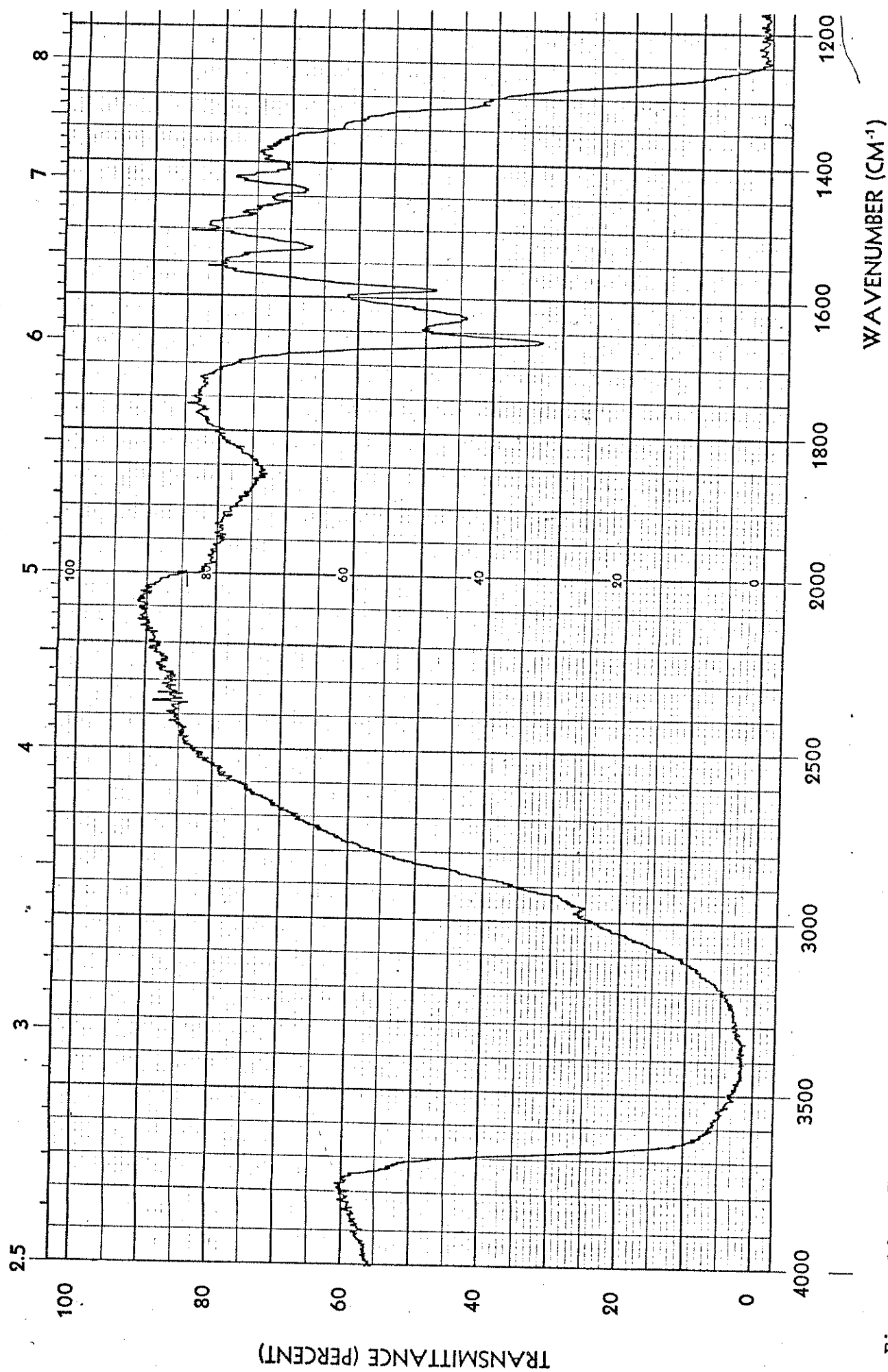


Figura 10 - Espectro de infravermelho do SIL-2

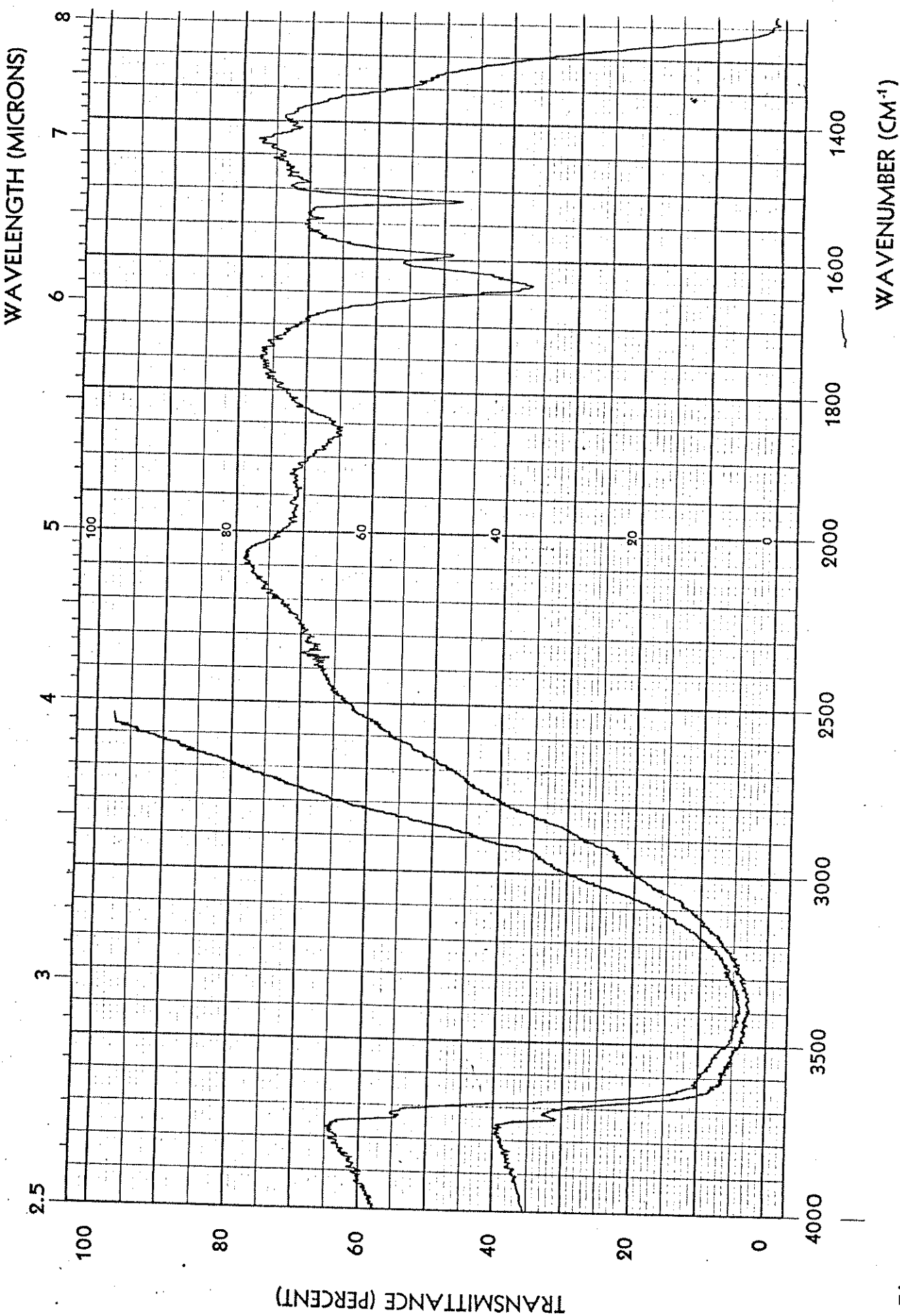


Figura 11 - Espectro de infravermelho de SIL-3

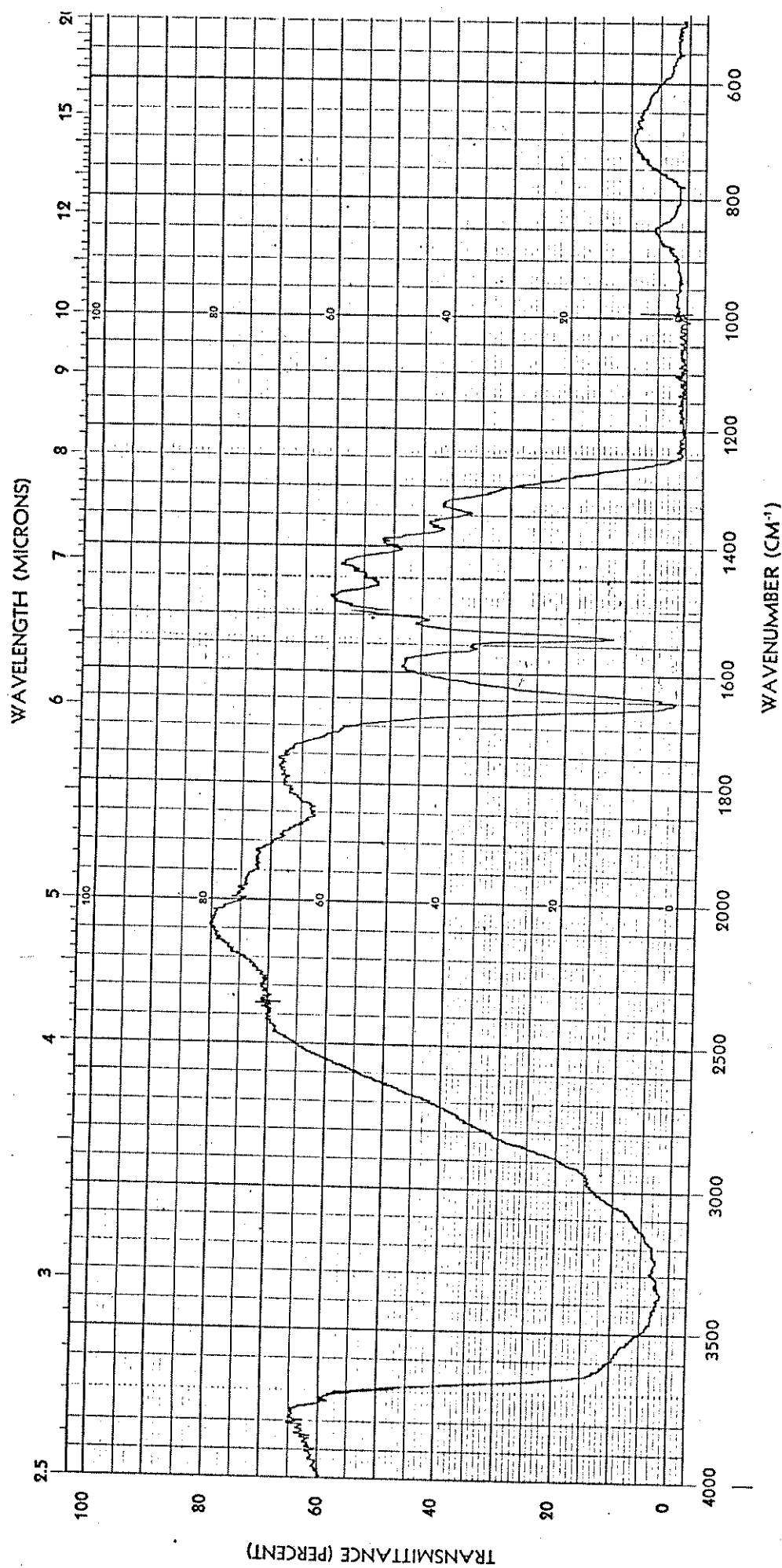


Figura 12 - Espectro de infravermelho do SIL-4

De maneira geral, os diversos tipos de grupos OH da matriz absorvem em frequências diferentes. Assim, os grupos silanóis livres da superfície são responsáveis pela banda a $3745\text{-}50\text{ cm}^{-1}$. Grupos OH vizinhos presentes na superfície apresentando pontes de hidrogênio entre si, absorvem em $3540\text{-}50\text{ cm}^{-1}$. Ainda os OH presentes na estrutura interna da matriz, que também formam pontes de hidrogênio entre si absorvem em $3650\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ (2).

Verificando-se os espectros das figuras 10, 11 e 12, pode-se notar que aparece uma banda acima de 3700 cm^{-1} , o que pode ser uma evidência, com base no que foi dito acima, da existência na superfície de grupos silanóis não perturbados. Nota-se ainda que essa banda é menos intensa que na sílica-gel pura, o que indica a diminuição da quantidade de grupos silanóis na superfície em razão da funcionalização.

A banda larga observada na região de $3700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ deve-se a estiramento OH da água adsorvida na superfície. Essa banda mascara o aparecimento das bandas de estiramento N-H dos materiais funcionalizados com as aminopiridinas.

Em torno de 1630 cm^{-1} o espectro da sílica-gel mostra uma banda correspondente a deformação angular do grupo OH (2,185). Como se pode observar na figura 9, a região abaixo de 1300 cm^{-1} praticamente não possibilita a obtenção de informações espectrais do material funcionalizado, em face da forte absorção da matriz, fazendo com que, o registro gráfico se situe em 0% de transmitância.

As bandas observadas nos espectros das figuras 10, 11 e 12, permitidas pelas "janelas" existentes no espectro da sílica-gel original, estão listadas na tabela 2.

Tabela 2 - Bandas obtidas nos materiais funcionalizados associadas com os grupamentos orgânicos

Material	frequência cm^{-1}
SIL-2	1590 e 1537
SIL-3	1590, 1515
SIL-4	1535

Com base em estudos espectroscópicos de infravermelho realizados com moléculas semelhantes às aqui tratadas, como N,N-dimetilaminopiridinas, aminopiridinas, N-fenilaminopiridinas, 1-metil-2-imino-1,2-dihidropiridina e 1-metil-4-imino-1,4-dihidropiridina (181, 186-8), pode-se propor que a banda que aparece a 1590 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos CC e CN, bem como as vibrações do anel. Essa banda, além da banda que aparece a 1535 e 1537 cm^{-1} no SIL-4 e SIL-2 se confunde também com a deformação do grupamento =N-H presente nesses materiais (181). Já a banda que aparece a 1515 cm^{-1} no SIL-3 pode ser atribuída também a estiramentos CC-CN do anel piridínico (186-8).

Os espectros dos materiais funcionalizados contendo ZnCl_2 , CuCl_2 , NiCl_2 ou CoCl_2 complexados na superfície não apresentaram deslocamentos observáveis dos valores listados na última tabela, contrariamente ao que ocorre com complexos de aminopiridinas N-substituídas (188). Resultados semelhantes, relacionados com deslocamentos de bandas dos ligantes quando se tem os complexos suportados, foram obtidos com complexos de íons metálicos e etile

nodiamina (130), bem como imidazol (129), suportados sobre sílica-gel.

Os complexos suportados contendo ânion tiocianato apresentaram evidências espectroscópicas de sua fixação à superfície. Isso é mostrado na figura 13, que apresenta o espectro de infravermelho do complexo formado entre $\text{Co}(\text{SCN})_2$ e SIL-2. A banda observada em 2070 cm^{-1} é típica de complexos contendo tiocianato. Esta banda é atribuída à frequência vibracional correspondendo a estiramento CN (189), analogamente ao que ocorre em complexos de $\text{Co}(\text{II})$ contendo tiocianato, como no $[\text{N}(\text{CH}_2\text{H}_5)_4][\text{Co}(-\text{NCS})_4]$, onde a mesma aparece a 2062 cm^{-1} (190).

O diagnóstico estrutural para determinação do local de ligação do metal ao tiocianato envolve o exame da região espectral onde aparece a frequência de estiramento CS: se a mesma se situar na faixa de $860\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ acredita-se que a ligação coordenada se dá pelo nitrogênio, se na região de $720\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ o metal se ligará pelo enxofre (191, 192). Além disso os complexos ligados pelo nitrogênio apresentam uma banda fina em torno de 480 cm^{-1} , enquanto que nos ligados pelo enxofre a mesma aparecerá em 420 cm^{-1} (189, 191, 192). Infelizmente a forte absorção da matriz nas regiões acima citadas, impede o esclarecimento deste ponto.

Em resumo, pode-se comprovar que o ânion tiocianato está presente no complexo suportado, porém sem se precisar o ponto pelo qual ocorre a coordenação com o íon metálico central.

Essas conclusões tiradas dos espectros de tiocianato levam a uma extrapolação em relação aos cloretos. Sendo o tiocianato um pseudohaletos, apresentando comportamento químico semelhante aos haletos (193), provavelmente o ânion cloreto fará parte da es

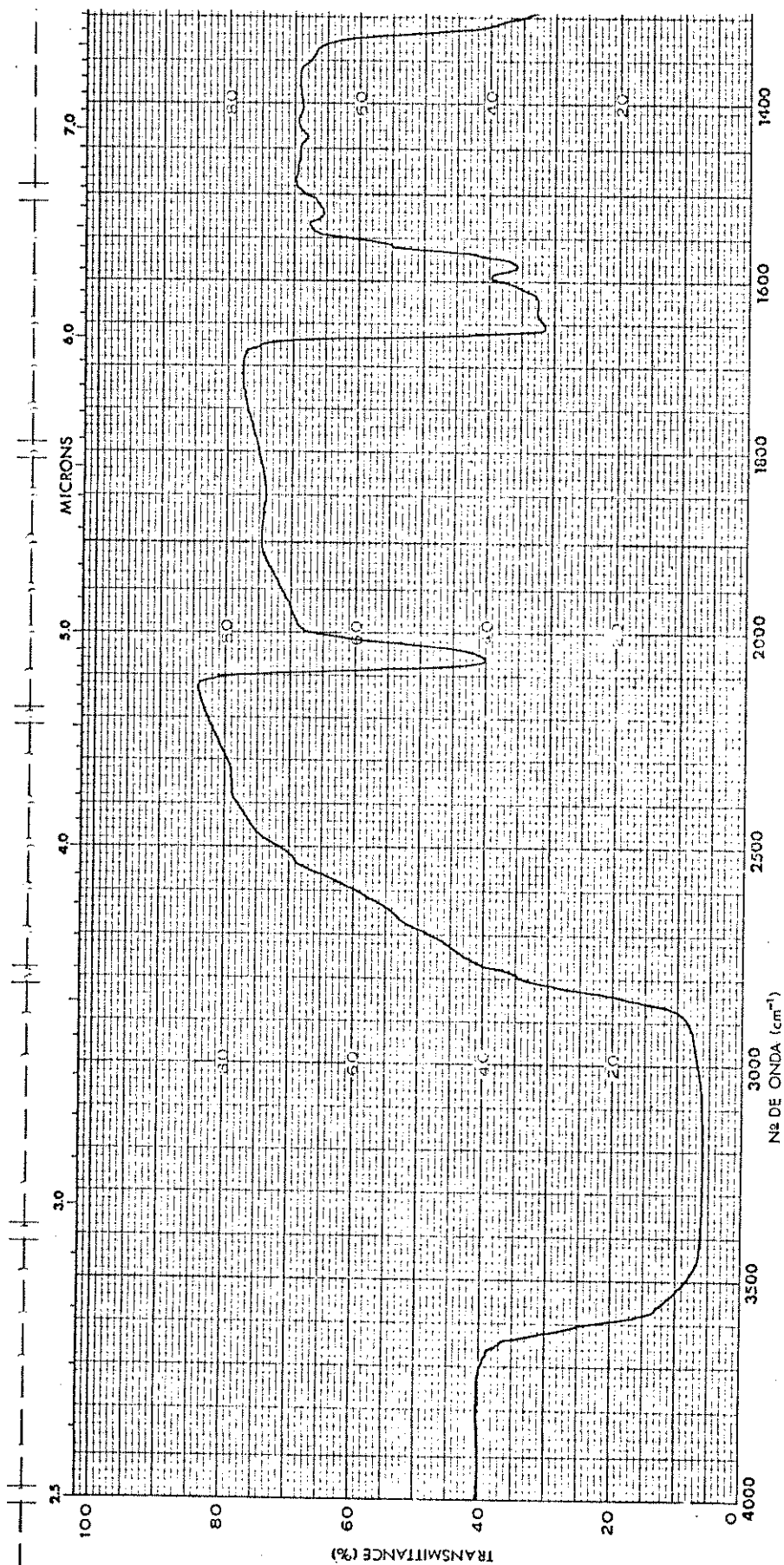


Figura 13 - Espectro de infravermelho do SIL-2 tendo tiocianato de cobalto(II) complexado na superfície.

fera de coordenação dos complexos suportados, embora o mesmo não possa ser detectado espectralmente por infravermelho, em face da região onde aparece o estiramento metal-haleto.

4. Considerações sobre a Quantidade e a Distribuição dos Grupos Orgânicos Presentes na Superfície

a) Grupos 3-Cloropropilas

A titulação potenciométrica de cloreto do SIL-0 acusou um percentual de 1,9% do cloro neste material. Com base na massa atômica deste elemento, acha-se que em cada grama de SIL-0 estarão presentes $1,91 \cdot 10^{-2} / 35,5 \approx 5,4 \cdot 10^{-4}$ moles de cloro. Esta será também a quantidade de grupos cloropropilas presentes, já que esse elemento encontra-se ligado ao grupo cloropropila.

Os resultados dos cálculos acima, permitem uma estimativa da quantidade de grupos OH que restaram na superfície após a funcionalização, o que poderá dar uma idéia da distribuição geométrica média dos diversos grupos na superfície. Para tal, supõe-se que na superfície da sílica-gel original, de área superficial $560 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, existam em média 4 grupos OH para cada nm^2 acessíveis à reação com o alcóxissilano (39). Essa suposição leva à seguinte quantidade de grupos OH (σ_{OH}) acessíveis na superfície, por grama de sílica original:

$$\sigma_{\text{OH}} = (1,0 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2 \cdot \text{m}^{-2}) (560 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) (4 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2})$$

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

$$\sigma_{\text{OH}} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{g}^{-1}$$

A partir agora da quantidade de grupos cloropropilas presentes na superfície, que foram determinados pela titulação de cloreto, pode-se determinar a relação entre a quantidade de grupos OH na superfície original e a quantidade de grupos cloropropilas (σ_{CP}) que se ligaram posteriormente:

$$\sigma_{OH}/\sigma_{CP} = (3,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles.g}^{-1}) / (5,38 \cdot 10^{-4} \text{ moles.g}^{-1})$$

$$\sigma_{OH}/\sigma_{CP} \approx 7$$

Na literatura existe alguma controvérsia entre a quantidade de grupos OH da superfície que entram na reação com cada molécula de alcoxissilano, havendo indicações de dois (39, 44) ou três grupos OH (63). Supondo que se tenha a mesma possibilidade para os dois casos, após a funcionalização com o 3-cloropropiltrimetoxissilano teremos, em média, quatro e meio grupos OH para cada grupo cloropropila pendente na superfície, conforme esquema mostrado na figura 14.

Como conclusão, pode-se afirmar que mesmo após a funcionalização da sílica-gel há predominância na superfície de grupos silanóis em relação aos grupos orgânicos.

b) Grupos Nitrogenados

Os resultados da análise elementar dos suportes obtidos das reações com as aminopiridinas, bem como as áreas superficiais específicas dos mesmos (S), estão dados na tabela 3.

Em relação aos valores de área superficial específica, o exame da tabela indica que os mesmos diminuíram à medida que au

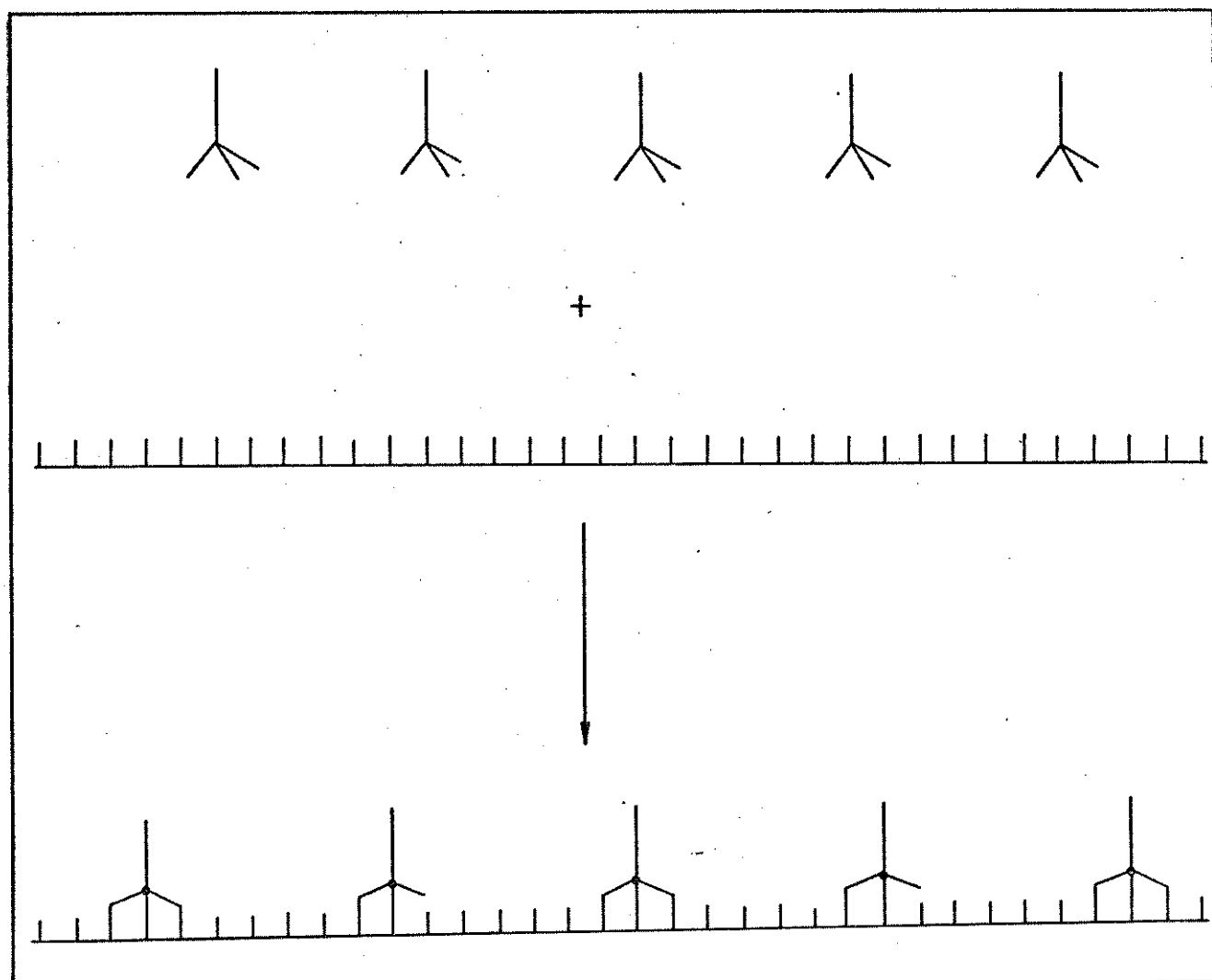


Figura 14 - Esquema ilustrativo da formação e disposição média dos grupos 3-cloropropilas e silanóis no SIL-0.

