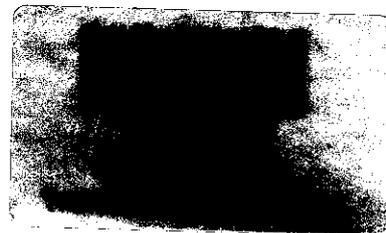
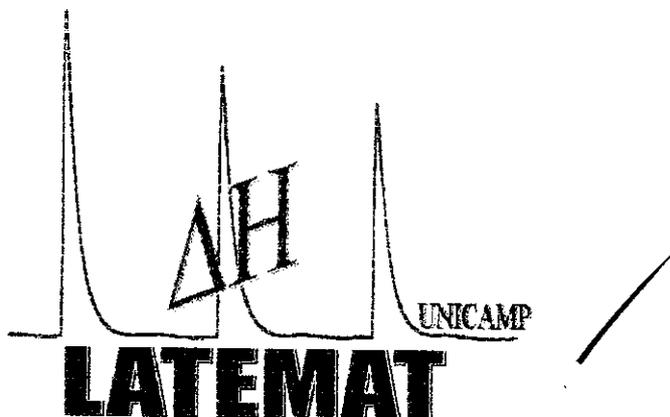


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



Laboratório de Termoquímica de Materiais



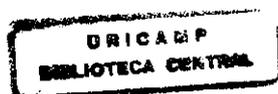
IMOBILIZAÇÃO DE ETILENIMINA, ETILENOSSULFETO, 2-AMINOETANOTIOL EM SÍLICA GEL – TERMODINÂMICA DAS INTERAÇÕES DOS CENTROS BÁSICOS NITROGÊNIO E ENXOFRE COM CÁTIOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

TESE DE DOUTORADO

Aluna: Luiza Nobuko Hirota Arakaki

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

fevereiro/2000



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL DA UNICAMP

Ar12i

Arakaki, Luiza Nobuko Hirota

Imobilização de etilenimina, etilenossulfeto,
2-aminoetanotiol em sílica gel - termodinâmica
das interações dos centros básicos nitrogênio
e enxofre com cátions em solução aquosa /
Luiza Nobuko Hirota Arakaki. -- Campinas,
SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Airoidi, Claudio.

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

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

UNIDADE	IG
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	Ar12i
V.	Ex.
TOMBO BC/	41159
PROC.	278/00
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	2511,00
DATA	16-06-00
N.º CPD	

CM-00142435-1

AGRADEÇO

A **Deus** por ter-me tomado pela minha mão direita e me ajudado...

Isaías 41 – 13

DEDICO:

**Aos meus filhos MARCOS e DAVI, com
muito carinho e amor.**

**Ao meu esposo TOMAZ, pela sua
compreensão e paciência.**

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Claudio Aioldi, pela preciosa orientação, amizade, dedicação e paciência durante todo o cumprimento deste trabalho.
- Aos Professores Dr. José de Alencar Simone, Fred Y. Fujiwara, Yoshitaka Gushiken, José Augusto R. Rodrigues, Antonio R. Cestari, Eunice Fragoso da Silva Vieira e Regina Buffon pelas discussões e sugestões valiosas em muitas partes deste trabalho.
- Aos professores e os funcionários do Instituto de Química que direta e indiretamente contribuíram para o êxito deste trabalho.
- Aos colegas do Laboratório, Liliâne, Oyrton, Cícero, Robson, César, Aécio, Almir, Chan-Chan, Cris, Toshio, Akira, Claudia, Zeca, Mauricéa, Ana Lúcia, Angélica, Claudemir, Reni, Antonio, Emerson, Gardênnia, Bira, Cestari, Eunice, Shirlei, Lilian, Eduardo Toledo, Elvio, Carlos, Neusa e Verinha pela amizade e convivência agradável.
- Aos amigos Maria Aldeiza M. A. Maurera, Angela Fernandes Campos, Liliâne Magalhães Nunes, Neusa Couto, Sonia, Cajá, Marinei Grotta pelos estímulos recebidos.

- Ao CNPq, pela bolsa concedida.

- Ao Exmo.Sr. José Maranhão, Dr. José Aldemir, Dr. José Jesus Maurera, Prof. Maria Aldeiza M. A. Maurera e Zenaide de Oliveira Andrade que colaboraram para que este trabalho pudesse acontecer.

O meu muito obrigada.

RESUMO

TÍTULO: Imobilização de etilenimina, etilenossulfeto, 2-aminoetanotiol em sílica gel – termodinâmica das interações dos centros básicos nitrogênio e enxofre com cátions em solução aquosa.

Aluna: Luiza N. H. Arakaki

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras chave: imobilização, sílica gel, etilenimina, etilenossulfeto, 2-aminoetanotiol, adsorção, termodinâmica

O agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) ancorado na superfície da sílica gel reagiu com etilenimina, $(\text{H}_2\text{C})_2\text{NH}$ (etn). Em rota homogêneo, etn e MPTS reagiram para formar 3-trimetoxipropiltioetilenamina, que foi imobilizado na superfície da sílica. Na reação direta de etn na sílica gel originou $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, produzindo 5,81 mmol de nitrogênio por grama de sílica. Etilenossulfeto $(\text{H}_2\text{C})_2\text{S}$ reagiu com $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, obtendo um novo agente sililante que foi ancorado na sílica pelo processo sol-gel. Em rota heterogênea cloreto de 2-aminoetanotiol foi imobilizado na superfície da sílica utilizando o agente sililante $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$. Em todos os casos os compostos foram caracterizados por análise elementar, IV, RMN de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si , termogravimetria e área superficial.

As superfícies organofuncionalizadas adsorvem cloretos e nitratos de $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ em solução aquosa. O estudo da adsorção foi feito pelo método de batelada, com maior adsorção para os nitratos e derivados de etn, dando a sequência do número de moles fixos $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II})$.

Através de titulações calorimétricas foram obtidas grandezas termodinâmicas das interações cátion-centro básico, com valores entálpicos exotérmicos maiores para o nitrato de cobre. Os valores calculados de ΔG indicaram que as reações foram espontâneas e as entropias são favoráveis para a maioria dos sistemas.

ABSTRACT

TITLE: Immobilization of ethylenimine, ethylenesulfide, 2-aminoethanethiol on silica gel - thermodynamic of interactions between nitrogen and sulfur basic centres with cations in aqueous solution.

Author: Luiza N. H. Arakaki

Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Keywords: immobilization, silica gel, ethylenimine, ethylensulfide, 2-aminoetanotiol, adsorption, thermodinamic

The silylating agent 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) grafted onto silica gel was subsequently condensed with one molecule of ethylenimine (etn). In the homogeneous route, etn and MPTS reacted to yield 3-trimethoxypropylthioethylamine (MPTS), which was covalently anchored on silica gel. The direct reaction of silica and etn gave $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ and its elemental nitrogen analysis showed 5.81 mmol per gram of silica. Ethylenesulfide $(\text{H}_2\text{C})_2\text{S}$ reacted with $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ forming a new silylating agent, which was anchored on silica surface through a sol-gel procedure. The compound 2-aminoethanethiol was immobilized on silica surface through a heterogeneous route, using $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$. The silylating agents and the modified silicas were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, NMR spectroscopy of ^1H , ^{13}C e ^{29}Si , thermogravimetry and surface area.

These modified organofunctionalized surfaces were able to adsorb divalent chloride and nitrate cations from aqueous solution. The adsorption was performed using a batchwise process and the maximum adsorption capacity followed the sequence $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$.

Through calorimetric titrations, the thermodynamic values of cation-basic centre interactions were obtained, with larger exothermic enthalpic values for copper nitrate. The calculated ΔG values indicated that the reactions are spontaneous and the entropy is also favourable for the majority of those systems.

RESUMO CURRICULAR

- **Graduação:** Licenciatura em Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras "Oswaldo Cruz" – São Paulo – 1974.
- **Professora de Química** - Escola Estadual de 2º Grau do Estado de São Paulo - SP – Março/1974 a abril/1978.
- **Graduação:** Bacharel em Ciências Jurídicas e Sociais, Universidade Federal da Paraíba, 1981.
- **Bolsista de Aperfeiçoamento tipo II** – CNPq, Departamento de Ciências Sociais, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, dezembro/1987 a julho/1989.
- **Professora de Química:** Escola Estadual de 2º Grau do Estado da Paraíba – PB desde 1988.
- **Mestrado:** Química Inorgânica, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, 1994.
- **Bolsista de Desenvolvimento Científico Regional** – CNPq, Departamento Tecnologia Mecânica – CT, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, julho/1994 a fevereiro/1995.

- **Congressos Internacionais:** três comunicações apresentadas.
- **Congressos Nacionais:** duas comunicações apresentadas.

Artigos publicados

- 1 - Luiza N. H. Arakaki e Claudio Airoidi, O relevante papel do agente silylante na modificação de superfícies de polímeros, Química Nova, vol.22, nº 2, 1994.
- 2 - Luiza N. H. Arakaki and Claudio Airoidi, Ethylenimine in synthetic routes of new silylating agent – chelating ability of nitrogen and sulphur donor atoms after anchoring onto silica gel surface, Polyhedron, (aceito para publicação).
- 3 - L. N. H. Arakaki, L. M. Nunes, J. A. Simoni and C. Airoidi, Ethylenimine anchored on thiol modified silica gel surface – adsorption of divalent cations and calorimetric data, J. Colloids Interface Sci., (submetido).

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Sílica gel.....	2
1.2. Modificações químicas da superfície.....	5
1.3. Aplicações.....	8
a) Adsorção de metais.....	8
b) Catálise.....	11
c) Trocadores de íons.....	13
d) Enzimas.....	15
e) Aplicações em cromatografia.....	18
f) Aplicação industrial.....	19
g) Outras considerações.....	21
1.4. Calorimetria de solução.....	22
2. OBJETIVOS.....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1. Purificação de solventes e reagentes.....	25
3.2. Preparação e padronização das soluções.....	25
3.3. Síntese da etilenimina	26
3.4. Limpeza e ativação da superfície da sílica gel	27
3.5. Modificação e imobilização da superfície da sílica gel.....	27
3.5.1. Síntese da etilenimina na superfície da sílica gel.....	29
3.6. Etilenossulfeto com sílica gel.....	29
3.6.1. Síntese do agente sililante.....	29
3.6.2. Reação do agente sililante Si-N-S-SH em processo sol-gel.....	30
3.7. Cloreto de 2-aminoetanotiol com sílica gel.....	30
3.7.1. Reação de 3-cloropropiltrimetoxissilano com a superfície da sílica.....	30
3.7.2. Cloreto de 2-aminoetanotiol com $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$	31
3.8. Medidas físicas.....	31

3.8.1. Análise elementar.....	31
3.8.2. Determinação da área superficial.....	31
3.8.3. Termogravimetria.....	32
3.8.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	32
3.8.5. Ressonância magnética nuclear.....	32
3.9. Isotermas.....	33
3.10. Adsorção de cátions metálicos.....	33
3.11. Calorimetria.....	35
3.12. Determinação de entalpia de adsorção.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1. Caracterização da etilenoimina.....	48
4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	48
4.1.2. Ressonância magnética nuclear.....	48
4.2. Imobilização de etilenimina na sílica.....	51
4.2.1. Caracterização através de análise elementar.....	51
4.2.2. Área superficial.....	57
4.2.3. Espectroscopia de absorção na região de infravermelho.....	58
4.2.4. Ressonância magnética nuclear.....	59
4.2.5. Termogravimetria.....	73
4.3. Imobilização do etilenossulfeto na superfície da sílica.....	75
4.3.1. Análise elementar.....	76
4.3.2. Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C e ^{29}Si	77
4.3.3. Medida de área superficial.....	77
4.3.4. Termogravimetria.....	80
4.3.5. Espectros na região do infravermelho.....	81
4.4. Imobilização de cloreto de 2-aminoetanotiol.....	82
4.4.1. Espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si	83
4.4.2. Espectros na região do infravermelho.....	85
4.4.3. Termogravimetria.....	89
4.5. Adsorção de cátions metálicos sobre as superfícies.....	90

4.5.1. Tempo de equilíbrio nas adsorções.....	91
4.5.2. Isoterma de adsorção.....	91
4.5.3. Termogravimetria.....	106
4.6. Determinações calorimétricas.....	107
5. CONCLUSÕES	115
6. BIBLIOGRAFIA.....	117

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela		Página
1	Dados da titulação calorimétrica de adsorção de solução aquosa de nitrato de cobre de concentração $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$ em 42,27 mg da matriz $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, apresentando os somatórios de números de moles adicionado (Σn_{ad}), dos efeitos térmicos de reação ($\Sigma \Delta_{\text{r}}h$), de diluição ($\Sigma \Delta_{\text{d}}h$) e resultante ($\Sigma \Delta_{\text{r}}h$)	42
2	Principais frequências na região de infravermelho da etilenoimina	49
3	Resultados de análise elementar de C, N, H, S para as diversas sílicas organomodificadas: $\equiv\text{Si}-\text{SH}$, $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ obtido pelo método heterogêneo (het) e $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ obtida pela reação direta ($\text{SiO}_2 + \text{etn}$).	51
4	Relação C/N, C/H e C/S dos compostos imobilizados nas superfícies de sílica modificadas, onde Calc é o resultado experimental e Esp é o esperado teoricamente.	52
5	Percentuais calculadas (calc) e esperados (esp) de C, H, N e S obtidos através de análise elementar do novo agente sililante sintetizado, Si-N-S-SH	76

- 6 Percentagem (%) de C, N e S e quantidade (mmol g^{-1}) encontrados através de análise elementar e relação C/N, C/S do composto $\equiv\text{Si-N-S-SH}$, calculado (calc) e experimental (esp) 76
- 7 Principais frequências dos agentes sililantes APTS, Si-N-S-SH e do composto imobilizado $\equiv\text{Si-N-S-SH}$ 81
- 8 Adsorção de MX_2 ($\text{M}^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}$ e $\text{X}^- = \text{Cl}$ e NO_3) nas superfícies $\equiv\text{Si-SNH}_2$, obtidos pelos métodos homogêneo (hom) e heterogêneo (het). As quantidades moles fixas (n_f), foram obtidas no patamar da isoterma de adsorção e os valores de n^s e r foram calculados a partir da equação linearizada de Langmuir apresentando ainda a relação M^{2+} /centro básico (B) para cada adsorção 93
- 9 Número de moles fixos (n_f) e os valores de n^s de $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu, Ni e Co}$), sobre as superfícies $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ($\text{SiO}_2 + \text{etn}$), $\equiv\text{Si-N-S-SH}$ e $\equiv\text{Si-S-NH}_2^*$ a $298 \pm 1 \text{ K}$. 94
- 10 Valores termodinâmicos obtidos através das titulações calorimétricas de $\equiv\text{Si-S-NH}_2$, com MX_2 ($\text{M}^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}$ e $\text{X}^- = \text{Cl}$ e NO_3) tendo os valores de $\Delta_{\text{int}}H$, ΔG , ΔS e o coeficiente de correlação r 109
- 11 Valores termodinâmicos obtidos através das titulações calorimétricas de $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\equiv\text{Si-N-S-SH}$ e $\equiv\text{Si-S-NH}_2^*$, com $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}$), apresentando os valores de $\Delta_{\text{int}}H$, ΔG , ΔS e o coeficiente de correlação r . 112

ÍNDICE DE FIGURA

Figura		Página
1	Diferentes formas de grupos silanóis na superfície da sílica gel (a) silanóis livres, (b) silanóis geminais e (c) silanóis vicinais.	3
2	Diferentes formas de ligação entre moléculas de água e os grupos Silanóis da superfície da sílica gel.....	4
3	Eliminação de água e condensação dos grupos silanóis com o aumento da temperatura.....	4
4	Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado.....	6
5	Rotas heterogênea A e homogênea B utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica.....	7
6	Representação do ancoramento e incremento da molécula na superfície da sílica pelo processo sol-gel.....	11
7	Imobilização do complexo de metal de transição M na superfície da sílica gel.....	13
8	Síntese de um organossiloxano contendo complexo de ródio através das rotas A e B.....	14
9	Síntese de um trocador iônico de bases fraca (a) e forte (b).....	16
10	Roteiro de obtenção de trocador iônico de ácido forte.....	17
11	Imobilização do organossilano sulfonado na superfície da sílica, para uso como reforço em artigos de borracha.....	20
12	Formação de ligações cruzadas provocadas pelo enxofre com o organossilano imobilizado.....	20
13	Reação de funcionalização da superfície da sílica.....	28
14	Diagrama do calorímetro isotérmico de condução de calor do tipo	

	LKB-2277 sendo: (1) cilindro de medida, (2) banho de água termostatizada, (3) vasos calorimétricos, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostatizados, (6) trocador de calor.....	36
15	Esquema da cela de titulação calorimétrica do sistema LKB-2277, (1) ampola de titulação, (2) trocadores de calor, (3) motor de agitação removível, (4) cânula de colocação de microseringa.....	37
16	Curvas do efeito térmico provocado por titulação calorimétrica de 0,03639 g de $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ com $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em água a $298,15 \pm 0,02 \text{ K}$	39
17	Titulação calorimétrica de 0,03639 g de $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ suspensos em $2,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada e titulada com solução aquosa de nitrato de cobre de concentração $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$. Os valores de efeitos térmicos resultantes $\Sigma\Delta_r h$ (— \blacktriangle —) são obtidos através da subtração da titulação de $\Sigma\Delta_{\text{tit}} h$ (— \blacksquare —), pela diluição $\Sigma\Delta_{\text{dil}} h$ (— \bullet —), Vad é o volume adicionado de titulante.....	41
18	Isoterma de adsorção e sua forma linearizada para a adsorção de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ em $\equiv\text{Si-S-NH}_2$, obtido a partir de 2-aminoetanotiol em solução aquosa de concentração inicial variando entre 0,016 a $0,049 \text{ mol dm}^{-3}$ e massa em torno de 50 mg.....	44
19	Isoterma de titulação calorimétrica e sua forma linearizada para a Adsorção de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ em solução aquosa de concentração $1,26 \text{ mol dm}^{-3}$ em 0,02522 g de $\equiv\text{Si-SNH}_2$	47
20	Espectro de RMN de ^1H da molécula etilenimina.....	50
21	Espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS do composto obtido $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (A), espectro simulado através do computador (B) e de decomposição, dando os sinais C e D.....	56
22	Espectro na região do infravermelho de 4000 a 2000 cm^{-1} : (A) MPTS, (B) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ e (C) etilenimina.....	58
23	Espectro na região do infravermelho de 4000 a 1000 cm^{-1} : (A) sílica gel; (B) $\equiv\text{Si-SH}$ e (C) $\equiv\text{Si-S-NH}_2$	60

24	Espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C da estrutura $\equiv\text{Si}-\text{SH}$, composto 2 da Figura 13.....	62
25	Espectro de RMN de ^{13}C do composto 4, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, da Figura 13.....	63
26	RMN de ^1H do composto 4 do esquema 4, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, da Figura 13.....	64
27	RMN de ^{13}C CP/MAS, e $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtido pela rota homogênea.....	66
28	RMN de ^{13}C CP/MAS, e $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtido pela rota heterogênea.....	67
29	Espectro de CP/MAS de ^{29}Si da sílica gel ativada.....	68
30	Espectro de CP/MAS de ^{29}Si $\equiv\text{Si}-\text{SH}$	69
31	Tipos das principais vizinhanças químicas dos átomos de silício de alcoxissilanos imobilizados.....	70
32	Espectro de CP/MAS de ^{29}Si do composto $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtido pela rota heterogênea.....	71
33	Espectro de CP/MAS de ^{29}Si do composto $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtido pelo processo homogêneo.....	72
34	Curva termogravimétrica da sílica (A), $\equiv\text{Si}-\text{SH}$ (B), $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtidos pelas rotas heterogênea (C), homogênea (D) e do composto $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (E).....	74
35	RMN de ^{13}C CP/ MAS do composto $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$	78
36	RMN de ^{29}Si do composto $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$	79
37	Curva termogravimétrica da sílica (a) e do composto $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$ (b).....	80
38	RMN de ^{13}C CP/ MAS do composto $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$	84
39	RMN de ^{13}C CP/ MAS do composto $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$	86
40	RMN de ^{29}Si do composto $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$	87
41	RMN de ^{29}Si do composto $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$	88
42	Curva termogravimétrica da sílica (a), $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ (b) e $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$	89
43	Resultados dos estudos da influência do tempo na adsorção dos íons $\text{Cu}(\text{II})$ em solução aquosa à $298 \pm 1 \text{ K}$, sobre as superfícies de $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ (■); $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$ (●) e $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (▽).....	92

44	Isoterma de adsorção de MCl_2 contendo moléculas de etn ancorado na superfície da sílica, apresentando o grupo tiol $\equiv\text{Sil-S-NH}_2$ sintetizado pelo processo heterogêneo com Ni(II) (\blacktriangle), Cu(II) (\blacksquare) e Co (II)(\bullet) a 298 ± 1 K.....	95
45	Isoterma de adsorção de nitratos divalentes Cu (\blacksquare), Ni (\blacktriangle) e Co (\bullet) sobre $\equiv\text{Sil-SNH}_2$, sintetizado pelo processo homogêneo a 298 ± 1 K.....	96
46	Isoterma de adsorção do nitrato de cátions divalentes Cu (\blacksquare), Ni (\blacktriangle) e Co (\bullet) sobre $\equiv\text{Sil}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ em solução aquosa a 298 ± 1 K.....	97
47	isoterma de adsorção nitratos divalentes na forma de Cu (\blacksquare), Ni (\blacktriangle) e Co (\bullet) sobre $\equiv\text{Sil-N-S-SH}$ em solução aquosa à 298 ± 1 K.....	98
48	Forma linearizada das isotermas de adsorção para nitrato (o) e cloreto de cobre (\blacksquare) na superfície da sílica modificada com etn, pelo processo heterogêneo ($\equiv\text{Sil-SNH}_2$).....	99
49	(a) $\equiv\text{Sil-SNH}_2$ obtido pelo processo heterogêneo e (b) obtido pelo processo homogêneo.....	102
50	Esquema de adsorção dos íons M^{2+} sobre a superfície da sílica modificada, mostrando os centros básicos dos grupos pendentos em proporção 1:1 (a) e 1:2 (b).	103
51	Espectro eletrônico do suporte de $\equiv\text{Sil-SNH}_2$ obtido pelo processo Heterogêneo (A); complexado com nitrato de cobre (B) e cloreto de cobre (C), em suspensão em tetracloreto de carbono no intervalo de 450 a 900 nm.....	105
52	Curvas termogravimétricas da (a) sílica gel ativada, $\equiv\text{Sil-SNH}_2$ imobilizado pelo (b) processo heterogêneo e (c) cloreto de cobre adsorvido nesse suporte.....	106
53	Efeito térmico da titulação na suspensão de 0,0873 g de $\equiv\text{Sil-N-S-SH}$ em $2,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada e titulada com a solução de nitrato de cobre de concentração $0,935 \text{ mol dm}^{-3}$ a $298,15 \pm 0,02$ K. A curva resultante (\blacksquare) é obtida pela diferença entre a titulação (\blacktriangle) e a diluição (\bullet).....	108

SÍMBOLOS E ABREVIÇÕES

etn = etilenimina
ets = etilenossulfeto
MPTS = mercaptopropiltrimetoxissilano
APTS = aminopropiltrimetoxissilano
CPTS = cloropropiltrimetoxissilano
TEOS = tetraetoxissilano
EDTA = etilenodiaminotetracetato (sal dissódico)
TMS = trimetoxissililpropilmetacrilato
Sil-N-S-SH = 2-[2-[3(trimetoxissilil)propilamina]etilenotiol]etanotiol
GOD = glicose oxidase
(R'O) = alcóxido
R'OH = álcool
S-OH = substrato hidroxilado
≡Sil-SH = superfície da sílica modificado com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano
≡Sil-SNH₂ = superfície da sílica modificado com etilenimina
≡Sil-N-S-SH = superfície da sílica modificado com etilenossulfeto
≡Sil-Cl = superfície da sílica modificado com 3-cloropropiltrimetoxissilano
X = grupo funcional
Y = grupo funcional
M = metal
IV = infravermelho
RMN = ressonância magnética nuclear
CP = polarização cruzada
MAS = rotação em ângulo mágico
TGA = análise termogravimétrica
 ΔH = variação de entalpia, em kJ mol⁻¹
 ΔG = variação de energia livre, em kJ mol⁻¹
 ΔS = variação de entropia, em J K⁻¹ mol⁻¹
K = constante de equilíbrio
g = grama
mmol = milimol
min = minuto
h = hora
s = segundo
ms = milissegundo
dm³ = decímetro cúbico
cm³ = centímetro cúbico
K = kelvin
L = grupo ligante
 δ = deformação angular
 ν = deformação axial

resp = respiração
(as) = assimétrico
(s) = simétrico
susp = suspensão
SI = superfície imobilizada
het = heterogêneo
hom = homogêneo
 n_f = número de moles fixos (mol g⁻¹)
 n^s = número máximo de cátion adsorvido

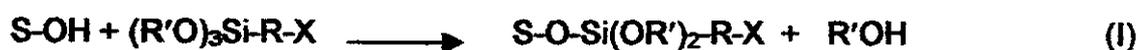
1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios que despertou enorme interesse entre pesquisadores nos últimos cinquenta anos, foi sem dúvida, a possibilidade de se modificar a superfície de um polímero, aparentemente inerte, através de reações simples ou complexas, e tirar proveito das propriedades físicas e químicas destes materiais, tornando-os úteis em várias aplicações tecnológicas. Dentre os materiais de características poliméricas destacam-se os orgânicos como: poliéster, poliamina, uretana, celulose, dextrana, agarose, etc e os materiais inorgânicos como a sílica, zeólitos, vidro, argila, silicato, hidroxiapatita, etc. As primeiras modificações de superfícies desses materiais começaram timidamente, com objetivos principalmente catalíticos [1].

O que se pretende com modificações de polímeros, denominados também de suportes, é que o agente modificador tenha uma efetiva ligação com a superfície, de modo que, se este suporte se envolver em uma série de reações, após atingir a etapa final desejada, ou seja a formação de quelante, a estrutura polimérica deste material deve permanecer inalterada. Portanto, cuidados especiais devem ser tomados na escolha dos suportes para a imobilização. Na maioria das vezes, os métodos utilizados envolvem uma combinação de um ou mais tipos de ligações, visando a fixação do substrato na superfície. Estes métodos podem ser designados como: a) ligação covalente; b) adsorção; c) policondensação e d) revestimento do suporte [2]. Claro que em muitos casos, podem conter mais de um tipo de reação no processo de imobilização inclusive simultaneamente. Durante a imobilização do tipo covalente, por exemplo, podem ocorrer policondensações ou mesmo adsorção de alguns substratos na superfície do suporte.

Os agentes sililantes são vastamente empregados para este propósito. Eles devem ter certas características bem definidas, assim como superfície receptora. O termo sililação refere-se à fixação no suporte de um triorganossilil, principalmente espécies como trimetilalcoxissilil [3,4]. Os silanos organofuncionalizantes mais empregados são do tipo bifuncional: $Y_3Si-R-X$. A aplicabilidade destes silanos bifuncionais é determinada pela reatividade dos seus grupos X, no extremo da cadeia

orgânica. R é normalmente formado por três grupos metílenos, ligados ao átomo de silício. Por outro lado, Y é mais comumente usado na forma de um haleto (Hal) ou mesmo um grupo amina (NH₂), porém, do ponto de vista experimental Y é encontrado como sendo o grupo alcóxido (R'O). Esse último aspecto é relevante do ponto de vista prático, porque os silanos com tais grupos reagem facilmente com os substratos hidroxilados, como representado genericamente por S-OH. Como resultado dessa reatividade, forma-se uma ligação covalente entre as moléculas de silano e a superfície hidroxilada do suporte, com conseqüente eliminação do correspondente álcool, R'OH. Como pode ser representado pela Equação I, onde apenas um grupo da superfície reage:



Outro aspecto importante está relacionado às duas extremidades da molécula de silano, que quando livres, podem sofrer modificações separada ou simultaneamente, dependendo das condições da reação. A reatividade do grupo trialcoxi e a natureza específica do grupo funcional X são determinantes na utilidade de certos silanos, que podem ser extensivamente variados, facilitando uma ampla aplicabilidade desses tipos de compostos. De um modo geral, após a imobilização no suporte, o novo material pode ser utilizado na extração de cátions metálicos de soluções aquosas ou não aquosas, em catálise, como trocadores iônicos, em cromatografia, industrialmente, etc [3].

1.1. Sílica gel

A sílica gel é um suporte inorgânico que contém dispersos por toda superfície uma elevada quantidade de grupos silanóis -OH, sensíveis a diversas reações com agentes sililantes. A estrutura básica do esqueleto inorgânico é constituída de unidades tetraédricas de SiO₄ distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos (=Si-

O-Si≡). É um material com características amorfas, resistente, poroso, formando partículas irregulares que podem ser trituradas e selecionadas granulometricamente [5,6]. Os grupos silanóis são provenientes da condensação do ácido silícico durante o processo de preparação da sílica gel. São esses grupos silanóis que conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes [7], e por isso mesmo, podem ser hidratados através da adsorção de moléculas de água. Assim, conforme a distribuição dos grupos na superfície, três tipos de silanóis são conhecidos: livres (isolados), pareados ou geminais e vicinais [8], como ilustra a Figura 1.

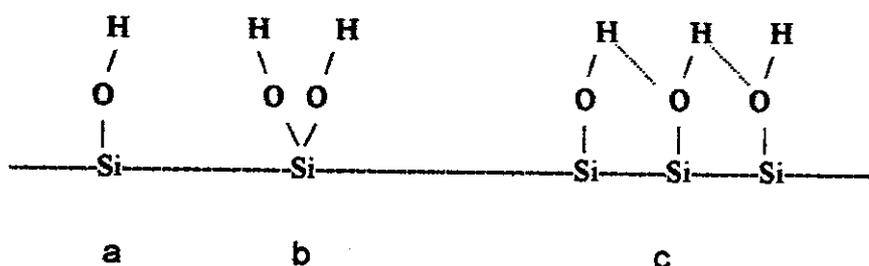


Figura 1. Diferentes formas de grupos silanóis na superfície da sílica gel (a) livres, (b) geminais e (c) vicinais.

Na superfície da sílica gel podem existir, além dos grupos silanóis, moléculas de água fisicamente adsorvidas ou ligadas por ligações de hidrogênio, como mostra a Figura 2. Esta cobertura dos grupos silanóis pelas moléculas de água influenciam na própria reatividade da superfície.

A remoção das moléculas de água por tratamento térmico é um fator importante para tornar livre os grupos silanóis e conseqüentemente melhorar a reatividade da superfície da sílica. As moléculas de água fisicamente adsorvidas podem ser removidas na faixa de temperatura de 373-423 K, onde o suporte é ativado sem afetar a quantidade de grupos silanóis. Esta ativação consiste em eliminar as moléculas de água residuais, através de vácuo (10^{-4} Torr) com aquecimento (150° C), as quais formam ligações de hidrogênio com os grupos silanóis da superfície [5,9]. Acima desta faixa de temperatura, os grupos silanóis começam a condensar formando grupos siloxanos [5], diminuindo assim a quantidade de grupos silanóis e desta forma, reduzindo a

reatividade da superfície. Um esquema representativo deste processo pode ser visto na Figura 3.

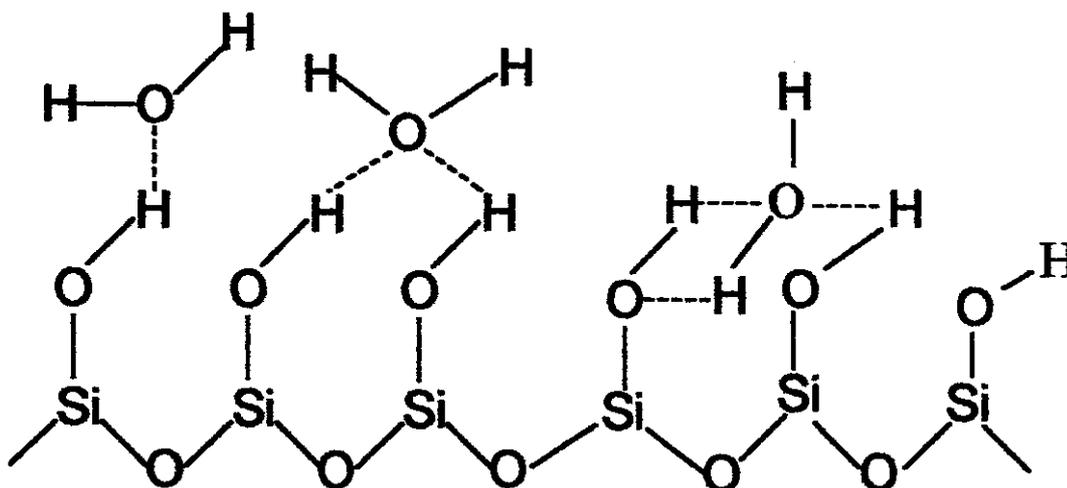


Figura 2. Diferentes formas de ligação entre moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica gel

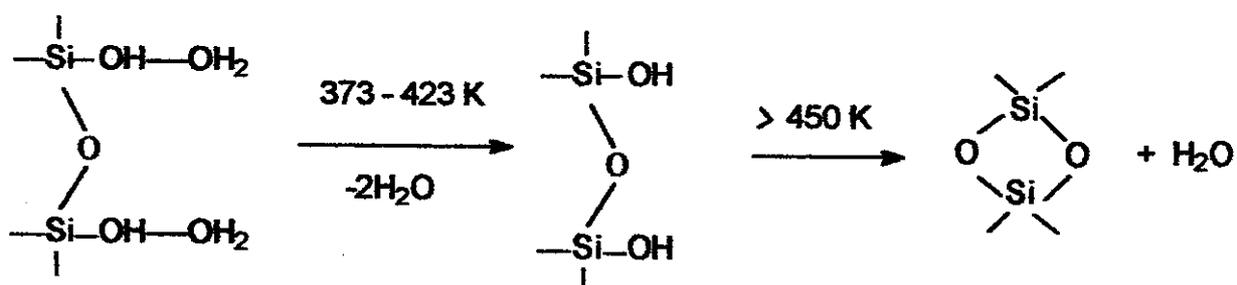


Figura 3. Eliminação de água e condensação dos grupos silanóis com o aumento da temperatura

1.2. Modificações químicas da superfície

A superfície da sílica gel ativada contém elevada densidade de grupos silanóis $-OH$, em torno de 4,5 a 5,0 mmol por nm^2 por grama de sílica, como mostra a Figura 4, os quais são responsáveis, como se sabe pela reação com os agentes sililantes, genericamente representados por $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, que podem ser ancorados à superfície de três maneiras distintas.

Durante o processo de imobilização, a nova superfície muda suas propriedades e geralmente é denominada, organofuncionalizada. Para que ocorra a organofuncionalização é indispensável haver a ativação dos grupos silanóis. Isto facilita a ligação aos grupos Y dos organossilanos. Como o grupo alcóxido é extremamente sensível à hidrólise, a imobilização do agente deve ser feita em meio não aquoso. O sucesso da reação depende da disponibilidade dos grupos silanóis em formar ligações covalentes com o agente sililante, podendo estas serem: monodentada, bidentada ou tridentada [10]. No entanto, as formas mais comuns de ligação são do tipo mono e bidentadas, como mostra a Figura 4.

A forma de ancoramento de um agente na superfície de um suporte pode ser criteriosamente feita através de duas rotas ou caminhos [2,11-14]. A representação destas duas rotas estão mostradas na Figura 5.

Pela rota A, o composto organossilano é ancorado à superfície, sendo depois modificado pelo substituinte nucleofílico, tirando-se proveito do substrato desejado. A rota B envolve o procedimento inverso, isto é, ocorre primeiramente a substituição na molécula desejada, seguida do ancoramento do silano modificado na superfície do suporte. A rota A é mais utilizada devido às facilidades operacionais, apesar da rota B ser mais fácil e proporcionar melhores condições no processo de caracterização, levando inclusive, em muitos casos, à fixação de maior quantidade de agentes sililantes numa determinada área da matriz. A sílica tem sido um dos materiais inorgânicos mais utilizados no processo de ancoramento, envolvendo uma enorme variedade de agentes sililantes como se pode constatar na literatura [1,3,11,15-19].

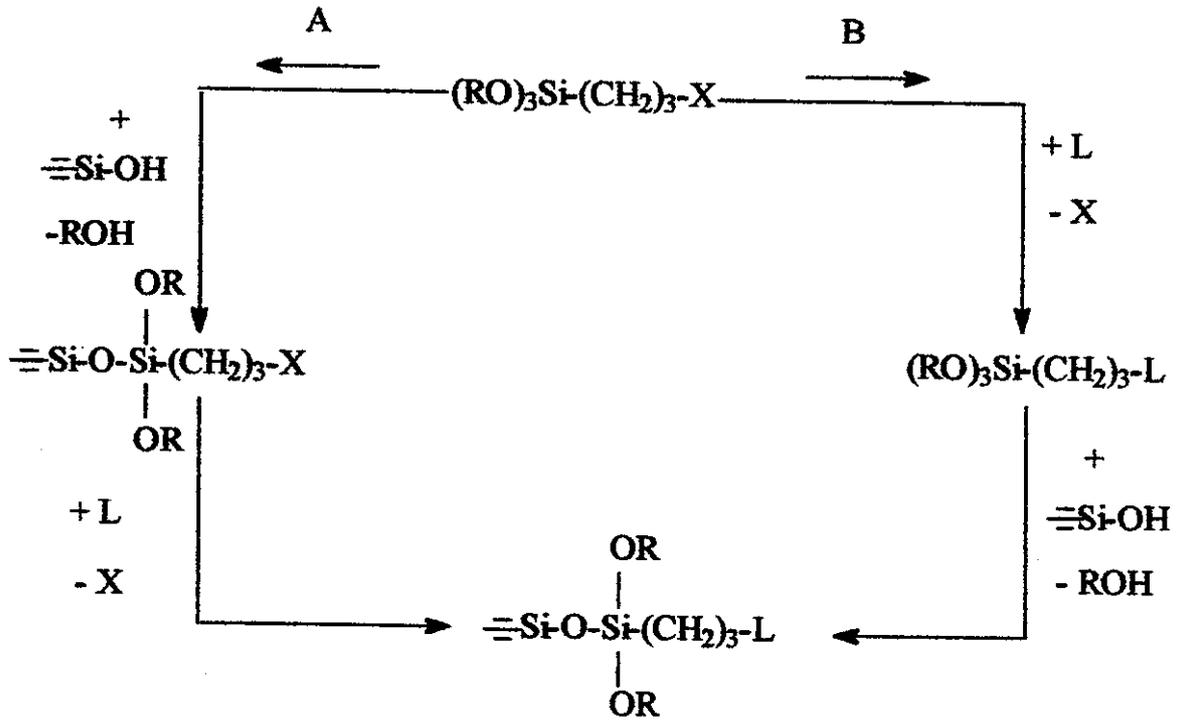


Figura 5. Rotas heterogênea A e homogênea B utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica.

1.3. Aplicações

Muitas são as aplicações das superfícies modificadas com agentes sililantes. Tem sido amplamente utilizados os polímeros inorgânicos, em particular a sílica gel e mais recentemente, outros compostos inorgânicos naturais como crisotila [20], hidroxiapatita [21,22] ou sintéticos como os fosfatos de titânio [23], estanho [24]. Cresceu o emprego sistemático da imobilização nestas três décadas mais recentemente, principalmente em sílica, porque este suporte oferece distintas vantagens em relação aos suportes orgânicos. Neste sentido, alguns aspectos merecem destaque: a) a imobilização em sílica pode ser feita por uma variedade de agente sililantes, permitindo a obtenção de diferentes grupos funcionais pendentes; b) os grupos funcionais são imobilizados na superfície do já existente suporte inorgânico, que difere do orgânico, já que este tem uma matriz de alto teor de ligações cruzadas, o que pode requerer horas para atingir o equilíbrio; c) a sílica não sofre inchamento em solventes orgânicos; d) oferece grande resistência à solventes orgânicos e e) uma importante propriedade está associada à alta estabilidade térmica [5,25]. Esse conjunto de propriedades são requisitos importantes para a ação específica do material modificado para finalidades analíticas, o que, em muitos casos, é o objetivo procurado. Assim, do ponto de vista da química de coordenação, idealizam-se agentes com uma diversidade de funções tal que, as moléculas assim formadas, possam atuar com grande atividade no sentido de agir como quelante na retirada de cátions de um meio e de preferência com alta seletividade [15,18]. Desta forma, alguns usos mais marcantes desses tipos de agentes imobilizados serão apresentados em tópicos específicos.

a) Adsorção de metais

A adsorção consiste em adicionar uma espécie, também denominada de adsorbato que se fixa à uma superfície com função adsorvente. Diferentes tipos de interações são responsáveis pelas ligações que mantêm juntos o adsorvente e o adsorbato. Em princípio essas interações são iguais àquelas que operam entre dois átomos ou moléculas. Porém, no caso de adsorção, as interações distinguem-se das

interações moleculares em gases, pelo fato de que as distâncias entre as moléculas do adsorbato e superfície adsorvente (íons, átomos ou moléculas na superfície) serem pequenas, quando comparadas com as distâncias entre moléculas no estado gasoso. Assim, as interações adsorvente/adsorbato são análogas às interações moleculares em meio condensado, aqui referindo-se à solução. O fenômeno de adsorção tem, portanto, muito em comum com a dissociação ou solvatação de líquidos.

