

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

*LABORATORIO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E QUÍMICA DE
SUPERFÍCIE*

LCCQS

*Síntese, Caracterização e Termoquímica de Materiais Híbridos
Inorgânico-Orgânicos de Sílica gel e Ácido Tioglicólico.*

Aluna: Kaline Soares de Sousa

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Luíza Nobuko Hirota Arakaki

**JOÃO PESSOA – PB
Março / 2005**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

*Síntese, Caracterização e Termoquímica de Materiais Híbridos
Inorgânico-Orgânicos de Sílica gel e Ácido Tioglicólico.*

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química.

KALINE SOARES DE SOUSA

RESUMO

Título: Síntese, Caracterização e Termoquímica de Materiais Híbridos Inorgânico-orgânicos de Sílica gel e Ácido Tioglicólico.

Autor (a): Kaline Soares de Sousa

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Maria Gardênnia da Fonseca

Palavras chave: adsorção, sílica gel, metais de transição, ácido tioglicólico.

No presente trabalho, duas novas matrizes modificadas com agentes sililantes nitrogenados, seguidas de reação com o ácido tioglicólico foram sintetizadas, caracterizadas e utilizadas como novos adsorventes para cátions de íons metálicos de transição.

A sílica original e os híbridos derivados foram caracterizados por diversas técnicas como análise química elementar, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e espectroscopia na região do infravermelho.

A partir dos dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho foi possível confirmar o ancoramento que ocorreu entre a matriz, os agentes sililantes e o ácido tioglicólico.

Os resultados de RMN de ^{13}C e ^{29}Si confirmaram a imobilização dos grupos orgânicos.

Os dados de isotermas de adsorção foram obtidos pelo método de batelada e ajustados à equação modificada de Langmuir sendo possível determinar parâmetros como capacidade máxima de adsorção e constante de equilíbrio.

Os dados da calorimetria exploratória diferencial indicaram a espontaneidade do processo de adsorção dos metais pelas superfícies modificadas.

ABSTRACT

Title: Synthesis, Characterization and Thermalchemistry of Inorganic-organic Hybrid Materials of Sílica gel and Thioglycolic Acid.

Author: Kaline Soares de Sousa

Supervisor: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Key words: Adsorption, Silica gel, Heavy metals, thioglycolic acid.

In the present work two new matrices modified with nitrogenates silylants agents following by reaction with thioglycolic acid were synthesized, characterized and used as new adsorbents for metallic ions of transition.

The original silica and the derived hybrids were characterized by several techniques as elementary chemical analysis, thermogravimetry, exploratory differential calorimetry and infrared spectroscopy.

Starting from the data obtained by spectroscopy in the area of the infrared was possible to confirm the chemical connection that happened among the matrix, the silylants agents and the thioglycolic acid.

The results of RMN of ^{13}C and ^{29}Si confirmed the immobilization of organic groups.

The data of adsorption isotherms were obtained by using batch method and fitting to the modified equation of Langmuir being possible to determine parameters as maximum capacity of adsorption and equilibrium constant.

The data of exploratory differential calorimetry indicated the spontaneity of the adsorption process of metals for the modified surfaces.

“O **Senhor** é meu pastor, e nada me faltará”.

(Salmo 23)

DEDICAÇÃO

Dedico este trabalho aos meus pais, **Antonio e Francisca**, que me fizeram chegar até o presente momento com alegria e humildade. Aos meus irmãos, irmãs e sobrinhos a quem tanto amo.

AGRADECIMENTOS

- À professora. Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca pela orientação e por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho;
- Aos professores Luiza Nobuko Hirota Arakaki, José Geraldo de Paiva Espínola e Severino Francisco de Oliveira pela colaboração na realização deste trabalho;
- Aos amigos Flavinha, Michelle Salles, Antonio Nóbrega, Fernando Schindler, Daíze Carvalho, Albaneide, Edson Filho, Ana Paula, Guilherme e Élidea pelos incentivos e pela grande amizade;
- A todos os colegas que fazem ou já fizeram parte da equipe do LCCQS: Vera, Cássio, Amália, Gregório, Shirley, Michele, Angélica, Ramon, Cláudia, Antonio Dantas, Franklin, Kelly, Oberto.
- A Hercules Vicente pelo amor, carinho e paciência.
- À CAPES pelo incentivo financeiro.
- Ao Laboratório de Termoquímica de Materiais (LATMAT) do IQ/Unicamp na pessoa do professor Cláudio Airoidi.

ÍNDICE

1.0 INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos gerais	1
1.2.1 Sílica gel – Aspectos gerais	3
1.2.1.1 Vantagens do uso da sílica sel	8
1.2.1.2 Modificação da superfície da sílica gel	8
1.2.2 Aplicação dos materiais modificados organicamente	10
1.2.3 Imobilização de cátions metálicos	11
1.2.4 Adsorção em superfícies sólidas	12
1.2.4.1 Isotermas de adsorção	12
1.2.5 Modelos de adsorção para o sistema sólido/solução	14
1.2.6 Calorimetria em solução	15
2.0 OBJETIVOS	16
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1 Reagentes	17
3.2 Solventes utilizados	17
3.3 Purificação de solventes e reagentes e reações	18
3.3.1 Limpeza e ativação da superfície da sílica gel	18
3.3.2 Reação de APTS com Si_0	19
3.3.3 Reação de PDTS com Si_0	20
3.3.4 Reação de Si-NH_2 e Si-N-NH_2 com o ácido tioglicólico	20
3.3.5 Isotermas de adsorção	20
3.3.6 Adsorção de cátions metálicos	21
3.3.7 Calorimetria	23

3.4 Caracterizações dos sólidos.....	25
3.4.1 Análise elementar.....	25
3.4.2 Determinação da área superficial.....	25
3.4.3 Termogravimetria.....	25
3.4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	26
3.4.5 Ressonância magnética nuclear.....	26
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 Caracterizações.....	27
4.1.1 Caracterização através de análise elementar.....	27
4.1.2 Espectroscopia na região de infravermelho.....	30
4.1.3. Espectros de RMN de ¹³C e ²⁹Si.....	34
4.1.4 Curvas termogravimétricas.....	37
4.1.5 Área superficial.....	39
4.2 Ensaio de adsorção com as matrizes modificadas.....	41
4.3 Calorimetria com as matrizes Sil-Ntga e Sil-N-Ntga.....	45
5.0 CONCLUSÕES	48
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Distribuição de grupos silanóis na superfície de 1nm^2 de sílica.....	5
2. Possíveis formas dos grupos silanóis na superfície da sílica.....	5
3. Formas de ligação entre a água e os grupos silanóis da superfície da sílica gel através de pontes de hidrogênio.....	6
4. Desidratação da superfície da sílica com a formação de grupo siloxanos.....	7
5. Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica gel.....	9
6. Rotas heterogênea (A) e homogênea (B) utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica.....	10
7. Classificação das formas de isotermas segundo Giles.....	14
8. Fluxograma de reação da modificação da Si_0 com APTS.....	19
9. Esquema de reação da funcionalização da sílica pelo agente sililante APTS e reação subsequente com o ácido tioglicólico.....	28
10. Esquema de reação da funcionalização da sílica pelo agente sililante PDTS e reação subsequente com o ácido tioglicólico.....	29
11. Espectro na região de infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} : --- Si_0 ; --- Si-NH_2 e --- Si-Ntga	30
12. Espectro na região de infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} : --- Si_0 ; --- Si-N-NH_2 e --- Si-N-Ntga	30
13. Espectro na região de infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} do ácido tioglicólico.	32
14. Espectro ^{13}C de RMN-CPMAS de sílica modificada com aminopropiltrimetoxissilano.....	35
15. Espectro ^{29}Si de RMN-CPMAS de Si-NH_2	36
16. Curvas termogravimétricas: (A) Sílica gel ativada; (B) Si-NH_2 ; (C) Si-Ntga .	38
17. Curvas termogravimétricas da Sílica gel ativada, Si-N-NH_2 e Si-N-Ntga	39

Figura	Página
18. Isotermas de adsorção dos cloretos divalentes de Cu, Ni e Co, em solução aquosa, sobre a matriz Sil-Ntga em solução aquosa a $298\pm 1\text{K}$	42
19. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions Cu(II), Ni(II) e Co(II) em solução aquosa na matriz Sil-Ntga a $298\pm 1\text{K}$	42
20. Isotermas de adsorção dos cloretos divalentes de Cu, Ni e Co, em solução aquosa, sobre a matriz Sil-N-Ntga a $298\pm 1\text{K}$	43
21. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions Cu(II), Ni(II) e Co(II) em solução aquosa na matriz Sil-N-Ntga a $298\pm 1\text{K}$	43

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela	Página
1 - Resultados das Análises elementares de Carbono, Nitrogênio, Enxofre e Hidrogênio e relação C/N experimental e teórica das matrizes Sil-NH ₂ e Sil-Ntga.	27
2 - Resultados das Análises elementares de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio e relação C/N experimental e teórica das matrizes Sil-N-NH ₂ e Sil-N-Ntga.....	27
3 - Principais absorções observadas nos espectros das superfícies.....	33
4 - Valores das Áreas Superficiais das Matrizes: Sil ₀ , Sil-NH ₂ e Sil-Ntga.....	40
5 - Valores das Áreas Superficiais das Matrizes: Sil ₀ , Sil-N-NH ₂ e Sil-N-Ntga.....	40
6 - Resultados da adsorção da matriz Sil-Ntga.....	44
7 - Resultados da adsorção da matriz Sil-N-Ntga.....	44
8 – Dados termoquímicos da interação de Co(II), Cu(II) e Ni(II) e a matriz Sil-Ntga.....	46
9 – Dados termoquímicos da interação de Co(II), Cu(II) e Ni(II) na matriz Sil-N-Ntga.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS

APTS	Aminopropiltrimetoxissilano
PDTS	Etilenodiaminopropiltrimetoxissilano
Si₀	Sílica ativada
Si-NH₂	Sílica aminopropil
Si-N-NH₂	Sílica diaminopropil
Si-Ntga	Sílica aminopropil com ácido tioglicólico ancorado
Si-N-Ntga	Sílica diaminopropil com ácido tioglicólico ancorado
α_{OH}	Número de silanóis por unidade de área (nm ²)
$^{\circ}\text{Si}-\text{O}-\text{Si}^{\circ}$	Grupos siloxanos
$^{\circ}\text{Si}-\text{OH}$	Grupos silanóis
C_s	Concentração do sobrenadante
Q_{tit}	Efeitos térmicos da titulação do metal na superfície
K	Constante de equilíbrio
n_s	Número de sítios propícios à adsorção
b	Constante de intensidade de adsorção
n_f	Número de mols fixos de metal por grama de sílica

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

Nos últimos anos, o estudo das propriedades de superfície de sólidos inorgânicos, principalmente dos porosos, tem aumentado consideravelmente. Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando modificar a superfície de sólidos, com o objetivo de dotá-los de propriedades específicas. O que atrai os pesquisadores em modificar a superfície de um sólido, aparentemente inerte, é aproveitar-se dessas propriedades físicas e químicas específicas, tornando possível que se utilizem essas matrizes sólidas modificadas em diversas aplicações tecnológicas.

O interesse nesses materiais deve-se à diversidade de aplicações encontradas nos diversos campos da ciência, dentre as quais podem ser citadas: pré-concentração de traços [1,2], catálise [3,4], separação cromatográfica [5,6], troca iônica [7], biotecnologia, indústria de vidros [4].

Os sólidos utilizados como suportes nas modificações envolvem materiais orgânicos, como celulose e quitosana, e inorgânicos como o vidro, a argila e a sílica.

Dentre estes materiais porosos, grande atenção está sendo dispensada à sílica gel funcionalizada com grupos que apresentam caráter ligante. A imobilização desses grupos geralmente é efetuada através da reação entre os grupos silanóis (-OH) da superfície da sílica e os compostos orgânicos derivados de alquil/aryltrimetóxisilano. Nessas modificações, um dos procedimentos mais comuns é a reação química com organossilanos [8-13], X_3SiR , onde R é um radical orgânico contendo grupos funcionais com características específicas, e X é tipicamente $-OC_2H_5$, ou $-OCH_3$. A qualidade e durabilidade desses materiais silanizados dependem, principalmente, da natureza da ligação dos organossilanos com as superfícies, e as suas propriedades determinam as possíveis aplicações citadas.

A utilização de superfícies funcionalizadas como adsorventes de íons metálicos é amplamente encontrada na literatura [8-17], e neste trabalho serão avaliadas termoquimicamente interações entre a superfície modificada (adsorvente) e a espécie adsorvida (adsorbato). Essa investigação das energias de interação é importante para o entendimento físico-químico dos fenômenos das superfícies. Esse conhecimento da energia dos sítios de uma superfície e da natureza da ligação adsorvente/adsorbato pode ser obtido através da calorimetria de adsorção [18]. A avaliação indireta das energias de interação pode ser feita a partir das isotermas de adsorção, só que é em geral pouco precisa.

As modificações da superfície são arquitetadas tendo como base os grupos funcionais existentes na superfície do material original, no caso da sílica gel, os grupos hidroxilas [19, 20, 21, 22].

Entre os materiais obtidos da modificação da superfície da sílica-gel, os mais estudados e usados em maior escala, possuem moléculas orgânicas dispostas em uma monocamada sobre a superfície, estando estas moléculas ligadas covalentemente ao suporte.

Do ponto de vista físico, os adsorventes inorgânicos modificados vêm ganhando interesse devido ao fato de apresentarem características cinéticas mais favoráveis e estabilidade termodinâmica superior aos adsorventes inorgânicos. Dentre esses adsorventes, a sílica-gel modificada quimicamente com compostos orgânicos tem sido objeto de muita pesquisa por apresentar-se sob uma grande variedade, com diferentes áreas superficiais e diâmetros de poros, além de possuir certa facilidade no que se refere às suas modificações químicas de superfície [20, 22]. Por essa razão, e diante da diversidade desses materiais, as investigações das características químicas desse sorbente, tanto em meio aquoso como não aquoso, e a elucidação das muitas leis que regem os processos de quimissorção com a participação dos centros da sílica-gel, são de grande relevância.

1.2 REVISÃO LITERÁRIA

1.2.1 Sílica gel - Aspectos gerais

O silício é um dos mais abundantes elementos na crosta terrestre, além de ser encontrado também como traço em muitos animais e vegetais, e é considerado elemento essencial para alguns organismos vivos. Na natureza o silício nunca é encontrado isolado, mas combinado com o oxigênio [22]. O silício na forma elementar tem a mesma estrutura do diamante [23].

O silício é encontrado como sílica amorfa, com diferentes graus de hidratação, sendo representado através da fórmula: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [22]. A sílica amorfa apresenta ainda polimorfos como as formas α e β do quartzo, também a tridimita, coesita e cristobalita [22].

O dióxido de silício pode ser natural ou sintético, cristalino (quartzo e cristobalita) ou amorfo. Silicatos do tipo Mg_2SiO_4 , K_2SiO_4 , $[\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)]$ e o aluminossilicato caolinita, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$, são compostos de silício de ocorrência natural[22].

No antigo Egito, o cristal de rocha já era utilizado para a manufatura de vasos, colares e córneas de estátuas. Atualmente o quartzo cristalino é utilizado para controlar frequências de rádio de televisão [23].

Berzelius foi o primeiro a isolar o silício em 1823, mas a primeira amostra cristalina deste elemento foi preparada por Henri Saint-Claire Deville em 1854. Atualmente o método mais utilizado para obter silício puro, entre 96,0 e 99,0%, é através da seguinte reação: $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + 2 \text{CO}$ [23].

O silício tornou-se essencial porque é utilizado na manufatura dos mais variados materiais de importância para a sociedade moderna, como cerâmicas, vidros, argilas, dispositivos eletrônicos, materiais de uso médico e células para captação de energia. Nos Estados Unidos, mais precisamente na Califórnia, surgiu o chamado vale do silício, uma região que possui grande quantidade de indústrias que utilizam o silício como matéria-prima.

Uma outra aplicação dos compostos de silício são os zeólitos, uma subclasse de peneiras moleculares, que são exemplos de aluminossilicatos com grande importância, já que podem ser utilizados amplamente como catalisadores heterogêneos.

A sílica gel é um polímero inorgânico, constituído de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície [23].

Como a superfície da sílica gel (SiO₂) é recoberta por grupos silanóis, que são responsáveis pelo comportamento químico de sua superfície, estes, exercem importante função nos processos de adsorção.

A presença destes grupos silanóis foi detectada pela primeira vez em 1936 por Kiselev [26]. Muitos estudos foram desenvolvidos, no intuito de se verificar o número de grupos presentes na superfície da sílica gel, representado por α_{OH} , que normalmente é expresso por unidade de área superficial em nm².

Zhuravlev [27], ao estudar amostras de sílica, utilizando o método de troca de deutério acoplado à espectrometria de massa, chegou a um valor aproximado de α_{OH} que é 5,0 OH/nm². Este valor é considerado como uma constante físico-química da sílica [27], uma vez que este resultado independe da origem do material ou das suas características estruturais, como área superficial, tipos de poros, empacotamento das partículas e tamanho dos poros. Este valor é confirmado pela gravimetria [28].

Um dos principais fatores determinantes da reatividade da superfície da sílica é a distribuição dos grupos silanóis que não se apresenta de forma regular, cuja representação esquemática de distribuição aleatória pode ser vista na figura 1, gerando uma irregularidade na densidade eletrônica, acarretando um comportamento ácido, conhecido como ácido de Brønsted, cuja acidez exibe um $pK_a \sim 7$ [29]. Os sítios ácidos assim formados são responsáveis pelo controle de reatividade que ocorre na superfície da sílica.

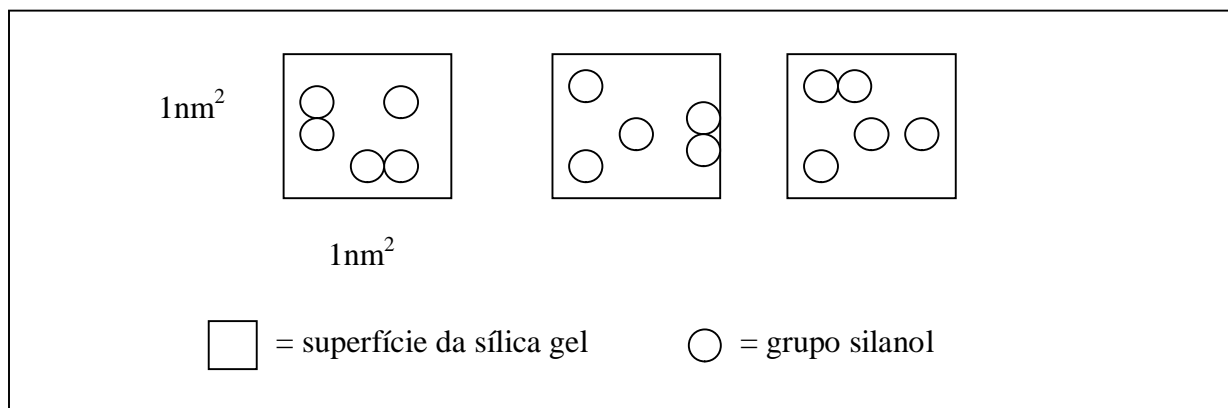


Figura 1. Distribuição de grupos silanóis na superfície de 1nm² de sílica.