Representação | - grupos silanóis da superfície

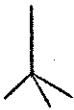
 - molécula de 3-cloropropiltrimetoxisilano.

Tabela 3 - Análise elementar e área superficial específica dos materiais funcionalizados com as aminopiridinas.

Material	% N	% C	% H	S /m ² .g ⁻¹
SIL-2	0,4 ± 0,05	3,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	600
SIL-3	0,7 ± 0,10	2,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	523
SIL-4	1,2 ± 0,10	4,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	465

mentou o grau de fixação dos grupos orgânicos na superfície. Embora isso não seja uma regra rígida, por depender da série de tratamentos a que é submetida a amostra ao longo do processo de funcionalização, de uma maneira geral, pode-se dizer que o grau de recobrimento da superfície é acompanhada por uma diminuição da área superficial específica (194).

Isso é explicado pelo recobrimento de poros do material original pelos grupos superficiais, impedindo o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida de área superficial (195).

Esse fenômeno tem sido registrado na literatura. Entre outros, pode-se citar o trabalho de Ballard e colaboradores (196), referentes a grupos n-butila, de Kitahara (195, 197), referente a grupos alcóxidos e de Tanaka e colaboradores referente a grupos amínicos (194). Resultados semelhantes foram também obtidos por outros trabalhos desenvolvidos nos laboratórios do Instituto de Química da UNICAMP (100, 129-30).

Os valores das análises para carbono e hidrogênio não são muito significativas para determinação do grau de cobertura da superfície com os grupos pendentes, pois além de existir a pos

sibilidade de haver grupos 3-cloropropilas que não reagiram com as aminopiridinas (e que contêm C e H), ocorre também a presença de água (que contém H) adsorvida nos materiais funcionalizados. Desse modo, apenas a quantidade de nitrogênio pode ser usada como um indicador da quantidade de grupos amínicos e imínicos presentes nas diversas superfícies.

Análogo ao cálculo para os grupos cloropropilas, a quantidade de grupos funcionalizados com as aminopiridinas (σ_F) para cada grama de material pode ser dada pela relação:

$$\sigma_F = \frac{1}{2} \frac{\% \text{ N. } 10^{-2}}{\text{massa atômica do nitrogênio}} \cdot \text{mol.g}^{-1}$$

O fator de multiplicação 1/2 é justificado pelo fato de que a quantidade de grupos pendentos nitrogenados é a metade da quantidade de átomos de nitrogênio, já que tem-se dois átomos de nitrogênio para cada grupo.

Assim sendo, com base nos dados da tabela 3 pode-se concluir que estão fixos $1,4 \cdot 10^{-4}$, $2,50 \cdot 10^{-4}$ e $4,3 \cdot 10^{-4}$ moles de grupos orgânicos nitrogenados por grama de SIL-2, SIL-3 e SIL-4 respectivamente, resultantes das reações de sílica-gel funcionalizada com o grupo 3-cloropropila com as aminopiridinas.

A partir desses valores pode-se determinar a quantidade de grupos 3-cloropropilas remanescentes, após a ocorrência das reações com as aminopiridinas. Ela será dada pela diferença entre a quantidade de grupos 3-cloropropila existentes antes das reações e a quantidade de grupos nitrogenados presentes após as funcionalizações, já que, cada reação se passa em relação equimolecular 1:1.

Assim, a tabela seguinte mostra o cálculo do "excesso" de grupos 3-cloropropilas presentes em cada material funcionalizado, em relação aos grupos nitrogenados presentes:

Tabela 3a - Cálculo do "excesso" de grupos 3-cloropropilas ($\Delta 3$ CP) em relações aos grupos nitrogenados (GN) presentes nos materiais funcionalizados

Material	Grupos $(3CP-GN) \cdot 10^4 / \text{mol.g}^{-1}$	$\Delta 3CP 10^4 / \text{mol.g}^{-1}$
SIL-2	(5,4 - 1,4)	4,0
SIL-3	(5,4 - 2,5)	2,9
SIL-4	(5,4 - 4,3)	1,1

Dessa maneira, as proporções entre a quantidade de grupos cloropropilas remanescentes e a quantidade de grupos nitrogenados serão:

SIL-2 - $4,0 \cdot 10^{-4} / 1,4 \cdot 10^{-4} = 2,9 \approx 3$ grupos 3-cloropropilas para cada grupo 1-propil-2-imino-1,2-dihidropiridinila;

SIL-3 - $2,9 \cdot 10^{-4} / 2,5 \cdot 10^{-4} = 1,2 \approx 6$ grupos 3-cloropropilas para cada 5 grupos N-propil-3-aminopiridinila;

SIL-4 - $1,1 \cdot 10^{-4} / 4,3 \cdot 10^{-4} = 0,26 \approx 1$ grupo 3-cloropropila para 4 grupos 1-propil-4-imino-1,4-dihidropiridinila.

Estes dados demonstram que a reação de funcionalização com a 4 aminopiridina foi a mais completa das três, em face, provavelmente de efeitos estéricos e eletrônicos favoráveis.

Seguindo a recomendação de Unger e colaboradores (198)

pode-se expressar o grau de funcionalização de um determinado material em termos da quantidade de moles da fase ligada, por área superficial do mesmo. Considerando que se fixaram 1,4; 2,5 e 4,3x 10⁻⁴ moles de grupos orgânicos em materiais de área 600, 523 e 465 m².g⁻¹ de SIL-2, SIL-3 e SIL-4, respectivamente, obtém-se para esta sequência de materiais a distribuição de 2,3; 4,8 e 9,2 x 10⁻⁷ mol. m⁻² de grupos ligantes nitrogenados.

Estes últimos valores permitem estimar a distância média entre os grupos nitrogenados pendentes em cada material, o que fornecerá uma idéia mais completa da disposição dos mesmos na superfície. Para tal será delimitado arbitrariamente um espaço quadrado (A) sobre a superfície. Tomando-se o caso do SIL-2 como exemplo:

a) A densidade superficial de moléculas (Ag) será dada por:

$$Ag = (2,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}) (6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$Ag = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ moléculas} \cdot \text{m}^{-2}$$

Sabendo-se que em 1,0 m² tem-se 1,0.10¹⁸ nm², concluiu-se que a densidade média de cada molécula será de aproximadamente 7 nm².

b) Sendo a área (A) do quadrado dada por l², cada molécula distará da vizinha de uma distância (l) de:

$$l = \sqrt{7} = 2,65 \text{ nm}$$

c) Consequentemente a distância média entre dois grupos nitrogenados no SIL-2 será dada pela distância correspondente ao lado do quadrado, ou seja, 2,65 nm.

Cálculos semelhantes com os outros materiais indicam uma distância média de 1,86 nm e 1,3 nm entre os grupos nitrogenados presentes em SIL-3 e SIL-4, respectivamente.

Uma estimativa do tamanho dos grupos pendentes é útil por permitir uma análise acerca de possíveis interações entre os mesmos, através, por exemplo, de pontes de hidrogênio. A inexistência na literatura de diagramas de raios-X dos grupos orgânicos pendentes, faz com que essa estimativa possa ser feita com base apenas em diagramas de raios-X de moléculas semelhantes e em tabelas de distâncias e ângulos de ligação. Assim, tomando as informações contidas no diagrama de raios-X da 4-aminopiridina complexada com Cu(II) (199), aliadas aos valores seguintes de distâncias e ângulos de ligação (200): N-H ~ 0,10 nm, C-N ~ 0,15 nm, C-C ~ 0,15 nm, C-Si ~ 0,185 nm, ângulo C-C-C ~ 109° , e efetuando-se os devidos cálculos geométricos, chega-se a conclusão que o grupo nitrogenado presente no SIL-4 projeta-se para fora da superfície da matriz em cerca de 1,1 nm. Em face das semelhanças estruturais os grupos nitrogenados dos outros materiais não devem diferir apreciavelmente desse valor.

Esses grupos podem adquirir diversas conformações na superfície, podendo "varrer", devido aos seus tamanhos, um círculo máximo de raio aproximadamente igual 1 nm em torno do ponto onde se situam na superfície, podendo interagir inclusive com os grupos silanóis presentes na superfície. Com base nas distâncias estimadas entre os grupos nitrogenados vizinhos e o tamanho dos mesmos, pode-se propor que o recobrimento que fazem em relação à superfície diminui na ordem SIL-4 > SIL-3 > SIL-2. No caso do SIL-4 essa proteção é praticamente total, haja visto que dois desses

grupos na conformação de "deitamento máximo sobre a superfície" cobrem cerca de 2 nm, enquanto a distância entre os mesmos é 1,5 nm.

5. Fixação de Ions Metálicos nas Superfícies Modificadas

A. Generalidades

As forças coesivas existentes nos sólidos, bem como as forças envolvidas na adsorção não diferem, em princípio, das forças entre os átomos e moléculas. Algumas são fracas, como as denominadas forças de Van der Waals - nesse caso o modelo usado na explicação das mesmas supõe que não ocorre transferências nem emparelhamentos de elétrons. Quando um átomo ou molécula está preso a uma superfície de um sólido por forças de van der Waals, o fenômeno é denominado de adsorção física (201). Outras forças, usualmente fortes, acarretam a formação de ligações químicas envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons. Quando um átomo ou molécula é preso a uma superfície através de recobrimento de orbitais, com emparelhamento de um ou mais de seus elétrons, o fenômeno é denominado de quimissorção (201).

Na adsorção física supõe-se que a superfície não é perturbada, e que a sua única função é fornecer um campo potencial para o adsorvato; este último pode ser considerado como uma fase termodinâmica separada. Na quimissorção por outro lado, a superfície e o adsorvato devem ser vistos juntos, como uma nova entidade química (201).

As mais diversas teorias têm sido usadas para explicar o fenômeno de quimissorção. Por ser mais fácil de ser tratado

quanticamente, essas teorias se fixam geralmente na adsorção de entidades gasosas nas superfícies (como ocorre na realidade em diversos processos catalíticos). Para tal são utilizadas todas as teorias de ligação conhecidas: teoria de valência (201, 202), teoria da ligação iônica (201, 203), teoria de bandas (201), teoria do orbital molecular (204, 205), teoria do campo cristalino e do campo ligante (206).

A superfície real no entanto possui complexidades que dificilmente podem ser incorporadas nas diversas teorias; essas complexidades logicamente influenciam a ligação química. Por exemplo, as superfícies sólidas não estão necessariamente em equilíbrio, não são estáticas, podem ser perturbadas, são irregulares (12). Pode-se afirmar que uma superfície perfeita é uma utopia. Apesar disso, os modelos teóricos admitem-nas como uniformes. Essas perturbações podem influenciar nas energias de adsorção, bem como na distribuição dos sítios de adsorção (201). Podem levar à presença de sítios drasticamente diferentes, como vacâncias no retículo do sólido (12), presença de íons intersticiais, etc.

Além de tudo, as partículas quimioadsorvidas podem interagir entre si, acusando variações na ligação superfície-adsorvato.

Por outro lado, a adsorção pode ser descrita fenomenologicamente em termos de uma função empírica, que para o caso de gases pode ser dada por $v = f(P, T)$, onde v é quantidade adsorvida, costumeiramente expressa em cm^3 (nas CNTP). g^{-1} . Como conveniência experimental, usualmente se determina a isoterma de adsorção $v = f_T(P)$, que em estudos detalhados pode ser analisada a diversas temperaturas (12).

Neste tratamento é também feita a distinção entre adsorção física e quimissorção. Na adsorção de gases, o equilíbrio envolvido na adsorção física é rápido (exceto quando limitado por transporte de massa na fase gasosa ou no interior de adsorventes porosos), e é reversível. A quimissorção pode ser rápida ou lenta; no entanto pode ser distinguida da adsorção física pela alta especificidade química, gerando uma grande variação de energia no meio quando da ocorrência do fenômeno (gases quimiossorvidos são, algumas vezes, de difícil remoção, chegando até a produzirem variações químicas quando adsorvidos) (12).

Várias teorias ou modelos fenomenológicos têm sido propostos para explicar a adsorção de gases em sólidos (13, 207-9). Os principais modelos e mais comumente usados, são os modelos de Langmuir (207) e de Brunauer, Emmet e Teller (13).

O modelo de Langmuir considera separadamente as velocidades de evaporação e condensação da fase gasosa na superfície. Considera a existência de uma certa quantidade de sítios de adsorção S na superfície, dos quais S_1 estão ocupados e $S_0 = S - S_1$ estão livres. Toma a velocidade de dessorção como proporcional a S_1 e a velocidade de adsorção proporcional a S_0 e à pressão exercida pelo gás. Considerando o estado de equilíbrio, chega-se à expressão (12):

$$\theta = S_1/S = bP/(1 + bP) \quad (\text{equação 5})$$

onde b é igual a relação entre as constantes de velocidade de dessorção e adsorção. A equação acima pode também ser deduzida por considerações da termodinâmica estatística (12, 210).

A teoria de Langmuir não leva em consideração as interações entre as moléculas adsorvidas, bem como pressupõe a invariabilidade da energia de adsorção e da quantidade de material adsorvido, por massa de material, com a temperatura (12). Consequentemente apresenta falhas, principalmente quando a pressão do adsorbato no meio passa de certo valor crítico. No entanto, os modelos mais sofisticados introduzem maior quantidade de parâmetros semi-empíricos, com consequente dificuldade na interpretação dos mesmos. Neste contexto, o modelo simples de Langmuir continua sendo de grande utilidade, servindo de partida para muitos refinamentos da teoria (12).

O modelo devido a Brunauer, Emmett e Teller (modelo BET) leva em consideração a formação de multicamadas no fenômeno de adsorção, considerando que a desorção e a adsorção podem se passar não só na parte exposta da superfície, mas também em camadas de adsorvato que se formam sobre a 1ª, 2ª, ... enésima camadas, a partir da superfície. Uma expressão derivada do modelo é a equação 1, já mostrada:

$$\frac{P/P_o}{X_a(1-P/P_o)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m} P/P_o \quad (\text{equação 1})$$

O modelo BET é mais geral, englobando o modelo de Langmuir (211), sendo geralmente usado na medida de áreas superficiais de sólidos (11).

Outros modelos de isotermas foram desenvolvidos, como os de Freundlich (12) e de von Szyszkowski (212), mas não serão aqui descritos.

B. Adsorção em Solução

Por outro lado, o processo de adsorção em solução é mais complicado, devido ao fato de que o sólido pode adsorver não só o soluto, mas também o solvente (212).

Por conseguinte, a adsorção em solução não é tão profícua em modelos quanto a adsorção de gases sobre superfícies sólidas. Os poucos modelos existentes tomam como base os modelos usados para os gases, introduzindo então parâmetros específicos ou mesmo fazendo aproximações de idealidade.

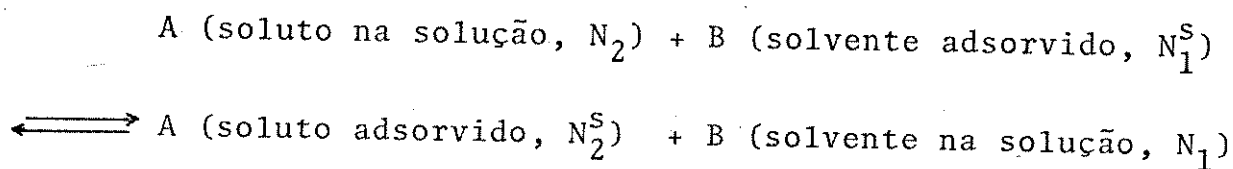
Everett e colaboradores (213-19) têm contribuído significativamente no entendimento da adsorção a partir de solventes não aquosos, enquanto outros autores (220) têm dirigido seus estudos para soluções aquosas.

Após considerações teóricas, ajustam-se os dados a modelos aplicáveis a interface sólido-líquido, que envolvem tanto adsorção em mono como em multicamadas (221). Como era de se esperar, o modelo para monocamadas é melhor desenvolvido, obtendo-se equações que são generalizadas para vários sistemas e que fornecem resultados concordantes com as observações práticas (222). Por outro lado, os modelos teóricos desenvolvidos para a adsorção em multicamadas demonstram a existência de um gradiente de concentrações ao longo da fase líquida, o que dificulta o desenvolvimento de experiências que confirmem-nos (222).

Everett (218), estabeleceu os parâmetros para que o processo de adsorção, considerado como um equilíbrio, seja tomado como ideal. A solução é descrita por um modelo quasi-cristalino, no qual o retículo global é formado por um conjunto de retículos pla

nos, sendo os mesmos paralelos à superfície do sólido onde a adsorção ocorre. A adsorção suposta ocorre de maneira monomolecular, sendo a média da fração molar dos componentes da solução constante, em todos os planos reticulares, exceto no que está imediatamente adjacente à superfície sólida. Nessa região as frações molares serão diferentes devido a adsorção seletiva de um (ou mais) componentes da solução. Esse plano é considerado como uma fase (fase adsorvida) e consiste de uma quantidade fixa de sítios de adsorção idênticos, que formam uma monocamada de adsorção perfeita.

Considerando agora o equilíbrio, a temperatura T e volume V constantes, que se passa entre o adsorvato e o solvente (supondo que os mesmos possuam o mesmo tamanho e que cada uma ocupe apenas um ponto da superfície), em contacto com a superfície, pode-se escrever (12):



onde: N_1 e N_2 são as frações molares do solvente e do soluto no seio da solução, respectivamente;

N_1^S e N_2^S são as frações molares do solvente e do soluto na superfície do sólido adsorvente.

Pode-se então definir uma constante para o equilíbrio de adsorção, K , dada por:

$$K = N_2^S \cdot N_1 / N_1^S \cdot N_2 \quad (\text{equação 6})$$

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

$$N_2^S / (1 - N_2^S) = K \cdot N_2 / N_1 \quad (\text{equação 7})$$

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

$$\theta / (1 - \theta) = K_2 P \quad (\text{equação 8})$$

onde θ é a fração de sítios da superfície que estão ocupados.

A equação 7 pode ser reescrita tomando-se as atividades do solvente e do soluto na solução, em substituição às respectivas frações molares:

$$N_2^S / (1 - N_2^S) = K \cdot a_2 / a_1 \quad (\text{equação 9})$$

Quando se trata de soluções diluídas, pode-se tomar a_1 como constante. Além do mais pode-se substituir N_2^S por n_2^S / n_m^S , onde n_2^S é a quantidade de moles do soluto adsorvido por determinada massa (por grama) do adsorvente e n_m^S é o número de sítios de adsorção por grama de adsorvente (que corresponde ao número máximo de moles de soluto adsorvido por grama de adsorvente) (12).

Efetuando-se as citadas substituições, obtém-se:

$$n_2^S = n_m^S \cdot b \cdot a_2 / (1 + b \cdot a_2) \quad (\text{equação 10})$$

onde, $b = K/a_1$.

Nesta última equação n_m^S é uma medida da "capacidade de adsorção" do adsorvente e b é uma medida da "intensidade da adsorção", já que está relacionada diretamente com K , e que em soluções diluídas a atividade dos solventes na solução é praticamente constante (12, 211, 223).

Na equação 10 pode-se substituir a_2 por C_2 (concentração do soluto) supondo comportamento ideal. Assim em baixas concentrações do soluto deve-se esperar uma proporcionalidade entre n_2^S e C_2 . No entanto, à medida que C_2 aumenta n_2^S tenderá para seu valor limite, ou seja, n_m^S , tornando-se então constante.

Trabalhando-se algebricamente a equação 10, pode-se escrevê-la, em termos de C_2 , como:

$$C_2/n_2^S = C_2/n_m^S + 1/n_m^S \cdot b \quad (\text{equação 11})$$

A equação 11 permite obter os valores das constantes n_m^S e b , desde que seja construído um gráfico de C_2/n_2^S em função de C_2 . O gráfico resultante será uma reta com coeficiente angular igual a $1/n_m^S$ e coeficiente linear $1/n_m^S b$.

C. Tratamento dos Dados Obtidos na Quimissorção dos Haletos Metálicos com os Materiais Funcionalizados

As tabelas 4, 5, 6, 7 e 8 mostram parte dos resultados obtidos na adsorção dos haletos metálicos com SIL-2, SIL-3 e SIL-4; o restante dos dados relacionados com os vinte e um sistemas estudados encontram-se nas tabelas 1 a 16 do apêndice A. Nessas tabelas a primeira coluna mostra as massas (m) dos materiais utilizados. C_1 e C_2 representam as concentrações do haleto metá-

lico antes e após o processo de quimissorção respectivamente. n_2^S por outro lado, dá a quantidade de moles do cloreto metálico que foi quimissorvido por cada grama de material funcionalizado. As relações entre C_2 e n_2^S expressas na última coluna das tabelas são utilizadas na linearização das isotermas obtidas.

Tabela 4 - Quimissorção de $ZnCl_2$ a diversas concentrações sobre SIL-3 em etanol a 298 K.

$m.10^3/g$	$C_i.10^4/mol.dm^{-3}$	$C_2.10^4/mol.dm^{-3}$	$n_2^S.10^4/mol.dm^{-3}$	$C_2/n_2^S/g.l^{-1}$
50,20	0,630	0,140	0,488	0,287
50,25	1,26	0,480	0,776	0,619
49,75	1,89	1,02	0,874	1,17
50,36	3,15	2,22	0,923	2,41
48,90	5,04	4,13	0,930	4,44
50,80	7,56	6,61	0,935	7,07
50,01	10,1	9,14	0,940	9,72

Tabela 5 - Quimissorção de $CuCl_2$ a diversas concentrações sobre SIL-2 etanol a 298 K

$m.10^3/g$	$C_i.10^4/mol.dm^{-3}$	$C_2.10^4/mol.dm^{-3}$	$n_2^S.10^4/mol.dm^{-3}$	$C_2/n_2^S/g.l^{-1}$
49,36	0,175	0,040	0,137	0,292
50,42	0,315	0,080	0,233	0,343
50,30	0,562	0,250	0,312	0,801
49,97	1,41	1,08	0,330	3,27
49,40	4,70	2,48	0,344	7,21

Tabela 6 - Quimissorção de NiCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-4 em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$C_i.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$n_2^s.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2/n_2^s/\text{g.l}^{-1}$
49,22	0,122	0,040	0,083	0,482
50,34	0,282	0,140	0,141	0,993
49,76	0,821	0,470	0,353	1,33
49,93	1,41	0,950	0,454	2,09
50,98	2,28	1,70	0,569	2,99
50,33	4,03	3,79	0,632	6,00

Tabela 7 - Quimissorção de CoCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-2 em acetona a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$C_i.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$n_2^s.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2/n_2^s/\text{g.l}^{-1}$
49,83	0,600	0,120	0,480	0,250
49,39	0,922	0,250	0,680	0,367
50,22	1,54	0,700	0,833	0,840
50,60	1,84	0,900	0,930	0,968
50,68	2,77	1,71	1,04	1,64
49,86	3,68	2,70	0,980	2,75
49,81	4,61	3,62	0,994	3,64

Tabela 8 - Quimissorção de CoCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-4 em acetona a 298 K

$m.10^3/\text{g}$	$C_1.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$n_2^S.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2/n_2^S/\text{g.l}^{-1}$
50,63	1,44	0,100	1,33	0,075
51,89	2,88	0,460	2,34	0,197
50,52	4,33	1,17	3,13	0,374
49,93	7,22	3,14	4,09	0,767
51,10	11,5	7,15	4,30	1,66

As figuras 15 a 19 mostram as isotermas obtidas, quando se grafica n_2^S em função de C_2 e C_2/n_2^S em função de C_2 , usando os dados das últimas tabelas. Gráficos idênticos são obtidos quando são usados os dados das tabelas 1 a 16 do apêndice.