Muitos modelos foram desenvolvidos para se explicar o comportamento do fenômeno de adsorção de um gás sobre uma superfície [26,27]. Dentre estes, o modelo de adsorção de Langmuir encontra grande aceitação até os dias de hoje [28]. O modelo original de Langmuir considera a adsorção em monocamada, cujo efeito de adsorção pode produzir um efeito térmico independente da extensão da superfície, com intensidade semelhante às interações existentes entre átomos e moléculas no estado sólido [28]. Este modelo original já sofreu muitas adaptações, entre elas têm-se o caso da teoria de Brunauer, Emmett e Teller, que é uma ampliação do modelo original para englobar também adsorção gasosa em multicamada [29].

A adsorção em solução é de grande importância prática e o modelo monomolecular de Langmuir é bastante utilizado para esse propósito. A adsorção em solução é um processo mais complicado que uma adsorção gás - sólido, devido às interações adicionais envolvidas no sistema, como interações adsorvente/solvente, solvente/solvente e solvente/adsorbato, as quais devem ser considerados, quando se analisa cuidadosamente sistemas desse tipo [30-32].

Para que os silanos tenham alto teor de adsorção, faz-se necessário a existência de centros básicos nas cadeias pendentes ligadas às matrizes inorgânicas. Neste sentido, o aumento do número de átomos com pares de elétrons desemparelhados, nas várias cadeias orgânicas causam um aumento considerável na ação complexante sobre os cátions no seio da fase líquida. Têm sido explorados vários tipos de ligantes contendo centros básicos como oxigênio [33-35], nitrogênio [36-38], enxofre [39-41] e fósforo [42-44]. Por outro lado, há um considerável número de moléculas ancoradas contendo nitrogênio ou oxigênio e em menor escala, também enxofre, ou a combinação de todos, resultando em complexos grupos, cujos centros podem coordenar cátions de maneira mono ou polidentado [45-52]. O crescente aumento desses grupos tomam

mais efetivo o agente quelante na retirada de cátions metálicos de soluções com baixíssima concentração de soluto, na ordem de ng ml^{-1} [53-55]; na retirada cátions de soluções de cloreto de sódio [56], na concentração de traços de poliânions metálicos a partir de água do mar ou de efluentes [12,13,57-61].

Os estudos no sentido de obter quelantes que pudessem apresentar grande potencialidade em adsorver cátions metálicos, utilizaram substratos contendo uréia, metiluréia, 1,3-dimetiluréia [12,13], os quais foram funcionalizados na superfície da sílica, seguindo o esquema da Figura 4 e que, devido às características das moléculas imobilizadas, complexam facilmente cátions em solução aquosa e não aquosa. Todas essas superfícies, acrescidas daquelas imobilizadas com grupos amino [62] ou tiol [41,63,64], acetilidrazina [65] e aminopiridinas [36,66] tiveram determinadas as grandezas termodinâmicas dos equilíbrios de extração de cátions na interface sólido/líquido.

O alcoxissilano 3-trimetoxissililpropil-etilenodiamina foi imobilizado em sílica pelo processo sol-gel [67,68], através da reação deste com tetraetoxissilano em meio ácido. Esse composto (1) sofreu novas reações com glutaraldeído e etilenodiamina, formando os compostos (2) e (3), respectivamente. Esse último, sofreu redução [69,70], como ilustrada na Figura 6. Nota-se que este processo ocorre em sucessivas etapas, resultando num aumento de cadeia do agente sililante com acréscimo de centros básicos para interagir com cátions metálicos, sendo ainda proposto o mecanismo de polimerização, que é induzido pela presença do dialdeído [70]. Este roteiro de síntese utilizou-se da capacidade de formação de base de Schiff $-\text{N}=\text{CH}-$, fato este que é explorado em preparações de outras superfícies, através do método de recobrimento da sílica gel, como exemplo, destacam-se o uso de ácidos formilsalicílico [71] e 5-formil-3-amilazosalicílico [72]. Com o objetivo de expandir a cadeia carbônica do agente sililante ancorada e incrementar funções dos grupos pendentes, dois procedimentos aparentemente opostos são usados como na abertura do anel do agente (3-glicidoxipropil)trimetosissilano na reação com derivados bis-benzimidazóis [73] e na reação do agente 3-mercaptopropiltrimetoxissilano com etilenimina ou sulfeto de etileno [74].

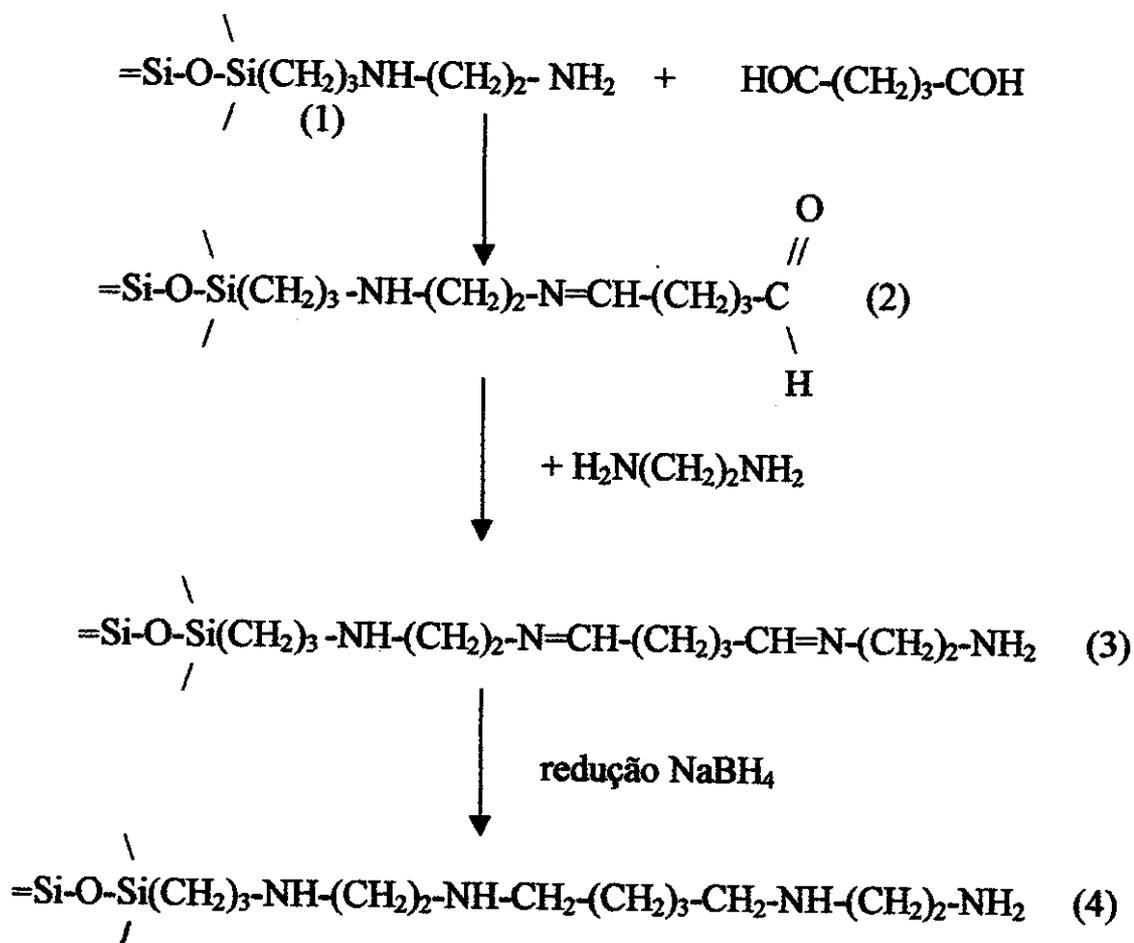


Figura 6 - Representação do ancoramento e incremento da molécula na superfície da sílica obtida pelo processo sol-gel.

Em quaisquer casos, as novas superfícies modificadas possuem alta capacidade em extrair seletivamente cátions de uma mistura.

b) Catálise

As primeiras publicações, envolvendo catalisadores suportados sobre óxidos

inorgânicos surgiram na década de setenta. Estas tratavam da polimerização de dienos sob a ação de complexo pi-alil de cromo, zinco e níquel ancorados sobre sílica e alumina, e polimerização de etileno por bistrifenilsilicromato fixado sobre a sílica e outros suportes [75]. Vale ressaltar que os catalisadores de metais de transição ancorados sobre sílica gel são considerados de última geração. Estes combinam a atividade e seletividade dos catalisadores heterogêneos tradicionais [1,3]. Os catalisadores ancorados na superfície da sílica apresentam uma série de vantagens em relação aos seus análogos homogêneos [1] tais como: a) são facilmente separados no final da reação por simples filtração; b) os suportes como a sílica, alumina e zeólitos [76] são de baixo custo; c) o catalisador suportado pode ser usado em sucessivas operações e d) são termicamente estáveis à altas temperaturas e e) apresentam também alta estabilidade hidrolítica e à radiação [1, 60].

A preparação de catalisadores contendo metais de transição pode ser efetuada seguindo várias rotas, conforme pode ser visto na Figura 7.

A sílica xerogel preparada pelo processo sol-gel tem sido usada como suporte para catalisadores metálicos. Esta preparação é feita em condições amenas através da hidrólise e condensação de $\text{Si}(\text{OR})_4$ em presença do trialcossilano desejado. Na funcionalização obtém-se um material do tipo $x\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_{3/2} - (\text{CH}_2)_n - \text{L}$, em que é possível controlar a densidade do ligante ancorado na superfície da sílica. O novo material contendo o cátion pode ser usado para um determinado fim catalítico [3, 77]. Assim, foi preparado um complexo de ródio, seguindo dois caminhos onde são exploradas duas rotas sintéticas. Primeiro, o silano organometálico monomérico contendo enxofre reage com o composto $\text{RhCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$, que é em seguida polimerizado. No caminho B o organossilano é polimerizado para depois reagir com o composto de ródio, dando o mesmo complexo imobilizado na superfície da sílica, conforme mostra a Figura 8. Por outro lado, quando a sílica gel foi funcionalizada com etilenodiamina e depois heterogeneizada com molibdênio, o novo material obtido mostrou-se ativo na epoxidação do cicloexeno [78].

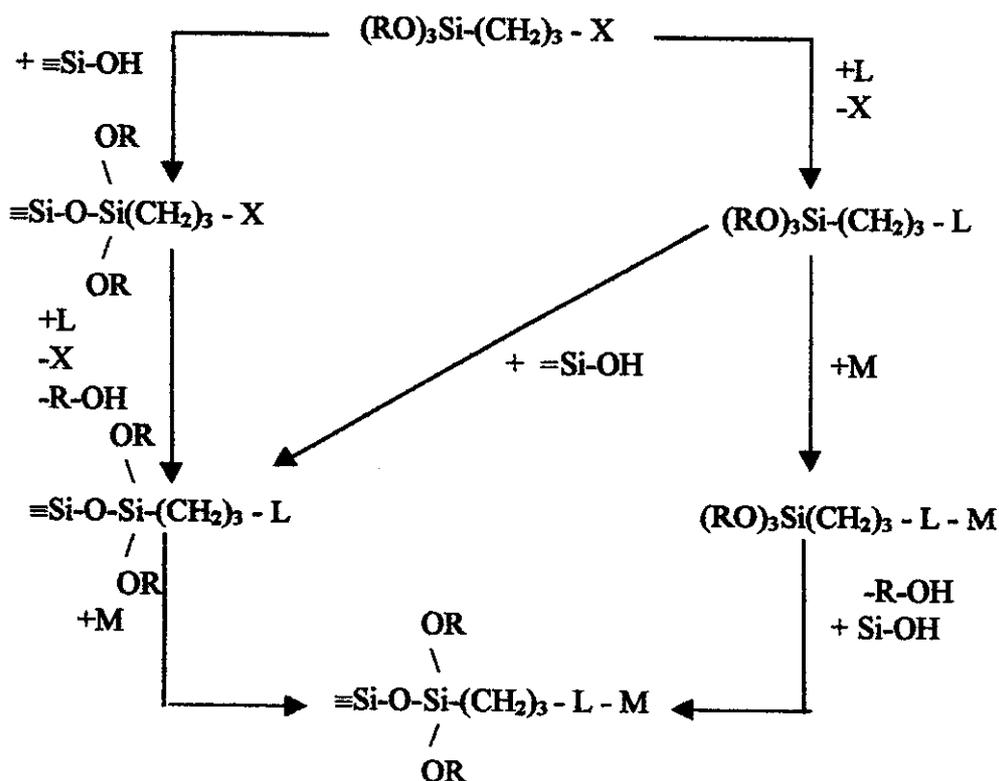


Figura 7 - Imobilização do complexo de metal de transição M na superfície da sílica gel.

c) Trocadores de íons

Os trocadores de íons quimicamente ancorados na sílica gel e outros suportes minerais, são produzidos em escala semi-industrial. As suas propriedades como alta estabilidade térmica, não inchamento e alta taxa de troca dão vantagens à estas matrizes sobre os análogos organopoliméricos [60]. Os organossilanos do tipo epoxi [79], 3-aminopropiltrialcoxissilano [80], 3-mercaptopropiltrialcoxissilano [81] e sua forma oxidada [40, 71], ancoradas na superfície da sílica gel, podem efetivar reações de trocas iônicas. As superfícies imobilizadas com agentes sililantes clorados, quando tratados, conduzem a um trocador aniônico [82], ao contrário dos derivados de ditiocarbamatos [83].

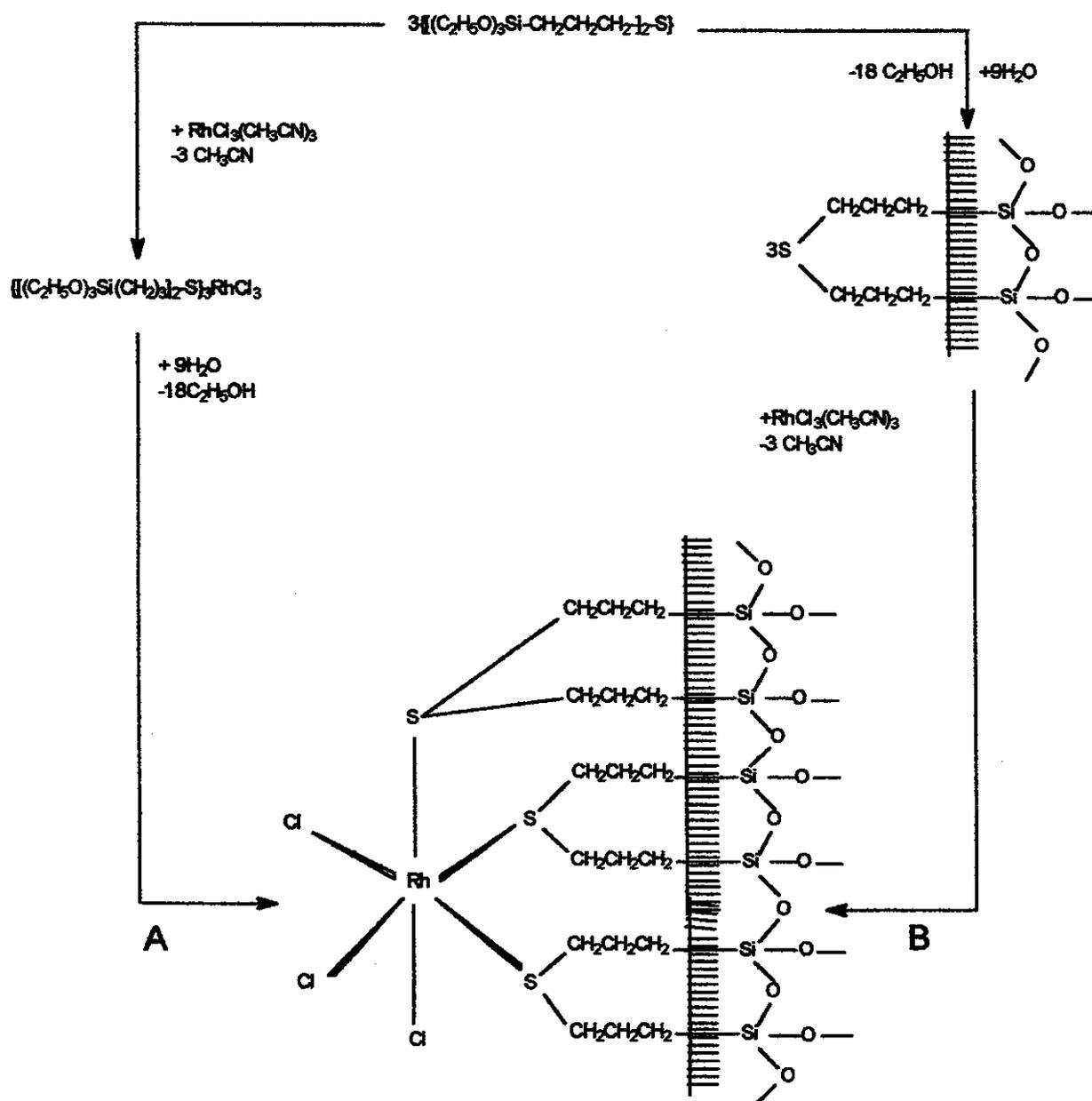


Figura 8 - Síntese de um organossiloxano contendo complexo de ródio através das rotas A e B.

Os trocadores iônicos mais eficientes podem ser obtidos através de policondensação de silanos bifuncionais. Estes materiais possuem alta concentração de grupos funcionais, os quais estão ligados diretamente à matrizes via ligação carbono-

silício, o que os tornam resistentes à hidrólise. A maior vantagem é que esse tipo de trocador iônico é também estável a altas temperaturas, como exemplo, tem-se a policondensação do agente organofuncionalizado monomérico contendo a amina terciária.

O silano amino funcionalizado é obtido a partir de uma reação estequiométrica, bem definida, entre 3-cloropropiltrialcoxissilano e amônia sob alta temperatura e pressão [3]. Na presença de água o composto polimeriza, formando uma amina funcionalizada sólida, contendo estruturas de polissiloxanos, observado na Figura 9. Esta substância é um trocador iônico de base fraca, a qual pode ser quaternizada com a adição de clorometano, utilizado portanto, como um trocador iônico de base fraca. Por outro lado, ao ser quaternizada com a adição de clorometano, o mesmo pode atuar como um trocador iônico de base forte [3].

Da mesma forma, pode-se obter trocador iônico de ácido forte, seguindo o mesmo princípio. O silano organofuncionalizado contendo enxofre é policondensado com subsequente quebra oxidativa da ligação entre átomos de enxofre na presença de peróxido de hidrogênio. Este composto mostra excepcionais propriedades, especialmente em relação à estabilidade térmica, já acima de 573 K. Portanto, esse composto pode ser utilizado em reações que necessitem de catalisadores ácidos, sólidos e que atuem a elevadas temperaturas [3]. Um esquema desta preparação é mostrado na Figura 10.

d) Enzimas

As enzimas são catalisadores que podem executar a função de induzir, governar e melhorar o rendimento de reações. No entanto, as maiores dificuldades no seu uso comercial estão relacionadas à instabilidade e dificuldade em obtê-las puras [84]. Com a finalidade de sanar esses problemas, muitas investigações foram desenvolvidas nesta área, com grande ênfase na imobilização, utilizando-se uma variedade de técnicas e empregando-se diversos tipos de suportes, como os orgânicos, gelatina fotográfica [85], polímeros sulfonados [86], derivados de celulose [87], quitosana [88], acrílico [89] ou inorgânicos como óxidos de ferro [90], estanho [91], sílica [92-94], etc.

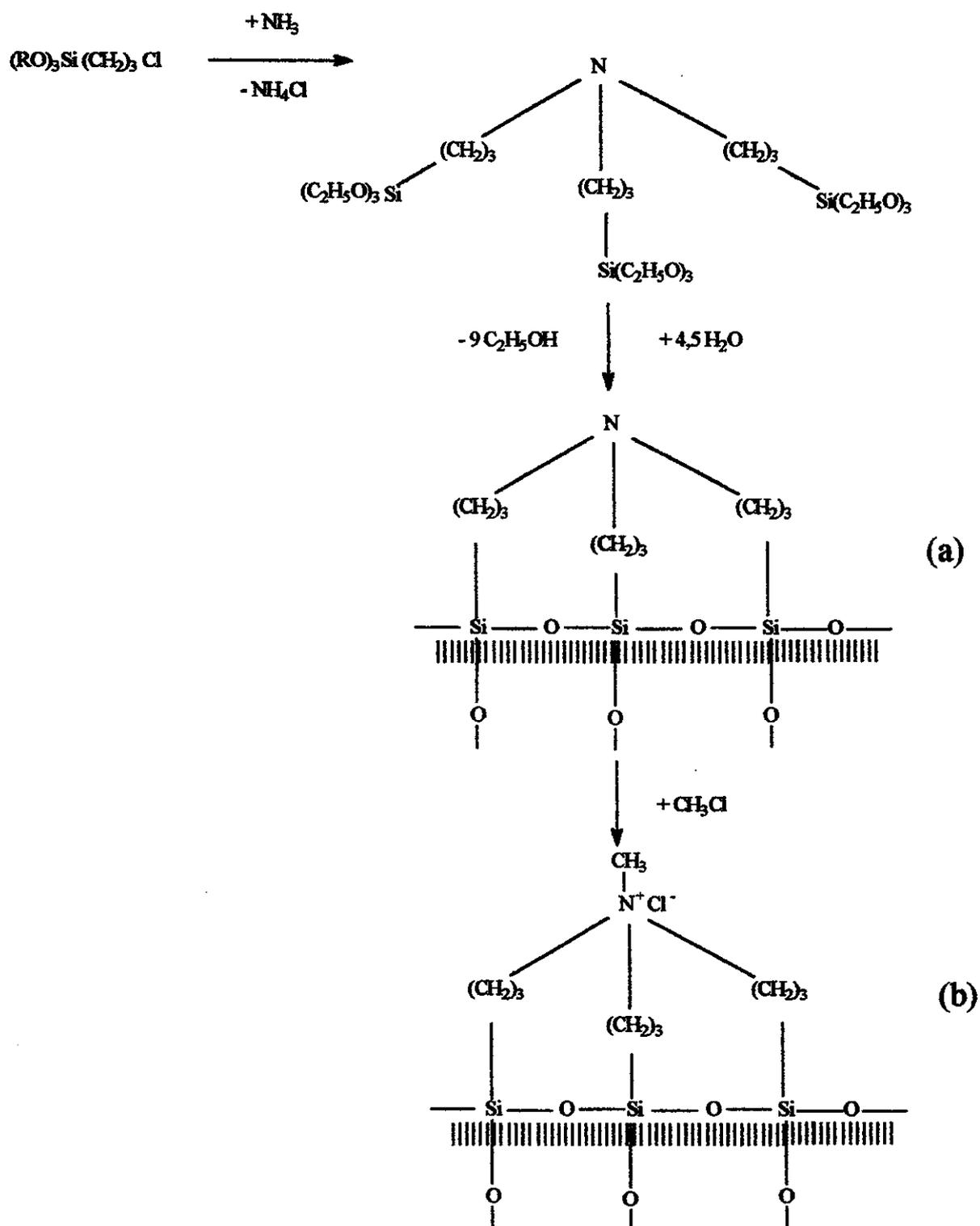


Figura 9 - Síntese de um trocador iônico de bases fraca (a) e forte (b).

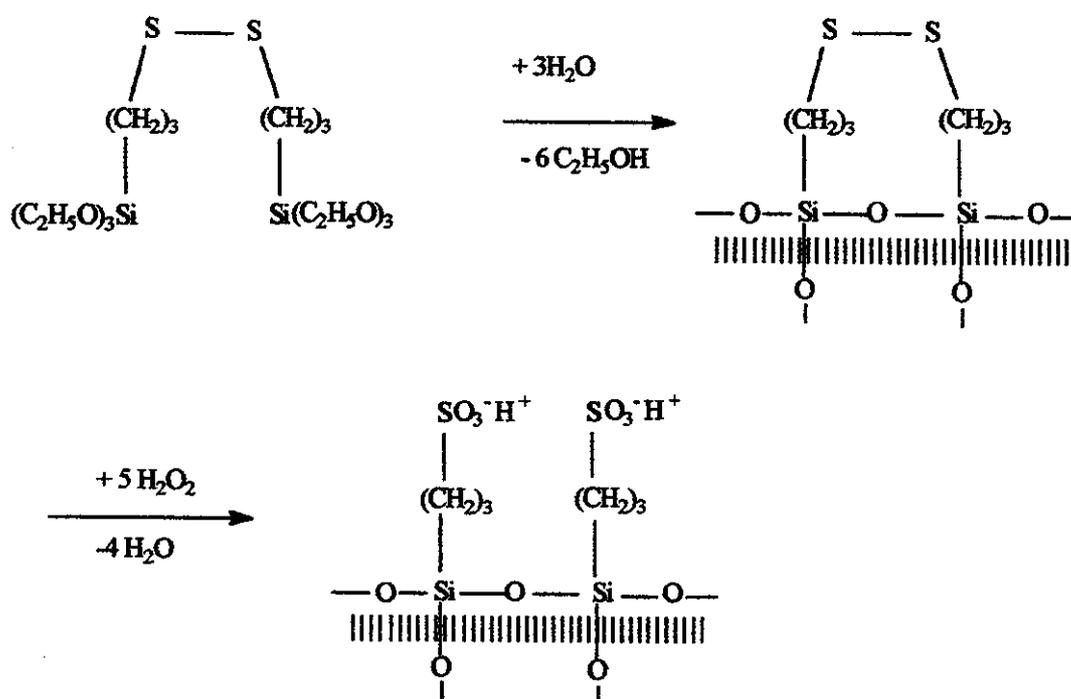


Figura 10 - Roteiro de obtenção de trocador iônico de ácido forte.

As vantagens de se imobilizar enzimas em superfícies dos suportes inorgânicos, mais uma vez, dizem respeito à estabilidade operacional, do uso sucessivo, à habilidade em parar a reação rapidamente com remoção da enzima, à não contaminação do meio reacional e a alta resistência ao ataque de microrganismos bacterianos, quando comparadas com polímeros orgânicos [84, 94].

Um novo método para imobilizar α -amilase foi desenvolvido utilizando-se uma membrana híbrida, orgânica/inorgânica, com um grande potencial para aplicação em bioreatores. Neste processo, foi incorporado ao polissacarídeo quitosana, que pode agir como um estabilizador de enzima e dispersante para homogeneizar a mistura inorgânica (SiO_2) e o polímero orgânico. A fase orgânica foi obtida a partir de copolimerização de 3-trimetoxissililpropilmetacrilato (TMS) e metacrilato de metila e a fase inorgânica pelo processo sol-gel com tetraetoxissilano e TMS. Verificou-se que a

enzima incorporada à membrana orgânica/inorgânica mostrou uma atividade estável por 30 dias, quando estocada em água à temperatura de 298 K [95].

Foram imobilizadas enzimas do tipo glicose oxidase (GOD) nas superfícies da magnetita e sílica gel, sendo que na primeira a eficiência foi maior em todas as etapas de reação [96]. O 3-mercaptopropiltrimetoxissilano foi ancorado na superfície dos suportes, seguido de sucessivas modificações, primeiro com ácido poliacrílico e posterior imobilização da enzima GOD [96]. Uma série de agentes sililantes foram utilizados para o ancoramento de enzimas através do uso do processo sol-gel [97].

Um novo híbrido orgânico-inorgânico foi preparado a partir do biopolímero quitosana. Um dos estágios de reação consistiu em incorporar moléculas de glutaraldeído na quitosana para formar ligações cruzadas, seguida de reação com agente sililante aminado a partir de processo sol-gel. Esse novo material apresentou uma grande capacidade de adsorver íons cobre e principalmente para imobilização de enzimas [88]

e) Aplicação em cromatografia

Os trialcóxiorganossilanos tornaram-se reagentes de alta importância como ferramentas para preparação de sílica gel modificadas, que são bastante utilizadas em cromatografia gasosa, líquida, líquida de alta eficiência, líquida de fase reversa, troca iônica, etc [98-103]. No uso de fases estacionárias, formadas por sílicas imobilizadas com os mais diferentes ligantes, como etilenimina, etilenossulfeto, presos à estrutura polimérica inorgânica da sílica, pode-se comparar os efeitos de separação de um conjunto de moléculas com a mesma fase contendo um cátion metálico complexado com os centros básicos. Em determinados casos, a formação de complexos pode permitir a esperada seletividade na separação. A fase com formação do complexo pode facilitar a separação, dependendo das estruturas das moléculas participantes, da temperatura, da polaridade do meio e podem ser utilizadas sílicas de tamanhos de partículas diversas e com porosidades controladas [104 -106].

Os estudos mais recentes e promissores estão voltados para a separação de enantiômeros, em que o grupo orgânico suportado mostra afinidade por esse tipo de

moléculas, a qual apresenta quiralidade [107-110] e para esses fins utilizam-se silanos de cadeias longas. A aplicação de substituintes volumosos aumentam a durabilidade da coluna cromatográfica [111]. Os polissiloxanos mais utilizados são aqueles que apresentam grupo amino [103]. As propriedades essenciais da fase estacionária de uma coluna cromatográfica são: estabilidade hidrolítica e térmica, não inchamento e uma rápida cinética de troca, propriedades que são encontradas nas sílicas quimicamente modificadas.

f) Aplicação industrial

Dentre os vários agentes sililantes, os mais utilizados industrialmente são $(RO)_3Si-(CH_2)_3-X$, sendo $R = CH_3, C_2H_5$ e $X =$ grupo funcional. Em virtude desses compostos apresentarem grande reatividade através dos grupos OR, daí sua grande aplicação industrial, sendo empregados desde 1949. As fibras de vidro tratadas com silanos mostram uma eficiência superior como material de reforço para as resinas orgânicas [112]. Em 1962, centenas de silanos organofuncionalizados, na maioria derivados de 3-cloropropiltrialcoxissilano (CPTS), foram testados em fibras de vidro para reforçar poliéster e epoxilaminados. O maior avanço neste campo deu-se no início da década de setenta, quando o derivado CPTS teve a sua aplicação aprovada como material de reforço em artigos de borracha, especialmente em pneus [3, 112], cuja reação básica pode ser vista na Figura 11.

O processo industrial para a manufatura da borracha utilizando agentes sililantes contendo enxofre é efetuado através de duas etapas. A primeira envolve a modificação da superfície da sílica com o composto organossilano, obtendo-se a sílica organofuncionalizada, conforme a Figura 12. A segunda etapa da reação, inicia-se a uma elevada temperatura entre 423 a 443 K, na presença de um acelerador e enxofre (S_8). Nessas condições de reação, há rompimento das ligações entre os átomos de enxofres da molécula S_8 e os fragmentos são covalentemente ligados nas duplas ligações do elastômero (——), como representado na Figura 12.

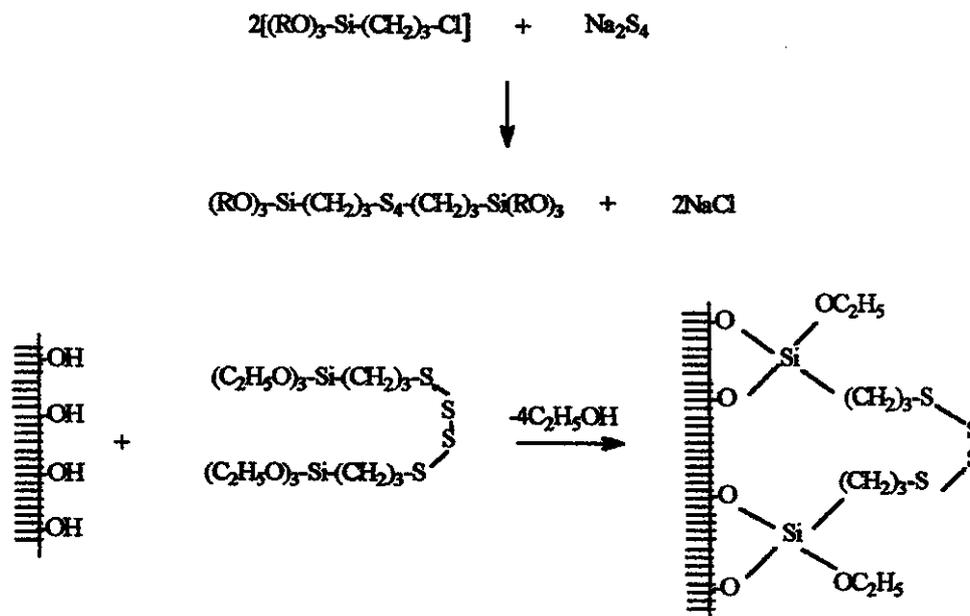


Figura 11 - Imobilização do organossilano sulfonado na superfície da sílica, para uso como reforço em artigos de borracha.

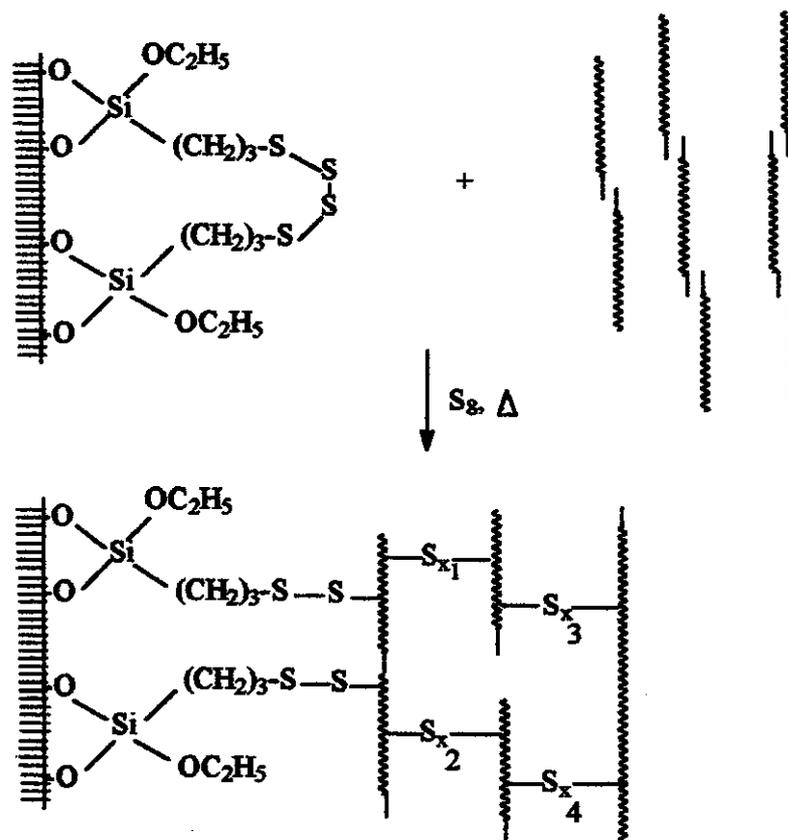


Figura 12 - Formação de ligações cruzadas provocadas pelo enxofre com o organossilano imobilizado.

g) Outras considerações

Diversos são os métodos de sililação de superfícies inorgânicas e o seu desenvolvimento está diretamente ligado à síntese de novos agentes sililantes, sendo que a viabilidade das novas superfícies obtidas visam sempre uma aplicabilidade. Neste particular, quase que invariavelmente, o enfoque inicial é acadêmico para seguir depois o caminho tecnológico. Toda a sistemática de entendimento destes compostos pode ser baseada nos agentes sililantes e mais especificamente com aqueles do tipo bifuncional.

A aplicabilidade desses agentes sililantes tais como 3-cloropropiltrialcoxissilanos e alguns dos seus derivados, obtidos pelo deslocamento nucleofílico do cloro, são produzidos em escala comercial há três décadas. Esses organossilanos são utilizados como agentes de acoplamento, principalmente para reforços de fibras de vidro, em selantes orgânicos contendo enchimento inorgânico [22], para indústria de borracha, especialmente para reforçar artigos de borracha, tais como pneus [112]. Os silanos ainda são aplicados em material dental, uso em ortopedia, em mistura asfáltica [3, 22], em adesivos [3], etc.

Uma aplicação desses compostos, que surge com enorme potencial e talvez seja o mais importante, é a modificação das superfícies dos suportes, principalmente os inorgânicos. Os processos de imobilização podem ser direcionados para a obtenção de grupos quelantes nas superfícies desses suportes, no que se exige aprimoramentos nos métodos sintéticos, para se obter diferentes compostos suportados.

Estudos no sentido de aumentar o caráter quelante com sucessivas modificações de cada novo material obtido, podem abrir novas perspectivas à renovadas aplicações em campos ainda não explorados. Além do que, podem ser utilizados para dar maior eficiência em vários campos, tais como, em cromatografia, catálise, extração de metal, troca iônica, na fabricação de vacinas contra o vírus tipo 1 de imunodeficiência humana HIV [113], que utiliza a alumina como suporte e também em certos reatores contendo enzimas. Essas modificações podem ser efetuadas conforme a Figura 5, sendo que novas perspectivas se abrem através do uso do processo sol-gel, o qual pode facilitar a policondensação dos organossilanos, que segundo os exemplos citados, apresentam maior eficiência nas aplicações em trocadores de íons, suporte para catalisadores

metálicos, extração de metais, utilização em sensores químicos, entre outros [3, 69, 70, 77, 114].

1.4. Calorimetria em solução

A calorimetria é uma ferramenta fundamental para o conhecimento da termodinâmica química. Muitas propriedades termodinâmicas das soluções líquidas de eletrólitos e de não eletrólitos são obtidas através de titulações calorimétricas [115,116].

Nas últimas três décadas, as pesquisas com relação à calorimetria em solução teve um incremento considerável. Isto foi possível em virtude do uso de novos materiais e tecnologias de ponta, para a construção dos novos calorímetros, termopilhas, etc. Naturalmente, esse desenvolvimento também influenciou na criação e melhoria de procedimentos calorimétricos [116].

Sofisticados microcalorímetros de vários modelos foram construídos para se obter resultados precisos para uma pequeníssima variação de efeito térmico e quantidade de substância. Drásticas mudanças foram introduzidas através de "revoluções digitais" nas três últimas décadas. Os métodos tediosos para obtenção de dados calorimétricos já estão sendo esquecidos, nos dias de hoje, computadores são utilizados para monitorar experimentos, armazenar dados experimentais, o que permite condições de avaliação dos resultados finais e pronta divulgação de resultados [115,116].

A titulação calorimétrica combina termoquímica e aplicação analítica. O método pode permitir conhecer não somente a variação de entalpia, mas também, a constante de equilíbrio e conseqüentemente, variação de energia livre e a variação de entropia do sistema [115,116].

Utilizando técnicas de titulação calorimétrica, alguns estudos nesta direção, têm sido realizados, para obter o efeito térmico envolvido na interação da sílica gel funcionalizada com complexantes orgânicos e cátions divalentes de transição [15,16, 44, 66-69, 86].

Nesta direção, a sílica gel funcionalizada com 2-(2-aminoetil)3-aminopropil, [65], acetilidrazina, [36] e 2,3 e 4-(N-propil)aminopiridina, [65] foram calorimetricamente tituladas em solução etanólica e acetônica com cátions divalentes Co, Cu, Zn, e Ni. A variação de entalpia e a constante de equilíbrio foram determinados pela aplicação da equação de Langmuir modificada, na qual algumas correlações foram estabelecidas mostrando que, para um dado cátion a variação de entalpia da troca solvente/soluto na superfície é sempre maior em etanol, para os grupamentos aminopiridínicos [65]. Porém, o efeito inverso foi observado com o complexante 2-(2-aminoetil-3-aminopropil [37].