Os grupos silanóis podem ser classificados em três categorias: silanóis livres (ou isolados), geminais e vicinais, sendo que estes últimos apresentam-se ligados através de ligações de hidrogênio, conforme pode ser observado na figura 2.

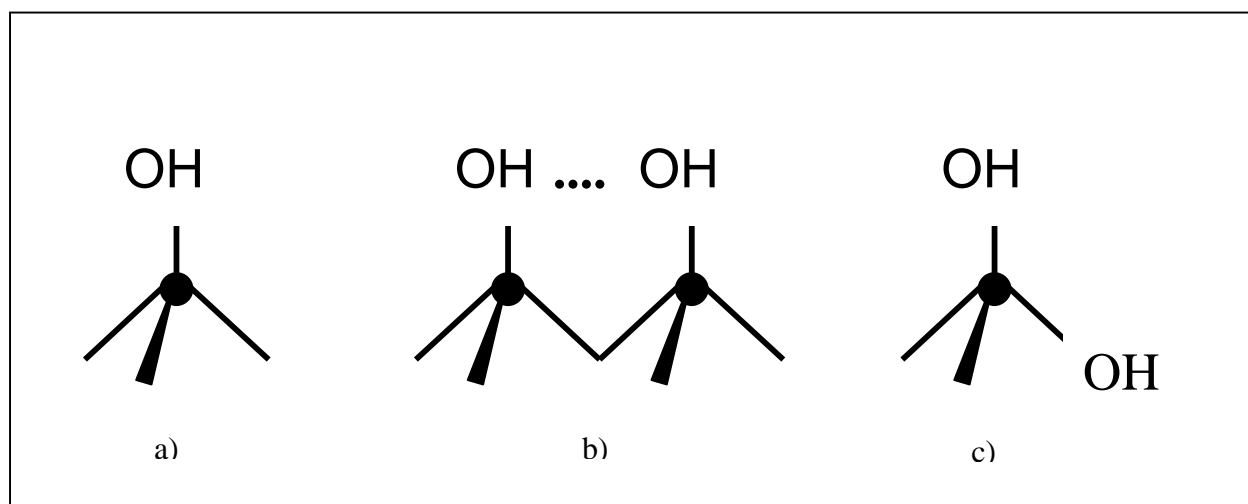


Figura 2. Possíveis formas dos grupos silanóis na superfície da sílica, onde o átomo central é o silício. a) silanóis livres b) silanóis vicinais c) silanóis geminais.

Como estes sítios ácidos são responsáveis pela reatividade da superfície, tenta-se obter a maior quantidade possível de grupos silanóis livres na superfície. Assim uma etapa muito importante nesse processo de funcionalização é a ativação da sílica gel. Esta consiste em aquecimento para se retirar as moléculas de água fisissorvidas [30, 31], além de retirar possíveis impurezas da sílica. As formas nas quais a água está presente na superfície da sílica são mostradas na figura 3.

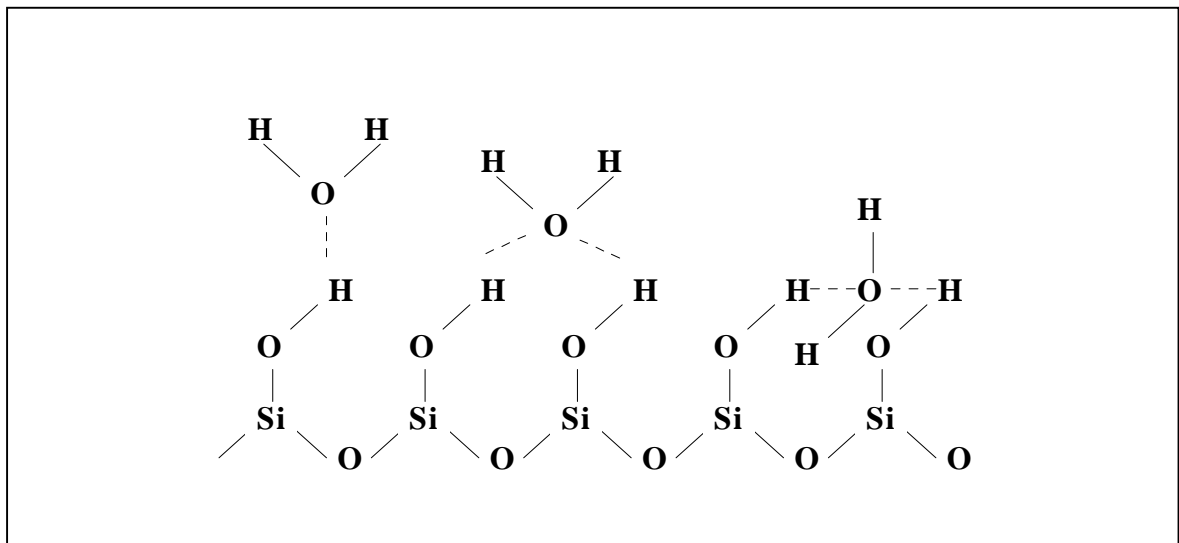


Figura 3. Formas de ligação entre a água e os grupos silanóis da superfície da sílica gel através de pontes de hidrogênio.

A desidroxilação da superfície da sílica ocorre da seguinte forma: Aquecendo-se até ~130°C, a água fisissorvida é removida, acima desta temperatura, os grupos silanóis começam a condensar-se, produzindo água [23], conforme mostra a figura 4, formando assim os grupos siloxanos.

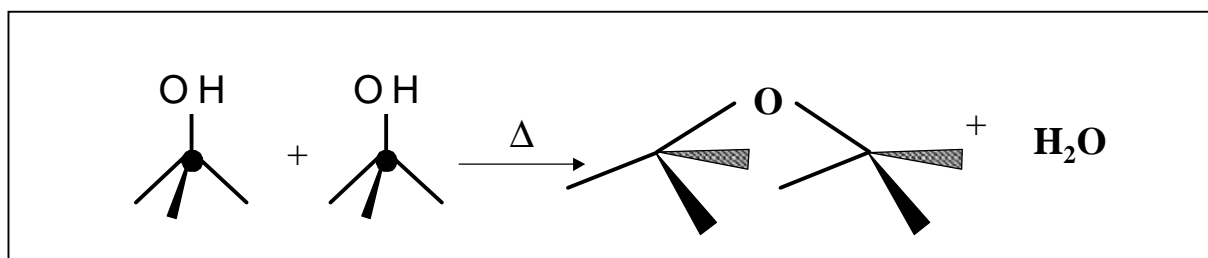


Figura 4. Desidratação da superfície da sílica com a formação de grupo siloxanos.

Alguns cuidados devem ser tomados na ativação da sílica, pois a temperaturas acima de 200°C (473K) os grupos silanóis se condensam formando os grupos siloxanos [32,33].

À baixas temperaturas de pré-tratamento, a superfície da sílica apresenta uma pequena quantidade de grupos silanóis, mas aquecendo-se até cerca de 700°C, a superfície passa a ser formada basicamente por hidroxilas livres [32], sendo que, acima de 800°C, a condensação dos silanóis é irreversível [34,35].

Os grupos silanóis, para a maior parte das moléculas adsorvidas, costumam apresentarem-se como sítios de adsorção mais fortes, e às baixas pressões, estes sítios são responsáveis pela maior parte dos processos de adsorção ocorridos [36]. Os siloxanos também podem mostrar-se reativos em alguns tipos de reações, como na adsorção dissociativa do diborano, B₂H₆[37], sendo que após essa adsorção do diborano nos grupos siloxanos, o borano reage com os silanóis da sílica liberando hidrogênio.

Pode-se preparar sílica gel pura [38], dopada [39] ou funcionalizada [40,41], através do método sol-gel, podendo-se controlar o diâmetro das esferas [38] e a área superficial da sílica obtida [42]. Pode-se também preparar sílica partindo de soluções supersaturadas de ácido silícico [43]. A desidratação ou a presença de moléculas quimissorvidas, exercem um efeito que fica evidenciado nas propriedades da sílica gel [44].

1.2.1.1 Vantagens do uso da sílica gel

A sílica gel (SiO_2) está entre os adsorventes inorgânicos mais utilizados [45]. A vantagem do uso da sílica é ser térmica e mecanicamente estável, podendo ser submetida a altas pressões sem danificar sua estrutura. Uma outra vantagem é o fato de ser disponível comercialmente com alto grau de pureza, a custos relativamente baixos e ter dimensões de áreas e poros variados. Isso vem a facilitar a obtenção de sílicas quimicamente modificadas com os mais variados grupos funcionais.