Uma análise dos gráficos obtidos, mostra que a forma dos mesmos está em perfeita concordância com o previsto pela equação 11. Isso demonstra que formalmente os sistemas seguem o modelo de adsorção simples, proposto por Langmuir. Além do mais, permite o enquadramento das isotermas de adsorção obtidas nas classes L (tipo Langmuir) ou H (alta afinidade soluto-superfície, que é um caso especial da classe L), segundo o sistema de classificação proposto por Giles e colaboradores (224). Estes autores estabeleceram um sistema que divide as isotermas, de acordo com a inclinação inicial de cada uma, em quatro grandes classes, designados pelos símbolos S, L, H e C. Dentro de cada classe tem-se os diversos sub-grupos baseados nas formas das partes superiores das iso-

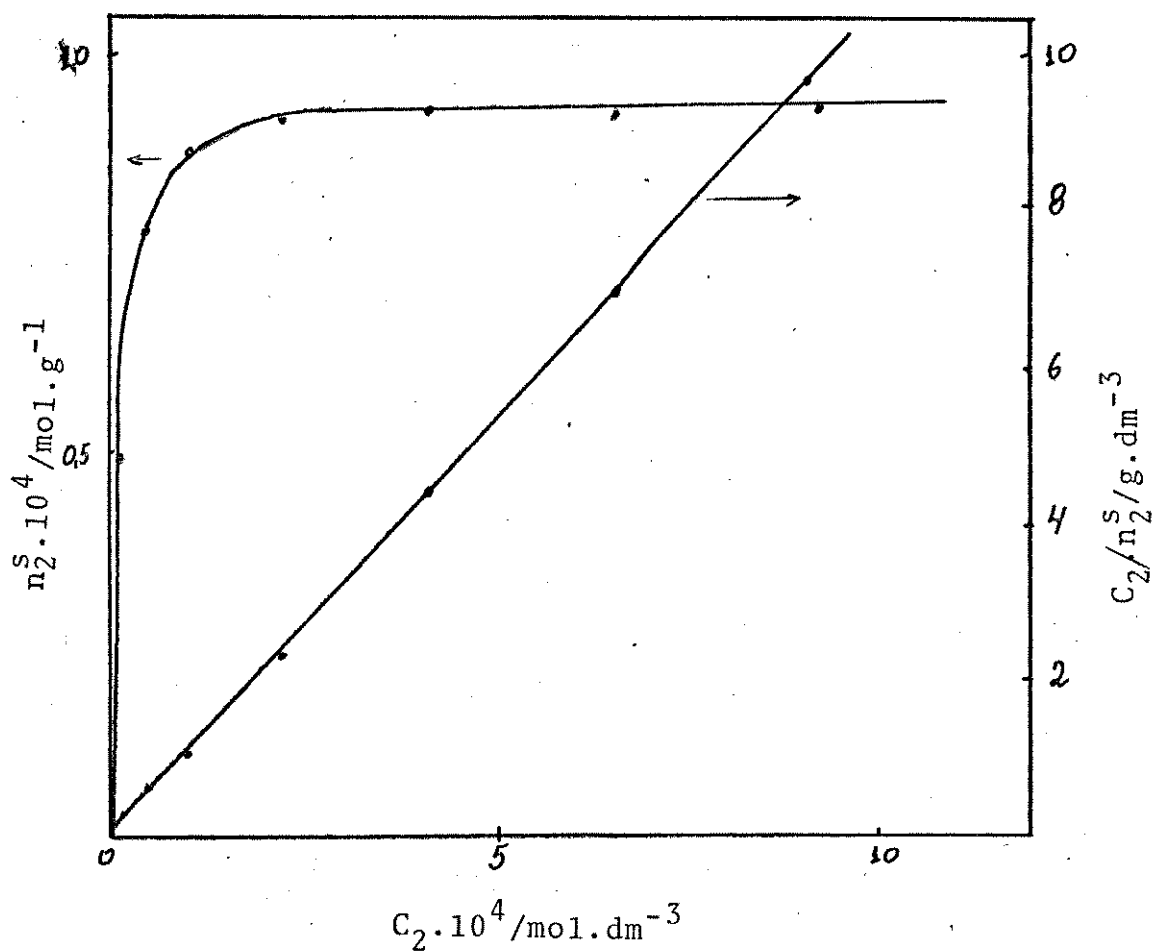


Figura 15 - Número de moles fixos de ZnCl_2 sobre SIL-3 em etanol a 298 K versus a concentração de equilíbrio do soluto. A linha reta é a forma linearizada da isoterma de adsorção.

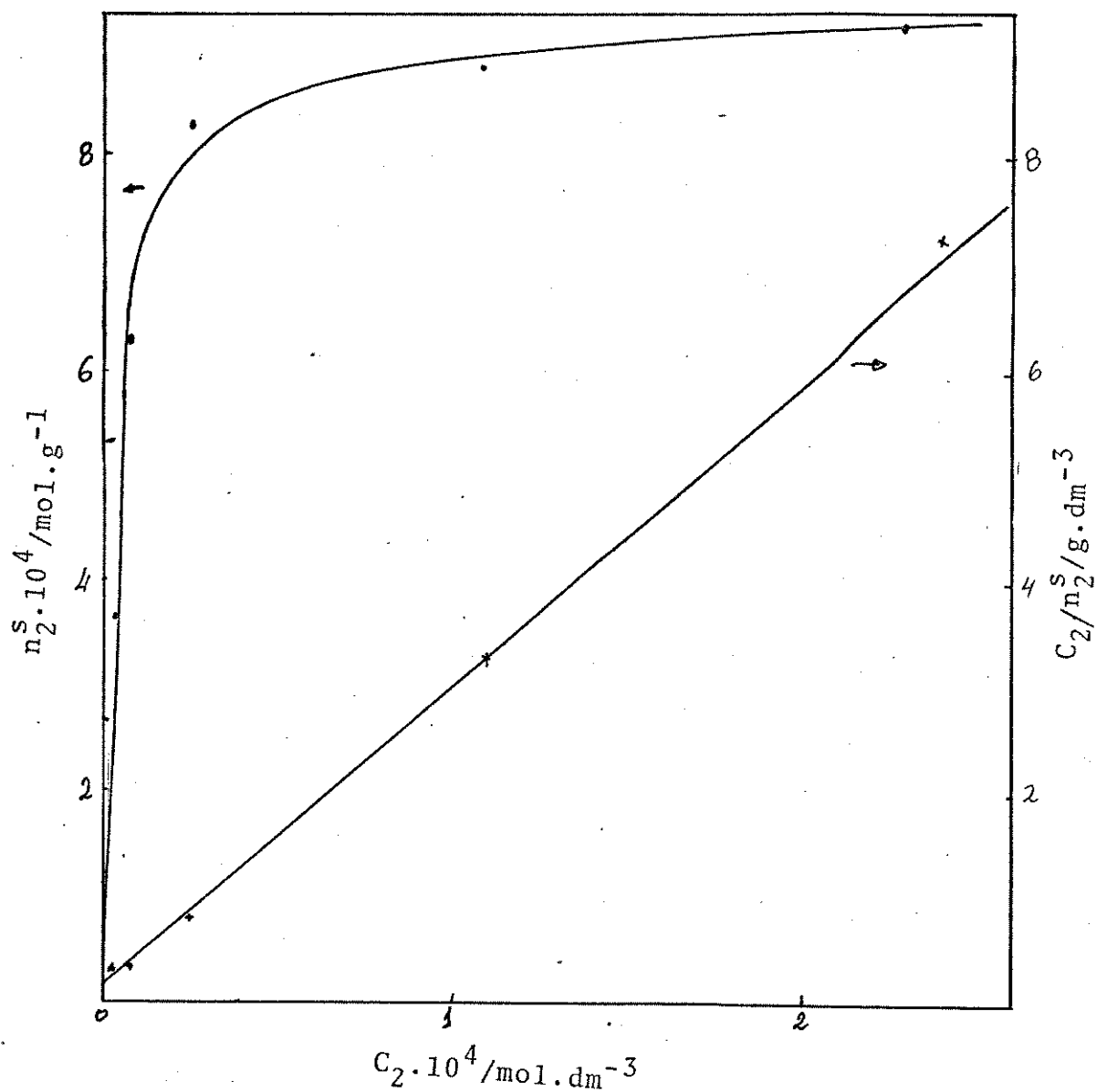


Figura 16 - Número de moles fixos de CuCl_2 sobre SIL-2 em etanol a 298K versus a concentração de equilíbrio do soluto. A linha reta é a forma linearizada da isoterma de adsorção.

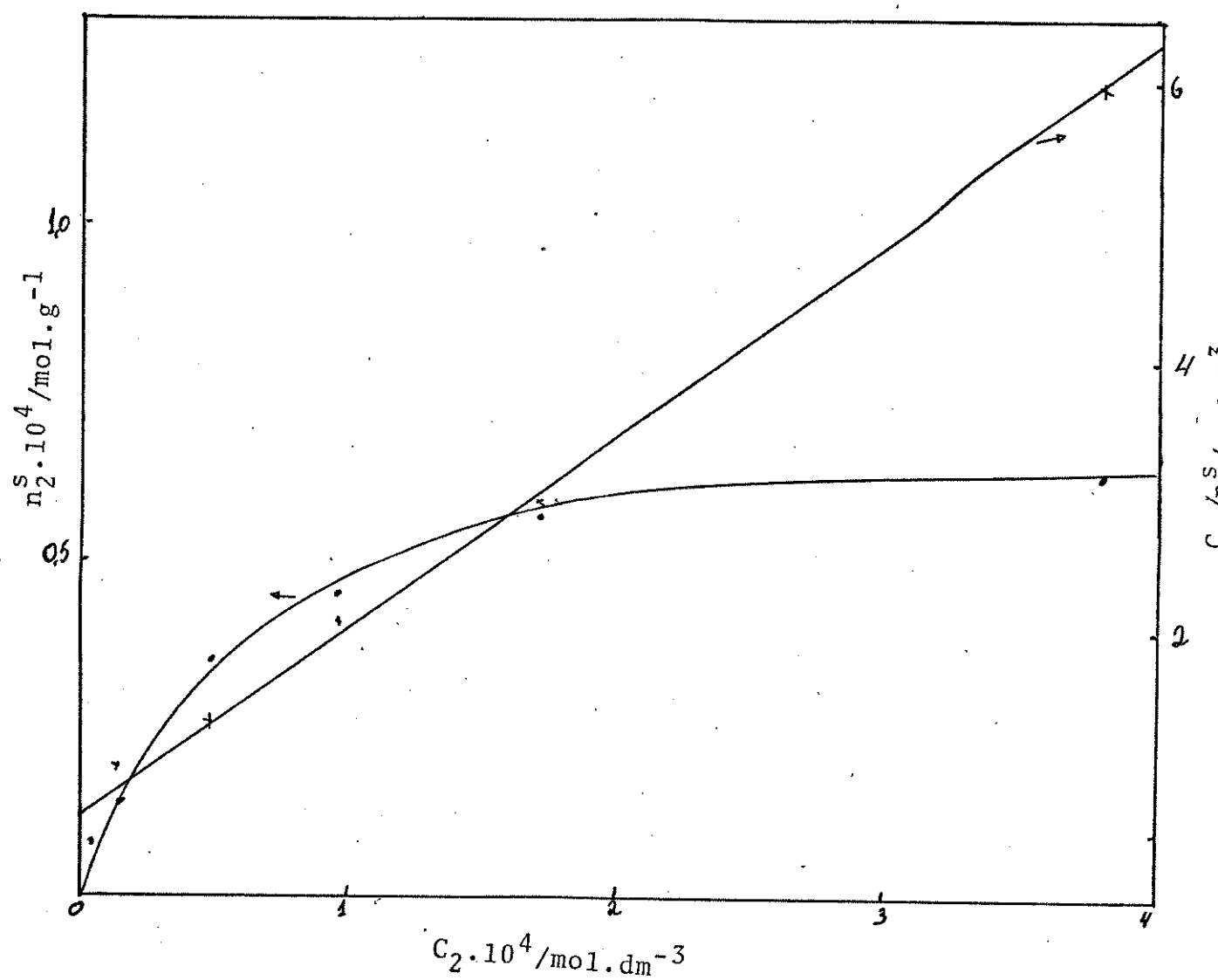


Figura 17 - Número de moles fixos de NiCl_2 sobre SIL-4 em etanol a 298 K versus a concentração de equilíbrio do soluto. A linha reta é a forma linearizada da isoterma de adsorção.

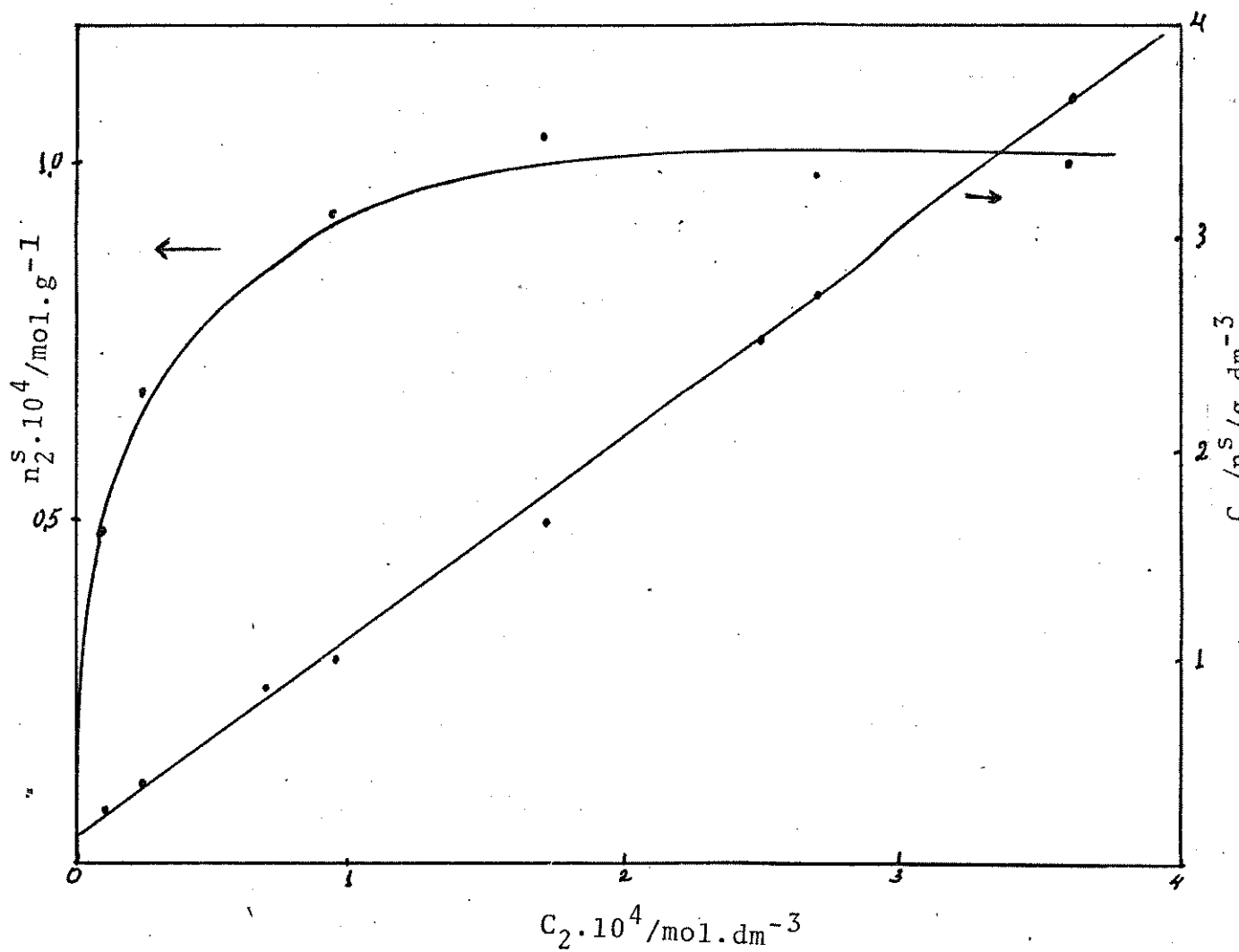


Figura 18 - Número de moles fixos de CoCl_2 sobre SIL-2 em acetona a 298 K versus a concentração de equilíbrio do soluto. A linha reta é a forma linearizada da isoterma de adsorção.

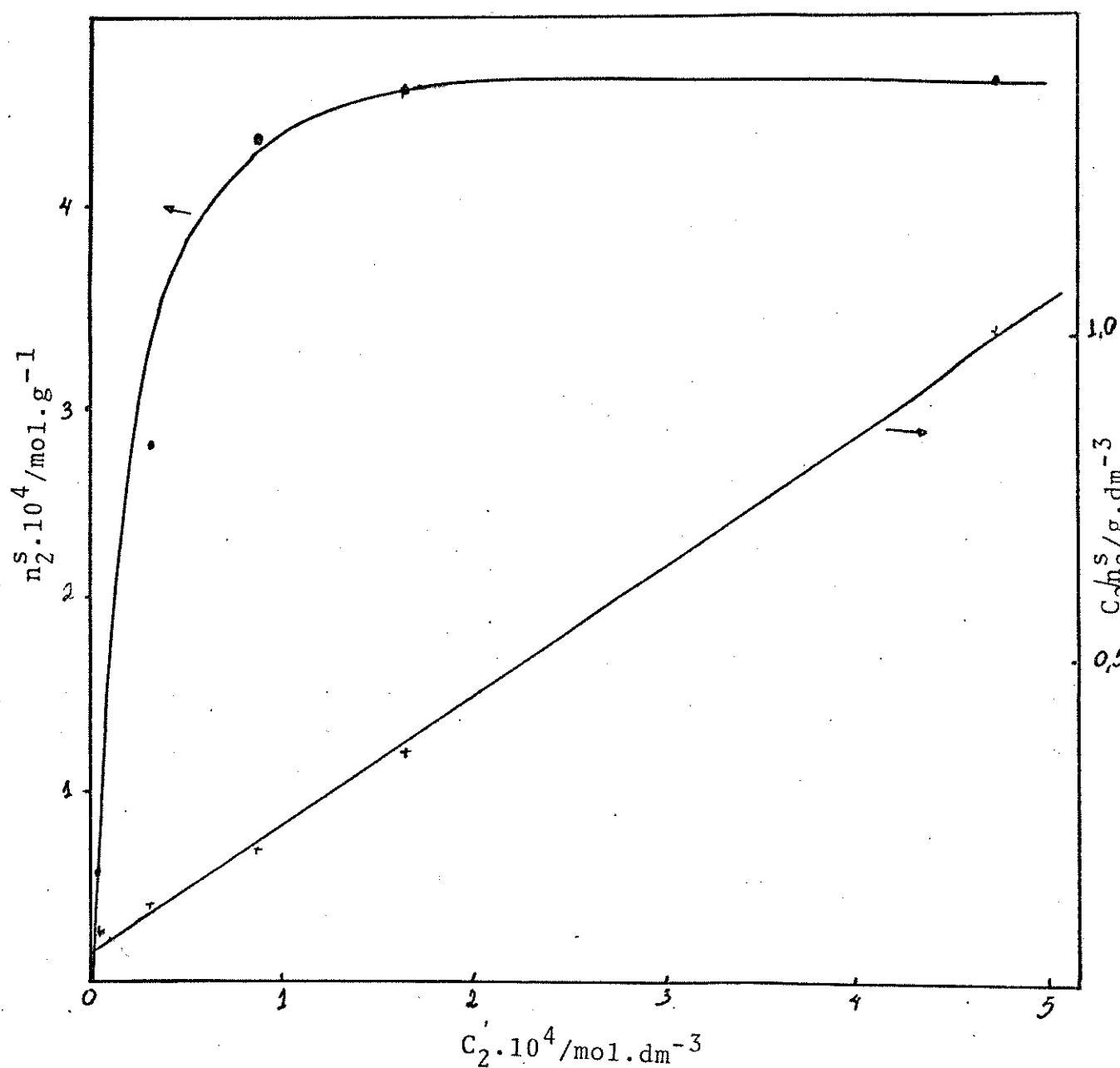


Figura 19 - Número de moles fixos de CoCl_2 sobre SIL-4 em acetona a 298 K versus a concentração de equilíbrio do soluto. A linha reta é a forma linearizada da isoterma de adsorção.

termas.

Um outro dado reforça o que foi afirmado acima acerca do enquadramento das isotermas no tipo Langmuir: na tabela 9 encontram-se os valores de n_m^S obtidos a partir da determinação dos coeficientes angulares das curvas $C_2/n_2^S \times C_2$, fazendo-se uso de um programa de regressão linear mediante mínimos quadrados (225). Os valores de n_m^S achados são praticamente os mesmos daqueles obtidos para n_2^S , por extrapolação da parte em que cada curva n_2^S em função de C_2 torna-se constante (como já dito, o modelo proposto prevê que n_2^S torna-se igual a n_m^S no ponto de saturação da superfície).

Há que se observar também os bons valores obtidos dos coeficientes de correlação dessas retas, o que é mais um reforço ao modelo de adsorção proposto.

A tabela 9 também apresenta os valores de "intensidade de adsorção" b para os diferentes sistemas.

Uma análise dos valores contidos nesta tabela permitem algumas generalizações:

- 1) Os valores de n_m^S indicam a adsorção quantitativa dos íons metálicos pela superfície considerada. Nota-se que para um determinado sal, a adsorção em acetona é sempre maior do que aquela em álcool (a única exceção a este comportamento foi apresentada pelo cloreto de zinco quando tratado com SIL-2). Esse fato pode ser explicado comparando-se as polaridades de ambos os solventes. Possuindo a acetona menor polaridade, a mesma deve ser menos solvatante que o etanol, o que permite uma interação em maior grau dos íons metálicos com os ligantes presos à superfície. O solvente mais polar por outro lado, solvatando melhor os íons metálicos

Tabela 9 - Valores obtidos para os parâmetros $n_m^s \cdot 10^4$ (mol.g⁻¹), $b \cdot 10^{-4}$ (l.mol⁻¹) e coeficiente de correlação (r), relativos à quimissorção dos cloretos metálicos sobre a sílica-gel modificada com as aminopiridinas.

cloreto metálico	parâmetro	SIL-2		SIL-3		SIL-4	
		acetona	etanol	acetona	etanol	acetona	etanol
CoCl ₂	n_m^s	1,03	0,510	1,97	0,800	4,52	1,96
	b	8,49	2,41	6,79	0,660	2,63	11,1
	r	0,999	0,998	0,999	0,997	0,999	0,999
NiCl ₂	n_m^s	-	0,120	-	0,510	-	0,710
	b	-	3,95	-	1,50	-	1,79
	r	-	0,998	-	0,993	-	0,998
CuCl ₂	n_m^s	1,17	0,350	2,27	1,19	4,89	2,04
	b	5,14	20,9	6,00	5,53	5,34	12,5
	r	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998
ZnCl ₂	n_m^s	0,910	1,27	1,35	0,950	3,31	2,17
	b	16,8	0,410	16,7	6,95	6,90	6,78
	r	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999	0,999

cos em solução, decresce o grau de formação dos complexos (226).

2) Em ambos os solventes a ordem decrescente na capacidade máxima de adsorção para um dado íon foi sempre $SIL-4 > SIL-3 > SIL-2$. Uma explicação para tal observação, pode advir do fato de que a quantidade de grupos coordenantes pendentes decresce na mesma ordem. No entanto, como mostrado na tabela 9a, quando se normaliza os valores de n_m^S em relação à quantidade de grupos nitrogenados presos à superfície por cada grama de material ($n_m^{S'}$), verifica-se que praticamente a mesma ordem é mantida. As exceções aparecem com a adsorção de $ZnCl_2$ em $SIL-2$, nas adsorções de $CoCl_2$ em $SIL-2$ e $NiCl_2$ em $SIL-4$ em etanol. Assim sendo, de maneira geral essa regularidade demonstra a melhor capacidade de complexação dos grupos orgânicos nitrogenados presentes no $SIL-4$ em relação aos outros dois.

Tabela 9a - Valores de $n_m^{S'}$ obtidos da normalização dos máximos de adsorção listadas na tabela 9

cloreto metálico	material	$n_m^{S'}$	
		acetona	etanol
$CoCl_2$	$SIL-2$	0,735	0,364
	$SIL-3$	0,788	0,320
	$SIL-4$	1,05	0,456
$NiCl_2$	$SIL-2$	-	0,086
	$SIL-3$	-	0,204
	$SIL-4$	-	0,165
$CuCl_2$	$SIL-2$	0,836	0,250
	$SIL-3$	0,908	0,475
	$SIL-4$	1,14	0,476
$ZnCl_2$	$SIL-2$	0,650	0,907
	$SIL-3$	0,540	0,380

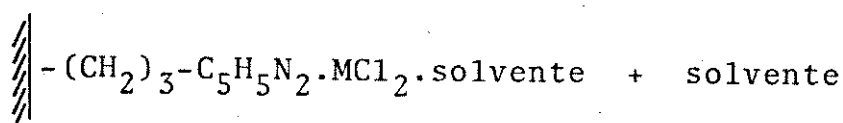
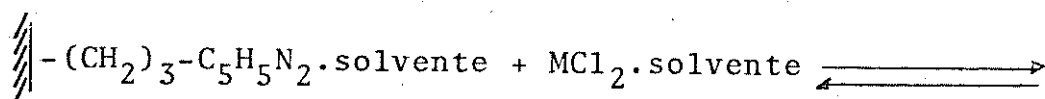
3) Em todos os sistemas, os valores de $\underline{b}$ situaram-se na ordem de 10^3 a 10^5 . Sendo este parâmetro proporcional ao valor da constante de equilíbrio (constante de partição), esses valores altos, em princípio, podem indicar que os complexos formados na superfície são estáveis, termodinamicamente falando.