Da mesma forma, a sílica gel foi modificada com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e titulada calorimetricamente com soluções etanólicas e aquosa dos cátions Ag(I), Hg(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II), bem como foram efetuadas as interações de metilamina, etilamina, propilamina e n-butilamina com os cátions imobilizados e foram calculados os valores termodinâmicos dessas interações[41, 117].

O trabalho aqui desenvolvido seguiu esta mesma linha. A sílica gel foi funcionalizada com os ligantes orgânicos: etilenimina, etilenosulfeto e 2-aminoetanotiol, utilizando-se como intermediário os agentes sililantes 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS), 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS) e 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTS), respectivamente. Um fato marcante e completamente inédito nesta sistemática é que foram sintetizados novos agentes sililantes, mostrando também que as moléculas orgânicas cíclicas reagem diretamente com os grupos silanóis da superfície da sílica. Após a caracterização de todos os novos materiais funcionalizados, fez-se estudos da capacidade de adsorção dos quelantes ancorados na superfície, pelos cátions divalentes cobalto, cobre e níquel em meio aquoso. A entalpia de interação e a constante de equilíbrio dessas superfícies funcionalizadas com os metais adsorvidos foram determinadas pela técnica de titulação calorimétrica. A partir destes dados foram determinadas as grandezas termodinâmicas, energia livre de Gibbs e entropia, para todos os sistemas estudados.

2. OBJETIVOS

- a) modificar a superfície da sílica gel através da imobilização de moléculas, que potencialmente possam atuar com propriedades quelantes.
- b) ancorar agentes sililantes precursores à superfície de sílica gel, que possam sofrer reações com centros ativos.
- c) verificar a imobilização dos novos agentes sililantes através do processo sol-gel.
- d) preparar novos agentes sililantes através da reação do precursor para adicionar centros básicos à mesma e imobilizá-la à superfície de sílica gel.
- e) explorar a capacidade de adsorção de cátions a partir de soluções aquosas.
- f) determinar as grandezas termodinâmicas da interação cátion-centro básico das moléculas imobilizadas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Purificação de solventes e reagentes

A acetona e o etanol (Chemco) foram tratadas com óxido de cálcio calcinado a 1173 K por 12 h. Em seguida os solventes foram destilados e armazenados em frascos apropriados.

A água foi destilada em coluna de vidro de 1,0 m de altura, que sofreu nova destilação com adição de solução aquosa de permanganato de potássio.

O xileno e o tolueno (Merck) foram tratados com sódio metálico, destilados e conservados em vidro escuro.

A etilenimina foi sintetizada, segundo a literatura [118]. Etilenosulfeto, cloreto de 2-aminoetanotiol, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS), 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS) e 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTS), todos produtos da Aldrich, foram utilizados sem prévia purificação.

Utilizou-se sílica gel (Aldrich) de granulação entre 70 - 230 mesh, diâmetro médio de poros 60 Å e volume de poros $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

3.2. Preparação e padronização das soluções

A solução de EDTA $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ foi preparada dissolvendo-se 37,22 g do sal etilenodiaminotetracetato dissódico (Aldrich) em 1000 cm^3 de água bidestilada. O sal foi previamente seco na estufa a 473 K durante 2 h. A solução foi padronizada com solução padrão de zinco $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, utilizando-se negro de eriocromo-T (Erio-T) como indicador [119], e guardada em recipiente de polietileno.

A solução tampão pH = 10 ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$) foi preparada pela dissolução de 70,0 g de NH_4Cl em 570 cm^3 de NH_4OH concentrado, seguida de diluição com água bidestilada a 1000 cm^3 [119].

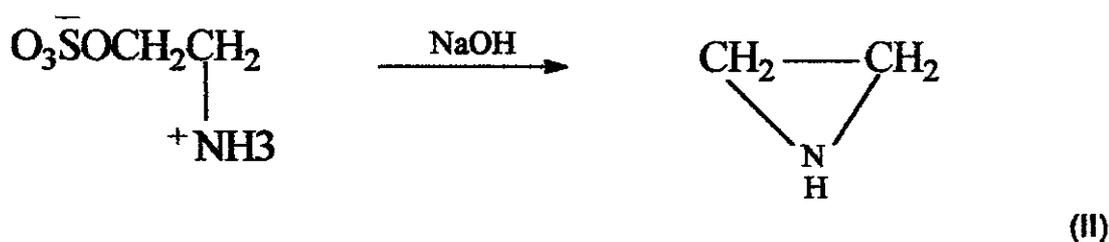
Para a preparação do tampão pH = 6 foram usadas misturas de ácido acético e acetado de sódio [120].

As soluções dos cátions metálicos foram preparadas a partir dos sais de grau analítico $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) [115], utilizando-se uma massa apropriada para se obter concentrações na faixa de $8,0 \times 10^{-4}$ a $0,80 \text{ mol dm}^{-3}$ em água bidestilada.

As soluções dos sais de Cu(II), Ni(II) e Co(II) foram padronizadas por titulação complexométrica com EDTA [119]. Para o cobre e o níquel utilizou-se murexida como indicador. No caso do cobalto, o indicador utilizado foi o xilenol orange.

3.3. Síntese da Etilenimina

Este reagente foi preparado a partir da hidrólise em meio alcalino do ácido 2-aminoetilsulfúrico (Aldrich) como representado pela equação abaixo (II):



A preparação foi feita segundo o método descrito na literatura [118]. Assim, 70,5 g (0,50 mol) do ácido 2-aminoetilsulfúrico foram misturados com 155 cm^3 de solução de NaOH (40%). A mistura foi aquecida até o início de refluxo, onde

retirou-se o aquecimento para controlar a reação exotérmica que pode tornar violenta. Após a diminuição de temperatura o aquecimento foi recommençado e cerca de 65 cm³ de destilado foram coletados o mais rápido possível em um balão sob banho de gelo para evitar a evaporação. Após frio adicionou-se aos poucos 50 g de KOH em forma de lentilhas. Após 12 h no refrigerador formaram-se duas camadas, com a etilenimina na camada superior. Destilou-se a solução na faixa de temperatura entre 323 a 373 K. Fez-se nova adição de lentilhas de KOH ao destilado. Repetiu-se a destilação até o desaparecimento das duas fases. O líquido foi guardada em recipiente selado em refrigerador.

3.4. Limpeza e ativação da superfície da sílica gel

A sílica gel foi agitada mecânicamente, na presença da mistura de H₂SO₄/HNO₃ (2,0 mol dm⁻³) na proporção 9/1. A suspensão foi deixada em repouso durante 24 h, repetindo-se o procedimento. O material decantado foi lavado com água bidestilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. Em seguida a sílica tratada foi ativada por aquecimento a 423 K por 10 h sob vácuo para eliminação da água fisicamente adsorvida [121].

3.5. Modificação e imobilização da superfície da sílica gel

A modificação da superfície da sílica com etilenimina, (CH₂)₂NH, foi efetuada seguindo-se duas rotas distintas: rota A (rota heterogêneo) e rota B (rota homogêneo) [12, 13], como mostra a Figura 13.

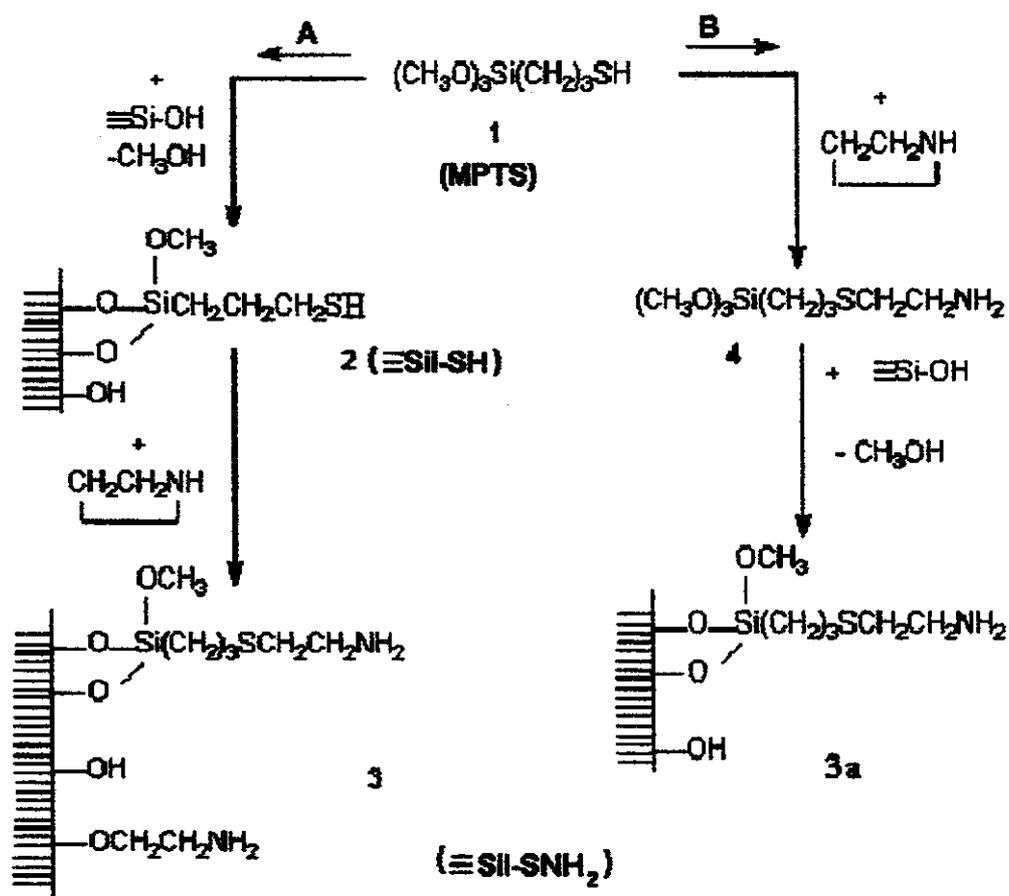


Figura 13. Reação de funcionalização da superfície da sílica

A – Rota Heterogênea: Nesta preparação 40,0 g de sílica gel ativada foram suspensas em 150 cm³ de xileno seco. À esta suspensão foram adicionadas 15,0 cm³ (83,6 mmol) de 3-mercaptopropiltrimetoxissilano. A mistura foi mantida sob agitação mecânica e leve refluxo do solvente, em atmosfera de nitrogênio, durante 72 h [41]. A mistura reacional foi filtrada, e o sólido lavado com xileno seco e depois com acetona seca, até que os resíduos de lavagem não indicassem a presença de grupo mercapto [122]. O produto obtido, denominado $\equiv\text{Si-SH}$, foi seco a vácuo a 373 K durante 8 h. Na etapa seguinte, 5,0 g da sílica modificada, $\equiv\text{Si-SH}$, foram suspensos em 30 cm³ de xileno. Esta suspensão foi aquecida em banho maria a 323 K, sob agitação mecânica. Adicionou-se 2,0 cm³ (39,0 mmol)

de etilenimina, sob atmosfera de nitrogênio, agitando-se a mistura por 24 h. O sólido foi filtrado e lavado com xileno e acetona seca. O produto obtido denominado $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ foi seco a vácuo durante 12 h.

B - Rota Homogênea: Inicialmente $6,0 \text{ cm}^3$ (0,116 mol) de etilenimina reagiram com $5,5 \text{ cm}^3$ (0,029 mol) de MPTS. A mistura foi mantida sob leve refluxo a 323 K, sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio por 24 h. Após frio, a solução foi evaporada a vácuo para eliminar o excesso de etilenimina. O composto formado (3-trimetoxipropiltio)etilamina, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, reagiu com 5,0 g de sílica ativada suspensos em xileno seco sob refluxo e agitação mecânica por 72 h. Procedimento semelhante ao rota heterogêneo foi usado em todas as lavagens e secagens.

3.5.1. Reação da etilenimina na superfície da sílica gel

Nesta preparação, 5,0 g de sílica gel ativada tendo aproximadamente 20,0 mmol de grupos silanóis, foram suspensas em 50 cm^3 de tolueno seco e $10,0 \text{ cm}^3$ (193,0 mmol) de etilenimina, em um tubo selado sob vácuo. Esta suspensão foi aquecida a 353 K por 48 h e agitado manualmente pelo menos três vezes ao dia em intervalos de 4h. A mistura reacional foi separada por filtração em funil de placa porosa, sendo lavada primeiramente com tolueno, seguida de diversas lavagens com água bidestilada e no final com etanol. O produto obtido $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ foi seco a vácuo à temperatura ambiente por 8 h e estocado em dessecador.

3.6. Etilenossulfeto com sílica gel

3.6.1. Síntese do agente sililante

Nesta reação, $10,0 \text{ cm}^3$ (57,28 mmol) de 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS) foram posto a reagir com $7,0 \text{ cm}^3$ (114,56 mmol) de etilenossulfeto

[(CH₂)₂S)]. A mistura foi mantida sob leve refluxo a 373 K em banho de areia por 48 h em tubo selado sob vácuo. Este produto isolado recebeu a denominação de Sil-N-S-SH que foi caracterizado por espectroscopia de infra vermelho e de micro análise de C, N, H e S.

3.6.2. Reação do agente sililante Sil-N-S-SH em processo sol-gel

Em um béquer de 500 cm³ foram adicionados 24,0 cm³ de tetraetoxissilano (TEOS) e 17,0 cm³ de Sil-N-S-SH. A esta mistura adicionou-se 4,0 cm³ de água e 3,0 cm³ de etanol, sob agitação mecânica à temperatura de 333 K. Gotejou-se lentamente 3,0 cm³ de solução aquosa de NH₄OH 0,080 mol dm⁻³. Após 30 minutos formou-se o gel. O mistura foi deixado em uma capela à temperatura de 323 K por 48 h e igual tempo à temperatura ambiente. O sólido obtido foi filtrado, lavado pelo menos 3 vezes com água e 2 vezes com etanol, posteriormente foi seco em linha de vácuo à temperatura ambiente por 8 h.

3.7. Cloreto de 2-aminoetanotiol com sílica gel

3.7.1. Reação de 3-cloropropiltrimetoxissilano com a sílica

Uma amostra de 30,0 g de sílica gel ativada foi suspensa em 100 cm³ de tolueno seco, em um balão de vidro redondo de 500 cm³ de três bocas, contendo condensador de refluxo, funil de adição e agitador mecânico. À suspensão foram adicionados 15,0 cm³ de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTS) (75,0 mmol) dissolvidas em 15,0 cm³ de tolueno, mantendo-se o refluxo sob atmosfera de nitrogênio a 413 K por 72 h. A mistura reacional, após resfriada, foi separada por filtração em funil de placa porosa, sendo primeiramente lavada com tolueno e seguida de sucessivas lavagens com água bidestilada, acetona e etanol. O

produto obtido, 3-cloropropilsilica gel ($\equiv\text{Si}-\text{Cl}$), foi seco a vácuo a 393 K por 8 h e estocado.

3.7.2. Cloreto de 2-aminoetanotiol com $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$

Esta reação de imobilização foi feita a partir da adição de 9,09g (0,080 mol) do cloreto de 2-aminoetanotiol e 15,0 cm³ de trietilamina (NEt_3) sob agitação mecânica por 72 h e em atmosfera de nitrogênio sobre 10,0 g de $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ suspensas em 50,0 cm³ de tolueno seco. Utilizou-se um balão de fundo redondo de três bocas, sendo a mistura mantida a temperatura de 363 K. Os processos de separação, lavagens e secagem, foram idênticos ao caso anterior.

3.8. Medidas Físicas

3.8.1. Análise elementar

As análises de carbono, nitrogênio e enxofre foram feitas em um analisador elementar PE-2400, no Instituto de Química da Unicamp. Utilizou-se também Analisador Elementar Fisons Instruments, modelo EA-1110 CHNS-O, do Instituto de Química de USP-São Carlos.

3.8.2. Determinação de área superficial

As áreas superficiais específicas (S_{BET}) da sílica gel e sílicas modificadas foram determinadas através do modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como modelo de BET [29], utilizando-se o aparelho Flowsorb II 2300 (Micromeritics). Nas medidas de áreas, um volume de gás

nitrogênio é adsorvido a diversas pressões, recobrando inteiramente a superfície do sólido com uma camada monomolecular a 77 K.

3.8.3. Termogravimetria

Foram obtidas curvas termogravimétricas da sílica gel e sílicas modificadas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 9900, utilizando-se massas entre 5,0 e 15,0 mg da amostra, a uma razão de aquecimento programada em $0,167 \text{ K s}^{-1}$, sob atmosfera de argônio.

3.8.4. Espectroscopia da absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} dos compostos foram obtidos no espectrofotômetro Bomem - Hartmann & Braun, Serie MB, com transformada de Fourier. Foram utilizadas janelas de KBr e NaCl, nas faixas de 4000 a 450 cm^{-1} e 4000 a 650 cm^{-1} , respectivamente, sempre com resolução de 4 cm^{-1} .

3.8.5 Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidas no espectrômetro Gemini-300 Varian e AC 300/P Bruker. As soluções líquidas foram preparadas em tetracloreto de carbono para sinais de hidrogênio e carbono. Para amostras sólidas de carbono os sinais foram obtidos em espectrômetro AC/300P Bruker utilizando a técnica da polarização cruzada e rotação do ângulo mágico (CP/MAS) [123]. Os parâmetros utilizados para amostras sólidas foram: 75,47 e 59,63 MHz de frequência para ^{13}C e ^{29}Si , respectivamente; tempo de aquisição variando entre 0,11 a 0,17 s, intervalo entre pulso, sendo 2 s para ^{13}C e 4 s para

^{29}Si , tempo de contato entre 1 a 2 ms e a varredura variando 12500 a 26000 Hz para ^{13}C e para o ^{29}Si a variação oscila entre 1500 a 3500 Hz e o tempo de aquisição de dados sendo na faixa de 17 a 24 h para ^{13}C e 4 a 6 h para ^{29}Si .

3.9. Isotermas

As isotermas de adsorção de cátions foram obtidas utilizando o método de batelada, onde uma série de frascos contendo uma quantidade de 50,0 mg de sílica modificada foram suspensas em 20,0 cm³ de soluções dos respectivos cátions metálicos de concentrações conhecidas. As suspensões foram colocadas em frascos e agitadas por 4 h em um agitador orbital, termostatizados a 298 ± 1 K e em seguida, separadas por centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos. Uma alíquota do sobrenadante foi titulada com solução padrão de EDTA.

3.10. Adsorção de cátions metálicos

A adsorção em solução é um processo que envolve vários fatores tais como: a competitividade entre o soluto e o solvente pela superfície e entre a superfície e o solvente pelo soluto [124]. Dentre as várias formas de expressar a isoterma de adsorção de íons metálicos, a que melhor se adequa para estes sistemas estudados é o modelo de adsorção de Langmuir, que pode ser aplicado para o caso especial de soluções diluídas. Este modelo considera a superfície composta de sítios de adsorção, de área δ° , na qual toda espécie adsorvida interage somente com um sítio, formando assim, uma monocamada sobre a superfície [124].

Representando o sistema de adsorção desenvolvido a 298 K, a volume constante e considerando o sistema em equilíbrio, segue:



Uma forma de expressão da constante de equilíbrio K pode ser dada por. Onde X_2^s e X_1^s são frações molares do soluto e solvente na superfície do adsorvente. Para soluções diluídas, as atividades do solvente e do soluto se aproximam das funções molares, assim:

$$K = \frac{X_2^s \times a_1}{X_1^s \times a_2} \quad (1)$$

Visto que o tratamento é restrito à solução diluída, a_1 é constante, $X_2^s + X_1^s = 1$, e fazendo $b = K/a_1$. tem-se:

$$X_2^s = \frac{ba_2}{1+ba_2} \quad (2)$$

Substituindo ainda X_2^s por n_f / n^s , onde n_f é a quantidade de soluto adsorvido por massa do adsorvente e n^s é o número de sítios de adsorção por massa de adsorvente, o qual corresponde a quantidade máxima de soluto adsorvido por massa de adsorvente [124], a Equação 2 toma a forma:

$$n_f = \frac{n^s \times b \times a_2}{1+ba_2} \quad (3)$$

Na equação 3 n^s é a medida da capacidade máxima de adsorção para a formação de uma monocamada de adsorbato e b é uma medida da intensidade de adsorção, uma vez que está diretamente relacionada com K .

Considerando uma aproximação com a condição ideal, obtém-se, a partir da Equação 3, a expressão para a adsorção em solução diluída, equivalente ao sistema de adsorção gás-sólido de Langmuir.

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{1}{n^s \times b} + \frac{C_s}{n^s} \quad (4)$$

Os valores de n^s e b podem ser obtidos aplicando-se a Equação 4 aos sistemas. Quando se constrói um gráfico de C_s/n_f em função de C_s . O coeficiente angular (α) é igual a $1/n^s$ e o coeficiente linear (β) é $1/n^s \times b$, onde b é a constante interfacial e n^s é a quantidade máxima de soluto (cátions) adsorvido por massa de adsorvente.

3.11. Calorimetria

Os dados termoquímicos referentes aos processos de adsorção dos cátions metálicos nas superfícies funcionalizadas foram obtidos a partir de titulações calorimétricas incrementais, utilizando-se um sistema microcalorimétrico com propriedade diferencial e isotérmico LKB-2277 da Thermometrics, mostrado na Figura 14. Este sistema é constituído de um banho termostatizado com capacidade de operação simultânea para quatro canais independentes, cada canal possuindo duas entradas para vasos calorimétricos. Esses vasos são providos de um par de termopilhas de semicondutores, que são usados como sensores do efeito térmico.

As celas de titulação são de aço inoxidável ou de vidro de borossilicato, com volume de $1,0 \text{ cm}^3$ a $4,0 \text{ cm}^3$ [115]. A ampola é introduzida no vaso calorimétrico acoplado na extremidade de uma haste onde localizam-se um motor de agitação removível e três trocadores de calor, como ilustrado na Figura 15.

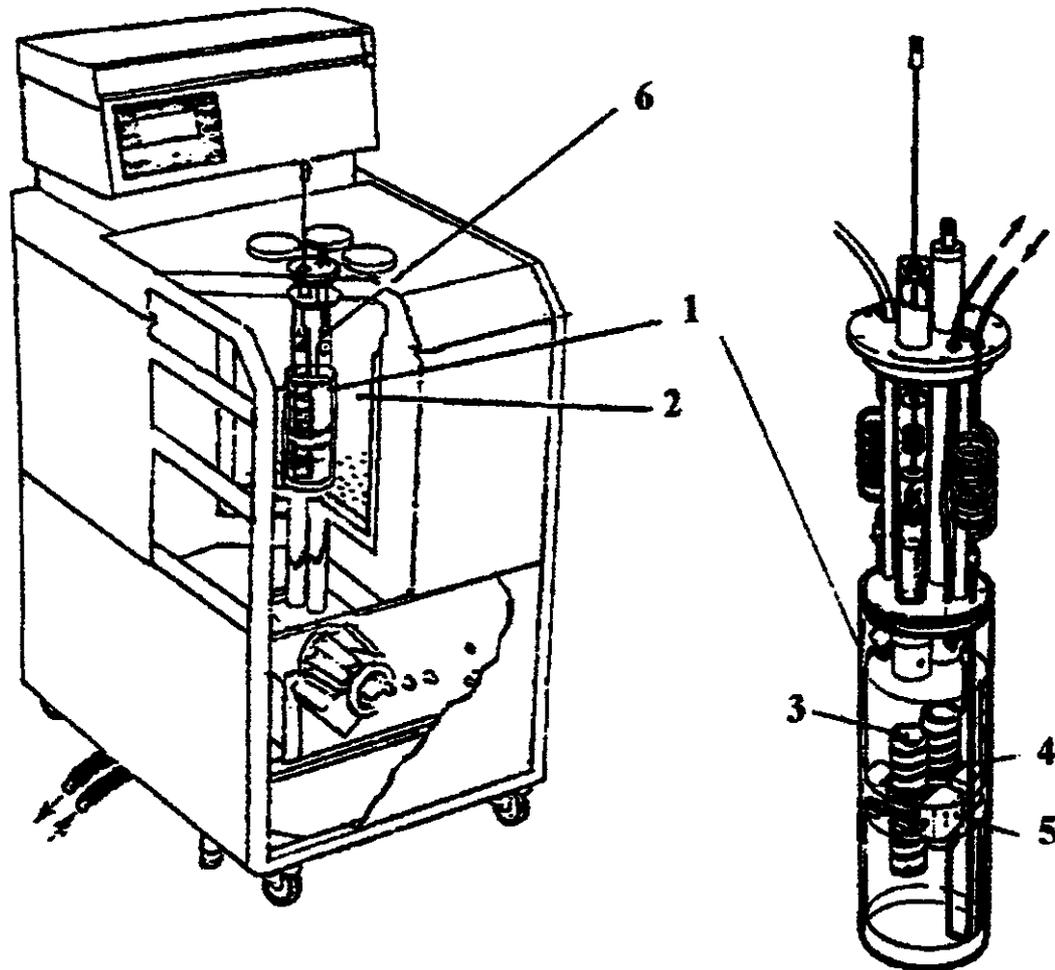


Figura 14 -Diagrama do calorímetro isotérmico de condução de calor do tipo LKB-2277 sendo: (1) cilindro de medida, (2) banho de água termostaticada, (3) vasos calorimétricos, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostaticados, (6) trocador de calor.

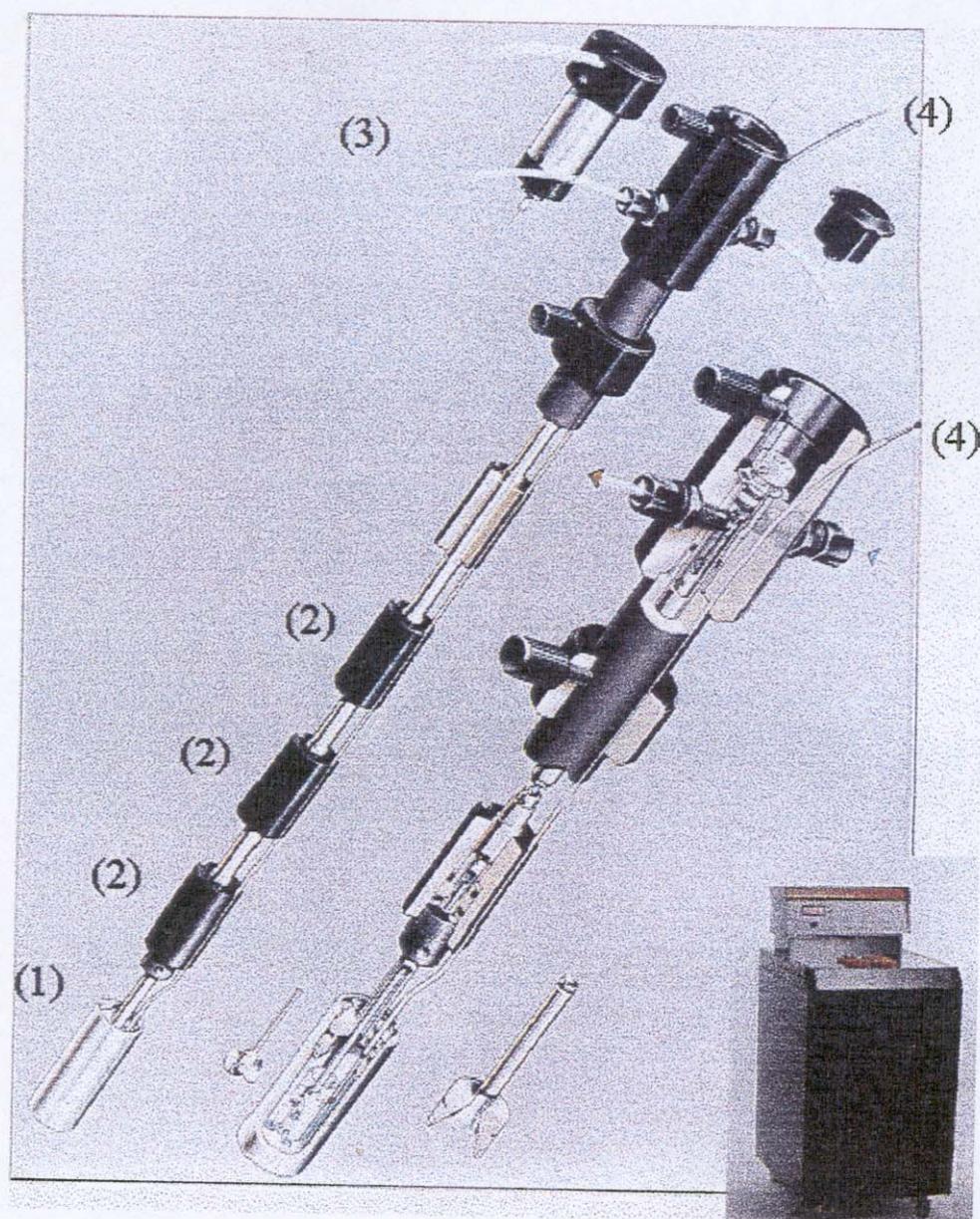


Figura 15 –Esquema da cela de titulação calorimétrica do sistema LKB-2277, (1) ampola de titulação, (2) trocadores de calor, (3) motor de agitação removível, (4) cânula de colocação de microseringa.

Durante a titulação a ampola é carregada com uma amostra de sílica funcionalizada entre 15 a 50 mg, suspensas em 2,0 cm³ de água bidestilada sob agitação a 298,15 ± 0,02 K. Após a conexão da ampola na haste o sistema é posto no cilindro de medidas para termostatar. A introdução da haste até a posição de medida é realizada lentamente, para prevenir o excessivo distúrbio na temperatura do vaso de medida. Normalmente, a descida da haste leva em média 30 a 45 minutos. Após esta operação, o motor de agitação é ligado na velocidade de 90 rpm e uma seringa de adição é adaptada ao sistema calorimétrico. A microseringa de adição está conectada a um motor de adição controlado pelo computador como mostra a Figura 15, o líquido titulante é adicionado ao vaso de reação através de uma cânula de ouro, sucessivamente. Cada adição provoca um efeito térmico no sistema, que é detectado pelas termopilhas, sendo ampliados e enviados a um computador. Os sinais aparecem como se ve na Figura 16. Todo o sistema é monitorado através de um programa especialmente desenvolvido para essa finalidade. Os efeitos para cada ponto de titulação calorimétrica aparecem como uma curva de potência em função do tempo.[23, 115].

O efeito térmico (Q) pode ser obtido pela área da curva ($P \times t$):

$$Q = \int P \times t \quad (5)$$

onde P é a potência observada, Q é o efeito térmico obtido e t é o tempo.

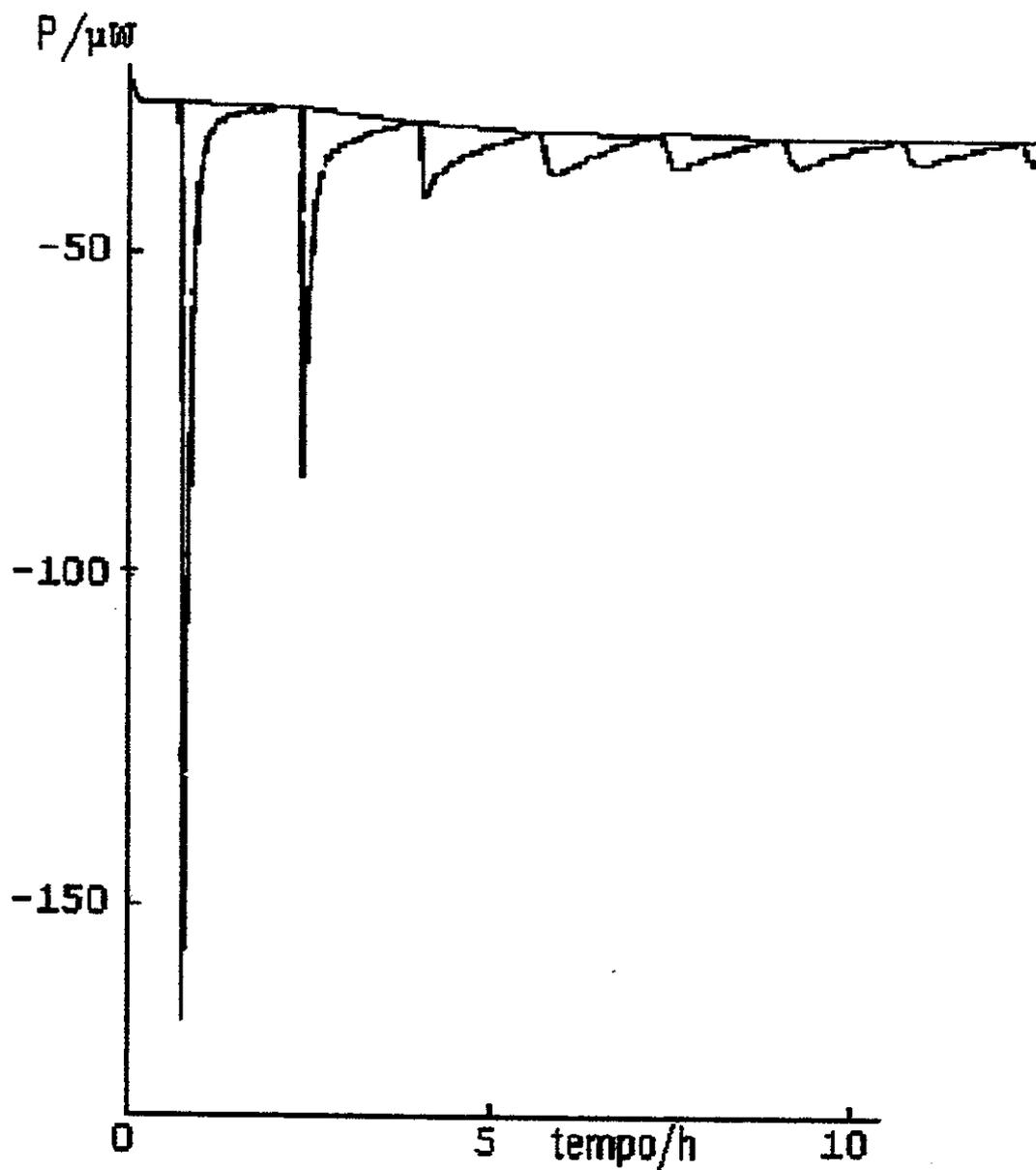


Figura 16 - Curvas do efeito térmico provocado por titulação calorimétrica de 0,03639 g de $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ com $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)$ em água a $298,15 \pm 0,02 \text{ K}$.

3.12. Determinação da entalpia de adsorção

As soluções termostalizadas dos cátions metálicos entre 0,054 a 1,30 mol dm⁻³ foram adicionadas ao vaso calorimétrico contendo uma suspensão (susp) da superfície imobilizada (SI) e obtido o efeito térmico da reação ($\Delta_{\text{tit}}h$). Assim, nas mesmas condições experimentais foram efetuadas diluições: a) de solução do cátion titulante, $M^{n+}_{(\text{aq})}$, no solvente calorimétrico, na ausência do material funcionalizado e b) adição de água bidestilada sobre a suspensão da sílica gel imobilizada. No processo b, observou-se que o efeito térmico foi nulo para todas as sílicas. Os processos que ocorrem são vistos através das seguintes equações abaixo:



A diluição é necessária para eliminar os efeitos térmicos causados pelas diluições das soluções de cátions e da matriz organofuncionalizadas em água. Portanto os efeitos térmicos de adsorção ($\Delta_r h$) foram calculados através da equação: $\Sigma\Delta_r h = \Sigma\Delta_{\text{tit}}h - \Sigma\Delta_{\text{dil}}h$. A Figura 17 ilustra um exemplo de titulação calorimétrica para um dos sistemas estudados e a Tabela 1 mostra os dados da mesma titulação. Nota-se que o efeito de diluição causa pequena variação do efeito térmico em relação à reação direta, como está ilustrado no gráfico inserido na Figura 17.

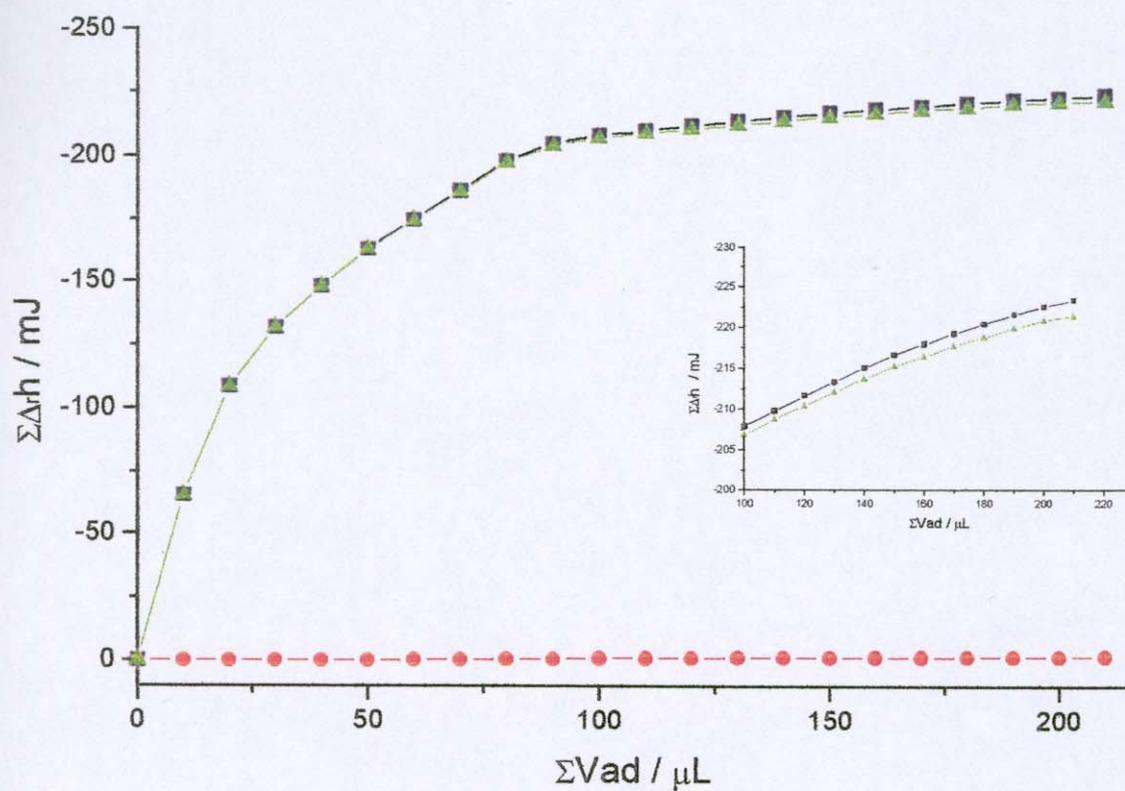


Figura 17 - Titulação calorimétrica de 0,03639 g de $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ suspensos em $2,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada e titulada com solução aquosa de nitrato de cobre de concentração $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$. Os valores de efeitos térmicos resultantes $\Sigma\Delta_r h$ (— \blacktriangle —) são obtidos através da subtração da titulação de $\Sigma\Delta_{\text{tit}} h$ (— \blacksquare —), pela diluição $\Sigma\Delta_{\text{dil}} h$ (— \bullet —), V_{ad} é o volume adicionado de titulante.

Tabela 1 - Dados da titulação calorimétrica de adsorção de solução aquosa de nitrato de cobre de concentração $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$ em $42,27 \text{ mg}$ da matriz $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, apresentando os somatórios de números de moles adicionados (Σn_{ad}), dos efeitos térmicos de reação ($\Sigma \Delta_{\text{tr}}h$), de diluição ($\Sigma \Delta_{\text{dil}}h$) e resultante ($\Sigma \Delta_r h$).