A utilização de sílica gel como suporte para imobilizar grupos organofuncionais apresenta algumas vantagens quando comparada com os suportes orgânicos: a) a sílica pode ser modificada por uma variedade de agentes sililantes [46]; b) os grupos organofuncionais ancorados na sílica reagem mais rapidamente do que quando ancorados em suportes orgânicos; c) a sílica tem pequena tendência ao inchamento, quando comparado aos suportes orgânicos poliméricos; d) a sílica organofuncionalizada possui uma elevada estabilidade térmica, mecânica e resistência à radiação [47].

1.2.1.2 Modificação da superfície da sílica gel

As modificações da superfície da sílica gel através de ligação química envolvem uma reação entre este material, através da reatividade química dos grupos silanóis e um agente modificador adequado. Essas reações com agentes modificadores envolvem em geral, moléculas de organossilanos (alcoxissilanos e clorossilanos). Esta reação de silanização da superfície possibilita a introdução de moléculas orgânicas, que possuem grupos funcionais coordenantes [48,49]. Neste trabalho, foram realizadas reações de modificação da superfície da sílica gel, utilizando-se como agentes modificadores (agentes sililantes) as moléculas: 3-aminopropiltrimetoxissilano e etilenodiaminotrimetoxissilano como precursores para reações posteriores com ácido tioglicólico.

Na reação de modificação da superfície da sílica gel, o agente modificador, genericamente representado por $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{X}$, pode ligar-se aos grupos silanóis de diferentes maneiras, formando ligações monodentada, bidentada ou tridentada, conforme pode ser visto na figura 5. No entanto, as formas mais comuns de ligação são do tipo mono e bidentadas.

A organofuncionalização (modificação) pode ser feita por dois métodos ou rotas [50]. A representação dessas duas rotas pode ser vista na figura 6. Na primeira, chamada de rota heterogênea, o organossilano é ancorado à superfície, que é depois modificado pelo substituinte desejado. Na rota homogênea, o procedimento é inverso, isto é, primeiro ocorre a reação do silano com a molécula desejada, e só depois o ancoramento do silano já modificado na superfície. A primeira rota é a mais utilizada, por facilidades de operação, e foi a rota utilizada neste trabalho.

Uma outra rota de modificar a superfície da sílica gel organicamente é o processo sol-gel. Esse processo é feito primeiramente mediante hidrólise do alcóxido que se liga aos grupos hidroxila, seguido de policondensação desses grupos com os alcóxidos remanescentes, podendo estas reações ocorrer tanto em meio ácido como básico.

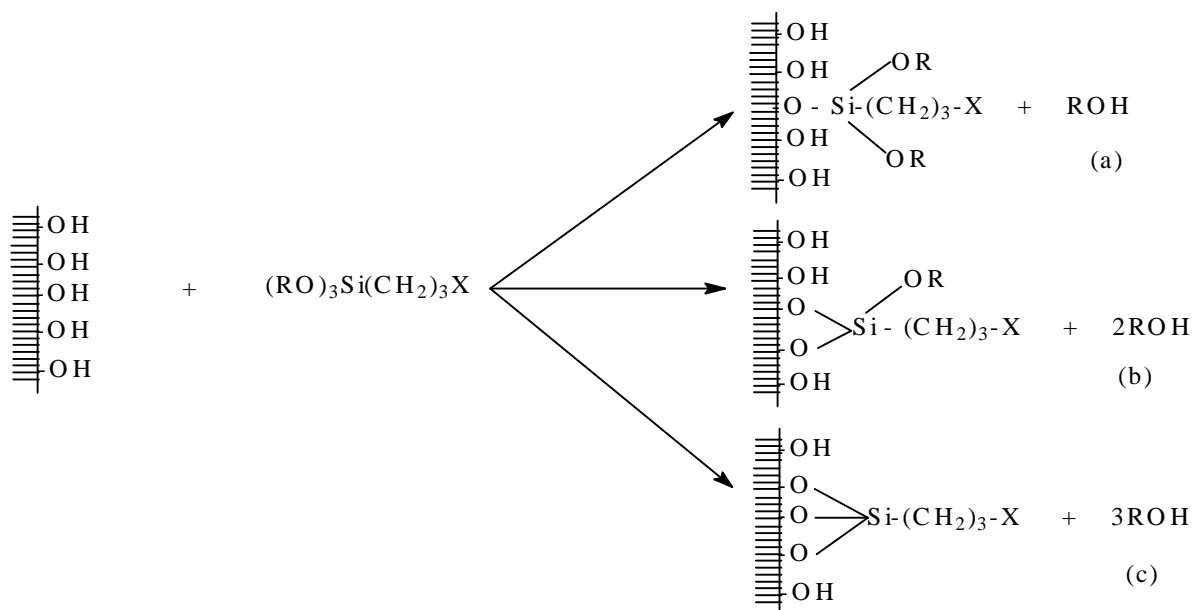


Figura 5. Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica gel: (a) monodentada; (b) bidentada e (c) tridentada. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano e R representa o grupo alcóxido.

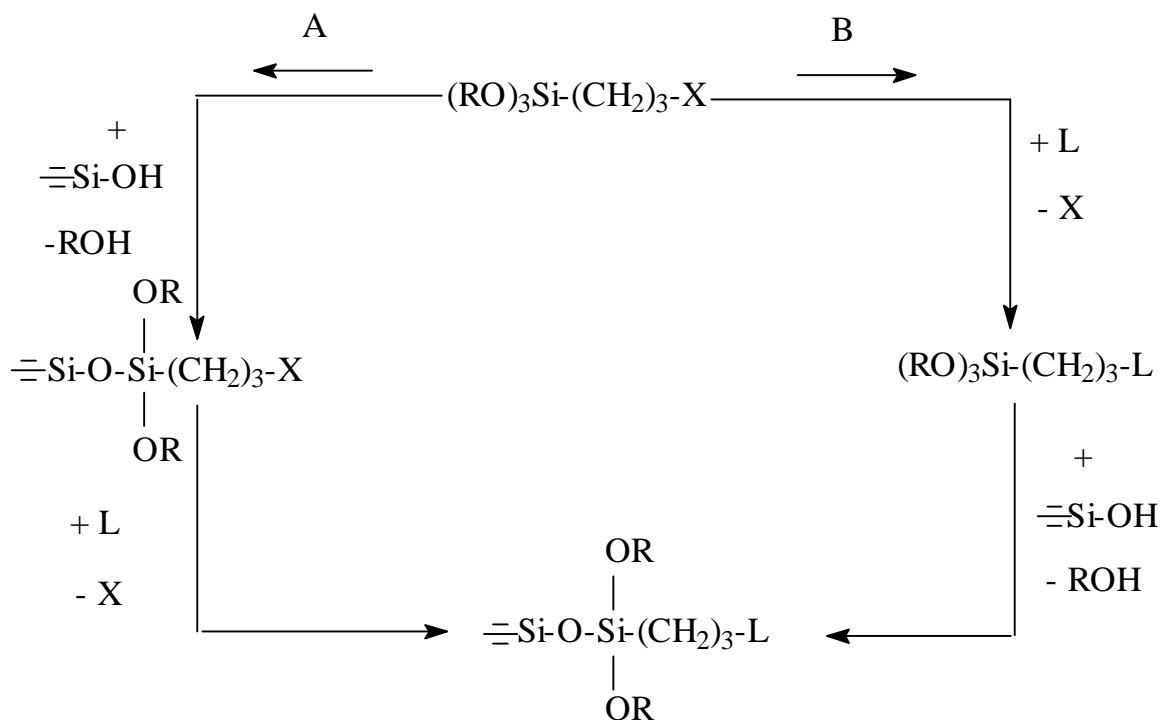


Figura 6. Rotas heterogênea (A) e homogênea (B) utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa o grupo alcóxido e L um grupo substituinte nucleofílico.

1.2.2 Aplicação dos materiais modificados organicamente

O desenvolvimento do campo de síntese de novos agentes sililantes impulsionou o processo de organofuncionalização da superfície de sílica gel, sendo envolvidas uma variedade de funções orgânicas inseridas nas cadeias e ancoradas covalentemente ao suporte [51].

A presença de centros nucleofílicos nos agentes sililantes confere à superfície da sílica organofuncionalizada a capacidade de seqüestrar metais, uso em catálise, como trocador de íons, aplicação em cromatografia, aplicação industrial, por exemplo, separação de misturas, processos catalíticos, purificação da água e tratamento de efluentes industriais, entre outros [52].

Dentre os agentes sililantes mais simples, o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano tem sido muito utilizado na adsorção de cátions [53]. Porém as sílicas ancoradas com

o cloropropil e o aminopropil são mais amplamente utilizadas pelas facilidades em ampliar não só a cadeia orgânica, como também em aumentar o número de centros básicos nas mesmas.

1.2.3 Imobilização de cátions metálicos

Uma aplicação bastante importante está em modificar a superfície de um suporte (no caso a sílica gel) com grupos funcionais com características quelantes para a pré-concentração de metais [54]. O procedimento consiste em percolar a solução que contém os íons a serem analisados numa coluna contendo a sílica funcionalizada ou mesmo dispersar o suporte na solução contendo os íons sob agitação. A etapa seguinte é a análise dos íons retidos que pode ser feita através de espectrofotometria de absorção atômica ou ainda por titulação complexométrica com EDTA.

A imobilização de cátions metálicos sobre a superfície da sílica gel ocorre quando este suporte tem a sua superfície modificada, geralmente através de etapas sucessivas de reações que já foram consagradas pela literatura [55], sendo assim dotado de características especiais.

