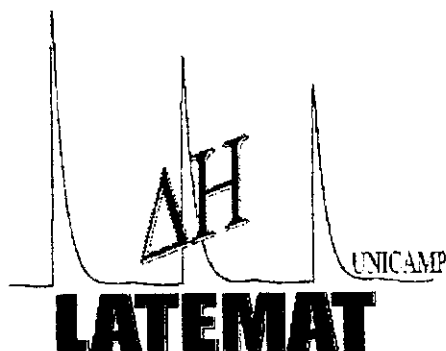


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Termoquímica de Materiais



**NOVOS AGENTES SILILANTES DERIVADOS DO
PRECURSOR EPÓXIDO NA IMOBILIZAÇÃO E SÍNTESE
DE SÍLICA MESOPOROSA**

TESE DE DOUTORADO

Aluno: José Almir de Almeida Sales

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

CAMPINAS – SP

Março / 2003

UNIDADE	<u>IQ</u>
Nº CHAMADA	<u>Unicamp</u>
	<u>Sa 32n</u>
V	EX
TOMBO BC/	<u>54486</u>
PROC.	<u>124/03</u>
C	☐
D	☒
PREÇO	<u>R\$ 11,00</u>
DATA	<u>24/06/03</u>
Nº CPD	

CM00186735-9

BIBD 295338

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

Sa32n Sales, José Almir de Almeida
Novos agentes sililantes derivados do precursor epóxido na imobilização e síntese de sílica mesoporosa / José Almir de Almeida Sales. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Claudio Airoidi.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Sílica mesoporosa. 2. 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano. 3. Octilamina. 4. Sol-gel. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus filhos Aleff Vinícius e Júlia Maria pela alegria de suas existências e pelo reencontro nas horas em que deles me afastei.

À minha esposa Monica, pelo incentivo, compreensão carinho e amor.

Aos meus pais, Alcides (In memorian) e Maria Almeida, pelo apoio e compreensão e por ter acreditado na minha capacidade.

Ao meu sogro e sogra que juntamente com meus cunhados me apoiaram e incentivaram.

AGRADECIMENTOS

- À Deus por dar-me saúde e forças para caminhar e vencer os obstáculos que a vida nos oferece;
- Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi pela orientação, discussões e sugestões para a realização deste trabalho;
- Aos Profs. Drs. Yoshitaka Gushikem e Pedro Onófrio Volpe pela amizade e consideração e ao Prof. Dr. José Alencar Simoni pelas sugestões nas medidas calorimétricas;
- Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza por sua amizade e apoio que guardarei eternamente;
- Ao Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado pela amizade e parceria nos trabalhos que concretizamos juntos;
- Aos colegas do laboratório que aqui permanecem: Angélica, César, Christiane, Claudemir, Emerson, Giovanni (perfil), Ilauro (o sombra), Lincoln, Margarete, Rogério (o mosca), Sílvio, Suzana, Toshio, Vanusa, William (garotinho) e aos que passaram por aqui: Aécio (careca), Cícero (Padre) e Flávia,
- À Neuza pelo apoio técnico, sugestões e grande amizade e a Sônia pelas medidas de ressonância de carbono-13 e silício-29 e amizade;
- Ao Instituto de Química por seus professores e a Coordenação de Pós-Graduação (CPG) nas pessoas de André, Bel, Celí e Rodrigo pela cordialidade e apoio concedido;
- Ao CNPq, pela bolsa concedida;
- A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a concretização deste trabalho.

RESUMO

Título: Novos Agentes Sililantes Derivados do Precursor Epóxido na Imobilização e Síntese de Sílica Mesoporosa

Aluno: José Almir de Almeida Sales

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras chave: sílica mesoporosa, 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, sol-gel, octilamina, adsorção, termoquímica.

O 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano reagiu covalentemente através dos grupos metoxilas e os grupos –OH da superfície da sílica gel utilizando as rotas homogêneas e heterogêneas para imobilizar as moléculas etilenodiamina, 1,3-diaminopropano e 2-aminometilpiridina como espécies contendo em suas estruturas átomos de nitrogênio com propriedades quelantes responsáveis pela adsorção de metais como Ni, Cu, Co e Zn, cujo efeito interativo foi determinado por via calorimétrica.

A síntese de sílica mesoporosa foi obtida através do processo sol-gel por co-condensação do tetraetoxissilano com os agentes sililantes N-[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina de origem comercial e o obtido em nosso laboratório entre a reação do epoxissilano e a etilenodiamina. Nesta nova rota de síntese, utilizou-se a octilamina em água como espécie formadora da estrutura micelar seguida da adição simultânea do TEOS e os citados silanos. Em todos os casos os materiais foram caracterizados por análise elementar, IV, raios X e volume de poros para as sílicas mesoporosas, RMN de ^{13}C e ^{29}Si , área superficial e termogravimetria.

Todos os processos interativos monitorados por titulação calorimétrica com os cátions em solução aquosa apresentaram efeitos exotérmicos, sendo entalpicamente e entropicamente favoráveis do ponto de vista termodinâmico com valores negativos para a energia livre de Gibbs.

ABSTRACT

Title: New silylant agents derived from the immobilization of epoxide precursor in the synthesis of mesoporous silica

Author: José Almir de Almeida Sales

Advisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Key words: 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, sol-gel, octylamine, adsorption, immobilization, mesoporous silica, thermochemistry.

The silylant precursor agent 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane was covalently anchored onto the silica gel surface through homogeneous and heterogeneous routes. Ethylenediamine, 1,3-diaminepropane and 2-aminemethylpyridine molecules were incorporated on the epoxide group in order to explore the properties of these basic nitrogen atoms in coordinating some divalent cations from aqueous solution, which process was followed through calorimetric titration. From sol-gel procedure by co-condensing tetraethoxysilane with the commercial N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine and other new silylant agents synthesized in this thesis, the mesoporous silica was prepared. All these compounds were characterized through elemental analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, pore volume determination, ^{13}C and ^{29}Si NMR in solid state, surface area and thermogravimetry. The interactive processes monitored through calorimetric titration in aqueous solution presented exothermic enthalpic values, positive entropic data and was also favorable from the point of view of the positive free Gibbs energy values.

CURRÍCULO RESUMIDO

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- a. **Graduação:** Graduado em Química Industrial pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, PB, 1988/1994.
- b. **Pós-Graduação:** Mestre em Química pelo Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 1996/1999.

Título: Caracterização termodinâmica de complexos bis (dialquiditiocarbamato) zinco (II) 2,2'-bipiridina, em solução acetônica.

ARTIGOS CIENTÍFICOS

- 1) Sales J. A. A., Souza A. G., Espínola J. G. P., Teotônio E. E. S., Pinheiro C. D., Interação de Complexos Dialquiltiocarbamatos de Zinco (II) com 2,2'-bipiridina em Solução Acetônica, *Anais Assoc. Bras. Quim.*, 47 (1998) 342.
- 2) Sales J. A. A., Souza A. G., Freitas G. F. G., Prasad S., Trindade M. F. S., Carvalho L. H., Dunstan P. O. Thermochemistry of Adducts of Zinc(II) Dialkyldithiocarbamate with 2,2'-Bipyridine, *Thermochim. Acta*, 356 (2000) 9.
- 3) Sales J. A. A., Prado A. G. S., Airoidi C., Thermodynamic Data for Divalent Cations onto New Modified Glycidoxy Silica Surface at Solid/Liquid Interface, *J. Thermal Anal. Calorim.*, 70 (2002) 135.
- 4) Prado A. G. S., Sales J. A. A., Airoidi C., The Increased Thermal Stability Associated with Humic Acid Anchored onto Silica Gel, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 70 (2002) 191.

- 5) Sales J. A. A., Prado A. G. S., Airoidi C., The Incorporation of Propane-1,3-diamine into Silylant Epoxide Group through Homogeneous and Heterogeneous Routes, *Polyhedron*, 21 (2002) 2647.
- 6) Sales J. A. A., Airoidi C., Epoxide Silylant Agent Ethylenediamine Reaction Product Anchored on Silica Gel - Thermodynamic of Cation-Nitrogen Interaction at Solid/Liquid Interface, *J. Non-Cryst. Solids*, 2003 aceito para publicação.
- 7) Sales J. A. A., Prado A. G. S., Airoidi C., Hexagonal Mesoporous Silica Chemically Modified by Two Distinct Diaminealkylsilylant Agents, *Microporous Macroporous Mater.*, submetido para publicação.
- 8) Prado A. G. S., Sales J. A. A., Carvalho R. M., Rubim J. C., Airoidi C., Immobilization of 5-Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiol onto Silica Gel Surface by Heterogeneous and Homogeneous Routes, *J. Non-Cryst. Solids*, submetido para publicação.
- 9) Prado A. G. S., Sales J. A. A., Airoidi, C. Thermodynamic Studies of the Divalent Copper Adsorption on Two Distinct Diaminalkyl Hexagonal Mesoporous Silicas, *J. Colloid Interface Sci.*, submetido para publicação.
- 10) Sales J. A. A., Faria F. P., Prado A. G. S., Airoidi C., Attachment of the Chelant Molecule 2-aminomethylpyridine onto Silica Gel Surface, *Colloids Surf. A*, submetido para publicação.

COMUNICAÇÕES CIENTÍFICAS APRESENTADAS EM CONGRESSOS

- 1) Sales J. A. A., Airoidi C., *Imobilização da Etilenodiamina na Superfície do Precursor Silica-3-Glicidoxipropil*, 23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 23 a 26 de maio 2000, QI-141.

- 2) Faria F. P., Sales J. A. A., Airoidi C., *Imobilização de 1,3-Diaminopropano em um Epóxido, tanto em Fase Homogênea como em Heterogênea, na Superfície da Silica Gel*, **VIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp**, Campinas-SP, 19 a 20 de setembro 2000, p-67.
- 3) Sales J. A. A., Airoidi C., *The Reaction of the Free Epoxide Group of a Silylant Agent with 1,3-Propyldiamine Through Homogeneous or Heterogeneous Routes*, **Second International Conference on Silica Science and Technology**, Mulhouse-França, 03 a 06 de setembro 2001, p-223.
- 4) Prado A. G. S, Sales J. A. A., Airoidi C., *The Increased Thermal Stability Associated with Humic Acid Anchored onto Silica Gel*, **5th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis**, Santiago de Compostela-Espanha, 11 a 14 de setembro 2001, p-105.
- 5) Prado A. G. S, Sales J. A. A., Airoidi C., *Immobilization of the Glycidoxo Moiety on Silica Gel, Subsequent Reaction with the Ethylenediamine Molecule and Thermodynamic Data with Divalent the Cations at Solid/Liquid Interface*, **5th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis**, Santiago de Compostela-Espanha, 11 a 14 de setembro 2001, p-106.
- 6) Sales J. A. A., Airoidi C., *Ancoramento da Etilenodiamina em Silica Gel Previamente Modificada e seu Uso na Extração de Metais Pesados*, **11º Encontro Nacional de Química Analítica**, Campinas-SP, 18 a 21 de setembro 2001, PC-26.
- 7) Sales J. A. A., Faria F. P., Airoidi C. *Reação de 2-Aminometilpiridina na Superfície da Silica Gel Previamente Imobilizada com Agente Sililante*, **IX Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp**, Campinas-SP, 28 de setembro 2001, p-86-87.

- 8) Sales J. A. A., Airoidi C., *Sílica Ancorada com Epóxido e Posterior Reação com Etilenodiamina: Termoquímica da Interação Cation/Nitrogênio na Interface Sólido/Líquido*, **III Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, Poços de Caldas-MG, 07 a 11 de abril 2002, p-86.
- 9) Sales J. A. A., Lima I. S., Airoidi C., *Obtenção de um Novo Agente Sililante Através da Rota Homogênea Utilizando a 2-Aminometipiridina na Abertura do Anel Epóxido*, **25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas-MG, 20 a 23 de maio 2002, QM-134.
- 10) Lima I. S., Sales J. A. A., Airoidi C., *Isotermas de Adsorção de Metais sobre Quitosana Modificada com Anidrido Succínico*, **25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas-MG, 20 a 23 de maio 2002, QI-141.
- 11) Sales J. A. A., Airoidi C., *Imobilização do Grupo Epóxido e Subsequente Reação com 1,3-Diaminopropano em Sílica Gel pelo Uso de Rotas Distintas: Termoquímica da Interação com Cobre*, **XLII Congresso Brasileiro de Química**, Rio de Janeiro-RJ, 09 a 13 de setembro 2002, p-399.
- 12) Sales J. A. A., Prado A. G. S., Airoidi C., *Obtenção de Sílica Mesoporosa Contendo 5-Amino-1,3,4-Tiadiazol-2-Tiol Imobilizado em um Epoxissilano*, **XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Natal-RN, 09 a 13 de novembro 2002, p-100.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
CURRÍCULO RESUMIDO	xiii
LISTA DE FIGURAS	xx
LISTA DE TABELAS	xxv
APÊNDICE	xxvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xxix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Sílica	1
1.2. Agentes modificadores sobre a superfície da sílica	6
1.3. Métodos de modificação de sílica	8
1.4. Silicatos mesoporosos com grupos orgânicos na superfície	15
1.4.1. Imobilização	15
1.4.2. Reações de co-condensação	16
1.5. Aplicações	17
1.5.1. Catálise	17
1.5.2. Remoção de metais pesados	18
1.6. Sílica mesoporosa hexagonal (HMS)	18
1.7. Adsorção	19
1.8. Calorimetria de adsorção de cátions com superfícies inorgânicas	20
2. OBJETIVOS	22
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23

3.1. Modificação da superfície da sílica gel.....	23
3.1.1. Reagentes e solventes.....	23
3.1.2. Tratamento da sílica gel.....	23
3.1.3. Funcionalização da superfície da sílica gel com etilenodiamina.....	24
A) Método heterogêneo.....	24
B) Método homogêneo.....	25
3.1.4. Funcionalização da superfície da sílica gel com 1,3-propanodiamina.....	26
3.1.5. Funcionalização da superfície da sílica gel com 2-aminometilpiridina.....	27
3.2. Síntese de sílica mesoporosa.....	29
3.2.1. Preparação do mesoporoso.....	29
3.3. Caracterização dos materiais.....	29
3.3.1. Análise elementar.....	29
3.3.2. Espectroscopia na região de infravermelho.....	30
3.3.3. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C em solução.....	30
3.3.4. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si aplicada a sólidos.....	30
3.3.5. Difractometria de raios X.....	31
3.3.6. Área superficial.....	31
3.3.7. Termogravimetria.....	32
3.3.8. Capacidade de sorção.....	32
3.3.9. Titulação calorimétrica.....	32
3.4. Equações.....	37

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1. Caracterizações	41
4.1.1. Análise elementar	41
4.1.2. Espectros na região do infravermelho	43
a) Amostras líquidas	43
b) Amostras sólidas	47
4.1.3. Termogravimetria	50
4.1.4. Ressonância magnética dos núcleos de carbono-13 e silício-29	56
a) Amostras líquidas	56
b) Amostras sólidas	59
4.1.5. Adsorção dos cátions metálicos	68
4.1.6. Calorimetria	74
4.2. Sílica mesoporosa	77
4.2.1. Sílicas mesoporosas modificadas	80
4.2.2. Caracterizações físicas	80
4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho	82
4.2.4. Difratomia de raios X	83
4.2.5. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C	84
4.2.6. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si	86
CONCLUSÃO	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
APÊNDICE	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura genérica de uma forma de sílica, a tridimita.....	1
Figura 2. Forma estrutural da cristobalita.....	2
Figura 3. Grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel: isolado (a), geminal (b) e vicinal (c).....	3
Figura 4. Formação de siloxano com o aquecimento da sílica.....	4
Figura 5. Desidratação e reidratação da superfície da sílica.....	5
Figura 6. Reação de funcionalização da superfície da sílica gel, utilizando alcoxissilanos...	7
Figura 7. Modificação da sílica gel usando álcool alifático de cadeia longa.....	8
Figura 8. Rotas para o ancoramento de um agente sililante na superfície da sílica gel.....	9
Figura 9. Formação de sílica mesoporosa com uso de tetraetoxissilano $[Si(OEt)_4]$	11
Figura 10. Formação de sílica mesoporosa funcionalizada.....	11
Figura 11. Caminhos de formação proposto do silicato mesoporoso MCM-41.....	12
Figura 12. Esquema da superfície de materiais mesoporosos híbridos inorgânico-orgânico.....	14
Figura 13. Funcionalização de silicatos mesoporosos.....	15
Figura 14. Preparação de silicatos híbridos mesoporosos por co-condensação.....	17
Figura 15. Adsorção de metais pesados pelo silicato mesoporoso funcionalizado com tiol.....	18
Figura 16. Reação da sílica gel com GPTS, produzindo SiG (A) e SiG imobilizada com etilenodiamina, dando SiGET (B).....	25
Figura 17. Reação de GPTS com en formando o agente sililante GPen, seguido pela funcionalização em sílica gel, dando SiGEM.....	26

Figura 18. Reação de 1,3-propanodiamina em sílica gel utilizando as rotas heterogênea (A) e homogênea (B), respectivamente.....	27
Figura 19. Reação da sílica-epóxido (SiG) com 2-aminometilpiridina, produzindo SiGAT.....	28
Figura 20. Sílica imobilizada com 2-aminometilpiridina em fase homogênea.....	28
Figura 21. Calorímetro isotérmico LKB 2277 onde estão ilustrados (1) torres de titulação, (2) banho de água termostatizado, (3), cela de reação, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostatizado e (6) trocador de calor.....	33
Figura 22. Cela de titulação do calorímetro LKB 2277, onde: (A) motor de agitação, (B) entrada da cânula de ouro, a qual está acoplada à uma microseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores do tipo hélice D ₁ e tubular D ₂ e (E) ampola de reação.....	34
Figura 23. Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobre 0,0515 mol dm ⁻³ com suspensão de 50,0 mg de sílica incorporada com 1,3-propanodiamina em condições homogênea (SiGDM), em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$ (▲), diluição $\Sigma_{dil}Q$ (■) e resultante Σ_rQ (●).....	36
Figura 24. Espectros na região do infravermelho da dap (a), GPTS (b) e GPda (c).....	44
Figura 25. Espectros na região do infravermelho da en (a), GPTS (b) e GPen (c).....	46
Figura 26. Espectros na região do infravermelho da 2-amp (a), GPTS (b) e GPamp (c).....	46
Figura 27. Espectros na região do infravermelho da sílica pura (a), modificada com o agente sililante SiG (b) e posterior reações em condições heterogênea SiGET (c) e homogênea SiGEM (d).....	47

Figura 28 Espectros na região do infravermelho da sílica pura (a), modificada com o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano SiG (b), e imobilizada com 1,3-propanodiamina em meio heterogêneo SiGET (c) e homogêneo SiGEM (d).....	49
Figura 29. Espectros na região do infravermelho da sílica pura (a), modificada com o agente sililante SiG (b) e posterior reações em condições heterogênea SiGAT (c) e homogênea SiGAM (d).....	50
Figura 30. Curvas termogravimétricas da sílica pura (a), modificada com o epóxido SiG (b) e imobilizada com 1,3-propanodiamina em meio heterogêneo SiGDT (c) e homogêneo SiGDM (d).....	51
Figura 31. Curvas termogravimétricas da sílica pura (a), modificada com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano SiG (b), imobilizada com 2-aminometilpiridina em meio heterogêneo SiGAT (c) e homogêneo SiGAM (d).....	53
Figura 32. Curvas termogravimétricas da sílica pura (a), modificada como o epoxissilano SiG (b), e após a incorporação da etilenodiamina utilizado-se as rotas heterogênea SiGET (c) e homogênea SiGEM (d).....	54
Figura 33. Espectros de RMN de ^{13}C de GPTS (a) e GPda (b).....	58
Figura 34. Espectros de RMN de ^{13}C de GPTS (a) e GPen (b).....	59
Figura 35. Espectros de RMN de ^{29}Si da sílica (a), modificada com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano SiG (b) e após incorporação de 2-aminometilpiridina em rota heterogênea SiGAT (c) e homogênea SiGAM (d)...	61

Figura 36. Espectro de RMN de ^{13}C pela técnica CP/MAS da sílica ancorada com o agente sililante epóxi SiG (a), e após incorporação da molécula 1,3-propanodiamina em meio homogêneo SiGDM (b) e heterogêneo SiGDT (c).....	63
Figura 37. Esquema de atribuições químicas de ^{29}Si da sílica pura e modificada.....	64
Figura 38. Espectro de RMN de ^{29}Si da sílica pura (a), SiGDT (b) e SiGDM (c).....	65
Figura 39. Espectro de RMN de ^{29}Si da SiGET (a) e SiGEM (b).....	66
Figura 40. Espectro de RMN de ^{29}C da SiGET (a) e SiGEM (b).....	67
Figura 41. Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz que foi incorporada com 1,3-propanodiamina em rota heterogênea SiGDT.....	70
Figura 42. Linearização dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz que foi incorporada com 1,3-propanodiamina em rota heterogênea SiGDT.....	71
Figura 43. Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz que foi incorporada com etilenodiamina em rota homogênea SiGEM.....	72
Figura 44. Linearização dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz que foi incorporada com etilenodiamina em rota homogênea SiGEM.....	72
Figura 45. Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz que foi incorporada com 1,3-propanodiamina em rota homogênea SiGDM.....	73

Figura 46. Linearização dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz foi incorporada com 1,3-propanodiamina em rota homogênea SiGDM.....	74
Figura 47. Esquema proposto da formação da mesoestrutura hexagonal com n-octilamina como surfactante e posterior remoção do direcionador formando os materiais MGNN e MNN.....	78
Figura 48. Isoterma de adsorção de N_2 no MGNN.....	82
Figura 49. Distribuição de poros referentes às isotermas do MGNN.....	82
Figura 50. Isoterma de adsorção de N_2 no MNN.....	82
Figura 51. Distribuição de poros referentes às isotermas do MNN.....	82
Figura 52. Espectro infravermelho dos híbridos mesoporosos MGNN (a) e MNN (b).....	83
Figura 53. Difração de raios X dos híbridos MGNN (a) e MNN (b).....	84
Figura 54. Espectros de RMN de ^{13}C do MGNN (a) e MNN (b).....	85
Figura 55. Espectros de RMN de ^{29}Si do MGNN (a) e MNN (b).....	87

LISTA DE DE TABELAS

Tabela 1. Dados calorimétricos da interação de nitrato de cobre $0,0515 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com 1,3-propanodiamina em rota heterogênea (SiGDT), em que estão apresentados o número de moles adicionados (n_{ad}) e os efeitos térmicos integrais da titulação $\Sigma_{tit}Q$, diluição $\Sigma_{dil}Q$ e resultante Σ_rQ	37
Tabela 2. Percentuais (%) de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) obtidos através de análise elementar das sílicas modificadas, densidade (d) de grupos imobilizados por grama de sílica (mmol g^{-1}) e área (S) superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$).....	42
Tabela 3. Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica e das sílicas imobilizadas.....	55
Tabela 4. Dados de adsorção da interação de SiGET, SiGEM, SiGDT e SiGDM com os nitratos de cobalto, níquel, cobre e zinco em solução aquosa à 298 K.....	69
Tabela 5. Dados termoquímicos da interação de SiGET, SiGEM, SiGDT e SiGDM com os nitratos de cobalto, níquel, cobre e zinco em solução aquosa à $298,15 \pm 0,02$ K.....	77
Tabela 6. Propriedades das sílicas mesoporosas MNN e MGNN. Onde temos a área superficial (S) BET, diâmetro médio de poro (D_p), volume médio de poro (V_p) e densidade (d) de grupos imobilizados por grama de sílica.....	81

APÊNDICE

Tabela A. Dados calorimétricos da interação de nitrato de zinco $0,0489 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogênea (SiGET), em que estão apresentados o número de moles adicionados (n_{ad}) e os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$, diluição $\Sigma_{dil}Q$ e resultante Σ_rQ96

Tabela B. Dados calorimétricos da interação de nitrato de cobre $0,0515 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogêneas (SiGET), em que estão apresentados o número de moles adicionados (n_{ad}) e os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$, diluição $\Sigma_{dil}Q$ e resultante Σ_rQ98

Tabela C. Dados calorimétricos da interação de nitrato de cobalto $0,0557 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogêneas (SiGET), em que estão apresentados o número de moles adicionados (n_{ad}) e os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$, diluição $\Sigma_{dil}Q$ e resultante Σ_rQ100

Tabela D. Dados calorimétricos da interação de nitrato de níquel $0,0469 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogêneas (SiGET), em que estão apresentados o número de moles adicionados (n_{ad}) e os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$, diluição $\Sigma_{dil}Q$ e resultante Σ_rQ102

- Figura A. Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de zinco $0,0489 \text{ mol dm}^{-3}$ com 20,0 mg de suspensão de sílica incorporada com etilenodiamina em condições heterogêneas (SiGET), em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$ (●), diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ (■) e resultante Σ_rQ (▲).....97
- Figura B. Curva da titulação calorimétrica da SiGET da interação de nitrato de zinco $0,0489 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogênea (SiGET) ΣQ_{int} versus X e sua forma linearizada $X/\Sigma Q_{\text{int}}$ versus X97
- Figura C. Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobre $0,0515 \text{ mol dm}^{-3}$ com 20,0 mg de suspensão de sílica incorporada com etilenodiamina em condições heterogêneas (SiGET), em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$ (●), diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ (■) e resultante Σ_rQ (▲).....99
- Figura D. Curva da titulação calorimétrica da SiGET da interação de nitrato de cobre $0,0515 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogênea (SiGET) ΣQ_{int} versus X e sua forma linearizada $X/\Sigma Q_{\text{int}}$ versus X99
- Figura E. Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobalto $0,0557 \text{ mol dm}^{-3}$ com 20,0 mg de suspensão de sílica incorporada com etilenodiamina em condições heterogêneas (SiGET), em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$ (●), diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ (■) e resultante Σ_rQ (▲).....101

- Figura F. Curva da titulação calorimétrica da SiGET da interação de nitrato de cobalto $0,0557 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogênea (SiGET) ΣQ_{int} versus X e sua forma linearizada $X/\Sigma Q_{int}$ versus X101
- Figura G. Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de níquel $0,0469 \text{ mol dm}^{-3}$ com 20,0 mg de suspensão de sílica incorporada com etilenodiamina em condições heterogêneas (SiGET), em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$ (●), diluição $\Sigma_{dil}Q$ (■) e resultante Σ_rQ (▲).....103
- Figura H. Curva da titulação calorimétrica da SiGET da interação de nitrato de níquel $0,0469 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogênea (SiGET) ΣQ_{int} versus X e sua forma linearizada $X/\Sigma Q_{int}$ versus X103

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

RMN	Ressonância magnética nuclear
MAS	Rotação do ângulo mágico
CP	polarização cruzada
FTIR	Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier
TEOS	Tetraetoxissilano
S ⁺	Espécie orgânica catiônica
I ⁻	Espécie inorgânica aniônica
HMS	Sílica mesoporosa hexagonal
B.E.T.	Brunauer, Emmett & Teller
GPTS	3-glicidoxipropiltrimetoxissilano
EPTS	<i>N</i> -[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina
en	Etilenodiamina
dap	1,3-Diaminopropano
amp	2-Aminometilpiridina
SiG	Sílica modificada com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano
SiGET	Sílica epóxido etilenodiamina (heterogêneo)
SiGEM	Sílica epóxido etilenodiamina (homogêneo)
GPen	Novo agente sililante resultante da reação entre o epóxido e etilenodiamina
SiGDT	Sílica epóxido 1,3-diaminopropano (heterogêneo)
SiGDM	Sílica epóxido 1,3-diaminopropano (homogêneo)
GPda	Novo agente sililante resultante da reação entre o epóxido e 1,3-diaminopropano
SiGAT	Sílica epóxido 2-aminometilpiridina (heterogêneo)
SiGAM	Sílica epóxido 2-aminometilpiridina (homogêneo)
GPamp	Novo agente sililante resultante da reação entre o epóxido e 2-aminometilpiridina
MNN	Sílica mesoporosa incorporada com o silano comercial <i>N</i> -[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina

MGNN	Sílica mesopórosa incorporada com o novo silano GPen
TG	Termogravimetria
ICP-AES	Espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido
$\Sigma_{tit}Q$	Somatório dos calores de titulação
$\Sigma_{dil}Q$	Somatório dos calores de diluição
Σ_rQ	Somatório do calor resultante
n_{ad}	Número de moles adicionados
C_s	Concentração de cátions remanescente
N_s	Quantidade de cátions adsorvidos por grama da matriz
b	Parâmetro associado com o equilíbrio termodinâmico das reações
$\Delta_{int}h$	Entalpia de interação
X	Soma das frações molares
K	Constante de equilíbrio
ΔH	Variação de Entalpia
ΔS	Variação de Entropia
ΔG	Variação de energia livre
R	Constante dos gases ideais
T	Temperatura (K)
Δm	Perdas de massa
ΔT	Intervalos de temperatura

1. INTRODUÇÃO

1. 1. *Sílica*

Com exceção do solvente universal água, o polímero inorgânico sílica gel, aqui representado simplesmente como SiO_2 , tem sido mais estudado do que qualquer outro composto químico [1]. As duas formas mais comuns da sílica gel tão abundante na natureza e pesquisada são o quartzo e a cristobalita. Na composição da sílica gel, o átomo de silício está ligado tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio, apresentando ligações com características iônicas. Na cristobalita, os átomos de silício estão dispostos semelhantemente como os átomos de carbono no diamante, encontrando os mesmos em posições tetraédricas. Estes tetraedros são ligados entre si pelos átomos de oxigênios localizados nos vértices, como mostra a Figura 1, para uma forma de sílica denominada tridimita. Porém, uma projeção em três dimensões, nota-se claramente a participação de todos os átomos de oxigênio na ligação dos tetraedros SiO_4 . Por outro lado, no quartzo, que é uma forma mais cristalina de sílica, os arranjos das unidades dá ao polímero a forma de hélices [1].

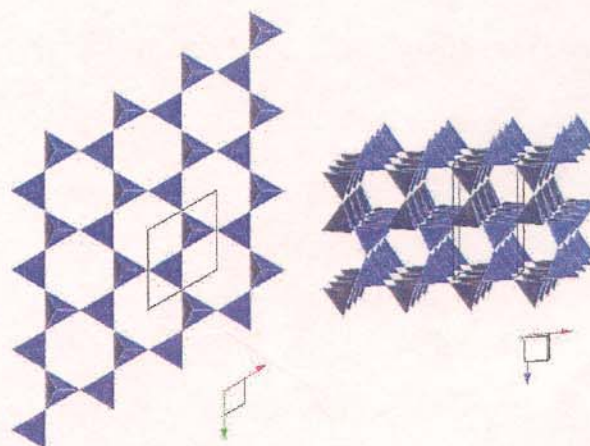


Figura 1. Estrutura genérica de uma forma de sílica, a tridimita.

Como se sabe, a forma mais comum de sílica é o quartzo, sendo o maior constituinte mineral de várias rochas. Por exemplo, no granito destaca-se como o mais abundante. Por outro lado, também se apresenta de forma isolado em muitos cristais de rochas e na forma impura tem-se o famoso quartzo rosa. As modificações de sua forma cristalina menos usuais são a tridimita e a cristobalita, a qual é representada na Figura 2. Porém, outros minerais aparecem de maneira menos abundantes, como acontece em coesita e estisovita [1].

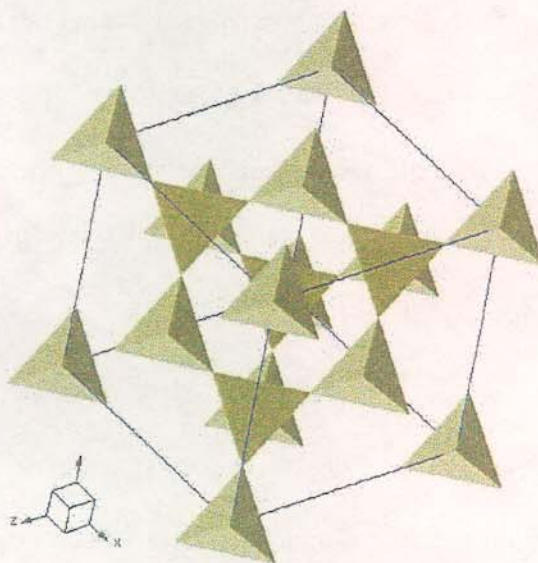


Figura 2. Forma estrutural da cristobalita.