$\Sigma n_{\text{ad}} / 10^{-5}$	$\Sigma \Delta_{\text{tr}}h / \text{mJ}$	$\Sigma \Delta_{\text{dil}}h / \text{mJ}$	$\Sigma \Delta_r h / \text{mJ}$
0	0	0	0
0,054	-147,21	-1,51	-145,69
0,108	-246,81	-2,44	-244,36
0,162	-274,87	-3,56	-271,31
0,216	-295,13	-4,29	-290,83
0,270	-312,09	-4,59	-307,49
0,324	-329,46	-5,69	-320,76
0,378	-337,29	-6,34	-330,94
0,432	-347,30	-6,81	-340,48
0,486	-355,98	-7,36	-348,61
0,540	-362,44	-7,90	-354,54
0,594	-366,82	-8,52	-358,30
0,648	-370,92	-8,81	-362,10
0,702	-374,62	-9,34	-365,28
0,756	-378,25	-9,84	-368,41
0,810	-381,39	-10,12	-371,29
0,864	-384,46	-10,48	-373,97
0,918	-387,47	-10,69	-376,78
0,972	-389,60	-10,87	-378,73
1,026	-391,14	-10,95	-380,19
1,080	-392,01	-11,14	-380,87
1,134	-392,72	-11,31	-381,40

Em sistemas heterogêneos, como o do presente trabalho, onde a superfície funcionalizada em suspensão está envolvida no equilíbrio com a solução, é necessário conhecer as concentrações do soluto, no caso os íons metálicos, na fase sólida e líquida durante a titulação, ou seja, após cada alíquota adicionada do titulante. Os sistemas em estudo são formalmente ajustados ao modelo de adsorção de Langmuir. Partindo-se do fato de que o processo de adsorção é acompanhado por um correspondente efeito térmico à cada adição do titulante, uma equação similar [6] tendo a forma modificada da equação de Langmuir [83], pode ser usada para interpretar tais resultados.

Assim as entalpias molares de adsorção ($\Delta_r H$) são funções da fração molar (X) do soluto em equilíbrio na solução, após a adsorção [30,31], como pode ser expresso por:

$$X/\Delta_r H = 1/(K-1)\Delta_{\text{mon}}H + X/\Delta_{\text{mon}}H \quad (6)$$

Nesta equação, $\Delta_r H$ é a entalpia integral de adsorção por unidade de massa do adsorvente (J g^{-1}), X é a fração molar do cátion em solução após a adsorção, $\Delta_{\text{mon}}H$ é a entalpia necessária à formação de uma monocamada de adsorbato sobre um grama de adsorvente e K é um fator de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio.

Os valores de X são estimados para cada ponto de adição do soluto. Para se construir o gráfico de $X/\Delta_r H$ versus X , é necessário conhecer a concentração do adsorbato em solução, e conseqüentemente, a quantidade do íon metálico que reage com a superfície, após cada adição do titulante. Como na titulação calorimétrico usa-se um pequeno volume, não é possível retirar alíquotas para determinar a concentração do sobrenadante e calcular a sua fração molar, além do que, o sistema sofreria uma grande perturbação térmica em virtude do aparelho ser bastante sensível. Para resolver este problema, levou-se em conta os dados obtidos nas isotermas de adsorção [18, 125], os quais foram interpretados pela equação 4, abaixo, conforme visto anteriormente e representado novamente para facilitar a leitura.

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{1}{n^s \times b} + \frac{C_s}{n^s} \quad (4)$$

onde C_s é a concentração cátion no sobrenadante (mol dm^{-3}), n_f número moles fixo (mol g^{-1}), n^s é o número de moles máximo do metal adsorvido na superfície por grama de matriz (mol g^{-1}) e b é uma constante. Os dados de C_s e n_f são obtidos pelo processo de batelada. Os valores de n^s e b são obtidos através dos coeficientes linear e angular, após a linearização da isoterma. Um exemplo desta aplicação é mostrada na Figura 18

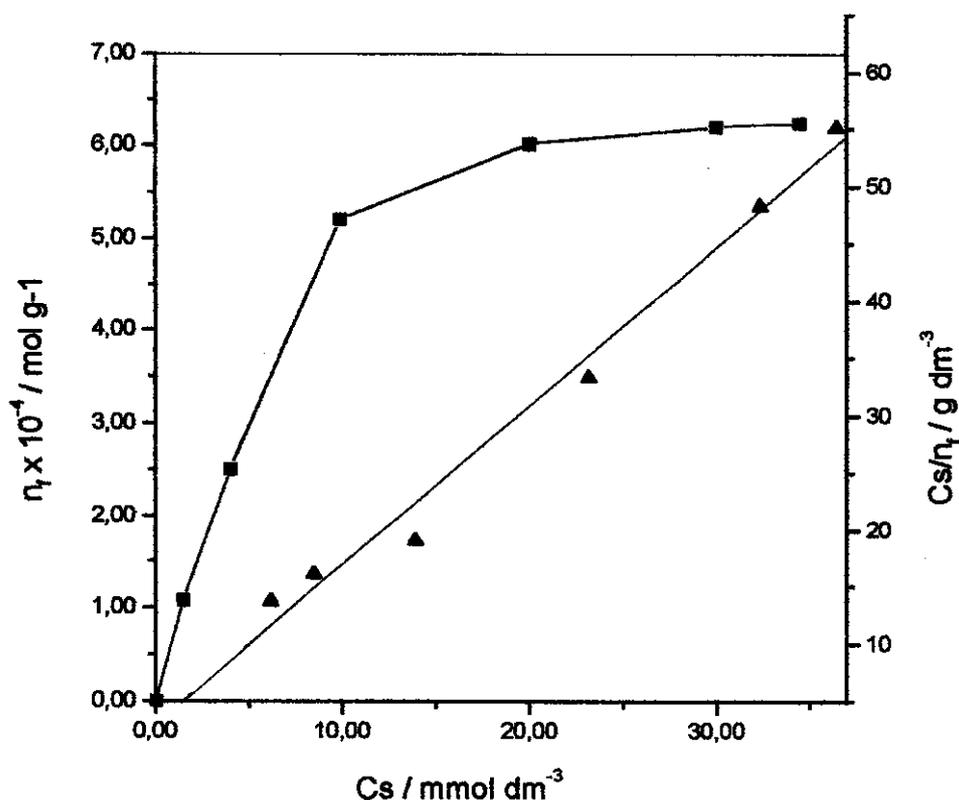


Figura 18 - Isotherma de adsorção e sua forma linearizada para a adsorção de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ em $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtido a partir de 2-aminoetanotiol em solução aquosa de concentração inicial variando entre 0,001 a 0,035 mol dm^{-3} e massa em torno de 50 mg.

Quando se faz o gráfico de C_s/n_f em função de C_s , conforme ilustrado na figura 18, obtém-se uma reta cujos coeficientes angular (A) = $1/\Delta_{mon}H$ e linear (B) = $1/[(K-1)\Delta_{mon}H]$, permitem obter os valores de $\Delta_{mon}H$ e K , respectivamente. Com estes resultados pode-se calcular todos os parâmetros termodinâmicos da interação de cada íon metálico em solução, com as superfícies funcionalizadas em suspensão.

O valor da variação de entalpia Δ_rH , Equação 7, dos processos é obtida através do quociente entre $\Delta_{mon}H$ e n^s é a capacidade máxima de cada íon metálico adsorvido por grama da superfície adsorvente. Sendo que o valor de $\Delta_{mon}H$ é o indicativo do comportamento exotérmico e/ou endotérmico dessas interações.

$$\Delta_rH = \frac{\Delta_{mon}H}{n^s} \quad (7)$$

Conhecendo-se os valores da constante de equilíbrio na adsorção K , podem ser determinados os outros parâmetros termodinâmicos, tais como variação de energia livre de Gibbs, Equação 8

$$\Delta_rG = -RT \ln K \quad (8)$$

onde R é a constante dos gases, igual a $8,314 \text{ JK}^{-1}$ e T é a temperatura absoluta, $298,15 \text{ K}$.

De posse dos valores de Δ_rH e Δ_rG , podemos calcular a variação de entropia, Δ_rS , pela relação encontrada na Equação 9.

$$\Delta_rG = \Delta_rH - T\Delta_rS \quad (9)$$

$$-RT \ln K = \frac{\Delta_{mon}H}{n^s} - T\Delta S \quad (10)$$

A quantidade de soluto no sobrenadante após cada adição de alíquota do titulante, foi calculada a partir da Equação 4 fazendo-se algumas modificações. Portanto, a Equação 4 pode ser rescrita da seguinte maneira:

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{1}{n^s \times b} + \frac{C_s}{n^s} \quad (4)$$

$$\frac{C_s}{n_f} = \alpha C_s + \beta \quad (11)$$

onde

$$\alpha = \frac{1}{n^s} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{1}{n^s K}$$

Como C_s é igual a n^s/V , onde n^s é o número de moles do adsorbato no sobrenadante após o processo de adsorção e V é o volume total da solução (dm^3), substituindo-se C_s na Equação 11, teremos:

$$\frac{n_s}{V} / n_f = \alpha \frac{n_s}{V} + \beta \quad (12)$$

A quantidade fixa de adsorbato por unidade de massa do adsorvente (n_f), é igual à quantidade de adsorbato adicionada ao meio (n_i) subtraída da quantidade presente no sobrenadante em equilíbrio com a solução (n_s), dividida pela massa do adsorvente (m).

$$n_f = \frac{(n_i - n_s)}{m} \quad (13)$$

Substituindo-se essa grandeza de n_f na Equação 12, teremos:

$$\left(\frac{n_s}{V}\right) / \left(\frac{n_i - n_s}{m}\right) = \alpha \left(\frac{n_s}{V}\right) + \beta \quad (14)$$

Desenvolvendo-se algebricamente esta equação, chega-se a uma expressão de segundo grau:

$$\alpha n_s^2 + n_s (m - n_i \alpha + \beta V) - \beta V n_i = 0 \quad (15)$$

onde α e β são os coeficientes angular e linear respectivamente, obtidos após a linearização da curva de Langmuir. Nesta equação n_i é a quantidade de mol do soluto adicionado em cada ponto da titulação, V é o volume total da solução no vaso após cada adição e n_s é a quantidade de soluto no sobrenadante, após o equilíbrio. Um exemplo deste tratamento pode ser visto na Figura 19, onde $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ é titulado com solução de nitrato de níquel na concentração de $1,26 \text{ mol dm}^{-3}$.

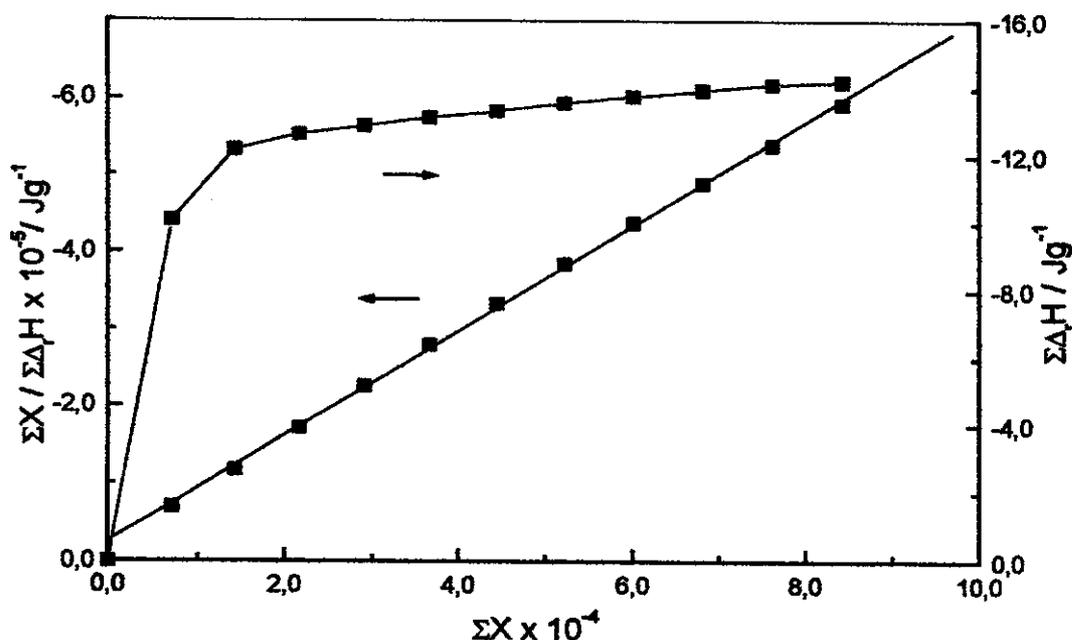


Figura 19 - Isotherma de titulação calorimétrica e sua forma linearizada para a adsorção de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ em solução aquosa de concentração $1,26 \text{ mol dm}^{-3}$ em $0,02522 \text{ g}$ de $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da etilenimina

Este composto foi preparado a partir de ácido 2-aminoetilsulfúrico sob a ação do álcali a quente, através do método de Allen e Webster [118] como descrito anteriormente na parte experimental.

4.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O ligante etilenimina (etn) foi caracterizado através do espectro na região do infravermelho, utilizando as janelas de cloreto de sódio. O depósito de algumas gotas do composto entre as pastilhas forma um filme fino, que facilita a obtenção do espectro.

É sabido que aminas e iminas possuem bandas de absorção na região de 3200 a 3500 cm^{-1} relativo ao estiramento vibracional N-H. Na fase líquida esta banda torna-se forte e larga em virtude da ligação de hidrogênio [125]. As principais bandas de frequências observadas encontram-se listadas na Tabela 2, cujas atribuições foram feitas de acordo com a literatura [125,126].

4.1.2. Ressonância magnética nuclear

No espectro de RMN de ^1H , diluído em tetracloreto de carbono, são observados dois deslocamentos químicos de prótons, um singlete bastante intenso relativo aos metilenos em 1,4 ppm que são equivalentes e um pico largo de pequena intensidade relativo ao próton do nitrogênio (NH) em 0,65 ppm [127] o pico de baixa intensidade em 4,6 ppm é relativo ao deslocamento químico da água deuterada usada como referência, como ilustra a Figura 20.

Tabela 2 – Principais frequências na região de infravermelho da etilenimina livre

Frequência / cm^{-1}	Atribuição
3239	ν_{NH}
3069	ν_{CH}
2998	ν_{CH}
1455	δ_{CH}
1268	δ_{CH} (as) do anel
1215	δ_{resp}
1088	δ_{NH}
998	δ_{CH} (wag)
857	δ_{CH} (s) do anel
785	δ_{CH} (rock)

δ = deformação angular; ν = deformação axial; resp = respiração do anel;
(as) = assimétrico; (s) = simétrico

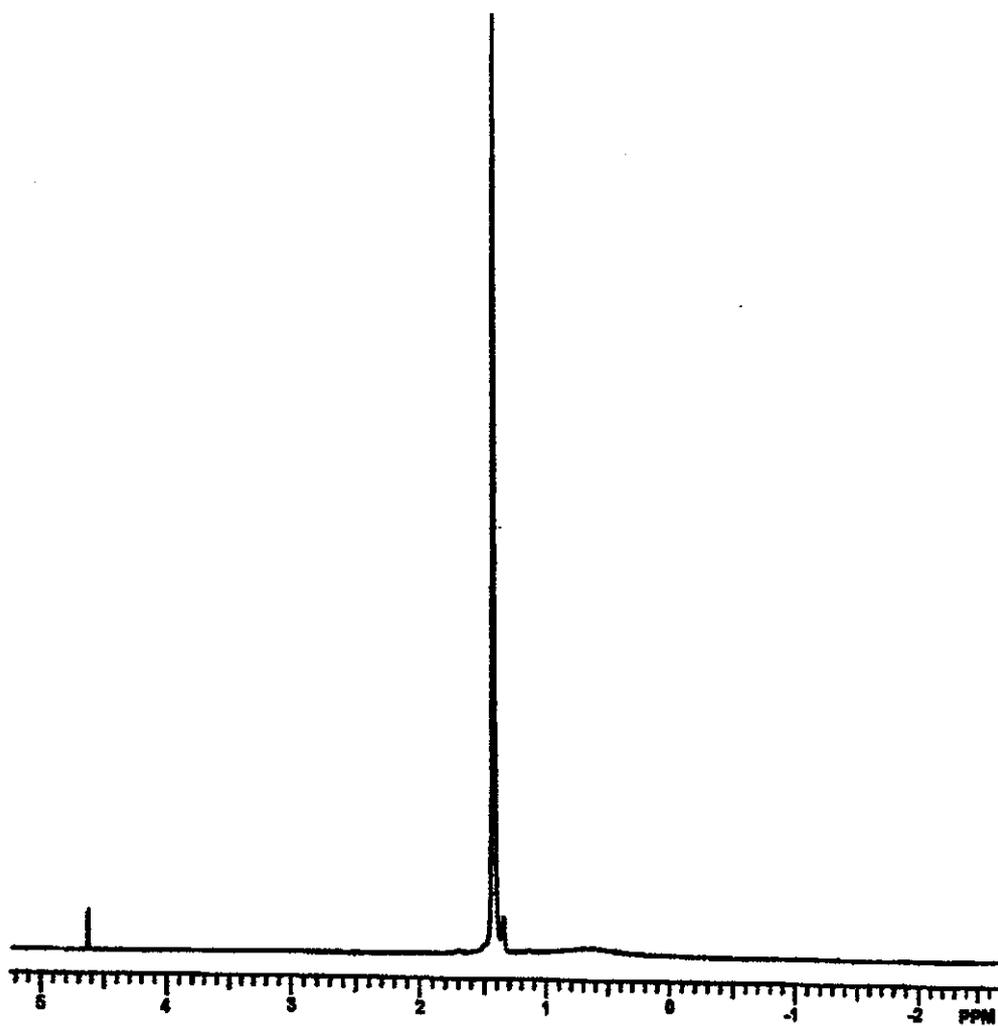


Figura 20 – Espectro de RMN de ^1H da molécula etilenimina.

4.2. Imobilização de etilenimina na sílica

4.2.1. Caracterização através de análise elementar

A determinação do grau de funcionalização da etilenimina na superfície da sílica gel foi baseada na análise de nitrogênio pelo método de Kjeldhal [12,120], obtendo-se pela rota heterogênea, 1,73 mmol de nitrogênio por grama de sílica. Este valor é concordante com a análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio apresentado para a mesma superfície imobilizada, que mostra o valor de 1,70 mmol g⁻¹ de etilenimina, conforme se verifica na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados de análise elementar de C, N, H, S para as diversas sílicas organomodificadas $\equiv\text{Si}-\text{SH}$, $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ obtido pelo método heterogêneo (het) e $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ obtida pela reação direta ($\text{SiO}_2 + \text{etn}$).

Composto	C		N		S		H	
	(%)	mmol g ⁻¹	(%)	mmol g ⁻¹	(%)	mmol g ⁻¹	(%)	mmol g ⁻¹
$\equiv\text{Si}-\text{SH}$	(4,56)	3,80	—	—	(2,50)	0,78	(1,59)	15,90
$\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ (het)	(8,42)	7,02	(2,35)	1,70	—	—	(1,93)	19,30
$\text{SiO}_2 + \text{etn}$	(14,13)	11,77	(7,86)	5,81	—	—	(3,57)	35,70

As relações C/N e H/C podem ser tomadas como um bom indicativo sobre o andamento das reações. Para o composto em questão, isto é, $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ obtido pela rota heterogênea, o resultado da relação C/N dos dados experimentais está

muito próximo do valor calculado teoricamente e a relação H/C está exatamente igual ao valor calculado, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Relação C/N, H/C e C/S dos compostos imobilizados nas superfícies de sílicas modificadas, onde Calc é o resultado experimental e Esp é o esperado teoricamente.

Composto	C/N		H/C		C/S	
	Esp	Calc	Esp	Calc	Esp	Calc
$\equiv\text{Si-SH}$	—	—	—	—	4,87	5,00
$\equiv\text{Si-SNH}_2$	4,18	4,00	2,75	2,75	—	—
$\text{SiO}_2 + \text{etn}$	2,10	2,00	—	—	—	—

A análise elementar de nitrogênio encontrado pelo método Kjeldhal para o composto imobilizado pela rota homogênea foi de $1,74 \text{ mmol g}^{-1}$ de suporte. Este valor está muito próximo ao encontrado para o composto sintetizado pelo método heterogêneo que foi de $1,73 \text{ mmol g}^{-1}$.

Para o composto $\equiv\text{Si-SH}$ (composto 2 da Figura 13) o resultado da análise elementar de enxofre foi de 2,5%. Este valor corresponde a $0,78 \text{ mmol}$ de grupos tiol por grama de suporte como mostrado na Tabela 3. Portanto, esse valor indica que todos os grupos tiol precursores da superfície ancorada devem ter reagido com a molécula de etilenimina. A presença de um excesso de $0,95 \text{ mmol}$ de nitrogênio na superfície da sílica com certeza está relacionada com a reação dos remanescentes grupos silanóis com a molécula cíclica (etn).

O resultado da análise elementar de C, N e H encontrado para o composto imobilizado $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, ($\text{SiO}_2 + \text{etn}$) obtido pela reação direta

da molécula etn, com superfície da sílica, mostra uma alta quantidade de nitrogênio, 5,81 mmol por grama de sílica, o que leva a suspeitar de que esta molécula poderia eventualmente estar interagindo com a superfície. O que se cogitou foi que, a molécula cíclica com três membros poderia abrir o anel para formar outros compostos. Nesta perspectiva, os grupos silanóis livres na superfície da sílica seriam os responsáveis por esta reação. Desta forma, a molécula cíclica de etn desenvolveria um papel importante no recapeamento dos remanentes grupos silanóis do suporte. Trabalhando-se com esta hipótese nada mais justo do que, tratar diretamente a superfície de sílica com o reagente, em condições idênticas àquela usada na reação em meio heterogêneo. Claro que se realmente a proposta estivesse certa, a reação seria favorável pelo fato de que existem uma abundância de grupos silanóis, que são quantificados como sendo da ordem de 4 a 5 mmol por grama de sílica [5,8].

A surpresa decorrente desta reação é que se obteve não apenas uma molécula por grupo silanol mas, o teor de nitrogênio de 5,81 mmol por grama de sílica, indicava que o novo grupo pendente na superfície deveria ter mais de um átomo de nitrogênio em sua cadeia. Baseando-se nestes valores, o que se procurou foi verificar qual a quantidade real de grupos silanóis na sílica. Usando-se a Equação 16 pode-se calcular a quantidade de grupos silanóis disponíveis por grama de sílica [34,128,129].

$$\alpha_{OH} = S_{BET} \times \beta_{OH} \quad (16)$$

onde α_{OH} é a quantidade de grupos silanóis disponíveis por grama de sílica, β_{OH} é o número de grupos silanóis por nm^2 de sílica, S_{BET} é a área superficial específica, cujo valor experimental, após ser ativada foi igual a $484 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Com estes valores tem-se:

$$\alpha_{\text{OH}} = (484 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})(1,0 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \text{ m}^{-2})(5 \text{ OH nm}^{-2})$$

$\alpha_{\text{OH}} = 2,42 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ o que dá $2,42 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ grupos OH por grama de sílica ou ainda: $2,42 \times 10^{21} / 6,02225 \times 10^{23} = 4,0 \times 10^{-3}$ moles de grupos OH por grama de sílica.

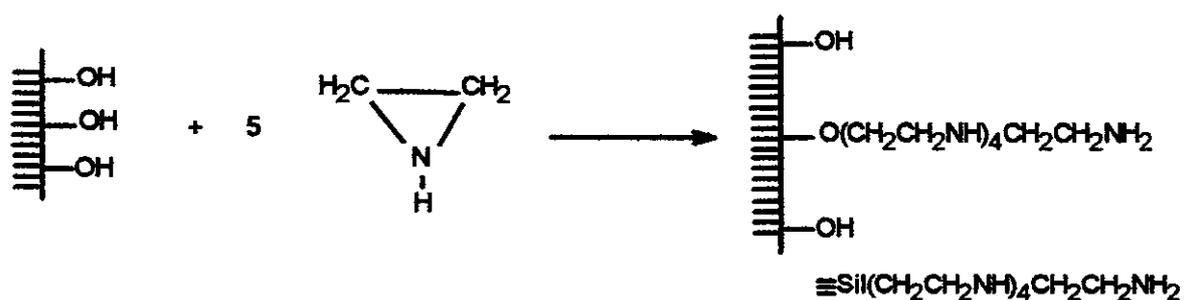
Como se nota, a sílica gel ativada de partida possuía 4,0 mmol de grupos OH por grama e como já visto houve a imobilização de etn, dando 5,81 mmol de grupos orgânicos pendentos em sua superfície. Isto explica a baixa área superficial que foi reduzida a $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após o ancoramento.

A imobilização da etilenimina na superfície da sílica gel foi comprovada, com sucesso, através de dois caminhos conforme mostra a Figura 13. De acordo com o caminho A, o composto precursor MPTS reage com sílica, onde foi ancorado 0,78 mmol de enxofre por grama de suporte, seguida pela imobilização da etilenimina obtendo-se 1,70 mmol de nitrogênio por grama de suporte. Através da quantidade de nitrogênio encontrado na superfície da sílica, após a imobilização do etn, suspeitou-se de que estaria ocorrendo uma reação paralela, no qual a molécula de etilenimina estaria reagindo também com os grupos silanóis remanescentes, formando grupos pendentos na superfície da sílica. Na tentativa de elucidar esse fato fez-se uma reação direta com etn e sílica gel obtendo uma nova superfície modificada, representada por $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, conforme mostra a Equação (VIII).

Como a reação foi efetuada pela adição de excesso de etilenimina, a molécula cíclica, etn, na presença de um centro ácido silanol cuja reação foi efetuada em um tubo selado e sob vácuo à uma temperatura em torno de 353 K, levou à abertura do anel, onde ocorreu a condensação de moléculas.

A principal contribuição para a elucidação desse novo grupo pendente na superfície da sílica foi feita através de RMN de ^{13}C no estado sólido. No espectro aparecem dois deslocamentos químicos, um em 49,2 ppm e o outro em 41,5 ppm, como ilustra a Figura 21. O espectro A do composto preparado foi feita a decomposição, obtendo-se as curvas C e D, através de um programa computacional. O sinal B é também uma simulação computacional que representa a soma calculada dos sinais C e D. Estes picos expressam o teor de imobilização

obtido e as correspondentes áreas dos sinais em C e D levaram a estabelecimento de uma proporção 9:1, o que se propõe pelo menos, a existência de dois tipos de carbonos, indicando relação obtida.



(VIII)

Com estes dados em mente, a interpretação leva à proposição de que na sequência da cadeia imobilizada deve haver nove átomos de carbono, cujo sinal apresenta-se não resolvido, que contém a sequência de grupos metílenos, disposto em cadeia normal, e a outra área corresponderia a outro carbono contendo a função amina no extremo desta nova molécula imobilizada. Assim, segundo a proporção de área apresentada propõe-se aos agrupamentos $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, para os sinais obtidos no espectro.

Como já exposto anteriormente através do caminho B, conforme a Figura 13, o agente sililante precursor MPTS reage com a etilenimina em meio homogêneo, sem catalisador ou solvente à uma temperatura de 323 K durante 24 h, cuja reação proposta está esquematizada na Equação IX.

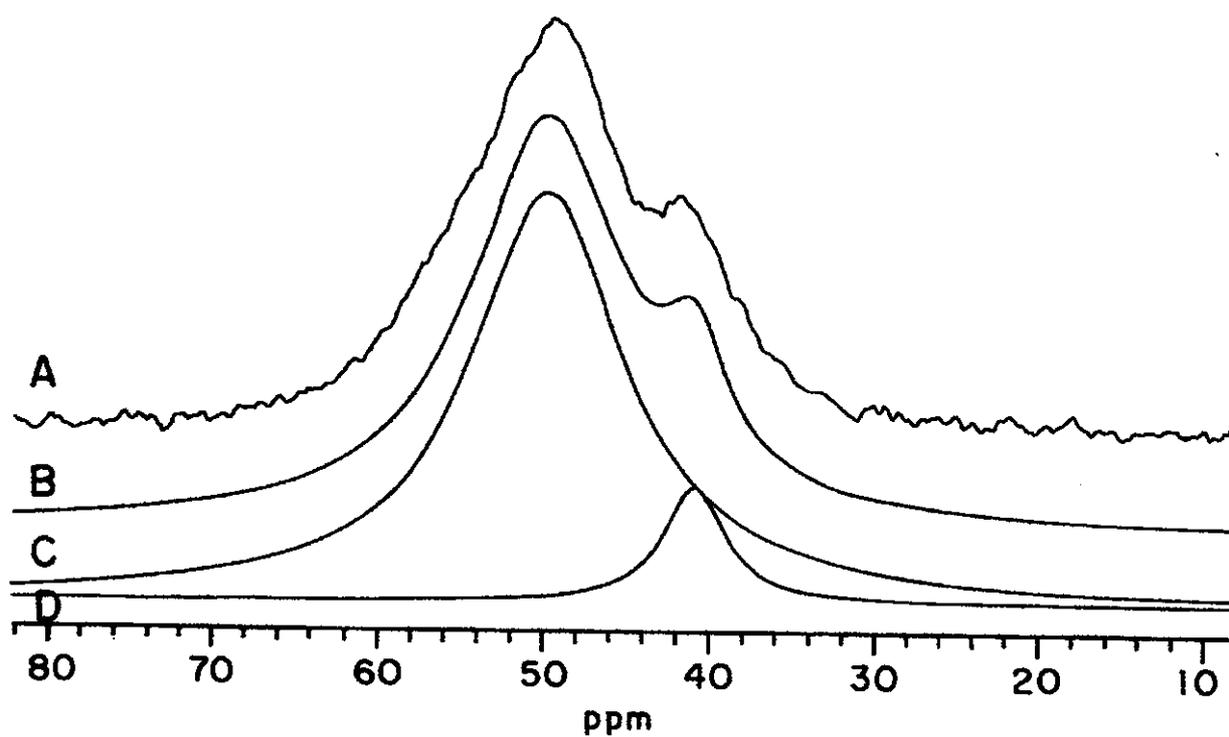
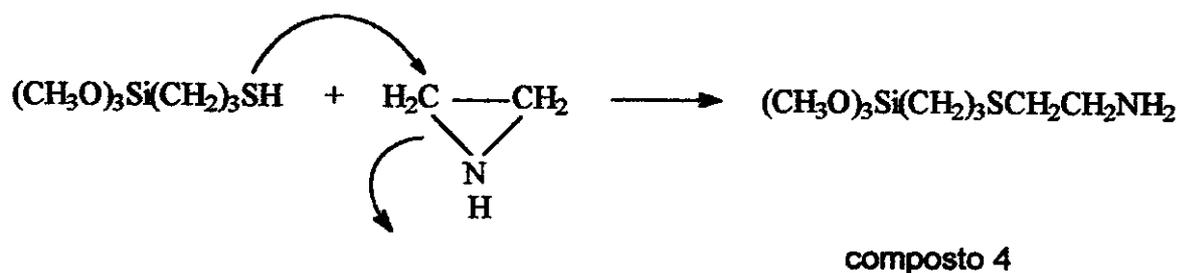


Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C /CPMAS do composto obtido $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (A), espectro ajustado através do computador (B) e de decomposição, dando os sinais C e D.



(IX)

Após a caracterização do composto 4 da Figura 13, como mostra a Equação IX o mesmo foi ancorado na superfície da sílica, obtendo-se a sílica funcionada, com esta molécula organossilanizada pendente no suporte inorgânico. Como se nota o caminho B é mais preciso quanto à imobilização e também produz um melhor rendimento no ancoramento de espécies, sendo mais fácil a caracterização do produto final [12,13], porém, o caminho A é o mais utilizado devido às facilidades operacionais.

4.2.2. Área superficial

A determinação da área superficial específica, S_{BET} , [29] está baseada na determinação do volume de nitrogênio gasoso adsorvido, a pressões variadas à 77 K. Para a sílica ativada, $\equiv\text{Si-SH}$, $\equiv\text{Si-S-NH}_2$ pelos métodos heterogêneo e homogêneo e $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ observou-se os valores 484; 345; 285; 275 e 21 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Essa diminuição da área superficial em relação à sílica original com 484 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, principalmente do último sólido pode evidenciar que houve um recobrimento de parte dos poros da superfície pelos grupos organossilanos, impedindo o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso aos mesmos [130].

4.2.3. Espectroscopia de absorção na região de Infravermelho

O espectro do composto 4, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, da Figura 13 está mostrado na Figura 22 B, onde verifica-se o desaparecimento da banda em 2564 cm^{-1} referente ao estiramento $-\text{SH}$ proveniente do composto MPTS como mostrado em 22 A e também houve o desaparecimento da banda larga em 3239 cm^{-1} do reagente etilenimina, que é mostrado no espectro C. Esta banda corresponde ao modo vibracional de estiramento $>\text{NH}$ da amina secundária e nota-se também o aparecimento de duas bandas características de modo vibracional de estiramento NH , da amina primária em 3361 e 3284 cm^{-1} .

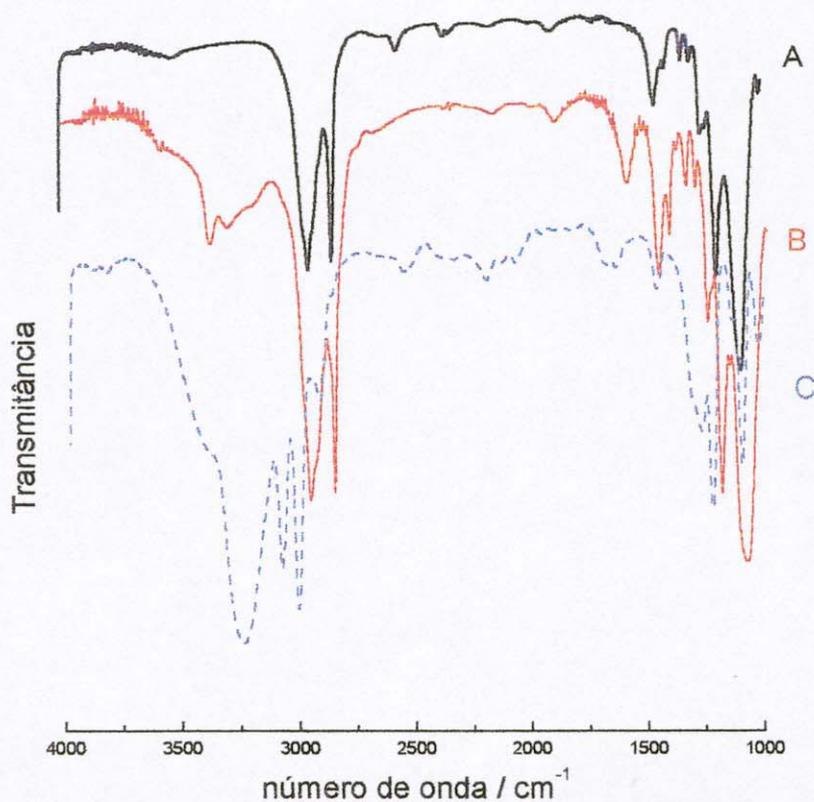


Figura 22 – Espectro na região do infravermelho de 4000 a 1000 cm^{-1} : (A) MPTS; (B) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ e (C) etilenimina

O espectro na região do infravermelho da Figura 23 mostra em C uma banda fina em torno de 3750 cm^{-1} que é atribuída à vibração de estiramento dos grupos silanóis livres, que manifestam após a ativação da sílica [41,117]. Uma banda adicional larga em torno de 3550 cm^{-1} , corresponde às vibrações de estiramento dos grupos silanóis vicinais, interagindo entre si por ligação de hidrogênio ou mesmo devido à presença de moléculas de água [5,131]. Algumas bandas foram incorporadas após o ancoramento do MPTS, como mostra em A e a subsequente reação com a molécula de etilenimina é mostrado em B na Figura 23. Nota-se também que a banda em 3750 cm^{-1} desaparece após a imobilização [5,131].

O produto final da imobilização $\equiv\text{Si-S-NH}_2$ mostrado no espectro B da Figura 23, indica o desaparecimento da banda em 2564 cm^{-1} , que corresponde ao modo vibracional de estiramento $-\text{SH}$ do composto A. As bandas em 2950 e 2838 cm^{-1} que aparecem no espectro A e B são referentes aos estiramentos C-H do grupo CH_2 - assimétricos e simétricos do grupo CH_3 , respectivamente [131]. Os produtos finais obtidos por ambas as rotas homogêneo e heterogêneo dos compostos finais 3 e 3a da Figura 13, apresentam espectros semelhantes, comprovando mais uma vez através desta técnica, a importância operacional em seguir a reação por ambas rotas experimentais.

O espectro na região do infravermelho da superfície organofuncionalizada $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ mostraram além das demais bandas referentes às interações dos grupos silanóis, duas outras bandas bem definidas em 2949 e em 2838 cm^{-1} referentes ao modo vibracional de estiramento CH [131].

4.2.4. Ressonância magnética nuclear

No espectro de CP/MAS de ^{13}C da superfície $\equiv\text{Si-SH}$, como mostra a Figura 24, tendo a estrutura do composto imobilizado, na parte superior direita,

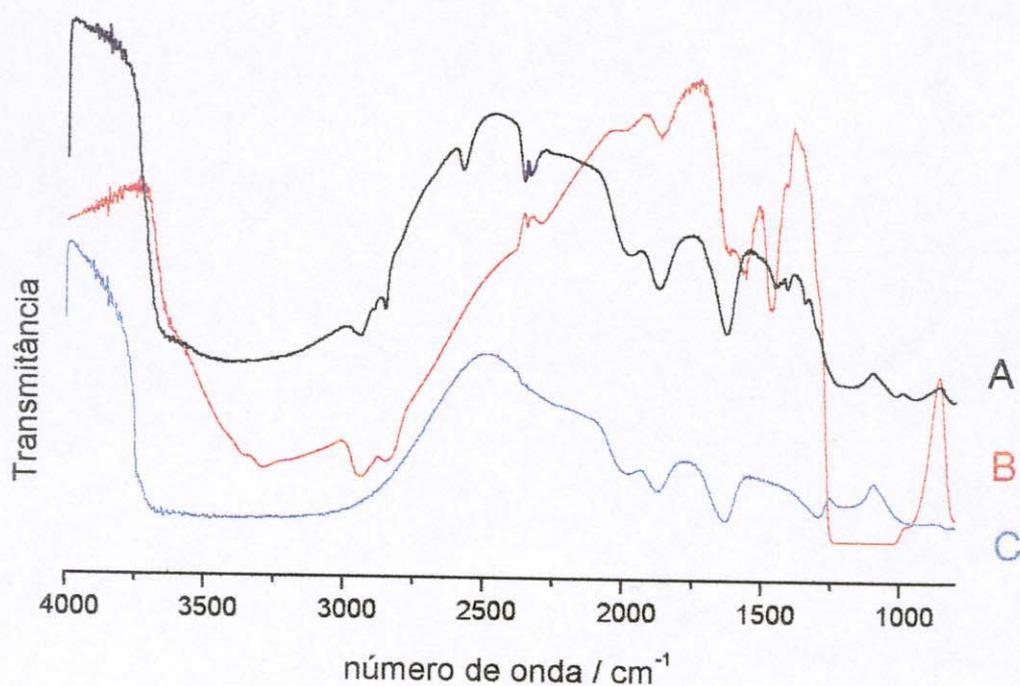
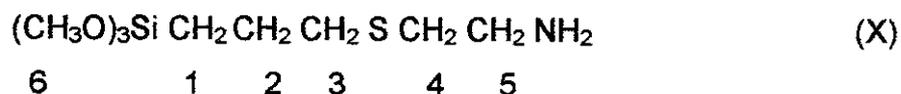


Figura 23 – Espectro na região do infravermelho de 4000 a 1000 cm^{-1} : (A) $\equiv\text{Si-SH}$, (B) $\equiv\text{Si-S-NH}_2$ e (C) sílica gel

indicando inclusive a numeração dos átomos na cadeia. São observados três picos com os seguintes deslocamentos químicos: um pico em 49,6 ppm correspondente aos átomos de carbonos do grupo metoxila; em 26,4 ppm um pico intenso relativo aos átomos de carbonos 2 e 3 e por final, o deslocamento químico em 10,2 ppm refere-se ao átomo de carbono 1, o que está coerente com atribuições feitas anteriormente [41,123].

No espectro de RMN de ^{13}C o deslocamento químico referente aos grupos metoxilas para o composto 4, que corresponde ao agente sililante (3-trimetoxipropiltio)etilamina, obtido pelo método homogêneo, é numerado na fórmula abaixo como 6 e aparece em 50,0 ppm.



Já os deslocamentos químicos em 41,2; 36,1; 34,4; 23,0 e 8,4 ppm foram atribuídos de acordo com dados de literatura [41, 117, 131] e referem-se aos carbonos enumerados acima, ou seja, 5, 4, 3, 2 e 1, respectivamente, como mostra o espectro completo do composto na Figura 25. Este novo agente sililante é um composto líquido, que foi diluído em tetracloreto de carbono, dando o deslocamento químico em 98,0 ppm.