O uso de amins primárias ligadas covalentemente à superfície da sílica gel desperta bastante interesse devido às possíveis e subseqüentes reações que podem ser feitas no intuito de conferir mais especificidade à sílica gel [55]. Na reação entre aminopropiltrimetoxissilano, APTS, que é um dos agentes sililantes mais utilizados, com sílica, confere-se à superfície, a capacidade de seqüestrar metais, devido a presença do par de elétrons livres do átomo de nitrogênio. Além disso, essa superfície pode sofrer reações subseqüentes com substituintes nucleofílicos, com a finalidade de aumentar essa capacidade de adsorção de metais.

1.2.4 Adsorção em superfícies sólidas

A adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial, podendo ocorrer de acordo com as forças que unem as espécies envolvidas nessa camada, a quimissorção ou a fisissorção [56,57].

O processo de adsorção ocorre geralmente quando um sólido adsorvente é colocado em contato com a espécie a ser adsorvida, o adsorbato. O adsorbato é um gás ou um soluto que está dissolvido num solvente pelo qual a matriz possua certa afinidade [56,57].

No processo de adsorção, a força entre as ligações envolvidas entre o adsorbato (átomos ou moléculas), que estão sendo adsorvidas e o adsorvente (superfície) caracteriza o processo ocorrido.

Na adsorção física, o adsorbato é adsorvido sem que haja mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é preso (a) à superfície de um sólido adsorvente por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Já na adsorção química, o adsorbato sofre mudanças no seu ambiente químico, ocorrendo à formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente (superfície). Por isso, o adsorvente e o adsorbato devem ser vistos juntos como uma nova entidade única [56,57]. Este tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou molécula é preso (a) à superfície de um sólido adsorvente através de recobrimento, envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas.

1.2.4.1 Isotermas de adsorção

Vários são os modelos propostos para descrever os fenômenos de adsorção, resultando em expressões matemáticas distintas. A mais antiga das equações isotermas para o sistema sólido/gás é a isoterma de Freundlich. Porém, as mais

populares são as isotermas de Langmuir [58] e BET (Brunauer, Emmett e Teller) [59].

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

Até o momento, uma isoterma de adsorção de aplicação geral ainda não está disponível para sistemas sólido/solução. O modelo monomolecular de Langmuir, embora tenha aplicações limitadas, tem sido bastante utilizado e, geralmente, serve como base para estudos mais detalhados [60].

Para se construir isotermas de adsorção de metais em superfícies modificadas, a quantidade de íons metálicos adsorvidos pode ser calculada utilizando-se a equação: $n_f = [(C_i - C_s)]/m \times V$, onde n_f é a quantidade de soluto adsorvido na matriz, C_i e C_s são as concentrações inicial e do sobrenadante dos íons metálicos, m é a massa do sólido e V é o volume de solução utilizado no experimento.

Um gráfico de n_f (mmol g^{-1}) em função de C_s (mmol dm^{-3}) fornece uma típica isoterma de adsorção.

Para se obter mais informações a partir das isotermas, é feito um ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir: $C_s/n_f = (1/n_s b) + (C_s/n_s)$, a partir da qual pode-se obter a linearização da curva. Nesta equação, n_s é a capacidade máxima de adsorção e b uma constante relacionada à constante de equilíbrio. Estes parâmetros são determinados através dos coeficientes angular e linear da reta obtida no gráfico de $C_s n_f^{-1}$ (g dm^{-3}) em função de C_s (mmol dm^{-3}). O valor de b permite calcular a energia livre envolvida no processo de adsorção [61].

1.2.5 Modelos de adsorção para o sistema sólido/solução

As principais formas de isotermas de adsorção para o sistema sólido/solução são convencionalmente agrupadas em quatro classes características, identificadas com base no formato da parte inicial da isoterma (Figura 7). Os subgrupos estão relacionados ao comportamento para concentrações mais altas [62].

Giles e colaboradores [62] relacionam o mecanismo de adsorção e a orientação de moléculas à forma da isoterma em quatro classes:

L (Langmuir): Caracterizada por uma região inicial côncava ao eixo de concentração. São as mais comuns e representam adsorção em monocamadas.

S: A curva inicial é convexa ao eixo de concentração, e isso é freqüentemente seguido por um ponto de inflexão levando a uma isoterma na forma S.

H: A classe H (alta afinidade) resulta de uma adsorção extremamente forte em concentrações muito baixas.

C: Tem inicialmente uma porção linear que indica partição constante do soluto entre solução e adsorvente, e ocorre com adsorventes microporosos.

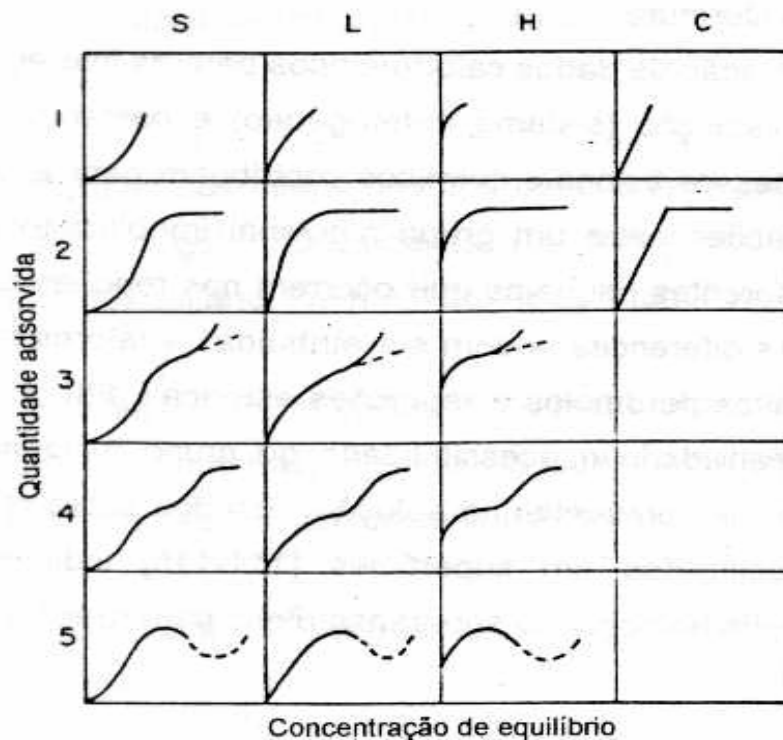


Figura 7. Classificação das formas de isotermas segundo Giles.

1.2.6 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 [63].

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 [63].

Alguns estudos utilizando técnicas de titulação calorimétrica têm sido realizados para obter o efeito térmico envolvido na interação da sílica gel funcionalizada com complexantes orgânicos e cátions de metais de transição [64-67].

Utilizando a técnica acima mencionada, foi determinada a variação de entalpia e a constante de equilíbrio, para o sistema formado pelas sílicas modificadas que complexaram com os cátions metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} e a partir destes dados foram determinadas as grandezas termodinâmicas, energia livre de Gibbs, e entropia, para os sistemas estudados.

2.0 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de híbridos inorgânico-orgânicos de sílica gel e ácido tioglicólico.

Os objetivos específicos são:

- Modificar a superfície de sílica gel com moléculas que possam atuar com propriedades quelantes.
- Imobilizar a molécula de ácido tioglicólico na superfície da sílica previamente modificada com os agentes sililantes nitrogenados.
- Realizar o processo de adsorção da matriz com os cátions Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} em solução aquosa, usando o método de batelada.
- Ajustar as isotermas de adsorção com a equação modificada de Langmuir;
- Calcular dados termodinâmicos como (entalpia da reação, energia livre de Gibbs e entropia), a partir dos resultados obtidos nos processos de adsorção.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Sílica gel (MERCK) – Foi utilizada a sílica gel 60, com área superficial específica, $S_{\text{BET}} = 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro médios dos poros 60 \AA e tamanho de partículas entre 70 e 230 mesh.

3-Aminopropiltrimetoxissilano - $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ - (ALDRICH) – Foi utilizado na modificação da superfície da sílica gel, sem purificação prévia.

Etilenodiaminopropiltrimetoxissilano - $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ - (ALDRICH) – Foi utilizado na modificação da superfície da sílica gel, sem purificação prévia.

Ácido tioglicólico (Riedel-de-Haën) – HSCH_2COOH – Foi utilizado na funcionalização da sílica gel modificada com os agentes sililantes, sem purificação prévia.

Cloretos divalentes de cobre (MERCK), níquel (MERCK), cobalto (ALDRICH) - Foram utilizados nas soluções aquosas dos metais, sem purificação prévia.

3.2 Solventes Utilizados

Água deionizada – Foi utilizada nas lavagens dos materiais modificados e funcionalizados, como também nas preparações das soluções dos íons metálicos.

Acetona (CHEMCO) – Foi utilizada nas lavagens dos materiais modificados e funcionalizados.

Álcool etílico (CHEMCO) – Foi utilizado nas lavagens dos materiais modificados e funcionalizados.

Álcool metílico (VETEC) – Foi utilizado nas lavagens dos materiais modificados e funcionalizados.

Tolueno (MERCK) – Foi utilizado nas reações de modificação e funcionalização da sílica gel.

Ácido sulfúrico (VETEC) – Foi utilizado na preparação da solução de limpeza da sílica de partida.

Ácido nítrico (VETEC) – Foi utilizado na preparação da solução de limpeza da sílica de partida.

3.3 Purificação de solventes e reagentes e reações

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

O tolueno (Merck) foi tratado com sódio metálico, destilado e conservado em vidro escuro.