A sílica é relativamente inerte e não reage em presença de cloro, hidrogênio molecular, ácidos e a maioria dos metais, em temperatura ambiente, ou mesmo à temperaturas moderadamente elevadas. No entanto, são atacados quando na presença de flúor para formar SiF_4 , oxigênio molecular, ácido fluorídrico aquoso, hidróxidos alcalinos e carbonatos fundidos [2].

Uma relevante característica da superfície da sílica gel, de fácil aquisição, altamente estável e de fácil manuseio, está relacionada à possibilidade de explorar as reações entre

este suporte inorgânico e toda a potencialidade da molécula precursora que se deseja ancorar [3]. Como se sabe, na superfície da sílica encontram-se os grupos silanóis isolados, geminal e vicinal. Conforme a própria denominação, na forma isolada o grupo OH está ligado isoladamente a um átomo de silício. A existência do grupo Si-OH possibilita outros tipos de interações com base e tem a denominação de grupo silanol. No segundo caso, dois grupos OH estão ligados ao mesmo átomo de silício da rede inorgânica, sendo que ainda possibilita a interação entre ambos através de ligação de hidrogênio entre os grupos silanóis. Nos grupos vicinais os silanóis se dispõem em átomos de silício vizinhos, mantendo entre eles, como é de se esperar a ligação de hidrogênio. A concentração relativa destas espécies depende da temperatura de aquecimento, bem como, da umidade do ambiente e tempo de armazenamento. O conhecimento de sua estrutura química polimérica é de grande relevância para a compreensão do comportamento e reatividade deste óxido inorgânico [4]. A representação dos grupos silanóis isolados, geminais e vicinais são mostrados na Figura 3.

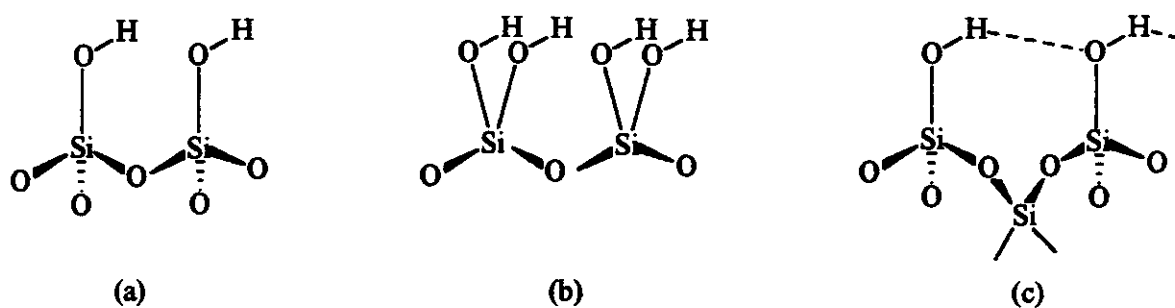


Figura 3. Grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel: isolado (a), geminal (b) e vicinal (c).

Os grupos silanóis da superfície da sílica podem ser removidos quando o sólido é submetido a aquecimento, dando a formação de uma ligação siloxano e a consequente liberação de moléculas de água, como mostra a Figura 4. Da mesma forma as moléculas de água fisissorvidas são facilmente eliminadas nesta operação [5].

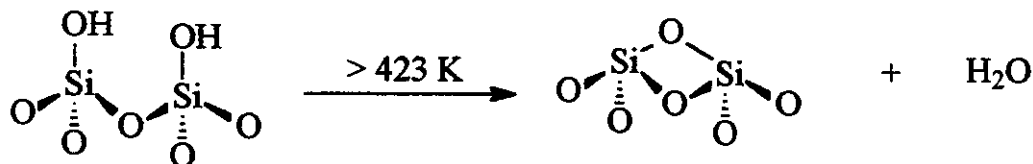


Figura 4. Formação de siloxano com o aquecimento da sílica.

O aquecimento da sílica a 423 K, durante 8 h, retira as camadas de moléculas de água, obtendo uma superfície anidra, conforme mostra a Figura 5. O aumento contínuo da temperatura até 670 K resulta na reação de desidroxilação dos silanóis, e consequentemente na superfície só são encontrados os silanóis livres. Se a temperatura não exceder 670 K, o grupo siloxano formado reidroxila novamente, quando exposto a vapores de água.

O aquecimento a 1070 K promove uma desidroxilação total e irreversível na superfície do óxido, e o caráter amorfo do material vai lentamente sendo perdido. A superfície que inicialmente era hidrofílica, passa a ser totalmente hidrofóbica.

Um esquema simplificado desta descrição encontra-se na Figura 5.

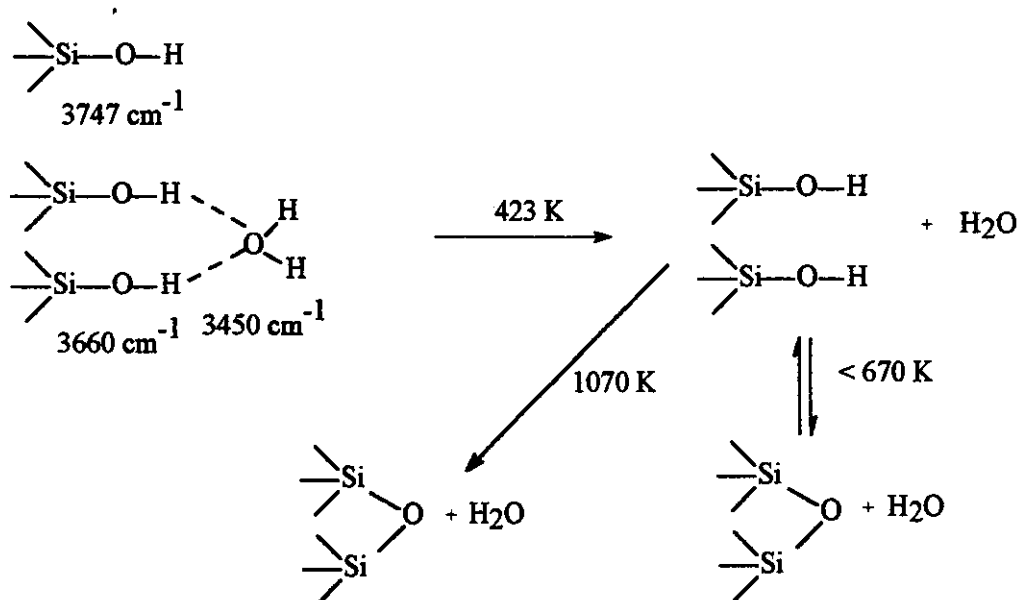


Figura 5. Desidratação e reidratação da superfície da sílica.

Como nota-se na Figura 5, os estiramentos Si-OH são bem característicos dos grupos silanóis livres em 3747 cm^{-1} e quando da formação de ponte devido à hidratação, apresentando as bandas em 3660 e 3450 cm^{-1} .

Do ponto de vista estrutural a confirmação da presença destes grupos OH na superfície da sílica propicia um conhecimento maior para o uso deste polímero inorgânico. Desta forma, as técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) com rotação do ângulo mágico e polarização cruzada (CP/MAS) do núcleo de silício 29 no estado sólido [6], espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [7] e termogravimetria [8,9] permitem identificar qualitativa e quantitativamente estes grupos. Alguns cuidados importantes devem ser tomados, do ponto de vista experimental, quando se usa a sílica como suporte para funcionalização de moléculas do tipo organossilano. Como normalmente outras moléculas podem estar adsorvidas à superfície, faz-se necessário um tratamento ácido para remover possíveis impurezas, e eliminar outros metais que

possam estar na cadeia do polímero, os quais podem interferir no processo, bem como na modificação da superfície. Assim, é importante sucessivas lavagens com ácido clorídrico diluído, para eliminar as impurezas, permitindo desta forma a produção de uma superfície mais homogênea [10].

1. 2. Agentes modificadores sobre a superfície da sílica

O desenvolvimento de novos silanos organofuncionais de fórmula geral $(RO)_3SiEX$, sendo R um grupo alquil, E um espaçador, normalmente $(CH_2)_3$ e X a parte da molécula desejada, tem despertado grande interesse na química tecnológica nos últimos anos. Uma das propriedades marcantes destes novos materiais está relacionada à facilidade com que estes novos silanos interagem com a grande quantidade de óxidos inorgânicos. Neste processo a sílica é amplamente utilizada, devido à associação da estabilidade química da matriz inorgânica, além de manter as propriedades químicas da molécula orgânica, que é imobilizada covalentemente no suporte [1].

Os organossilanos imobilizados são de grande interesse, principalmente quando a molécula ancorada (X) apresenta em sua composição átomos coordenantes, que são capazes de preconcentrar traços de metais tóxicos em efluentes [11]. De um modo geral, após a imobilização no suporte, o novo material pode ser utilizado em catálise [12] e processos de adsorção [13]. Assim, a importância da sílica gel modificada com moléculas do tipo organossilano, é manifestada pela grande quantidade de aplicações [14-18].

Na busca de novos materiais uma larga variedade pode ser preparada através da modificação química na superfície da sílica gel com moléculas orgânicas e inorgânicas. Dois fatores principais devem ser considerados quando é utilizado um material como

suporte. Inicialmente, deseja-se que o mesmo seja estável ao ataque químico e torna-se inativo à altas temperaturas, durante todo o processo de reação. Segundo, a estrutura do suporte deve apresentar sítios ativos bem distribuídos por toda a superfície e que estes estejam facilmente disponíveis para reagir. A capacidade de sorção é proporcional à superfície específica disponível na sílica. Normalmente, este aspecto exige um suporte razoável, com altas áreas superficiais, que seja pelo menos maior que $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nesta direção, um dos mais efetivos é a sílica gel, que tem a capacidade em apresentar alta estabilidade química e térmica. Além disso, dependendo do tipo de sílica, pode possuir uma área superficial alta superior a $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e com tamanho de poros na região de micro e mesoporos, que corresponde desde 0,5 a 50 nm [19].

Como a superfície da sílica consiste basicamente de dois tipos de grupos funcionais em sua estrutura, a modificação química pode ocorrer via reação de uma molécula particular no siloxano, que consiste na substituição nucleofílica no átomo de silício ou através da reação direta com o grupo hidroxila ou silanol. Neste aspecto a reatividade mais efetiva ocorre através dos grupos silanóis, que constituem a principal modificação. O átomo de hidrogênio ativo dos grupos —OH na sílica gel tem habilidade em reagir com grupos organosilil, obtendo-se uma nova matriz de natureza mais orgânica em relação ao precursor inorgânico. Esta ligação covalente formada passa a ser mais resistente à remoção da superfície por solventes orgânicos ou água. Uma reação simples pode ser vista na Figura 6.

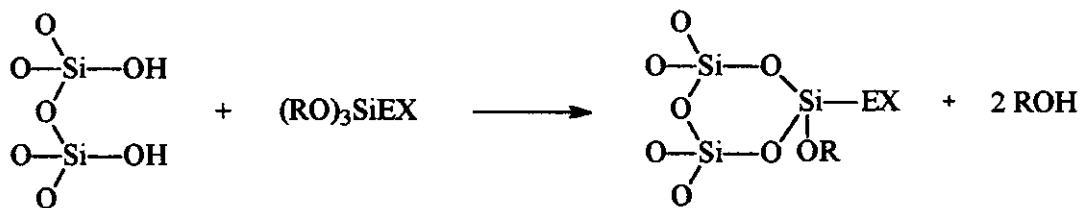


Figura 6. Reação de funcionalização da superfície da sílica gel, utilizando alcoxissilanos.

1.3. Métodos de modificação de sílica

Existe uma variedade de metodologias através das quais a sílica pode ser modificada com funções orgânicas. Porém, quando um grupo ativo de uma molécula orgânica, como no caso de um álcool de cadeia longa, é tratado com a sílica, previamente ativada, isto é, dispondo de grupos silanóis apropriados para a reação, ocorre à modificação química da superfície, com eliminação de água, como mostra a Figura 7. Nota-se que a superfície hidrofílica da sílica torna-se mais hidrofóbica após a imobilização do álcool na superfície [20].

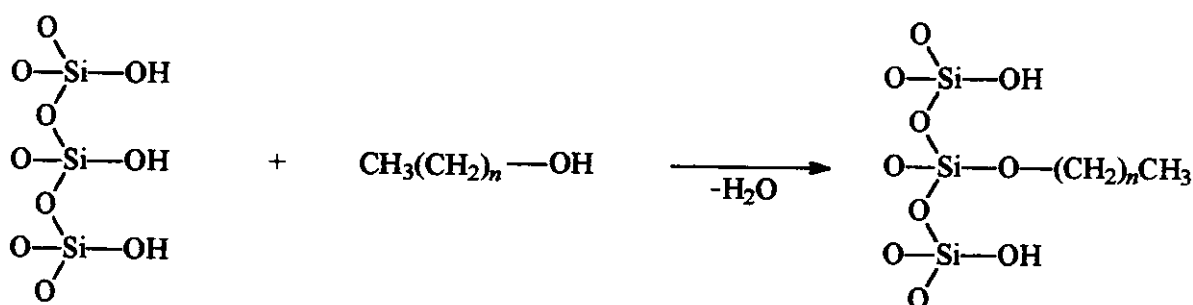


Figura 7. Modificação da sílica gel usando álcool alifático de cadeia longa.

As presenças de resíduos de íons de metais tóxicos dispersos em águas podem ser controladas e as quantidades traços podem ser reduzidas adequadamente por intermédio destes tipos de superfícies quimicamente modificadas [21]. Nos sistemas biológicos, os íons de metais tóxicos como arsênio, mercúrio e chumbo, podem provocar sérias deformidades de órgãos em seres humanos quando ingerido, inalado ou absorvido em grandes quantidades. Por outro lado, alguns íons são indispensáveis à vida, como por exemplo, o potássio e o cálcio que já fazem parte da constituição de plantas e órgãos animais. Várias medidas de controle ambientais têm sido implementadas para evitar contaminações. Dessa

forma, as quantidades desses traços podem ser monitoradas, e o excesso deve ser removido das águas naturais, a fim de melhorar a qualidade de vida [22].

Muito são os agentes sililantes que podem desempenhar as várias atividades quer seja no uso direto do produto comercial ou após sofrer uma ou mais reações subseqüentes. Dentre eles pode-se destacar aquele que contém um grupo epóxido em sua cadeia alifática, e, portanto, tem elevada reatividade com moléculas nucleofílicas [23]. Esta reatividade é resultado da forte tensão do anel epóxido em presença do nucleófilo, que leva à ruptura, seguida pela fácil introdução de, por exemplo, uma variedade de aminas [24]. Nessa reação o novo agente sililante formado dispõe de grupos potencialmente ativos para agir na formação de complexos com metais.

De forma ilustrativa, pode-se exemplificar o ancoramento de um agente sililante na superfície de um suporte através de duas rotas ou caminhos para fixar moléculas do tipo alcoxissilano, como mostra a Figura 8 [25].

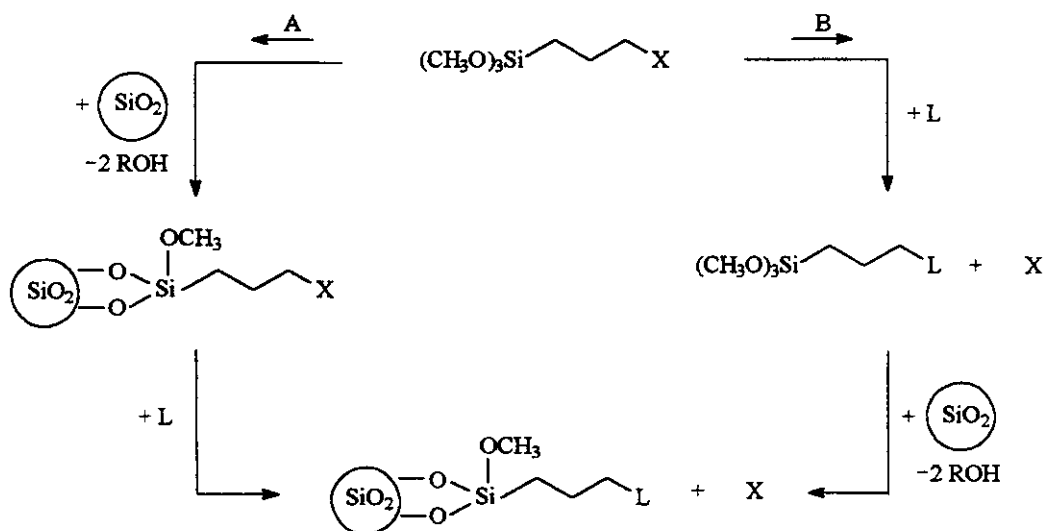


Figura 8- Rotas para o ancoramento de um agente sililante na superfície da sílica gel.

De acordo com a rota de reação A, o composto organossilano é ancorado à superfície de um suporte, que é depois modificado pelo substituinte nucleofílico L. A reação B envolve o procedimento inverso, isto é, ocorre inicialmente a substituição na molécula desejada, seguido de ancoramento do silano modificado na superfície do suporte. O método A é mais utilizado devido as facilidades operacionais, apesar do método B ser mais conveniente e mais preciso no processo de caracterização, levando, inclusive em muitos casos, à fixação de maior densidade de agentes sililantes na superfície do suporte [26].

As sílicas porosas são largamente empregadas em muitas áreas da ciência e tecnologia como adsorventes, suporte catalítico e recheio de colunas cromatográficas [27-29]. Muitas das aplicações resultam da alta área superficial, tamanho de poros alto, estabilidades mecânica, térmica e química. Outra vantagem de sílicas porosas é sua alta reatividade na superfície para alguns agentes de ligação, possibilitando obter uma ampla variedade de materiais com alto desempenho na separação de misturas, como acontece na cromatografia líquida de alta resolução, cromatografia de troca iônica, cromatografia de exclusão e cromatografia gasosa, aplicações catalíticas e em bioquímica [30-32].

Os sólidos inorgânicos com estruturas de poros controlados e propriedades destas superfícies bem determinadas são importantes no desempenho de várias atividades [33]. No caso particular da sílica mesoporosa, a mesma passou a ser sintetizada a partir de molécula de amina de cadeia longa, cujo efeito direcionador causa a formação de poros, despertando grande interesse científico e prático [34]. Também, não se pode deixar de mencionar a importância dessas macromoléculas amínicas neutras para a “química verde”, no que se refere, principalmente, à reutilização sucessiva deste material [35]. Um esquema

simplificado mostra, na Figura 9, a obtenção de sílica mesoporosa, quando se utiliza o tetraetoxissilano $[\text{Si}(\text{OEt})_4]$ como formador da estrutura inorgânica.

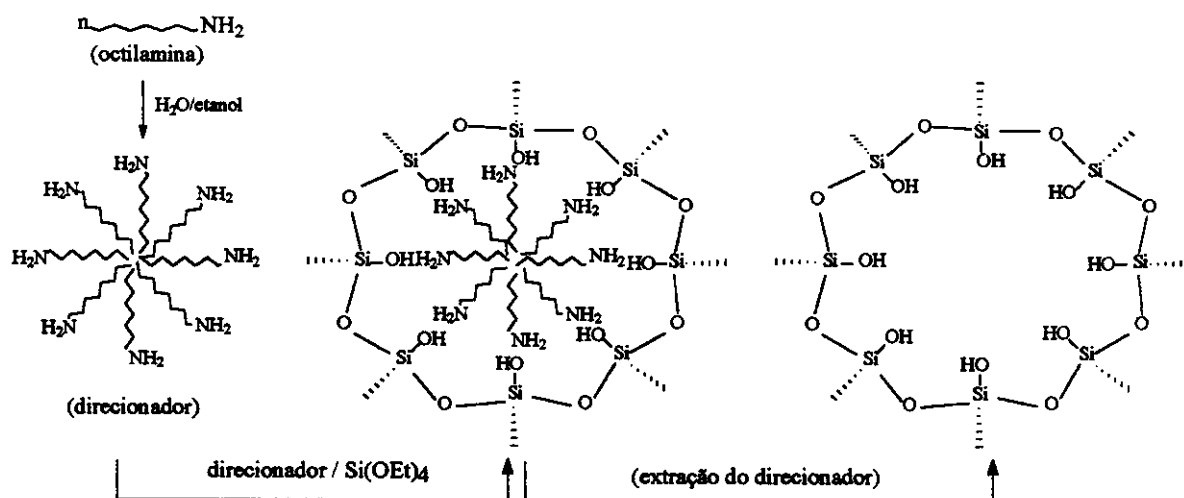


Figura 9. Formação de sílica mesoporosa com uso de tetraetoxissilano $[\text{Si}(\text{OEt})_4]$.

Após a síntese de uma série de sílicas mesoporosas [36] pelos pesquisadores da Mobil denominada de MCM-41, inúmeros trabalhos foram publicados [37,38]. A reação de funcionalização desse zeólito se dá por essa rota em que a molécula orgânica direcionadora (*template*) é eliminada por calcinação, após a imobilização da molécula desejada.

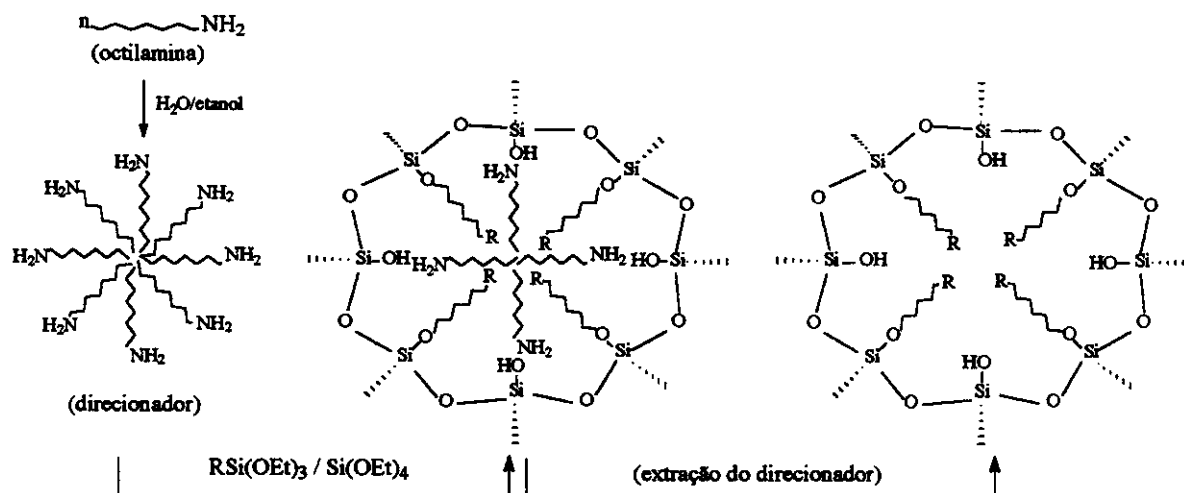


Figura 10. Formação de sílica mesoporosa funcionalizada.

Quando a sílica mesoporosa é preparada em presença do agente sililante $[\text{RSi}(\text{OEt})_3]$ no processo sol gel, as cadeias pendentes do agente se distribuem no poro, como visto na Figura 10.

Nota-se que a remoção do surfactante é feito através de solventes (Figura 10) e a novidade desta rota é a reutilização do surfactante após sua extração em etanol à quente [39].

Novos materiais baseados na modificação da superfície da sílica gel com grupos pendentes contendo centros básicos nitrogênio, enxofre ou oxigênio, ligados às moléculas coordenantes imobilizadas, podem ser aplicados em tecnologias limpas de traços de contaminantes inorgânicos [40].

Quanto ao uso de agentes formadores de poros, já foi citado o emprego de moléculas de aminas neutras, porém surfactantes iônicos se prestam muito bem neste tipo de síntese, destacando-se na formação da família de materiais silicatos mesoporosos conhecidos como MCM-41 [36], cuja rota de síntese é mostrada na Figura 11.

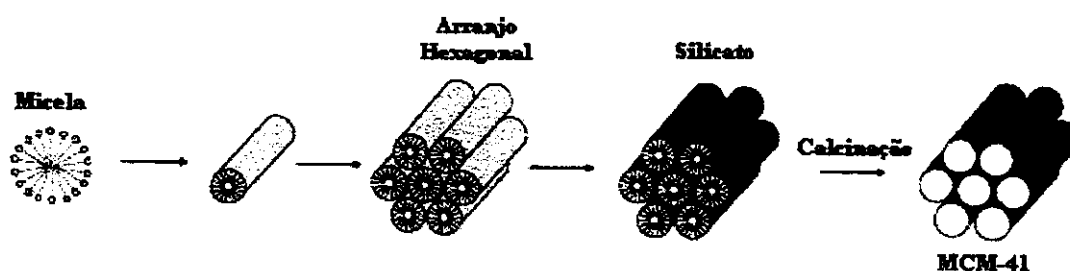


Figura 11. Caminhos de formação propostos do silicato mesoporoso MCM-41.

Estes materiais mesoporosos podem ser sintetizados através de uma variedade de fontes de sílica e preparados tanto na forma de silicatos como aluminosilicatos (zeólitos).

Normalmente apresentam larga quantidade da molécula surfactante mesmo após sucessivas lavagens com água. O silicato e aluminosilicato mesoporosos finais são obtidos por calcinação sob fluxo de nitrogênio gasoso e ar. Propriedades indispensáveis como natureza do surfactante, comprimento da cadeia carbônica, concentração, razão molar surfactante/silício e condições de reação são fatores preponderantes em determinar a natureza do material final. A área superficial deste produto determinada pelo método BET apresenta um valor acima de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com excepcional capacidade de adsorver hidrocarbonetos aromáticos como n-hexano e benzeno. A MCM-41 é um dos membros desta extensa família de peneiras moleculares mesoporosas, possuindo um arranjo hexagonal de mesoporos uniformes, com canais uniformes variando de aproximadamente 1,5 até 10 nm em tamanho, o que caracteriza um material mesoporoso (~ 2 a 50 nm), segundo a classificação da IUPAC [41]. A utilidade destes materiais é manifestada pela sua estrutura que permitem o acesso a moléculas grandes na larga superfície interior e cavidades que permite atividades catalíticas e capacidade de sorção.

A textura da superfície destes materiais é mantida após sucessivas modificações e prevê a natureza de ancoramento de moléculas orgânicas na superfície do mineral. Este comportamento de estabilidade é mostrado na Figura 12

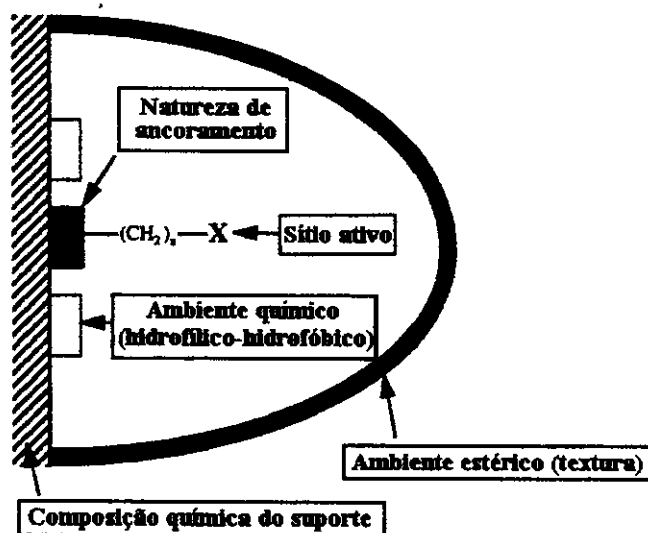


Figura 12. Esquema da superfície de materiais mesoporosos híbridos inorgânico-orgânico.

Um método simples de preparação da superfície da sílica monodispersa modificada consiste no uso de materiais orgânicos modificados com alto rendimento, dando áreas superficiais muito altas, variando de 650 a 1600 m² g⁻¹ e são funcionalizados com uma variedade de grupos orgânicos [42]. A distribuição do tamanho de poros destes materiais é muito estreita na região de mesoporos (1,8-3,9 nm). A capacidade de aumentar a imobilização destes materiais variando a razão dos silanos bifuncionais e o tetraetoxissilano (TEOS) usado na preparação torna este método mais flexível do que aquele de pós-modificação de sílica, em que o ancoramento máximo está na região de 1,0 mmol g⁻¹.

Vários são os métodos descritos na literatura para preparar silicatos mesoporosos híbridos inorgânico-orgânico com estruturas de canais uniformes e suas mais amplas aplicações. Os grupos orgânicos podem ser incorporados à superfície porosa do sólido por inserção ou co-condensação sob controle da molécula surfactante. Os grupos funcionais são incorporados de maneira seletiva na superfície interna ou externa do poro. A

funcionalização orgânica destes sólidos permite gerir as propriedades do suporte como hidrofilicidade, hidrofobicidade e tipo de ligação da molécula hospedeira [37].

1. 4. Silicatos mesoporosos com grupos orgânicos na superfície

1. 4. 1. Imobilização

Neste contexto, inserir uma molécula orgânica em um suporte inorgânico refere-se à modificação pós-síntese de um material mesoporoso, previamente obtido pela ligação da espécie organofuncional [43] na superfície do sólido, após remoção da molécula surfactante, como mostra a Figura 13.

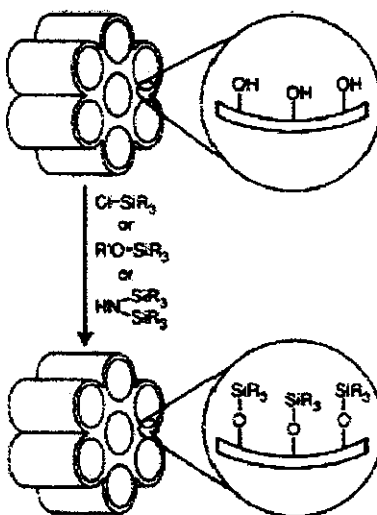
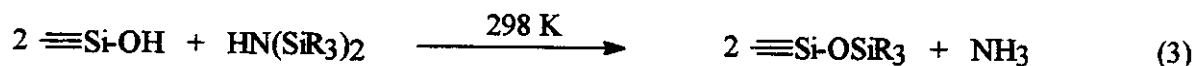
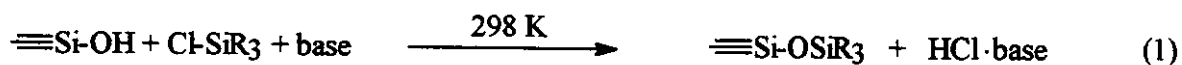


Figura 13. Funcionalização de silicatos mesoporosos.

Os silicatos mesoporosos possuem grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície, que podem ser em grande concentração, semelhante à sílica amorfa. Estes grupos agem como pontos de ancoramento para funcionalização. A modificação realizada por estes

grupos ocorre em sua maioria por reação de sililação. Normalmente, esta reação é efetuada por um dos seguintes métodos:



A silanização ocorre pelos grupos silanóis do tipo geminal ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) e livre ($\equiv\text{Si-OH}$), apesar de que os silanóis presos por ligações de hidrogênio são menos acessíveis a modificação devido à formação de uma camada hidrofílica. A estrutura original do suporte mesoporoso é normalmente mantida após a reação.

1.4. 2. Reações de co-condensação.

A co-condensação de um tetraalcoxissilano e um ou mais organoalcoxissilanos com ligações Si-C é um método alternativo de obter estruturas híbridas inorgânico-orgânico, utilizando o típico processo sol-gel como mostrado na Figura 14 [44]. Tais reações de co-condensação, também chamada síntese em uma fase, descritas anteriormente [39], são usadas para preparar silicatos mesoporosos sob uma larga variedade de condições de reações. Alguns critérios devem-se levar em conta na escolha da reação de co-condensação. Estes envolvem a necessidade de evitar a separação de fase dos precursores para obter distribuições uniformes de grupos funcionais e a necessidade de evitar a quebra da ligação Si-C durante a reação sol-gel e durante a remoção do surfactante.