Os valores dos deslocamentos químicos dos prótons mostram os metilenos 5 e 1 como tripletos em 2,78 e 0,65 ppm, respectivamente conforme a numeração dos carbonos na parte superior direita da Figura 26. Os hidrogênios dos carbonos 4 e 3 aparecem como um multipletto em 2,48 ppm. O carbono de número 2 aparece em 1,64 ppm como um quinteto e o próton da amina apresenta uma banda larga em 1,08 ppm. O pico singletto intenso em 3,52 ppm, é atribuído aos hidrogênios dos grupos metoxilas. Finalmente, o pico em 4,62 ppm é relativo ao deslocamento químico da água deuterada [132].

No espectro de RMN ^{13}C CP/MAS dos compostos finais, 3 e 3a, imobilizados pelos processos heterogêneo e homogêneo, respectivamente, da Figura 13, as mesmas séries de picos aparecem nas mesmas sequências observadas pela molécula livre na fase líquida. Para o composto 3a sintetizado por método homogêneo um sinal de baixa intensidade observado em 50,7 ppm, que é relativo aos carbonos das metoxilas, conforme o esquema de imobilização na parte superior esquerda da Figura 27. Os deslocamentos químicos em 12,1, 23,9, 34,3 e 41,2 ppm são atribuídos aos carbonos 1, 2, aos carbonos equivalentes 3 e 4, e 5, respectivamente.

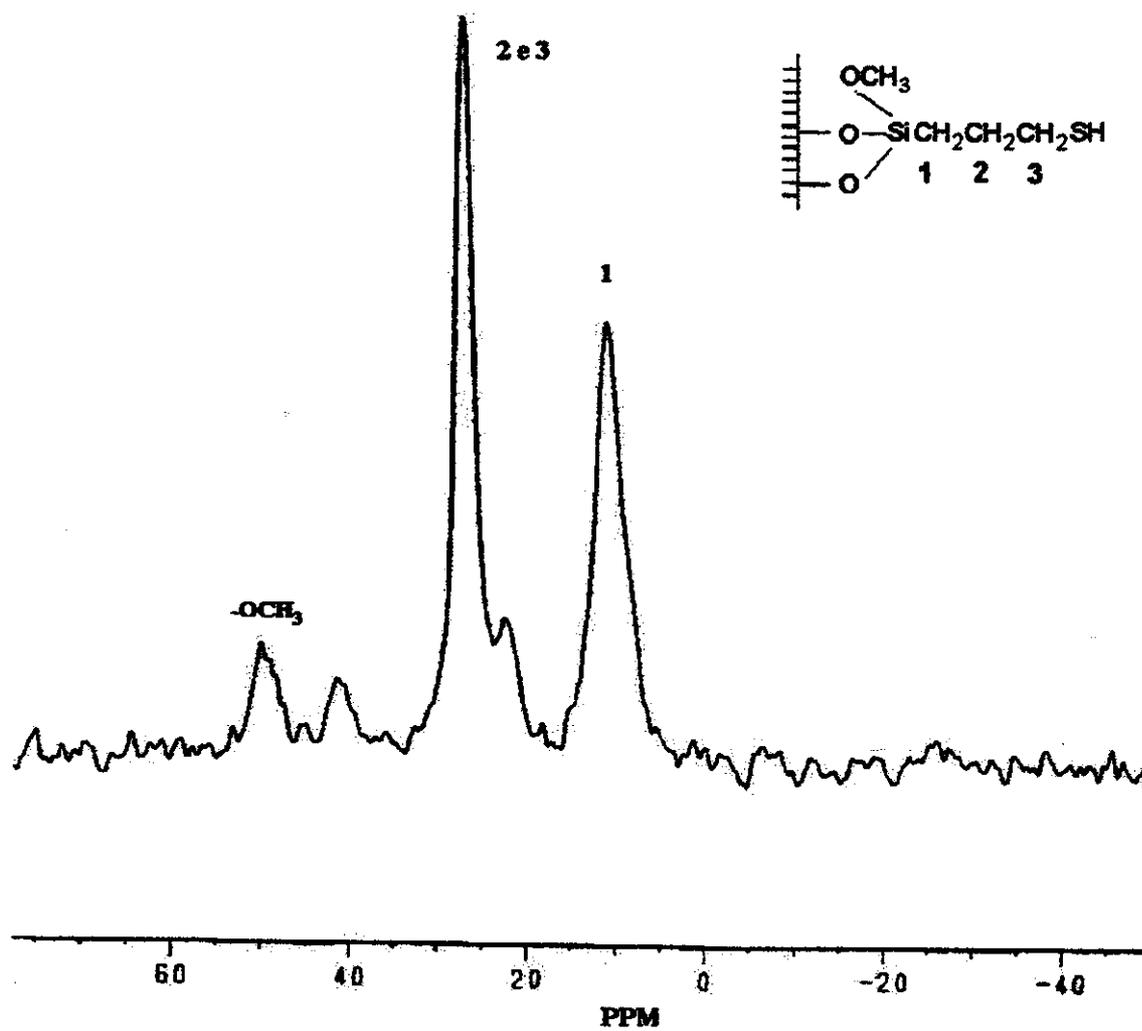


Figura 24 – Espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C da estrutura da $\equiv\text{Si}-\text{SH}$, composto 2 da Figura 13.

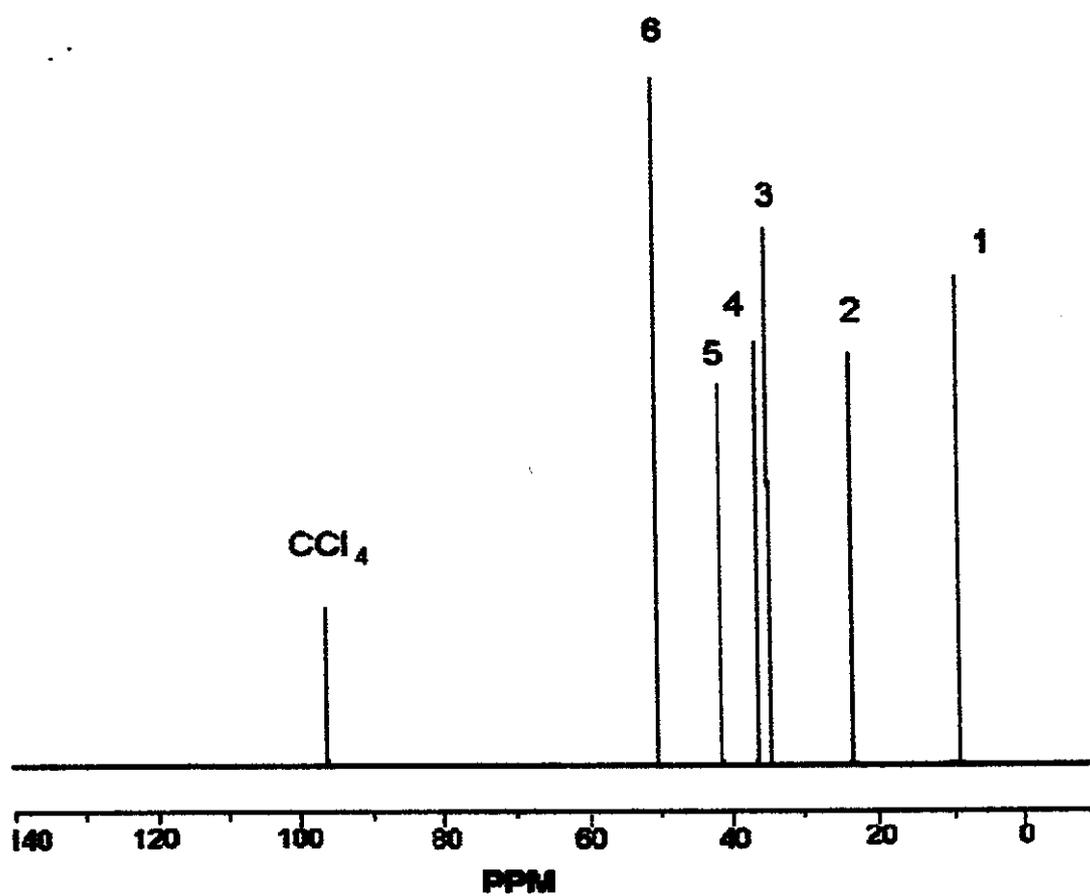


Figura 25 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 4, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, da Figura 13.

No composto 3, sintetizado pela rota heterogênea um pico com grande intensidade aparece no mesmo deslocamento químico, em 50,0 ppm atribuído aos carbonos dos grupos metoxilas, como mostra a imobilização na parte superior esquerda da Figura 28. A explicação deste pico ser tão intenso é consequência da reação paralela que ocorre com os grupos silanóis livres, na superfície da sílica com etilenimina. Esta molécula cíclica é ancorada formando uma nova ligação carbono oxigênio, no qual o deslocamento químico recai na mesma região, em 49,1 ppm, dos grupos etoxilas. As sequências de picos são iguais às observadas na rota homogênea onde os deslocamentos químicos aparecem em 12,7, 24,3, 35,8 e 42,2 ppm e que são atribuídos aos carbonos 1, 2, aos carbonos equivalentes 3 e 4 e ao carbono 5, respectivamente.

Os resultados do estudo do espectros de CP/MAS de ^{29}Si são mostrados na Figura 29, 30, 32 e 33. O espectro da Figura 29 é relativo à sílica gel onde foram observados três picos: em - 93,2 ppm corresponde ao átomo de silício que se encontra ligado a dois grupos -OH e à outros dois grupos siloxanos. O deslocamento químico mais intenso em - 101,30 ppm é relativo à presença de silício ligado a um grupo -OH e outros três grupos siloxanos. Finalmente o deslocamento químico em - 110,5 ppm é atribuído ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos [68, 133-135].

A Figura 30 corresponde ao espectro de ^{29}Si do composto $\equiv\text{Si}-\text{SH}$. Verifica-se o aparecimento de novos picos associados à molécula do organossilano em diferentes vizinhanças químicas [15], o que confirma a imobilização do organossilano na matriz da sílica. Os picos em - 47,2, - 56,8 e - 66,4 ppm são atribuídos às estruturas do tipo (a), (b) e (c) respectivamente ou seja, monodentado, bidentado e tridentado [123], conforme pode ser visto na Figura 31. O pico em - 101,0 ppm é atribuído aos grupos silanóis do tipo isolado [106,123] e em - 110,7 é devido aos silício dos grupos siloxanos [106,123].

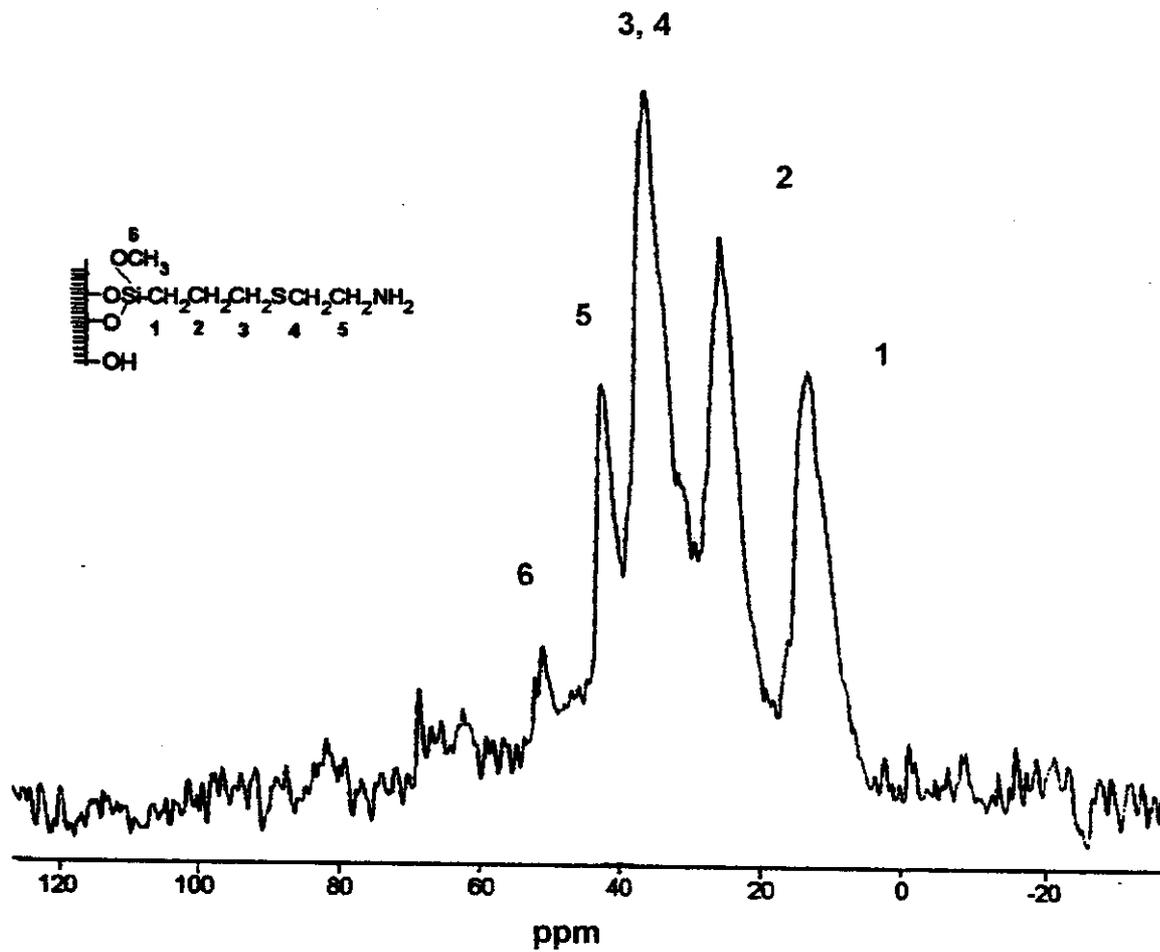


Figura 27 – RMN de ^{13}C CP/MAS, $\equiv\text{Si-SNH}_2$ obtido pela rota homogêneo.

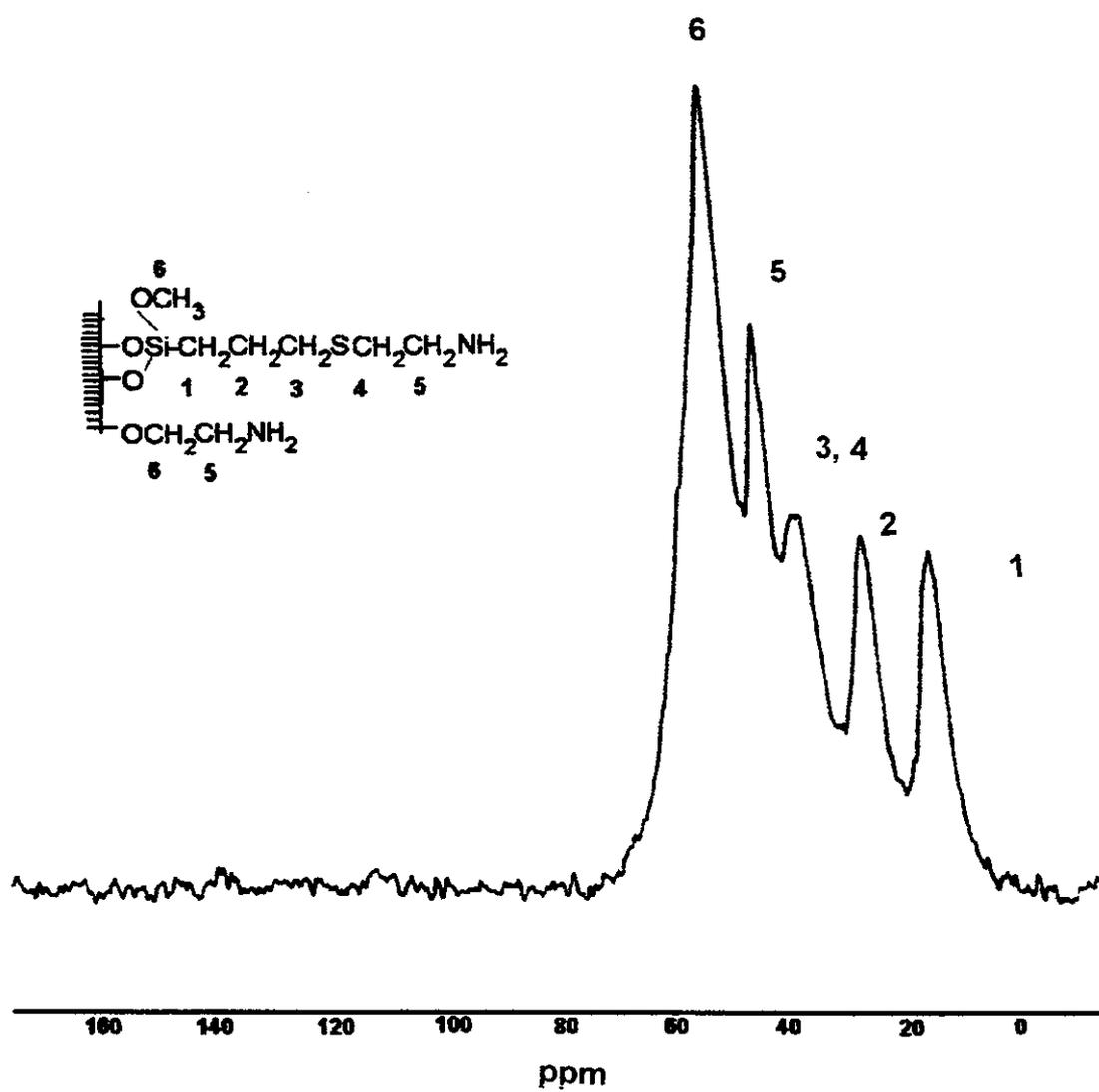


Figura 28 – RMN de ^{13}C CP/MAS, $\equiv\text{Si-SNH}_2$ obtido pelo rota heterogêneo.

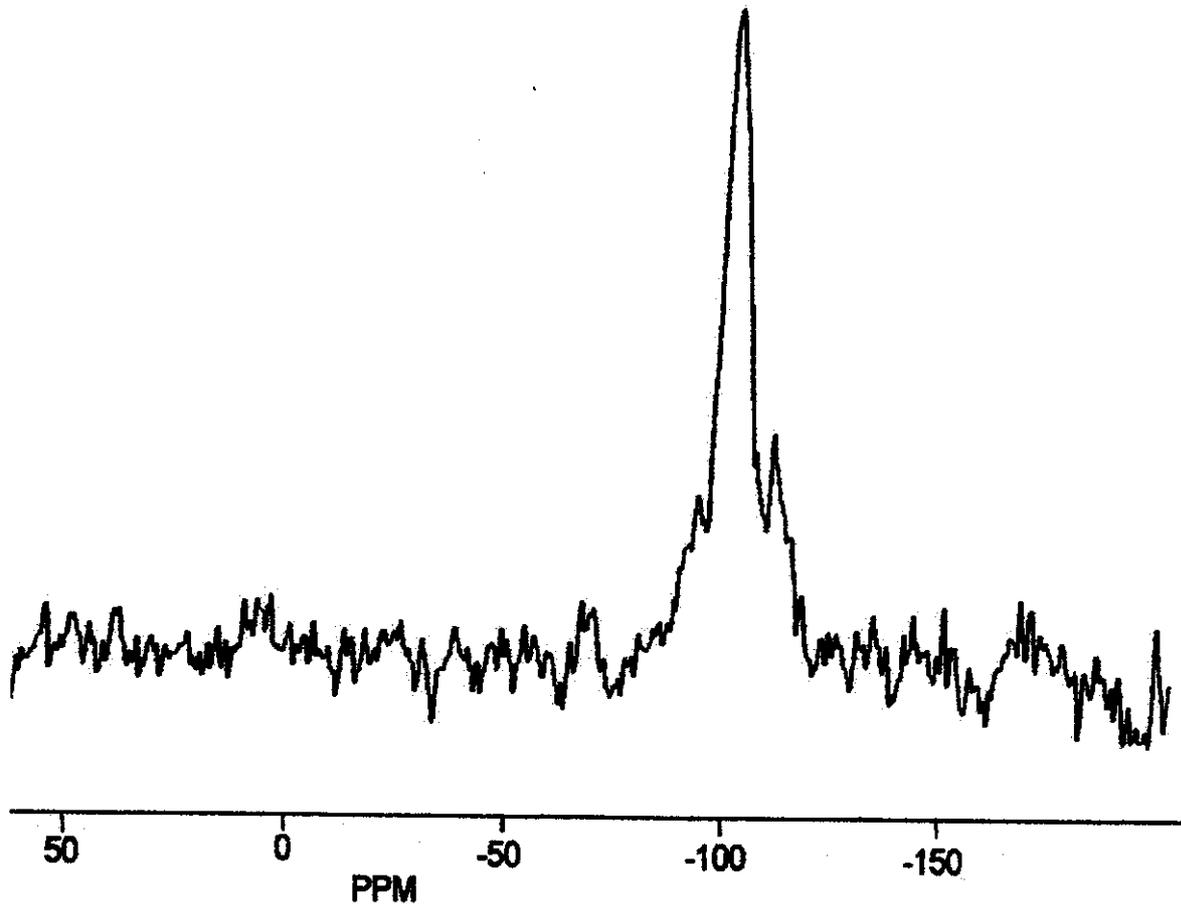


Figura 29 – Espectros de CP/MAS de ^{29}Si da sílica gel ativada.

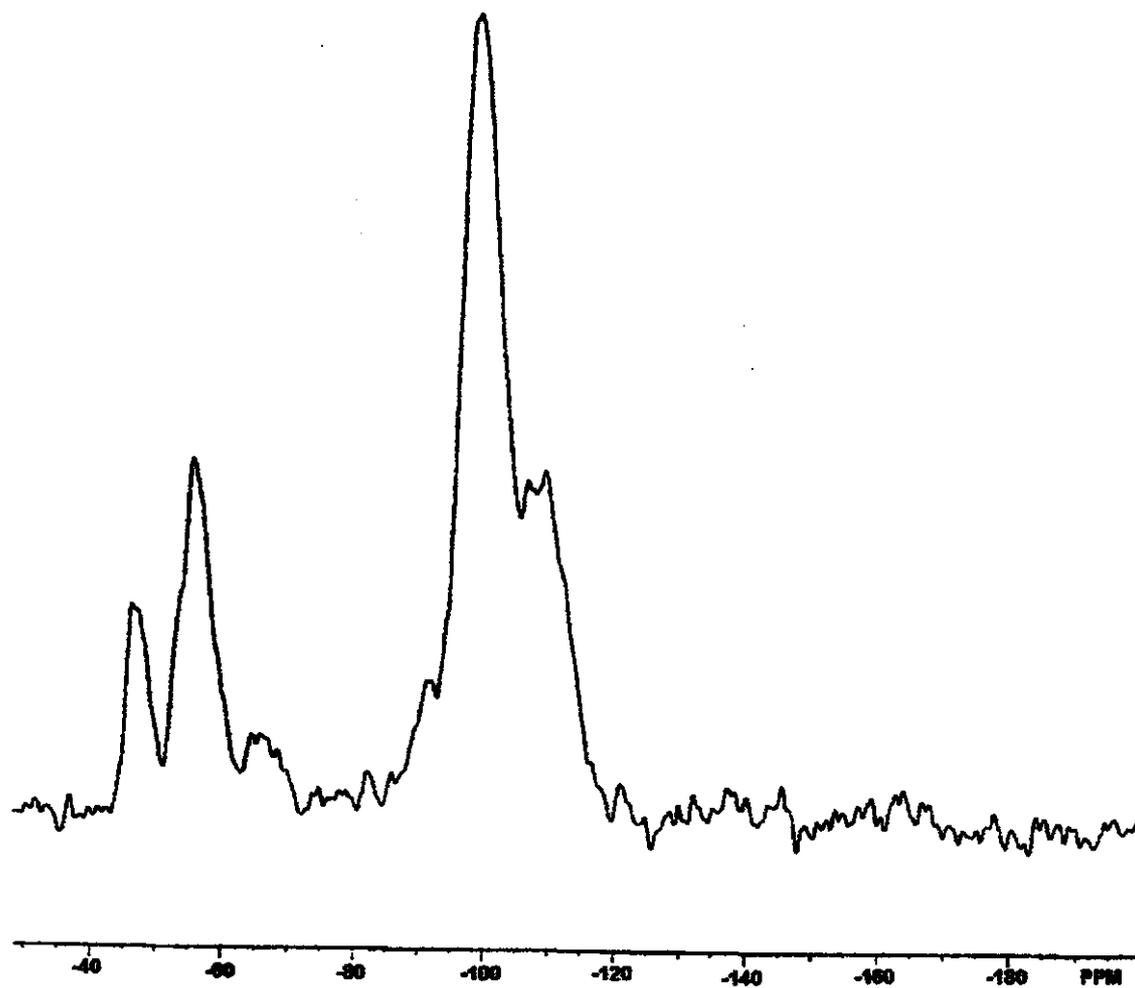


Figura 30 – Espectro de CP/MAS de ^{29}Si $\equiv\text{Si-SH}$.

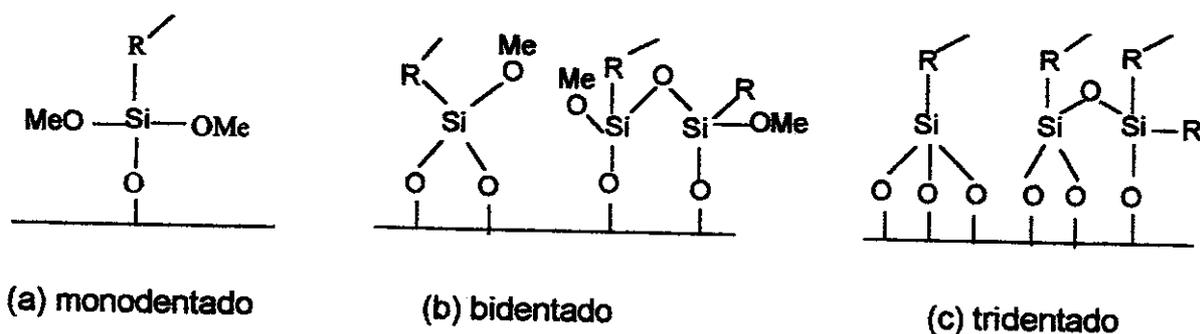


Figura 31 – Tipos das principais vizinhanças químicas dos átomos de silício de alcoxissilanos imobilizados.

As Figuras 32 e 33 correspondem aos espectros de ^{29}Si de $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ cuja imobilização aconteceu nas rotas heterogênea e homogênea, respectivamente, onde verifica-se o aparecimento dos sinais idênticos àquelas observados em $\equiv\text{Si}-\text{SH}$. No espectro da superfície obtida em processo heterogêneo os deslocamentos químicos aparecem com um pico em $-57,2$ ppm relativo ao silício ligado ao carbono proveniente da parte orgânica; o pico em $-58,2$ ppm é relativo ao silício ligado ao grupo metoxila e o deslocamento químico em $-65,1$ ppm pertence ao silício ligado ao oxigênio. Os deslocamentos químicos em $-100,4$ e $-110,0$ ppm são relativos aos grupos silanóis e siloxanos, respectivamente.

O espectro de ^{29}Si do composto obtido pela rota homogênea foram observados quatro picos: em $-58,8$ ppm é associado ao silício ligado ao carbono proveniente do organossilano, o pico a $-64,8$ ppm é relativo ao silício ligado ao oxigênio tridentadamente. Desta maneira, comparando os espectros de ^{29}Si das sílicas modificadas com etn percebe-se que são bastante semelhantes ao seu precursor $\equiv\text{Si}-\text{SH}$ [61]. Estas diferenças nas intensidades ocorre em virtude do aumento da parte orgânica na superfície da sílica e em consequência a diminuição da população dos grupos silanóis. Apesar da técnica de CP/MAS utilizada para obter esses espectros não ser quantitativa, foram feitas sempre nas mesmas condições o que permite essa comparação.

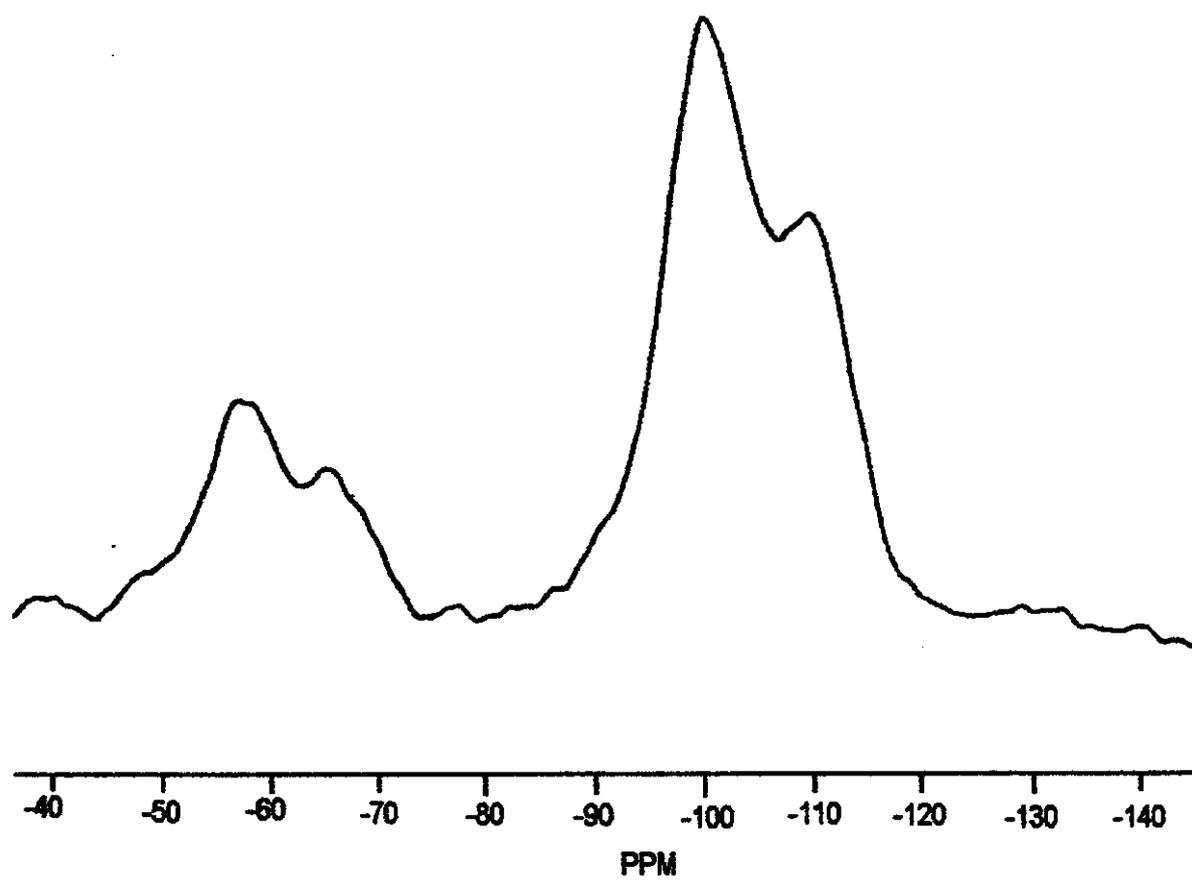


Figura 32 – Espectro de CP/MAS de ^{29}Si do composto $\equiv\text{Si-SNH}_2$, obtido pela rota heterogênea.

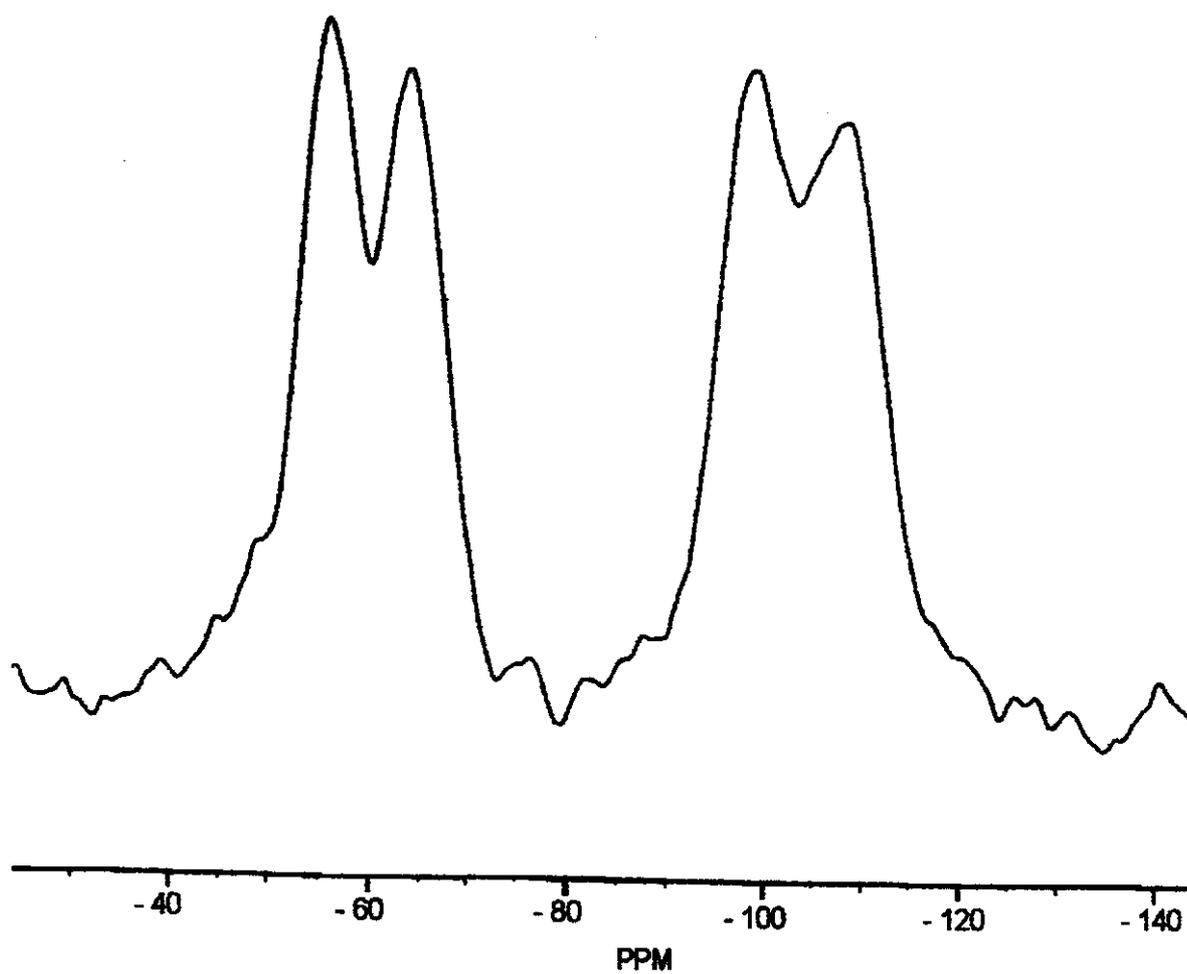


Figura 33 -- Espectro de CP/MAS de ^{29}Si do composto $\equiv\text{Si-SNH}_2$, obtido pela rota homogênea.

4.2.5. Termogravimetria

Como já visto, a curva termogravimétrica da sílica gel ativada mostra uma perda de massa inicial de 1,0% em torno de 298 a 473 K, referente à água fisicamente adsorvida na superfície. Com o aumento da temperatura o material apresenta uma segunda perda de 2,6% relativo à condensação dos grupos silanóis na superfície a partir de 1170 K [2], conforme mostra a Figura 34 A. Com o composto 2, $\equiv\text{Si}-\text{SH}$, da Figura 13, ocorre uma primeira perda de massa de 1,1% de 298 a 473 K, devido à água fisicamente adsorvida. Esta superfície modificada apresenta uma segunda perda de massa de 11,0% no intervalo de 525 a 1075 K, relativo à decomposição de grupos orgânicos ligados covalentemente à superfície da sílica, como é mostrado na Figura 34 B. Fazendo analogia das duas curvas termogravimétricas dos compostos finais 3 e 3a da Figura 13, obtidos pela rota heterogênea e homogênea, verifica-se uma única perda contínua de massa nos dois casos. A reação efetuada pela rota heterogênea, ocorre uma perda de massa correspondente a 18,0%, no intervalo de 495 a 973 K, ao passo que, na reação efetuada pela rota homogênea, a mesma perda fica um pouco acima de 20,0%. Esta diferença indica que houve um maior grau de funcionalização neste último caso, como pode ser verificada através das curvas C e D da Figura 34.

A curva termogravimétrica do composto imobilizado $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, conforme é mostrado na Figura 34 E, mostra uma segunda perda de massa de 24,2% no intervalo de 493 a 1040 K, relativo à decomposição de grupos orgânicos, juntamente com a condensação dos remanescentes grupos silanóis, que não participaram de reação.

Por estes resultados pode-se perceber uma relação crescente de perda de massa, correspondendo à matéria orgânica, a partir da sílica gel ativada. Da mesma forma, também pode-se comprovar o ancoramento de moléculas, cujo esqueleto orgânico do agente sililante reflete no teor de perda de massa.

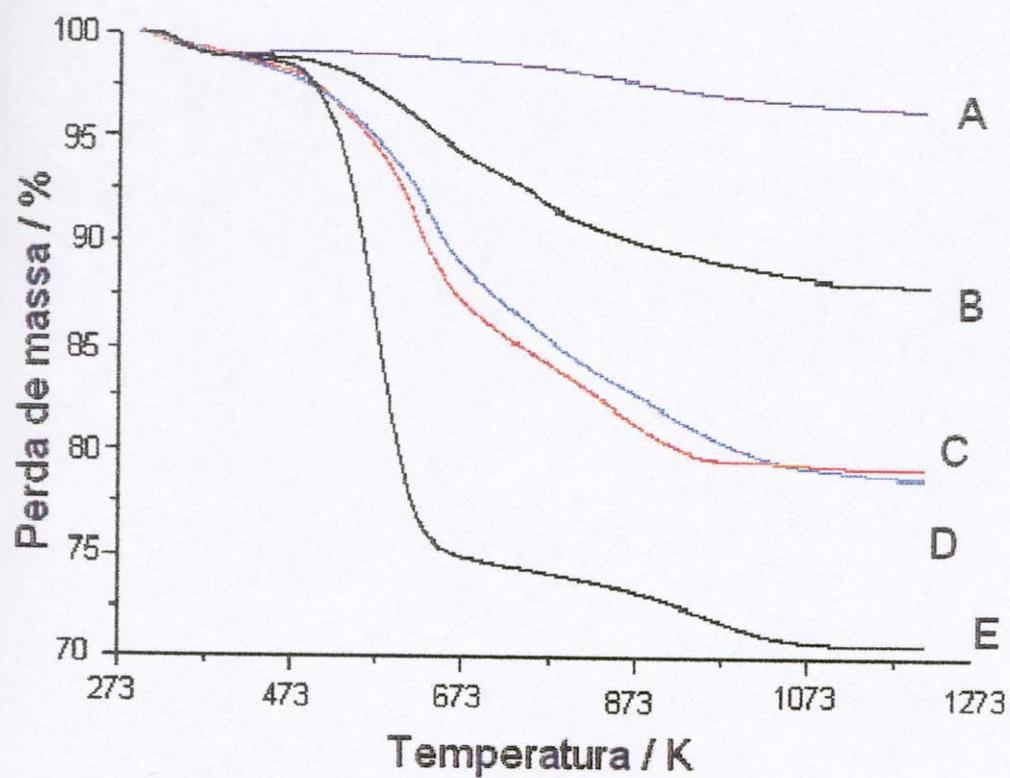
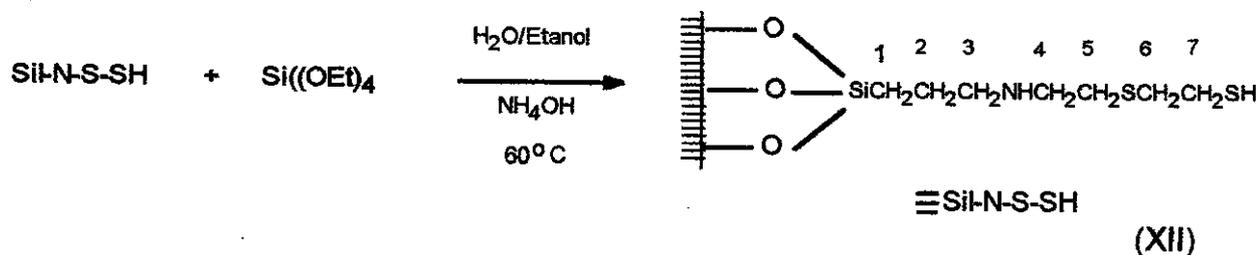
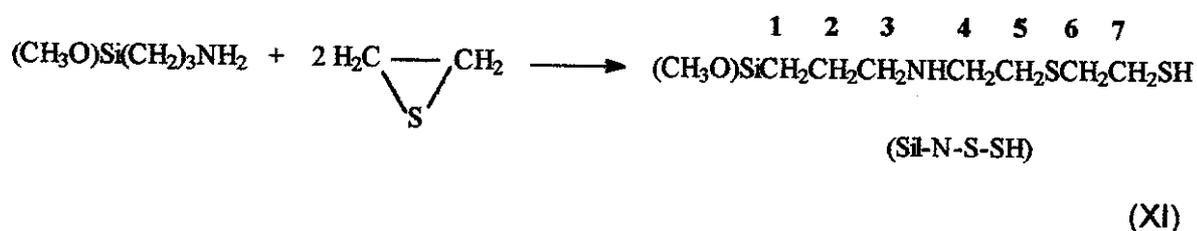


Figura 34 – Curva termogravimétrica da sílica (A), $\equiv\text{Sil-SH}$ (B), $\equiv\text{Sil-S-NH}_2$, obtidos pelas rotas heterogênea (C), homogênea (D) compostos 3 e 3a respectivamente da Figura 13 e do composto imobilizado $\equiv\text{Sil}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (E).