3.3.1 Limpeza e ativação da superfície da sílica gel

A sílica gel comercial com área superficial em torno de 500 m² por grama, com tamanho de poros da ordem de 60 Å, foi inicialmente tratada com uma mistura de H₂SO₄/HNO₃ (2,0 mol dm⁻³) na proporção 1:9. A suspensão foi deixada em repouso durante 24 h, repetindo-se o procedimento. A seguir o material foi filtrado e lavado com água deionizada até a neutralização. Em seguida, a sílica tratada foi ativada por

aquecimento a 373,15 K durante 10 h sob vácuo para eliminação da água fisicamente adsorvida, resultando no sólido denominado de Sil_0 .

3.3.2 Reação de 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS) com Sil_0

Uma amostra de 30,0 g de sílica gel ativada foi suspensa em 100 cm^3 de tolueno seco, em um balão de vidro redondo de três bocas com capacidade de 500 cm^3 , conectado com condensador de refluxo, funil de adição e agitador mecânico. À suspensão foram adicionados 15 cm^3 de 3-aminopropiltrimetoxissilano dissolvidos em 15 cm^3 de tolueno, mantendo-se o refluxo sob atmosfera de nitrogênio a 373 K por 72 h. A mistura reacional, depois de resfriada, foi separada por filtração em funil de placa porosa, sendo primeiramente lavada com tolueno e seguida de sucessivas lavagens com água deionizada, acetona e etanol. O produto obtido 3-aminopropilsílica gel (Sil-NH_2), foi seco a vácuo a 363 K por 8 h e estocado. Uma ilustração para melhor compreensão de como foi o sistema utilizado encontra-se na figura 8.

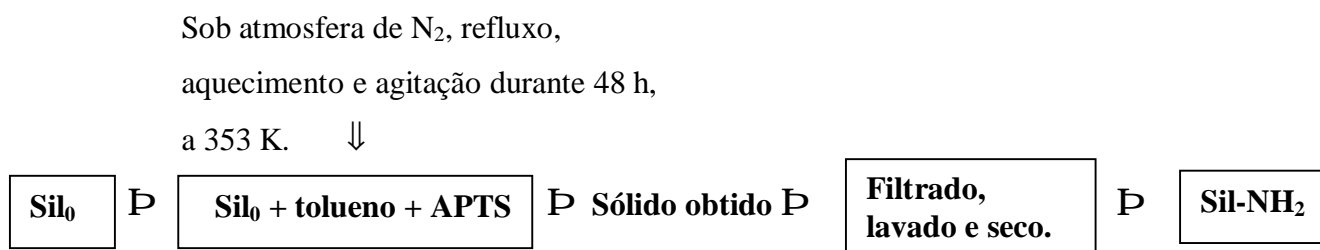


Figura 8. Fluxograma de reação da modificação da Sil_0 com APTS.

3.3.3 Reação de etilenodiaminopropiltrimetoxissilano (PDTS) com Sil₀

Foram utilizadas as mesmas condições para a obtenção da matriz contendo o grupo PDTS. O produto obtido após os processos de lavagem e secagem foi a diaminopropilsílica gel (Sil-N-NH₂).

3.3.4 Reação das matrizes Sil-NH₂ e Sil-N-NH₂ com o ácido tioglicólico

A reação subsequente das matrizes obtidas anteriormente foi realizada a partir da adição de 15 cm³ de ácido tioglicólico sob agitação mecânica por 24 h e em atmosfera de nitrogênio sobre 40,0 g de Sil-NH₂ ou Sil-N-NH₂ suspensas em 50 cm³ de tolueno seco. Utilizou-se um balão de fundo redondo de três bocas, sendo a mistura mantida à temperatura de 363 K. Os processos de preparação, lavagem e secagem foram idênticos ao da reação do APTS com a sílica ativada. As superfícies obtidas foram denominadas de Sil-Ntga e Sil-N-Ntga, respectivamente.

3.3.5 Isotermas de adsorção

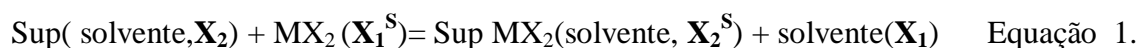
Inicialmente preparou-se uma solução de cada um dos cloretos de Cu (II), Ni (II) e Co (II) em água, cujas concentrações variaram na faixa de 1×10^{-2} a 1×10^{-3} mol/dm⁻³.

Os ensaios de adsorção foram realizados na temperatura de 298 ± 1 K em um agitador com banho termostatizado durante quatro horas. A matriz utilizada foi seca em linha de vácuo. Tubos de vidro foram previamente providos com aproximadamente 50,0 mg da matriz em estudo, seguido da adição de 25 cm³ de solução aquosa de cátion metálico. Após as 4 horas de agitação, o sistema permaneceu em repouso cerca de 1 a 2 horas, e então foram retiradas alíquotas da solução sobrenadante para análise do conteúdo metálico através de espectrofotometria de absorção atômica.

3.3.6 Adsorção de cátions metálicos

Adsorção em solução envolve vários fatores como: competitividade entre o soluto e o solvente pela superfície e entre a superfície e o solvente pelo soluto [68]. Dentre as formas de se mostrar a isoterma de adsorção de íons metálicos, a que melhor descreve estes sistemas é o modelo de adsorção de Langmuir.

Para a reação do cátion na forma MX_2 com a superfície imobilizada em suspensão, Sup, em um solvente, pode-se escrever:



Onde ,

\mathbf{X}_2 = fração molar do soluto em solução

\mathbf{X}_1^{S} = fração molar do solvente na superfície do adsorvente

\mathbf{X}_2^{S} = fração molar do soluto na superfície do adsorvente

\mathbf{X}_1 = fração molar do solvente na solução

Para adsorção em soluções diluídas, a 298 K, a volume constante e considerando o sistema em equilíbrio, uma forma para se calcular a constante de equilíbrio para o sistema citado acima, pode ser:

$$\mathbf{K} = \mathbf{X}_2^{\text{S}} \times \mathbf{X}_1 / \mathbf{X}_1^{\text{S}} \times \mathbf{X}_2 \quad \text{Equação 2.}$$

Como para soluções diluídas, as atividades se aproximam das funções molares:

$$\mathbf{X}_1 = \mathbf{a}_1 \text{ e } \mathbf{X}_2 = \mathbf{a}_2,$$

Visto que esse tratamento é restrito a soluções diluídas, \mathbf{a}_1 é constante, $\mathbf{X}_2^S + \mathbf{X}_1^S = \mathbf{1}$, fazendo $\mathbf{b} = \mathbf{K} / \mathbf{a}_1$, e substituindo \mathbf{X}_2^S por $\mathbf{n}_f / \mathbf{n}^s$, onde \mathbf{n}_f é a quantidade de soluto adsorvido por massa do adsorvente e \mathbf{n}^s é o número de sítios de adsorção por massa de adsorvente, o qual corresponde à quantidade máxima de soluto adsorvido, a equação 2 torna-se:

$$\mathbf{n}_f = \mathbf{n}^s \times \mathbf{b} \times \mathbf{a}_2 / \mathbf{1} + \mathbf{b}\mathbf{a}_2 \quad \text{Equação 3.}$$

Na equação anterior, \mathbf{n}^s é a capacidade máxima de adsorção para a formação de uma monocamada de adsorbato e \mathbf{b} é uma medida da intensidade de adsorção, uma vez que está diretamente relacionada com \mathbf{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:

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{1}{n^s b} + \frac{C_s}{n^s} \quad \text{Equação 4.}$$

Onde n_f é a quantidade de soluto adsorvido por massa de 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 e C_s é a concentração das soluções sobrenadantes após a adsorção.

Utilizando a equação 4, e a partir dos valores do coeficiente angular (B) e linear (A) do gráfico da isoterma de linearização da batelada ($C_s/n_f \times C_s$), pode ser calculada a constante de equilíbrio (K):

$$\text{Considerando que a expressão: } \frac{C_s}{n_f} = Y; \quad \frac{1}{n b} = A \quad \text{e} \quad \frac{C_s}{n^s} = B$$

Onde: A = Coeficiente linear e B = coeficiente angular

Calcula-se o valor de b , a partir da expressão:

$$A = \frac{1}{bn^s} \quad \text{à} \quad b = \frac{1}{An^s}$$

Obtido o valor de b pode-se calcular a constante de equilíbrio da reação

$$(K), \text{ pela equação: } K = \frac{br}{PA} \quad \text{Equação 5.}$$

Onde r é a densidade do solvente; PA = peso atômico do solvente; b = uma medida de intensidade de adsorção, já que está relacionada diretamente com K .

Através do valor de K , pode-se calcular a energia livre de Gibbs, e outros parâmetros termodinâmicos para o sistema.

3.3.7 Calorimetria

Os experimentos calorimétricos foram realizados num calorímetro isoperibólico da marca HAIRT SCIENTIFIC 4285, fazendo uso do método da titulação calorimétrica, mantendo-se uma temperatura de $298,15 \pm 0,01$ K.

No experimento, adicionou-se pouco a pouco ao vaso de reação, que continha 25 cm^3 do solvente e em torno de 50 mg da matriz modificada com o agente sililante e o ácido tioglicólico, um volume total de 2 cm^3 da solução de metal em estudo de concentrações em torno de $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, obtendo-se os efeitos térmicos da titulação (Q_{tit}). Nas mesmas condições de titulação foi feita a diluição em ausência do material funcionalizado obtendo o (Q_{dil}). A diluição é feita para eliminar os efeitos térmicos causados pelas diluições das soluções de cátions em água.