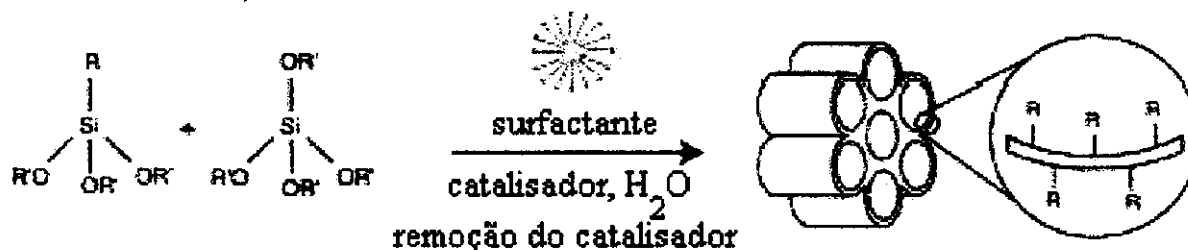


Figura 14. Preparação de silicatos híbridos mesoporosos por co-condensação.

O método inicial de preparação das sílicas monodispersas modificadas (MCM) envolve a calcinação a altas temperaturas (823–923 K) para remover o reformador iônico. Porém, o emprego de rota de síntese usando a amina como reformador torna mais simples o processo. As reações envolvem a co-condensação direta de uma amina primária de cadeia crescente, variando de C_8 até C_{18} como surfactante neutro e uma espécie inorgânica, normalmente o TEOS, responsável pela formação da rede inorgânica da sílica [33,34].

1. 5. Aplicações

1. 5. 1. Catálise

Os sólidos mesoporosos híbridos assim como as sílicas gel do tipo cromatográficas são utilizadas em catálise heterogênea. Normalmente estes suportes são funcionalizados com organotrialkoxissilanos que são baratos e fáceis de serem incorporados na superfície, as quais desempenham propriedades complexantes para metais de transição, com propriedades catalíticas, envolvendo metais de transição [45].

1. 5. 2. Remoção de metais pesados

Vários são os materiais que podem ser sintetizados, os quais possuem as propriedades de peneiras mesoporosas, capazes de remover metais pesados tóxicos tais como: mercúrio, cádmio e chumbo. Estes materiais são silicatos mesoporosos funcionalizados, como, por exemplo, contendo os grupos mercaptopropil na superfície. O grupo tiol funcional, incorporado por imobilização ou co-condensação exibe alta afinidade para estes metais [46,47], como mostra a Figura 15.

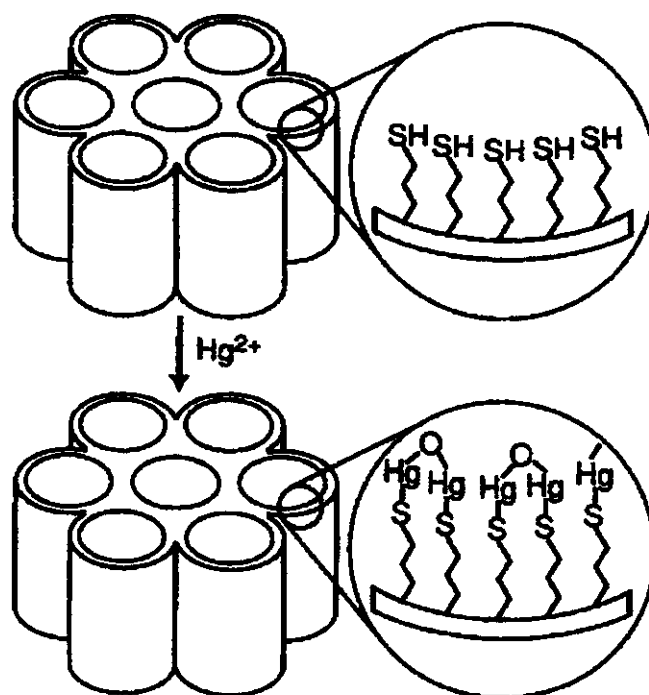


Figura 15. Adsorção de metais pesados pelo silicato mesoporoso funcionalizado com tiol.

1. 6. Sílica mesoporosa hexagonal (HMS)

Com o desenvolvimento de sílica mesoporosa, um crescente aumento no uso de novas rotas levou ao aproveitamento das aminas primárias de cadeias crescentes em água e

etanol como cosolvente, facilitando assim a solubilidade da amina para a formação da micela [40]. Esta nova rota permite remover a molécula neutra pela extração com solvente à quente, como etanol, e evita a necessidade de se utilizar a calcinação. Nessa rota é necessária a completa solubilidade da amina formadora da micela [34]. A completa remoção do direcionador pode ser confirmada por espectroscopia na região do infravermelho, usualmente, pela ausência de um pico de estiramento C-H do produto após extração com etanol à quente. Também, a ausência de perda de massa na região de temperatura que a molécula sofre decomposição, determinado por termogravimetria [34]

1. 7. Adsorção

Os processos de adsorção podem ser classificados de acordo com as fases que constituem a interface: líquido/gás, sólido/gás, sólido/líquido e líquido/líquido e de acordo com os tipos de interações que acontecem na superfície tem-se o processo físico (fisissorção), químico (quimissorção) e a troca iônica [48].

Na adsorção física, uma espécie é adsorvida na superfície externa de um mineral através de interações fracas do tipo íon-dipolo ou dipolo-dipolo ou forças fracas do tipo van der Waals. Neste tipo de interação não há um arranjo molecular tridimensional e ocorre principalmente na adsorção de metais por silicatos [49].

A adsorção química é caracterizada pela associação química entre íons ou moléculas em fase sólida, como ocorre entre as matrizes inorgânicas funcionalizadas como sílica gel, contendo grupos que possuam átomos coordenantes como nitrogênio, oxigênio ou enxofre e cátions metálicos em soluções aquosas e não aquosas [50,51]. Estas interações estão

associadas à formação de complexos envolvendo os centros básicos coordenantes e os cátions metálicos que atuam como ácidos.

Em troca iônica, a compensação de cargas dos íons positivos ou negativos presentes na estrutura do mineral é substituído pelos metais em solução que passam para a fase sólida. Esse sistema é comum em argilominerais como: montimorrilonita [52], vermiculita [53] e polissilicatos como a magadeíta [54].

1. 8. Calorimetria de adsorção de cátions com superfícies inorgânicas

A adsorção de metais é de fundamental importância em ciência e tecnologia e nos vários processos industriais, como: separação de misturas, em catálise, purificação da água e no tratamento de efluentes industriais [55]. Como se sabe esta reação de espécies pode ser do tipo física, química e de troca iônica [56].

A calorimetria é a técnica mais apropriada para estudar os efeitos interativos que ocorrem na interface sólido/líquido. A vantagem de utilizar esta técnica é que a termodinâmica da adsorção é totalmente determinada diretamente em um único experimento [57].

Vários trabalhos de adsorção têm sido realizados utilizando métodos calorimétricos [58]. Apesar de que, poucos trabalhos estão disponíveis na literatura a cerca de parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

A interpretação destes dados de interações que ocorrem na interface sólido/líquido, que caracteriza o sistema heterogêneo, é muito complexa, uma vez que vários processos físicos e químicos contribuem para a energia de adsorção. As interações que ocorrem entre um grupo imobilizado com uma espécie em solução são diferentes daquelas que são

realizadas nas reações em solução em meio homogêneo. Essas diferenças podem ser atribuídas a fatores como: efeitos de solvatação, efeitos de dipolos e impedimento estérico. O efeito interativo resultante depende da reatividade e disponibilidade do grupo funcional na interface, em relação às espécies presentes na solução.

No presente trabalho explorou-se a capacidade que o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano tem em reagir com aminas neutras através do anel epóxido, com posterior reação na superfície da sílica gel, sendo também utilizados as rotas homogênea e heterogênea de síntese. As superfícies obtidas apresentaram capacidade de extração de cátions de solução aquosa, cujo efeito interativo destas espécies foram determinados via calorimetria. A obtenção de sílica mesoporosa foi feita através da rota da amina neutra como molécula formadora da estrutura do material. Todos estes aspectos serão reportados nesta tese.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principais objetivos:

- a) Modificar quimicamente a superfície da sílica gel com o agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, seguida pela imobilização da etilenodiamina, 1,3-diaminopropano e 2-aminometilpiridina.
- b) Obter novos agentes sililantes pela reação do epoxissilano com as moléculas mencionadas e subseqüentes reações em sílica.
- c) Sintetizar sílica mesoporosa hexagonal enxertada com etilenodiaminapropiltrimetoxissilano comercial e um outro silano obtido no laboratório entre a reação do epoxissilano com a etilenodiamina.
- d) Determinar a capacidade de adsorção de cátions divalentes.
- e) Determinar os efeitos interativos cátion-centro básico das moléculas imobilizadas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3. 1. Modificação da superfície da sílica gel

3.1.1. Reagentes e solventes

Os reagentes 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) (Aldrich), *N*-[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina (EPTS), tetraetoxissilano (TEOS) e *n*-octilamina foram utilizados sem prévia purificação. A etilenodiamina (en) e a 1,3-propanodiamina (dap) foram secas em pastilhas de KOH sob agitação por uma noite e destiladas em seguida à pressão reduzida em linha de vácuo. Alguns cuidados foram tomados na manipulação destes dois reagentes, como o manuseio em atmosfera inerte para evitar a rápida reação com oxigênio. A 2-aminometilpiridina (amp) foi destilada fracionadamente em linha de vácuo. Os solventes tolueno, metanol, *N,N*-dimetilformamida e tetracloreto de carbono, todos de grau analítico, foram tratados e destilados fracionadamente segundo métodos descritos na literatura [59].

Os nitratos divalentes de cobre (Synth), níquel (Nuclear), cobalto (Merck) e zinco (Vetec) foram utilizados sem prévia purificação. Todas as soluções dos cátions metálicos foram preparadas em água desionizada.

3.1.2. Tratamento da sílica gel

A sílica gel (Aldrich) com dimensões de partículas entre 100 a 200 mesh, diâmetro médio de poros de 6 nm, área superficial $421 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ determinado pelo método BET [60]

e volume de poros de $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, foi lavada com água desionizada para remover algumas impurezas em suspensão, seguida pelo tratamento sob agitação mecânica com solução de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ por uma noite, seguida por sucessivas lavagens em funil de placa porosa com água desionizada até eliminação completa do ácido e posterior lavagem com acetona e ativada à uma temperatura de 423 K sob vácuo, por 24 h com a finalidade de remover a água de adsorção [59].

3.1.3. Funcionalização da superfície da sílica gel com etilenodiamina

A modificação da superfície da sílica gel com o agente sililante GPTS e subsequente reação com as diaminas en, dap e amp, foram efetuadas seguindo-se duas rotas distintas denominadas: a) método heterogêneo, cujo agente sililante é previamente imobilizado na superfície da sílica seguido da reação com a molécula orgânica desejada e b) método homogêneo, que consiste na reação dos agentes sililantes precursores com as moléculas, ocorrendo aumento de cadeias antes que seja imobilizado em sílica [25].

A) Método heterogêneo

Inicialmente, uma amostra de sílica de aproximadamente 20 g que foi previamente ativada, foi transferida para um balão de três bocas contendo 100 cm^3 de tolueno seco, sob agitação mecânica. Foram adicionados no meio reacional $20,0 \text{ cm}^3$ (91,0 mmol) do agente GPTS. A mistura permaneceu sob refluxo em atmosfera de nitrogênio durante 72 h. O sólido (SiG), foi filtrado em funil de placa porosa e lavado com tolueno e metanol. O material resultante foi seco em linha de vácuo à 323 K por 24 h.

Em uma etapa seguinte, 5,0 g de SiG foram suspensas em 100 cm³ de tolueno seco e a esta suspensão foram adicionados 8,0 cm³ (119,8 mmol) de en e mantida sob refluxo em atmosfera de nitrogênio por 72 h. O sólido foi filtrado e lavado com metanol, dando a superfície SiGET, que foi seca sob vácuo à 323 K durante 24 h.

A reação da sílica com o GPTS, seguido da imobilização com en ocorrem conforme mostra o esquema da Figura 16.

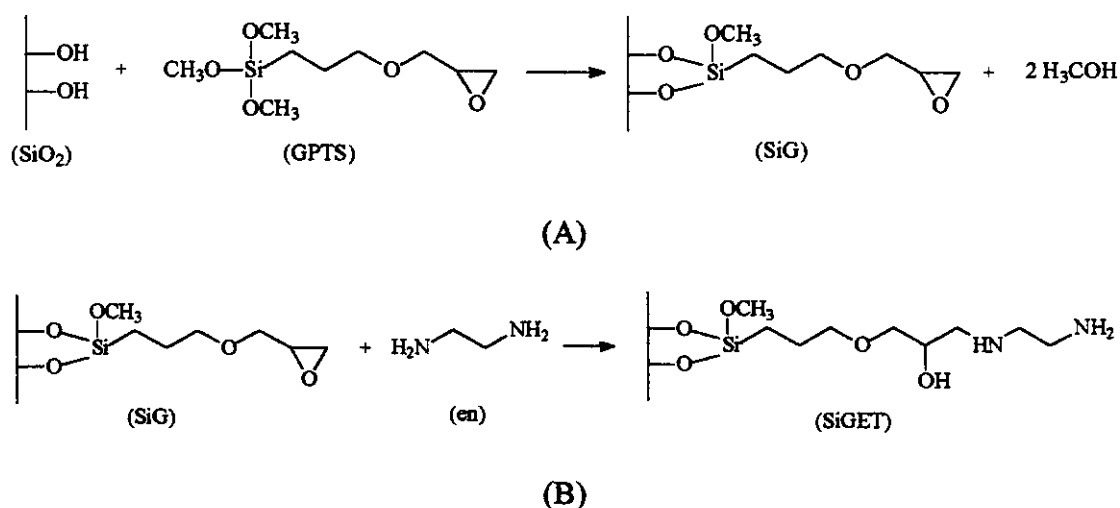


Figura 16. Reação da sílica gel com GPTS, produzindo SiG (A) e imobilização da etilenodiamina, dando SiGET (B).

B) Método homogêneo

Em um balão foram adicionados 5,0 cm³ (22,6 mmol) de GPTS em 50 cm³ de metanol seco e a esta suspensão acrescentou-se 1,50 cm³ (22,6 mmol) de en. Esta solução permaneceu em refluxo sob atmosfera de nitrogênio durante 24 h. Após este tempo, o solvente foi removido sob vácuo. O material resultante foi adicionado à uma suspensão

contendo 5,0 g de sílica seca com 50 cm³ de tolueno. Procedimento semelhante ao método heterogêneo foi usado em todas as etapas seguintes. O material obtido foi denominado SiGEM, cujo esquema de reação pode ser vista na Figura 17.

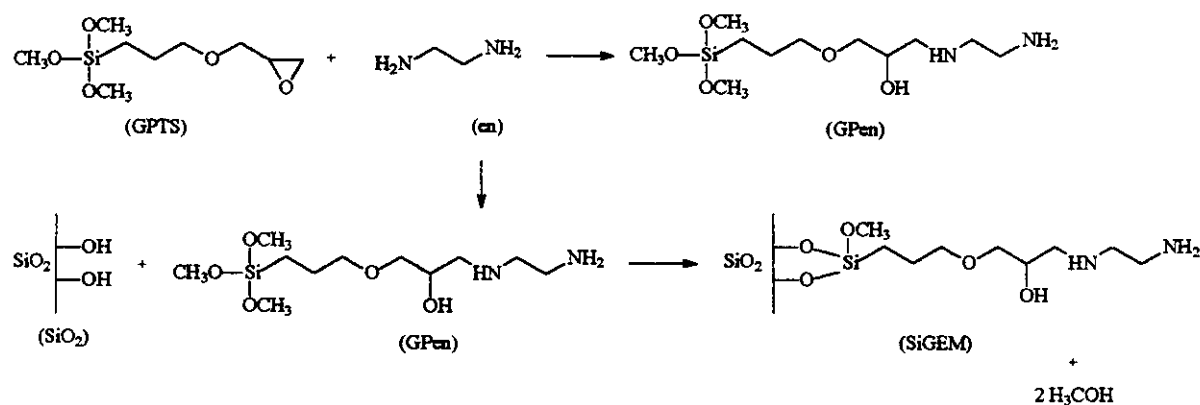


Figura 17. Reação de GPTS com en formando o agente sililante GPen, seguido pela funcionalização em sílica gel, dando SiGEM.

3.1.4. Funcionalização da superfície da sílica gel com 1,3-propanodiamina

Procedimento semelhante foi realizado para obtenção de sílica modificada com 1,3-propanodiamina (dap), tanto em fase homogênea como heterogênea como descrito acima.

Na rota heterogênea, 5,0 g de (SiG), foi levados a refluxo em atmosfera de nitrogênio com 100 cm³ de tolueno, quando foram adicionados 8,5 cm³ (102,0 mmol) de (dap). Esta suspensão permaneceu em refluxo por 72 h. O sólido, sofreu o mesmo tratamento descrito acima dando, SiGDT. No método homogêneo 5,0 cm³ (23,0 mmol) de GPTS e 1,9 cm³ (23,0 mmol) do (dap) foram dissolvidos em 50 cm³ de metanol seco, que foi submetido a refluxo e agitação por 24 h. A solução foi concentrada até 20 cm³ e adicionada a 5,0 g de sílica, em 100 cm³ de tolueno seco. Após refluxo por 72 h, o sólido

foi tratado e seco como o método anterior, dando SiGDM, cujas reações podem ser vistas na Figura 18.

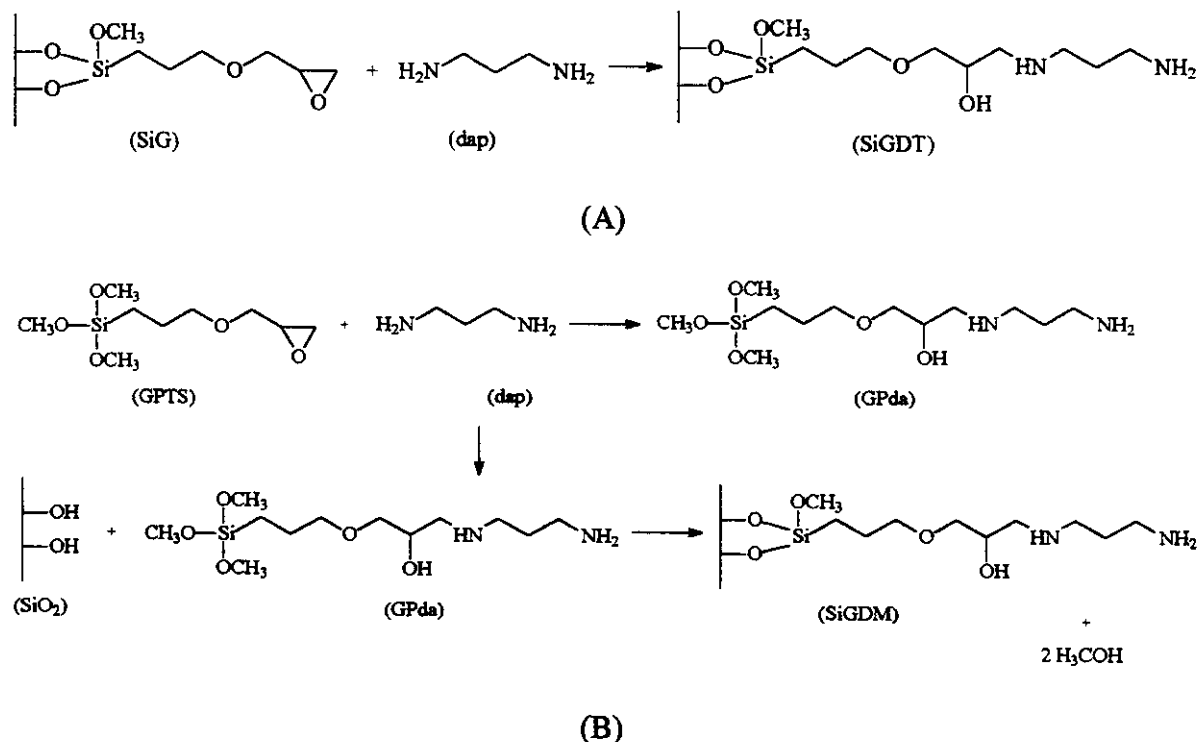


Figura 18. Reação de 1,3-propanodiamina em sílica gel utilizando as rotas heterogênea (A) e homogênea (B), respectivamente.

3.1.5. Funcionalização da superfície da sílica gel com 2-aminometilpiridina

Uma massa de 5,0 g de SiG foi transferida para um balão de três bocas contendo 100 cm³ de tolueno seco. Sob agitação mecânica foram adicionados no meio reacional 2,6 cm³ (2,5 mmol) de amp. A mistura foi deixada sob agitação e refluxo em atmosfera de nitrogênio durante 72 h. O sólido (SiGAT) de coloração amarelo claro foi filtrado e lavado

com tolueno seguido por etanol. O material resultante foi seco em linha de vácuo à 323 K por 24 h. O esquema de reação está mostrado na Figura 19.

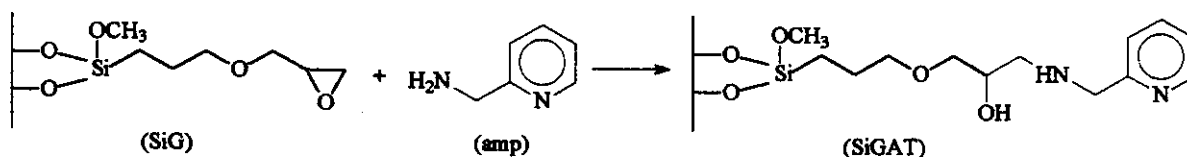


Figura 19. Reação da sílica-epóxido (SiG) com 2-aminometilpiridina, produzindo SiGAT.

O método homogêneo consistiu em adicionar 5,0 cm³ (22,6 mmol) do GPTS em N,N-dimetilformamida (dmf) seco, que sofreu a adição de 2,3 cm³ (23,0 mmol) da amp. A mistura reagiu em atmosfera de nitrogênio por 12 h sob refluxo a uma temperatura de 353 K. Após este tempo, à esta solução foi adicionada 5,0 g de sílica ativada em 50 cm³ de dmf. A mistura foi agitada mecanicamente sob atmosfera de nitrogênio durante 72 h. O sólido foi filtrado e lavado com dmf e etanol. O produto de coloração amarelo (SiGAM), foi seco no vácuo por 24 h à 323 K. Esta sequência de reações está mostrada na Figura 20.

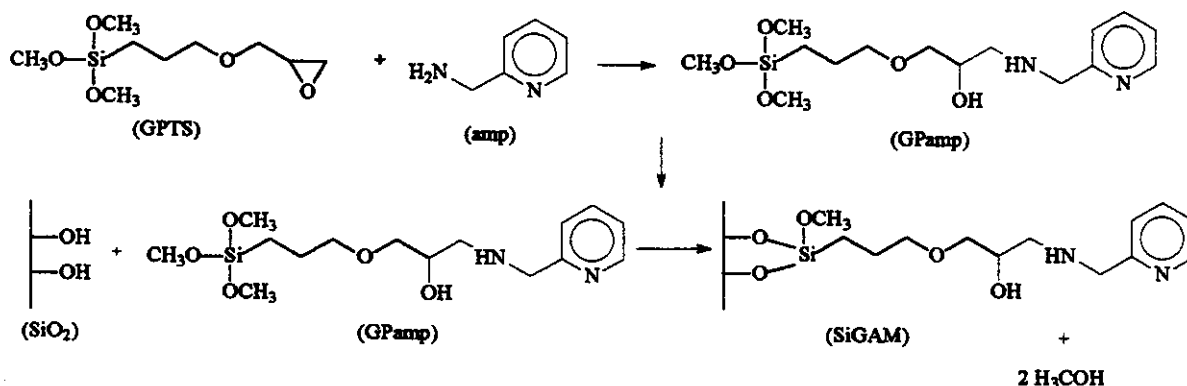


Figura 20. Sílica imobilizada com 2-aminometilpiridina em fase homogênea.

3.2. Síntese de sílica mesoporosa

3.2.1. Preparação do mesoporoso

Este material foi preparado efetuando-se duas sínteses pela agitação da n-octilamina 0,72 g (5,6 mmol) em 200 cm³ de água desionizada e 64 cm³ de etanol como co-solvente, apresentando uma razão em gramas de 75:25 para ambos os solventes, respectivamente. Esta solução foi mantida por 30 min até o aparecimento de uma solução leitosa, como indicio de formação de partículas em suspensão, que vem sendo denominado na literatura como micela [34]. Em seguida, foram adicionadas simultaneamente no meio reacional 5,2 cm³ (23,2 mmol) de tetraetoxissilano (TEOS) e individualmente os silanos GPen (4,8 mmol) e *N*-[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina (EPTS) (4,8 mmol), para obter os dois produtos de sílicas mesoporosas modificadas quimicamente. Em cada caso, a suspensão formada foi agitada por 24 h à temperatura ambiente para dar os compostos mesoporosos MNN e MGNN, respectivamente. Os sólidos resultantes foram filtrados e secos ao ar por 24 h. A n-octilamina ligada internamente responsáveis pela formação dos poros, foram extraídos em refluxo de etanol em Soxhlet por 72 h.

3.3. Caracterização dos materiais

3.3.1. Análise Elementar

O teor de funcionalização do agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano na superfície da sílica foi determinado por análise elementar de carbono e hidrogênio. Já as

sílicas imobilizadas com os ligantes orgânicos, foram quantificadas pelas análises de nitrogênio, hidrogênio e carbono, em um aparelho de análise elementar, modelo 2400, da Perkin Elmer.

3.3.2. Espectroscopia na região de infravermelho

Foram pesados em torno de 1,0 mg das amostras das sílicas e 10,0 mg de KBr. Esta razão molar amostra/KBr permite obter espectros bem mais definidos. As amostras foram maceradas em almofariz de ágata. Após prensar o sólido em forma de pastilha, obteve-se os espectros com resolução de 4 cm^{-1} , a 40 varreduras, em um espectrofotômetro BOMEM MB. Para as amostras líquidas foram utilizadas gotas dos reagentes ou produtos, entre janelas de NaCl.

3.3.3. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C em solução

A ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C foi realizada no espectrômetro INOVA da Varian. As amostras dos agentes sililantes foram dissolvidas em tetracloreto de carbono. A frequência utilizada foi de 125 MHz. Foi utilizado como referência para os espectros de RMN de ^{13}C , o próprio solvente, CCl_4 .

3.3.4. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si aplicada a sólidos

A ressonância magnética nuclear das amostras foi obtida em um espectrômetro INOVA, da Varian, à temperatura ambiente. Para cada coleta, 1,0 g de amostra de sílica

funcionalizada foi compactada dentro de um rotor de óxido de zircônio de 7 mm. As medidas foram obtidas nas frequências de 75,47 e 59,61 MHz para carbono e silício, respectivamente, com a velocidade de 4 khz. Neste processo, utilizou-se a técnica CP/MAS para a obtenção dos espectros de ^{29}Si e ^{13}C . Para obtenção de ^{29}Si e ^{13}C . Utilizou-se pulso de repetição de 1 e 3 s e tempos de contato de 1 e 3 ms. O número de varreduras foi de 22000 para o núcleo de silício e 19000 para o de carbono.

3.3.5. Difratometria de raios X

A cristalinidade das amostras de sílica mesoporosa sintetizadas foram acompanhadas por análise difratométrica qualitativa, utilizando um difratômetro marca Shimadzu modelo XD3A, na faixas de $2\theta = 1,4^\circ$ a 70° e tendo como fonte a radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de 1,54 Å.

3.3.6. Área superficial

As determinações de área superficial, volume e tamanho dos poros das sílicas foram calculados através da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K [60], obtidas usando o analisador Micromeritics ASAP 2010. Todas as amostras foram previamente secas em estufa a 333 K e estocadas em dessecadores.

3.3.7. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas empregando o analisador termogravimétrico, modelo 9900 da Dupont na faixa de temperatura ambiente até 1073 K à uma razão de aquecimento de $1,67 \text{ K s}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio.

3.3.8. Capacidade de Sorção

As isotermas de adsorção dos cátions divalentes níquel, cobre, cobalto e zinco em meio aquoso foram obtidas pelo método de bateladas a partir da agitação orbital de 50,0 mg do sólido em recipientes de polietileno suspensas em $20,0 \text{ cm}^3$ de soluções de concentrações crescentes dos cátions, entre 2,0 a $14,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ à $298 \pm 1 \text{ K}$, por 12 h [61]. Em seguida, foram extraídas alíquotas da solução sobrenadante e a quantidade de metal remanescente foi determinada por espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP-AES) em um aparelho Perkin-Elmer 3000DV. Essas determinações foram feitas em triplicata. As quantidades adsorvidas N_f foram calculadas aplicando a expressão, $N_f = (N_i - N_s)/m$, em que N_i e N_s são os números de moles dos cátions no início e no equilíbrio em solução e m é a massa do material em grama.

3.3.9. Titulação Calorimétrica

As titulações calorimétricas da quimissorção dos cátions metálicos com as sílicas modificadas foram realizadas em um microcalorímetro isotérmico LKB 2277, utilizando o sistema ilustrado na Figura 21.

As amostras são inseridas no aparelho através de torres de titulação com temperatura estável de $298,15 \pm 0,02$ K, sob um banho termostatzado.

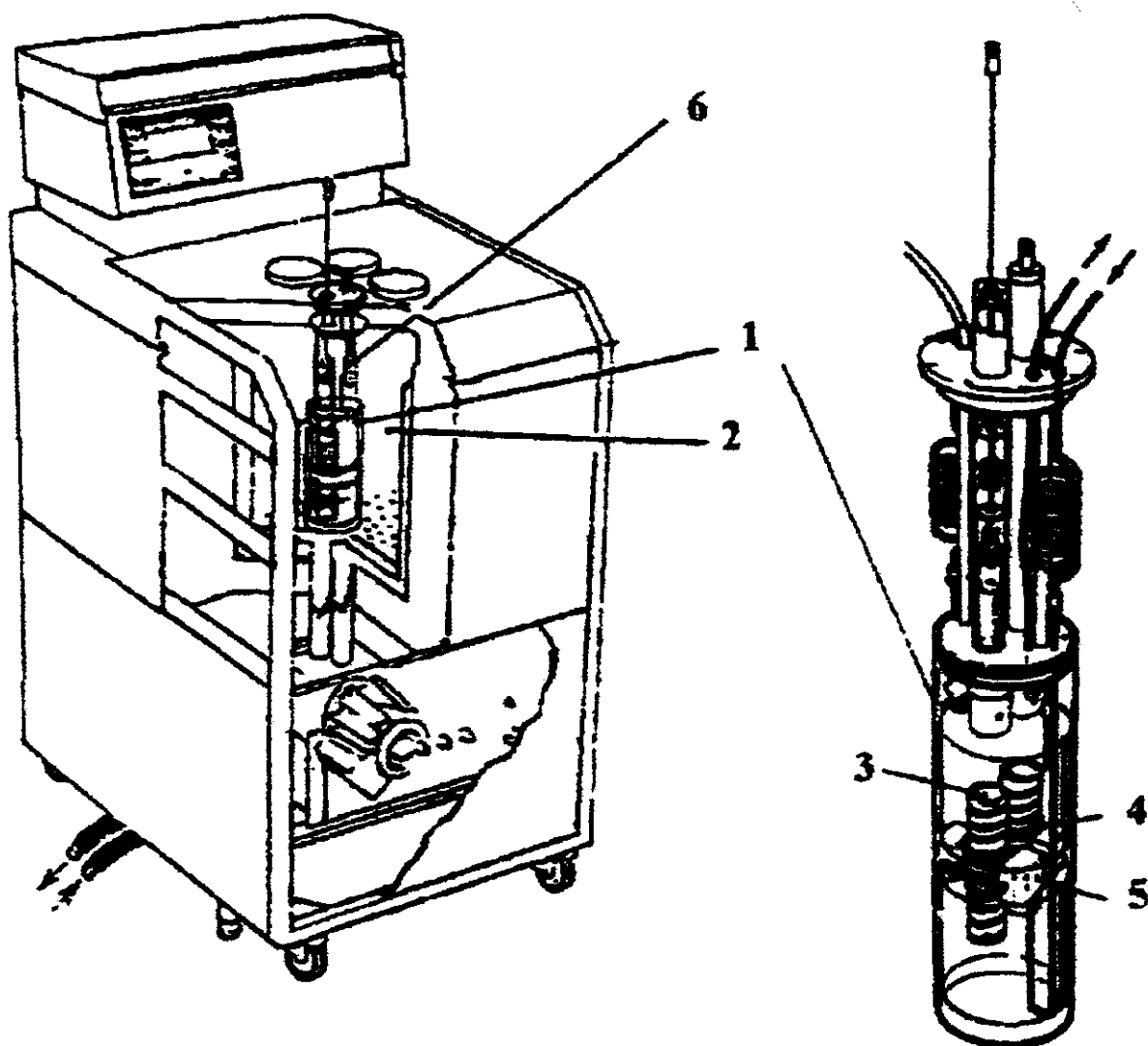


Figura 21. Calorímetro isotérmico LKB 2277 onde estão ilustrados (1) torres de titulação, (2) banho de água termostatzado, (3) cela de reação, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostatzado e (6) trocador de calor.