4.3. Imobilização do etilenossulfeto na superfície

Da mesma forma como ocorreu com a molécula cíclica de três membros contendo o nitrogênio, devido à similaridade em estrutura com a molécula de etilenossulfeto (ets), logo se preconizou a possível imobilização na superfície da sílica. Para seguir esta imobilização duas etapas de reação foram testadas. A primeira etapa consiste em reagir o agente sililante APTS com a molécula ets [136,137,138], em um tubo selado à temperatura de 373 K, na proporção 2:1. O produto obtido é um agente sililante que apresenta três centros ativos, ou seja, um átomo de nitrogênio e dois átomos de enxofre [136,137], conforme a Equação XI proposta abaixo. A segunda etapa de reação consiste em reagir tetraetoxissilano (TEOS), responsável pela formação do esqueleto da sílica, juntamente com o agente sililante (Si-N-S-SH), como mostra o esquema de Equação XII, mostrando que ocorre em um único passo, nesta aplicação do processo sol-gel, para se obter a imobilização [67,68,70,106].



4.3.1. Análise elementar

As porcentagens de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre encontradas na análise elementar efetuada com o novo agente sililante Sil-N-S-SH estão coerente com os valores calculados, que estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Percentuais calculado (Calc) e esperados (Esp) de C, H, N e S obtidos através de análise elementar do novo agente sililante sintetizado, Sil-N-S-SH.

Sil-N-S-SH	% C	% H	% N	% S
Calc	40,13	8,36	4,68	21,40
Esp	39,30	8,06	5,08	21,10

Na Tabela 6 é mostrada as quantidades de carbono, nitrogênio e enxofre presentes na sílica, em percentagem em massa, mmol g⁻¹ e relações C/N e C/S da sílica funcionalizada. Nota-se que as relações C/N e C/S esperadas estão bem próximas com às relações atômicas calculadas. Estes valores nos permitem concluir que a quantidade de ligantes imobilizados é bem maior, quando utiliza-se a imobilização pelo processo sol-gel [134,138].

Tabela 6 – Percentagens (%) de C, N e S e quantidade (mmol g⁻¹) encontradas através de análise elementar e relação C/N, C/S do composto ≡Sil-N-S-SH, calculado (calc) e esperado (esp).

C		N		S		C/N		C/S	
(%)	mmol g ⁻¹	(%)	mmol g ⁻¹	(%)	mmol g ⁻¹	esp	calc	esp	calc
24,32	20,27	3,5	2,5	19,11	5,97	8,0	7,0	3,4	3,5

4.3.2. Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C e ^{29}Si

No espectro de ^{13}C do composto $\equiv\text{Si-N-S-SH}$, obtido pelo processo sol-gel, foi observado um pico largo entre 55 a 52 ppm, a princípio poderia atribuir como referente aos grupos metoxilas conforme numeração da cadeia carbônica na estrutura imobilizada, indicada na parte superior esquerda da Figura 35. Essa possibilidade foi descartada primeiro, porque a reação foi realizada em meio aquoso e principalmente pelo resultado do espectro de RMN/CPMAS de ^{29}Si , como mostra a Figura 36, onde verifica-se um pico intenso em $-67,3$ ppm, que é típico do agente sililante ligado com três oxigênios ou ligados entre si [139], devido à polimerização do agente sililante sobre a superfície da sílica. O pico largo que aparece em RMN de ^{13}C entre 55 a 52 ppm é devido aos carbonos equivalentes 3 e 4 como indica a numeração da estrutura de $\equiv\text{Si-N-S-SH}$ na Equação 29. O deslocamento químico em 33,1 ppm foi atribuído aos carbonos 6 e 5 e o deslocamento químico em 23,8 foi atribuído aos carbonos 2 e 7 e finalmente o deslocamento em 11,3 ppm ao carbono 1.

No espectro de RMN ^{29}Si na Figura 36, aparecem ainda outros dois picos relativos à estrutura de sílica gel. O deslocamento químico em $-101,5$, ppm indica a presença de silício ligado a um grupo $-\text{OH}$ e a outros três grupos siloxanos $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_3$, atribuído ao silanol livre ou também pode ser um silanol do tipo isolado [133, 134] e o deslocamento químico em $-109,9$ ppm é devido ao silício dos grupos siloxanos [133-135].

4.3.3. Medida de Área Superficial

A área superficial do material funcionalizado do composto $\equiv\text{Si-N-S-SH}$ foi de $82 \pm 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, determinada através do método BET [29]. Este valor é relativamente baixo e pode ser explicado pela substituição dos grupos silanóis pelos agentes sililantes nas paredes dos poros da sílica, o que provoca um impedimento no acesso das moléculas de nitrogênio durante as medidas.

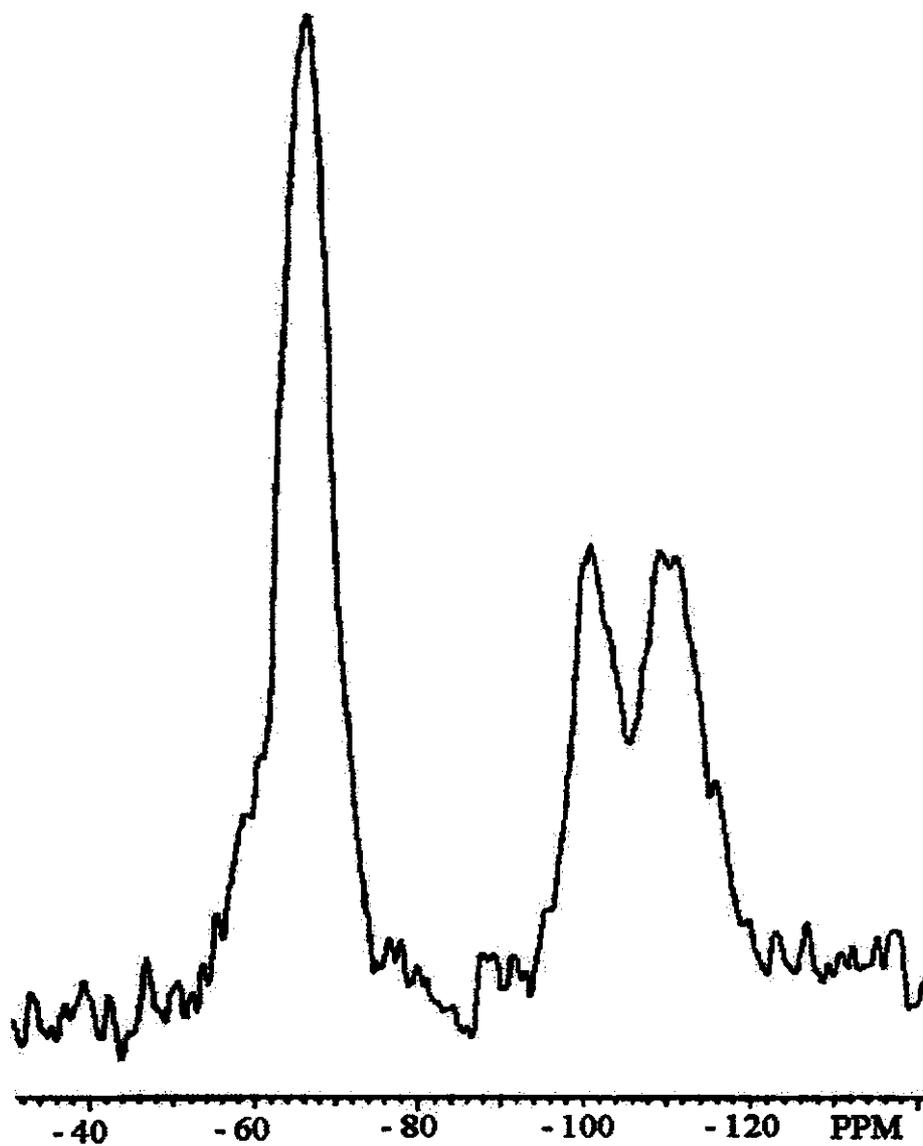


Figura 36 – RMN de ^{29}Si do composto =Si-N-S-SH

4.3.4. Termogravimetria

A curva (a) da Figura 37 é a curva termogravimétrica da sílica gel ativada, conforme visto e discutido anteriormente. A curva termogravimétrica da $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$, conforme mostrado na Figura 37 (b), apresenta uma perda de massa contínua correspondente a 50,8%, relativo à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado, juntamente com a condensação dos grupos silanóis para dar os grupos siloxanos sobre a superfície.

Este resultado reforça a hipótese já discutido, de que o composto está associado ao agente sililante ligado com três oxigênios ou ligados entre si [144].

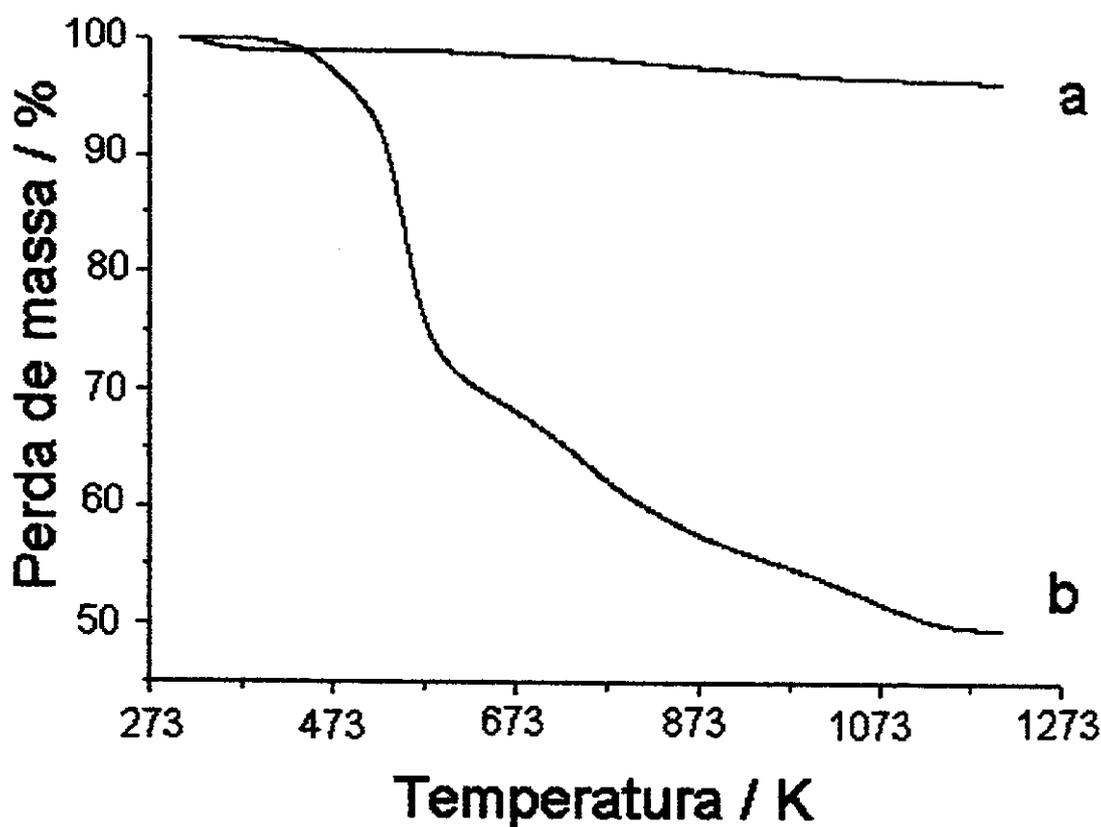


Figura 37 – Curva termogravimétrica da (a) sílica, e do composto (b) $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$.

4.3.5. Espectros na região do infravermelho

Os dados dos modos vibracionais e respectivas atribuições dos agentes sililantes APTS, SiI-N-S-SH e da superfície modificada \equiv SiI-N-S-SH estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Principais frequências dos agentes sililantes APTS, SiI-N-S-SH e do composto imobilizado \equiv SiI-N-S-SH

	Frequência / cm^{-1}	Atribuição
APTS	3376 e 3299	ν N-H
	2938 e 2839	ν C-H
	1464 e 1420	δ C-H
SiI-N-S-SH	3303	ν N-H
	2937 e 2839	ν C-H
	1452	δ C-H
	2553	ν S-H
\equiv SiI-N-S-SH	2933 e 2816	ν C-H
	2540	ν S-H
	3451	ν N-H
	1454	δ C-H

O espectro do agente sililante SiI-N-S-SH, mostra o aparecimento da banda em 2553 cm^{-1} referente ao estiramento -SH e o desaparecimento das duas

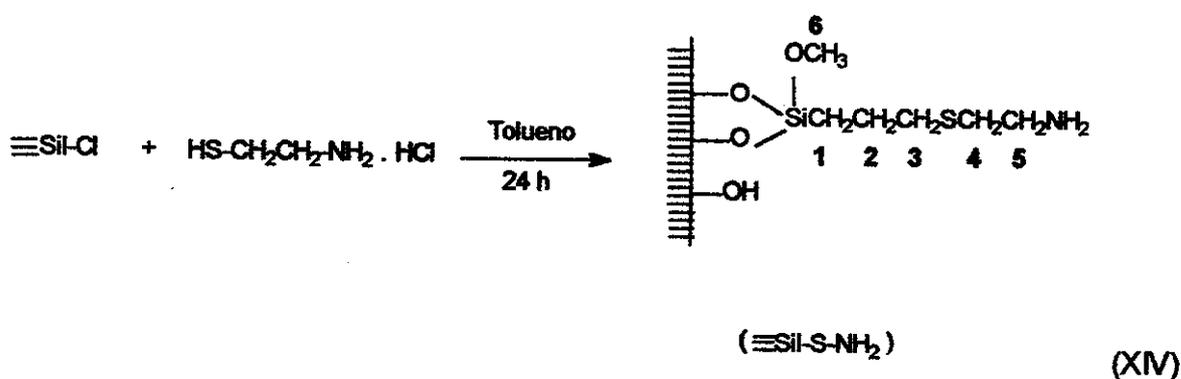
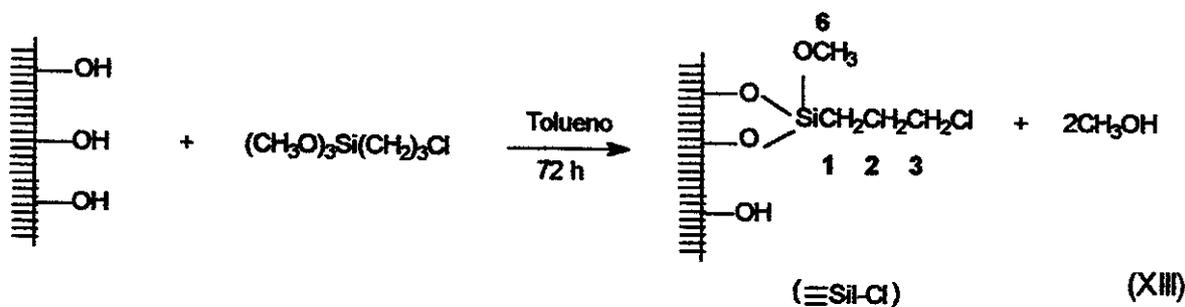
bandas em 3376 e 3299 cm^{-1} , típicos da amina primária do material de partida, APTS, surgindo uma única banda em 3303 cm^{-1} , referente ao estiramento NH da amina secundária.

Verificou-se que após a reação de recobrimento com o agente sililante Sil-N-S-SH, o composto formado, $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$, apresentou praticamente as mesmas bandas, com um pequeno deslocamento, confirmando assim que a parte orgânica do agente sililante não sofreu qualquer modificação.

Em quaisquer casos aparecem as bandas referentes aos estiramentos fora do plano do grupo -CH na região de 1400 cm^{-1} .

4.4. Imobilização de cloreto de 2-aminoetanotiol

A imobilização do cloreto de 2-aminoetanotiol na superfície da sílica gel foi efetuada em duas etapas de acordo com a sequência de reações abaixo:



Nesta reação, a molécula 2-aminoetanotiol reage com o precursor derivado da sílica gel $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$, através da extremidade do grupo tiol formando uma estrutura semelhante ao composto imobilizado a partir de etn pelo processo homogêneo, como discutido na secção 4.2. Fazendo uma analogia de RMN de ^{13}C desses dois compostos, conforme as Figura 27 e a Figura 39, os perfis desses dois espectros são bastante semelhantes, com relação aos deslocamentos químicos e também nas intensidades dos picos.

Os picos referentes ao composto 3a da figura 13, obtido pelo processo homogêneo e visto na Figura 27, são comentados brevemente aqui para facilitar a comparação. O pico relativo ao grupo metoxila aparece em 50,3 ppm e os picos em 12,6, 23,9, 34,3 e 41,2 ppm são atribuídos aos carbonos 1, 2, aos carbonos equivalentes 3 e 4 e finalmente ao carbono 5, respectivamente, que podem ser vistos e comparados logo no ítem abaixo, 4.4.1, onde são interpretados os espectros de ^{13}C . Como são compostos que apresentam a mesma estrutura a numeração desses carbonos podem ser conferidas na Equação XIV. Os deslocamentos químicos do composto em questão estão discutidos também no ítem 4.4.1 abaixo. Em conclusão, a imobilização do etn na superfície de sílica através da rota homogênea e heterogênea é muito mais promissor, primeiro porque o grau de funcionalização é praticamente o dobro e conseqüentemente pode tornar maior o grau de adsorção de cátions metálicos.

4.4.1. Espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si

A caracterização da estrutura proposta para $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ com base no espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS, apresenta uma pequena quantidade de grupos metoxilas, apesar do composto ser lavado intensamente com água bidestilada, conforme mostra a Figura 38, onde o deslocamento químico aparece em 58,0 ppm. Os deslocamentos químicos em 9,20; 26,2 e 46,0 ppm referem-se aos

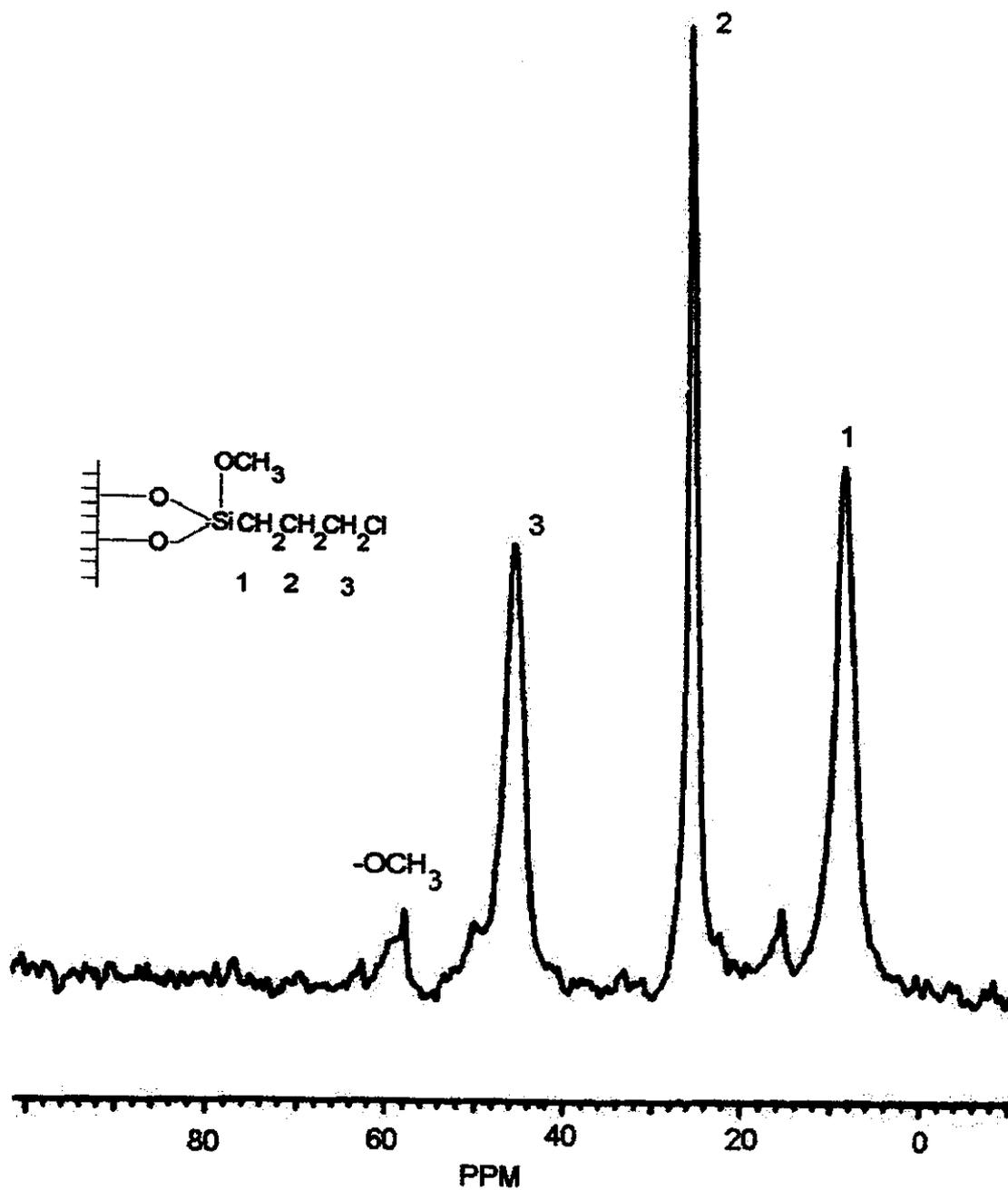


Figura 38 – RMN de ^{13}C do composto $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$

carbonos 1, 2 e 3, respectivamente, conforme pode ser visto na Equação 30. O espectro do produto final $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ mostrado em Figura 39, aparece um sinal fraco em 58,0 ppm relativo aos carbonos das metoxilas, os deslocamentos químicos a 11,2; 23,3; 33,6 e 40,0 ppm são atribuídos aos carbonos 1, 2, e os carbonos equivalentes 3 e 4, finalmente ao carbono 5, respectivamente, que podem ser conferidos na Equação XIV.

Comparando os espectros de ^{29}Si da sílica gel, $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ e $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ mostradas na Figura 40 e 41, respectivamente, notam-se que ambas superfícies apresentam além dos deslocamentos químicos relativos à sílica gel aparecem mais dois outros picos, que confirmam a imobilização da parte orgânica na superfície da sílica. O pico em $-57,2$ ppm é atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica do tipo $\text{R}-\text{Si}-(\text{OSi}\equiv)_3$, onde R representa a parte orgânica do clorossilano. O outro pico em $-48,0$ ppm é atribuído aos átomos de silício do tipo $\text{R}-\text{Si}^*-(\text{OSi}\equiv)_2\text{X}$ sendo X um grupo $-\text{OH}$ ou grupo metoxi, que não sofreu a hidrólise. No composto $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$, esses deslocamentos químicos aparecem em $-66,6$ e $-58,4$ ppm, respectivamente.

4.4.2. Espectros na região do infravermelho

A funcionalização das superfícies dos compostos $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ e $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ são confirmadas pelo surgimento de duas bandas características de estiramento $-\text{C}-\text{H}$, de metilenos em 2846 e 2955 cm^{-1} . O não aparecimento da banda relativa ao modo vibracional de estiramento $-\text{SH}$, em torno de 2560 a 2650 cm^{-1} do composto final é um forte indício de que a reação da molécula 2-aminoetanotiol ocorreu através da ligação com enxofre, segundo a proposta de reação da Equação 31.

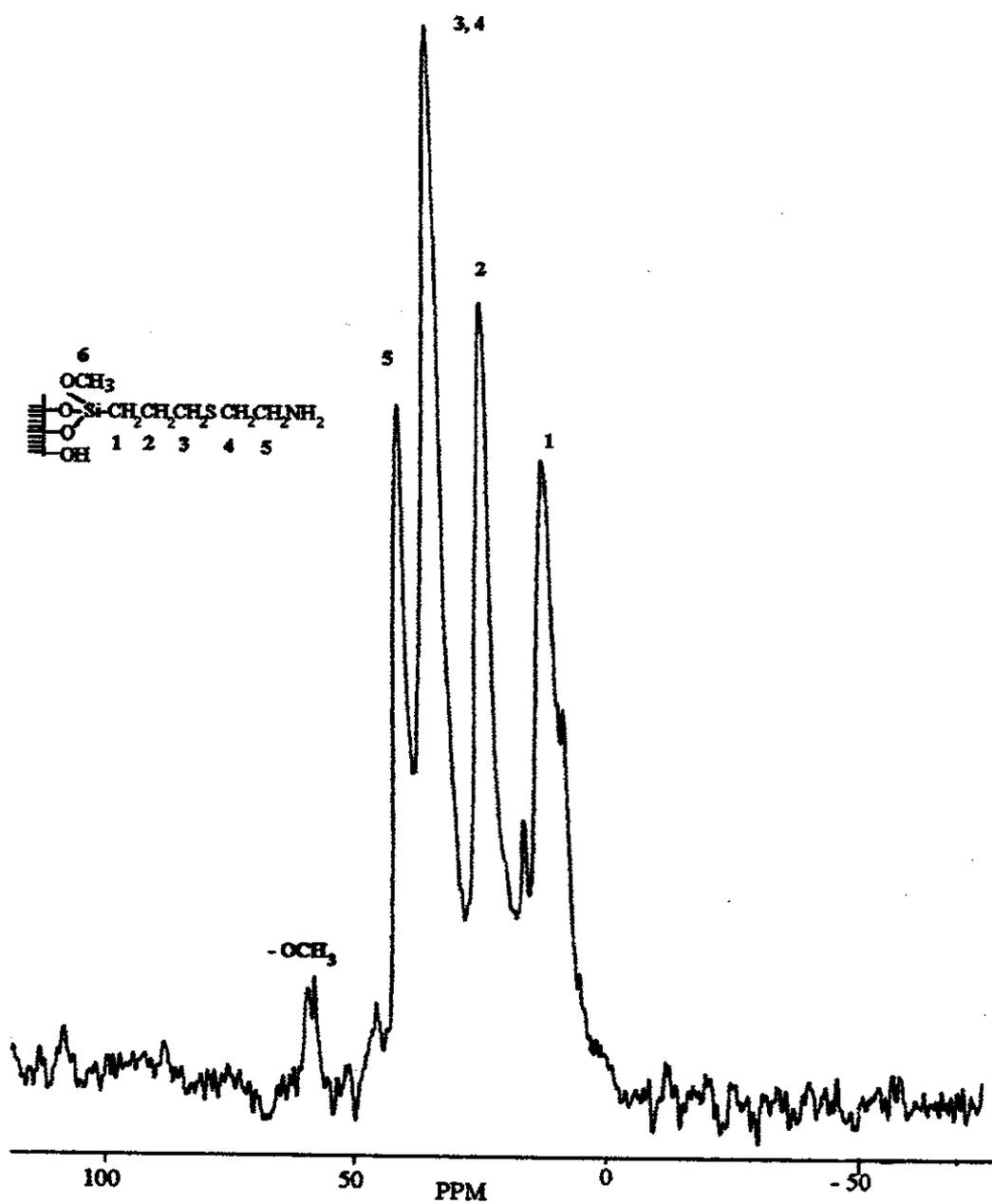


Figura 39 – RMN de ^{13}C do composto $\equiv\text{Si-SNH}_2$

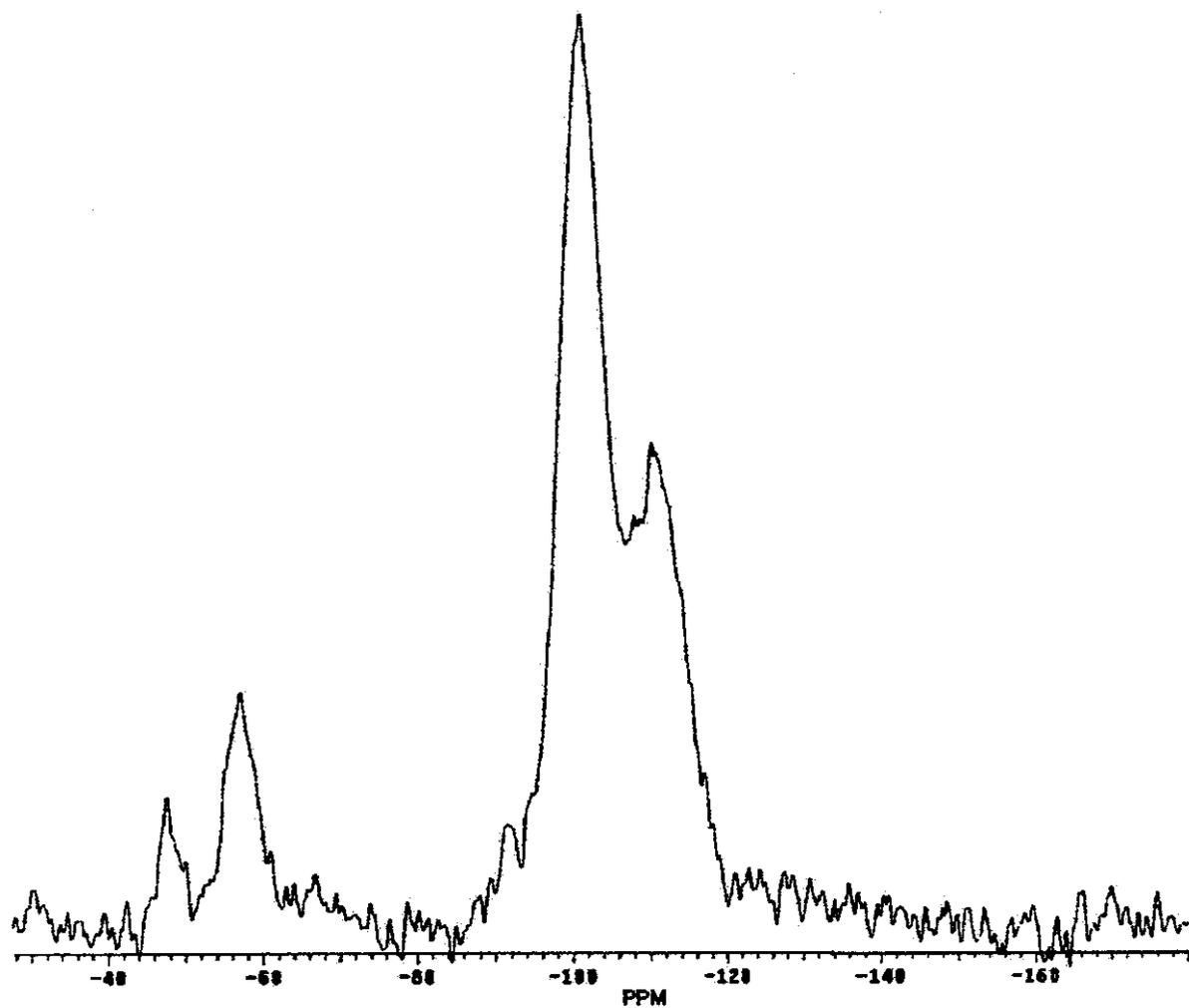


Figura 40 – RMN de ^{29}Si do composto $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$

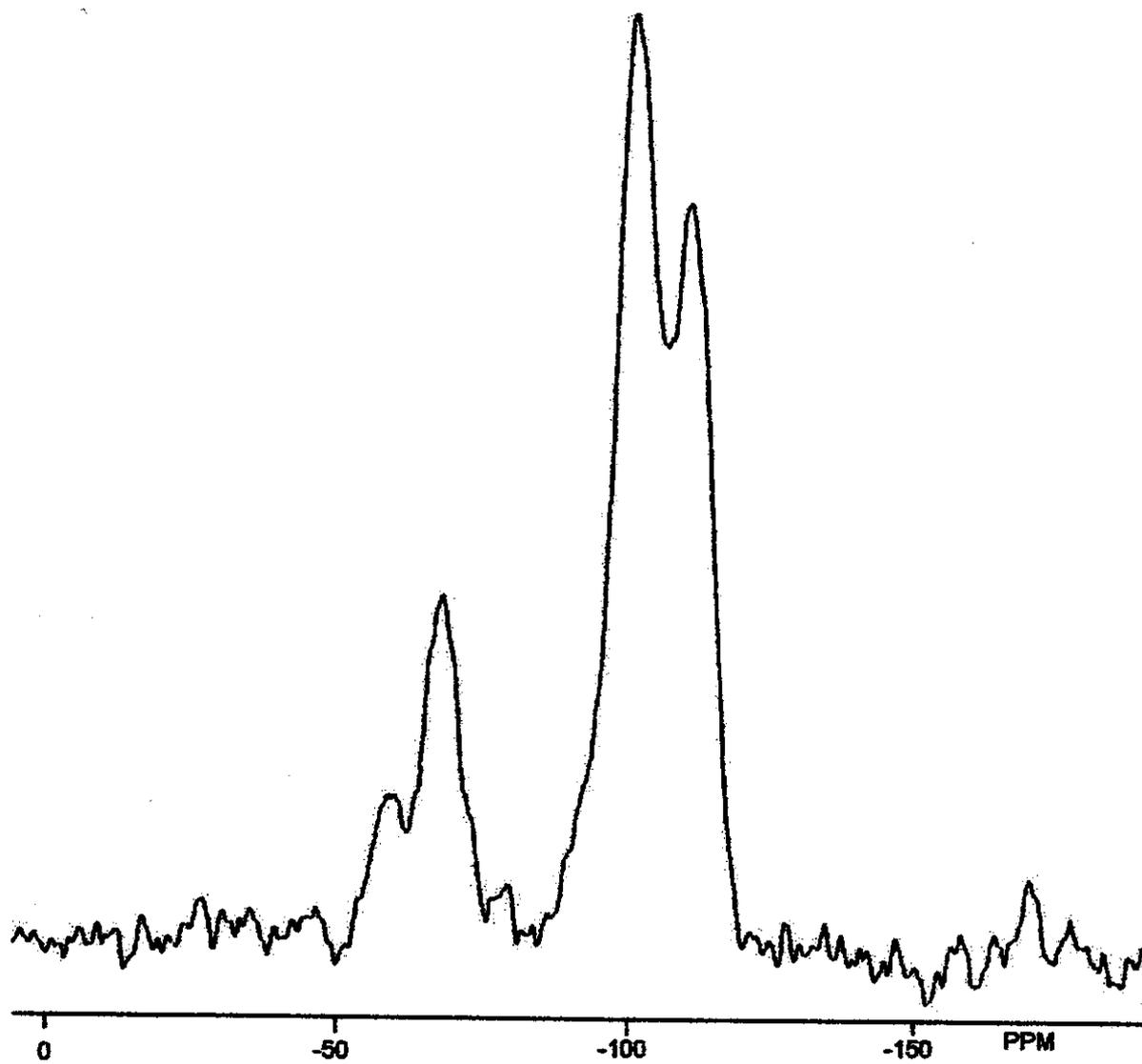


Figura 41 – RMN de ^{29}Si do composto $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$

4.4.3. Termogravimetria

A Figura 42 mostra as curvas termogravimétricas da sílica gel, $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ e $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$. Na sílica gel como já visto ocorre a eliminação de água adsorvida. Para o composto $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$, a curva termogravimétrica mostra três etapas de perda de massa. O primeiro estágio entre 323 a 438 K refere-se a 0,6% de água de hidratação, a segunda perda contínua ocorre entre 506 a 670 K é devido a 3,0% de perda de massa da parte orgânica. A partir de 670 K ocorre a perda de massa referente à condensação de grupos silanóis na superfície, como já comentado anteriormente.

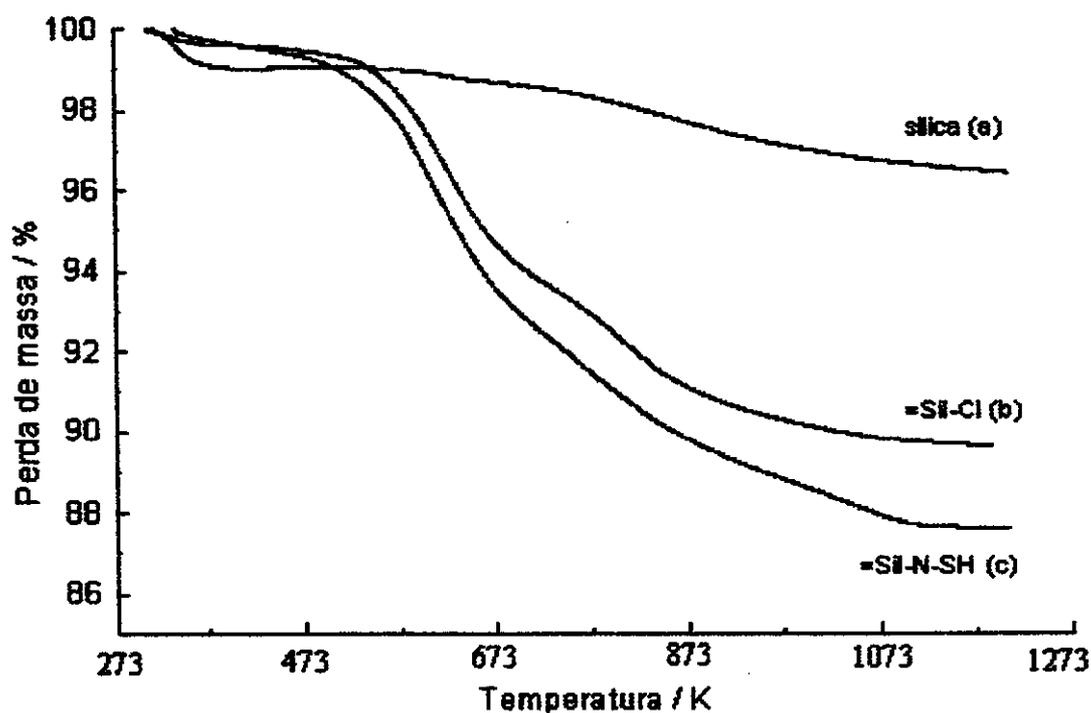


Figura 42 – Curva termogravimétrica da (a) sílica (b) $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ e (c) $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$.

O composto $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ perde 0,60% de massa na faixa de 320 a 423 K, relativo à água fisicamente adsorvida, como ocorre com a sílica gel. A segunda e terceira perdas contínuas iniciam-se a 443 K de 7,2% e a partir de 733 a 962 de 4,9%, que são relativas à perda de massa dos grupos orgânicos ancorados na superfície da sílica. A quarta perda inicia-se em 953 K referente à perda de massa da condensação de grupos silanóis, para dar os grupos siloxanos da estrutura inorgânica.

4.5. Adsorção de cátions metálicos sobre as superfícies

Todas as superfícies modificadas, como $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ pelas rotas homogênea e heterogênea, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ obtida através da imobilização da molécula 2-aminoetanotiol e $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$ adsorvem fortemente cátions divalentes cobalto, níquel e cobre dissolvidos em solução aquosa. Essas sílicas modificadas atuam como ligante bidentado $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$, tridentado $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$ e polidentado $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, desempenhando importante capacidade em adsorver cátions. Durante este processo ocorre a formação de complexos com os metais de transição divalentes, onde as coordenações ocorrem através dos pares de elétrons disponíveis, pertencentes aos átomos de enxofre ou nitrogênio, que se encontram nas cadeias pendentes, presas ao esqueleto inorgânico.