O calor liberado nas reações (Q_{res}) foi determinado fazendo-se a diferença entre Q_{tit} e Q_{dil} ; $\Sigma Q_{\text{res}} = \Sigma Q_{\text{tit}} - \Sigma Q_{\text{dil}}$. Terminada a titulação, alíquotas da solução sobrenadante foram retiradas para análise do conteúdo metálico através de titulação complexométrica com EDTA.

Cada incremento do volume da solução metálica, que estava na bureta, introduzido no vaso de reação que continha a matriz no solvente, foi monitorado

através do computador e posteriormente foram realizados os cálculos através do próprio programa computacional que monitorou a titulação calorimétrica.

Os sistemas em estudo são formalmente ajustados ao modelo de adsorção de Langmuir. Partindo do fato de que o processo de adsorção é acompanhado por um correspondente efeito térmico a cada adição do titulante, uma equação similar [69] tendo a forma modificada de Langmuir [70], pode ser usada para interpretar os dados da titulação.

Assim as entalpias molares de adsorção (ΔH) são funções da fração molar (X) do soluto em equilíbrio na solução, após a adsorção [71,72], que podem ser expressas através da equação:

$$X / \Delta H = 1 / (K-1) \Delta H_{\text{mon}} + X / \Delta H_{\text{mon}} \quad \text{Equação 6.}$$

Na equação 6, ΔH é a entalpia integral de adsorção, X é a fração molar do íon metálico na solução no equilíbrio do processo após cada adição do titulante, ΔH_{mon} é a variação de entalpia integral para a 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 $X / \Delta H$ versus X , é necessário conhecer a concentração do adsorbato em solução e conseqüentemente a quantidade de íon metálico que reage com a superfície, após cada adição do titulante. Como na titulação trabalha-se com volumes pequenos, não é possível retirar alíquotas para determinar a concentração do sobrenadante e calcular sua fração molar, além do que isso perturbaria termicamente o aparelho. Para resolver isto, levam-se em conta os dados obtidos nas isotermas de adsorção [73,74], os quais foram interpretados pela equação 4.

Quando se faz o gráfico de C_s / n_f em função de C_s , conforme ilustrado nas figuras 15 e 17, obtém-se uma reta cujos coeficientes angular (A) = $1 / \Delta H_{\text{mon}}$ e linear (B) = $1 / [(K-1) \Delta H_{\text{mon}}]$, permitem obter os valores de ΔH_{mon} e K , respectivamente. Com estes dados, a partir da equação 6 pode-se calcular os outros parâmetros

termodinâmicos da interação dos íons metálicos com as superfícies modificadas em suspensão:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{mon}} / n^s \quad \text{Equação 7.}$$

$$\Delta G = - RT \ln K \quad \text{Equação 8.}$$

$$\Delta S = (-\Delta G + \Delta H) / T \quad \text{Equação 9.}$$

3.4 Caracterizações dos sólidos

3.4.1 Análise elementar

As análises de carbono, enxofre e hidrogênio foram realizadas em um analisador elementar PE-2400 no Instituto de Química da UNICAMP.

3.4.2 Determinação da área superficial

As áreas superficiais específicas (S_{BET}) da sílica gel e das matrizes foram determinadas através do modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como modelo de BET [59]. Nessas 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. Essas medidas também foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP.

3.4.3 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas da sílica gel e das matrizes foram obtidas 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 K. s⁻¹, sob atmosfera de argônio realizado pelo laboratório de Termoquímica e Materiais (LTM) no Departamento de Química da UFPB.

3.4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Bomem-Hartmann & Braun, Serie MB, com transformada de Fourier, com resolução de 4 cm⁻¹, no Laboratório de Termoquímica e Materiais (LTM) no Departamento de Química da UFPB.

3.4.5 Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro AC 300/P Bruker. Os sinais de carbono foram obtidos utilizando a técnica de polarização cruzada e rotação do ângulo mágico (CP/MAS). Os parâmetros utilizados para as amostras foram: 75,47 e 59,63 MHz de frequência para ¹³C e ²⁹Si, respectivamente; tempo de aquisição variando entre 0,11 a 0,17s, intervalo entre pulso de 2s para ¹³C e 4s para ²⁹Si, com tempo de contato entre 1 a 2 ms e varredura entre 12500 a 26000 para ¹³C e 1500 a 3500 para ²⁹Si. Essas medidas foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações

4.1.1 Caracterização através de análise elementar

A determinação do grau de funcionalização do agente sililante APTS na superfície da sílica foi baseada na análise de nitrogênio, obtendo-se $1,09 \text{ mmol g}^{-1}$ de nitrogênio por grama de matriz modificada. A quantidade de ácido tioglicólico imobilizado na superfície Sil-NH_2 foi de $1,01 \text{ mmol g}^{-1}$, confirmado pela análise elementar de enxofre na superfície Sil-Ntga , conforme pode ser visto na Tabela 1. Este valor é um indicativo de que todo o grupo amino da superfície de sílica deve ter reagido com o ácido tioglicólico. Este forte indício sugere a estrutura no esquema de reação proposto na figura 9.

Tabela 1 - Resultados das Análises elementares de Carbono, Nitrogênio, Enxofre e Hidrogênio e relação C/N experimental e teórica das matrizes Sil-NH_2 e Sil-Ntga .

Superfície	Carbono (C)		Hidrogênio (H)		Nitrogênio (N)		Enxofre (S)		C/N	
	%	mmol/g	%	mmol/g	%	mmol/g	%	mmol/g	exp	teo
Sil-NH_2	-	-	-	-	1,52	1,09	-	-	-	-
Sil-Ntga	6,38	5,32	1,54	1,10	1,48	1,05	3,23	1,01	5,07	5,00

Tabela 2 - Resultados das Análises elementares de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio e relação C/N experimental e teórica das matrizes Sil-N-NH_2 e Sil-N-Ntga .

Superfície	Carbono (C)		Hidrogênio (H)		Nitrogênio (N)		C/N	
	%	mmol/g	%	mmol/g	%	mmol/g	exp	teo
Sil-N-NH_2	8,59	7,2	2,29	-	3,42	2,44	2,95	2,5
Sil-N-Ntga	10,55	8,8	2,02	-	2,38	1,7	5,12	4,5

A determinação do grau de funcionalização com o agente sililante PDTS na superfície da sílica foi baseada na análise de nitrogênio, obtendo-se 2,44 mmol g⁻¹ de nitrogênio na matriz modificada, de acordo com a tabela-2. As porcentagens de carbono observadas para Sil-N-Ntga quando comparadas com a Sil-Ntga mostram um aumento do teor orgânico conforme o aumento da cadeia orgânica. Houve também um aumento significativo na porcentagem de nitrogênio para a superfície contendo dois nitrogênios em relação à Sil-Ntga, confirmando assim uma efetiva reação entre a matriz e o agente sililante PDTS. A relação C/N teórica foi feita considerando a reação do grupo do ácido tioglicólico com um nitrogênio (relação 1:1) em ambas as matrizes.

A superfície da sílica gel foi previamente modificada com o agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS), obtendo-se a superfície Sil-NH₂. Na etapa seguinte, funcionalizou-se este produto com ácido tioglicólico (tga), resultando a superfície Sil-Ntga.

De acordo com as determinações de análise elementar, são propostas as seguintes seqüências de reação:

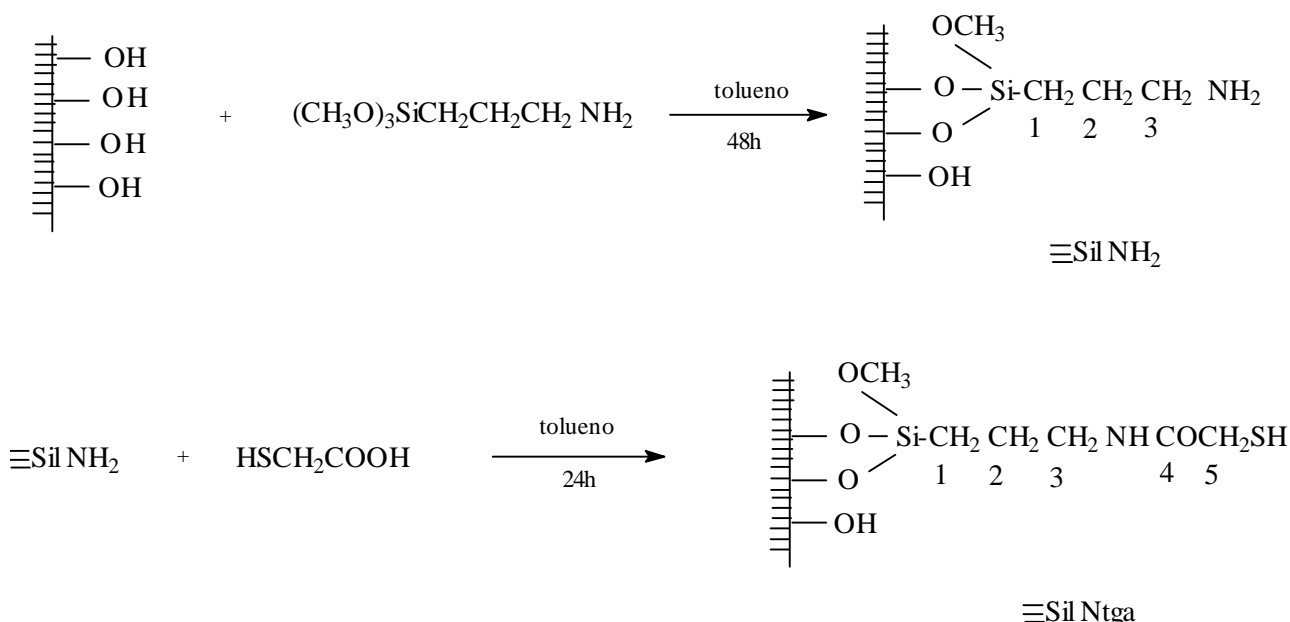


Figura 9. Esquema de reação da funcionalização da sílica pelo agente sililante APTS e reação subsequente com o ácido tioglicólico.