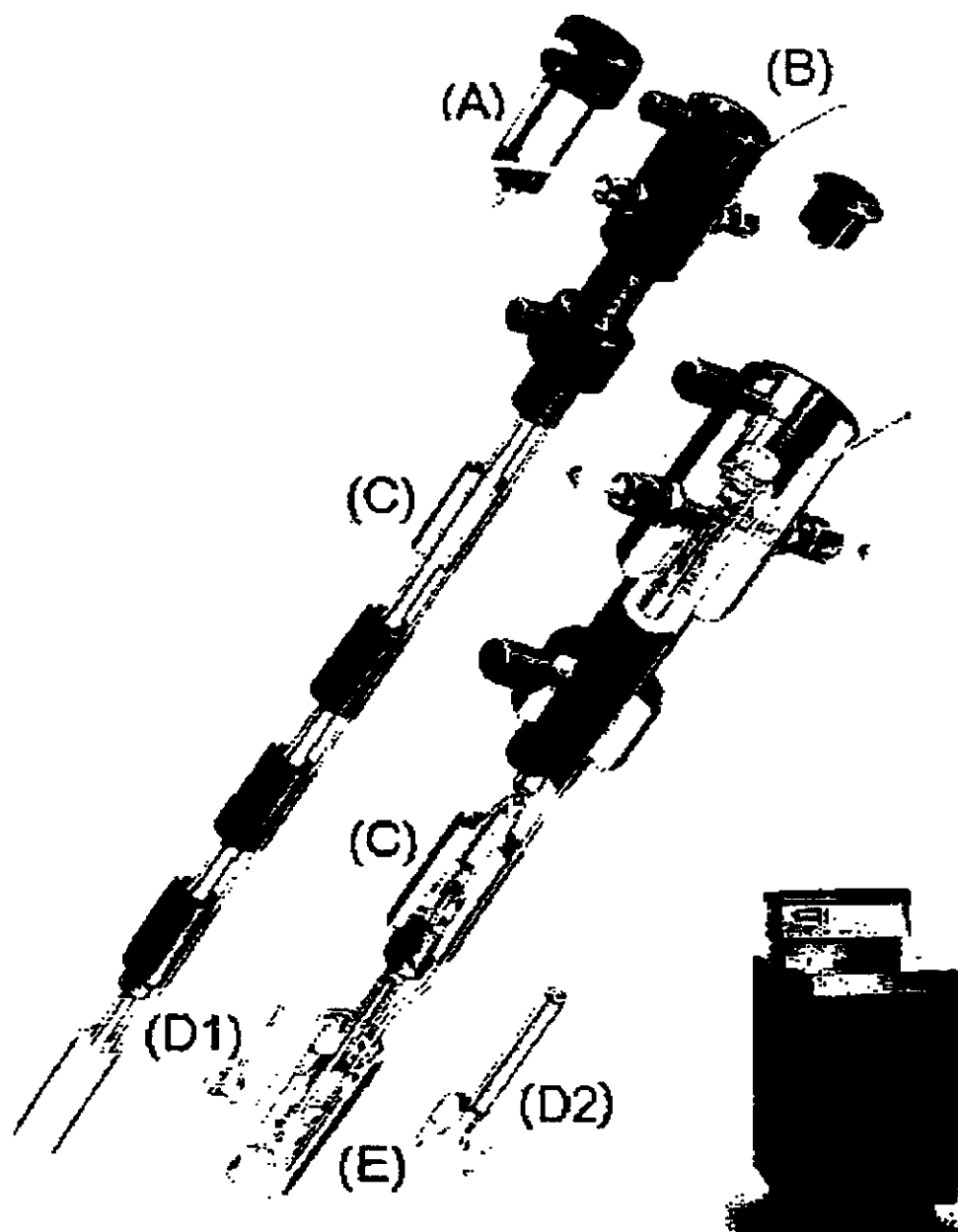


Figura 22. Cella de titulação do calorímetro LKB 2277, onde: (A) motor de agitação, (B) entrada da cânula de ouro, a qual está acoplada à uma microseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores do tipo hélice D₁ e tubular D₂ e (E) ampola de reação.

O sistema de titulação calorimétrica consiste de uma torre de titulação, local em que estão localizados um motor de agitação removível e a ampola de reação, como ilustradas na Figura 22.

Para cada titulação, uma massa de 20,0 mg da amostra foi suspensa em 2,0 cm³ de água bidestilada em uma ampola de aço inoxidável e agitada vigorosamente em um banho termostatzado a 298,15±0,02 K. Após atingir o equilíbrio, alíquotas da solução do cátion metálico foram conduzidas através de uma cânula de ouro conectada a uma microseringa que é introduzida na torre de titulação. Para cada adição de solução, o efeito térmico devido à titulação ($\Sigma_{tit}Q$) foi obtido até atingir a saturação, indicando um efeito térmico constante. O mesmo procedimento foi usado para monitorar o efeito térmico da titulação da diluição da solução do cátion em água ($\Sigma_{dil}Q$) sem a presença do sólido no vaso calorimétrico. A última operação consiste da adição de água à suspensão aquosa. Em cada caso, um valor nulo para a hidratação dos materiais foi detectado. Relacionando estes dois valores de efeitos térmicos, pode ser determinado o efeito térmico integral de reação (Σ_rQ) pela expressão: $\Sigma_rQ = \Sigma_{tit}Q - \Sigma_{dil}Q$. A Figura 23, ilustra a titulação calorimétrica de uma suspensão da sílica tendo incorporado 1,3-propanodiamina em rota homogênea SiGDM em água, com solução de nitrato de cobre, para obter o efeito térmico integral da interação total. Cada titulação individual resulta uma soma de efeitos térmicos representados por ΣQ . A partir do resultado térmico de todo processo (J) e da respectiva massa (g) da matriz inorgânica, as entalpias integrais associadas com as interações dos cátions centro-básico ligados podem ser calculadas pela seguinte relação:

$$\Delta_r h = \frac{\sum_r Q}{m} \quad (1)$$

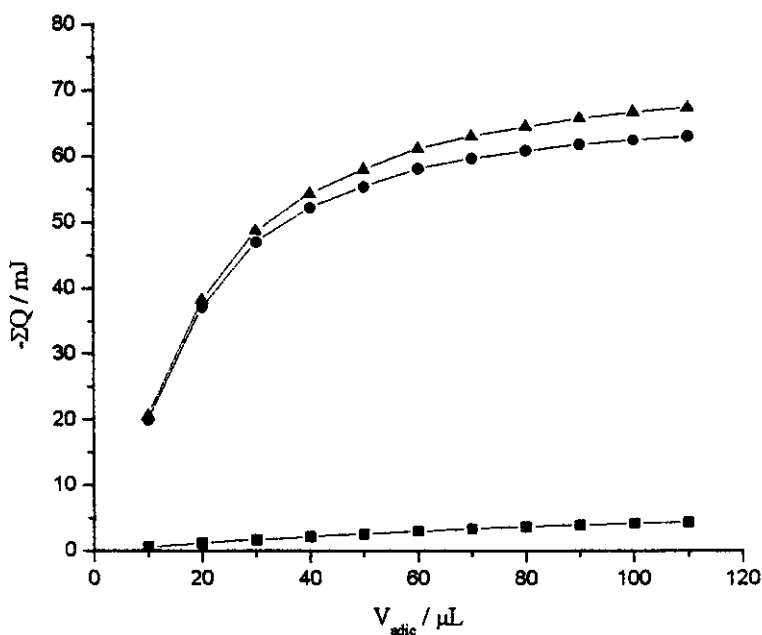


Figura 23. Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobre $0,0515 \text{ mol dm}^{-3}$ com $50,0 \text{ mg}$ de suspensão de sílica incorporada com 1,3-propanodiamina em condições homogêneas (SiGDM), em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$ (▲), diluição $\Sigma_{dil}Q$ (■) e resultante Σ_rQ (●).

Com a combinação desses experimentos, o efeito térmico integral resultante (Σ_rQ) pode ser determinado pela expressão $\Sigma_rQ = \Sigma_{tit}Q - \Sigma_{dil}Q$, cujos resultados para a titulação de nitrato de cobre sobre SiGDM estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados calorimétricos da interação de nitrato de cobre $0,0515 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com 1,3-propanodiamina em rota heterogênea (SiGDT), em que estão apresentados o número de moles adicionados (n_{ad}) e os efeitos térmicos integrais da titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$, diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ e resultante Σ_rQ .

$n_{\text{ad}} 10^5 / \text{mmol dm}^{-3}$	$-\Sigma_{\text{tit}}Q / \text{mJ}$	$-\Sigma_{\text{dil}}Q / \text{mJ}$	$-\Sigma_rQ / \text{mJ}$
0,05	1,93	0,64	1,29
0,10	3,64	0,71	2,93
0,15	5,50	0,87	4,63
0,20	14,28	0,99	13,29
0,25	22,51	1,00	21,51
0,30	40,71	1,05	39,66
0,35	49,04	1,18	50,22
0,40	51,18	1,97	47,86
0,45	59,20	2,18	57,02
0,50	59,60	2,08	57,52
0,55	68,87	2,53	66,34

3.4. Equações

O processo de interação envolvendo zinco com SiGDM confirma o equilíbrio de adsorção na interface sólido/líquido. Nestes sistemas, os dados foram ajustados à equação de *Langmuir*, como descrito a seguir:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{(N_s \times b)} \quad (2)$$

sendo C_s a concentração de cátions remanescente (mol dm^{-3}) em solução após o equilíbrio da reação, N_f foi definido previamente (mol g^{-1}), N_s é a quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama de matriz (mol g^{-1}), que depende do número de sítios de adsorção e está relacionado à intensidade do processo, e b é um parâmetro associado com o equilíbrio termodinâmico das reações. Os valores de N_s e b podem ser determinados a partir dos coeficientes angular e linear após linearização das isotermas [16].

A partir do procedimento de titulações calorimétricas podem ser obtidas informações sobre o processo energético envolvido em todos os sistemas investigados. A entalpia de interação ($\Delta_{\text{int}}h$) foi obtida usando uma expressão derivada da equação de *Langmuir* modificada, em que a entalpia (Δ_rh) e as frações molares dos cátions em solução estão relacionadas à equação:

$$\frac{X}{\Delta_rh} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{\text{int}}h} + \frac{X}{\Delta_{\text{int}}h} \quad (3)$$

em que X é a soma das frações molares dos cátions metálicos remanescentes em solução após interação, e K é a constante de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio [58]. O gráfico de X/Δ_rh versus X resulta nos coeficientes angular e linear que determinam $\Delta_{\text{int}}h$ e K , respectivamente. A entalpia molar do processo de interação pode ser calculada pela expressão:

$$\Delta H = \Delta_{\text{int}} h / N_f \quad (4)$$

sendo N_s obtido como descrito na equação 2.

O valor de K foi utilizado para obter a energia livre de Gibbs através da equação:

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (5)$$

na qual T é a temperatura em escala absoluta e R é a constante dos gases ideais.

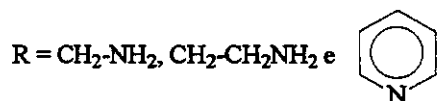
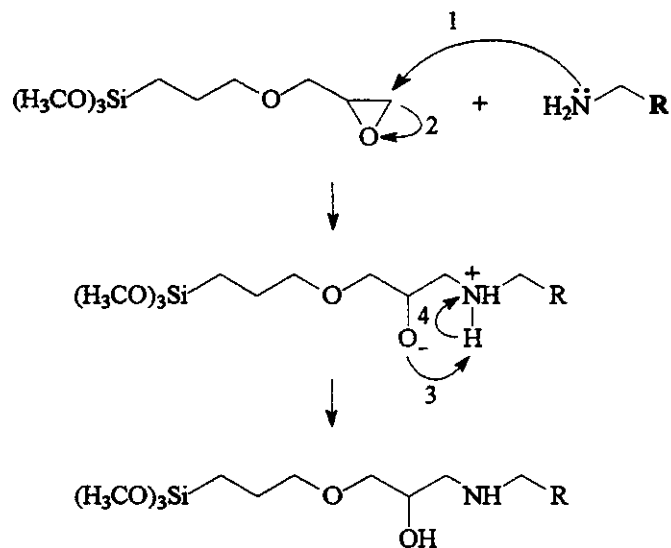
A variação de entropia à temperatura de 298,15 K é obtida pela expressão:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (6)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O intuito deste trabalho de pesquisa consiste em explorar a capacidade de reação do agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano. Este interesse está relacionado com a alta reatividade química do grupo epóxido, localizado na extremidade da molécula, que possui a habilidade em interagir com centros básicos, destacando-se aqui as moléculas de aminas e em particular etilenodiamina, 1,3-propanodiamina e 2-aminometilpiridina.

A proposta de inclusão destas moléculas no agente sililante contendo o grupo epóxido está representado no Esquema 1. O par de elétrons livres do átomo de nitrogênio da amina ataca o carbono deficiente em elétrons do anel epóxido (1), conseqüentemente, os elétrons da ligação do carbono-oxigênio do anel são transferidos ao oxigênio da extremidade do anel, provocando a abertura do mesmo (2). A localização da densidade eletrônica do oxigênio possibilita a interação com o hidrogênio do grupo H_3N^+ - formado na estrutura da amina (3), e finalmente, os elétrons da ligação entre o hidrogênio e nitrogênio (4), estabelecem a formação de um novo composto [26]. Este procedimento é de extrema importância para o desenvolvimento desta área da química porque possibilita, a partir de um produto comercial, efetuar a síntese de novos agentes sililantes. Assim, o crescimento do campo de pesquisa depende diretamente do esforço na construção de novos agentes de estruturas mais complexas, destacando-se a relevância da parte sintética.



Esquema 1

4.1 Caracterizações

4.1.1. Análise elementar

No estudo de imobilização de quaisquer agentes sililantes em um suporte inorgânico, um fato enriquecedor do processo, que merece destaque é, sem dúvida, a completa caracterização dos agentes antes do ancoramento. Uma vez estabelecida a imobilização no suporte, o importante é também a quantificação dos grupos por unidade de massa da sílica.

A partir dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi possível determinar o teor de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano ancorado na sílica e estabelecer sobre a

densidade das moléculas orgânicas imobilizadas. Os valores de análise elementar obtidos encontram-se listados na Tabela 2.

Tabela 2. Percentuais (%) de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) obtidos através de análise elementar das sílicas modificadas, densidade (d) de grupos imobilizados por grama de sílica (mmol g^{-1}) e área (S) superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

	C/%	H/%	N/%	d/ mmol g^{-1}	S/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
SiG	8,62±0,01	1,75±0,01	-	1,03±0,01	355±50
SiGET	8,42±0,01	2,13±0,04	2,34±0,01	0,84±0,01	334±17
SiGEM	19,27±0,47	3,90±0,18	4,45±0,18	1,59±0,03	71±1
SiGDT	11,59±0,02	2,46±0,04	2,22±0,01	0,80±0,01	168±12
SiGDM	20,76±0,53	4,39±0,08	4,28±0,24	1,53±0,04	155±1
SiGAT	9,50±0,52	1,72±0,14	1,35±0,06	0,48±0,09	338±1
SiGAM	13,65±0,04	1,97±0,01	2,19±0,07	0,78±0,04	298±21

Observa-se na Tabela 2 que o aumento dos teores de CHN concordam com o aumento da cadeia orgânica do silano e das moléculas imobilizadas. Como exemplo, nota-se que o teor de nitrogênio para o material obtido utilizando-se a rota homogênea, aqui representado como SiGEM, apresenta um valor de $1,59 \text{ mmol g}^{-1}$ e para o mesmo material utilizando-se da rota heterogênea denominado de SiGET, obteve-se um valor de $0,84 \text{ mmol g}^{-1}$. Estes resultados mostram que o percentual de nitrogênio nos processos homogêneos é aproximadamente o dobro dos valores obtidos nos métodos heterogêneos. O mesmo comportamento é observado na imobilização das moléculas de 1,3-propanodiamina e 2-

aminometilpiridina para as quais, foram obtidos 0,80; 1,53 e 0,48; 0,78 mmol g⁻¹, respectivamente.

Os resultados mostram maior densidade de grupos ancorados na superfície quando se utiliza a rota homogênea de síntese, cujos centros básicos aminados presos aos grupos pendentes das matrizes, são potencialmente ativos em remover cátions de metais pesados, quando dispersos em soluções aquosas e não aquosas [61,62].

Um outro resultado obtido refere-se às medidas de área superficial determinadas pelo método BET, que para sílica original foi de $421 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que diminuiu significativamente após sucessivas etapas de reações para se obter as sílicas funcionalizadas. Esse comportamento é atribuído à presença dos grupos orgânicos ancorados, os quais impedem a adsorção de nitrogênio nos poros do material durante o processo de medida da área, resultando em decréscimo dos valores. A diminuição destes valores concorda com os resultados de análise elementar considerando que, quanto maior o teor de grupos orgânicos presos na superfície do suporte, conseqüentemente menor será a sua área superficial. Este comportamento já havia sido observado com outras imobilizações [63]

4.1.2. Espectros na região do infravermelho

a) Amostras líquidas

Todos os reagentes e produtos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, cujos espectros foram feitos diretamente pela adição de uma gota dos

reagentes e os novos sililantes precursores entre janelas de NaCl. Estes espectros foram úteis para confirmar o sucesso de síntese utilizando a rota homogênea. Na Figura 24, temos o espectro da molécula 1,3-propanodiamina (dap), do agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) e o produto da reação (GPda).

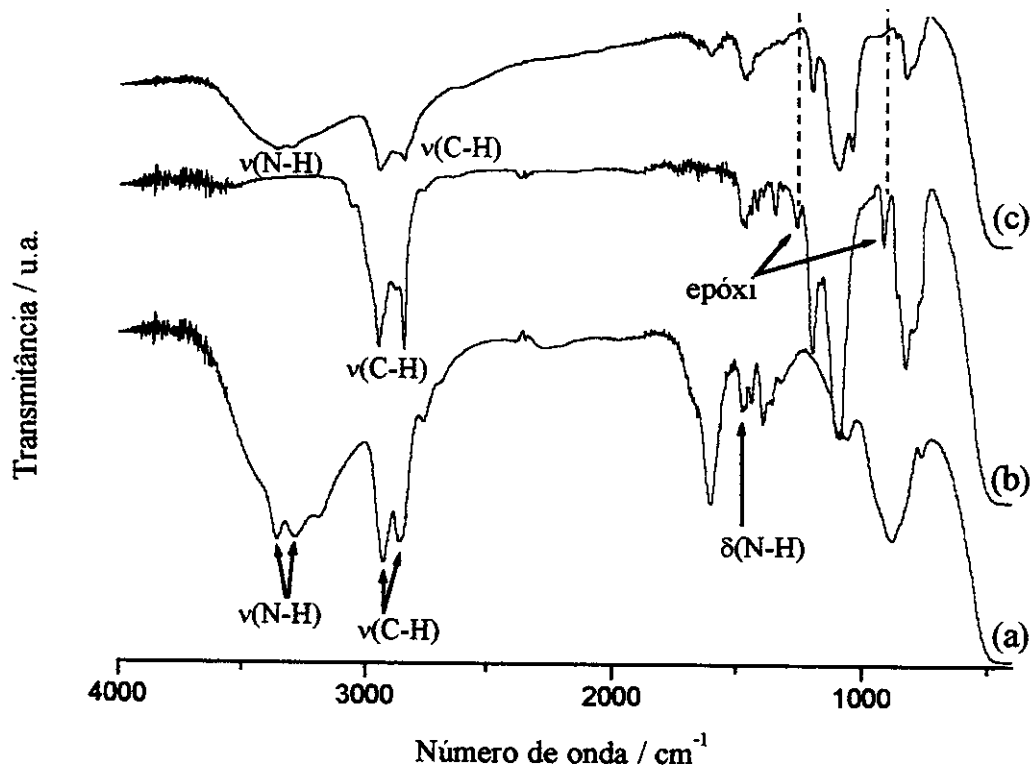


Figura 24. Espectros na região do infravermelho da dap (a), GPTS (b) e GPda (c).

A propriedade química que mais diferencia os epóxidos é sua alta reatividade à reagentes nucleofílicos como já foi mencionado. Esta acentuada reatividade é atribuída à forte tensão do anel de três membros, que é sensível à presença da densidade eletrônica dos nitrogênios do grupo amina. O acompanhamento dos espectros na região do infravermelho mostra que a reação proposta foi efetuada.

A deformação axial simétrica do anel epóxi, na qual todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se em fase, ocorre em aproximadamente 1250 cm⁻¹. Uma outra

banda, que aparece na região de 950 a 810 cm^{-1} é atribuída à deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C–C aumenta e há contração da ligação C–O [64], como indicado na Figura 24 (b). O espectro resultante (GPda) corrobora com a eficiência da reação, pois ocorreu o desaparecimento das frequências características do anel epóxi após a reação com 1,3-propanodiamina, confirmando a abertura do anel do GPTS, durante a reação com o grupo amina.

Duas outras bandas se mantiveram após a reação com a dap, em 2940 e 3357 cm^{-1} que correspondem a $\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{N-H})$, respectivamente, evidenciando a efetiva reação, principalmente esta última, que estava ausente no composto de partida. Uma outra banda de pequena intensidade em 1500 cm^{-1} deve-se principalmente à deformação angular da ligação N-H, como mostrado no espectro da Figura 24 (a) da 1,3-propanodiamina. Pode-se observar que esta mesma banda se mantém após a reação com o silano (GPTS), como mostra o espectro (c), muito embora com baixa intensidade, como é de se esperar. Porém, torna-se evidente que houve a reação com a formação de um novo agente sililante.

Desta forma, procedimentos semelhantes foram desenvolvidos para a síntese de um novo agente sililante, utilizando agora a molécula de etilenodiamina, como mostra a similaridade do mesmo conjunto de bandas, observados na Figura 25.

O espectro da Figura 26 mostra a síntese utilizando-se a 2-aminometilpiridina como molécula orgânica, cujo grupo amino é o responsável pela abertura do anel epóxido do agente sililante. Neste processo de síntese utilizou-se a dimetilformamida (dmf) como solvente. Entretanto, a banda em 1250 cm^{-1} do anel passa a ser encoberto pela banda de absorção da dmf, que existe mesmo como traço no composto. Porém, a confirmação é dada

pelo desaparecimento de outra banda do produto em 810 cm^{-1} , que corresponde à outra banda epóxi do composto de partida GPTS.

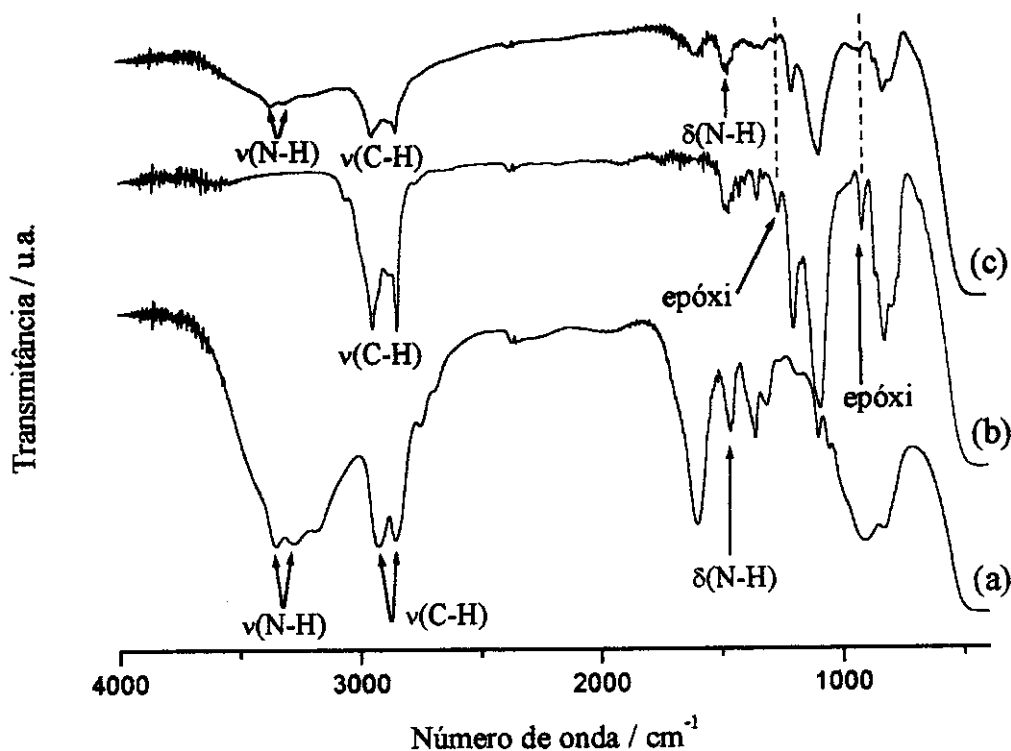


Figura 25. Espectros na região do infravermelho da en (a), GPTS (b) e GPen (c).

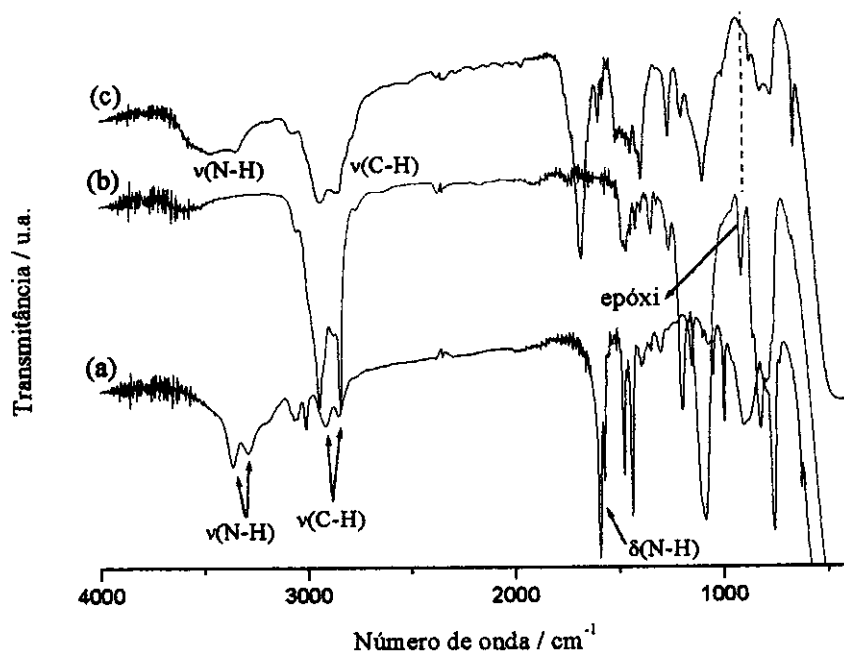


Figura 26. Espectros na região do infravermelho do 2-amp (a), GPTS (b) e GPamp (c).

b) Amostras sólidas

Os espectros da sílica pura, modificada pelo agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (SiG) e seguida pela imobilização com etilenodiamina, obtidas pela rota heterogênea SiGET consistindo na prévia imobilização do agente de partida na sílica para posterior reação e homogênea SiGEM em que primeiramente o novo agente é sintetizado antes da imobilização, estão mostradas na Figura 27.

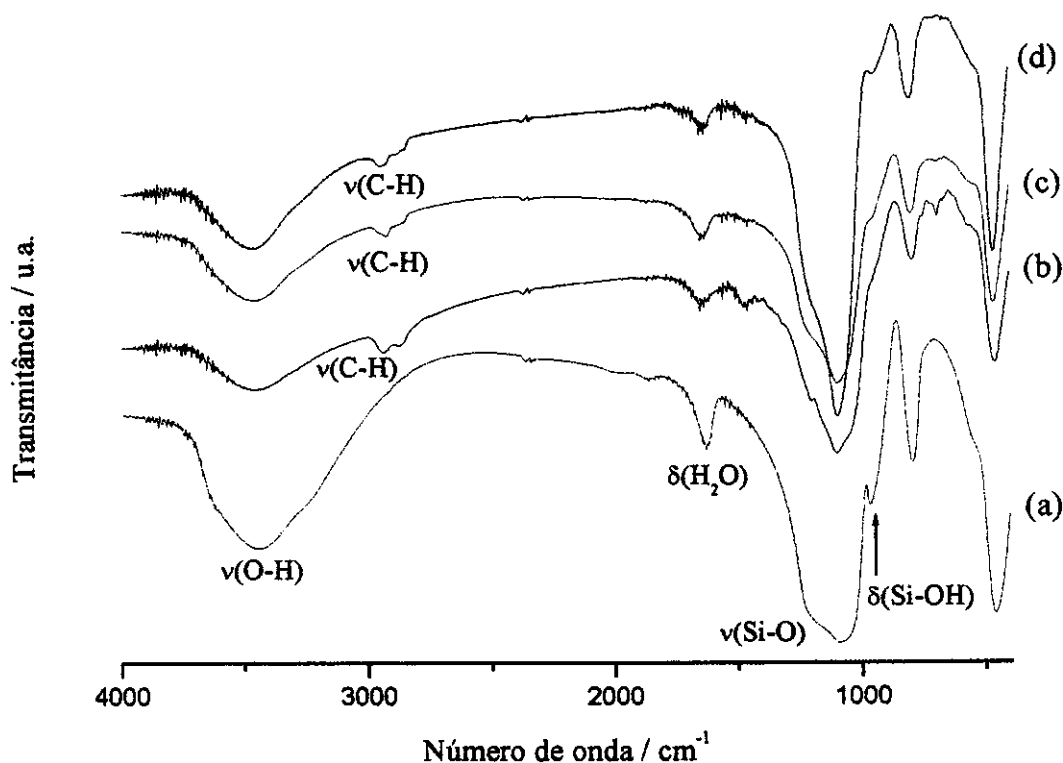


Figura 27. Espectros na região do infravermelho da sílica pura (a), modificada com o agente sililante SiG (b), e posterior reações em condições heterogênea SiGET (c) e homogênea SiGEM (d).