4) Em relação ainda aos valores de n_m^S , nota-se que em acetona a ordem decrescente na capacidade de retenção dos íons metálicos é: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Esta ordem coincide com a sequência de afinidades de íons M^{2+} dos elementos da primeira série de transição em relação à complexação, como proposta por Irving e Williams (227).

Em álcool, por outro lado, não houve uma regularidade no comportamento dos íons metálicos em relação a essa capacidade de fixação; pode-se apenas destacar que neste solvente o Ni^{2+} foi o íon que se fixou em menor escala com qualquer dos materiais funcionalizados.

6. Formação de Complexos nas Superfícies Funcionalizadas

As interações dos materiais funcionalizados com os halos metálicos em acetona e em etanol, podem ser expressas pela equação geral



onde M = Zn, Cu e Co, quando o solvente é a acetona

M = Zn, Cu, Ni e Co, quando o solvente é o etanol

Supõe-se que ocorra a interação do sal metálico com os ligantes presentes na superfície da sílica-gel, em face da mesma se evidenciar apenas nos materiais funcionalizados; como já foi dito, não ocorre retenção de íons metálicos com a sílica-gel não funcionalizada, bem como com a SIL-0.

Provavelmente essa interação se dê através da coordenação do íon metálico com o nitrogênio do anel piridínico para o SIL-3 e M = Co, Cu e Zn, sendo que para M = Ni o ligante N-propil-3-aminopiridinil da superfície deve ligar-se bidentadamente através dos seus dois nitrogênios. Essa proposição baseia-se no fato de que esse é o comportamento da 3-aminopiridina, ligante análogo, com esses haletos metálicos em meio homogêneo, conforme descrição encontrada na literatura (228-9).

No caso dos grupos orgânicos nitrogenados ancorados em SIL-2 e em SIL-4, não dá para determinar exatamente quais os pontos de coordenação com os íons metálicos. Pelo fato da inexistência de dados na literatura sobre o problema, tentou-se isolar os complexos dos haletos metálicos citados com uma molécula análoga ao ligante nitrogenado presente no SIL-2, ou seja, a 1-butil-2-imino-1,2-dihidropiridina. Para tal, procurou-se preparar esse material a partir do seu cloridrato, cuja síntese e caracterização já foram tratadas, seguindo-se o método de Anderson e Seeger (174). Assim o cloridrato foi tratado com solução aquosa de hidróxido de sódio concentrada (60%) e o óleo que se separou foi isolado por extração em éter etílico. O extrato etéreo foi colocado em contacto com sulfato de sódio anidro por 24 h, e o solvente foi

então evaporado. O óleo resultante foi redissolvido em etanol ou em acetona. Gotejou-se então soluções dos haletos metálicos sobre as soluções contendo o ligante.

As observações mostraram que em nenhum dos solventes ocorreu precipitação dos complexos. No entanto pôde-se observar uma mudança na cor da solução, quando as soluções de CoCl_2 ou de CuCl_2 são colocadas em contacto com as soluções do ligante, como mostra do na tabela abaixo, o que evidencia a formação de complexos em solução com os íons Co(II) e Cu(II) .

Tabela 10 - Mudanças observadas na coloração de soluções coloridas dos íons metálicos, quando em contacto com soluções de 1-butil-2-imino-1,2-dihidropiridina

Íon Metálico	Mudança de cor observada/solvente	
	etanol	acetona
Cu(II)	verde $\rightarrow$ verde escuro	amarelo $\rightarrow$ vermelho
Ni(II)	verde claro $\rightarrow$ não mudou	-
Co(II)	azul $\rightarrow$ azul escuro	azul $\rightarrow$ levemente verde

Já nos materiais funcionalizados, as cores que os mesmos adquirem após o processo de quimissorção é o mesmo do íon metálico em solução, ou seja, azul em soluções de Co^{2+} , verde em soluções de Cu^{2+} e amarelo em soluções de Ni^{2+} e não muda de coloração quando em contacto com soluções de Zn^{2+} .

Os íons metálicos estudados apresentam comumente número de coordenação quatro em complexos obtidos em meio homogêneo, em-

bora algumas vezes apresentem-se com número de coordenação seis (193). Considerando o princípio da eletroneutralidade, há a necessidade dos íons cloretos estarem presentes nos complexos formados nos suportes (isso foi confirmado por eluição dos íons metálicos complexados na superfície, usando-se solução de ácido sulfúrico diluído, seguindo-se teste positivo para cloreto no eluente). Supondo que os complexos formados na superfície apresentem-se com número de coordenação mínimo (quatro), em função até mesmo da distribuição dos grupos complexantes na superfície, serão necessários pelo menos dois grupos para formar esses complexos, considerando que os íons cloretos encontram-se na esfera de coordenação. Apenas o Ni^{2+} , interagindo com o SIL-3 necessitaria apenas de um grupo pendente para a complexação, em face do ligante poder funcionar como bidentado (228-9).

Quanto maior for a distância entre os grupos coordenantes na superfície, maior mudança conformacional será exigida dos mesmos para que se forme a ligação coordenada. Chega-se ao extremo, no caso do SIL-2, de se ter ainda uma distância média de 1 nm entre os dois grupos pendentes, caso os mesmos "deitassem" sobre a superfície, como calculado anteriormente. Neste caso específico, a distância é muito grande para que a ligação coordenada se forme envolvendo dois ligantes ficando então a retenção de íons no material restrita aos locais da superfície onde existam grupos que ocasionalmente estejam mais próximos.

Essas suposições explicam em parte a ordem decrescente observada na capacidade de retenção de íons: SIL-4 > SIL-3 > SIL-2.

A análise da formação dos complexos na superfície, feita acima, não é necessariamente exata pois não se pode esquecer

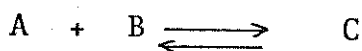
que o solvente pode também fazer parte da esfera de coordenação dos complexos formados, bem como pode haver interações com os grupos hidroxilas presentes na superfície.

7. Entalpias de Interações entre os Íons Metálicos e os Materiais Funcionalizados

Com a finalidade de se obter as entalpias de quimissorção dos íons metálicos sobre os materiais funcionalizados, procedeu-se às titulações calorimétricas, como descrito na parte experimental.

De maneira geral o processo de titulação calorimétrica consiste na medida de um efeito térmico resultante da interação entre titulante e titulado, à medida que o primeiro é adicionado ao meio. Essa interação pode ser física ou química. Os dados obtidos são expressos graficamente como efeito térmico acumulado em função da quantidade de titulante adicionado (em termos de moles ou volume da solução), a partir dos quais pode-se tirar os valores de ΔH e constante de equilíbrio (K) do processo.

Em meio homogêneo os processos de cálculo de ΔH e K supõem a ocorrência de uma reação que genericamente pode ser descrita por



A constante de equilíbrio para essa reação será:

$$K = \frac{[C]}{[A][B]} \quad (\text{equação 12})$$

Sabendo-se as concentrações iniciais das espécies A, C_A e B, C_B , o balanço de massa envolvido na reação química permite escrever a equação 12 como:

$$K = \frac{[C]}{(C_A - [C])(C_B - [C])} \quad (\text{equação 13})$$

Por outro lado, a variação de entalpia do processo será dada por

$$\Delta H = Q_{\text{reação}}/n_c \quad (\text{equação 14})$$

onde n_c é a quantidade de moles de C formados e $Q_{\text{reação}}$ é o efeito térmico associado à reação.

Introduzindo-se então a variável concentração em substituição a n_c na equação 14, vem

$$\Delta H = Q_{\text{reação}}/[C] V \quad (\text{equação 15})$$

onde V é o volume da solução.

Tirando-se então o valor de [C] na equação 15 e substituindo-o na equação 13 obtém-se

$$K = \frac{Q_{\text{reação}}/V\Delta H}{(C_A - Q_{\text{reação}}/V\Delta H)(C_B - Q_{\text{reação}}/V\Delta H)} \quad (\text{eq. 16})$$

que é uma equação que relaciona o valor da constante de equilíbrio com o ΔH da reação. Se $Q_{\text{reação}}$ for medido e as concentrações iniciais dos reagentes forem conhecidas, restarão apenas duas incógnitas a serem determinadas: K e ΔH . Se se mede $Q_{\text{reação}}$ com outros

dois valores de C_A e C_B tem-se um sistema de equações com duas incógnitas e duas equações, que pode então ser resolvido. O cálculo na determinação de ΔH e K pode ser refinado se se usar vários conjuntos de valores de concentrações iniciais dos reagentes. O mesmo é realizado então por métodos gráficos ou numéricos que se encontram descritos na literatura (230-2).

Em sistemas como do presente trabalho, onde a parte sólida em suspensão está envolvida no equilíbrio, o método anteriormente descrito não é apropriado para a determinação de K e ΔH . Há necessidade de se conhecer as concentrações do soluto (no caso os íons metálicos) durante a titulação, após cada adição do titulante, como se verá a seguir na descrição do método utilizado.

Como já discutido, os sistemas em estudo seguem formalmente o modelo de adsorção de Langmuir. Partindo do fato de que o processo é acompanhado por um efeito térmico correspondente, uma equação similar à de Langmuir, que diz respeito à relação entre entalpia de adsorção (H) e fração molar (N) de um reagente na solução após o processo de adsorção, pode ser deduzida (218, 233-5):

$$N/H = 1/[(K'-1)H_m] + N/H_m \quad (\text{equação 17})$$

Nesta equação H é a entalpia integral de adsorção por unidade de massa do adsorvente e observada a N , H_m é a entalpia integral necessária à formação de uma monocamada de adsorvato sobre um grama de adsorvente, e K' é uma constante de proporcionalidade.

A partir do coeficiente angular da reta obtida quando se grafica N/H em função de N , pode-se obter o valor de H_m . O va-

lor de ΔH para o processo é obtido então do quociente entre H_m e n_m^S , "capacidade máxima de adsorção", cujo valor foi calculado anteriormente.

Por outro lado, para se construir a curva $N/H \times N$ há a necessidade de se conhecer a concentração do adsorvato (no caso presente o íon metálico) em solução, após cada adição do titulante. O sistema calorimétrico utilizado não permite a retirada de alíquotas para análise. Para resolver o problema, lançou-se mão dos dados de adsorção em solução anteriormente coletados, como explicado a seguir.

A equação 11, utilizada na interpretação dos dados experimentais de adsorção dos íons metálicos sobre os diversos materiais funcionalizados, pode ser reescrita como:

$$C_2/n_2^S = \alpha C_2 + \beta \quad (\text{equação 18})$$

onde $\alpha = 1/n_m^S$ e $\beta = 1/n_m^S b$.

Como C_2 é igual a n_2/V , onde n_2 é igual ao número de moles do adsorvato no sobrenadante após o processo de adsorção e V é o volume total da solução, vem, substituindo C_2 na equação 18:

$$(n_2/V)/n_2^S = \alpha(n_2/V) + \beta \quad (\text{equação 19})$$

/A quantidade de moles do adsorvato fixos por unidade de massa de adsorvente, n_2^S , por balanceamento de massa tem que ser igual à quantidade de moles do adsorvato adicionado ao meio (n_o), subtraída da quantidade de moles do mesmo presente em equilíbrio na solução (n_2), sendo estas duas últimas grandezas normalizadas

por unidade de massa do adsorvente (m), ou seja:

$$n_2^S = (n_0 - n_2)/m \quad (\text{equação 20})$$

Substituindo agora esse valor de n_2^S na equação 19, vem:

$$(n_2/V)(n_0 - n_2)/m = \alpha(n_2/V) + \beta \quad (\text{equação 21})$$

Desenvolvendo-se esta última equação chega-se a:

$$\alpha(n_2)^2 + (m - n_0 + \beta V) n_2 - \beta V n_0 = 0 \quad (\text{equação 22})$$

Esta última equação pode então ser resolvida para n_2 já que α e β para cada sistema em particular podem ser conhecidos das experiências de adsorção anteriores; V será o volume total de solução contido no vaso de titulação calorimétrica à cada adição de titulante, e finalmente n_0 pode ser tirado do volume de titulante adicionado e da concentração da solução do titulante.

Como pode ser percebido, a equação 22 deverá apresentar duas raízes para n_2 . No entanto no desenvolvimento dos cálculos para os diversos sistemas em estudo, observou-se que uma dessas raízes sempre podia ser desprezada por inconsistência com os dados químicos analisados.

Determinado então n_2 pode-se determinar a fração molar do soluto em equilíbrio na solução, N , fazendo-se uso dos valores dos volumes e das densidades dos solventes utilizados, que em ambos os casos tem o valor $0,79 \text{ g/cm}^3$.

Assim,

$$N = n_2 / (n_2 + n_{\text{solvente}}) \quad (\text{equação 23})$$

onde a quantidade de moles do solvente (n_{solvente}) é dada por

$$n_{\text{solvente}} = \frac{V d}{M} \quad (\text{equação 24})$$

onde, V é o volume de solvente contido no meio após cada adição de titulante (considerado como o próprio volume da solução, em face da baixa concentração referente ao soluto); d e M são a densidade e massa molecular do solvente, respectivamente.

As tabelas 11 a 14 apresentam os dados obtidos nas titulações calorimétricas de alguns sistemas estudados. Os dados para os demais sistemas, bem como os dados referentes às entalpias de dissolução dos íons metálicos nos solventes utilizados, encontram-se tabelados nos apêndices B e C.

A segunda coluna das tabelas 11 a 14 e das tabelas do apêndice C, referem-se à diferença entre o efeito térmico total obtido da adição de um volume V de titulante e o efeito térmico total obtido da diluição do mesmo volume de titulante no solvente considerado. Na terceira coluna esse efeito térmico é normalizado em relação à quantidade de material funcionalizado presente no vaso calorimétrico. O cálculo da fração molar do soluto usando-se a equação 23, aparece na quarta coluna. As relações entre as diversas frações molares e o efeito térmico das interações sais metálicos-superfícies funcionalizadas, em cada ponto das titulações, estão colocadas na última coluna das referidas tabelas.

Tabela 11 - Titulação calorimétrica de suspensão de 0,150 g de
SIL-2 em etanol com solução de ZnCl_2 $2,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
a 298,15 K

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$-N/(\Sigma H/m) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
2,44	0,110	0,732	0,454	0,620
3,50	0,140	0,931	0,645	0,693
5,35	0,176	1,17	0,961	0,821
8,22	0,230	1,53	1,41	0,921
10,1	0,249	1,66	1,69	1,02

Tabela 12 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,201 g de
SIL-3 em etanol com solução de CuCl_2 a $7,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
a 298,15 K

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$-N/(\Sigma H/m) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
3,03	0,491	2,45	1,33	0,544
4,62	0,538	2,68	2,00	0,744
6,06	0,537	2,66	2,58	0,903
7,54	0,601	2,99	3,16	1,06
10,0	0,650	3,25	4,09	1,26

Tabela 13 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,201 g de
SIL-4 em etanol com NiCl_2 $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ a
298,15 K

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J.g^{-1}$	$n \cdot 10^4$	$-N(\Sigma H/m) \cdot 10^4/g.J^{-1}$
1,50	0,133	0,661	0,100	0,151
3,01	0,160	0,796	0,447	0,480
6,00	0,195	0,969	0,863	0,891
7,51	0,206	1,02	1,06	1,04
10,0	0,225	1,12	1,39	1,24

Tabela 14 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,100 g de
SIL-4 em acetona com CoCl_2 $4,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ a
298,15 K

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J.g^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$-N(\Sigma H/m) \cdot 10^4/g.J^{-1}$
2,23	0,191	1,91	0,791	0,413
5,22	0,260	2,60	1,79	0,688
7,00	0,280	2,80	2,36	0,843
8,90	0,294	2,94	2,94	1,00
10,4	0,302	3,02	3,39	1,12

As figuras 20 a 23, por outro lado, mostram exemplos de linearização das isotermas obtidas das titulações calorimétricas, usando-se os dados tabelados nas duas últimas colunas das tabelas 11 a 14. O exame destas figuras permite a visualização da linearidade prevista pela equação 17; o mesmo ocorre com os dados listados das tabelas do apêndice C.

A tabela 15 resume os resultados encontrados nas determinações de H_m e ΔH , gerados a partir da aplicação da equação 17 aos dados termoquímicos obtidos, além do uso dos valores de n_m^S , determinados anteriormente. Nesta tabela, a ausência de dados para o $NiCl_2$ em acetona, deveu-se à insolubilidade do haleto neste solvente. Também não constam na tabela os dados referentes às interações de $ZnCl_2$ com SIL-2 e SIL-3 em acetona, além do $CuCl_2$ com SIL-2 em acetona e etanol, em face da irregularidade dos resultados obtidos; apesar das titulações terem sido repetidas várias vezes, os resultados sempre foram díspares, sendo que todos apresentaram baixíssimos coeficientes de correlação (ordem de 0,8).

Como já descrito, os valores de H_m e n_m^S governam os valores de ΔH , sendo o primeiro parâmetro indicativo do comportamento endotérmico das interações.

A menor quantidade de dados referentes à acetona, dificulta comparações acerca da influência dos solventes frente às interações soluto-superfície. Apesar disso, pode-se notar que os valores de ΔH , embora em alguns casos sejam da mesma ordem de grandeza nos dois solventes, sempre são mais elevados e sempre exotérmicos em álcool. Esse fato não é simples de ser explicado, uma vez que geralmente a retenção dos íons metálicos em acetona foi quase sempre maior que em álcool, como pode ser visto

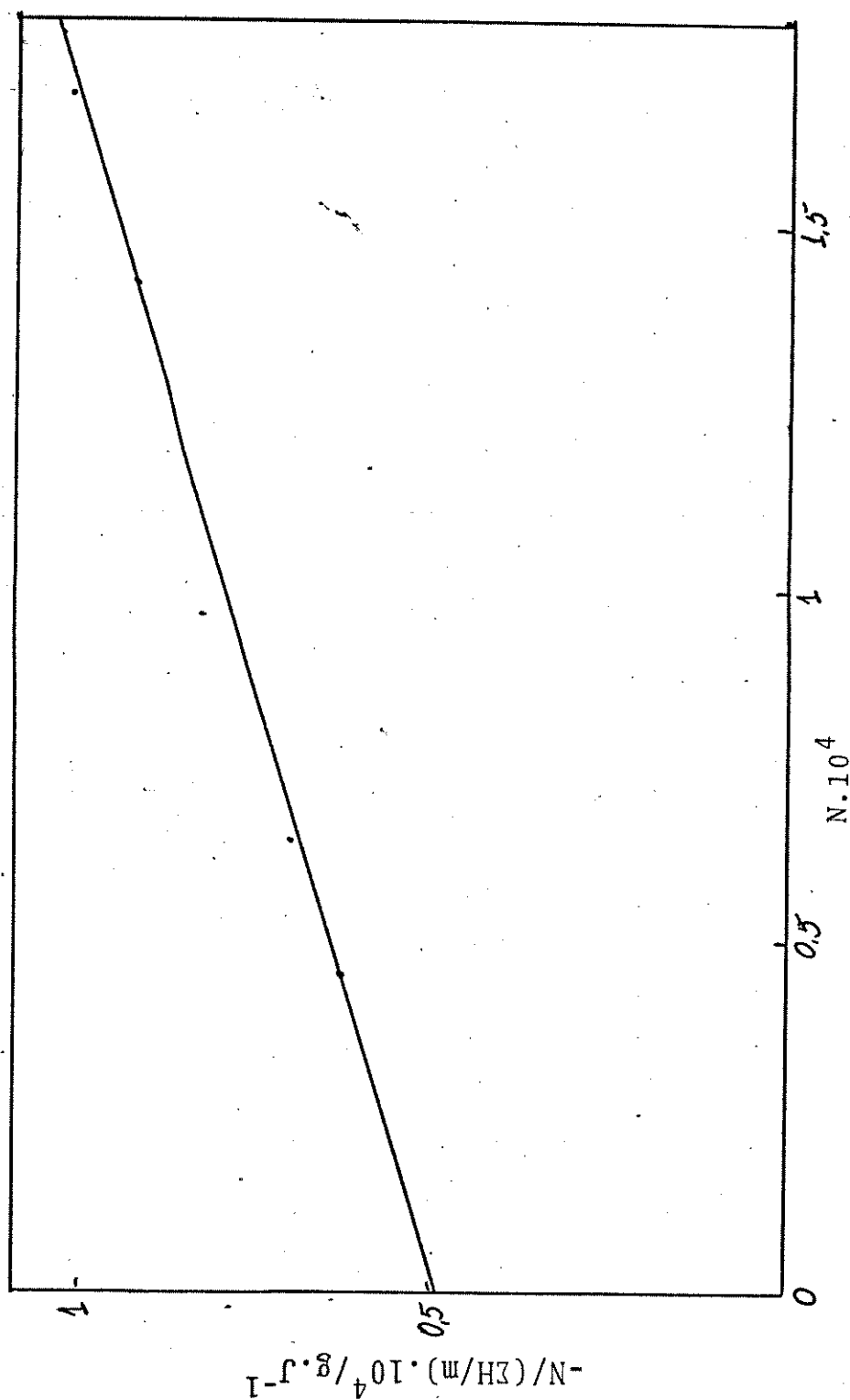


Figura 20 - Linearização da isoterma obtida da titulação calorimétrica de SIL-2 com $ZnCl_2$ em etanol a 298,15K

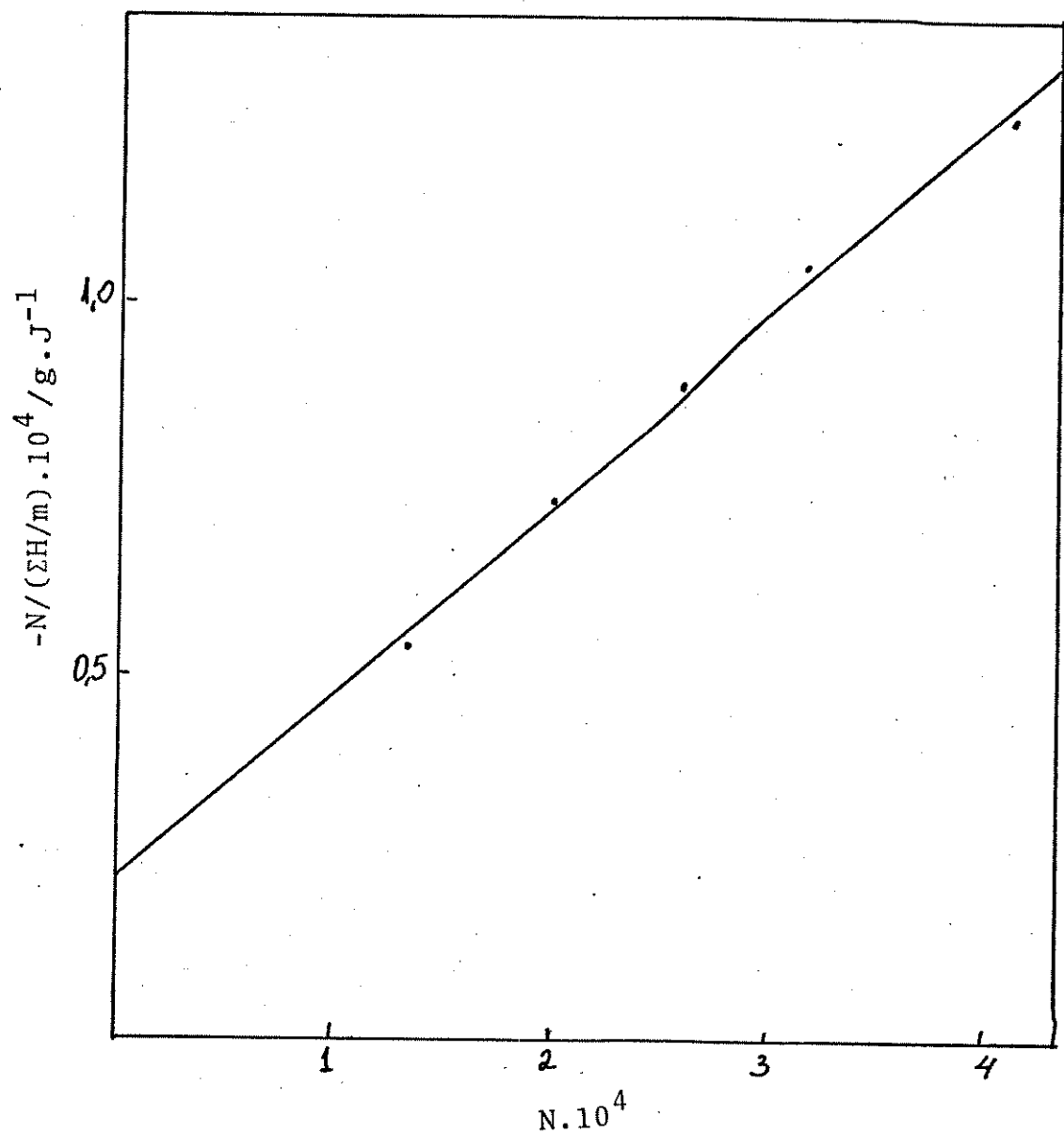


Figura 21 - Linearização da isoterma obtida da titulação calorimétrica de SIL-3 com CuCl_2 em etanol, a 298,15 K.