As isotermas de adsorção desses metais foram obtidas utilizando-se o método de batelada. As quantidades de cátions metálicos adsorvidos na sílica modificada foram calculadas, utilizando-se a expressão:

$$n_f = (n_i - n_e) / m \quad (13)$$

onde n_f é o número de moles fixos do metal na superfície da sílica, n_i e n_e são as quantidades inicial e em equilíbrio de íons em solução, respectivamente, e m é a massa da sílica funcionalizada.

4.5.1. Tempo de equilíbrio nas adsorções

A determinação do tempo necessário para que as superfícies modificadas atinjam o equilíbrio de adsorção no processo de batelada, consiste em utilizar uma quantidade de 50 mg de material funcionalizado. Este material é adicionado em uma série de tubos de polietileno de 100 cm³ de capacidade e suspenso em 50,0 cm³ de solução de concentração conhecida do cátion metálico. O sistema foi mantido sob agitação mecânica em um banho termostaticado a 298 ± 1 K. A agitação foi interrompida a cada 15 minutos para a retirada de um tubo, do conjunto de uma série de dez. De cada tubo foram retiradas alíquotas do sobrenadante, que foram tituladas com solução de EDTA de concentração conhecida e determinada a quantidade de moles fixos por grama do material funcionalizado. Com os dados obtidos foram construídas curvas, conforme mostra a Figura 43, relacionando-se a quantidade de íons (n_f) adsorvidos por grama de sólido em função de tempo de contato com a solução.

O tempo de agitação necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção pode ser obtido através da Figura 43. Para a superfície $\equiv\text{Si}-\text{SNH}_2$ este tempo foi cerca de 100 min, o mesmo acontece para a sílica imobilizada $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$, enquanto que para a $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ foi de 30 min.

4.5.2. Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas utilizando um tempo de quatro horas para garantir o estabelecimento do equilíbrio com bastante segurança, enquanto que para $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, trinta minutos foram suficientes.

As quantidades de cátions adsorvidos (n_f) estão listados nas Tabelas 8 e 9. As Figuras 44 a 47 mostram as respectivas isotermas de adsorção dos íons metálicos. A Figura 48 mostra um exemplo das retas obtidas da linearização, quando se faz o gráfico destas isotermas, considerando C_s / n_f versus a concentração do cátion sobrenadante C_s , para alguns dos casos estudados.

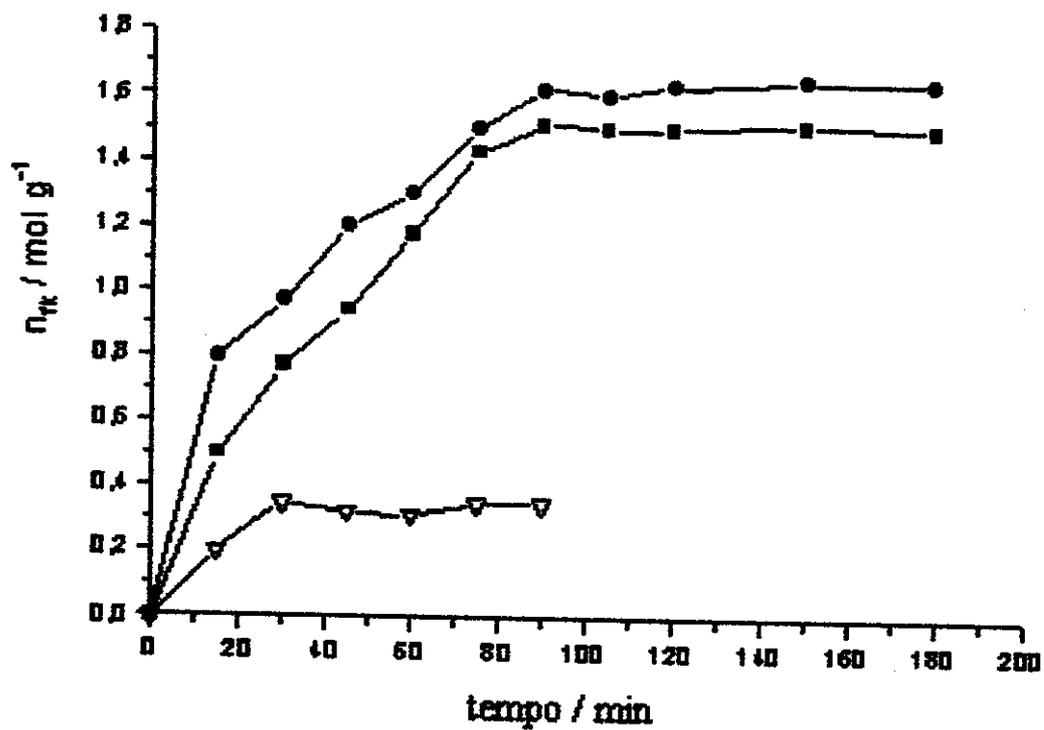


Figura 43 – Resultados dos estudos da influência do tempo na adsorção dos íons Cu(II) em solução aquosa a 298 ± 1 K, sobre as superfícies: $\equiv\text{Si-S-NH}_2$ (■); $\equiv\text{Si-N-S-SH}$ (●) e $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (▽)

Tabela 8 – Adsorção de MX_2 ($M^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}$ e $X^- = \text{Cl e NO}_3$) nas superfícies $\equiv\text{Si-S-NH}_2$, obtido pelos métodos homogêneo (hom) e heterogêneo (het). As quantidades de moles fixos (n_f), foram obtidas no patamar da isoterma de adsorção e os valores de n^s e r foram calculados a partir da equação linearizada de Langmuir, apresentando ainda a relação M^{2+} /centro básico (B) para cada adsorção.

	Soluto	$n_f / \text{mmol g}^{-1}$	$n^s / \text{mmol g}^{-1}$	r	M^{2+} / B
het	$\text{Cu(NO}_3)_2$	$1,50 \pm 0,08$	$1,91 \pm 0,08$	0,9918	1:1
	CuCl_2	$0,85 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,04$	0,9992	1:2
	$\text{Ni(NO}_3)_2$	$1,51 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,01$	0,9917	1:1
	NiCl_2	$0,86 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,02$	0,9986	1:2
	$\text{Co(NO}_3)_2$	$0,56 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,04$	0,9901	1:3
	CoCl_2	$0,31 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$	0,9982	1:5
hom	$\text{Cu(NO}_3)_2$	$1,62 \pm 0,08$	$1,70 \pm 0,07$	0,9954	1:1
	CuCl_2	$1,12 \pm 0,05$	$1,19 \pm 0,04$	0,9957	1:1,5
	$\text{Ni(NO}_3)_2$	$1,15 \pm 0,05$	$1,20 \pm 0,05$	0,9996	1:1,5
	NiCl_2	$0,72 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,02$	0,9984	1:2
	$\text{Co(NO}_3)_2$	$0,93 \pm 0,03$	$1,08 \pm 0,03$	0,9947	1:2
	CoCl_2	$0,49 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$	0,9999	1:3

Tabela 9 – Número de moles fixo (n_f) e os valores de n^s de $M(NO_3)_2$ ($M^{2+} = Cu, Ni, Co$) sobre as superfícies $\equiv Si(CH_2CH_2NH)_4CH_2CH_2NH_2$ ($SiO_2 + etn$), $\equiv Si-N-S-SH$, e $\equiv Si-S-NH_2^*$ à $298 \pm 1K$.

Superfície	$M(NO_3)_2$	$n_f / \text{mmol g}^{-1}$ observado	$n^s / \text{mmol g}^{-1}$ calculado	r
$SiO_2 + etn$	$Cu(NO_3)_2$	$0,75 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,01$	0,9946
	$Ni(NO_3)_2$	$0,51 \pm 0,09$	$0,57 \pm 0,09$	0,9993
	$Co(NO_3)_2$	$0,45 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,02$	0,9945
$\equiv Si-N-S-SH$	$Cu(NO_3)_2$	$1,46 \pm 0,01$	$1,66 \pm 0,01$	0,9983
	$Ni(NO_3)_2$	$1,11 \pm 0,10$	$1,42 \pm 0,10$	0,9911
	$Co(NO_3)_2$	$1,17 \pm 0,02$	$1,26 \pm 0,02$	0,9995
$\equiv Si-S-NH_2^*$	$Cu(NO_3)_2$	$0,69 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,03$	0,9969
	$Ni(NO_3)_2$	$0,35 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	0,9969
	$Co(NO_3)_2$	$0,62 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,04$	0,9926

*imobilização da molécula 2-aminoetanotiol.

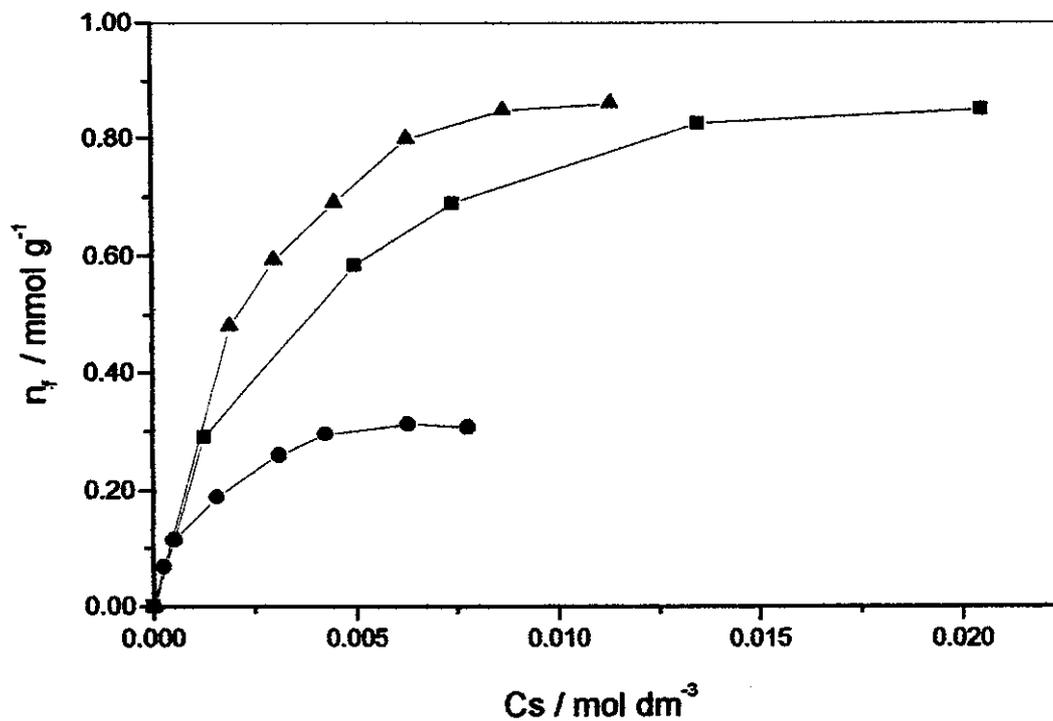


Figura 44 - Isotermas de adsorção de MCl_2 contendo moléculas de etn ancorado na superfície da sílica, apresentando o grupo tiol $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$, sintetizado pelo rota heterogênea com Ni(II) (\blacktriangle); Cu(II) (\blacksquare) e Co(II) (\bullet) à 298 ± 1 K.

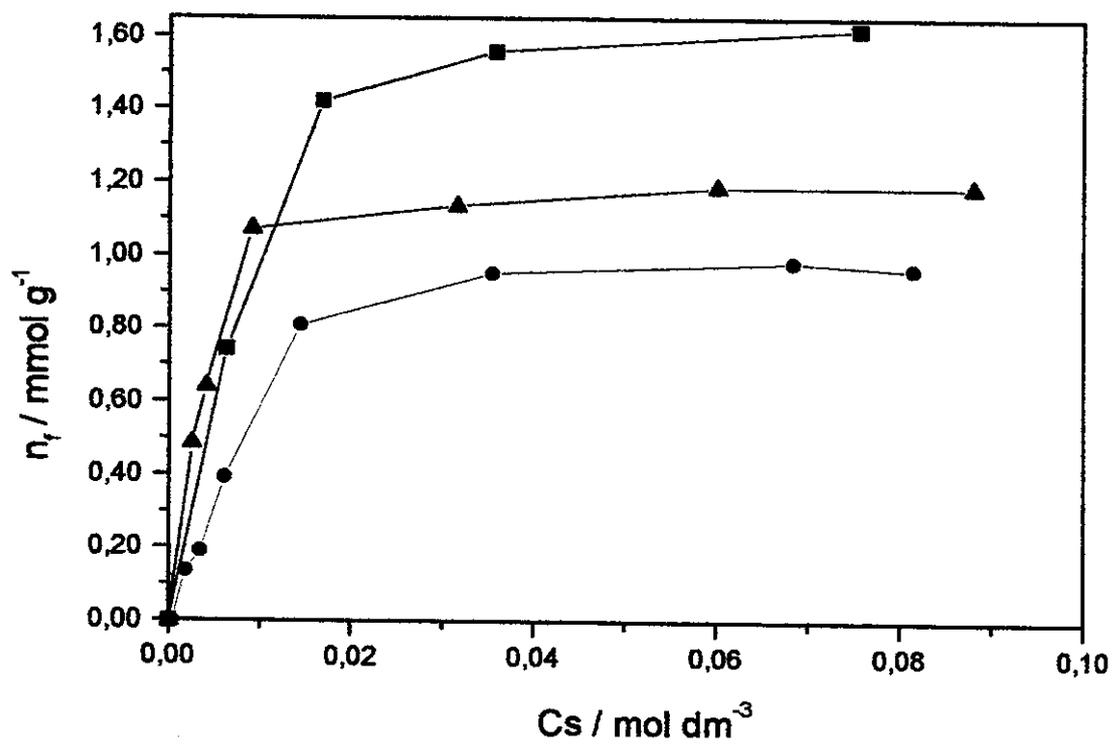


Figura 45 - Isotherma de adsorção de nitratos divalentes de Cu(II) (■), Ni(II) (▲) e Co(II) (●) sobre $\equiv\text{Si-S-NH}_2$, sintetizado pela rota homogênea a 298 ± 1 K.

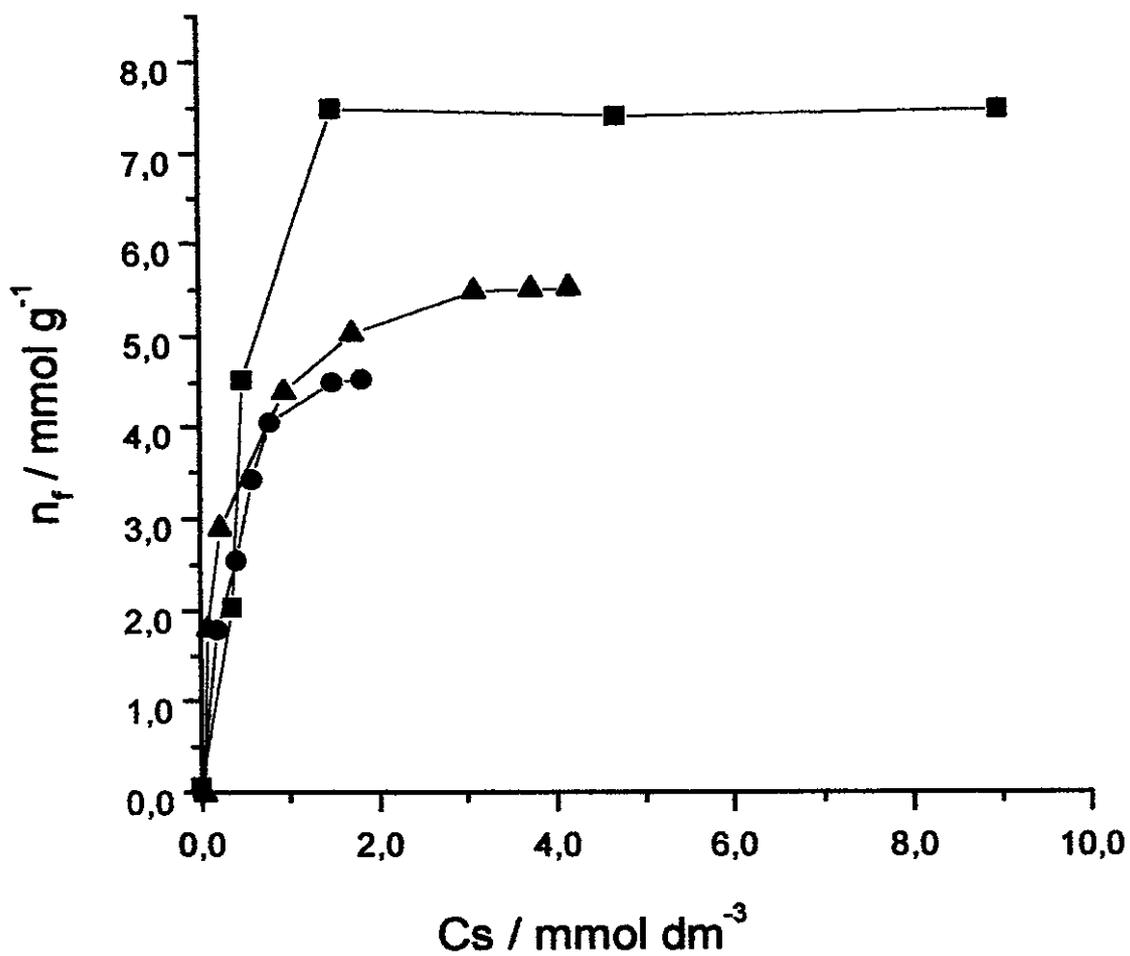


Figura 46 - Isotermas de adsorção de nitratos de cátions divalentes de Cu(II) (■), Ni(II) (▲) e Co(II) (●) sobre $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ em solução aquosa à $298 \pm 1 \text{ K}$.

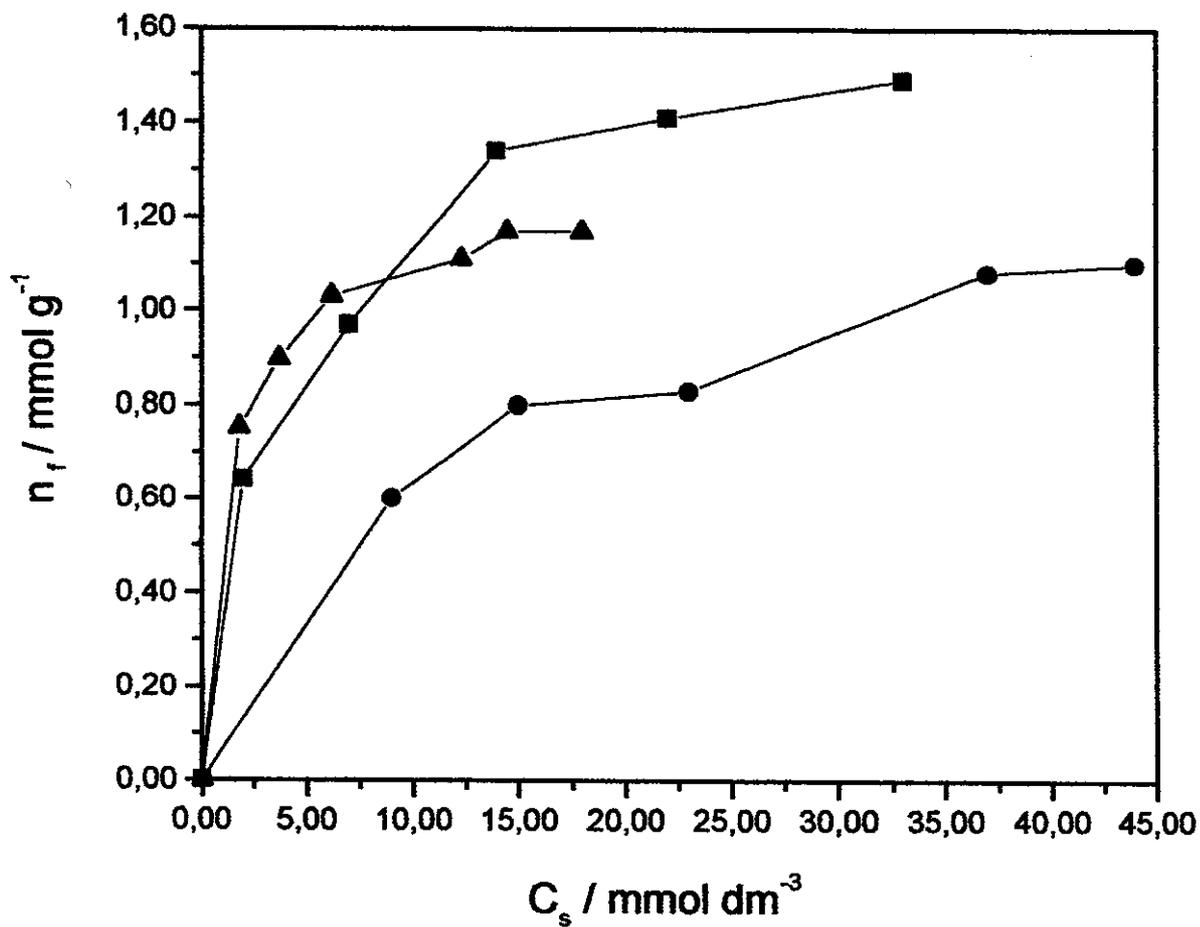


Figura 47 - Isothermas de adsorção dos nitratos de divalentes de Cu(II) (■), Ni(II) (▲) e Co(II) (●) sobre $\equiv\text{Sil-N-S-SH}$ em solução aquosa à $298 \pm 1 \text{ K}$.

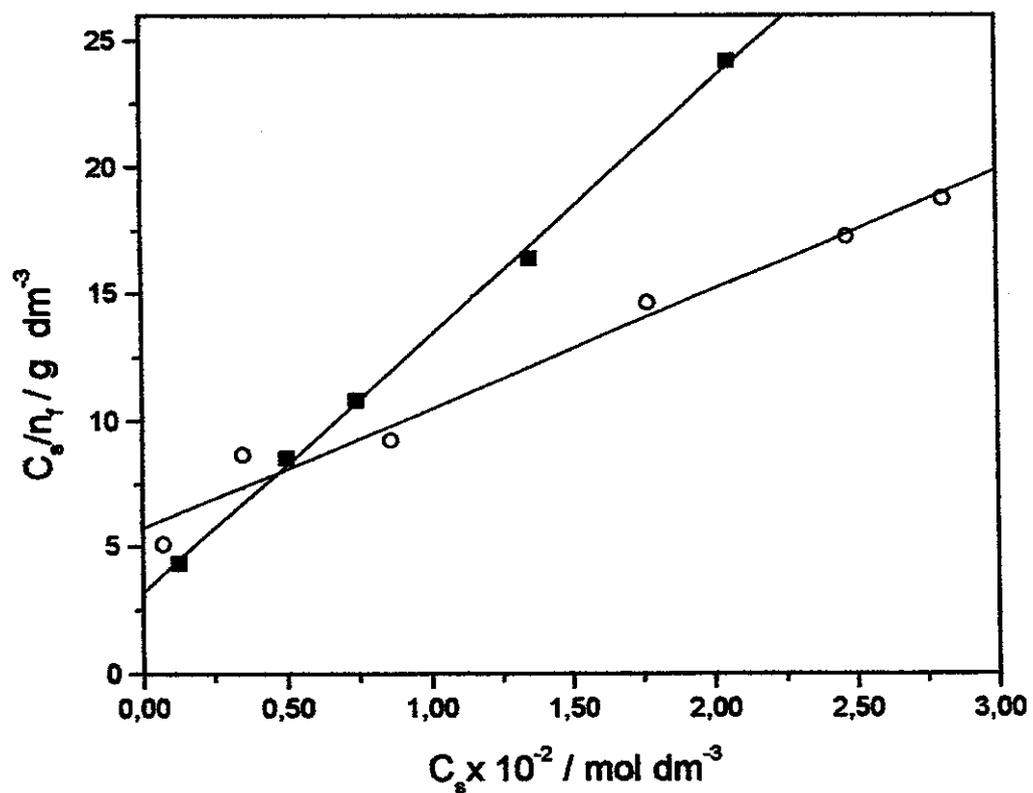


Figura 48 - Forma linearizada das isothermas de adsorção para nitrato (○) e cloreto (■) de cobre na superfície da sílica modificada com etn, pela rota heterogêneo ($\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$).

Para as sílicas organofuncionalizadas $\equiv\text{Si-S-NH}_2$, obtidas pelas rotas heterogênea e homogênea foram efetuadas adsorções de íons divalentes com dois tipos de contra íons, nitratos e cloretos, para verificar a influência dos mesmos na adsorção.

Os resultados das isotermas de adsorção de cátions divalentes para esses compostos organofuncionalizados mostraram perfis semelhantes para ambos contra íons, variando apenas na capacidade de adsorção em solução aquosa. Muito embora, foi observada uma diferença considerável na capacidade de adsorção para o cobalto, que apresentou menor capacidade de adsorção, para as duas superfícies modificadas. Os resultados estão mostrados na Tabela 8 e as Figuras 44 a 47 ilustram os diferentes perfis dessas isotermas. A capacidade de adsorção para todas as isotermas provenientes dos sais de nitratos apresentaram maiores valores que aliás, esse mesmo comportamento, já havia sido observado anteriormente [23].

A superfície modificada pela rota heterogênea mostrou uma grande afinidade na capacidade de adsorção para o níquel, no entanto, a sequência de adsorção foi semelhante para ambos contra íons. A capacidade máxima de adsorção apresentou os seguintes valores: 1,51, 1,50 e 0,56 mmol g^{-1} para os nitratos de Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , respectivamente. Na mesma sequência foram observados os valores: 0,86, 0,85 e 0,31 mmol g^{-1} para adsorção dos cloretos. Desta forma, a sequência de capacidade máxima de adsorção observada para ambos os sais, foi $\text{Ni}^{2+} = \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Este mesmo comportamento foi também observado anteriormente com a superfície da sílica modificado com o grupo tiol [41, 117].

Para a superfície modificada pela rota homogênea, a capacidade máxima de adsorção foi observada para o cobre com ambos os sais. Nas mesmas condições, o Co^{2+} apresentou-se como o cátion que menos interagente com os centros básicos da matriz. A sequência da capacidade máxima de adsorção desse suporte foi: 1,62, 1,15 e 0,93 mmol g^{-1} para adsorção com nitratos de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , respectivamente, e para esta mesma sequência de íons foram observados os seguintes valores: 1,12, 0,72 e 0,49 mmol g^{-1} para os cloretos. Em resumo,

pode-se obter a seguinte ordem da capacidade máxima de adsorção: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

As quantidades de centros básicos que podem ser potencialmente utilizados para a coordenação de cátions metálicos em solução aquosa são de 1,73 e 1,74 mmol de nitrogênio por grama de sílica; para os suportes obtidos pelas rotas heterogênea e homogênea, respectivamente. De acordo com a Tabela 8, podemos constatar que a razão metal-centro básico foi próximo de 1:1 para os nitratos de níquel e cobre para as superfícies obtidas em condições heterogêneas e cobre em condições homogêneas. Para o nitrato de níquel e cloreto de cobre a razão foi 1:1,5 em condições homogêneas. A razão 1:2 foram obtidos para os cloretos de cobre e níquel em superfícies heterogêneas e para cloreto de níquel e nitrato de cobalto para em superfícies homogêneas. Para o cloreto de cobalto a proporção é 1:3 e 1:5 em superfícies homogêneo e heterogêneo, enquanto a mesma proporção é 1:3 para o nitrato em superfície heterogêneo.

Fazendo uma analogia entre essas duas superfícies funcionalizadas, $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtidas pelas rotas heterogênea e homogênea, verificou-se que de um modo geral, a sílica modificada pela rota homogênea apresentou um grau de adsorção maior, que se expressa com os valores de n_f , apresentando uma única exceção com o cloreto de níquel. Por outro lado, o cobre e o níquel adsorvem mais enquanto o cobalto apresentou valores menores, quando comparados com os mesmos contra íons. Estas diferenças podem estar relacionadas com as disposições dos centros básicos, ou seja, a sílica modificada pela rota heterogênea possui dois tipos de grupos pendentes em sua estrutura, conforme pode ser visto na Figura 48 (a), o que difere com a obtida pela rota homogênea, que apresenta somente um tipo de grupo, de acordo com a Figura 49 (b). Pelo próprio processo de imobilização espera-se que os grupos pendentes sejam mais uniformemente distribuídos no esqueleto inorgânico da sílica.

Para as superfícies organomodificadas: $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ e $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtidas através da molécula 2-aminoetanotiol, em todas estas superfícies, mais uma vez, observou-se que o cobre foi o cátion mais adsorvido. Estes resultados são concordantes com dados

anteriores, que parecem ter uma estabilidade maior na formação de complexo em meio aquoso [140]. Este comportamento também é visto nos dados da Tabela 9.

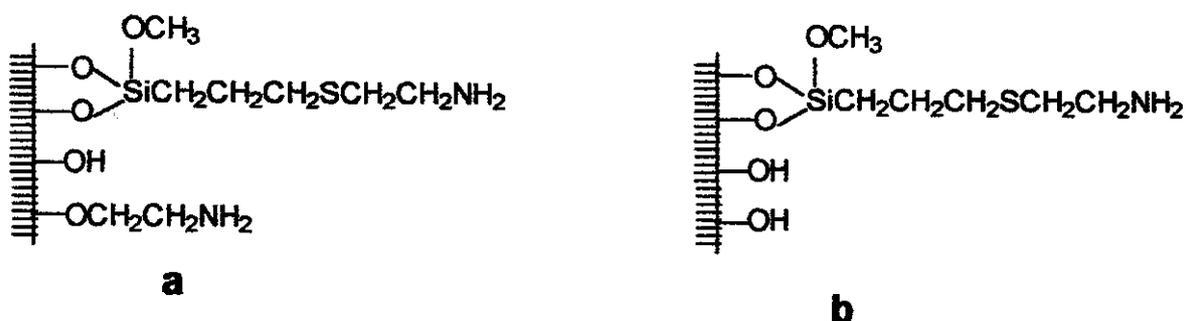


Figura 49 - a $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtido pela rota heterogênea e b obtido pela rota homogênea.

A capacidade máxima de adsorção de cátions obtida para a superfície organomodificada $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ foi de 0,75; 0,51 e 0,45 mmol g⁻¹ para Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, respectivamente. A sequência foi a mesma do suporte $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtido pelo processo homogêneo. Apesar dessa superfície, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, apresentar 5,8 mmol de nitrogênio por grama de suporte, a adsorção de cátions na mesma foi bastante baixa. Isto se deve provavelmente ao fato de que, nem todos os sítios de adsorção estão disponíveis de forma regular, devido à estrutura não uniforme da superfície da sílica e a cadeia orgânica pendente ser bastante longa, dificultando a difusão do cátion para atingir determinados sítios de adsorção [5,6,124,141].

Estes comportamentos de adsorção também podem ser explicados através da utilização dos volumes de hidratação [142] dos cátions divalentes que são 169,6 cm³ mol⁻¹ para o Co²⁺ e 147,8 cm³ mol⁻¹ para Ni²⁺ e Cu²⁺. Nota-se que os íons que têm maior volume de hidratação, na maioria dos casos estudados, apresentam uma menor adsorção. A grande quantidade de moléculas de água aglomeradas ao redor dos cátions impede o acesso dos mesmos aos centros básicos, para coordenar-se com os grupos pendentes na superfície do suporte.

Nota-se assim, que o cobalto seria o cátion com maior dificuldade em atingir o centro básico.

Para o suporte $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$, a capacidade de adsorção de cátions foi de 1,46; 1,17 e 1,11 mmol g^{-1} para o Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, obedecendo a seguinte sequência da capacidade: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Fazendo-se a relação; quantidade de íons adsorvidos pela quantidade de agente sililante imobilizado, o que corresponde a 2,5 mmol de nitrogênio e 5,97 mmol de enxofre por grama de sílica, obtém-se o valor dois, indicando possivelmente, que o cátion deve estar complexado aos átomos de nitrogênio e enxofre.

O suporte $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$, obtido a partir da molécula 2-aminoetanotiol, apresentou os seguintes valores de capacidade máxima de adsorção: 0,69; 0,62 e 0,35 mmol g^{-1} para Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Para este suporte obteve-se a mesma sequência de adsorção observada para o composto $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$. Para o $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$, imobilizado a partir de 2-aminoetanotiol, a quantidade de grupos básicos de nitrogênio ancorada na superfície foi de 0,70 mmol g^{-1} , portanto, a proporção metal-centro básico foi de 1:1 para o cobre e cobalto e 1:2 para o níquel, sugerindo a seguinte coordenação do metal com o centro básico, sendo para o cobalto a Figura 50 (a) e para o níquel Figura 50 (b).

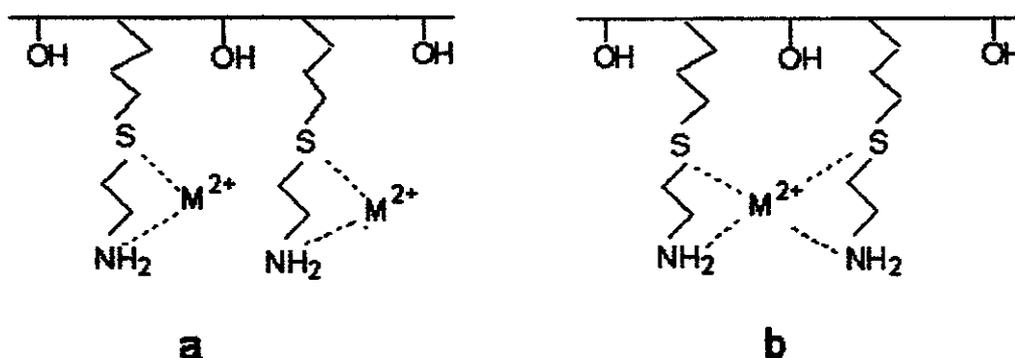


Figura 50 – Esquema genérico proposto para a adsorção dos íons M^{2+} sobre a superfície da sílica modificada, mostrando os centros básicos dos grupos pendentes em proporção 1:1 (a) e 1:2 (b).

Para os suportes, $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$ e $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2^+$, obtido a partir da molécula 2-aminoetanotiol, observou-se uma maior adsorção do cobalto ($0,62 \text{ mmol g}^{-1}$), do que do níquel ($0,35 \text{ mmol g}^{-1}$), não seguindo portanto, a regra do volume de hidratação. Este fato pode estar relacionado com a homogeneidade dos grupos pendentes nas superfícies dos suportes, o que facilita a difusão desse metal volumoso aos centros básicos. No caso do suporte $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$, obtido a partir da molécula 2-aminoetanotiol, a pouca quantidade de grupos pendentes na superfície, $0,70 \text{ mmol}$ de nitrogênio por grama de sílica, provavelmente facilitou a coordenação metal-centro básico, apesar do cobalto possuir volume de hidratação bem maior do que o níquel.

A intensa coloração adquirida por todos esses suportes organofuncionalizados, que aparecem tão logo são colocados em contato com soluções de sais metálicos, é um forte indício da formação de complexo. Este pressuposto é confirmado através do espectro eletrônico na região do visível-ultra violeta em que a sílica complexada foi suspensa em tetracloreto de carbono. Espectros de boa qualidade foram obtidos para complexos formados por cobre e cobalto, em contraste com aqueles obtidos com níquel. Isto também porque a baixa intensidade de coloração apresentada pelos complexos de níquel dificultou a definição da banda no espectro. Para estes tipos de complexos espera-se absorções na região do visível ultra-violeta, em virtude das transições eletrônica entre os orbitais $t_{2g} \rightarrow e_g$, correspondendo às bandas de transição $d - d$. Por outro lado, dependendo dos tipos de interações, podem aparecer absorções mais próximo ao ultra violeta, que são muitas vezes bandas de transferência de carga *ligante-metal* [143].

Como ilustração é mostrada na Figura 51 o espectro eletrônico da sílica modificada com etn, sintetizado pela rota heterogênea, complexado com nitrato e cloreto de cobre, juntamente com espectro do suporte não complexado.

No espectro eletrônico do complexo de cobre, foi detectado uma banda larga de 600 a 950 nm, com um máximo em torno de 700 nm. Em virtude do efeito Jahn-Teller [143,144] uma geometria octaédrica distorcida é esperada para o complexo bidentado ancorado na superfície da sílica. Muito embora, a estrutura

rígida do grupo pendente possivelmente poderá levar à coordenação geométrica tetraédrica para este complexo [143]. Comparando os dois espectros B e C verifica-se um pequeno deslocamento do espectro C para a região de comprimento de onda maior. Isto pode ser devido a uma maior capacidade de retenção iônica pelas superfície funcionalizada para com os sais de nitratos. Este processo indica que pode ter havido ligeira modificação de simetria do complexo formado [65,141].

Para o complexo de cobalto foi observado uma forte banda com um máximo em torno de 500 nm, o qual foi atribuído à transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P), sugerindo assim uma geometria tetraédrica [143,146].

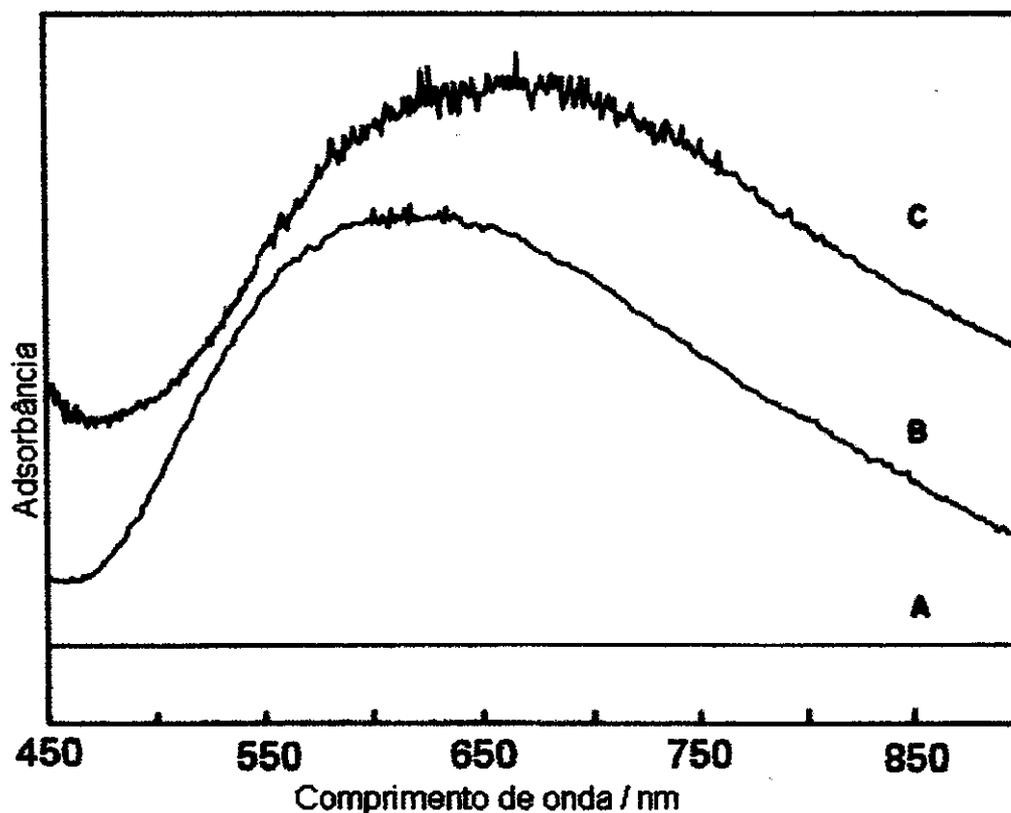


Figura 51 - (A) Espectro eletrônico do suporte $\equiv\text{Si-S-NH}_2$ obtido através do processo heterogêneo; (B) complexado com nitrato e (C) cloreto de cobre, em suspensão de tetracloreto de carbono, no intervalo de 450 a 900 nm.

4.5.3. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas mostram perfis semelhantes para todos os complexos e também com as sílicas modificadas, apresentando assim a mesma estabilidade térmica. A Figura 52 ilustra um exemplo da decomposição térmica da sílica imobilizada $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$, pela rota heterogênea, do cloreto de níquel adsorvido nesse suporte e da sílica gel ativada.