Em primeira observação nota-se grande similaridade do conjunto de bandas em todos os espectros. A banda na região de 3500 cm⁻¹, da sílica pura (a), é atribuída ao

estiramento dos grupos OH presentes na superfície do suporte, além de moléculas de água, que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio, o que resulta, portanto, numa banda bastante larga. Uma outra banda em 1630 cm^{-1} , comum nos espectros, com maior ou menor intensidade, é atribuída à presença de água presente na sílica. A banda na região em 1050 cm^{-1} é característica do estiramento das ligações siloxano $\nu(\text{Si-O-Si})$, os quais formam o esqueleto do suporte inorgânico. Esta banda aparece com um forte ombro, que varia, dependendo do tipo de modificação química que ocorre na superfície. Outra banda característica correspondente ao grupo $\equiv\text{Si-OH}$, trata da banda de deformação dos grupos silanóis livres, foi observada na região de 965 cm^{-1} . Como se observa esta banda é muito sensível à imobilização.

Após a reação de funcionalização com o agente sililante (GPTS), ocorreu o aparecimento de uma nova banda de pequena intensidade na região de 2940 cm^{-1} , característica do estiramento $\nu(\text{C-H})$, devido à presença de cadeia carbônica do agente sililante, que ficou incorporado à estrutura inorgânica da sílica. A banda na região de 965 cm^{-1} de grupos silanóis $\delta(\text{Si-OH})$, sofreu considerável redução, devido à reação de funcionalização pelos grupos alcóxidos do silano como acontece nos processos de imobilização [38]. Nos espectros das Figuras 28 e 29, são observados os mesmos picos, porém a banda em 965 cm^{-1} , praticamente desapareceu, mostrando a efetividade no ancoramento. As bandas na região de 3550 cm^{-1} deveriam estar presentes como resultado da adição da molécula orgânica pela presença do estiramento do grupo $-\text{NH}$, porém, esta banda pode estar encoberta pelos estiramentos dos grupos $-\text{OH}$, em bandas bastante largas, como já descritos anteriormente.

Pode-se observar mudanças significativas nos materiais preparados em relação a sílica original. Nas Figuras 28 e 29, utilizando-se a 1,3-propanodiamina e 2-aminometilpiridina, surgem também novos picos na região de 2900 cm^{-1} de estiramento da ligação C-H, resultado do efetivo processo de imobilização das moléculas, como também diminuição de uma banda larga de estiramentos O-H em 3500 cm^{-1} da sílica original após a cobertura desta superfície após imobilização das moléculas.

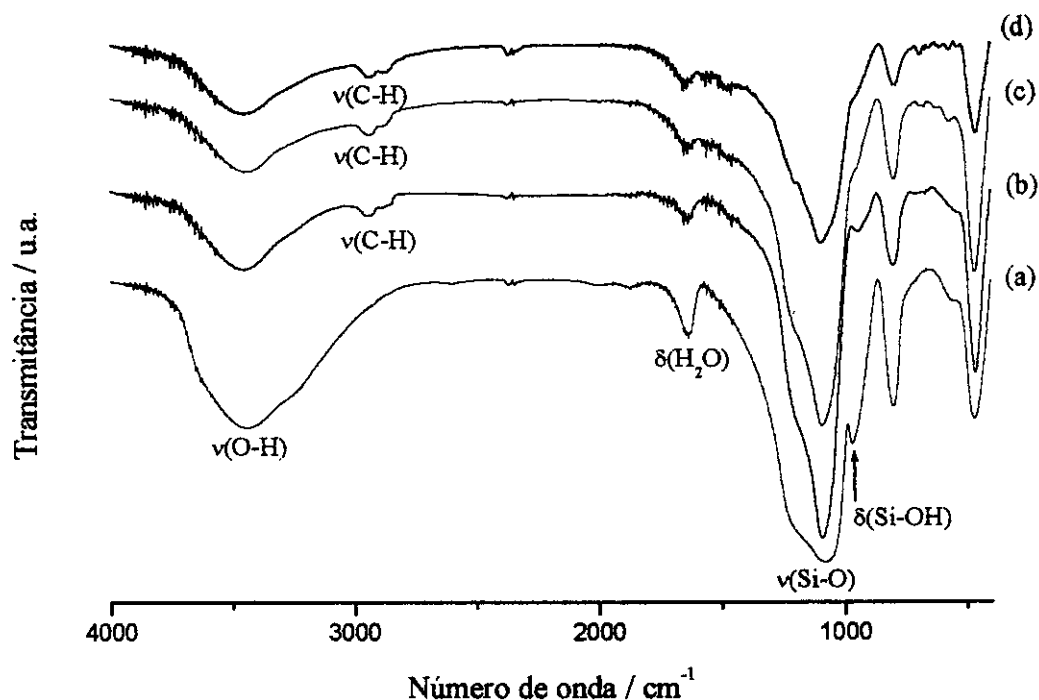


Figura 28. Espectros na região do infravermelho da sílica pura (a), modificada com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano SiG (b), imobilizada com 1,3-propanodiamina em meio heterogêneo SiGDT (c) e homogêneo SiGDM (d).

A diferença espectroscópica entre a sílica e os produtos obtidos demonstram que as sílicas resultantes têm o epoxissilano ligado covalentemente ao esqueleto inorgânico, assim como da imobilização das moléculas orgânicas estudadas. A sequência de reações com as

aminas mostrou-se efetiva, possibilitando produzir novos materiais com propriedades diversas da sílica original. Neste sentido, a introdução dos novos centros básicos pode ser explorada para a complexação de cátions metálicos em solução.

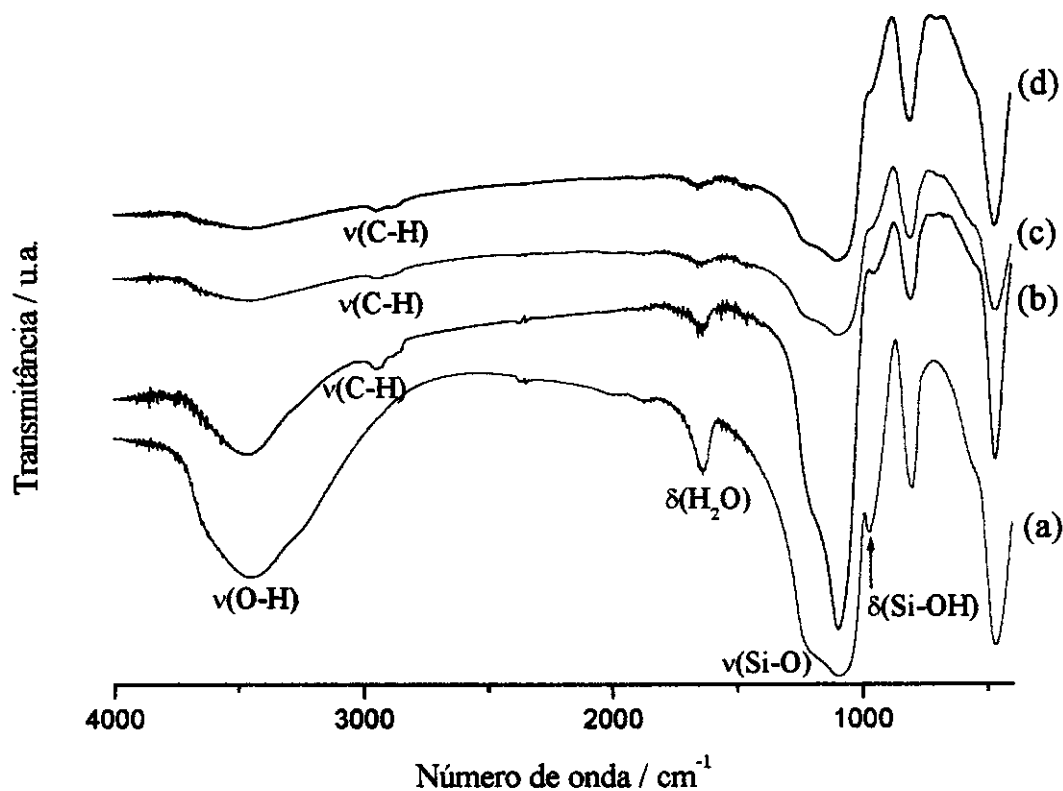


Figura 29. Espectros na região do infravermelho da sílica pura (a), modificada com o agente sililante SiG (b) e posterior reações em condições heterogênea SiGAT (c) e homogênea SiGAM (d).

4.1.3. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos materiais, assim como quantificar as moléculas imobilizadas juntamente com

os dados de análise elementar. Na Figura 30 estão apresentadas as curvas da sílica pura, da sílica modificada com o agente sililante (GPTS) e seguida pela imobilização da 1,3-propanodiamina em fase heterogênea (SiGDT) e homogênea (SiGDM).

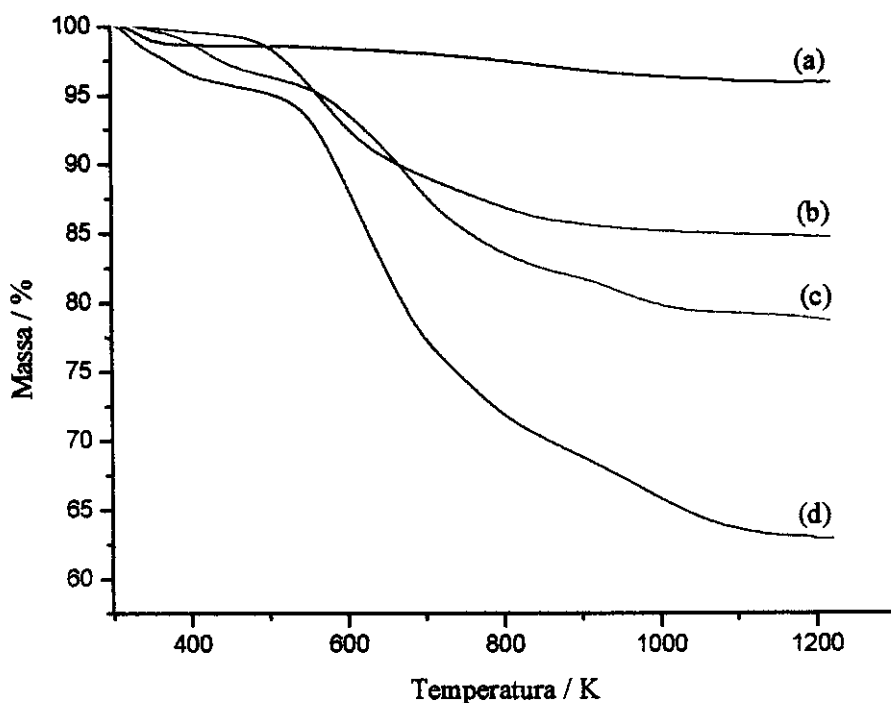


Figura 30. Curvas termogravimétricas da sílica pura (a), modificada com o epóxido SiG (b) e imobilizada com 1,3-propanodiamina em meio heterogêneo SiGDT (c) e homogêneo SiGDM (d).

Entre a temperatura ambiente até 423 K ocorre perda de massa atribuída à saída de moléculas de água que se encontram fisicamente adsorvidas nas superfícies através das ligações de hidrogênio. Pode-se observar que a quantidade adsorvida aumenta nas sílicas modificadas, que pode estar relacionada às reações sucessivas que ocorrem na superfície do suporte.

A curva termogravimétrica da sílica original apresentou esta primeira perda de massa de água adsorvida de 0,7 %, seguido por um outro evento de perda devido à

condensação dos grupos silanóis livres, como consequência da liberação de moléculas de água anteriormente adsorvidas e formação de novas ligações siloxano $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, na estrutura final do óxido inorgânico. Este teor de perda de água correspondeu à 2,0 %.

Na curva termogravimétrica da sílica funcionalizada com o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) aqui representada como SiG apresentou uma perda de massa de 17,9 % no intervalo de 473 a 923 K, após a perda de água fisicamente adsorvida. Esta perda está relacionada à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado, que também adiciona a condensação dos grupos silanóis remanescentes. Como já explicado, os grupos silanóis livres formam novas ligações siloxano com o decorrer do aumento da temperatura. Na sequência, as sílicas imobilizadas com a 1,3-diaminopropano através das rotas heterogênea (SiGDT) e homogênea (SiGDM), apresentaram no intervalo de temperatura ambiente até 450 K, uma segunda perda de massa de água fisicamente adsorvida. Para ambos os materiais, no intervalo de temperatura de 450 a 1000 K apresentaram um aumento de perda de massa atribuída à decomposição da cadeia orgânica das moléculas imobilizadas, juntamente com a condensação dos grupos silanóis remanescentes.

Conforme se observa, há um aumento de perda de massa pronunciado na matriz SiGDM em relação a SiGDT, uma vez que uma maior quantidade de grupos orgânicos ancorados resulta numa maior degradação térmica. Esse aumento de perda de massa da matriz obtida pela rota homogênea reforça os dados de análise elementar.

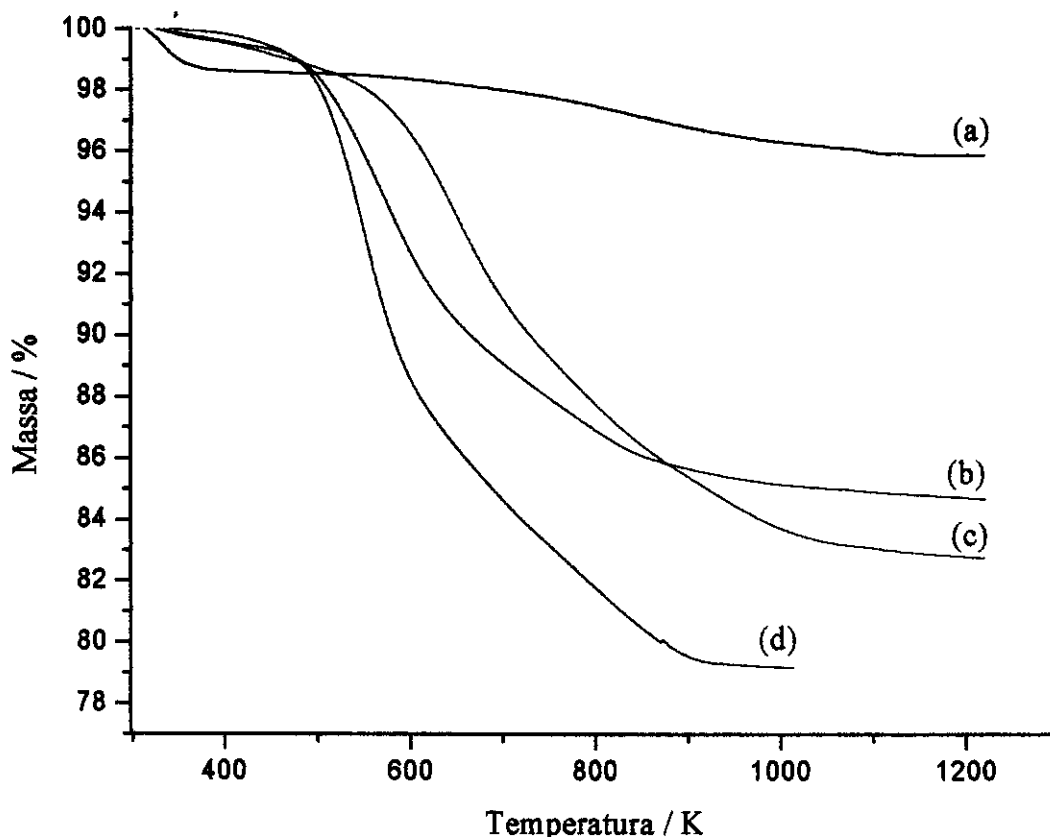


Figura 31. Curvas termogravimétricas da sílica pura (a), modificada com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano SiG (b), imobilizada com 2-aminometilpiridina em meio heterogêneo SiGAT (c) e homogêneo SiGAM (d).

As curvas termogravimétricas das sílicas ancoradas com 2-aminometilpiridina, tanto em rota heterogênea (SiGAT) como homogênea (SiGAM) estão mostradas na Figura 31. Adicionam à estas curvas aquelas correspondendo à sílica pura e imobilizada com o agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano. Estas duas curvas já foram analisadas anteriormente, mas são adicionadas para efeitos comparativos.

As curvas termogravimétricas dos materiais SiGAT e SiGAM, mostram uma segunda perda de massa para o SiGAT de 16,9 %, cujo evento é atribuído à decomposição térmica da molécula orgânica ancorada na superfície do suporte. Vale ressaltar que o

composto SiGAM apresentou uma perda de massa inicial de 14,1 %, como resultado da perda de água adsorvida e da parte orgânica imobilizada. Esta alta perda de massa inicial é atribuída a um intervalo de temperatura maior que corresponde entre 298 a 768 K, cuja comprovação foi feita através da derivada da curva termogravimétrica.

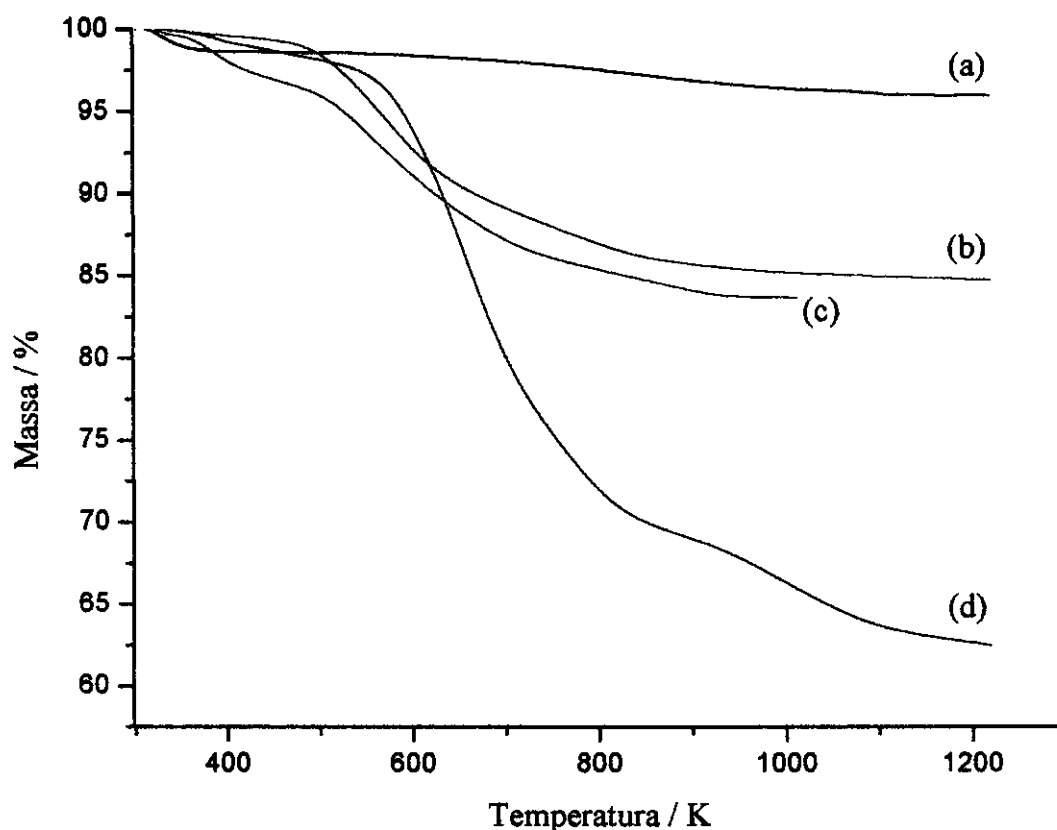


Figura 32. Curvas termogravimétricas da sílica pura (a), modificada como o epoxissilano SiG (b), e após a incorporação da etilenodiamina utilizado-se as rotas heterogênea SiGET (c) e homogênea SiGEM (d).

Para a decomposição observada através da termogravimetria das sílicas imobilizadas com etilenodiamina, procedeu-se como no caso anterior. Como pode-se observar todas as sílicas funcionalizadas mostraram comportamentos semelhantes, variando no teor da parte orgânica do agente utilizado, para chegar sempre ao mesmo resíduo final.

Um resumo dos resultados das perdas de massa nos processos de decomposição das sílicas imobilizadas está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica e das sílicas imobilizadas.

	$\Delta m / \%$	$\Delta t / K$
SiO ₂	0,7	298 - 408
	2,0	408 - 1208
SiG	17,9	298 - 913
	1,4	913 - 1223
SiGET	0,4	298 - 353
	14,0	353 - 933
	2,0	933 - 1243
SiGEM	1,4	298 - 453
	29,4	453 - 883
	6,8	883 - 1223
SiGDT	3,7	298 - 493
	14,4	493 - 878
	3,4	878 - 1218
SiGDM	2,9	298 - 473
	33,5	473 - 1223
SiGAT	0,4	298 - 383
	16,9	383 - 1223
SiGAM	14,1	298 - 768
	6,9	768 - 1243

4.1.4. Ressonância magnética dos núcleos de carbono-13 e silício-29

A sílica modificada possui diversas aplicações como em catálise, cromatografia e materiais compósitos. Estas aplicações dependem das características estruturais da superfície da sílica, nas quais a concentração e natureza dos grupos silanóis são de grandes importância. O espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido permite distinguir os átomos de silício envolvidos em pontes como no caso do grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$, cujo sinal de ressonância é indicado como Q^4 a aproximadamente -110 ppm. O aparecimento de grupos silanóis livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, o sinal atribuído tem a denominação das espécies Q^3 , com valores próximos de -100 ppm. Os silanóis geminais encontrados nos grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ são denominados de Q^2 em -90 ppm. Através da rotação do ângulo mágico (MAS) ou associado com polarização cruzada (CP/MAS), obtêm-se a proporção relativa destas diferentes vizinhanças do átomo de silício, que caracteriza os silanóis livres, geminais e presentes em grupos siloxanos [65].

a) Amostras líquidas

O novo agente sililante obtido através da reação do precursor 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano com a molécula de 1,3- propanodiamina (GPda) foi também caracterizado por espectroscopia de RMN de ^{13}C , conforme o espectro na Figura 33. A numeração dos átomos de carbono é mostrada na estrutura da molécula inserida no espectro. Para se ter maior clareza foi adicionado o espectro do agente sililante precursor (GPTS). Neste espectro o pico em 44,6 ppm é atribuído ao átomo de carbono do anel

epóxido, como mostra a estrutura da molécula, na posição 7 [66]. A ausência deste pico no composto GPda implica que todo o grupo epóxido reagiu. Os sinais do C(6) e C(7) no GPTS são deslocados de 51,8 e 44,6 para 68,0 e 60,0 ppm após reação, respectivamente. Isto mostra que o par de elétrons da amina primária reage no carbono 7 do GPTS [67]. O espectro de ressonância do composto GPda mostrou a presença de dois novos picos em 34,7 e 40,1 ppm atribuídos à sequência de átomos presentes no grupo pendente, numerados como 9 e 10, como confirmação da 1,3-propanodiamina ligada. O carbono numerado como 8 da molécula apresenta um sinal em 50,2 ppm que está na mesma região do carbono do grupo metoxila do agente sililante bem como da presença de carbono como traços de solvente metanol utilizado na síntese em 50,2 ppm.

Com a molécula etilenodiamina os espectros do composto obtido em meio homogêneo com o agente sililante precursor (GPen) e o espectro do agente precursor estão mostrados na Figura 34.

Como era de se esperar para o espectro de GPen foi observado a mesma sequência de picos da GPda, além do surgimento de um pico em 42 ppm responsável pela molécula etilenodiamina como mostra a numeração. Os carbonos 6 e 7 do anel epóxido foram deslocados para uma região com valores de 69 53 ppm, respectivamente.

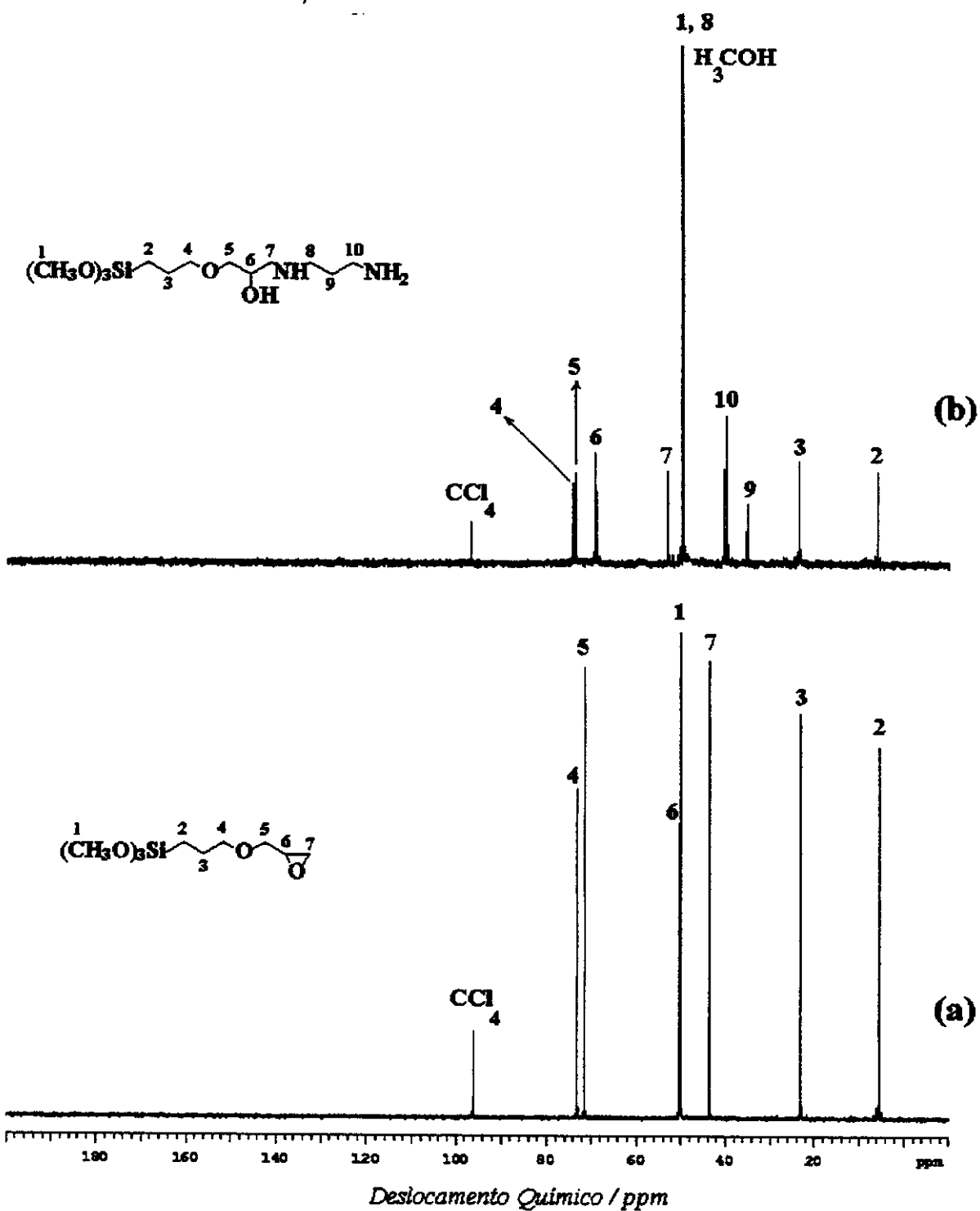


Figura 33. Espectros de RMN de ^{13}C de GPTS (a) e GPda (b).

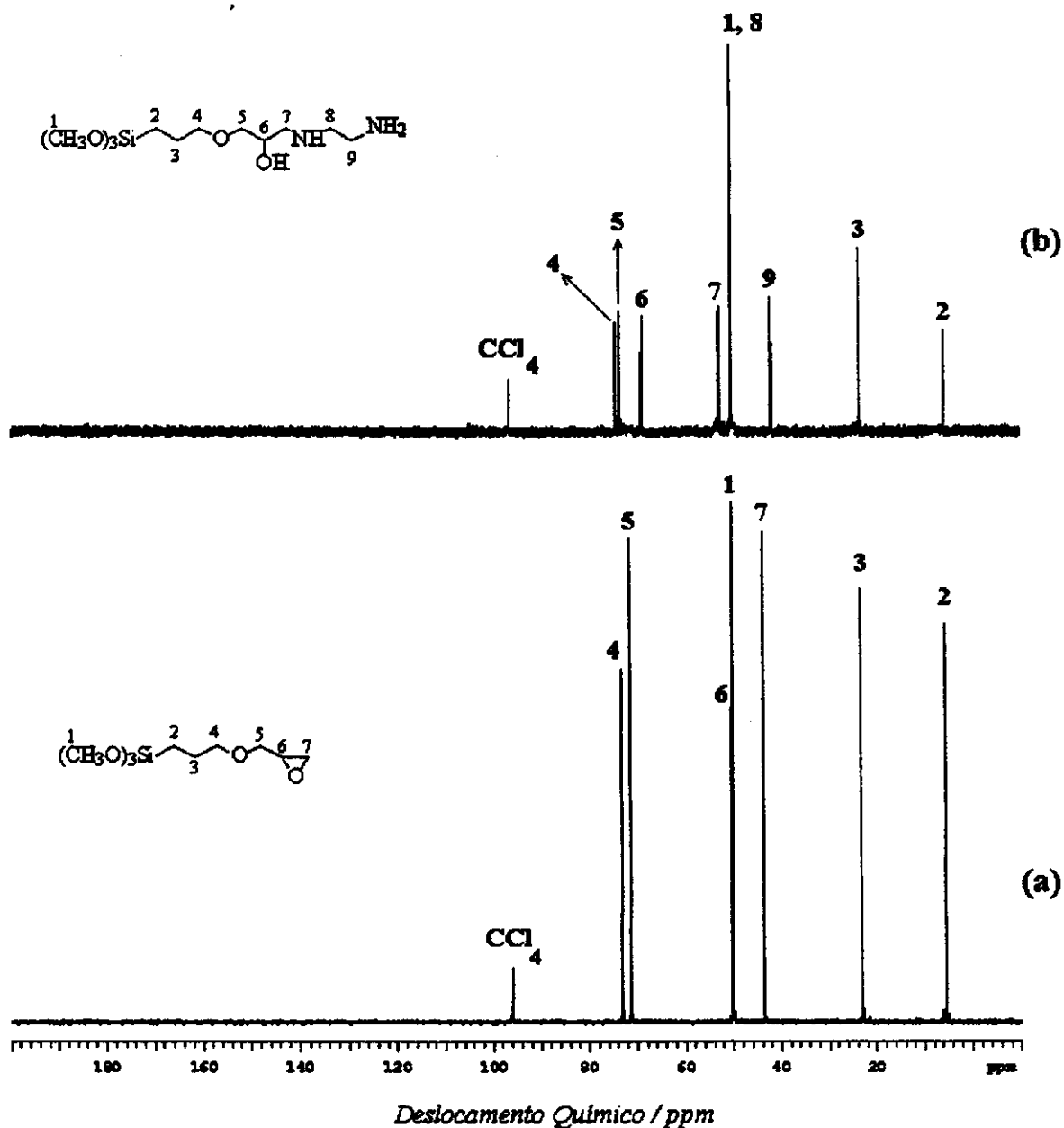


Figura 34. Espectros de RMN de ^{13}C de GPTS (a) e GPen (b).

b) Amostras sólidas

Na Figura 35 estão apresentados os espectros de RMN de ^{29}Si da sílica original, sílica modificada pelo agente sililante (SiG) e os materiais obtidos pelas rotas heterogênea

(SiGAT) e homogênea (SiGAM), utilizando a 2-aminometilpiridina como molécula orgânica.

O espectro representando a sílica gel original (a) foram observados picos em - 110 ppm (Q^4), atribuído ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos $Si^*(OSi\equiv)_4$, que forma o esqueleto da sílica. Outro pico em - 99 ppm indica a presença de silício ligado a um grupo -OH caracterizando o silanol livre e a outros três grupos siloxanos $Si^*(OH)(OSi\equiv)_3$. Em - 92 ppm observa-se grupos silanóis do tipo geminal $Si^*(OH)_2(OSi\equiv)_2$, na qual dois grupos -OH ligam-se à um átomo de silício [68].