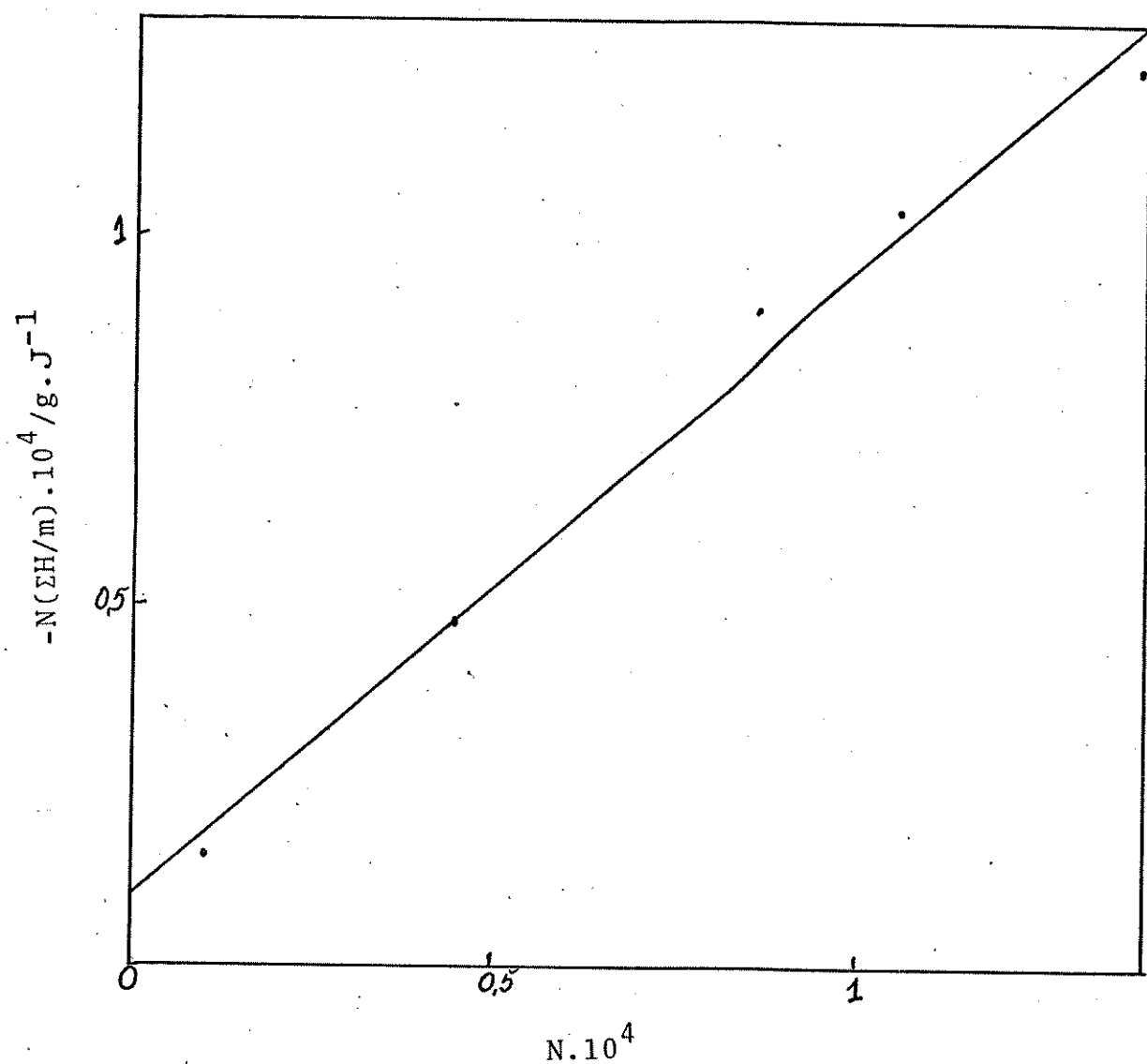


Figura 22 - Linearização da isoterma obtida da titulação calorimétrica de SIL-4 com NiCl_2 em etanol, a 298,15 K.

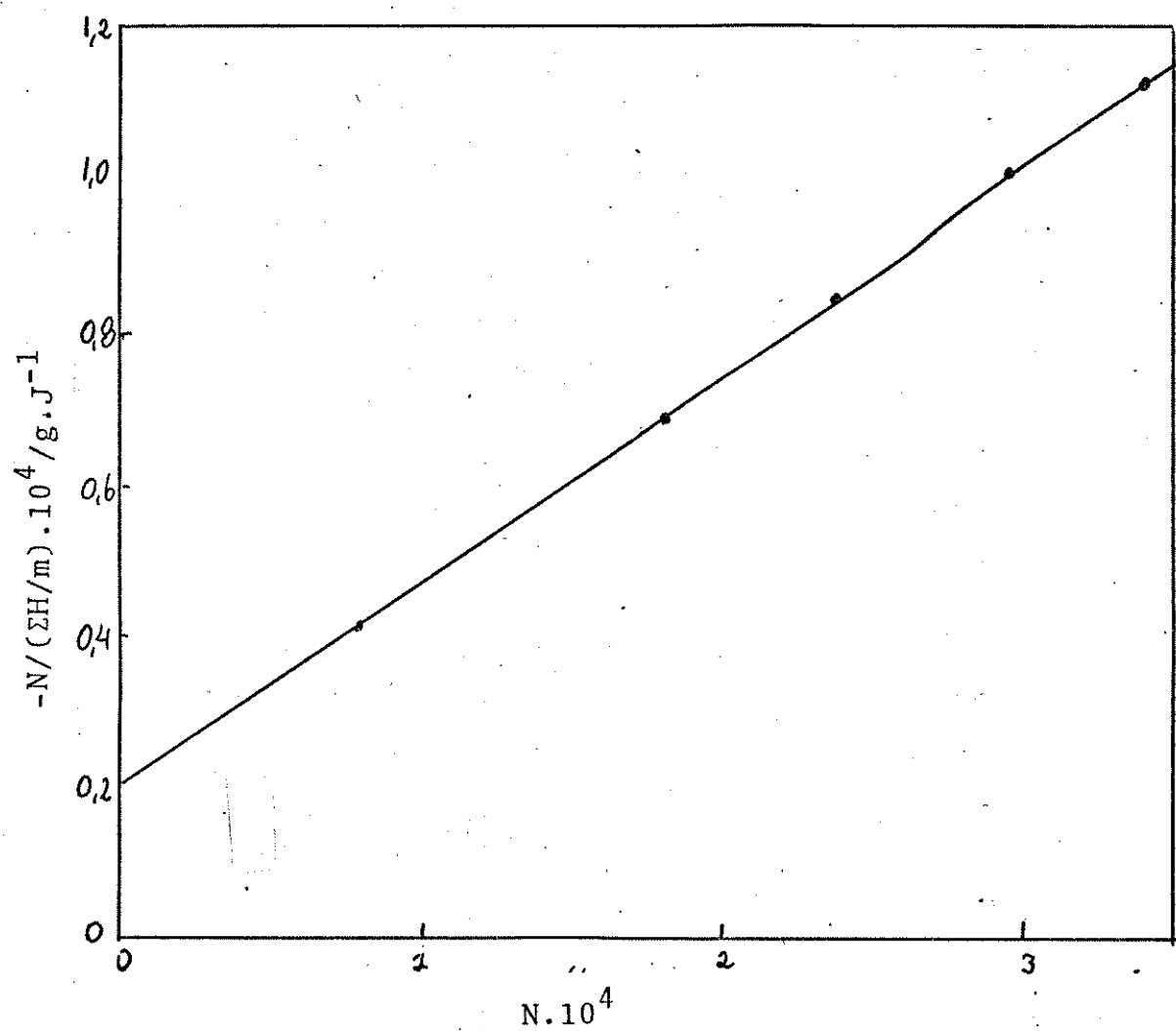


Figura 23 - Linearização da isoterma obtida da titulação calorimétrica de SIL-4 com CoCl_2 em acetona, a 298,15 K.

Tabela 15 - Parâmetros termodinâmicos referentes às interações dos íons metálicos com sílica-gel modificada com as aminopiridinas, a 298 K e 101, KPa.

material	cloreto	acetona			etanol		
		H_m (J.g ⁻¹)	$n_m^S \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	H_m (J.g ⁻¹)	$n_m^S \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
SIL-2	funcionalizado						
	metálico						
	CoCl ₂	- 3,03	1,03	- 29,4	-1,72	0,510	- 33,7
	NiCl ₂	-	-	-	0,00	0,120	0,00
SIL-3	CuCl ₂	-	-	-	-	-	-
	ZnCl ₂	-	-	-	-3,18	1,27	- 25,1
	CoCl ₂	0,00	1,97	0,00	-2,04	0,800	- 10,3
	NiCl ₂	-	-	-	0,00	0,510	0,00
SIL-4	CuCl ₂	+ 0,54	2,27	+ 2,38	-3,88	1,19	- 32,6
	ZnCl ₂	-	-	-	-3,89	0,950	- 40,9
	CoCl ₂	- 3,68	4,52	- 8,14	-2,58	1,96	- 13,2
	NiCl ₂	-	-	-	-1,12	0,71	- 15,8
	CuCl ₂	+ 3,53	4,89	+ 7,54	-4,29	2,04	- 21,2
	ZnCl ₂	+ 2,87	3,31	+ 8,68	-2,10	2,17	- 9,68

pelos valores de n_m^S . Portanto, supondo que a estequiometria do complexo formado na superfície seja a mesma nos dois solventes, devia-se esperar o contrário, ou seja, o ΔH das interações em acetona ser maior que em álcool. O fato de se ter observado o oposto, provavelmente indica que a variação de entropia do processo é o fator que deve governar as interações íon metálico-superfície.

Essa explicação é em parte reforçada quando são analisados os valores de ΔH obtidos em álcool para as interações envolvendo os materiais SIL-2 e SIL-4, que são materiais que apresentam moléculas com estruturas semelhantes. Os valores obtidos para SIL-4 são menores que para SIL-2, apesar de no primeiro material existirem maior quantidade de grupos pendentes e os valores de n_m^S indicarem maior quantidade de sais adsorvidos.

A ordem nos valores de ΔH observada nas interações de íons metálicos com SIL-4 em etanol, é a mesma observada para a interação desses mesmos íons com a 2-picolinamina e 2-picolilmetilamina (236), sendo no entanto os valores encontrados no presente trabalho cerca de quatro vezes menores. Resultados semelhantes foram encontrados quando da comparação das interações destes mesmos íons metálicos com etilenodiamina em meio homogêneo e suportada sobre sílica-gel (130). Isso é uma evidência, apesar de não serem ligantes de estrutura exatamente iguais, que quando o ligante está localizado na superfície outros fatores deverão influenciar nas interações metal-ligante. Entre esses fatores pode-se incluir a interação do próprio ligante com a superfície, pois como foi visto, os grupos predominantes na superfície são as hidroxilas, que podem formar pontes de hidrogênio com os ligantes, dificultando a complexação. Além de tudo, deve-se levar em conta que ou-

tras interações estão envolvidas no processo de quimissorção como as que envolvem metal-solvente e solvente-superfície.

8. Decomposição de Água Oxigenada com os Materiais Funcionalizados

Uma análise da literatura (237-41), indica que diversos autores têm tomado a capacidade de um dado material em decompor a água oxigenada, como uma indicação do potencial catalítico do mesmo, além de indicação de outras propriedades do material. Isso talvez por ser o peróxido mais simples, cujos mecanismos de decomposição são bem conhecidos.

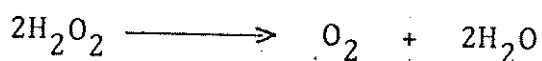
Assim, Keating e colaboradores (237) usaram a decomposição da H_2O_2 como indicador dos defeitos estruturais em platina metálica sujeita a deformações. Bliznakov e Lazarov (238) usaram essa reação de decomposição como agente evidenciador de heterogeneidade na superfície de metais do grupo do cobre; Bliznakov e colaboradores (239) também usaram-na como indicadora das propriedades magnéticas de $\alpha-Cr_2O_3$. Ahuja e Brar (240) relacionaram os parâmetros cinéticos dessa decomposição como indicadores de níveis de energia das bandas em óxido de cobalto preparados de diferentes maneiras. Kanungo (241) por outro lado procurou fazer analogias entre a decomposição da água oxigenada e a oxidação de monóxido de carbono sobre as superfícies de óxido de manganês (IV) e óxidos mistos de manganês (IV) e cobre (II).

Essa reação de decomposição, quando ocorre catalisada por metais ou ligas metálicas, é de considerável interesse do ponto de vista eletroquímico, devido ao possível papel das espécies

intermediárias que se formam no curso da reação (242). Essas espécies são as mesmas que estão presentes na redução catódica de oxigênio em eletrodos metálicos (242). Desse modo, a habilidade de decompor a água oxigenada é usada para testar o potencial de materiais catódicos de células combustíveis e baterias (242).

No caso específico deste trabalho, o estudo da reação de decomposição da água oxigenada será tomada como uma indicação potencial dos materiais preparados, contendo os íons metálicos na superfície, de servirem como catalisadores de reações envolvendo hidroperóxidos orgânicos.

De maneira geral, um íon metálico adequado para catalisar a reação



deve possuir três distintas qualidades, a saber (243-4):

i) ser ativo em reação de oxi-redução, isto é, deve ter dois ou mais estados de oxidação de estabilidade razoável;

ii) dispor de posições de coordenação, já que a reação se passa na esfera de coordenação do íon metálico, isto é, a água oxigenada (ou espécies derivadas) deverá ser capaz de coordenar-se ao íon metálico;

iii) finalmente, o complexo catalisador deve ser lábil, permitindo altas velocidades de troca de ligantes.

a) Evidências experimentais obtidas com os sistemas suportados

Dos quatro haletos estudados, o cloreto de cobalto(II)

foi o que melhor demonstrou capacidade em decompor a água oxigenada, quando complexado na superfície dos três materiais funcionalizados. Os cloretos de zinco(II) e níquel(II) praticamente nenhuma atividade tiveram sobre a referida reação, já que os dados obtidos demonstraram decomposições idênticas aos suportes sem a presença desses sais. O cloreto de cobre(II) por outro lado, apresentou uma pequena habilidade em catalisar a reação, quando complexado na superfície do SIL-4.

As tabelas 16, 17 e 18 relacionam os dados obtidos na decomposição com o material SIL-4, à temperatura de 298 K, bem como de SIL-4 tendo CoCl_2 e CuCl_2 quimissorvidos na superfície. Na tabela 16, os dados da segunda coluna referem-se à leituras dos volumes dos gases presentes na bureta (oxigênio e vapor d'água) na pressão e temperatura ambientes (712 torr e 293 K). Este volume foi corrigido para 101,3 kPa e 273 K (CNTP) conforme indicado na parte experimental. Nas tabelas 17 e 18, V_{O_2} corresponde ao volume desprendido de gás oxigênio, após terem sido efetuadas todas as correções e posterior subtração ponto a ponto dos volumes de oxigênio liberado nas CNTP pelo material, sem a presença de haleto metálico na superfície. Por outro lado, os valores de V_{∞} referem-se ao volume de oxigênio que foi obtido após haver decorrido toda a decomposição, que em geral corresponde ao tempo de 10 horas. As figuras 24 a 27 mostram as expressões gráficas destes resultados.

Como pode ser percebido pelas figuras, quando se grafica $\ln(V_{\infty} - V)$ em função do tempo, obtém-se uma reta. Tomando-se os intervalos de tempo medidos nas duas decomposições efetuadas com haletos metálicos suportados, encontrou-se um coeficiente de

Tabela 16 - Decomposição de 30,0 cm³ de solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com $60,55 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-4 a 298 K.

$t \cdot 10^{-2} / \text{s}$	$V_{\text{obs}} \text{O}_2 / \text{cm}^3$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$
0,0	0,0	0,0
0,950	0,200	0,170
3,60	0,300	0,255
13,8	0,400	0,341
24,9	0,500	0,426
37,9	0,600	0,512
45,6	0,700	0,600
55,8	0,800	0,681
64,8	0,900	0,765
76,2	1,00	0,850
82,8	1,10	0,935
90,6	1,20	1,02
108	1,30	1,11

Tabela 17 - Decomposição a 298K de 30,0 ml de solução etanólica de água oxigenada $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com $59,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-4 suportado com CoCl_2

$t \cdot 10^{-2} / \text{s}$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$	$(V_{\infty} - V_{\text{O}_2}) / \text{cm}^3$	$\ln(V_{\infty} - V_{\text{O}_2})$
0,0	0,0	14,3	2,66
2,75	1,88	12,4	2,52
5,95	4,39	9,91	2,29
9,41	6,47	7,83	2,05
12,2	7,69	6,61	1,89
15,7	8,90	5,40	1,69
18,3	9,77	4,53	1,51
21,6	10,6	3,72	1,31
23,5	11,0	3,32	1,20
28,3	11,8	2,51	0,920
31,3	12,1	2,21	0,793
34,5	12,6	1,72	0,542
38,8	13,00	1,30	0,262
42,9	13,34	0,960	-0,041
49,4	13,72	0,580	-0,545
54,0	13,91	0,390	-0,942
59,7	14,07	0,230	-1,47
66,0	14,17	0,130	-2,04
72,0	14,23	0,070	-2,66
∞	14,30	0,0	-

Tabela 18 - Decomposição a 298 K de 30,0 cm³ de solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³, com $59,7 \cdot 10^{-3}$ g de SIL-4 suportado com CuCl₂

$t \cdot 10^{-2} / s$	V_{O_2} / cm^3	$(V_{\infty} - V_{O_2}) / \text{cm}^3$	$\ln(V_{\infty} - V_{O_2})$
0,0	0,0	14,3	2,66
1,35	0,148	14,2	2,65
2,65	0,198	14,1	2,65
15,5	0,500	13,8	2,62
24,0	0,667	13,6	2,61
29,1	0,816	13,5	2,60
47,4	1,12	13,2	2,58
62,6	1,37	12,9	2,56
72,3	1,68	12,6	2,53
96,0	2,33	12,0	2,48
123	2,63	11,7	2,46
∞	14,3	0,0	-

correlação de 0,995 a 0,993 para as retas obtidas com CoCl₂ e com CuCl₂ suportados sobre SIL-4, respectivamente.

A obtenção dessas retas indica que a reação de decomposição com esses materiais segue uma lei de velocidade de 1ª ordem em relação à água oxigenada, já que essa lei de velocidade é regida pela equação abaixo (245):

$$\ln a - \ln(a-x) = k t \quad (\text{equação 25})$$

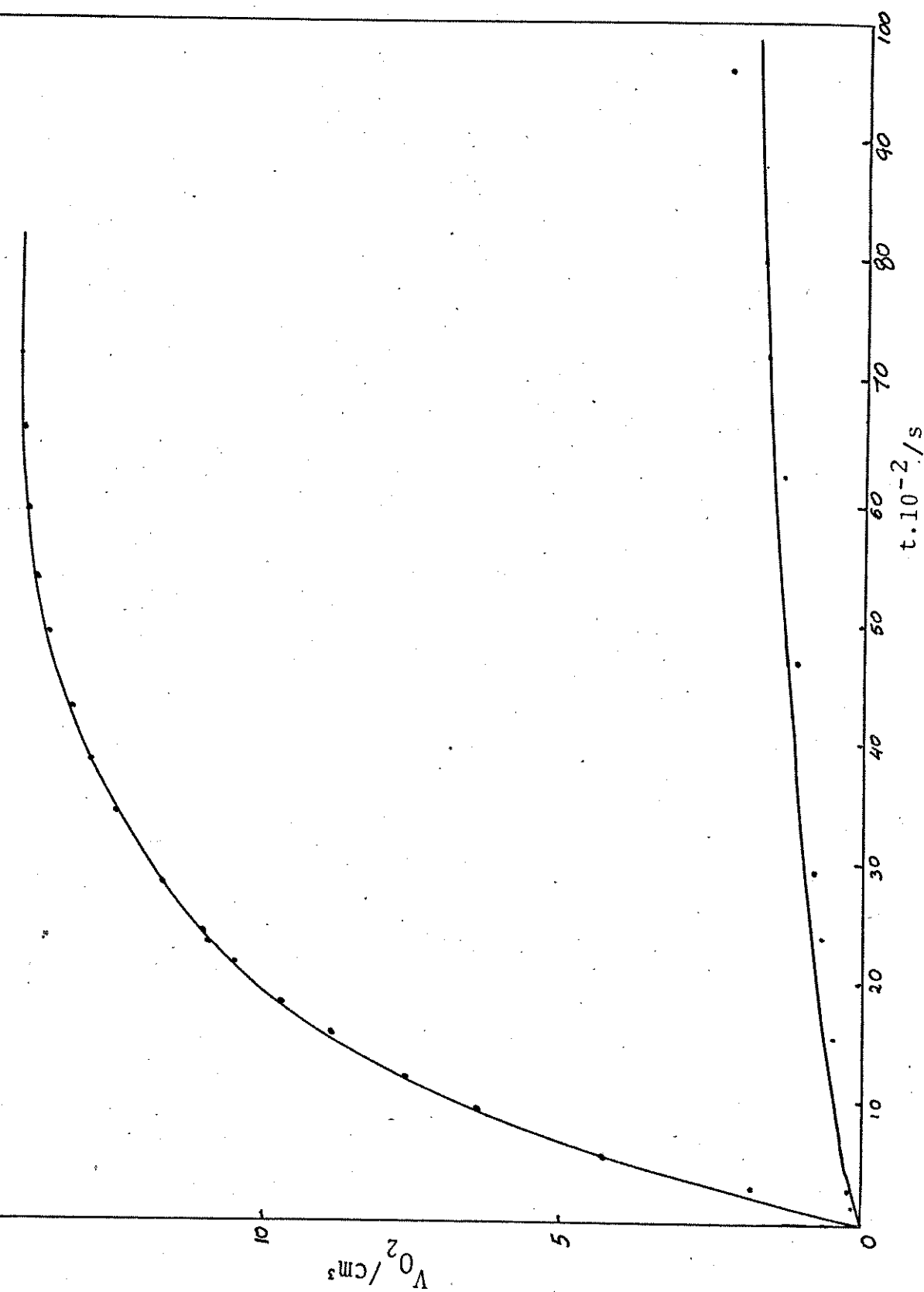


Figura 24 - Decomposição da solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a 298 K

Curva A - Com CoCl_2 suportado sobre SIL-4

Curva B - Com CuCl_2 suportado sobre SIL-4

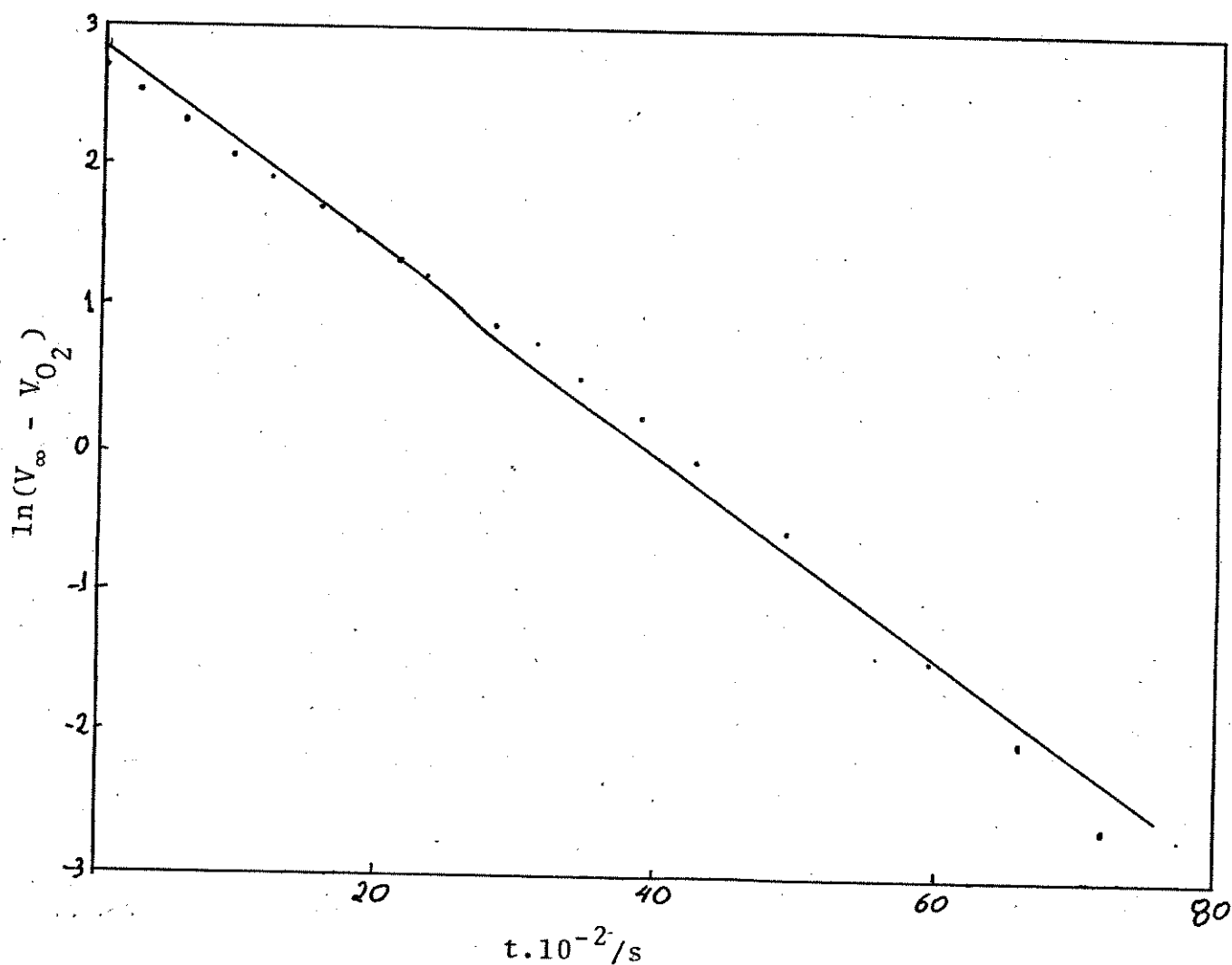


Figura 25 - Linearização dos dados obtidos na decomposição de 30,0 ml da solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com $59,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-4 suportado com CoCl_2 , a 298 K.