A curva termogravimétrica (a) é relativa a sílica gel ativada onde há a eliminação de água adsorvida, conforme descrito anteriormente. Na sílica modificada $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ (b) ocorre uma perda de massa correspondente a 18% no intervalo de 495 a 973 K, relativo à decomposição dos grupos orgânicos ligados a superfície da sílica. Na sílica modificada e complexada com cloreto de níquel (c), mostra uma segunda perda de massa de 22% no intervalo de 450 a 980 K, relativo a decomposição dos grupos orgânicos e condensação dos grupos silanóis.

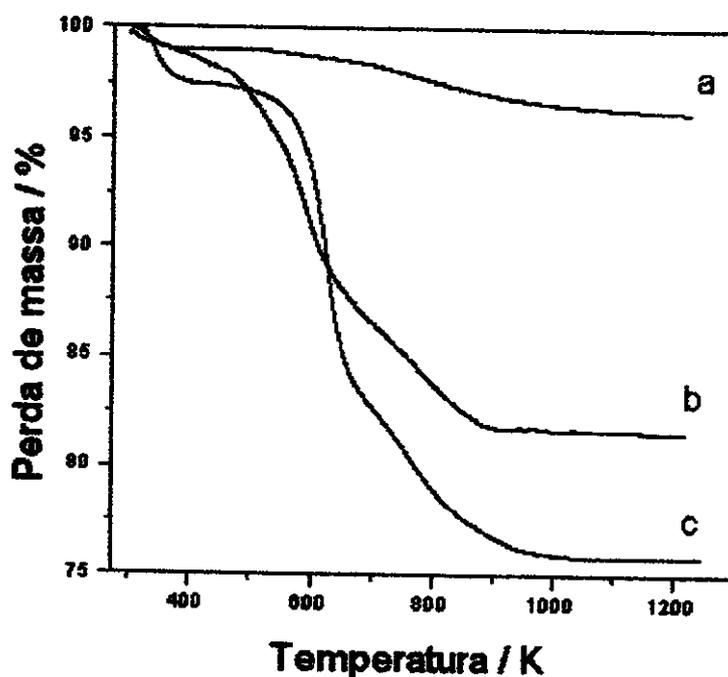


Figura 52 - Curvas termogravimétricas da (a) sílica gel, (b) $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ imobilizada pela rota heterogênea e (c) cloreto de cobre adsorvido nesse suporte

4.6. Determinações calorimétricas

A calorimetria é uma excelente técnica para obter informações sobre as interações dos cátions com as superfícies de sílica funcionalizada, mesmo quando este tipo de medida é feito em condições heterogêneas, devido à suspensão do suporte em água. As entalpias de adsorção dos cátions divalentes com as superfícies organofuncionalizadas, $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$, obtidos pelas rotas homogênea e heterogênea; $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$ e $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$, sintetizado a partir de 2-aminoetanotiol foram obtidas através da medida do efeito térmico resultante da adição de alíquotas do titulante no vaso calorimétrico.

O efeito térmico de adsorção resultante da titulação calorimétrica ($\Sigma\Delta_r h$) foi obtido a partir da subtração, ponto a ponto, entre as curvas dos efeitos térmicos de titulação e diluições, proporcionando à obtenção das entalpias de interação, no qual, utilizou-se a expressão $\Sigma\Delta_r h = \Sigma_{\text{tit}} h - \Sigma_{\text{dil}} h - \Sigma_{\text{hid}} h$. Nestes processos os efeitos térmicos de hidratação das matrizes $\Sigma_{\text{hid}} h$ foram nulos. A Figura 53 mostra as curvas das titulações da suspensão de 0,0873 g de $\text{SiO}_2\text{N}-\text{S}-\text{SH}$ em $2,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada, a qual foi titulada com a solução de nitrato de cobre de concentração $0,935 \text{ mol dm}^{-3}$.

A partir dos dados obtidos de uma titulação pode-se ter informações a respeito do(s) equilíbrio(s) envolvido(s) numa reação, como por exemplo a constante de equilíbrio K , de ionização de prótons [146,147] e a formação de complexos [148].

No presente caso, os dados termoquímicos das interações dos nitratos e cloretos metálicos divalentes com as superfícies organofuncionalizadas foram obtidos pelo processo de titulação calorimétrica, através da medida do efeito térmico. Nesta operação as soluções dos cátions metálicos foram adicionadas às suspensões das sílicas modificadas até que se atingisse a saturação da superfície, como pode ser observado pelo patamar da curva do efeito térmico de reação, em função do volume do titulante adicionado ao vaso calorimétrico na Figura 53. No ponto de saturação a quantidade máxima do titulante é acomodada na superfície, através do efeito interativo centro básico-cátion e para melhor tratamento do

sistema, espera-se que acontece uma distribuição em monocamada da superfície [23,117]. Desta forma, após o ajuste ao modelo de tratamento de dados, pode-se calcular a variação de entalpia integral para a formação de monocamada ($\Delta_{\text{mon}}H$).

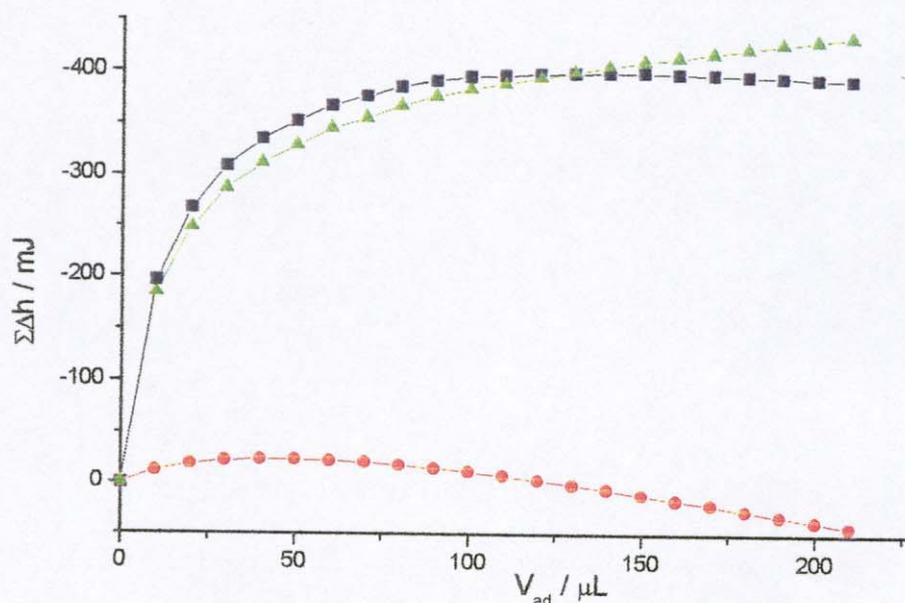


Figura 53 - Efeitos térmicos da titulação na suspensão de 0,0873 g de $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$ em $2,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada na titulação com solução de nitrato de cobre de concentração $0,935 \text{ mol dm}^{-3}$ à $298,15 \pm 0,02 \text{ K}$. A curva resultante (\blacksquare) é obtida pela diferença entre a titulação (\blacktriangle) e a diluição (\bullet).

De acordo com os dados termodinâmicos mostrados nas Tabelas 8 e 9, podemos verificar que todas essas superfícies organofuncionalizadas refletem os efeitos interativos centros básicos-cátions. Isto deve-se à existência dos centros básicos que são capazes de interagir com os cátions divalentes. As interações destes cátions com os quelantes pendentes na superfície são dados pelos valores de $\Delta_{\text{int}}H$, obtendo-se valores entálpicos exotérmicos para todas as superfícies organofuncionalizadas.

Tabela 10 - Valores termodinâmicos obtidos através das titulações calorimétricas de $\equiv\text{SiI-S-NH}_2$ com MX_2 ($\text{M}^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}$ e $\text{X}^- = \text{Cl, NO}_3$), tendo os valores de $\Delta_{\text{int}}\text{H}$, ΔG , ΔS e o coeficiente de correlação r .

	M^{2+}	$-\Delta_{\text{int}}\text{H}$ kJ mol^{-1}	$-\Delta\text{G}$ kJ mol^{-1}	ΔS $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	r
$\equiv\text{SiI-S-NH}_2$ (het)					
NO_3^-	Cu	$18,34 \pm 0,10$	$27,3 \pm 0,1$	30 ± 4	0,9997
	Ni	$09,20 \pm 0,66$	$26,8 \pm 0,1$	59 ± 2	0,9997
	Co	$14,70 \pm 1,02$	$29,8 \pm 0,1$	51 ± 3	0,9999
Cl^-	Cu	$23,00 \pm 0,48$	$34,3 \pm 0,7$	38 ± 3	0,9995
	Ni	$18,30 \pm 0,40$	$25,1 \pm 0,5$	42 ± 2	0,9999
	Co	$36,10 \pm 1,20$	$32,5 \pm 0,7$	-12 ± 3	0,9998
$\equiv\text{SiI-S-NH}_2$ (hom)					
NO_3^-	Cu	$9,62 \pm 0,57$	$31,0 \pm 0,1$	72 ± 2	0,9999
	Ni	$3,70 \pm 0,12$	$26,8 \pm 0,1$	77 ± 1	0,9999
	Co	$3,10 \pm 0,15$	$25,1 \pm 0,1$	74 ± 1	0,9996
Cl^-	Cu	$22,94 \pm 1,12$	$22,4 \pm 0,1$	-2 ± 1	0,9998
	Ni	$8,30 \pm 0,10$	$28,6 \pm 0,1$	68 ± 1	0,9996
	Co	$7,10 \pm 0,10$	$31,4 \pm 0,2$	81 ± 1	0,9998

Os valores entálpicos exotérmicos para $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$, obtido pela rota heterogênea com os nitratos foram $- 18,34 \pm 0,10$; $- 14,70 \pm 0,02$ e $- 9,20 \pm 0,66$ kJ mol^{-1} para Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, conforme mostra a Tabela 10. Para os cloretos seguiu-se a sequência: $- 36,10 \pm 1,20$; $- 23,00 \pm 0,48$ e $- 18,30 \pm 0,40$ kJ mol^{-1} para Co^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente.

Para a $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$, obtido pela rota homogênea os valores entálpicos encontrados para os nitratos foram: $- 9,62 \pm 0,57$; $- 3,70 \pm 0,12$ e $- 3,10 \pm 0,15$ kJ mol^{-1} para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , respectivamente, e para os cloretos os valores entálpicos foram: $- 22,94 \pm 1,12$; $- 8,30 \pm 0,10$ e $- 7,10 \pm 0,10$ kJ mol^{-1} , seguindo a mesma sequência dos cátions acima.

Esses resultados demonstram que os valores entálpicos são mais exotérmicos para os cloretos, implicando que os efeitos interativos que acompanham os contra ânions em solventes, no caso água, possivelmente influenciam esses valores [41,117]. Este fato também pode ser explicado levando em consideração de que a entalpia é calculada a partir da expressão $\Delta_r H = \Delta_{\text{mon}} H/n^s$, onde o aumento de número máximo de cátion adsorvido (n^s) leva a um valor de entalpia ($\Delta_r H$) decrescente [23]. Isto pode ser visto na Tabela 9, onde os valores de n^s são maiores para os nitratos, o que leva a pensar na menor participação desses ânions na possível formação de par iônico com o cátion, apresentando-se maior dissolução em água e, tendo portanto, menor efeito interativo com o cátion.

Um fato curioso é que com exceção de cloreto de cobre e cloreto de cobalto com as superfícies preparadas em meios homogêneo ou heterogêneo, apresentaram entropias negativas, $- 2 \pm 1$ e $- 12 \pm 3$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, enquanto todos os demais valores são positivos. Nota-se que ambos valores são calculados a partir dos conjuntos que têm maiores valores entálpicos, conforme visto na Tabela 10.

Os valores das entalpias deram praticamente o dobro para a superfície modificada pela rota heterogênea, significando que os fatores de interações entálpicas dessa superfície com esses cátions foram mais eficazes, possivelmente em razão dessa superfície possuir dois diferentes grupos básicos na molécula pendente da superfície.

Um fato que chama a atenção em relação a estes cátions são os valores entálpicos exotérmicos de hidratação [142,146,147] para o Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} são -2975,7, -2964,8 e -2889,1 kJ mol^{-1} , respectivamente. Na tentativa de correlacionar com esses dados, verifica-se que os resultados entálpicos obtidos para a sílica modificada pela rota homogênea, as interações desses cátions com essa superfície ocorreu na mesma sequência dos valores entálpicos de hidratação. Estes valores decrescem na ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, tanto para os nitratos como para os cloretos, o que pode-se pensar que a solvatação tem papel importante na formação do complexo na superfície imobilizada.

Os valores entálpicos resultantes da sílica modificada pela rota heterogênea não segue esta sequência, com ambos os contra ânions, mostrando que a interação entálpica do cloreto de cobalto apresentou um valor bem maior, do que se esperaria. Por outro lado, o valor entrópico foi desfavorável, obtendo-se, $-12 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Provavelmente, esse fato pode estar relacionado com a não homogeneidade de distribuição de moléculas pendentes na superfície modificada, ou seja, na superfície de $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ possuem dois diferentes tipos de grupos pendentes, conforme o composto 3 da Figura 13, influenciando no comportamento da interação desses cátions com os centros básicos do suporte.

Para as superfícies $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{S}-\text{SH}$ e $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$, modificado pela molécula 2-aminoetanotiol, os cálculos dos dados termodinâmicas foram efetuadas, como mostra a tabela 11.

Os valores entálpicos exotérmicos para a superfície modificada, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ foram os seguintes: $-23,60 \pm 1,01$; $-7,01 \pm 0,11$ e $-24,62 \pm 1,30 \text{ kJ mol}^{-1}$ para os cátions Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , respectivamente, onde o efeito interativo resultante da superfície com níquel, foi menor em relação aos cátions. Por outro lado, o alto valor de entropia, $\Delta S = 145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, contrasta com 30 e 38 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para os cátions Cu^{2+} e Co^{2+} , respectivamente, que apresentam valores altos de entalpia. Vale salientar aqui que, o coeficiente de correlação da linearização da isoterma calorimétrica para o cátion níquel apresentou um excelente valor, sendo $r = 1,0000$. Os valores de energia livre de Gibbs foram favoráveis apresentando valores negativos e muito próximos para os três cátions,

ou seja, $-35,0 \pm 0,1$; $-36,1 \pm 0,1$ e $-36,0 \pm 0,1$ kJ mol⁻¹ para Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, respectivamente, conforme a Tabela 11.

Para a superfície $\equiv\text{Si-N-S-SH}$ a sequência da interação entálpica exotérmica com os cátions Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺ foram: $-7,40 \pm 0,01$; $-1,50 \pm 0,10$ e $-0,98 \pm 0,02$ k J mol⁻¹, respectivamente, com decréscimo de valor na ordem Cu²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺. Mais uma vez, nota-se que este comportamento leva à sequência de entalpia de hidratação dos referidos cátions [142].

Tabela 11 - Valores termodinâmicos obtidos através das titulações calorimétricas de $\equiv\text{Si}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\equiv\text{Si-N-S-SH}$ e $\equiv\text{Si-S-NH}_2$,* com $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}$), apresentando os valores de $\Delta_{\text{int}}\text{H}$, ΔG , ΔS e o coeficiente de correlação r .

	M^{2+}	$-\Delta_{\text{int}}\text{H}$ kJ mol ⁻¹	$-\Delta\text{G}$ kJ mol ⁻¹	ΔS J K ⁻¹ mol ⁻¹	r
$\equiv\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	Cu	$23,60 \pm 1,01$	$35,0 \pm 0,1$	30 ± 1	0,9995
	Ni	$7,01 \pm 0,11$	$36,1 \pm 0,1$	145 ± 1	1,0000
	Co	$24,62 \pm 1,30$	$36,0 \pm 0,1$	38 ± 1	0,9999
$\equiv\text{Si-N-S-SH}$	Cu	$7,40 \pm 0,01$	$25,8 \pm 0,1$	62 ± 1	0,9989
	Ni	$1,50 \pm 0,10$	$35,1 \pm 0,1$	42 ± 1	0,9999
	Co	$0,98 \pm 0,02$	$30,8 \pm 0,1$	100 ± 1	0,9998
$\equiv\text{Si-S-NH}_2$ *	Cu	$5,0 \pm 0,16$	$23,8 \pm 0,1$	97 ± 1	0,9991
	Ni	$6,4 \pm 0,29$	$23,9 \pm 0,1$	61 ± 1	0,9994
	Co	$1,7 \pm 0,11$	$22,5 \pm 0,1$	70 ± 1	0,9989

* sílica modificada a partir da molécula 2-aminoetanotiol.

Em resumo, quanto menor o valor entálpico maior o entrópico [12,13,41,117], como demonstra a interação destes cátions cobalto com esta superfície.

Finalmente, a interação entálpica exotérmica para a superfície modificada $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ obtida a partir da molécula 2-aminoetanotiol, mostra que a sequência encontrada foi $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, obtendo os seguintes valores: $-6,4 \pm 0,29$; $-5,0 \pm 0,16$ e $-1,7 \pm 0,11 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. O níquel apresentou valor entálpico maior para esta superfície, em contraste com todas às outras superfícies modificadas, muito embora, a entalpia de hidratação [142,146,147] para os cátions cobre e níquel apresentam valores próximos. Porém, os valores entrópicos mostraram-se favoráveis para toda esta série de cátions.

Os valores entrópicos positivos encontrados mostram que as reações são favoráveis, com todos os sistemas estudados. Esse fato pode estar relacionado ao fato de que, quando ocorre a interação dos cátions metálicos com os grupos quelantes com centros básicos de nitrogênio ou enxofre, o mesmo se desidrata, aumentando o número de moléculas de água que fica despesa no sistema final. Isso resulta num aumento de espécies livres em solução, implicando num sistema mais desorganizado e portanto, com entropia superior à inicial, indicando que, o processo de desidratação tem grande influência nos valores obtidos [41,117].

Comparando os valores citados acima de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs obtidos com a superfície $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{NH}_2$ sintetizado pela rota homogênea, que por sinal são superfícies similares, diferindo apenas na quantidade de grupos pendentes, conforme mostra a Tabela 10, nota-se um comportamento semelhante entre essas duas superfícies, como seria de se esperar. Portanto, a partir dos resultados dos efeitos térmicos dessas duas superfícies, constata-se a eficácia da titulação calorimétrica na obtenção dos dados termoquímicos, refletindo na capacidade em distinguir superfícies com teores quantitativos distintos de centros básicos.

A energia livre de Gibbs para todos os sistemas foram calculados através dos valores de K, pela aplicação da Equação 4, da parte experimental. Estes

valores mostram que há uma espontaneidade evidente na ocorrência de adsorções favoráveis em todos os processos interativos.

Finalmente, observou-se para todos os sistemas um excelente coeficiente de correlação para cada linearização efetuada. Isto implica, na verdade, que os dados obtidos com estas superfícies mostram que existe um bom ajuste dos mesmos com o modelo de adsorção de Langmuir. Neste processo, o efeito interativo na interface sólido/líquido deve satisfazer à formação de uma monocamada de cátions nas superfícies das sílicas funcionalizadas.

5. Conclusões

O processo de imobilização da superfície da sílica gel na obtenção de novos quelantes nas superfícies desse suporte foram realizadas com sucesso, utilizando diferentes métodos sintéticos. Essas modificações foram efetuadas através de rotas homogênea e heterogênea, além do processo sol-gel. Foram sintetizados novos agentes sililantes: a) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, com dois centros básicos que posteriormente, foi ancorado na superfície da sílica e b) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ com três centros ativos que foi imobilizado na superfície da sílica, porém através do processo sol-gel.

A sílica gel foi modificada com o agente sililante precursor $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, seguida da reação com a molécula cloreto de 2-aminoetanotiol, obtendo-se uma superfície $\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, idêntica ao composto organofuncionalizado obtido a partir de etilenimina, através do processo homogêneo. Constatou-se que a superfície modificada, pela molécula cíclica etn, pelo processo homogêneo, apresentou um maior poder de adsorver cátions divalentes, em consequência da maior quantidade de moléculas com propriedades quelantes ancoradas na superfície do suporte.

Observando o espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS da sílica modificada pela rota heterogênea (Figura 28) constatou-se que o composto cíclico, etilenimina, reage com os grupos silanóis remanescentes da superfície da sílica. Este fato foi comprovado através de uma reação direta deste reagente com sílica gel ativada, onde a análise elementar forneceu 5,81 mmol de nitrogênio por grama de sílica modificada. A estrutura dessa nova superfície possui pelo menos cinco moléculas de etn ligadas covalentemente entre si, de acordo a estrutura proposta $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, sendo uma forma econômica de recapeamento da superfície, não necessitando um composto intermediário, como por exemplo, um agente sililante.

A adsorção de cátions divalentes nas superfícies modificadas mostram que:
a) Co, Ni e Cu são facilmente extraídos a partir de solução aquosa;

b) a intensa coloração adquirida por todos esses suportes modificados, tão logo são colocados em contato com soluções de sais metálicos, é um forte indício da formação de complexo, devido à interação com os centros básicos existentes nas moléculas ancoradas pendentes.

c) o tempo de adsorção é de 3 h, com exceção de $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, que adsorveu em 30 minutos, por certo, influenciando pelo maior número de centros básicos no grupo pendente.

d) os contra anions nitratos e cloretos tem influência nas adsorções de cátions nas superfícies das sílicas modificadas, sendo constatada que os nitratos adsorvem melhor que os cloretos e a sílica modificada pelo processo homogêneo, de um modo geral, apresentou um maior grau de adsorção.

A partir das titulações calorimétricas foram obtidos as grandezas termodinâmicas ΔH , ΔG , ΔS e K .

Em todos os sistemas foram observados um excelente coeficiente de correlação onde foram calculados a partir da equação linearizada de Langmuir.

Termodinamicamente a adsorção nestas superfícies mostram-se favoráveis quanto à entalpia, energia livre de Gibbs e entropia.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Hartley, F.R. and Vezev, P. N., *Adv. Organometal. Chem.*, 15, 1977, 189.
- [2] Messing, R. A., *Immobilized enzymes for industrial reactors*, Academic Press; New York, 1975.
- [3] Deschler, U., Kleinschmit, P. and Panster, P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25, 1986, 236.
- [4] Birkofer, L., Ritter, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4, 1965, 417.
- [5] Iler, R.K., *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [6] Unger, K. K., Becker, N. and Roumeliotis, P., *J. Chromatogr.*; 125, 1976, 115.
- [7] Hair, M. L. and Hertel, W., *J. Phys. Chem.*, 72, 1969, 4269.
- [8] Unger, K. K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 1972, 267.
- [9] Van der Voort, P., Vrancken, K.C. and Vansant E.F., Riga, J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89, 1993, 2509.
- [10] Haan, J. W., van Den Bogaert, H. M., Ponjeé, P. P. and van de Vem, L. J. M., *J. Colloid Interface Sci.* 110, 1986, 591.
- [11] Lisichkin, G. V., Kudryavtsev, G. V. and Nesterenko, P. N., *J. Anal. Chem. USSR*, 38, 1984, 1288.
- [12] Airoldi, C. and Santos, M. R. M. C., *J. Mater. Chem.*, 4, 1994, 1479.
- [13] Santos, M. R. M. C. and Airoldi, C., *J. Colloid. Interface Sci.*, 183, 1996, 416.
- [14] Mingalyov, P. G., Orishchenko, N. V. and Fadeev, A. Y., *J. Chromatogr. A*, 777, 1997, 249.
- [15] Leyden, D. E., Ed., *Silanes surfaces and interfaces*, Gordon and Breach Science, London, 1986.
- [16] Leyden, D. E. and Collins, W. T., Eds., *Chemically modified surfaces in science and industry*, Gordon and Breach Science, London, 1988.
- [17] Kudryavtsev, G. V., Bemadyuk, S. Z. and Lisichkin, G. V., *Rus. Chem. Rev.*, 58, 1989, 406.

- [18] Mottola, H. A. and Steimetz, J. R., Eds., *Chemically modified surfaces*, Elsevier, Ney York, 1992.
- [19] van Der Voort, P. and Vansant, E. F. J., *Liq. Chrom. Rel. Technol.*, 19, 1996, 1713.
- [20] Fonseca, M. G, and Airoidi, C., *J. Mater. Chem.* 9, 1999, 1375.
- [21] Lee, R. R., Ogiso, M., Watanabe, A. and Ishihara, K., *J. Biomed. Mater. Res.* 38, 1997, 11.
- [22] Jang, J. and Kim, H. S., *J. Appl. Polymer Sci.* 60, 1996, 2297.
- [23] Roca, S. and Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 284, 1996, 289.
- [24] Rozière, J., Jones, D. J. and Cassagneau, T., *J. Mater.Chem.* 1, 1991, 1081.
- [25] Lygin, V. I., *Kinet. Catal.*, 35, 1994, 480.
- [26] Hiemenz, P. C., *Principles of colloid and surface chemistry*, Marcel Dekker, Ney York, 1977.
- [27] Erth, G., *Langmuir*, 3, 1987, 4.
- [28] Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1918, 1361.
- [29] Brunauer, S.; Emmett, P. and Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, , 60, 1938, 309.
- [30] Everett, D. H., *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, 1803.
- [31] Zawadzki, M. E., Harel, Y. And Adamson, A. W., *Langmuir*, 3, 1987, 1363.
- [32] Tolmachev, A. M., *Langmuir*, 7, 1991, 1400.
- [33] Alcantara, E.F.C., Airoidi, C., Nakamura, O., Vargas, H. and Paixão, F, *Polyhedron*, , 13, 1992, 1701.
- [34] Airoidi, C. and Alcântara, E.F.C., *J. Chem. Thermodynamics*, 27, 1995, 623.
- [35] Wasiak, W. and Rykowska, I., *J. Chromatogr. A*, 723, 1996, 313.
- [36] Gonçalves, A. S. and Airoidi, C., *Polyhedron*, 8, 1989, 2901.
- [37] Pyell, U. and Stork, G., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 343, 1992, 576.
- [38] Suzuki, T., Tsunoda, K. and Akaiwa, H., *Chem. Lett.*, 1994, 881.
- [39] Cauzzi, D., Predieri, G. and Tiripicchio, A., *Inorg. Chim. Acta*, 221, 1994, 183.
- [40] Cestari, A. R. and Airoidi, C.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 6, 1995, 291.

- [41] Vieira, E. F. S., Simmoni, J. A. and Airoidi, C., *J. Mater. Chem.*, 7, 1997, 2249.
- [42] Booth, B. L., Mu-guang, L. and MacAuliffe, C. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1987, 1415.
- [43] Blumel, J., *Inorg. Chem.*, 33, 1994, 5050.
- [44] Behringer, K. D. and Blumel, J., *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 1814.
- [45] Seshadri, T. and Haupt, H. J., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 403, 1984, 319.
- [46] Dudler, V., Lindoy, L. F., Sallin, D. and Schlaepfer, C. W., *Aust. J. Chem.*, 40, 1987, 1557.
- [47] Pyell, U. and Stork, G., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342, 1992, 376.
- [48] Cauzzi, D., Marzolini, G., Predieri, G., Tiripicchio, A., Costa, M., Salviati, G., Armigliato, A., Basini, L. and Zanoni, R., *J. Mater. Chem.*, 5, 1995, 1375.
- [49] Dias Filho, N. L., Gushikem, Y., Franco, D. W., Schultz, M. S. and Vasconcellos, L. C. G., *Colloids Surf. A*; 141, 1998, 181.
- [50] Polonskaya, I. N. and Belyakova, L. A., *Functional Mater.*, 2, 1995, 40.
- [51] Gros, C., Rabiet, F., Denat, F., Brandès, S., Chollet, H. and Guillard, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 1209.
- [52] Prokopowicz, M., Lewandowska, K., Skwierawska, A., Przyjazny, A., Biernat, J. F. and Namiesnik, J., *Chromatographia*, 44, 1997, 484.
- [53] Leyden, D. E., Luttrell, G. H., Sloan, A. E. and De Angelis, N. J., *Anal. Chim. Acta*, 84, 1976, 97.
- [54] Leyden, D. E. and Luttrell, G. H., *Anal. Chem.*, 47, 1975, 1612.
- [55] Leyden, D. E., Luttrell, G. H. and Patterson, T. A., *Anal. Chem.*, 8, 1975, 51.
- [56]] Leyden, D. E., Steele, M. L., Jablonski, B. B. and Somoano, R. B., *Anal. Chim. Acta*, 100, 1978, 545
- [57] Guedes de Mota, M. M., Roemer, F. G. and Griepink, B., *Z. Anal. Chem.*, 287, 1977, 19.
- [58] Sturgeon, R. E., Berman, S. S., Willie, N. N. W. and Desaulmiers, J. A., *Anal. Chem.*, 53, 1981, 2337.

- [59] Watanabe, H., Gato, K., Taguchi, S., McLaren, J. W., Berman, S. S. and Russel, D. S., *Anal. Chem.*, **53**, **1981**, 738.
- [60] Lisikchkin, G. V., *Mendeleev Chem. J.*, **34**, **1989**, 1.
- [61] Iamamoto, M. S. and Gushikem, Y., *Analyst*, **114**, **1989**, 983.
- [62] Airoidi, C., Gushikem, Y. and Espínola, J. G. P., *Colloids Surf.*, **17**, **1986**, 317.
- [63] Capka, M., Czakoová, M., Hillerová, E., Paetzold, E. and Oehme, G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **104**, **1995**, L123.
- [64] Thammathadanukul, V., O'Haver, J. H., Harwell, J. H., Osuwan, S., Naranong, N. and Waddell, W. H., *J. Appl. Polymer Sci.*, **59** **1996**, 1741.
- [65] Airoidi, C. and Alcântara, E. F. C., *Colloids Surf.*, **39**, **1989**, 291.
- [66] Airoidi, C. and Gonçalves, A. S., *Colloids Surf.*, **28**, **1987**, 199.
- [67] Brinker, C. J. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science – The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic, New York, **1990**.
- [68] Yang, J. J., El-Nahhal, I. M., Chuang, I. S. and Maciel, G. E., *J. Non-Cryst. Solids*, **209**, **1997**, 19.
- [69] Cestari, A. R., Bruns, R. E. and Airoidi, C., *Colloids Surf. A*, **117**, **1996**, 7.
- [70] Cestari, A. R. and Airoidi, C.; *Langmuir*, **13**, **1997**, 2681.
- [71] Mahmoud, M. E., Soliman, E. M., *Talanta*, **44**, **1997**, 15.
- [72] Mahmoud, M. E., Soliman, E. M., *Talanta*, **44**, **1997**, 1063.
- [73] Hoom, H. J., Joode, P., Dijkstra, D. J., Drissen, W. L., Kooijman, H., Veldman, N., Spek, A. L. Rekijk, J., *J. Mater. Chem.*, **7**, **1997**, 1747.
- [74] Arakaki, L. N. H. and Airoidi, C., *Polyhedron*, submetido à publicação.
- [75] Likholobov, V.A. and Lisitsyn, A. S., *Mendeleev. Chem. J.*, **34**, **1989**, 74.
- [76] Cauvel, A., Brunel, D., Direnzo, F., Moreau, P. and Fajula, F., *Studies Surf. Sci. Catalysis*, **94**, **1995**, 286.
- [77] Kröcher, O.; Köppel, R. A. and Baiker, A.; *Chem. Commun.*, **1996**, 1497
- [78] Cestari, A. R., Barradas, E. F. M., Airoidi C. and Buffon, R., *Braz. J. Chem. Eng.*, **15**, **1998**, 146.
- [79] Hoom, H. J., Joode, P. Driessen, W. L. and Reedijk, J., *Recl.Trav. Chim. Pays-Bas*, **115**, **1996**, 191.

- [80] Tong, A., Akama, Y. and Tanaka, S., *Anal. Chim. Acta*, 230, **1990**, 179.
- [81] Ciolino L. A. and Dorsey, J. G., *J. Chromatogr. A*, 675, **1994**, 29.
- [82] Gushiken, Y. and Moreira, W. C., *Colloids Surf.*, 25, **1987**, 155.
- [83] Espínola, J. G. P., Freitas, J. M. P., de Oliveira, S. F. and Airoidi, C., *Colloids Surf. A*, 87, **1994**, 33.
- [84] Chaplin, M. F. and Bucke, C., *Enzyme Technology*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1990.
- [85] Akbulut, U., Sungur, S. and Pekyardimci, A., *Macromol. Reports*, A28, **1991**, 239.
- [86] Ngo, T. T., *Bio/Technology*, 4, **1986**, 134.
- [87] Dimitriu, S., Popa, M. and Dumutriu, C. J., *Macromol. Sci. Chem.*, A24, **1987**, 1135.
- [88] Airoidi, C., Monteiro Jr., O. A. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, submetido à publicação.
- [89] Maxim, S., Flondor, A. and Bunia, L., *J. Mol. Catal.*, 43, **1988**, 259.
- [90] Garcia III, A., Oh, S. and Engler, C. R., *Biotechnol. Bioeng.*, 33, **1989**, 321.
- [91] Tsuzuki, H., Watanabe, T., Okawa, Y., Yoshida, S., Yano, S., Koumoto, K., Komiyama, M. and Nihei, Y., *Chem. Lett.*, **1988**, 1265.
- [92] Theohan, S., Jadaud, P. and Wainer, I. W., *Chromatographia*, 28, **1989**, 551.
- [93] Stark, M. and Holmberg, K., *Biochemol. Bioeng.*, 34, **1989**, 942.
- [94] Gaspers, P. B., Robertson, C. R. and Gast, A. P., *Langmuir*, 10, **1994**, 1699.
- [95] Shimomura, M., Kikuchi, H., Matsumoto, H., Yamauchi, T. and Miyauchi, S., *Polymer J.*, 27, **1995**, 973.
- [96] Cho, G., Moon, S. and Lee, J. S., *Chem. Lett.*, **1997**, 577.
- [97] Essi, F. A. E., Zuhri, A. Z. A., Khalil, S. I. A. and Latif, M. S. A., *Talanta*, 44, **1997**, 2051.
- [98] Poole, C. F. and Poole, S. K., *Anal. Chim. Acta*, 216, **1989**, 109.
- [99] Crini, G., Torri, G., Lekchiri, Y., Martel, B., Janus, L. and Morcellet, M., *Chromatographia*, 41, **1995**, 424.
- [100] Shen, Y. and Lee, M. L., *Chromatographia*, 41, **1995**, 665.

- [101] Felix, G., Cachau, C., Thienpont, A. and Soulard, M. H., *Chromatographia*, **42**, **1996**, 583.
- [102] Matsuoka, M., Imato, N., Makai, T., Banno, K. and Sato, T., *Chromatographia*, **43**, **1996**, 501.
- [103] Jinno, K., Okumura, C., Taniguchi, M. and Chen, Y. L., *Chromatographia*, **44**, **1997**, 613.
- [104] Wasiak, W. and Urbaniak, W., *J. Chromatogr. A*, **757**, **1997**, 137.
- [105] Wasiak, W., *Chromatographia*, **41**, **1995**, 107.
- [106] Silva, C. R., Jardim I. C. S. F. and C. Airoidi, *J. High Res. Chromatogr.*, **22**, **1999**, 103.
- [107] Koppenhoefer, B., Muhleck, U. and Lohmiller, K., *Chromatographia*, **40**, **1995**, 718.
- [108] van Overbeke, A., Baeyens, W. and Oda, H., Abdoul-Enein, H. Y., *Chromatographia*, **43**, **1996**, 599.
- [109] Haginaka, J., Takehira, H., *J. Chromatogr. A*, **777**, **1997**, 241.
- [110] Machida, Y., Nishi, H., Nakamura, K., Nakai, H., Sato, T., *J. Chromatogr. A*, **757**, **1997**, 73.
- [111] Scholten, A. B., Claessens, H. A., de Hann, J. W. and Cramers, C. A., *J. Chromatogr. A*, **759**, **1997**, 37.
- [112] Jones, D. J., Cassagneau, T., Roziere, J., *Multifuncional mesoporous inorganic solids*, Siqueira, C. A. C., Hudson, M. J. Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1983**.
- [113] Frey, A., Neutra, M. R. and Robey, F. A., *Bioconjugate Chem.*, **8**, **1997**, 424.
- [114] Kumar, C. V., Mclendon, G. L., *Chem. Mater.*, **9**, **1997**, 863.
- [115] Marsh, K. N. and O'Hare, P. A. G., *Solution calorimetry*, vol. IV, Blackwell Scientific Publications, London, **1994**.
- [116] Gill, S. J. and Wadsö, I., *J. Chem. Thermodynamics*, **16**, **1984**, 343.
- [117] Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., Simoni, J. A. and Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, **328**, **1999**, 247.

- [118] Allen, C. F.H., Spnagler F. W. and Webster, E. R., *Org. Syn. Coll.*, 4, **1963** 433.
- [119] Flaschka, H. A., EDTA Titration, *An introduction to theory and ractice*, 2nd Ed. Pergamon Press, Oxford, **1967**.
- [120] Bassett, J., Denney, R. C., Jeffery, G. H. and Mendham, J., *Vogel's, text book of quantitative inorganic analysis*, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, **1978**.
- [121] Schombung, G., Deeg, A., Koklen, J. and Bien-Vogelsang, U., *J. Chromatogr.*, 282, 1983, 27.
- [122] Bowman, R. G. and Burwel, R. L. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, **1979**, 159.
- [123] Maciel, G. E., Sindorf, D. W. and Bartuska, V. J., *J. Chromatogr.*, 205, **1981**, 438.
- [124] Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surface*, 5th Ed., Wiley, New York, **1990**.
- [125] Thompson, H. W. and Cave, W. T., *J. Am. Chem. Soc. Trans., Faraday Soc.*, 47, **1951**, 951.
- [126] Mitchell, R. W., Burr, J. C. Jr., Merritt, J. A., *Spectrochimi. Acta*, 23A, **1967**, 195.
- [127] Saitô, H., Nukada, K., Kobayashi, T. and Morita, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, **1967**, 6605.
- [128] Zhuravlev L. T., *Langmuir*, 3, **1987**, 316.
- [129] Gruska, E. and Kikta, L. J., *Anal. Chem.*, 49, **1977**, 1004.
- [130] Kutahara, S., Takada, K., Sakata, T.; Murashi, H., *J. Colloid Interface Sci.*, 84, **1981**, 519.
- [131] Paiva, D. L., Lampman, G. M. and Kriz, G. S., *Introduction to Spectroscopy – 2th Ed.*, Saunders College Publishing, New York, **1996**.
- [132] Marabella, C. P. and John, H., *Inorganic Chemistry*, 22, **1983**, 3456.
- [133] Maciel, G. E. and Sindorf, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **1980**, 7606.
- [134] Fyfe, C. A.; Zhang, Y and Aroca, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 114, **1992**, 3252.
- [135] Sindorf, D. W. and Maciel, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, **1983**, 3767.

- [136] Bresson, C.; Menu, M. J.; Darliguenave, M. and Dartiguenave, Y., *J. Chem. Research (S)*, **1998**, 490.
- [137] Bresson, C.; Menu, M. J.; Darliguenave, M. and Dartiguenave, Y., *J. Chem. Research (M)*, **1998**, 1919.
- [138] Plueddemann, E. P.; *Chemistry of silane coupling agents, silylated surfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, **1979**.
- [139] Caravajal, G. S.; Leyden, D. E. and Maciel, G. E., "*Solid-State NMR studies of aminopropylsilane modified silica*", Gordon and Breach Science Publishers, New York, **1986**.
- [140] Dasent, W. E., *Inorganic Energetics an Introduction*, 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge, **1982**.
- [141] Shriver, D. F., Atkins, P. W. and Langford, C. H., "Inorganic Chemistry", Oxford, University Press, 2th Ed., Oxford, **1992**.
- [142] Marcus, Y., *Ion Solvation*, John Wiley, Great Britain, **1985**.
- [143] Cotton, A. and Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, 5th Ed., New York, **1988**.
- [144] Airoldi, C., Alcântara, E. F. C., Nakamura, O., Paixão, F. J. and Vargas, H. J., *Mater. Chem.*, **3**, **1993**, 479.
- [145] Theophanides, T., *Coord. Chem. Rev.*, **76**, **1987**, 237.
- [146] Christensen, J. J., Izatt, R. M., Hansen, L. D. and Partridge, J. A., *J. Phys. Chem.*, **70**, **1966**, 2003.
- [147] Christensen J. J., Wrathal, D. P. and Izatt, R. M., *Anal. Chem.*, **40**, **1968**, 175.
- [148] Paoletti, P., Vacca, A. and Arenare, D., *J. Phys. Chem.*, **70**, **1966**, 193.