Os espectros (b), (c) e (d) da sílica modificada com o agente sililante precursor e este após a incorporação da molécula 2-aminometilpiridina utilizando as rotas heterogêneas e homogêneas aqui representados como SiGAT SiGAM apresentam dois picos característicos da estrutura da sílica além de mais dois outros picos que confirmam a imobilização do silano na matriz da sílica. O pico em - 64 ppm é atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica que pode ser representado pela forma $R-Si^*-(OSi\equiv)_3$ referente a espécie T^3 , em que o grupo R representa a cadeia orgânica do epoxissilano [69]. Outro pico em - 56 ppm é atribuído aos átomos de silício do tipo $R-Si^*-(OSi\equiv)_2-(X)$ definido como T^2 , sendo X um grupo -OH ou metóxi -OCH₃ que não sofreram reação de hidrólise. Torna-se difícil diferenciar estes dois grupos por esta técnica, pois estes dois tipos de ligação apresentam deslocamentos químicos na mesma região. Porém, nenhum grupo siloxano $Si^*(OH)_2(OSi\equiv)_2$, foi encontrado devido aos grupos silanóis do tipo geminal, [70].

Tomando por base a intensidade desses picos, há uma indicação de que a quantidade de silanóis originais da superfície da sílica gel é maior do que a de silício resultante da hidrólise do alcoxissilano.

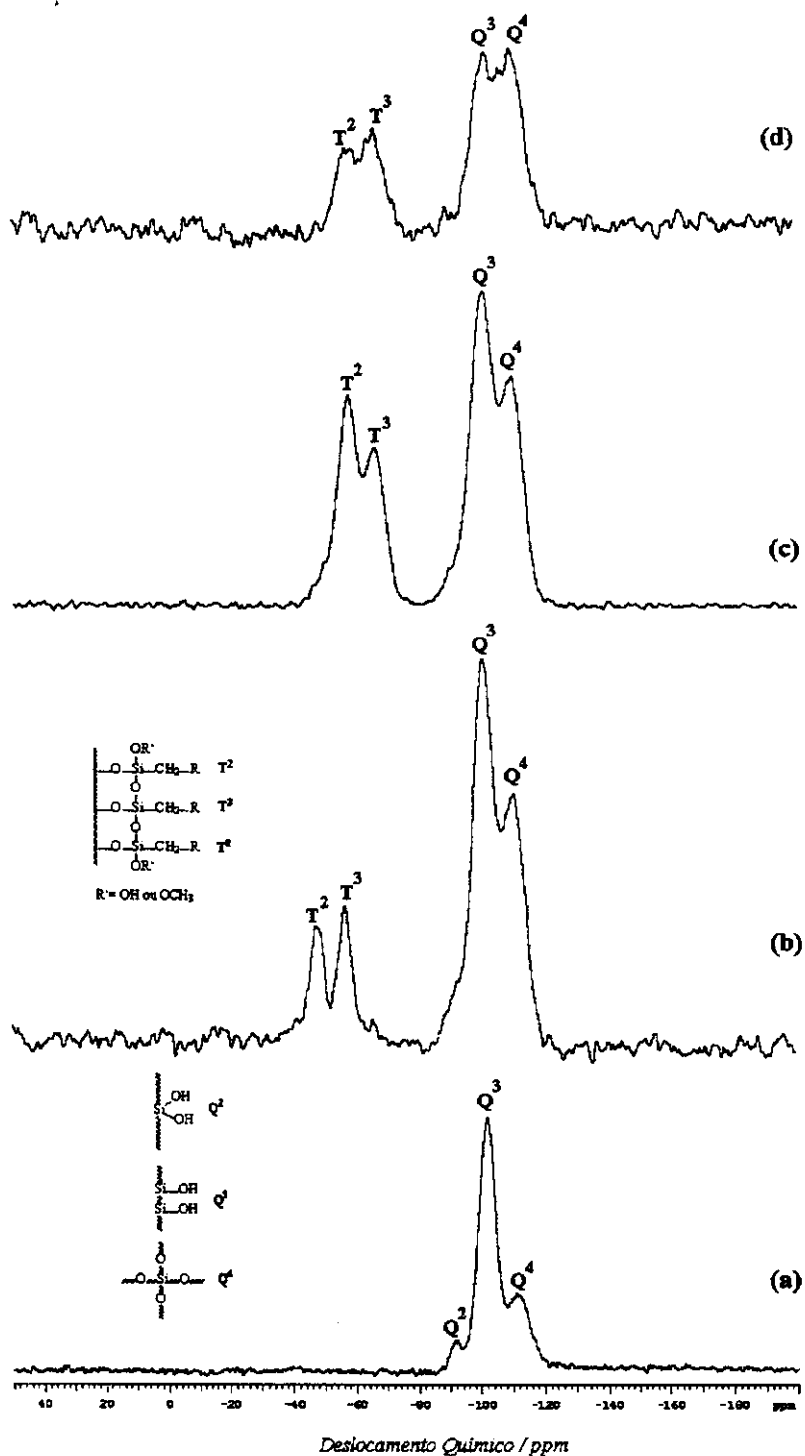


Figura 35. Espectros de RMN de ^{29}Si da sílica (a), modificada com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano SiG (b) e após incorporação de 2-aminometilpiridina em rota heterogênea SiGAT (c) e homogênea SiGAM (d).

O espectro de RMN de ^{13}C pela técnica CP/MAS no estado sólido da Figura 36, mostra a sílica modificada pelo agente precursor epóxi (SiG) e após a incorporação da molécula 1,3-propanodiamina utilizando a rota heterogênea (SiGDT) e homogênea (SiGDM), respectivamente.

O espectro (a) da SiG apresenta dois picos em 50 e 45 ppm atribuído aos dois carbonos 6 e 7 do anel epóxido do agente sililante ancorado na superfície da sílica, conforme mostra o esquema de imobilização inserido na figura. Os demais picos foram atribuídos como indicam a numeração dos mesmos, notando-se a presença do grupo metóxi remanescente do agente sililante usado [71].

Após reação com a 1,3-propanodiamina utilizando as duas rotas de síntese, observou o deslocamento dos picos 6 e 7 para uma região mais baixa em 74 e 50 ppm. Este comportamento confirma a efetiva reação de abertura do anel epóxido, seguida pela imobilização da amina. Quatro outros picos bem definidos em 8, 24, 74 e 72 ppm são atribuídos à sequência de átomos de carbonos presentes no grupo pendente numerados como 2, 3, 4 e 5, assim mostrado no esquema do espectro (a). Um outro pico bem definido em 50 ppm é característico de carbono do grupo metóxi do silano ancorado, embora esteja na mesma região do carbono 6 do anel epóxi. Os espectros (b) e (c) apresentaram esses mesmos picos, apesar de que os carbonos 6 e 7 foram deslocados para uma região mais baixa como descritos acima. Um pico em 38,5 ppm foi atribuído aos carbonos numerados como 8, 9, e 10 da 1,3-propanodiamina [26].

Esta foi uma das técnicas utilizadas para caracterização dos materiais obtidos, que juntamente com os dados de infravermelho confirmam a introdução da molécula no suporte previamente funcionalizado.

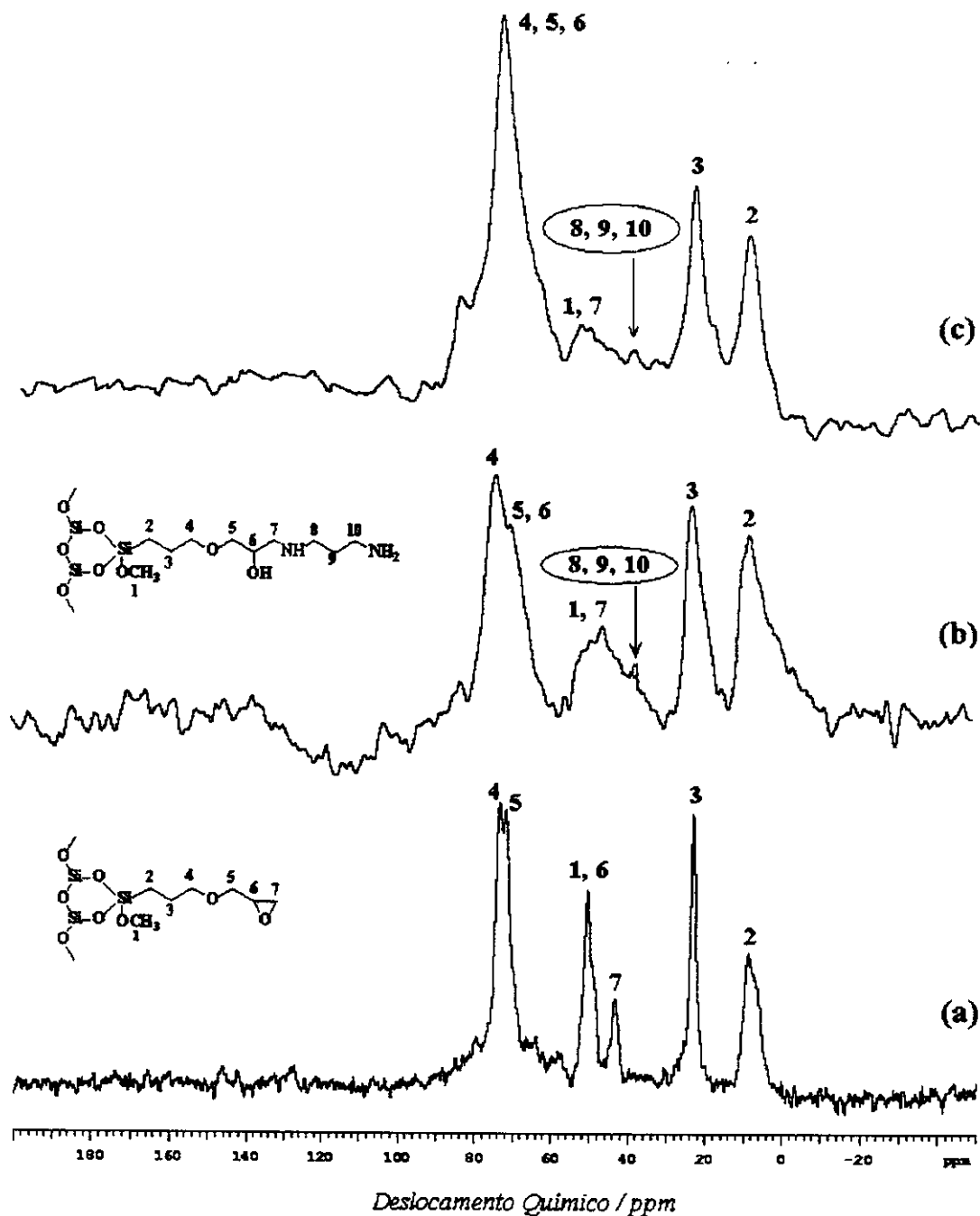


Figura 36. Espectro de RMN de ^{13}C pela técnica CP/MAS da sílica ancorada com o agente sililante epóxi SiG (a), e após incorporação da molécula 1,3-propanodiamina em meio homogêneo SiGDM (b) e heterogêneo SiGDT (c).

Os espectros de ^{29}Si das sílicas tendo a molécula 1,3-propanodiamina incorporada em rota heterogênea SiGDT e homogênea SiGDM estão apresentados na Figura 38 e mostram quatro picos em - 57, - 65, - 100 - 110 ppm. O primeiro pico em -57 ppm está associado a presença do espaçador incorporado na matriz inorgânica, cuja estrutura pode ser representada pela forma $\text{R-Si}^*-(\text{OSi})_2\text{-X}$, indicado como T^2 , cuja estrutura está mostrada na Figura 37 (1). O outro pico a -65 ppm é atribuído ao silício do tipo $\text{R-Si}^*-(\text{OSi})_3$ representado por T^3 . Os grupos silanóis isolados e ligações siloxano, numerados como 3 e 4 na Figura 38, são associados aos picos em -100 e -110 ppm, respectivamente [72]. Foram observados uma diminuição significativa da intensidade do pico de silanóis isolados nas sílicas modificadas quando comparados ao espectro da sílica pura do espectro (a).

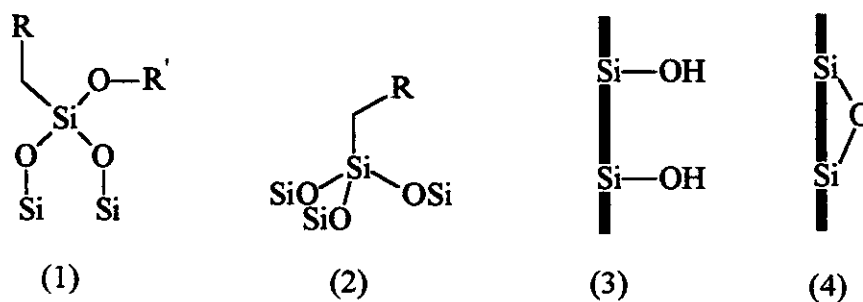


Figura 37. Esquema de atribuições químicas de ^{29}Si da sílica pura e modificada.

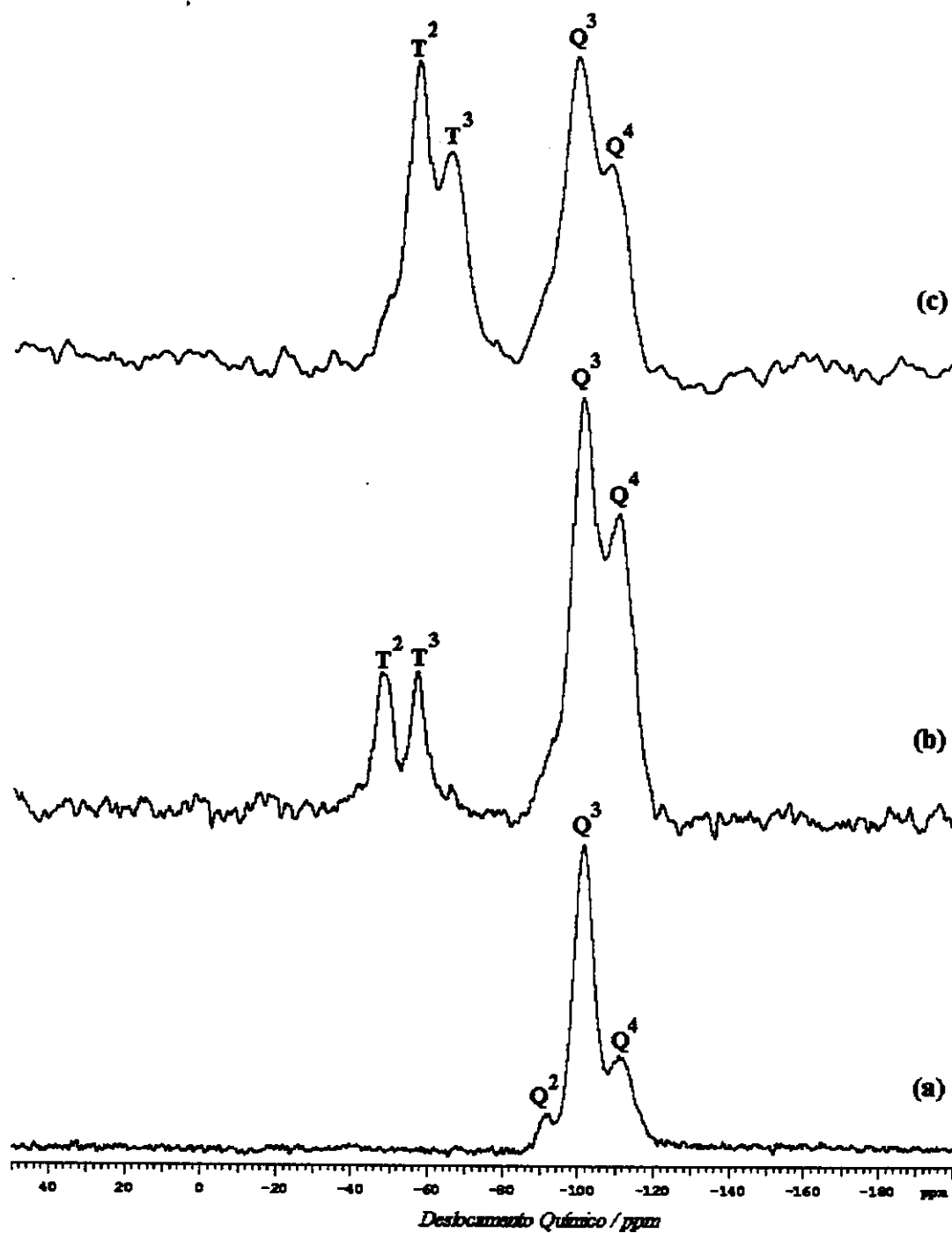


Figura 38. Espectro de RMN de ^{29}Si da sílica pura (a), SiGDT (b) e SiGDM (c).

Os espectros de RMN de ^{29}Si apresentados na Figura 39 para os compostos SiGET e SiGEM apresentam quatro picos característicos em -56 , -64 , -99 e -109 ppm como também observado anteriormente para as sílicas modificadas com a 1,3-diaminopropano e 2-aminometilpiridina.

O pico em -56 ppm é associado aos átomos de silício do tipo: $\text{R-Si}(\text{OSi}\equiv)_2\text{-OCH}_3$. Outro pico em -64 ppm é atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica representado por: $\text{R-Si}(\text{OSi}\equiv)_3$, onde o grupo R representa a cadeia orgânica incorporada. Os picos em -99 e -109 ppm são atribuídos aos grupos silanóis livres e ligações siloxano descritos anteriormente para a sílica gel.

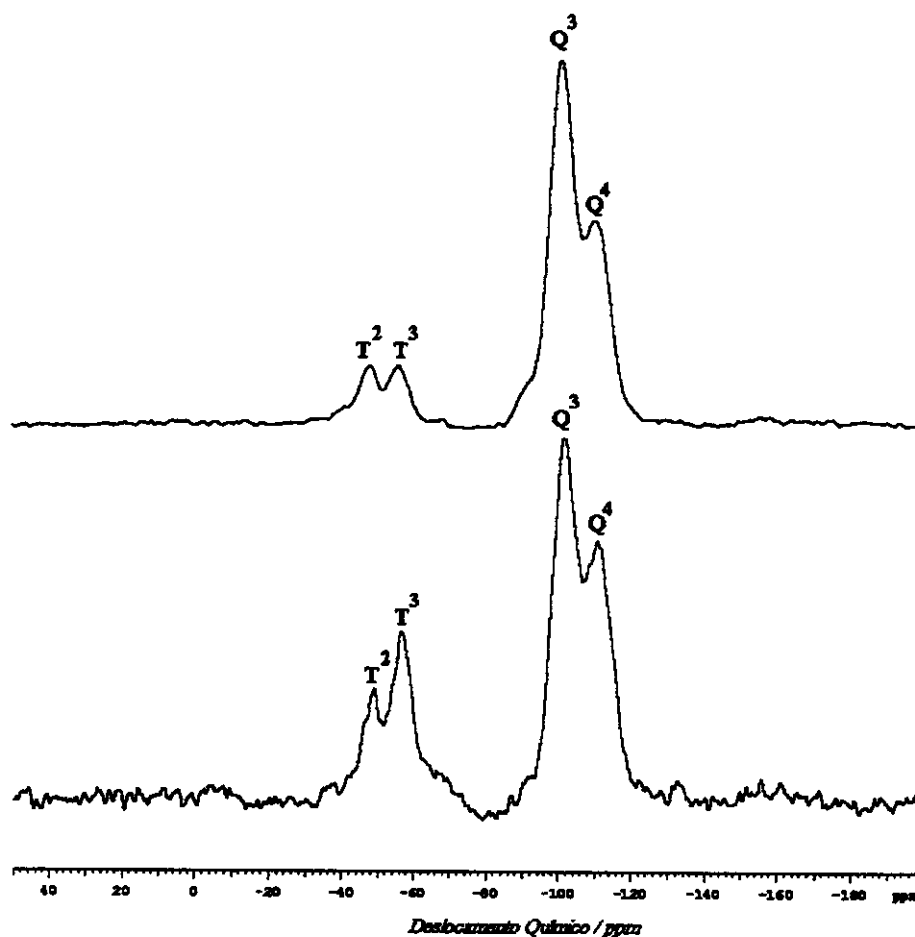


Figura 39. Espectro de RMN de ^{29}Si da SiGET (a) e SiGEM (b).

Os espectros de RMN de ^{13}C das sílicas SiGET e SiGEM apresentaram cinco picos bem formados em 72, 51, 40, 23 e 8 ppm referentes aos carbonos numerados conforme reação mostrado na Figura 40.

Pode-se destacar o fato de que não existe diferença nos valores de deslocamento químico dos picos referentes aos carbonos 1, 2, 3, 4 e 5 comparado ao espectro da sílica modificada com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano mostrado anteriormente na Figura 36.

Deve-se ainda lembrar que após a incorporação da etilenodiamina utilizando as rotas heterogênea (SiGET) e homogênea (SiGEM) os carbonos de número 6 e 7 do silano são deslocados para regiões de campos mais baixo, ou seja, 72 e 51, respectivamente.

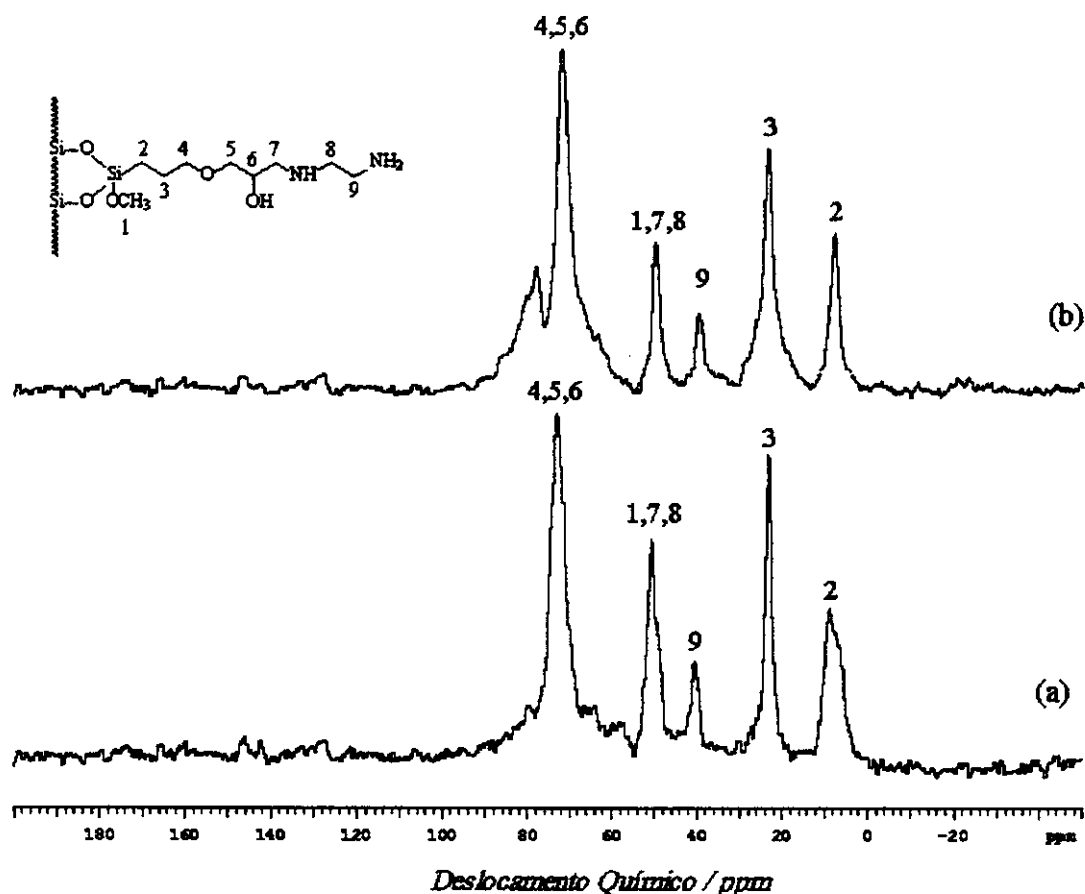


Figura 40. Espectro de RMN de ^{13}C da SiGET (a) e SiGEM (b).

4.1.5. Adsorção dos cátions metálicos

A incorporação covalente das moléculas, etilenodiamina, 1,3-propanodiamina e 2-aminometilpiridina no agente precursor 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano possibilita a disponibilidade de grupos pendentes variáveis, em função do tipo de processo de ancoramento. Como se observa na Tabela 3, a densidade de grupos são maiores quando o ancoramento é feito através da rota homogênea.

Com a abertura do anel epóxido do precursor através da reação com as aminas, ficam disponíveis os centros básicos de Lewis nas cadeias pendentes. Estes centros facilitam a interação de cátions dissolvidos em meio aquoso. No presente caso, o estudo foi dirigido a cátions divalentes níquel, cobre, cobalto e zinco, cujo processo de adsorção foi seguido através de batelada e os efeitos interativos quantitativos foram obtidos via calorimetria.

Uma característica comum no processo de adsorção com estas espécies é a forte coloração das matrizes quando em contato com soluções aquosas destes sais, no processo de batelada, evidenciando a capacidade complexante das sílicas obtidas, que vai desde o verde intenso para o cobre e rosa forte para o cobalto.

Para que se pudesse avaliar o efeito complexante da sílica modificada com o agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano esta sílica foi identicamente testada no processo de adsorção como para todos os cátions. Como resultado encontrou-se uma capacidade baixa, da ordem de 1,0 a 4,0 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Estes dados indicam que a sílica modificada com o epoxissilano não interfere na capacidade de adsorção das sílicas contendo os modificadores amino [23].

As isotermas de adsorção seguiram basicamente o mesmo tipo de perfil para os cátions estudados, variando quanto a intensidade de adsorção, que está relacionada com a disponibilidade dos centros básicos de Lewis das cadeias pendentes. A partir dos resultados da Tabela 3, que trata da adsorção da sílica que foi incorporada com 1,3-propanodiamina em meio heterogêneo SiGDT foram construídos as isotermas, que estão na Figura 41.

Tabela 4. Dados de adsorção da interação de SiGET, SiGEM, SiGDT e SiGDM com os nitratos de cobalto, níquel, cobre e zinco em solução aquosa à 298 K.

	M^{2+}	$n/\text{mmol g}^{-1}$
SiGET	Ni	$0,56 \pm 0,01$
	Cu	$1,54 \pm 0,06$
	Co	$0,45 \pm 0,04$
	Zn	$0,36 \pm 0,04$
SiGEM	Ni	$1,57 \pm 0,03$
	Cu	$3,06 \pm 0,09$
	Co	$2,91 \pm 0,02$
	Zn	$1,24 \pm 0,03$
SiGDT	Ni	$0,22 \pm 0,06$
	Cu	$0,67 \pm 0,10$
	Co	$0,84 \pm 0,40$
	Zn	$0,40 \pm 0,40$
SiGDM	Ni	$1,15 \pm 0,05$
	Cu	$1,62 \pm 0,08$
	Co	$0,93 \pm 0,03$
	Zn	$0,72 \pm 0,01$

O comportamento das isotermas de adsorção seguiram o modelo modificado de Langmuir, obedecendo a equação 2, em que C_s é a concentração do cátion sobrenadante no equilíbrio, n_f , número de moles fixos, n_s é a quantidade máxima de soluto adsorvido por grama de adsorbato e b é uma constante. Com o gráfico de C_s/n_f em função de C_s , conforme o exemplo mostrado na Figura 42, pôde-se calcular os valores de n_s e b , a partir dos coeficientes, linear e angular da reta.

Os valores de n_s obtidos a partir das isotermas de C_s/n_f em função de C_s foram 0,84; 0,67; 0,40 e 0,22 mmol g⁻¹ para o cobalto, cobre, zinco e níquel, respectivamente. Através destes dados nota-se a sequência de adsorção Co > Cu > Zn > Ni.

Pode-se observar que a matriz SiGDT apresentou grande capacidade para a adsorção de cátions, o que implica no possível uso desta matriz na pré-concentração e separação destes cátions [73].

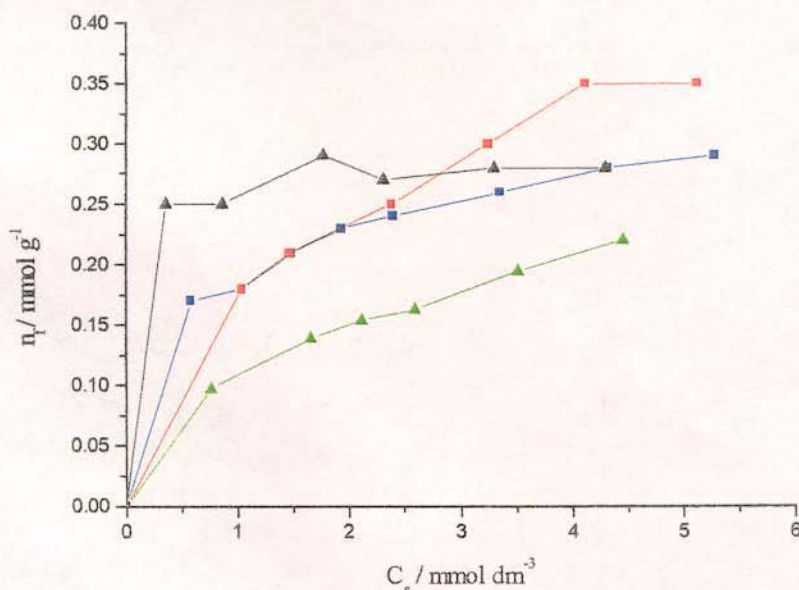


Figura 41. Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu²⁺ (■), Co²⁺ (■), Ni²⁺ (▲) e Zn²⁺ (▲) com a matriz que foi incorporada com 1,3-propanodiamina em rota heterogênea SiGDT.

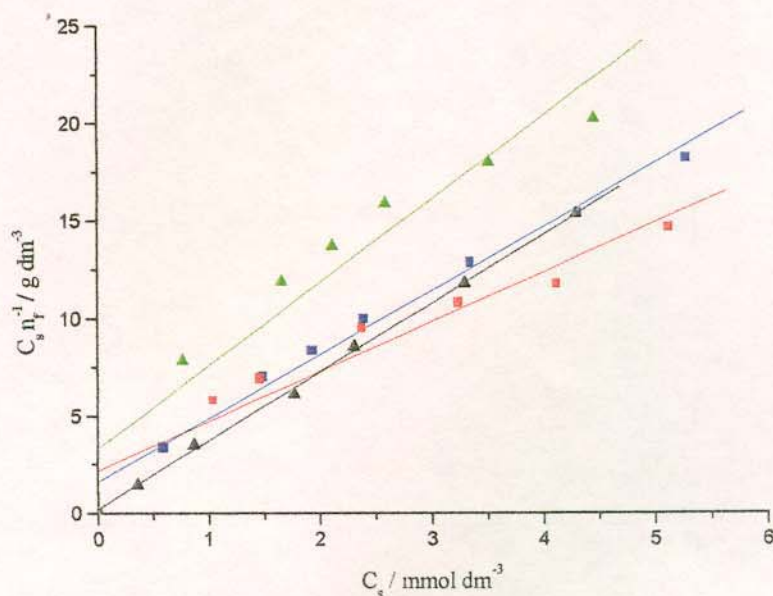


Figura 42. Linearização dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz que foi incorporada com 1,3-propanodiamina em rota heterogênea SiGDT.

Os processos de interação dos cátions metálicos envolvendo grupos aminos da etilenodiamina têm sido usadas como sorbentes na concentração e isolamento de metais de transição devido à ação complexante favorável do nitrogênio com esses metais [74].

As isotermas de interação dos cátions metálicos com a matriz contendo a molécula de etilenodiamina em meio homogêneo SiGEM estão mostradas na Figura 43, cujos dados estão mostrados na Tabela 3. Os valores das quantidades máximas adsorvidas dos cátions, n_s , na superfície SiGEM foram obtidos a partir dos gráficos de C_s/n_f em função de n_f apresentados na Figura 44, como no caso anterior. Pode-se observar que esse processo foi mais pronunciado para a adsorção de cobre. Nota-se, por exemplo, que a sequência de n_f obtida foi 3,06; 2,91; 1,57 e 1,24 mmol g^{-1} para Cu, Co, Ni e Zn, respectivamente.