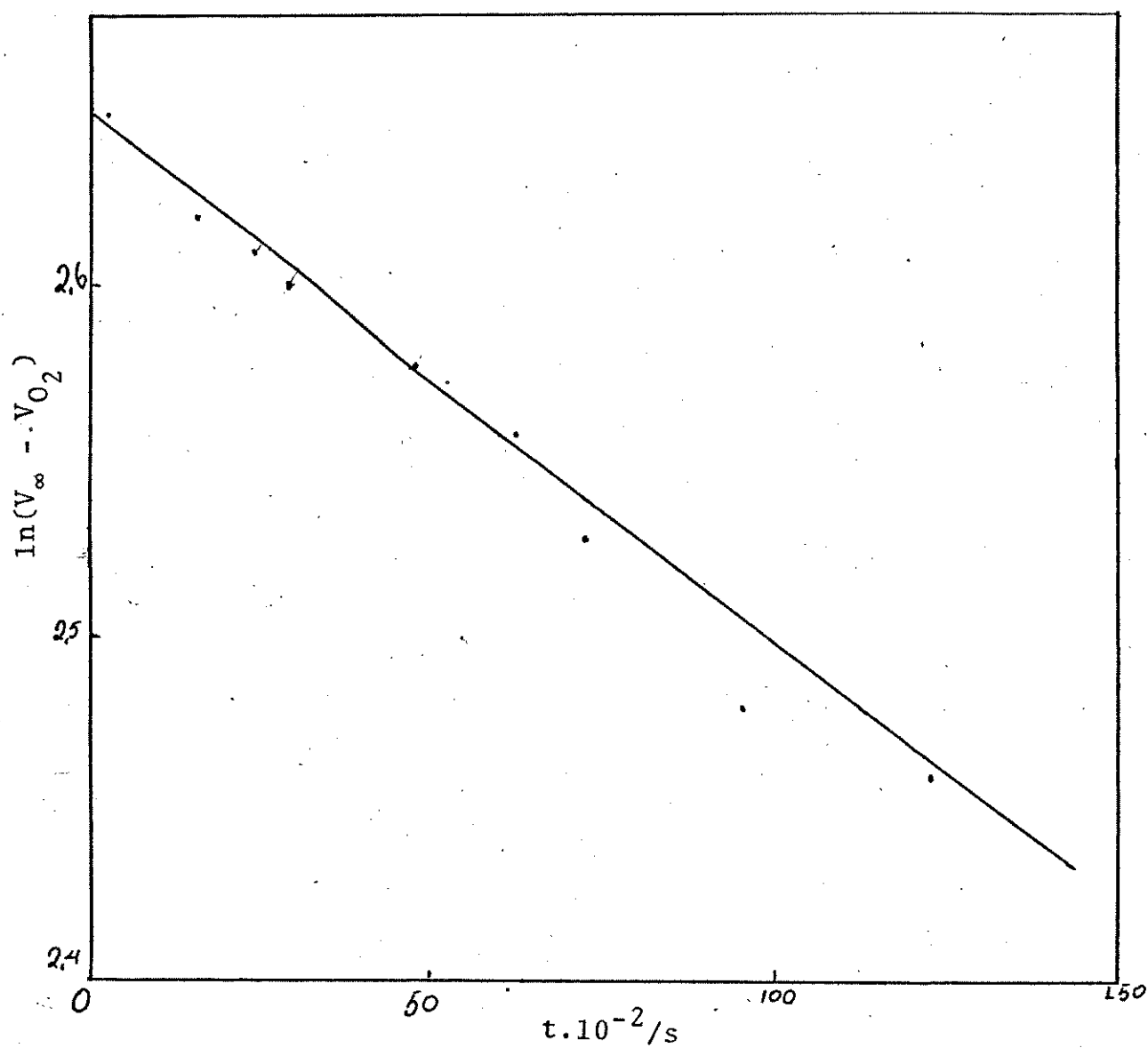


Figura 26 - Linearização dos dados obtidos na decomposição de 30,0 ml de solução de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com $59,7 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-4 suportado com CuCl_2 , a 298 K.

onde a é a concentração inicial de um reagente (no caso a H_2O_2), x a concentração deste reagente no tempo t e k a constante de velocidade. $(a-x)$, o decréscimo da concentração de H_2O_2 em um tempo t , que será proporcional a $(V_\infty - V)$. Portanto, graficando $\ln(V_\infty - V)$ em função de t , deve-se encontrar uma reta, cujo coeficiente angular será igual a $-k$.

A diferença na velocidade de decomposição entre o material contendo $CoCl_2$, SIL-4/ $CoCl_2$, e o contendo $CuCl_2$, SIL-4/ $CuCl_2$, fica evidenciada nos valores de constante de velocidade e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) relativo obtidos com esses materiais. Tomando-se como referência a velocidade inicial das reações (240), medida nos trinta primeiros minutos (que corresponde ao ramo ascendente, de maior inclinação da curva A, figura 24), obtêm-se os valores de $6,33 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ e $1,64 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ para as constantes de velocidades referentes aos materiais SIL-4/ $CoCl_2$ e SIL-4/ $CuCl_2$, respectivamente. Os tempos de meia-vidas, obtidos através da expressão (245):

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k \quad \text{(equação 26)}$$

acusam os valores de 1.092 e 42.256 s para SIL-4/ $CoCl_2$ e SIL-4/ $CuCl_2$, respectivamente.

Dados existentes na literatura são concordantes com o fato do íon Co^{2+} ser mais efetivo que o Cu^{2+} em relação à catálise de decomposição de água oxigenada em solventes não aquosos (246-7), o que também ficou demonstrado pelos números apresentados acima, relacionados aos materiais SIL-4/ $CoCl_2$ e SIL-4/ $CuCl_2$.

A literatura é concordante também com a inatividade do

íon Zn^{2+} frente à reação (243, 248), e coloca Ni^{2+} em posição de menor atividade do que o Cu^{2+} (247). Estas observações vêm comprovar o que já foi dito neste trabalho.

Como se obteve resultados bem melhores com o material contendo CoCl_2 na superfície, resolveu-se desenvolver o resto do trabalho, referente a este ítem, levando-se em consideração apenas os materiais funcionalizados, tendo o CoCl_2 complexado nas superfícies dos três materiais funcionalizados com as aminopiridinas.

As tabelas 19 e 20 apresentam os resultados das decomposições obtidas com o SIL-2 e SIL-3, sem o haleto metálico complexado. As tabelas 21 e 22, por outro lado, apresentam os dados obtidos com os materiais SIL-2/ CoCl_2 e SIL-3/ CoCl_2 . Os dados constantes das duas últimas tabelas, quando linearizados em termos das variáveis tempo e $\ln(V_\infty - V)$, semelhantemente ao que foi realizado para o SIL-4/ CoCl_2 , mostram um coeficiente de correlação de 0,999 e 0,997 para os materiais SIL-2/ CoCl_2 e SIL-3/ CoCl_2 , respectivamente.

Os valores de constantes de velocidade obtidos desses dados são $1,23 \cdot 10^{-4}$ e $1,87 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para SIL-2 e SIL-3, respectivamente, sendo os tempos de meia-vidas 5.650 e 3.700 s referentes ao primeiro e segundo material.

Estes resultados levam à seguinte ordem decrescente de facilidade de decomposição de H_2O_2 : SIL-4/ CoCl_2 > SIL-3/ CoCl_2 > SIL-2/ CoCl_2 . Esta também é a ordem de grau de funcionalização dos materiais com as aminopiridinas e também a ordem de intensidade de fixação dos íons Co^{2+} nesses materiais. Isso pode ser indicação de que o mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio com

Tabela 19 - Decomposição de $30,0 \text{ cm}^{-3}$ de solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ com $60,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-3 a 298 K.

$t \cdot 10^{-2} / \text{s}$	$V_{\text{obs}} \text{O}_2 / \text{cm}^3$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$
0,0	0,0	0,0
0,222	0,10	0,090
0,600	0,20	0,170
1,08	0,30	0,250
2,40	0,40	0,340
24,9	0,60	0,510
34,8	0,70	0,590
61,8	0,90	0,760

Tabela 20 - Decomposição de $30,0 \text{ cm}^{-3}$ em solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ com $60,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-2 a 298 K

$t \cdot 10^{-2} / \text{s}$	$V_{\text{obs}} \text{O}_2$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$
0,0	0,0	0,0
0,450	0,200	0,168
7,20	0,250	0,209
100,0	0,300	0,251

Tabela 21 - Decomposição de 30,0 ml de solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com $59,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-2/ CoCl_2 , a 298 K.

$t \cdot 10^{-2} / \text{s}$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$	$(V_{\infty} - V_{\text{O}_2}) / \text{cm}^3$	$\ln(V_{\infty} - V_{\text{O}_2})$
0,0	0,0	12,3	2,51
1,33	0,244	12,0	2,49
3,71	0,648	11,6	2,45
6,83	1,04	11,2	2,42
9,70	1,45	10,8	2,38
13,1	1,86	10,4	2,34
16,4	2,27	10,0	2,30
20,1	2,68	9,60	2,26
24,8	3,09	9,20	2,22
∞	12,3	0,0	-

Tabela 22 - Decomposição de 30,0 ml de solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com $60,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-3/ CoCl_2 , a 298 K.

$t \cdot 10^{-2} / \text{s}$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$	$(V_{\infty} - V_{\text{O}_2}) / \text{cm}^3$	$\ln(V_{\infty} - V_{\text{O}_2})$
0,0	0,0	14,2	2,65
1,52	0,195	14,0	2,64
2,34	0,403	13,8	2,62
3,90	0,886	13,3	2,59
5,25	1,30	12,9	2,56
8,07	2,10	12,1	2,50
11,6	2,90	11,3	2,43
15,8	3,69	10,5	2,35
21,2	4,49	9,71	2,27
24,7	4,85	9,35	2,24
∞	14,2	0,0	-

os três materiais quimissorvidos com CoCl_2 deve ser o mesmo, sendo as diferenças nos valores de constante de velocidade devido à presença maior ou menor do haleto metálico.

Com o objetivo de se obter os valores das entalpias de ativação (energias de ativação) da reação com os três materiais, foi estudada a cinética da reação à duas outras temperaturas, 293 K e 303 K.

O estudo indicou que a decomposição continua a ser de 1ª ordem. Nas tabelas constantes do apêndice D, estão mostrados os dados experimentais colhidos nessas outras temperaturas. A tabela 23 reúne os valores das constantes de velocidade determinadas nas três temperaturas.

Tabela 23 - Constantes de velocidade de 1ª ordem (k), referentes à decomposição de soluções alcoolicas de peróxido de hidrogênio de concentração $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ obtidas com cerca de $60,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de cada material funcionalizado.

Material	$k \cdot 10^4 (\text{s}^{-1})$		
	293 K	298 K	303 K
SIL-2/ CoCl_2	0,652	1,23	1,80
SIL-3/ CoCl_2	1,24	1,87	2,80
SIL-4/ CoCl_2	4,78	6,33	10,3

Os coeficientes de correlação das retas obtidas na determinação dos valores de k em cada uma dessas temperaturas ficaram todas na faixa de 0,999.

Os números das últimas tabelas indicam que nas temperaturas de 293 a 303 K continua a mesma tendência do SIL-4/CoCl₂ em ser o melhor material para se efetuar a reação em estudo.

A equação de Arrhenius relaciona os valores de constantes de velocidade (k) com temperatura (T) (245):

$$d (\ln k)/d (1/T) = - E/R \quad (\text{equação 27})$$

Nesta equação E representa a entalpia de ativação de uma dada reação e R é a constante dos gases (8,31431 J.K⁻¹.mol⁻¹). A análise desta equação mostra que, graficando ln K contra o inverso da temperatura, deve-se obter uma reta, cujo coeficiente angular será -E/R; daí pode-se determinar o valor da entalpia de ativação.

A tabela 24 foi construída com os valores obtidos de constantes de velocidade das reações de decomposição, nas três temperaturas consideradas.

Os valores listados nesta tabela estão reproduzidos em gráfico como mostra a figura 27. Os coeficientes angulares das três retas obtidas valem -9.176, -7.440 e -7.038 K para os materiais SIL-2/CoCl₂, SIL-3/CoCl₂ e SIL-4/CoCl₂, respectivamente. Considerando os valores destes coeficientes angulares e o valor de R, pode-se concluir que as entalpias de ativação para cada reação valem: 76,3; 61,9 e 58,5 kJ.mol⁻¹, quando as mesmas se passam com SIL-2/CoCl₂, SIL-3/CoCl₂ e SIL-4/CoCl₂, respectivamente.

O fato dessas entalpias de ativação serem da mesma ordem de grandeza, pode reforçar o que foi dito sobre a similaridade do mecanismo pelo qual se passa a reação nas superfícies dos três ma-

Tabela 24 - Relação entre os valores de constantes de velocidade e temperatura, obtidos das reações de decomposição da água oxigenada em etanol com cloreto de cobalto suportado.

suporte	$k \cdot 10^4 (s^{-1})$	t(K)	$1/T \cdot 10^3 (K^{-1})$	ln K
SIL-2	0,652	293	3,41	- 9,64
	1,23	298	3,36	- 9,00
	1,80	303	3,30	- 8,62
SIL-3	1,24	293	3,41	- 9,00
	1,87	298	3,36	- 8,60
	2,80	303	3,30	- 8,18
SIL-4	4,78	293	3,41	- 7,65
	6,33	298	3,36	- 7,37
	10,3	303	3,30	- 6,88

teriais. As diferenças nos valores de E podem então ser associadas à capacidade de retenção de $CoCl_2$ nas superfícies; já que o íon metálico presente na superfície é a espécie responsável pela atividade catalítica, quanto menor for a fração do íon metálico, menor será essa atividade.

Deve-se ainda ressaltar que a decomposição da água oxigenada sobre as superfícies passa-se por um mecanismo envolvendo a fase heterogênea. Isso foi comprovado fazendo-se uso das soluções sobrenadantes obtidas após as medidas cinéticas efetuadas com cada material. Filtradas, a fim de eliminar o sólido funcionalizado, foram tomados cinco mililitros de cada uma e colocadas em contacto

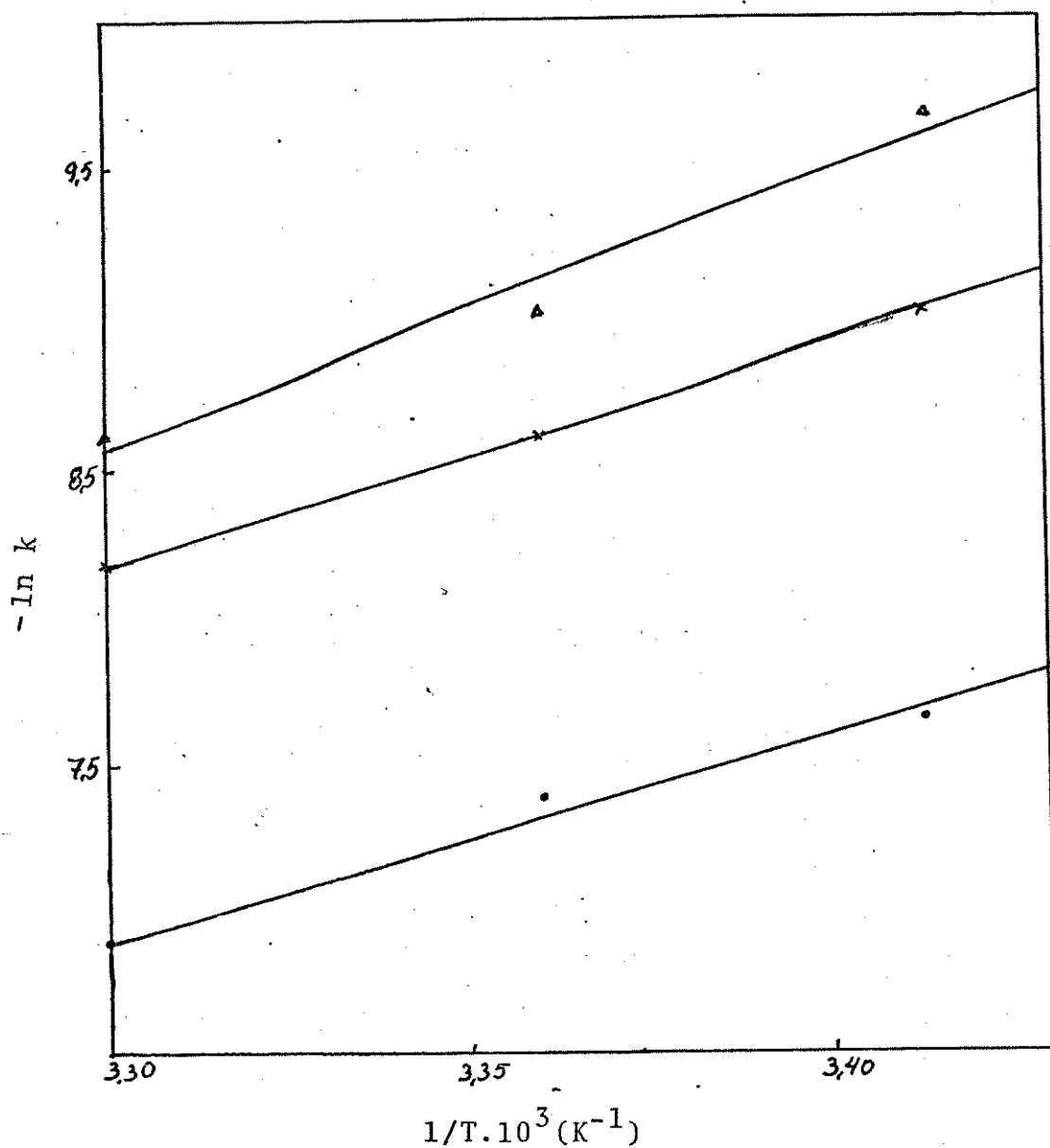


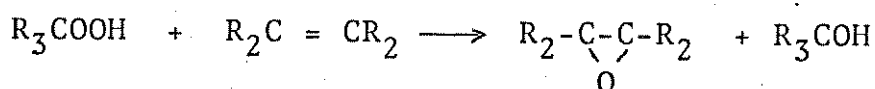
Figura 27 - Relação entre temperatura e constante de velocidade para a decomposição da água oxigenada com os materiais SIL-2/CoCl₂ (▲), SIL-3/CoCl₂ (x) e SIL-4/CoCl₂ (.).

com trinta mililitros de solução de H_2O_2 a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em álcool, mas mesmas condições em que se processaram as medidas cinéticas. Verificou-se que as atividades dos filtrados foram insignificantes quando comparadas com os resultados obtidos com os materiais sólidos.

Em todas as medidas cinéticas, usou-se o etanol como solvente, devido a seu comportamento inerte em relação à decomposição de H_2O_2 (249, 250), e não possuir inconvenientes como o da água que, como foi observado, lixivia o haleto metálico da superfície.

9. Epoxidação do Ciclohexeno com Hidroperóxido de ter-Butila

A reação de epoxidação de olefinas com o uso de catalisadores metálicos vem sendo estudada há muito tempo (157-9):



Indictor e Brill (159), por exemplo, fizeram um estudo em meio homogêneo da utilização de complexos de acetilacetona com os elementos da primeira série de transição (com exceção apenas do escândio), além do molibdênio, como catalisadores da reação de hidroperóxido de ter-butila com 2,4,4-trimetil-penteno-1. Os resultados mostraram que os catalisadores mais efetivos foram os de Cr, V, VO e MoO_2 , com 100% de rendimento em relação à formação do epóxido. Complexos de Co(II) e Co(III) por outro lado acusaram um rendimento de apenas 20% em relação à citada conversão.

Sheng e Zajacek (157-8), também realizando estudos em meio homogêneo, encontrou que os sais e complexos de molibdênio

são os que apresentam o mais alto percentual de rendimento em reações de ~~ex~~epoxidação de olefinas. Ao complexo de cobalto com acetilacetona, no entanto, não foi atribuída nenhuma atividade catalítica.

O mecanismo pelo qual as reações de epoxidação se passam, quando catalisadas por complexos metálicos, envolve a formação de radicais livres, que por sua vez dão origem a complexos intermediários tendo o peróxido na esfera de coordenação (157). Como citado anteriormente, também a decomposição da água oxigenada se passa com formação de intermediários onde a esfera de coordenação do metal é acrescida pela entrada do peróxido (248), daí a analogia com a reação de epoxidação de olefinas.

Assim, a tentativa de verificar se haveria alguma melhoria nos percentuais de rendimento da reação, usando o Co(II) complexado na superfície do SIL-4 (o melhor material para a decomposição da água oxigenada), foi o que motivou a escolha da reação de epoxidação de olefinas como teste catalítico do material.

Resultados Obtidos

Os resultados das titulações iodométricas visando a determinação da quantidade de hidroperóxido remanescente, mostraram que na amostra sem catalisador 97% da quantidade de hidroperóxido presente na mistura original ainda permanecia no meio, enquanto na amostra contendo SIL-4/CoCl₂ esse percentual foi de 32%. Considerando que em soluções contendo grande excesso de olefina, como no presente caso, a decomposição do hidroperóxido pelo complexo metálico é insignificante (157), pode-se supor que no espaço

de trinta minutos da realização da catálise praticamente não ocorreu a citada decomposição do reagente. Assim sendo, 68% do hidróperóxido presente inicialmente no meio foi decomposto.

Esse resultado contradiz os dados presentes na literatura, no que diz respeito à ocorrência da reação em meio homogêneo, já que, como citado, complexos de cobalto praticamente não atuam como catalisadores da reação.

Com base no valor de n_m^S encontrado para a quimissorção de CoCl_2 em SIL-4 em etanol, solvente no qual foi preparado o SIL-4/ CoCl_2 utilizado na experiência, nos 100 mg deste material encontram-se $1,96 \cdot 10^{-5}$ moles deste haleto metálico. Por outro lado, a quantidade de hidróperóxido de ter-butila presente no meio reacional era de $1,66 \cdot 10^{-4}$ moles.

Uma análise dos resultados existentes na literatura (157) mostra que conseguiu-se uma conversão de 77% de hidróperóxido de ter-butila com a mesma reação, usando-se $\text{Mo}(\text{CO})_6$ como catalisador, em meio homogêneo. Na reação utilizou-se $7,6 \cdot 10^{-5}$ moles do catalisador e $7,7 \cdot 10^{-3}$ moles do hidróperóxido.

Uma comparação desses resultados mostra que no meio heterogeneizado conseguiu-se com o CoCl_2 um rendimento próximo do melhor catalisador para a reação. Isso pode ser uma indicação da mudança do mecanismo da reação em meio heterogeneizado, em face da ineficácia de complexos de cobalto frente à reação em meio homogêneo.

O custo do material suportado, quando comparado com o $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bem como as vantagens deste tipo de catalisador talvez compeçam o aparentemente menor rendimento obtido. No entanto um estudo mais aprofundado exige que esses resultados preliminares se-

jam confirmados pela análise quantitativa do epóxico produzido, para que se possa ter uma maior certeza sobre os resultados aqui descritos.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

1. A superfície da sílica-gel de área superficial $560 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ foi funcionalizada inicialmente com o radical 3-cloropropila. Este material serviu de base para as reações com a 2-, 3- e 4-aminopiridinas, obtendo-se os produtos SIL-2, SIL-3 e SIL-4 respectivamente.

2. A análise elementar de nitrogênio permitiu estimar que o grau de funcionalização dos materiais ali obtidos está na seguinte ordem decrescente: $\text{SIL-4} > \text{SIL-3} > \text{SIL-2}$

As áreas superficiais específicas desses materiais foram inversamente proporcionais ao grau de funcionalização dos mesmos, o que corrobora a ordem obtida no grau de funcionalização.

3. As medidas de área superficial específica e de análise elementar de nitrogênio permitiram estimar as distâncias entre os grupos nitrogenados presentes nas superfícies como sendo 3 nm, 2,1 nm e 1,5 nm para o SIL-2, SIL-3 e SIL-4, respectivamente.

4. Estudos de equilíbrio dos cloretos de Co(II) , Ni(II) , Cu(II) e Zn(II) com os materiais funcionalizados nos solventes etanol e acetona, mostraram que a adsorção segue o modelo de Langmuir.

A partir da linearização das isotermas obtidas determinou-se os valores de n_m^S (capacidade máxima de adsorção) e b (intensidade de adsorção). Os primeiros mostraram que para um determinado sal a adsorção em acetona foi sempre maior que em etanol. Em ambos os solventes no entanto, a capacidade de adsorção para um dado íon foi sempre dada pela ordem $\text{SIL-4} > \text{SIL-3} > \text{SIL-2}$.

Observou-se também que a retenção dos íons metálicos em acetona seguiu a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, coincidindo com a ordem

de estabilidade na formação de complexos de íons M^{2+} em meio homogêneo (série de Irving-Williams).

O valores de b situaram-se entre 10^3 a 10^5 $l.mol^{-1}$, o que foi interpretado como indicativos da estabilidade termodinâmica dos complexos formados nas superfícies, já que este parâmetro está relacionado com a constante de equilíbrio.

5. As titulações calorimétricas de SIL-2, SIL-3 e SIL-4 com os cloretos de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) em álcool e acetona permitiram a estimativa de H_m (entalpia integral de formação de uma monocamada de adsorção sobre um grama do adsorvente). Dos valores de H_m e n_m^S obteve-se os valores de ΔH .