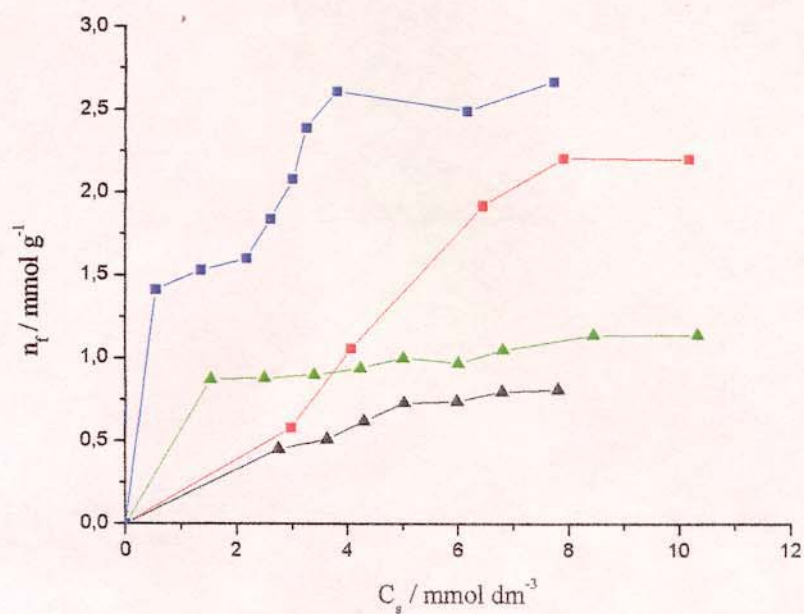


Figura 43. Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz que foi incorporada com etilenodiamina em rota homogênea SiGEM.

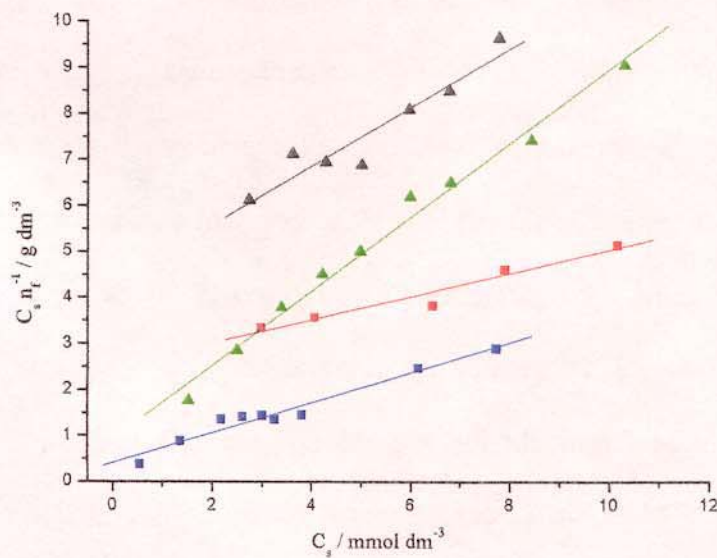


Figura 44. Linearização dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz que foi incorporada com etilenodiamina em rota homogênea SiGEM.

Na Figura 45, estão mostradas as isotermas de adsorção dos metais com a sílica que foi incorporada com 1,3-propanodiamina em rota homogênea SiGDM, confirmando também a habilidade quelante desse grupo aos metais estudados.

A intensidade da interação indica a ordem de valores 1,62; 1,15, 0,93 e 0,72 o que dá a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Esta interação consiste na transferência dos cátions metálicos em solução aos centros básicos da estrutura inorgânica, com a simultânea complexação desses cátions com os grupos aminos. Como se observou, a seqüência da quantidade (n_f) que interagem seguem a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

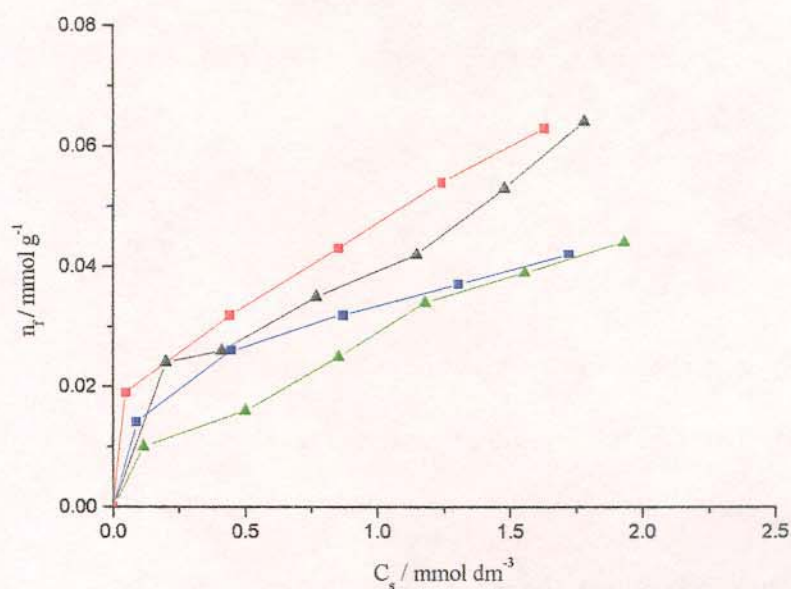


Figura 45. Isotermas da interação dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz que foi incorporada com 1,3-propanodiamina em rota homogênea SiGDM.

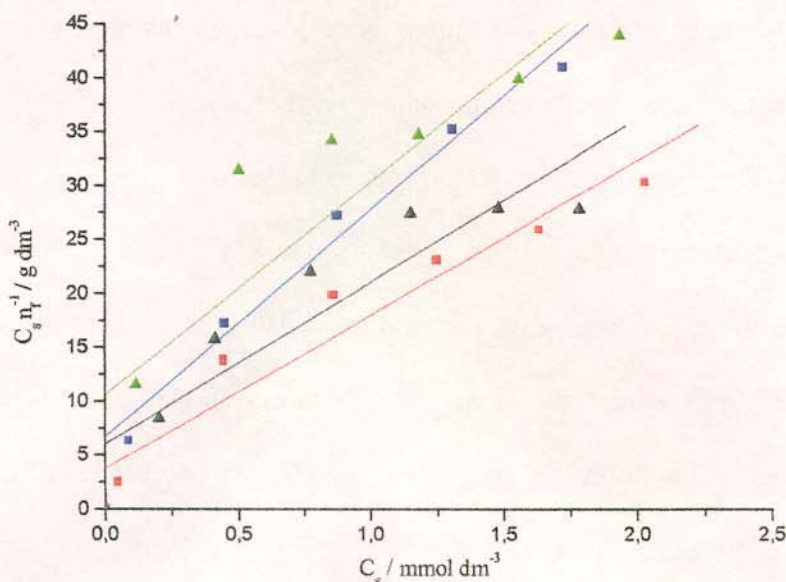


Figura 46. Linearização dos cátions metálicos Cu^{2+} (■), Co^{2+} (■), Ni^{2+} (▲) e Zn^{2+} (▲) com a matriz foi incorporada com 1,3-propanodiamina em rota homogênea SiGDM.

4.1.6. Calorimetria

Para melhor compreensão dos processos interativos destas superfícies modificadas quimicamente, com os cátions metálicos, buscou-se a determinação das propriedades termodinâmicas desses sistemas pelo método da titulação calorimétrica.

O efeito térmico de adsorção resultante da titulação calorimétrica $\Sigma_r Q$ foi calculado a partir dos efeitos térmicos de titulação e diluição, utilizando a expressão: $\Sigma_r Q = \Sigma_{\text{tit}} Q - \Sigma_{\text{dil}} Q$, como já descrito anteriormente.

Os dados termodinâmicos obtidos através de titulações calorimétricas, cujos métodos de cálculo foram apresentados na parte experimental, estão listados na Tabela 4, com exceção das superfícies imobilizadas com 2-aminometilpiridina.

Como todas as superfícies organofuncionalizadas em estudo dispõem de centros básicos de Lewis nitrogenados, e manifestam propriedades de bases duras [75,76], para a interação com cátions divalentes da primeira série de transição, Ni, Cu, Co e Zn, que também apresentam propriedades de ácidos duros, deve-se esperar efeitos termodinâmicos favoráveis. De fato os valores exotérmicos de entalpia, negativos para a energia livre de Gibbs e valores positivos de entropia corroboram com esta proposição, como já vistos em outros sistemas semelhantes [77].

Os valores entálpicos derivam dos dados experimentais, sendo que a exotermicidade reflete em processo favorável na formação dos complexos sobre os pontos básicos dos grupos pendentes, levando-se em consideração que o processo ocorre na interface sólido/líquido [78].

A sequência dos valores de variação de entalpia não segue uma ordem bem definida, dando a sequência $Ni > Co > Cu > Zn$ para a incorporação da molécula de etilenodiamina utilizando a rota heterogênea e $Co > Ni > Cu > Zn$ para a rota homogênea. Quando se trata da molécula 1,3-propanodiamina a ordem é $Ni > Cu > Co > Zn$ e $Cu > Ni > Co > Zn$ para as superfícies obtidas em rotas heterogênea e homogênea, respectivamente. Seria de se esperar a ordem de Irving-Williams [79], o que só acontece no último caso, muito embora este comportamento já tenha sido observado em vários sistemas [71,80].

Quanto aos valores negativos de energia livre de Gibbs, mostrou que os processos interativos são favoráveis, lembrando que este valor de grandeza termodinâmica deriva do cálculo da constante de equilíbrio do efeito interativo na interface sólido/líquido.

Através dos valores de ΔH e ΔG foram calculados os valores positivos de variação de entropia, o que dá uma característica também favorável à interação cátion-centro básico do grupo pendente do esqueleto inorgânico da sílica ancorada.

A interpretação destes resultados provém do fato de que, as moléculas do solvente presas à matriz inorgânica cedem o seu ponto coordenante através de ligação de hidrogênio ao nitrogênio da base, para a coordenação do cátion. Este, estando altamente solvatado, libera moléculas de água ao meio para se coordenar ao centro básico de Lewis [81]. Neste processo interativo, as moléculas de água inicialmente presas tanto à matriz inorgânica ou ao cátion são liberadas ao meio, aumentando assim o grau de moléculas livres e conseqüentemente, aumentando o valor de entropia. Este mesmo comportamento já foi observado para outros sistemas, em que o efeito interativo acontece na interface sólido/líquido [82,83].

Quanto as valores em si, nota-se que de um modo geral, para uma mesma molécula incorporada na superfície na reação com um determinado cátion, o processo homogêneo apresenta valores maiores de ΔS , o que está coerente com o maior número de grupos pendentes, exigindo maior números de moles de cátions para interagir, aumentado assim, o número de moléculas de solventes livres no solvente.

Tabela 5. Dados termoquímicos da interação de SiGET, SiGEM, SiGDT e SiGDM com os nitratos de cobalto, níquel, cobre e zinco em solução aquosa à $298,15 \pm 0,02$ K.

	M^{2+}	$-\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$K/10^3$	$-\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
SiGET	Ni	$8,66 \pm 0,11$	0,24	$13,6 \pm 0,4$	17 ± 1
	Cu	$6,62 \pm 0,10$	0,42	$15,0 \pm 0,4$	28 ± 1
	Co	$8,42 \pm 0,10$	0,36	$14,6 \pm 0,4$	21 ± 1
	Zn	$4,22 \pm 0,01$	0,54	$15,6 \pm 0,3$	38 ± 1
SiGEM	Ni	$10,43 \pm 0,13$	1,16	$17,5 \pm 0,1$	24 ± 1
	Cu	$8,62 \pm 0,12$	2,13	$19,0 \pm 0,3$	35 ± 1
	Co	$12,42 \pm 0,08$	0,84	$16,7 \pm 0,4$	14 ± 1
	Zn	$6,22 \pm 0,03$	1,61	$18,3 \pm 0,2$	41 ± 1
SiGDT	Ni	$3,45 \pm 0,10$	0,24	$13,6 \pm 0,4$	34 ± 1
	Cu	$1,95 \pm 0,11$	0,35	$14,5 \pm 0,4$	42 ± 1
	Co	$1,27 \pm 0,66$	0,52	$15,5 \pm 0,4$	48 ± 1
	Zn	$0,50 \pm 0,01$	0,22	$13,4 \pm 0,3$	43 ± 1
SiGDM	Ni	$3,70 \pm 0,12$	$0,88 \pm 0,4$	$16,8 \pm 0,1$	13 ± 1
	Cu	$9,62 \pm 0,57$	$0,19 \pm 0,1$	$13,0 \pm 0,1$	11 ± 2
	Co	$3,10 \pm 0,15$	$0,46 \pm 0,1$	$15,2 \pm 0,1$	41 ± 1
	Zn	$2,30 \pm 0,66$	$0,21 \pm 0,2$	$13,3 \pm 0,4$	37 ± 1

4.2. Sílica Mesoporosa

Com a finalidade de se obter sílica mesoporosa funcionalizada com um agente sililante desejado, partiu-se do novo agente sililante derivado do precursor 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano incorporado à molécula de etilenodiamina em meio

homogêneo (GPen). Para efeitos comparativos foi também utilizado o agente sililante comercial *N*-[3-(trimetoxisilil)propil]etilenodiamina (EPTS).

Todo o processo de preparação está esquematizado na Figura 47, mostrando que a partir da formação de micela com a *n*-octilamina, as rotas A e B definem os mesmos procedimentos para a formação do esqueleto inorgânico, a partir do tetraetoxissilano (TEOS) como os agentes sililantes GPen EPTS. Após a hidrólise e extração da amina usada com agente reformador, obtêm-se as sílicas mesoporosas MGNN e MNN, respectivamente.

Nesta etapa foram feitas caracterizações desde o agente sililante preparado bem como as sílicas mesoporosas obtidas.

Estes materiais híbridos inorgânico-orgânico cujas dimensões estão na região de mesoporos são fortes candidatos para uma ampla variedade de aplicações. Dentre estas aplicações, a que merece maior destaque é a que corresponde a remoção de metais pesados como mercúrio, chumbo e cádmio.

Um outro ponto que merece destaque é o método de obtenção desses híbridos. Neste caso, usa-se condições brandas de baixa agressividade ambiental, sendo utilizado água e etanol como solventes. Também a molécula reformadora (template) é recuperada no final destas etapas. Este procedimento é representado na Figura 47.

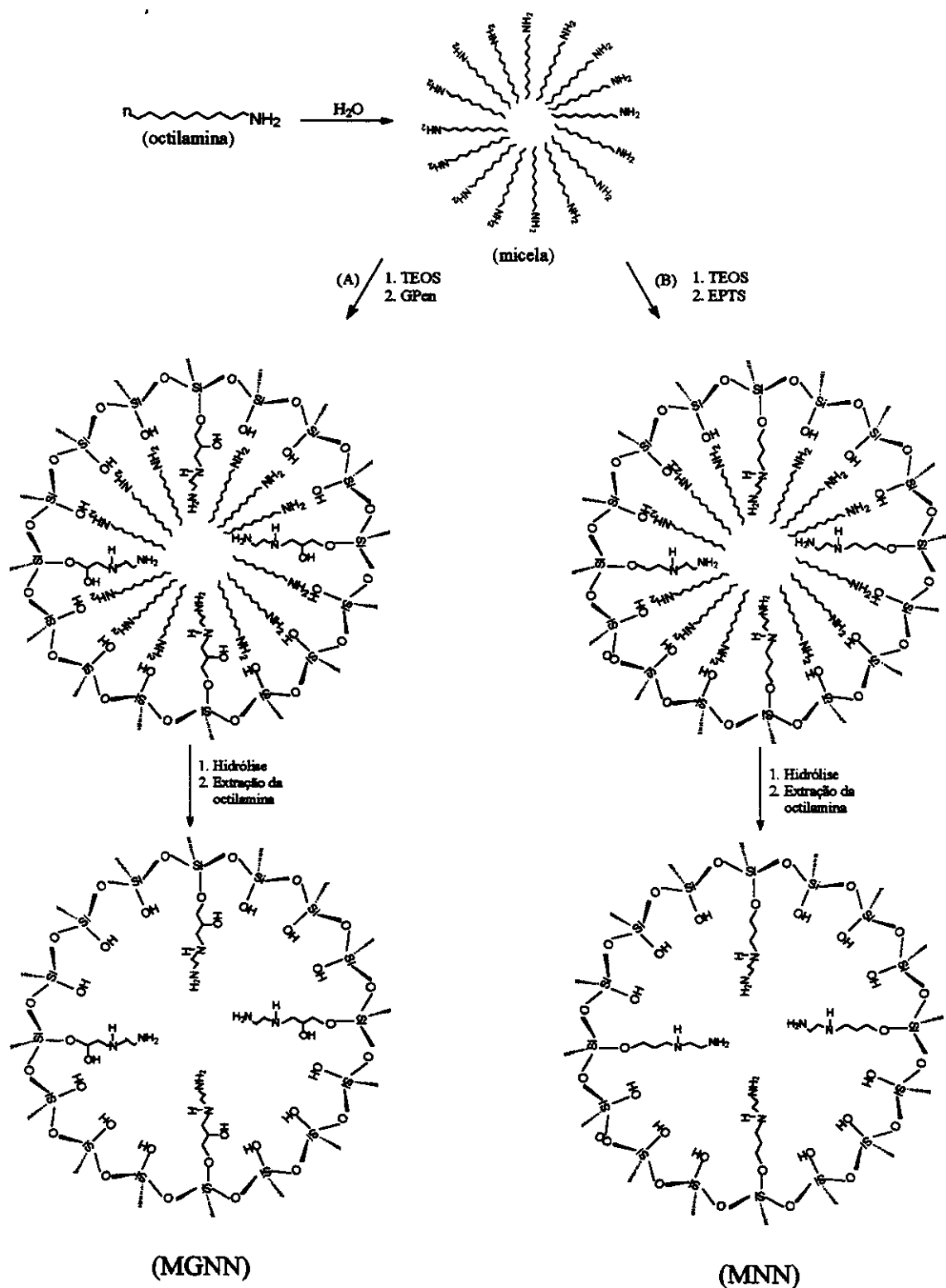


Figura 47. Esquema proposto da formação da mesoestrutura hexagonal com *n*-octilamina como surfactante e posterior remoção do direcionador formando os materiais MGNN e MNN.

4.2.1. Sílicas mesoporosas modificadas

A capacidade inerente da molécula n-octilamina, que contém um grupo polar numa extremidade de uma cadeia de hidrocarbonetos apolar longa, permite a formação da condição estabelecida e descrita na literatura como micela em água, utilizando procedimentos em condições experimentais apropriadas. Quando o tetraetoxissilano (TEOS) é hidrolizado na presença dos silanos GPen e EPTS, ocorre uma polimerização de forma organizada em torno da micela. Em tal organização, o grupo amina da molécula é orientado aos grupos silanóis acessíveis e os grupos aminoalquilsilil são mantidos no interior da micela. As interações surfactante/silanóis podem ser explicadas como um processo de formação de ligação eletrostática ou de ligação de hidrogênio [84]. Os dois agentes sililantes geraram novos híbridos mesoporosos inorgânico-orgânicos após polimerização, tendo o TEOS em volta da micela previamente formada pela n-octilamina em água, como representado na Figura 47. Nesta, está representado também a reação simultânea entre o GPen e TEOS na solução da micela formada. Após a remoção do agente direcionador em etanol à quente, isolou-se a sílica mesoporosa MGNN. Procedimento semelhante foi realizado pela reação do tetraetoxissilano e EPTS, que após extração do direcionador obteve-se a matriz MNN.

4.2.2. Caracterizações físicas

Os híbridos MNN e MGNN apresentaram uma área superficial de 663 ± 14 e $614 \pm 16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ambos valores estão coerentes quando comparados com a área específica da

sílica que foi de $983 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta diminuição é atribuída à incorporação dos agentes sililantes na cavidade do mesoporo, impedindo a adsorção de nitrogênio.

Através do teor de carbono e nitrogênio obtido por análise elementar de ambos os híbridos, obteve-se um valor de $1,69 \pm 0,05$ e $1,62 \pm 0,05$ mmol de grupos pendentes disponíveis por grama do material, respectivamente. O valor de 1,62 para a MGNN é menor devido a extensão da cadeia orgânica do espaçador que é impedido no processo de imobilização.

Tabela 6. Propriedades das sílicas mesoporosas MNN e MGNN. Onde temos a área superficial (S) BET, diâmetro médio de poro (D_p), volume médio de poro (V_p) e densidade (d) de grupos imobilizados por grama de sílica.

	$S / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	D_p / nm	$V_p / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$d / \text{mmol g}^{-1}$
MNN	663 ± 14	10,38	1,81	$1,69 \pm 0,05$
MGNN	614 ± 16	5,36	1,53	$1,62 \pm 0,05$

As isotermas de adsorção de N_2 para os dois materiais são mostradas nas Figuras 49 e 51 e os gráficos de distribuição de poros nas Figuras 50 e 52 e os dados de porosidade referentes às matrizes analisadas, na Tabela 5.

Observa-se que, para ambos os híbridos, foram obtidas isotermas do tipo IV, o que caracteriza a formação de materiais mesoporosos [85-87].

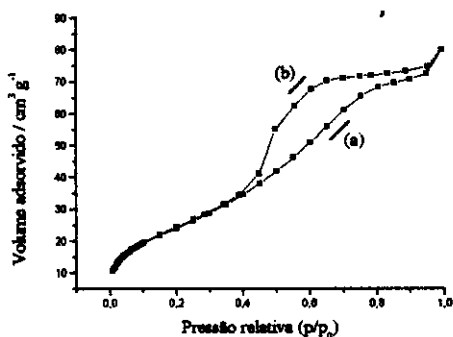


Figura 48. Isoterma de adsorção de N_2 no MGNN, onde (a) é adsorção e (b) dessorção.

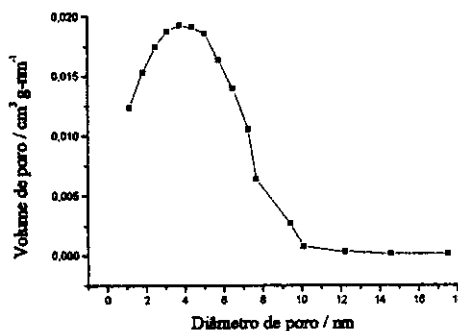


Figura 49. Distribuição de poros referentes as isotermas do MGNN.

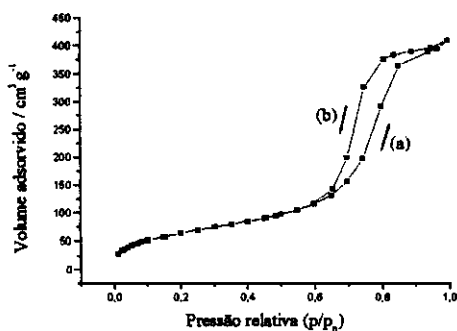


Figura 50. Isoterma de adsorção de N_2 no MNN, onde (a) é adsorção e (b) dessorção.

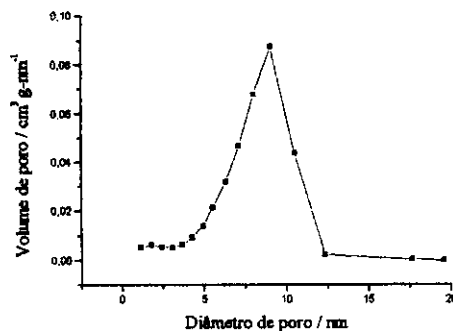


Figura 51. Distribuição de poros referentes as isotermas do MNN.

4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros obtidos para os híbridos mesoporosos MNN e MGNN estão mostrados na Figura 53 e apresentam similaridade no conjunto de bandas. Um pico de sílica típico associado com o esqueleto inorgânico principal [88], pode ser claramente observado tais como: i) uma banda larga e ampla entre 3400 e 3200 cm^{-1} atribuída à frequência de estiramento O-H de grupos silanóis ligados à estrutura inorgânica como também à água

adsorvida, ii) a banda intensa relacionada ao estiramento siloxano em 1100 cm^{-1} , iii) uma banda atribuída à frequência de deformação do grupo Si-OH aparece em 900 cm^{-1} e iv) a banda na região 1650 cm^{-1} atribuída à vibração angular da molécula da água ligada ao esqueleto inorgânico. Outra banda presente em ambos os espectros em 2950 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-H de carbono tetraédrico e outro pico em 1630 cm^{-1} à vibração de deformação de NH_2 . A presença dessas bandas mostra a consonância com a eficiência da co-copolimerização dos agentes sililantes e o TEOS na formação do híbrido mesoporoso inorgânico-orgânico.

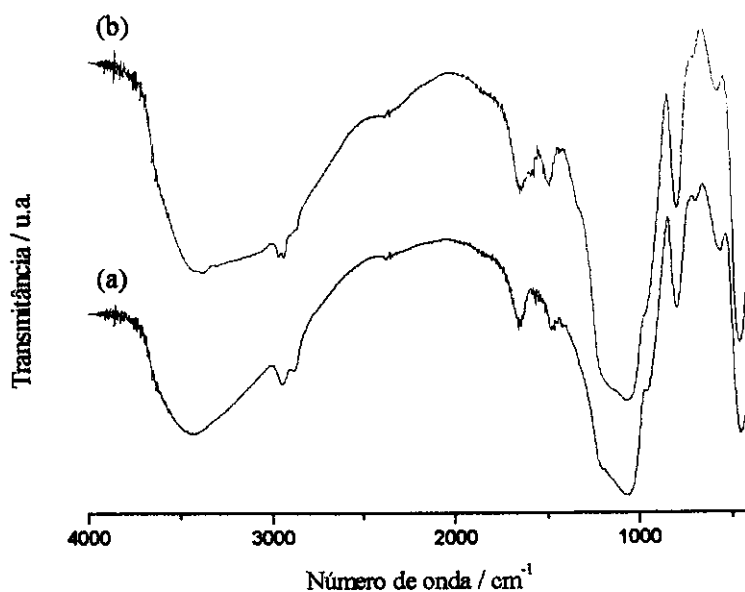


Figura 52. Espectro infravermelho dos híbridos mesoporosos MGNN (a) e MNN (b).

4.2.4. Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X de pó dos produtos sintetizados estão apresentados na Figura 54. Para todas as amostras, observa-se somente um sinal na região em baixo valor de

2 θ , mostrando a formação de uma mesoestrutura bem definida para todos estes produtos [89]. Ambos híbridos apresentam somente um sinal em torno de 2,9 nm, que é característico para difração de uma estrutura de um híbrido mesoporoso hexagonal [90,91].

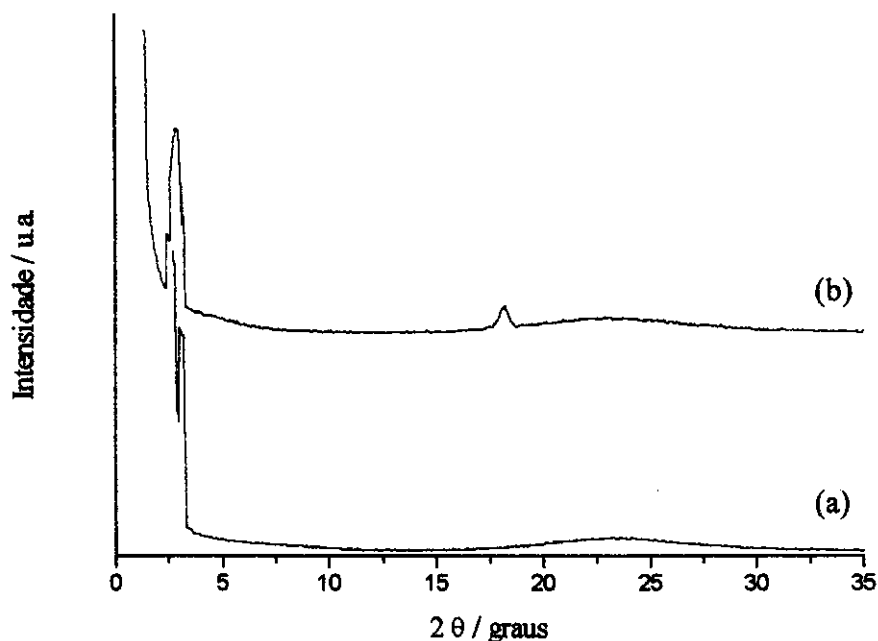


Figura 53. Difração de raios X dos híbridos MGNN (a) e MNN (b).

4.2.5. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

Um importante resultado para enriquecer a informação sobre a imobilização do grupo orgânico na estrutura inorgânica do híbrido formado é o espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido. Ambos espectros para MNN e MGNN estão mostrados na Figura 55. Em ambos se notam cinco sinais bem definidos em 4, 22, 31, 43 e 53 e 4, 27, 32, 43-52 e 75 ppm, respectivamente. Estes picos são atribuídos aos carbonos dos grupamentos

imobilizados, conforme estruturas inseridas, confirmando a imobilização da molécula orgânica no suporte [92].

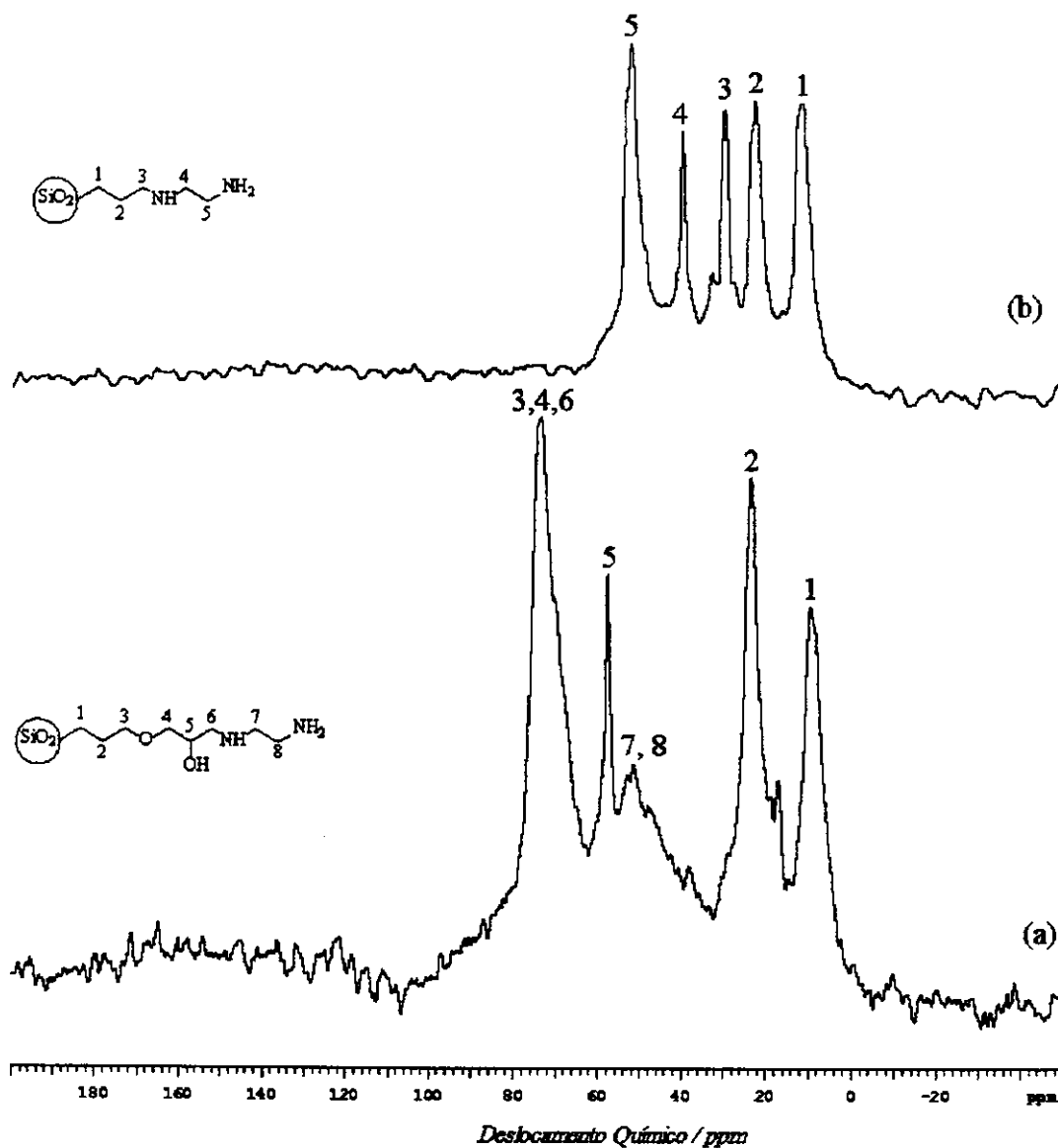


Figura 54. Espectros de RMN de ^{13}C dos híbridos MGNN (a) e MNN (b).

4.2.6. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si

O espectro de RMN de ^{29}Si para ambos materiais híbridos está apresentado na Figura 56. Uma série de sinais típicos da sílica são encontrados em compostos poliméricos inorgânicos descritos como: i) $\text{Si}(\text{OSi})_4$, (Q^4) em - 116 ppm, ii) silanóis livres $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$, (Q^3) em - 106 ppm, iii) ombro de baixa intensidade em - 95 ppm, que é atribuído a Q^2 , $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$. Mais dois sinais são observados em - 65 e - 59 ppm sendo atribuídos a $\text{RSi}(\text{OSi})_3$ (T^4) e $\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OH})_2$ (T^2) originados a partir de unidades estruturais, que sugerem a presença de partes orgânicas ligadas quimicamente à estrutura da sílica [93-96]. Por outro lado, usualmente em sílica mesoporosa hexagonal o sinal referente a Q^4 é mais intenso do que o de Q^3 . Entretanto, nestes casos todas as amostras foram exaustivamente lavadas com água após o processo de remoção do direcionador. Assim, a intensidade do sinal referente a Q^3 é explicada como resultado da hidrólise dos grupos siloxanos que correspondem à espécie Q^4 . Então, a formação do grupo Q^3 é consequência do procedimento de lavagem [97].

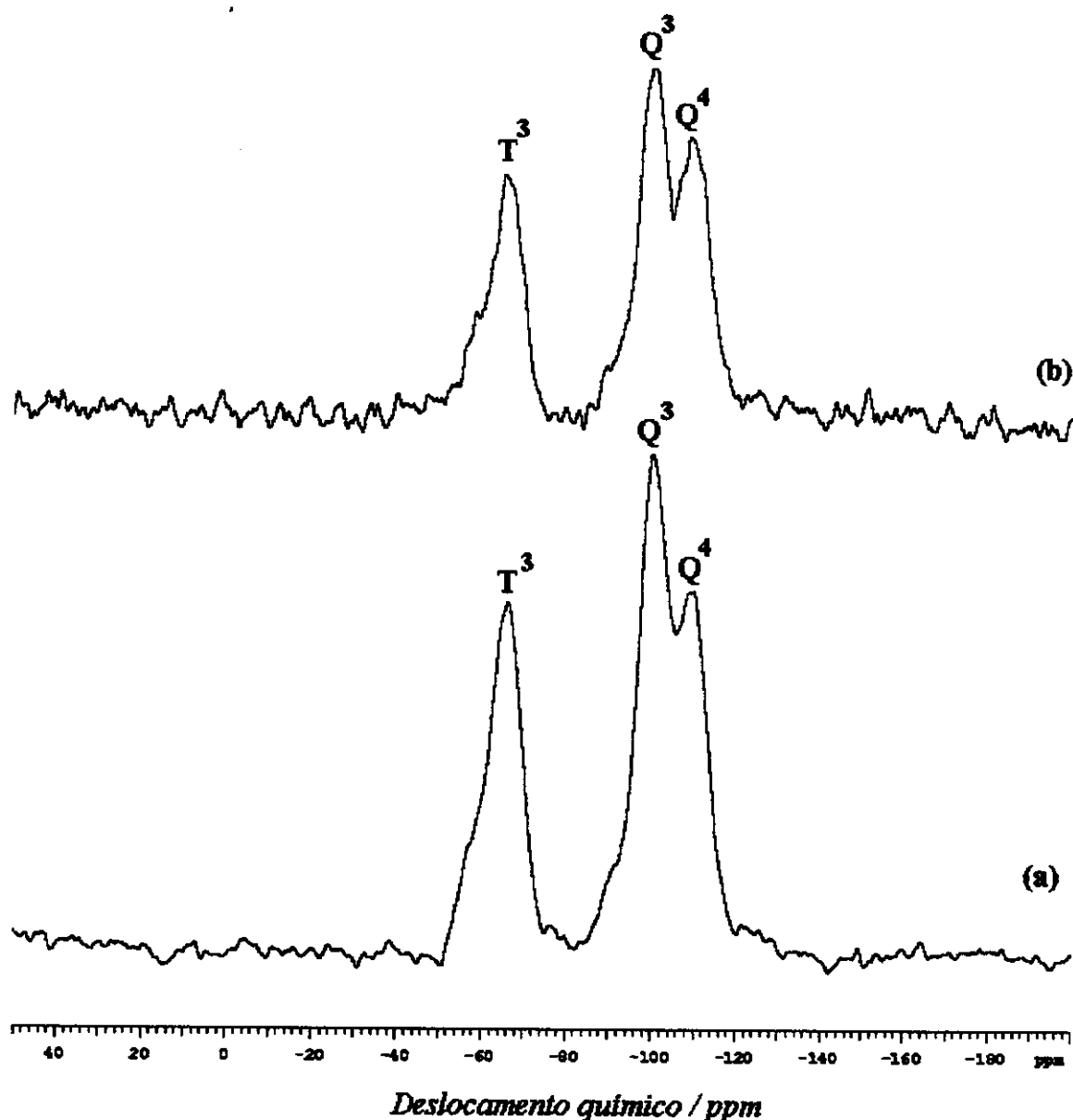


Figura 55. Espectros de RMN de ^{29}Si dos híbridos MGNN (a) e MNN (b).

Os dois agentes modificadores diaminoalquilsilil, sendo um comercial e outro preparado em nosso laboratório apresenta características similares do ponto de vista macroscópico das amostras. As análises de RMN de ^{29}Si , espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X, análise elementar e área superficial confirmam a similaridade de ambos os materiais.

5. CONCLUSÃO

A superfície da sílica gel previamente modificada pelo agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano reagiu com as moléculas etilenodiamina, 1,3-propanodiamina e 2-aminometilpiridina. A rota homogênea utilizada na síntese dos novos materiais permite incorporar uma quantidade maior de grupos orgânicos na superfície do suporte. Isto garante uma capacidade maior no processo de extração de metais. Estas superfícies apresentam alta afinidade para cobre, devido à presença de dois centros básicos de nitrogênio para as moléculas mencionadas. Estas superfícies ancoradas apresentam uma boa capacidade de sorção para os cátions divalentes Ni, Cu, Co e Zn, que permite o uso na extração dos mesmos, que têm características tóxicas, de solução aquosa.

Todas as interações são favoráveis do ponto de vista termodinâmico, apresentando resultados negativos para a energia livre de Gibbs e entalpia e positivo para a entropia. O grupo pendente ancorado age como agente quelante, cujo comportamento sugere a aplicação destas superfícies na remoção de metais.

A síntese de sílica mesoporosa foi obtida através do método direcionador utilizando a n-octilamina como amina neutra na formação da micela, seguida da introdução de dois agentes sililantes apresentando dois nitrogênios como centros básicos. Foram utilizados os silanos *N*-[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina e o obtido em nosso laboratório, como resultado da reação entre 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano e a etilenodiamina, utilizando o TEOS como elemento formador da rede inorgânica. As propriedades físicas do novo material mesoporoso, como área superficial e volume de poro é esperado que dependam do comprimento da cadeia orgânica direcionadora da amina.

Para as sílicas mesoporosas obtidas, a área superficial e o número de moles imobilizados em cada material são muito similares para ambos os híbridos, apesar de que o híbrido MNN apresenta diâmetro de poro maior do que o MGNN. Estas características similares sugerem comparações das propriedades de adsorção destes novos materiais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, England, 1984.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5^a ed., Wiley, New York, 1988.
- [3] D. E. Leyden, Ed., *Silanes Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science, London, 1986.
- [4] K. K. Unger, "Porous Silica, Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography", 2^a edição, Ed Elsevier, New York, 1979.
- [5] C. Airoidi, R. F. Farias, *Quim. Nova*, 23 (2000) 496.
- [6] W. D. Sindorf, G. E. Maciel, *J Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3767.
- [7] S. Ek, A. Root, M. Peussa, Niinistö, *Termochim. Acta*, 379 (2001) 201.
- [8] A. R. Cestari, C. Airoidi, *J. Thermal Anal.*, 44 (1995) 79.
- [9] R. F. Farias, C. Airoidi, *J. Thermal Anal.*, 53 (1998) 751.
- [10] B. Buszewski, M. Jezierska, M. Welniak, D. Berek, *J. High Resol. Chromatogr.*, 21 (1998) 267.
- [11] A. G. S. Prado, L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 2206.
- [12] J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, (1998) 853.
- [13] C. Airoidi, L. N. H. Arakaki, *J. Colloid Interface Sci.*, 249 (2002) 1.
- [14] A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Green Chem.*, 4 (2002) 288.

- [15] L. N. H. Arakaki, A. N. de Sousa, J. G. P. Espinola, S. F. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 249 (2002) 290.
- [16] C. Airoidi, L. N. H. Arakaki, *Polyhedron*, 20 (2001) 929.
- [17] M. R. M. C. Santos, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 183 (1996) 416.
- [18] J. G. P. Espínola, J. M. P. Freitas, S. F. Oliveira, C. Airoidi, *Colloids Surf. A*, 87 (1994) 33.
- [19] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 101.
- [20] I. Halász, I. Sebastian, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 453.
- [21] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 2749.
- [22] A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessière, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2757.
- [23] P. D. Verweij, M. J. Haanepen, J. J. Ridder, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 11 (1992) 371.
- [24] H. J. Hoom, P. Joode, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 115 (1996) 191.
- [25] L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 22 (1999) 246.
- [26] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Polyhedron*, 21 (2002) 2647.
- [27] M. G. Voronkov, N. N. Vlasova, Yu. N. Pozhdaev, *Appl. Organometal. Chem.*, 14 (2000) 287.
- [28] J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Comm.*, (1998) 853.
- [29] P. G. Mingalyov, A. Y. Fadeev, *J. Chromatogr. A*, 719 (1996) 291.
- [30] W. Wasiak, W. Urbaniak, *J. Chromatogr. A*, 757, (1997) 137.
- [31] J. A. Elings, R. Ait-Meddour, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem Comm.*, 2707 (1998).

- [32] L. Henke, P. A. E. Piunno, A. C. McClure, U. J. Krull, *Anal. Chim Acta*, 344 (1997) 201.
- [33] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
- [34] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267 (1995) 865.
- [35] D. J. Macquarrie, *Green Chem.*, (1999) 195.
- [36] J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [37] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 1405.
- [38] Y. V. S. Rao, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36 (1997) 2661.
- [39] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, (1996) 1961.
- [40] D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, S. Tailland, K. A. Utting, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 1843.
- [41] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, *Pure Appl. Chem.*, 31 (1972) 578.
- [42] M. H. Lim, A. Stein, *Chem Mater.*, 11 (1999) 3285.
- [43] V. Kursshev, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 61.
- [44] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.*, 18 (1994) 1007.
- [45] B. K. Das, J. H. Clark, *Chem Comm.*, (2000) 605.
- [46] J. Brown, L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chem Comm.*, (1999) 69.
- [47] E. F. S. Vieira, J. A. Simoni, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2249.
- [48] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, New York, 1994.
- [49] M. G. Fonseca, C. R. Silva, C. Airoidi, *Langmuir*, 15 (1999) 5048.

- [50] J. A. Simoni, C. Airoidi, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, *Colloids Surf. A*, 166 (2000) 109.
- [51] A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawai, D. Y. Zhao, *Chem. Comm.*, 1145 (2000).
- [52] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandnolini, *J. Mater. Sci.*, 33 (1998) 2883.
- [53] S. D. Burnside, H-C. Wang, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 1055.
- [54] E. H. Ruiz, J. M. Rojo, *Nature*, 287 (1980) 28.
- [55] M. Jaroniec, R. Madey, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solid*, Elsevier, New York, 1988.
- [56] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1990.
- [57] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1457.
- [58] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 1 (2000) 6258.
- [59] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Oxford, 1988.
- [60] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [61] C. Airoidi, M. R. M. C. Santos, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1479.
- [62] L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Polyhedron*, 19 (2000) 367.
- [63] L. N. H. Arakaki, L. M. Nunes, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, (2000).
- [64] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry", Saunders College, Orlando, FL, 1996.
- [65] M. Luhmer, J. B. d'Espinose, H. Hommel, A. P. Legrand, *Magnetic Resonance Imaging*, 14 (1996) 911.
- [66] P. D. Verweij, S. Sital, M. J. Haanepen, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Eur. Polym. J.*, 29 (1993) 1603.

- [67] H. J. Hoorn, P. de Joode, D. J. Dijkstra, W. L. Driessen, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, J. Reedijk, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1747.
- [68] W. D. Sindorf, E. G. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7609.
- [69] K. Albert, R. Brindle, J. Schmid, B. Buszewski, E. Bayer, *Chromatographia*, 38 (1994) 283.
- [70] J. J. Yang, I. M. El-Nahhal, G. E. Maciel, *J. Non Cryst. Solids*, 204 (1996) 105.
- [71] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Cal.*, 70 (2002) 135.
- [72] K. Albert, E. Bayer, *J. Chromatogr.*, 544 (1991) 345.
- [73] A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Anal. Chim. Acta*, 432 (2001) 201.
- [74] O. A. C. Monteiro Jr., C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 212 (1999) 212.
- [75] M. G. Voronkov, N. N. Vlasova, Yu. N. Pozhidaev, *Appl. Organometal. Chem.*, 14 (1002) 287.
- [76] J. G. P. Espínola, S. F. Oliveira, W. E. S. Lemus, A. G. Souza, C. Airoidi, J. C. A. Moreira, *Colloids Surf. A*, 166 (2000) 45.
- [77] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 359 (2000) 1.
- [78] M. G. Fonseca, J. A. Simoni, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 369 (2000) 17.
- [79] H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3192 (1958).
- [80] M. G. Fonseca, A. S. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interf. Sci.*, 240 (2001) 533.
- [81] A. G. S. Prado, L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Green Chem.*, 4 (2002) 42.
- [82] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Colloid Interf. Sci.*, 240 (2001) 229.
- [83] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Soc. Dalton Trans.*, 3687 (1999).
- [84] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem Mater.*, 10 (1998) 467.
- [85] T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 8835.

- [86] K. Cassiers, P. Van der Voort, E. F. Vansant, *Chem Comm.*, 2489 (2002).
- [87] S.-Su. Kim, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem Comm.*, 1661 (2002)
- [88] A. G. S. Prado, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 371 (2001) 169.
- [89] M. Ogawa, N. Yamamoto, *Langmuir*, 15 (1999) 2227.
- [90] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 188.
- [91] X. Wang, T. Dou, Y. Xiao, *Chem. Comm.*, 1035 (1998).
- [92] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Microporous Macroporous Mater.*, submetido.
- [93] M. H. Lim, A. Stein, *Chem Mater.*, 11 (1999) 3285.
- [94] D. A. Loy, B. M. Baugher, C. R. Baugher, D. A. Schneider, K. Rahimian, *Chem Mater.*, 12 (2000) 3624.
- [95] J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 37 (2000) 41.
- [96] A. M. Liu, K. Hidajat, D. Y. Zhao, *Chem Comm.*, 1145 (2000).
- [97] A. G. S. Prado, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3823.

APÊNDICE

Tabela A. Dados calorimétricos da interação de nitrato de zinco $0,0489 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogênea (SiGET), em que estão apresentados o número de moles adicionados (n_{ad}) e os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$, diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ e resultante Σ_rQ .

$n_{\text{ad}} 10^5 / \text{mmol dm}^{-3}$	$-\Sigma_{\text{tit}}Q / \text{mJ}$	$-\Sigma_{\text{dil}}Q / \text{mJ}$	$-\Sigma_rQ / \text{mJ}$
0,05	1,84	19,14	17,3
0,1	3,64	36,51	32,87
0,15	5,4	53,29	47,89
0,2	7,07	68,5	61,43
0,24	8,51	79,07	70,56
0,29	9,91	87,67	77,76
0,34	11,15	92,58	81,43
0,39	12,18	97,51	85,33
0,44	13,1	101,01	87,91
0,5	13,94	103,54	89,6
0,54	14,8	105,72	90,92
0,59	15,54	107,8	92,26
0,64	16,16	109,77	93,61

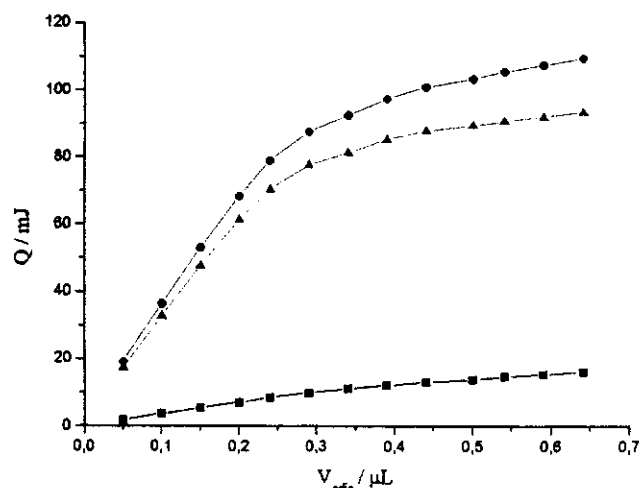


Figura A. Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de zinco $0,0489 \text{ mol dm}^{-3}$ com 20,0 mg de suspensão de sílica incorporada com etilenodiamina em condições heterogêneas (SiGET), em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$ (●), diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ (■) e resultante $\Sigma_r Q$ (▲).

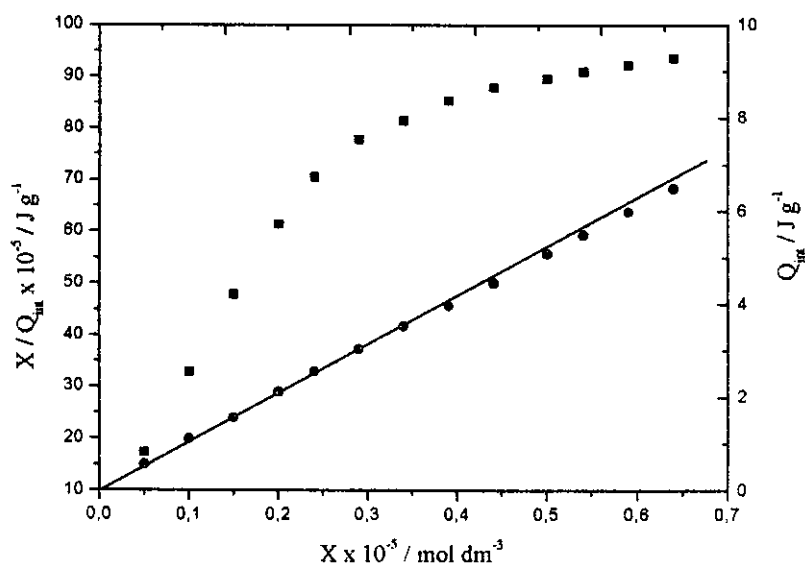


Figura B. Curva da titulação calorimétrica da SiGET da interação de nitrato de zinco $0,0489 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogênea (SiGET) ΣQ_{int} versus X e sua forma linearizada $X/\Sigma Q_{\text{int}}$ versus X .

Tabela B. Dados calorimétricos da interação de nitrato de cobre $0,0515 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogêneas (SiGET), em que estão apresentados o número de moles adicionados (n_{ad}) e os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$, diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ e resultante Σ_rQ .

$n_{\text{ad}} 10^5 / \text{mmol dm}^{-3}$	$-\Sigma_{\text{tit}}Q / \text{mJ}$	$-\Sigma_{\text{dil}}Q / \text{mJ}$	$-\Sigma_rQ / \text{mJ}$
0,05	0,6	121,67	121,07
0,1	1,2	220,76	219,56
0,15	1,74	317,99	316,25
0,21	2,18	388,15	385,97
0,26	2,61	447,75	445,14
0,31	3,03	506,95	503,92
0,36	3,36	562,15	558,79
0,41	3,66	613,33	609,67
0,46	3,96	662,35	658,39
0,52	4,24	703,07	698,83
0,57	4,5	725,58	721,08
0,62	4,75	739,86	735,11
0,67	5	747,68	742,68
0,72	5,3	753,18	747,88
0,77	5,58	756,82	751,24
0,82	5,87	758,75	752,88

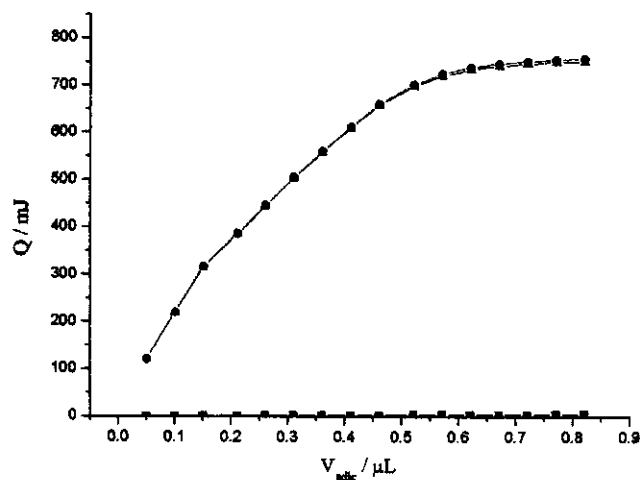


Figura C. Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobre $0,0515 \text{ mol dm}^{-3}$ com 20,0 mg de suspensão de sílica incorporada com etilenodiamina em condições heterogêneas (SiGET), em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$ (●), diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ (■) e resultante Σ_rQ (▲).

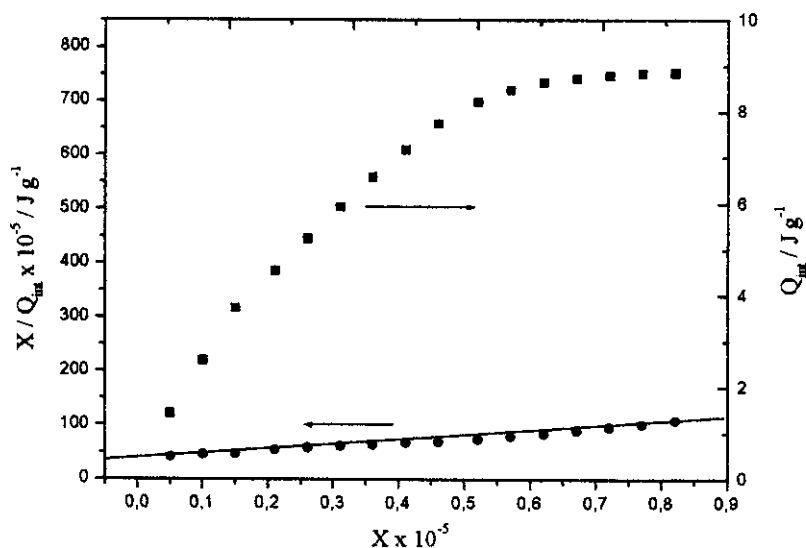


Figura D. Curva da titulação calorimétrica da SiGET da interação de nitrato de cobre $0,0515 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogênea (SiGET) ΣQ_{int} versus X e sua forma linearizada $X/\Sigma Q_{\text{int}}$ versus X .

Tabela C. Dados calorimétricos da interação de nitrato de cobalto $0,0557 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogêneas (SiGET), em que estão apresentados o número de moles adicionados (n_{ad}) e os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$, diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ e resultante Σ_rQ .

$n_{\text{ad}} 10^3 / \text{mmol dm}^{-3}$	$-\Sigma_{\text{tit}}Q / \text{mJ}$	$-\Sigma_{\text{dil}}Q / \text{mJ}$	$-\Sigma_rQ / \text{mJ}$
0,06	1,23	47,13	45,9
0,11	2,08	93,34	91,26
0,17	2,9	147,27	144,37
0,22	3,64	191,87	188,23
0,28	4,34	235,45	231,11
0,33	5	260,02	255,02
0,39	5,45	266,78	261,33
0,44	5,88	268,04	262,16
0,5	6,26	268,7	262,44
0,56	6,63	269,34	262,71

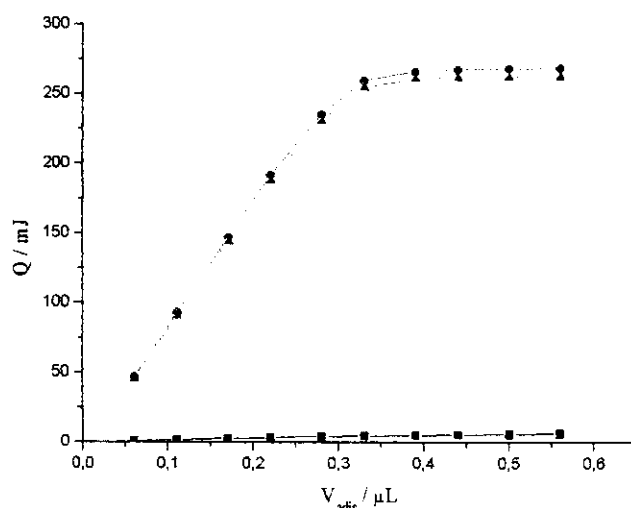


Figura E. Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobalto $0,0557 \text{ mol dm}^{-3}$ com $20,0 \text{ mg}$ de suspensão de sílica incorporada com etilenodiamina em condições heterogêneas (SiGET), em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$ (●), diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ (■) e resultante Σ_rQ (▲).

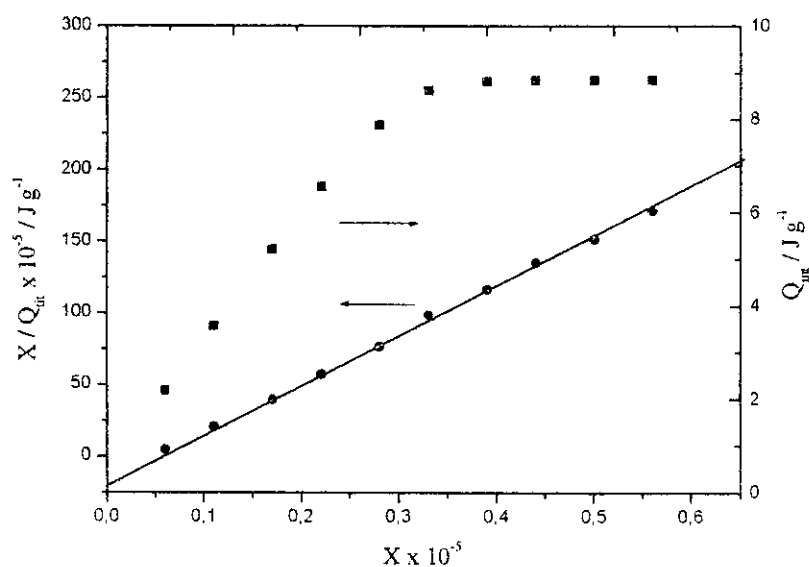


Figura F. Curva da titulação calorimétrica da SiGET da interação de nitrato de cobalto $0,0557 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de $20,0 \text{ mg}$ da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogênea (SiGET) ΣQ_{int} versus X e sua forma linearizada $X/\Sigma Q_{\text{int}}$ versus X .

Tabela D. Dados calorimétricos da interação de nitrato de níquel $0,0469 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de 20,0 mg da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogêneas (SiGET), em que estão apresentados o número de moles adicionados (n_{ad}) e os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$, diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ e resultante Σ_rQ .

$n_{\text{ad}} 10^3 / \text{mmol dm}^{-3}$	$-\Sigma_{\text{tit}}Q / \text{mJ}$	$-\Sigma_{\text{dil}}Q / \text{mJ}$	$-\Sigma_rQ / \text{mJ}$
0,05	0,85	35,8	34,95
0,1	1,65	66,7	65,05
0,14	2,4	77,9	75,5
0,19	3,13	89,7	86,57
0,23	3,78	93,1	89,32
0,28	4,41	96,9	92,49
0,33	5,02	98,6	93,58
0,37	5,55	99,8	94,25
0,42	5,9	100,8	94,9
0,47	6,12	101,7	95,58
0,52	6,35	102,2	95,85

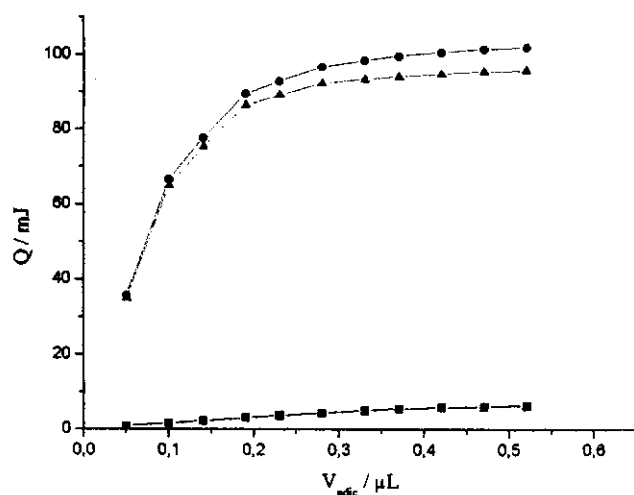


Figura G. Curvas de titulação calorimétrica da interação de nitrato de níquel $0,0469 \text{ mol dm}^{-3}$ com $20,0 \text{ mg}$ de suspensão de sílica incorporada com etilenodiamina em condições heterogêneas (SiGET), em que são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{\text{tit}}Q$ (●), diluição $\Sigma_{\text{dil}}Q$ (■) e resultante Σ_rQ (▲).

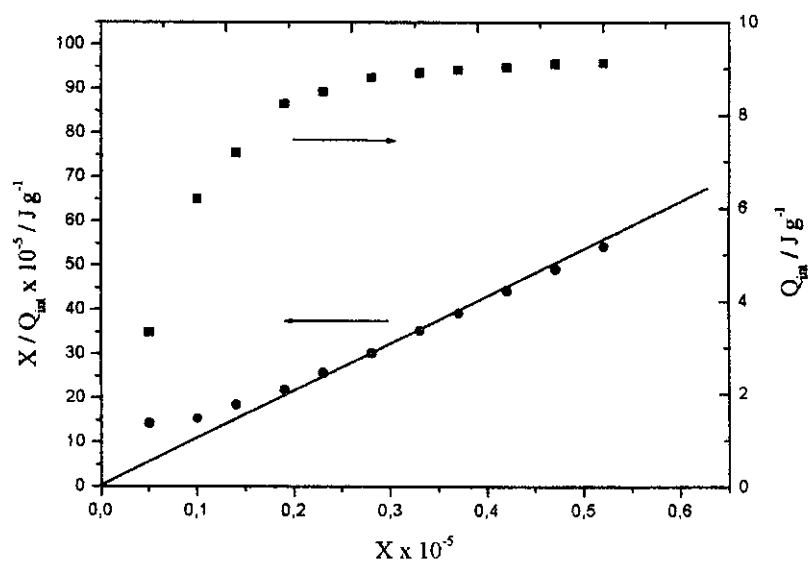


Figura H. Curva da titulação calorimétrica da SiGET da interação de nitrato de níquel $0,0469 \text{ mol dm}^{-3}$ com suspensão de $20,0 \text{ mg}$ da sílica incorporada com etilenodiamina em rota heterogênea (SiGET) ΣQ_{int} versus X e sua forma linearizada $X/\Sigma Q_{\text{int}}$ versus X .