Alguns sistemas apresentaram-se como atérmicos (SIL-2 e SIL-3 com $NiCl_2$ em álcool e SIL-3 com $CoCl_2$ em acetona) ou não possibilitaram a determinação de H_m em face da não reprodutibilidade dos resultados (SIL-2 com $CuCl_2$ e $ZnCl_2$ em acetona e $CuCl_2$ em etanol e SIL-3 com $ZnCl_2$ em acetona).

Os valores de ΔH em etanol foram sempre mais exotérmicos que aqueles obtidos em acetona, apesar de se esperar o contrário em face da maior fixação dos íons metálicos em acetona.

6. A decomposição da água oxigenada em etanol ocorreu melhor quando em presença dos materiais complexados com $CoCl_2$ na superfície. Esta decomposição obedeceu a cinética de 1ª ordem em relação a concentração de H_2O_2 .

Para os materiais SIL-4/ $CoCl_2$, SIL-3/ $CoCl_2$ e SIL-2/ $CoCl_2$ foram determinados os valores de constantes de velocidade nas temperaturas de 293, 298 e 303 K e os valores de entalpia de ativação do processo neste intervalo de temperatura. Esses parâmetros

evidenciaram a seguinte ordem decrescente na capacidade de decompor a H_2O_2 : $\text{SIL-4/CoCl}_2 > \text{SIL-3/CoCl}_2 > \text{SIL-2/CoCl}_2$.

7. Com base nos resultados de decomposição da água oxigenada, escolheu-se o material SIL-4/CoCl_2 para testá-lo como catalisador da reação de epoxidação do ciclohexeno, usando-se hidroperóxido de ter-butila. Os resultados mostraram uma conversão de 68% do hidroperóxido presente inicialmente.

BIBLIOGRAFIA

1. Boudart, M., Chemtech 370 (1974).
2. Iler, R.K., "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York (1979).
3. Carmen, P.C., Trans. Faraday Soc., 36, 964 (1940).
4. Flanigen, E.M. e Grose, R.W., U.S. Pat. 3, 494, 874 (Union Carbide Corp.) (1970). Chem. Abstr. 72, P80942 h (1970).
5. Ovcharenko, F.O.; Tarasevich, Yu.I.; Belik, F.A.; Martsin, I. I. e Vasilenko, V.P., Kolloid. Zh., 35, 467 (1973). Chem. Abstr., 79, 83827 e (1973).
6. Murata, K.J., U.S. Geol. Survey Bull., 950, 25 (1946), Chem. Abstr. 40, 7088³ (1946).
7. Lenher, V., J. Am. Chem. Soc., 43, 391 (1921).
8. Schuwarz, V.S. e Ritcher, H., Ber., 62B, 31 (1929).
9. Bartell, F.E. e Donahue, D.J., J. Phys. Chem., 56, 665 (1952).
10. Unger, K. e Scharf, B., J. Colloid Interface Sci., 55, 377 (1976).
11. Unger, K., Angew. Chem. Internat. Ed., 11, 267 (1972).
12. Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 3ª edição (1976).
13. Brunauer, S., Emmett, P. e Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
14. Kiselev, A.V., Usp. Khim., 14, 367 (1945), Chem. Abstr. 40, 3036² (1946).
15. Lippens, B.C., Linsen, B.G. e de Boer, J.H., J. Catalysis, 3, 32 (1964).
16. Ciola, R. "Fundamentos da Catálise", Editora da Universidade de São Paulo/Editora Moderna, São Paulo (1981).

17. Krasilnikov, K.G., Kiselev, V.F., Kapitonova, N.V. e Sysoev, E.A., J. Phys. Chem. SSSR, 31, 1448 (1952).
18. de Boer, J.H. "The Structure and Properties of Porous Materials", editado por D.H. Everett e F.S. Stone, Butterworth, London (1958).
19. Brunauer, St., Mikhail, R.Sh. e Bodor, E.E., J. Colloid Interface Sci., 24, 451 (1967).
20. Washburn, E.W., Phys. Rev., 17, 273 (1921).
21. Baiulescu, G.E. e Ilie, V.A., "Stationary Phases en Gas Chromatography", Pergamon Press, Oxford (1975).
22. Malanchuk, M. e Stuart, B., Ind. Eng. Chem., 50, 1207 (1958).
23. Liverovskaya, N.V. e Koltsov, S.I., Russ. J. Phys. Chem. Engl. Transl., 39, 408 (1965).
24. Cadogan, D.F., e Wawyer, D.T., Anal. Chem., 42, 190 (1970).
25. Scott, R.P.W. e Traiman, S., J. Chromatogr., 196, 193 (1980).
26. Iler, R.K., J. Chromatogr., 209, 341 (1981).
27. Snyder, L.R. e Poppe, H., J. Chromatogr., 184, 363 (1980).
28. Wren, J.J., Chromatogr. Rev., 3, 31 (1961).
29. Okkerse, C., "Porous Silica", Capítulo 5, em "Physical and Chemical Aspects of Absorbents and Catalysts", editado por Linsen, B.G., Academic Press, N. York, London (1970).
30. Armistead, C.G. e Hockey, J.A., Trans. Faraday Soc., 63, 2549 (1967).
31. Thorp, J.M., J. Phys. Chem., 66, 1086 (1962).
32. Cutfield, S.K. e Thorp, J.M., Trans. Faraday Soc., 65, 869, (1969).
33. Iler, R.K., "Colloid Chemistry of Silica and Silicates", Cornell University Press, New York (1955).

34. Wirzing, G., *Naturwissenschaften*, 50, 466 (1963), *Chem Abstr.* 59, 9463^g (1963).
35. Bermudez, V.M., *J. Phys. Chem.* 75, 3249 (1971).
36. Fripiat, J.J. e Vytterhoeveni, J., *J. Phys. Chem.*, 66, 800 (1962).
37. Lienflander, M. e Stober, W., *Z. Naturforsch.*, 15, 411 (1960).
38. Armistead, C.G., *J. Phys. Chem.*, 73, 3947 (1969).
39. Grushka, E. e Kikta Jr., E.J., *Anal. Chem.*, 49, 1004A (1977).
40. White, J.M. e Campbell, C.T., *J. Chem. Educ.* 57, 471 (1980).
41. Azrak, R.G. e Angell, C.L., *J. Phys. Chem.*, 77, 3048 (1973).
42. Rochester, C.H., *Chem. Ind. (London)*, 175 (1981).
43. Colman, J.P., Belmonte, J.A. e Brauman, J.I., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7288 (1983).
44. Sindorf, D.W. e Maciel, G.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3767 (1983).
45. Hercules, D.M., Cox, L.E., Onisik, S., Nichols, O. e Carver, J.C., *Anal. Chem.*, 45, 1973 (1973).
46. Elkington, P.K. e Curthoys, G., *J. Colloid Interface Sci.*, 28, 331 (1968).
47. Kiselev, A.V., *Disc. Faraday Soc.*, 52, 14 (1971).
48. Robert, L., *C.R. Acad. Sci.*, 234, 2064 (1952),
49. Griffiths, D.M., Marshall, K. e Rochester, C.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 70, 400 (1974).
50. Santos Junior, L.S., "Interação de Sítios Ácidos da Sílica-Gel com Algumas Bases Orgânicas", Tese de Mestrado UNICAMP, Instituto de Química (1985).
51. Davis, K.M.C., Deuchar, J.A. e Ibbitson, D.A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 69, 1117 (1973).

52. Maatman, R., Geentsema, A., Venhage, H., Baus, G. e Du Mez, M., J. Phys. Chem., 72, 92 (1968).
53. Yates, D.E. e Healy, T.W., J. Colloid Interface Sci., 55, 9 (1976).
54. Yates, D.E. Levine, S. e Healy, T.W., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70, 1807 (1974).
55. Schindler, P.W., Fuerst, B., Dick, R. e Wolf, P.U., J. Colloid Interface Sci. 55, 469 (1976).
56. Shoniya, N.K., Staroverov, S.M., Nikitin, Yu. S. e Lisichkin, G.V., Russ. J. Phys. Engl. Transl., 58, 420 (1984).
57. Bailey, D.C. e Langer, S.H., Chem. Rev., 81, 109 (1981).
58. Hartley, F.R. e Vezey, P.N., Adv. Organomet. Chem., 15, 189 (1977).
59. Leyden, D.E. e Wegscheider, W., Anal. Chem., 53, 1059 A (1981).
60. Leyden, D.E., Steele, M.L., Jablonski, B.B. e Somoano, R.B., Anal. Chim. Acta, 100, 545 (1978).
61. Locke, D.C., Schermund, J.T. e Banner, B., Anal. Chem., 44, 90 (1972).
62. Sebestian, I. e Halasz, I., Adv. Cromatogr., 14, 75 (1976).
63. Tundo, P., Venturello, P. e Angeletti, E., J. Am. Chem. Soc., 104, 6547 (1982).
64. Calahorro, C.V., Rodrigues, G. e Fernandez, S.V., Anales Quim., 78, 5 (1982).
65. Arkles, B., Chemtech, 766 (1977).
66. Suckling, C.J., Chem. Soc. Rev., 6, 215 (1977).
67. Kricka, L.J. e Green, K., Trends Anal. Chem., 2, 244 (1983).
68. Britton, M.D., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15, 346 (1976).
69. "Ion Exchanger for Analysis - Cellulose HYPHAN Ion Exchanger", Riedel- De Haen, Hannover.

70. Krasnushkina, E.A. e Zolotov, Yu. A., Trends Anal. Chem., 2, 158 (1983).
71. Tanaka, K., Shinoda, S. e Saito, Y., Chem. Lett., 179 (1982).
72. Herzberg, W.J. e Erwin, W.R., J. Colloid Interface Sci., 33, 172 (1970).
73. Iler, R.K. e Pinkney, P.S., Ind. Eng. Chem., 39, 1379 (1947).
74. Stober, W., Bauer, G. e Thomas, K., Ann. Chem., 604, 104 (1957).
75. Brit. Pat. 796.646 (1958), Chem. Abstr. 53, 614 h (1959).
76. Utsugi, H., Matsuzawa, T. e Akashima, A., Shikizai Kyokaishi, 48, 372 (1978); Chem. Abstr. 83, 152868r (1975).
77. Deuel, H., Wartmann, J. et al, Helv. Chim. Acta, 119, 1160 (1959).
78. Wartmann, J. e Deuel, H., Chimia, 12, 82 (1958).
79. Hair, M.L. e Hertl, W., J. Phys. Chem., 77, 2070 (1973).
80. Peri, J.B. e Hensley, A.L., J. Phys. Chem., 72, 2926 (1968).
81. Iler R.K., U.S. Pat., 2739.074 (1956), Chem. Abstr., 50, 11564^d (1956).
82. Brust, O.E., Sebestian, I. e Halász, J. Cromatogr., 83, 15 (1973).
83. Bartholin, M., Graillat, Ch., Guyot, A., Coudunier, G., Bandiera, J. e Naccache, C., J. Molec. Catal. 3, 17 (1977/78).
84. Allinger, N.L., Cava, M.P., Jongh, Don C., Johnson, C.R., Lebel, N.A. e Stevens, C.L., "Organic Chemistry", Worth Publishers Inc., New York (1976).
85. Wommer, L.H., Pietrusza, E.W. e Whitmore, E.W., J. Am. Chem. Soc., 69, 188 (1947).
86. Benkeser, R.A., Accounts. Chem. Res., 94 (1971).

87. Capka, M. e Hetflejs, J., Coll. Czech. Chem. Communn., 39, 154 (1974).
88. Allum, K.G., Hancock, R.O., Howell, I.V., McKenzie, S., Pitkethly, R.C. e Robinson, P.J., J. Organometal. Chem., 87, 203 (1975).
89. Burwell, R.L., Pearson, R.P., Haller, G.L., Tjock, P.B. e Chock, S.P., Inorg. Chem., 4, 1123 (1965).
90. Smith, G.W. e Jacobson, H.W., J. Phys. Chem., 60, 1008 (1956).
91. Uydra, F. e Markova, V., Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 2382 (1965).
92. Candlin, J.P. e Thomas, H., Adv. Chem. Ser., 132, 212 (1974).
93. Roth, F., Rev. D'Ont. Stomat., 12, 11 (1983).
94. Halász, I. e Sebestian, I., Angew. Chem. Internat. Ed., 8, 453 (1969).
95. Pesek, J.J. e Graham, J.A., Anal. Chem., 49, 133 (1977).
96. Langer, B.L., Gant, R. e Hartkopf, A., J. Cromatogr., 128, 65 (1976).
97. Horvath, C., Melander, W. e Molnar, I., J. Cromatogr., 125, 129 (1976).
98. Unger, K., Berg, K., Nyamah, O. e Lothe, Th., Colloid Polym. Sci., 252, 317 (1974).
99. Tenada, K., Inoue, A., Inamura, J. e Kiba, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 1060 (1977).
100. Moreira, J.C., "Adsorção de Haletos Metálicos em Sílica Funcionalizada com Grupos 3-Propilimidazol: Estudo do Sistema e Aplicação em Preconcentração de Metais", Tese de Doutorado, UNICAMP, Instituto de Química (1985).
101. Terada, K., Hayakawa, H., Sawada, K. e Kiba, T., Talanta, 17, 955 (1970).

102. Leyden, E.E. e Luttrell, G.H., *Anal. Chem.*, 47, 1612 (1975).
103. Whitehurst, D.D., *Chemtech*, 44 (1980).
104. Tsuk, A.G. e Gregor, H.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5538 (1965).
105. Michalska, Z.M. e Webster, D.E., *Platinum Metals Rev.*, 18, 65 (1974).
106. Rony, P.R., *J. Catal.*, 14, 142 (1969).
107. Rony, P.R. e Roth, J.F., *J. Mol. Catal.*, 1, 13 (1975).
108. Parshall, G.W., *J. Mol. Catal.*, 4, 243 (1978).
109. Collman, J.P., Belmont, J.A. e Brauman, J.I., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7288 (1983).
110. Czarova, M. e Capka, M., *J. Mol. Catal.*, 11, 313 (1981).
111. Michalska, Z.M., Capka, M. e Stoch, J., *J. Molec. Catal.*, 11, 323 (1981).
112. Michalska, Z.M., *J. Molec. Catal.*, 3, 125 (1977).
113. Candlin, J.P. e Thomas, H., *Adv. Chem. Ser.*, 132, 212 (1974).
114. Zherov, In.M., Shelkov, A.V. e Panchenko, *Kinet. Katal.*, 15, 1091 (1974).
115. Bailey, D.C. e Langer, S.H., *Chem. Rev.*, 81, 109 (1981).
116. Pierantozzi, R., McQuade, K.J., Gates, B.C., Wolf, M., Knoe-zinger, H. e Ruhmann, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5436 (1979).
117. Espínola, J.G.P., Gushikem, Y. e Airoidi, C., *Ciênc. Cult.* (Suplemento), 33(7), 360 (1981).
118. Gushikem, Y., Davanzo, C.V. e Yoshida, I.V.P., *Ciênc. Cult.* (Suplemento), 33(7), 361 (1981).
119. Gushikem, Y. e da Silva, M.A.A., "Anais do 4º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química", São Carlos, 54 (1982).

120. Gushikem, Y., Airolidi, C. e Espínola, J.G.P., "Anais do 4º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química", São Carlos, 53 (1982).
121. Gushikem, Y. e da Silva, M.A.A., Cien. Cult. (Suplemento) 34(7), 412 (1982).
122. da Silva, M.A.A. e Gushikem, Y., "Anais do 5º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - São Carlos, 34 (1983).
123. Moreira, J.C. e Gushikem, Y., "Anais do 5º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química", Araraquara, 54 (1983).
124. Moreira, J.C. e Gushikem, Y., Ciênc. Cult. (Suplemento), 35 (7), 379 (1983).
125. da Silva, M.A.A. e Gushikem, Y., "Anais do II Simpósio Nacional de Química Inorgânica", Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 43 (1984).
126. Moreira, J.C. e Gushikem, Y., "Anais do II Simpósio Nacional de Química Inorgânica", Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 65 (1984).
127. Gonçalves, A.S. e Airolidi, C. "Anais do II Simpósio Nacional de Química Inorgânica", Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 67 (1984).
128. Moreira, W.C. e Gushikem, Y., Ciênc. Cult., 36(7), 450 (1984).
129. da Silva, M.A.A., "Síntese e Imobilização de Complexos de Co(II) com Grupos 3-Propilimidazol Ancorados em $(\text{SiO}_2)_n$ ", Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas (1984).
130. Espínola, J.G.P., "Adsorção na Interface N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)sílica/Soluções dos Cátions Divalentes de Cobalto, Ní

- quel, Cobre e Zinco em Alcool e Acetona", Tese de Doutorado, UNICAMP, Instituto de Química, Campinas (1984).
131. Gonçalves, A.S. e Airoidi, C., "Anais do XVI Congresso Latino Americano de Química", Rio de Janeiro, 1984, 313.
 132. Moreira, J.C. e Gushikem, Y., Anais do XVI Congresso Latino Americano de Química", Rio de Janeiro, 1984, p. 343.
 133. Gonçalves, A.S. e Airoidi, C., Ciên . Cult. (Suplemento) 37 (7), 384 (1985).
 134. da Silva, M.A.A. e Gushikem, Y., Ciên . Cult. (Suplemento), 37(7), 384 (1985).
 135. Tancredo, A., Gushikem, Y. e Moreira, J.C., Ciên . Cult. (Suplemento), 37(7), 400 (1985).
 136. Moreira, W.C.M. e Gushikem, Y., Ciên . Cult. 37(7), 407 (1985).
 137. Airoidi, C. e Santos Junior, L.S., "Anais do 5º Encontro da Sociedade Brasileira de Química", Araraquara, 13 (1983).
 138. Santos Junior, L.S., Airoidi, C., "Anais do II Simpósio Nacional de Química Inorgânica", Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 61 (1984).
 139. Airoidi, C. e Santos Junior, L.S., Ciên . Cult. (Suplemento) 37(7), 406 (1985).
 140. Fernandes, E.S., comunicação pessoal.
 141. Vogel, A.I., "Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa", vol. 1. Traduzido por C.A.C. Costa, O.F. dos Santos e C. E.M. Neves, Ao Livro Técnico S.A. e Editora da Universidade de São Paulo, 3ª Edição, Rio de Janeiro (1971).
 142. Ryan, J.W., Menzie, G.K. e Spier, J.L., J. Am . Chem. Soc., 82, 3601 (1960).

143. Vogel, A.I., "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans, London, 3ª edição (1961).
144. Gonçalves, A.S. "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II), com N-(2-piridil)acetamida, e Estudo Termodinâmico dos Respective Haletos", Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas-SP (1976).
145. Tomucufcik, A.S. e Starker, L.N., "The Chemistry of Heterocyclic Compounds - Pyridines and Its Derivatives" - Part Three, Editado por E. Klingsberg, Interscience Publishers, N. York (1962).
146. Milas, N.A. e Surgenor, D.M., J. Am. Chem. Soc., 68, 205 (1946).
147. Butler, J.A.V. e Hamilton, R.T., J. Chem. Soc., 2283 (1932).
148. Kjeldhal, J., Z. Anal. Chem., 22, 366 (1883).
149. Ogg, C.L. "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 11, Editado por I.M. Kolthoff e P.J. Elving, Interscience Publishers, New York (1965).
150. Brecher, C., Wien Klin. Worschr., 49, 1228 (1936), Chem. Abstr., 31, 3818⁸ (1937).
151. Schwarzenbach, G. e Flaschka, H.A., "Complexiometric Titrations", Tradução de H.M.N.H. Irving, Methuen & Co. Ltd, 2ª edição, London (1969).
152. "Metodos Complexometricos de Valoracion con Titriplex", E. Merck, Darmstadt, 3ª edição.
153. Flaschka, H.A., "EDTA Titration, an Introduction to Theory and Practice", Pergamon Press, Oxford, 2ª edição (1967).
154. Tundo, P., comunicação pessoal.

155. Olhweiller, O.A., "Teoria e Prática da Análise Quantitativa Inorgânica", Editora Universidade de Brasília, Brasília(1968).
156. Findlay, A., "Practical Physical Chemistry", 70ª impressão (1965).
157. Sheng, M.N. e Zajacek, J.G., Advan. Chem. Ser., 76, 418 (1968).
158. Sheng, M.N., Zajacek, J.G. e Baker, T.N., Amr. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prepr. 15, E 19 (1970); Chem. Abstr. 75, 109595^X (1971).
159. Indictor, N. e Brill, W.F., J. Org. Chem., 30, 2074 (1965).
160. Kolthoff, I.M. e Belcher, R. "Volumetric Analysis", Vol. III, Interscience Publishers, N. York (1957).
161. Ciola, R., "Fundamentos da Catálise", Editora da Universidade de São Paulo, Editora Moderna, São Paulo (1981).
162. Volpe, P.L.O., "Estudo Termodinâmico da Interação de Íons Lantanídeos(III) e Ânion Cloreto em N,N-dimetilacetamida", Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, (1978).
163. Wadso, I., Sci. Tools, 13, 33 (1966).
164. Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700, LKB Produkter, Bromma, Suécia.
165. da Silva, M.L.C.P., "Termoquímica de Adutos de Ligantes Heterocíclicos com Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio", Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, (1985).
166. Henrigan, E.F.G., Pure Appl. Chem., 40, 392 (1974).
167. Gunn, S.R., J. Chem. Thermodynamics, 3, 19 (1971).
168. Bellamy, L.J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London (1966).
169. Richards, R.E. e Thompson, H.W., J. Chem. Soc., 124 (1949).

170. Dyer, J.R., "Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos", tradução de A.G. Albanese, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo (1977).
171. Dyer, J. e Lee, J., Spectrochim. Acta, 26A, 1045 (1970).
172. Silverstein, R.M., Bassler, C.G., e Morrill, T.C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, New York, 3ª edição (1974).
173. Tschitschibabin, A.E., Konowalowa, R.A. e Konowalowa, A.A., Ber.,54, 814 (1921).
174. Anderson, L.C. e Seeger, N.V., J. Am. Chem. Soc., 71, 340 (1949).
175. Vetter, W., Meister, W. e Oesterhelt, G., Helv. Chim. Acta, 61, 1287 (1978).
176. Angyal, S.J. e Angyal, C.L., J. Chem. Soc., 1461 (1952).
177. Angyal, S.J., Aust. J. Sci. Res. A5, 374 (1952).
178. Rodrigues, J.A.R., comunicação pessoal.
179. Gautier, J.A. e Renault, J. Compt. Rend., 234, 2081 (1952).
180. Goulden, J.D.S., J. Chem. Soc., 2939 (1952).
181. Angyal, C.L. e Werner, R.L., J. Chem. Soc., 2911 (1952).
182. Tundo, P., Venturello, P. e Angeletti, E., J. Am. Chem. Soc., 104, 6551 (1982).
183. Cross, S.N.W. e Rochester, C.H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 75, 2865 (1979).
184. Marshall, K. e Rochester, C.H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71, 2478 (1975).
185. Unger, H.K., "Porous Sílica", Amsterdam, Elsevier (1979).
186. Katritzky, A.R. e Gadner, J.N., J. Chem. Soc., 2198 (1958).
187. Katritzky, A.R. e Hands, A.R., J. Chem. Soc., 2202 (1958).

188. Land, J.M., Stulls, J.A. e Wroblewski, J.T., *Inorg.Chem.*, 16, 1955 (1977).
189. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, New York, 3ª edição (1978).
190. Bailey, S. et al, *Coord. Chem. Rev.*, 6, 407 (1971).
191. Lewis, R.S., Nyholm, R.S. e Smith, P.W., *J. Chem. Soc.*, 4590 (1961).
192. Sabatini, A. e Bertini, I., *Inorg. Chem.*, 4, 959 (1965).
193. Cotton, F.A. e Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, New York, 3ª edição (1972).
194. Tanaka, K., Shinoda, S., Takai, N., Takahashi, H. e Saito, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 1242 (1980).
195. Kitahara, S., Takada, K., Sakata, T. e Muraishi, H., *J. Colloid Interface Sci.*, 84, 519 (1981).
196. Ballard, E.C., Broge, E.C., Iler, R.K., St. John, O.S. e McWhorter, J.R., *J. Phys. Chem.*, 65, 20 (1961).
197. Kitahara, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 3389 (1976).
198. Unger, K.K., Becker, N. e Roumeliotis, P., *J. Chromatogr.*, 125, 115 (1976).
199. Bushnell, G.W., *Can. J. Chem.*, 49, 555 (1971).
200. "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", The Chemical Society, Special Publication Number 11 (1958) and Supplement (1965), apud Huheey, J.E., "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Harper & Row Publishers (1972).
201. Clarck, A., "The Chemisorptive Bond - Basic Concepts" - Academic Press, Nova York (1974).
202. Eley, D.D., *Disc. Faraday Soc.*, 8, 34 (1950).

203. Bosworth, R.C.L., Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, 162, 32 (1937).
204. Grimbley, T.B., Adv. Catal., 12, 1 (1960).
205. Marck, P., Catal. Rev., 1, 165 (1967).
206. Orgel, L.E., "Introdução à Química dos Metais de Transição", Ao Livro Técnico S.A., São Paulo (1970).
207. Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 40, 1361 (1918).
208. Isirikgan, A.A. e Kiselev, A.V., J. Phys. Chem., 66, 205, 210 (1962).
209. Anderson, R.B., J. Am. Chem. Soc., 68, 686 (1946).
210. Fowler, R.H. e Guggenheim, E.A., "Statistical Thermodynamics", Cambridge University Press, Cambridge (1952).
211. Hiemenz, P.C. "Principle of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York (1977).
212. Jirgenson, B. e Straumanis, M.E., "A Short Textbook of Colloid Chemistry", The Macmillan Company, New York, 2ª edição (1962).
213. Brown, C.E. e Everett, D.H., "Colloid Science", Ed. D.H. Everett, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, Vol. 2, Capítulo 2 (1975).
214. Everett, D.H. e Podoll, R.T., "Colloid Science", Ed. D.H. Everett, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, Vol. 3, Capítulo 2 (1978).
215. Everett, D.H., Trans. Faraday Soc., 46 453 (1950).
216. Everett, D.H., Trans. Faraday Soc., 46, 942 (1950).
217. Everett, D.H., Trans. Faraday Soc., 46, 957 (1950).
218. Everett, D.H., Trans. Faraday Soc., 60, 1803 (1964).
219. Everett, D.H., Trans. Faraday Soc., 61, 2478 (1965).
220. James, R.O. e Healy, T.H., J. Colloid Interface Sci., 40, 2 (1972).

221. Everett, D.H., "Symposium on Adsorption from Solution", Ed. R.H. Otterwiel, C.H. Rochester e A.L. Smith, Academic Press, London, 1 (1983).
222. Everett, D.H. e Podoll, R.T., J. Colloid Interface Sci., 82, 14 (1981).
223. McLarem, R.G. e Crawford, D.V., J. Soil Sci., 24, 443 (1973).
224. Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. e Smith, D., J. Chem. Soc. 3973 (1960).
225. "Programação: Instrumento de Eficiência Pessoal", Texas Instrumento Inc. (1977)
226. Jensen, W.B., "The Lewis Acid-Base Concepts - An Overview", John Wiley & Sons, New York (1980).
227. Irving, H. e Williams R.J.P., J. Chem. Soc., 3192 (1953).
228. Konovalov, L.V. e Maslennikova, I.S., Zh. Khim., 19, 99 (1974); Chem. Abstr. 80, 101904e (1974).
229. Mohapatra, B.K., Curr. Sci., 42, 350 (1973); Chem. Abstr. 78, 26664a (1973).
230. Christensen, J.J., Ruckman, J., Eatough, O.J. Izatt, R.M., Thermochim. Acta 3, 203 (1972).
231. Eatough, K.J., Christensen, J.J. e Izatt, R.M., Thermochim. Acta, 3, 219 (1972).
232. Christensen, J.J. e Izatt, R.M., "Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry", editado por H.A.O. Hill e P. Day, Interscience Publishers (1968).
233. Groszek, A.J., Proc. Roy Soc. London A, 314, 473 (1970).
234. Jednacak-Biscan, J. e Pravidic, V., J. Colloid Interface Sci., 75, 322 (1980).
235. Jednacak-Biscan, J. e Pravidic, V., Thermochim. Acta, 53, 203 (1982).
236. Goldberg, D.E. e Fernelius, W.C., J. Phys. Chem., 63, 1246 (1959).

237. Keating, K.B., Rozner, A.G. e Youngblood, J.L., J. Catal., 4, 608 (1965).
238. Bliznakov, G. e Lazarov, D., J. Catal., 14, 187 (1969).
239. Bliznakov, G., Angelov, S. e Monev, S., J.Catal. 33, 138 (1974).
240. Ahuja, L.D. e Brar, A.L., J. Colloid Interface Sci., 50, 197 (1975).
241. Kanungo, S.B., J. Catal., 58, 119 (1979).
242. McKee, D.W., J. Catal., 14, 369 (1969).
243. Waldmeier, P. e Sigel, H., Inorg. Chem., 11, 2174 (1972).
244. Erlenmayer, H., Waldmeier, P. e Sigel, H., Helv. Chem. Acta, 51, 1795 (1968).
245. Latham, J.L., "Cinética Elementar de Reação", tradução de M. T. Cataldi, Editora Edgard Blucher Ltda e Editora Universidade de São Paulo, São Paulo (1974).
246. Tumanova, M.K., Belyaeva, G.P., Tr. Khim.Khim.Tekhnol., 3, 20 (1974); Chem. Abstr., 83, 121316 e (1975).
247. Tumanova, M.K., Belyaeva, G.P. e Kudyakova, N.N., Tr. Khim. Khim. Tekhnol., 3, 14 (1974); Chem. Abstr. 83, 121314c (1975).
248. Sigel, H., Angew. Chem. Internat. Ed., 8, 167 (1969).
249. Pascal, P., "Nouveau Traité de Chimie Minerale", Vol.XIII, Masson, Paris (1960).
250. Walton, J. e Christensen, C.J., J. Am. Chem. Soc., 48, 2083 (1926).

APÊNDICE A - Adsorção dos Haletos Metálicos Sobre os Materiais
Funcionalizados com as Aminopiridinas

Tabela 1 - Quimissorção de CoCl_2 a diversas concentrações sobre
 SIL-3 em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3 / \text{g}$	$C_1 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$n_2^S \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 / n_2^S / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
49,83	0,600	0,120	0,480	0,250
49,39	0,92	0,250	0,680	0,367
50,22	1,54	0,700	0,833	0,840
50,60	1,84	0,900	0,930	0,968
50,68	2,31	1,71	1,04	1,64
50,13	3,68	2,70	0,980	2,76
49,81	4,61	3,62	0,994	3,64

Tabela 2 - Quimissorção de CoCl_2 a diversas concentrações sobre
 SIL-2 em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3 / \text{g}$	$C_1 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$n_2^S \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 / n_2^S / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
49,04	0,440	0,210	0,235	0,894
50,43	1,32	0,970	0,347	2,80
49,81	2,20	1,81	0,391	4,63
50,43	4,40	3,95	0,446	8,86
49,58	6,60	6,12	0,484	12,6

Tabela 3 - Quimissorção de CoCl_2 a diversas concentrações sobre
SIL-3 em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3 / \text{g}$	$C_i \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$n_2^s \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 n_2^s / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
50,32	0,460	0,230	0,229	1,00
50,88	0,920	0,560	0,354	1,58
49,77	1,84	1,30	0,542	2,40
50,18	2,76	2,11	0,648	3,26
49,87	4,00	3,95	0,652	6,06

Tabela 4 - Quimissorção de CoCl_2 a diversas concentrações sobre
SIL-4 em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3 / \text{g}$	$C_i \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$n_2^s \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 n_2^s / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
49,62	0,460	0,160	0,302	0,530
51,62	1,38	0,530	0,823	0,644
50,63	2,30	1,09	0,997	1,09
49,38	3,22	1,90	1,34	1,42
48,76	3,83	3,16	1,48	2,14
49,42	5,98	4,37	1,63	2,68
49,66	7,82	6,11	1,72	3,55

Tabela 5 - Quimissorção de CuCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-2 em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3 / \text{g}$	$C_i \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$n_2^s \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 n_2^s / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
50,4	0,882	0,322	0,550	0,585
50,6	1,18	0,330	0,840	0,393
51,6	2,81	1,71	1,07	1,60
51,4	5,62	4,43	1,16	3,82
51,6	8,43	7,27	1,12	6,49

Tabela 6 - Quimissorção de CuCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-3 em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3 / \text{g}$	$C_i \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$n_2^s \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 n_2^s / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
49,86	1,20	0,280	0,920	0,304
52,29	2,40	0,570	1,75	0,325
50,33	4,79	2,49	2,29	1,09
51,28	7,19	4,94	2,20	2,25
51,49	9,59	7,34	2,18	3,37

Tabela 7 - Quimissorção de CuCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-4 em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3 / \text{g}$	$C_i \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$n_2^s \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 n_2^s / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
50,47	0,627	0,040	0,578	0,069
50,12	3,14	0,320	2,81	0,114
51,01	5,35	0,880	4,38	0,201
50,00	6,27	1,650	4,62	0,357
50,36	9,40	4,720	4,65	1,02

Tabela 8 - Quimissorção de ZnCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-2 em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3 / \text{g}$	$C_i \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$n_2^s \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 n_2^s / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
49,89	0,608	0,140	0,470	0,298
50,86	1,22	0,430	0,770	0,558
50,33	1,82	0,930	0,890	1,05
50,49	3,04	2,12	0,910	2,33
50,05	4,05	3,16	0,890	3,55
49,65	10,1	9,24	0,900	10,2

Tabela 9 - Quimissorção de ZnCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-3 em acetona a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$C_1.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$n_2^S.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2n_2^S/\text{g.l}^{-1}$
52,76	0,805	0,040	0,760	0,053
52,00	1,62	0,380	1,18	0,322
51,40	2,42	1,13	1,25	0,904
50,53	2,82	1,57	1,24	1,27
50,55	3,22	1,85	1,36	1,36
49,89	4,03	2,70	1,33	2,03

Tabela 10 - Quimissorção de NiCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-2 em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$C_1.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$n_2^S.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2n_2^S/\text{g.l}^{-1}$
50,39	0,198	0,160	0,377	4,24
50,63	0,420	0,330	0,885	3,73
50,93	0,839	0,740	0,974	7,60
51,10	1,43	1,33	0,945	14,1
50,76	2,10	2,00	0,965	20,7
50,48	4,20	4,08	1,15	35,5
50,85	6,29	6,18	1,12	55,1

Tabela 11 - Quimissorção de NiCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-3 em etanol a 298 K

$m \cdot 10^3 / \text{g}$	$C_i \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$n_2^S \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 n_2^S / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
50,50	0,223	0,150	0,072	2,08
51,51	0,847	0,620	0,221	2,81
51,18	1,78	1,38	0,395	3,50
50,78	2,68	2,24	0,429	5,22
51,18	4,46	4,00	0,449	8,90
51,20	5,80	5,35	0,438	12,2

Tabela 12 - Quimissorção de CuCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-3 em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3 / \text{g}$	$C_i \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$n_2^S \cdot 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_2 n_2^S / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
50,17	0,552	0,080	0,470	0,170
51,47	1,66	0,780	0,850	0,918
50,71	2,76	1,63	1,11	1,47
49,47	5,52	4,39	1,14	3,85
51,22	9,38	8,24	1,16	7,10

Tabela 13 - Quimissorção de ZnCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-4 em acetona a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$C_i.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$n_2^s.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2n_2^s/\text{g.l}^{-1}$
52,26	0,805	0,010	0,760	0,013
50,87	2,42	0,39	2,00	0,195
49,68	4,03	1,25	2,80	0,446
49,43	5,64	2,46	3,24	0,759
49,95	8,05	4,86	3,20	1,52
49,83	10,5	7,24	3,24	2,24

Tabela 14 - Quimissorção de ZnCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-2 em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$C_i.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$n_2^s.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$C_2n_2^s/\text{g.l}^{-1}$
55,28	1,52	1,10	0,384	2,87
89,68	4,01	2,90	0,621	4,67
87,86	8,03	6,70	0,755	8,87
89,48	12,0	10,5	0,860	12,2
91,10	16,1	14,4	0,907	15,9

Tabela 15 - Quimissorção de ZnCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-4 em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$\text{C}_2.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$n_2^s.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$\text{C}_2n_2^s/\text{g.l}^{-1}$
50,31	0,620	0,050	0,566	0,088
48,92	1,24	0,100	1,17	0,086
50,95	1,86	0,330	1,50	0,220
50,06	3,10	1,27	1,83	0,695
50,52	6,20	4,26	2,12	2,01
50,24	9,30	7,60	2,13	3,36

Tabela 16 - Quimissorção de CuCl_2 a diversas concentrações sobre SIL-4 em etanol a 298 K.

$m.10^3/\text{g}$	$\text{Ci}.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$\text{C}_2.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$n_2^s.10^4/\text{mol.dm}^{-3}$	$\text{C}_2n_2^s/\text{g.l}^{-1}$
50,50	1,05	0,120	0,920	0,130
50,64	1,87	0,420	1,43	0,294
49,59	3,14	1,20	1,96	0,612
51,05	4,93	2,70	2,17	1,24
50,32	5,14	3,09	2,04	1,52
48,12	5,52	3,62	1,97	1,83
51,28	7,47	5,45	1,97	2,77

APÊNDICE B - Efeitos Térmicos Associados à Diluição dos Haletos
Metálicos em 90 cm³ dos Solventes Utilizados

Tabela 1 - Diluição de CoCl_2 $4,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em acetona

Volume adicionado (cm ³)	H _{observado} (J)	ΣH _{observado} (J)
2,15	0,075	0,075
3,50	0,0	0,075
5,26	-0,150	-0,075
7,00	-0,125	-0,200
8,71	-0,175	-0,375
10,0	-0,145	-0,520

Tabela 2 - Diluição de CoCl_2 $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em acetona

Volume adicionado (cm ³)	-H _{observado} (J)	- ΣH _{observado} (J)
1,94	0,116	0,116
4,00	0,286	0,402
5,03	0,450	0,566
6,50	0,204	0,770
7,95	0,402	0,968
9,00	0,112	1,08
11,0	0,350	1,32

Tabela 3 - Diluição de CoCl_2 $3,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em etanol

Volume adicionado (cm^3)	$-H_{\text{observado}}$ (J)	$-\Sigma H_{\text{observado}}$ (J)
0,62	0,431	0,431
1,44	0,388	0,819
2,39	0,339	1,16
3,91	0,431	1,59
6,39	0,552	1,92
9,41	0,473	2,83

Tabela 4 - Diluição de NiCl_2 $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em etanol

Volume adicionado (cm^3)	$H_{\text{observado}}$ (J)	$\Sigma H_{\text{observado}}$ (J)
1,50	0,0	0,0
3,00	0,069	0,069
4,50	0,143	0,212
6,00	0,181	0,393
7,51	0,182	0,575
10,0	0,250	0,825

Tabela 5 - Diluição de CuCl_2 $9,77 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em acetona

Volume adicionado (cm^3)	$-H_{\text{observado}}$ (J)	$-\Sigma H_{\text{observado}}$ (J)
1,37	0,854	0,854
2,92	0,976	1,83
4,89	1,04	2,87
6,42	0,760	3,63
7,95	0,621	4,25
9,93	0,867	5,12

Tabela 6 - Diluição de CuCl_2 $7,10 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em etanol

Volume adicionado (cm^3)	$H_{\text{observado}}$ (J)	$\Sigma H_{\text{observado}}$ (J)
1,50	-0,283	-0,283
3,00	0,0	-0,283
4,62	0,120	-0,163
6,05	0,135	-0,028
7,54	0,180	0,152
10,0	0,264	0,412

Tabela 7 - Diluição de ZnCl_2 $4,69 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em acetona

Volume adicionado (cm^3)	$-\text{H}_{\text{observado}}$ (J)	$-\Sigma \text{H}_{\text{observado}}$ (J)
1,50	0,170	0,170
3,01	0,135	0,305
5,11	0,182	0,487
7,11	0,126	0,613
9,13	0,099	0,712
11,1	0,076	0,788

Tabela 8 - Diluição de ZnCl_2 $2,96 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em etanol

Volume adicionado (cm^3)	$-\text{H}_{\text{observado}}$ (J)	$-\Sigma \text{H}_{\text{observado}}$ (J)
2,72	0,167	0,167
3,50	0,038	0,205
5,62	0,136	0,303
8,14	0,141	0,444
10,2	0,093	0,537

APÊNDICE C - Titulações Calorimétricas dos Materiais Funcionali-
zados com os Haletos Metálicos em Solução

Tabela 1 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,201 g de
 SIL-2 em acetona com CoCl_2 $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 298,15K.

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$-N/(\Sigma H/m) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
2,02	0,070	0,348	0,400	1,15
4,50	0,140	0,721	0,880	1,22
5,90	0,155	0,769	1,12	1,46
8,91	0,209	1,04	1,64	1,58
11,2	0,246	1,22	2,01	1,64

Tabela 2 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,199g de
 SIL-2 em acetona com CoCl_2 $3,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 298,15K

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$-N/(\Sigma H/m) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
0,515	0,070	0,346	0,100	0,289
3,36	0,237	1,19	0,623	0,524
4,37	0,256	1,28	0,808	0,629
5,56	0,271	1,36	1,02	0,747
7,17	0,272	1,39	1,29	0,927
9,88	0,279	1,40	1,73	1,23

Tabela 3 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,200 g de
SIL-3 em etanol com CoCl_2 $3,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 298,15K

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$-N/(\Sigma H/m) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
2,47	0,170	0,847	0,467	0,551
3,72	0,200	1,00	0,695	0,695
4,89	0,241	1,20	0,901	0,748
6,50	0,278	1,39	1,18	0,849
8,71	0,278	1,39	1,54	1,11

Tabela 4 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,200 g de
SIL-4 em etanol com CoCl_2 $3,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 298,15 K

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$-N/(\Sigma H/m) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
1,12	0,233	1,26	0,21	0,169
2,02	0,287	1,43	0,38	0,266
3,41	0,414	2,07	0,64	0,307
6,61	0,450	2,25	1,19	0,530
8,63	0,453	2,26	1,53	0,674
10,9	0,453	2,26	1,88	0,833

Tabela 5 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,126 g de
SIL-3 em acetona com CuCl_2 $9,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 298,15K.

V/cm^3	$\Sigma H/J$	$\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$N/(\Sigma H/m) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
2,94	0,217	1,72	2,24	1,30
4,89	0,149	1,18	3,65	3,10
6,42	0,100	0,791	4,72	5,97
7,95	0,096	0,758	5,82	7,68
10,0	0,089	0,704	7,19	10,2

Tabela 6 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,126 g de
SIL-4 em acetona com CuCl_2 $9,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 298,15K

V/cm^3	$\Sigma H/J$	$\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$N/(\Sigma H/m) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
1,37	0,215	1,70	1,05	0,615
2,93	0,332	2,63	2,20	0,837
4,89	0,353	2,79	3,60	1,29
6,42	0,377	2,98	4,66	1,56
9,95	0,389	3,08	6,99	2,27

Tabela 7 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,201 g de
SIL-4 em etanol com CuCl_2 $7,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 298,15K

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$-N/(\Sigma H/m) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
1,50	0,494	2,46	0,646	0,263
3,01	0,799	3,97	1,28	0,323
4,62	1,04	5,15	1,94	0,378
6,05	1,12	5,56	2,52	0,453
7,54	1,21	5,99	3,10	0,517
10,0	1,40	6,94	4,03	0,580

Tabela 8 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,150 g de
SIL-3 em etanol com ZnCl_2 $2,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 298,15K

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$-N/(\Sigma H/M) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
1,99	0,108	0,719	0,368	0,512
3,50	0,145	0,967	0,637	0,586
4,96	0,202	1,35	0,888	0,660
8,04	0,270	1,80	1,40	0,777
10,0	0,332	2,21	1,70	0,860

Tabela 9 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,201 g de
SIL-4 em acetona com ZnCl_2 $4,69 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 298,15K

V/cm^3	$-\Sigma H/J$	$-\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$-N(\Sigma H/m) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
1,52	0,203	1,00	0,545	0,541
3,01	0,252	1,25	1,07	0,851
5,15	0,277	1,38	1,79	1,30
7,11	0,363	1,80	2,43	1,35
9,13	0,438	2,17	3,06	1,41
11,1	0,534	2,65	3,65	1,38

Tabela 10 - Titulação calorimétrica da suspensão de 0,155 g de
SIL-4 em acetona com ZnCl_2 $2,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 298,15K

V/cm^3	$\Sigma H/J$	$\Sigma H/m/J \cdot \text{g}^{-1}$	$N \cdot 10^4$	$N(\Sigma H/M) \cdot 10^4/\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$
1,96	0,110	0,711	0,359	0,505
3,51	0,150	0,968	0,633	0,653
5,03	0,170	1,01	0,893	0,813
8,00	0,210	1,36	1,37	1,01
10,1	0,227	1,47	1,70	1,16

APÊNDICE D - Decomposição de Água Oxigenada

Tabela 1 - Decomposição de 30,0 cm³ de solução etanólica de água oxigenada a 4,73.10⁻² mol.dm⁻³ com SIL-2, a 303 K

$t \cdot 10^{-2} / s$	$V_{\text{obs}} \text{ O}_2 / \text{cm}^3$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$
0,0	0,0	0,0
0,258	0,20	0,167
0,800	0,24	0,200
2,40	0,25	0,210
∞	0,35	0,273

Tabela 2 - Decomposição de 30,0 cm³ de solução etanólica de água oxigenada a 4,73.10⁻² mol.dm⁻³ com SIL-4, a 303 K

$t \cdot 10^{-2} / s$	$V_{\text{obs}} \text{ O}_2 / \text{cm}^3$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$
0,0	0,0	0,0
0,500	0,200	0,170
12,9	0,400	0,330
24,9	0,500	0,410
38,4	0,600	0,500
46,2	0,650	0,540
∞	1,20	1,00

Tabela 3 - Decomposição de 30,0 cm³ de solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com SIL-4 a 293 K.

$t \cdot 10^{-2} / \text{s}$	$V_{\text{obs}} \text{ O}_2 / \text{cm}^3$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$
0,0	0,0	0,0
1,20	0,200	0,170
28,2	0,250	0,210
37,8	0,300	0,250
132	0,680	0,570
∞	0,820	0,690

Tabela 4 - Decomposição de 30,0 cm³ de solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com $60,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-2/CoCl₂ a 293 K

$t \cdot 10^{-2} / \text{s}$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$	$(V_{\infty} - V_{\text{O}_2}) / \text{cm}^3$	$1/n (V_{\infty} - V_{\text{O}_2})$
0,0	0,0	0,0	-
1,50	0,08	13,7	2,62
3,30	0,247	13,5	2,60
8,10	0,625	13,1	2,57
12,3	1,00	12,8	2,55
16,8	1,42	12,3	2,51
22,2	1,83	11,9	2,48
27,6	2,25	11,5	2,44
34,4	2,67	11,1	2,41
42,5	3,08	10,7	2,37
50,8	3,49	10,2	2,33
60,0	3,90	9,80	2,29
∞	13,8	0	-

Tabela 5 - Decomposição de 30,0 cm³ de solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³ com $59,9 \cdot 10^{-3}$ g de SIL-2/CoCl₂, a 303 K.

$t \cdot 10^{-2}/s$	V_{O_2}/cm^3	$(V_{\infty} - V_{O_2})/cm^3$	$\ln (V_{\infty} - V_{O_2})$
0,0	0,0	12,3	2,51
0,720	0,222	12,1	2,49
1,80	0,380	11,9	2,48
3,05	0,633	11,6	2,46
5,04	1,05	11,2	2,42
6,86	1,47	10,8	2,38
9,00	1,89	10,4	2,34
11,1	2,31	9,96	2,30
13,6	2,74	9,53	2,26
16,4	3,16	9,11	2,21
19,6	3,59	8,69	2,16
23,2	4,00	8,28	2,11
27,7	4,44	7,84	2,06
33,2	4,86	7,42	2,00
∞	12,3	0,0	-

Tabela 6 - Decomposição de 30,0 cm³ de solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com $60,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-3/CoCl₂ a 293 K.

$t \cdot 10^{-2} / \text{s}$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$	$(V_{\infty} - V_{\text{O}_2}) / \text{cm}^3$	$\ln (V_{\infty} - V_{\text{O}_2})$
0,0	0,0	14,5	2,67
1,38	0,150	14,4	2,66
2,14	0,290	14,2	2,65
3,67	0,590	13,9	2,63
5,60	1,01	13,5	2,60
8,02	1,43	13,1	2,57
10,4	1,83	12,7	2,54
13,1	2,02	12,5	2,52
16,3	2,67	11,8	2,47
19,8	3,08	11,4	2,43
23,9	3,49	11,0	2,40
34,9	4,29	10,2	2,32
40,7	4,70	9,80	2,28
∞	14,5	0,0	-

Tabela 7 - Decomposição de 30,0 cm³ de solução etanólica de água oxigenada a $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com $60,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de SIL-4/CoCl₂, a 293 K.

$t \cdot 10^{-2} / \text{s}$	$V_{\text{O}_2} / \text{cm}^3$	$(V_{\infty} - V_{\text{O}_2}) / \text{cm}^3$	$\ln (V_{\infty} - V_{\text{O}_2})$
0,0	0,0	14,5	2,67
0,870	0,280	14,2	2,65
1,55	0,680	13,8	2,26
2,78	1,53	12,9	2,60
4,04	2,38	12,1	2,50
5,33	3,22	11,2	2,42
6,84	4,07	10,4	2,34
8,55	4,92	9,53	2,25
12,8	6,61	7,84	2,06
15,4	7,46	6,99	1,94
18,4	8,30	6,15	1,82
22,1	9,15	5,30	1,67
26,7	10,0	4,44	1,49
32,1	10,9	3,65	1,30
∞	14,5	0,0	-

Tabela 8 - Decomposição de 30,0 cm³ de solução etanólica de água oxigenada a 4,73.10⁻² mol.dm⁻³ com 60,1.10⁻³ g de SIL-4/CoCl₂ a 303 K.

$t \cdot 10^{-2} / s$	V_{O_2} / cm^3	$(V_{\infty} - V_{O_2}) / cm^3$	$\ln (V_{\infty} - V_{O_2})$
0,0	0,0	14,0	2,64
0,810	0,670	13,3	2,59
3,05	3,93	10,0	2,30
4,62	5,60	8,37	2,13
8,00	8,08	5,89	1,77
11,9	9,71	4,26	1,45
15,9	11,4	2,61	0,960
20,4	12,2	1,80	0,590
27,1	13,0	1,00	0,00
33,0	13,8	0,62	-0,460
∞	14,0	0,0	-