Similarmente para a modificação da sílica ativada pelo agente sililante etilenodiaminopropiltrimetoxissilano (PDTS), obtendo-se a superfície Si-N-NH₂. Na etapa seguinte, funcionalizou-se este produto com ácido tioglicólico (tga), resultando a superfície Si-N-Ntga, conforme esquema de reação proposto pela figura 10.

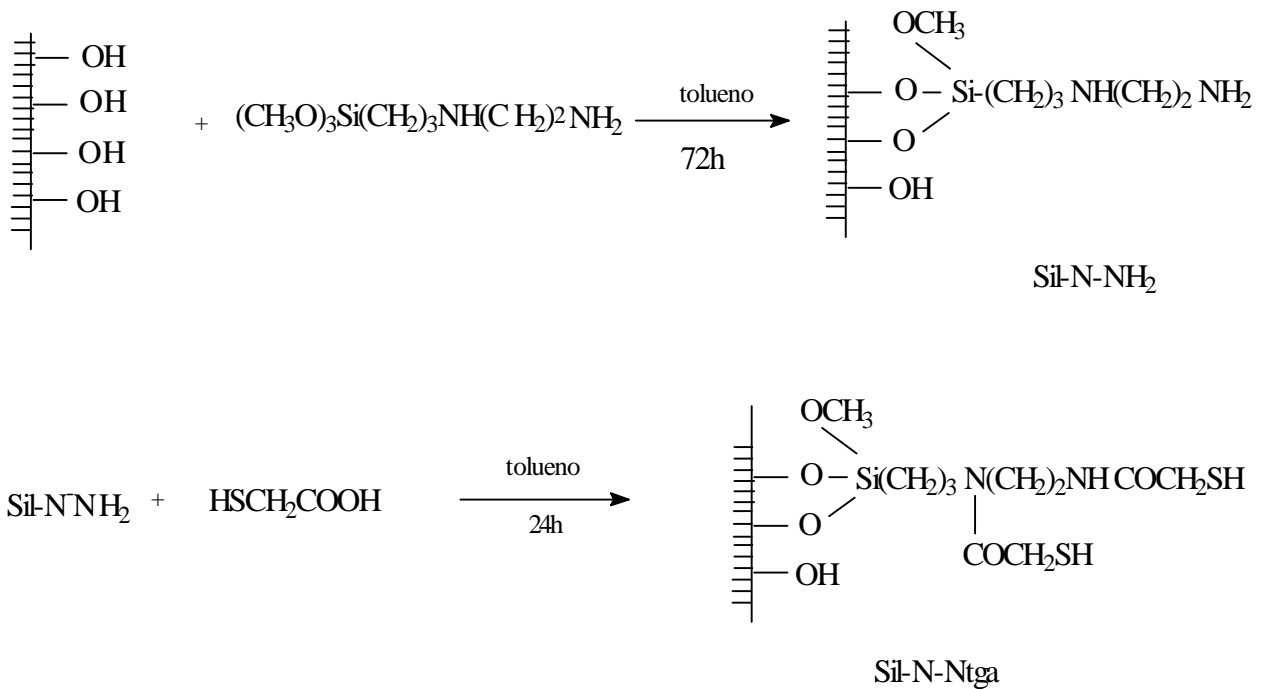


Figura 10. Esquema de reação da funcionalização da sílica pelo agente sililante PDTS e reação subsequente com o ácido tioglicólico.

4.1.2 Espectroscopia na região de infravermelho

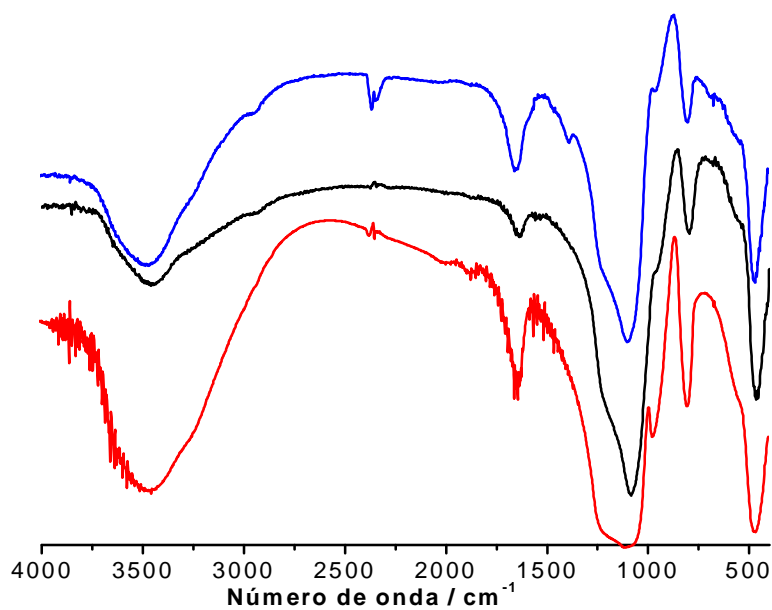


Figura 11. Espectro na região de infravermelho de 4000 a 400 cm⁻¹: ---Sil₀; ---Sil-NH₂ e --- Sil-Ntga.

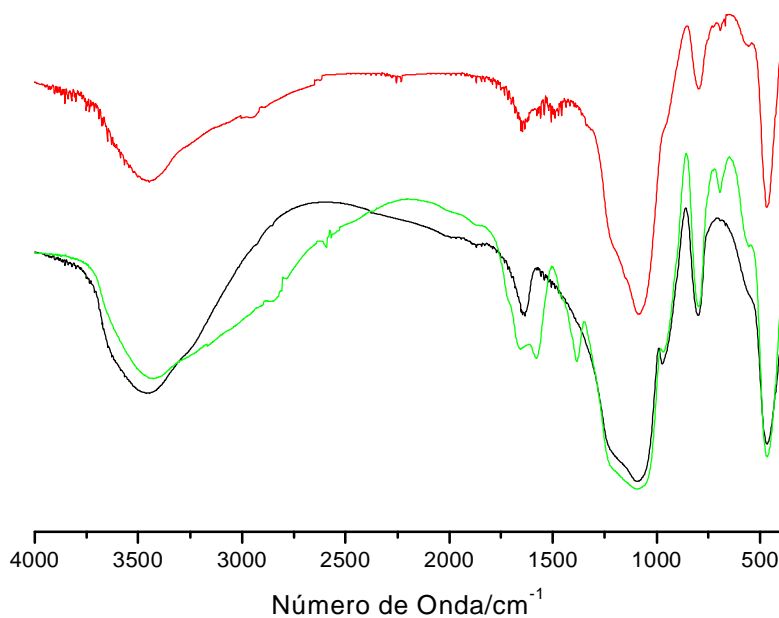


Figura 12. Espectro na região de infravermelho de 4000 a 400 cm⁻¹: ---Sil₀; ---Sil-N-NH₂ e --- Sil-N-Ntga.

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas para detectar o sucesso da imobilização de moléculas orgânicas na superfície da sílica e confirmar se a estrutura da molécula orgânica é mantida sob as condições de síntese.

O espectro da sílica ativada (Si_0) apresentou as absorções em 1100 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico do grupo $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ e em 980 cm^{-1} atribuída à deformação do grupo $\text{Si} - \text{OH}$ dos silanóis da superfície [75,76].

Os espectros obtidos da reação com o APTS e o ácido tioglicólico apresentam como bandas mais significantes para a confirmação do sucesso da silanização as bandas referentes ao estiramento C-H de metilenos, que estão localizadas em 2840 e 2955 cm^{-1} . As bandas largas em torno de 3440 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento dos grupos silanóis vicinais interagindo entre si por ligação de hidrogênio ou mesmo devido à presença de moléculas de água.

O espectro infravermelho da sílica modificada com o PDTS (Si-N-NH_2) em relação à sílica ativada, também apresentou o surgimento de bandas em torno de 2931 cm^{-1} relativas ao estiramento C-H de metilenos, que é um indício da modificação da sílica [77,78].

Para todas as sílicas modificadas, o espectro pode ser caracterizado, além das bandas de estiramento simétrico e assimétrico de C-H metilênicos já citadas, pela diminuição da banda $\text{Si} - \text{OH}$ de deformação, que se encontrava em 980 cm^{-1} , característica da sílica ativada [77,78].

A banda que aparece na Si-N-Ntga em torno de 1390 cm^{-1} sugere a existência de grupos amino protonados na superfície [78].

A possível banda referente à deformação N - H em 1627 cm^{-1} nos espectros deve estar sobreposta pela banda de deformação angular da água em 1620 cm^{-1} . As bandas N- H de estiramento simétrico e assimétrico de amina primária deveriam aparecer em 3480 e 3420 cm^{-1} , não foi possível detectá-las devido às bandas do estiramento O-H da água entre 3500 e 3000 cm^{-1} [77,79].

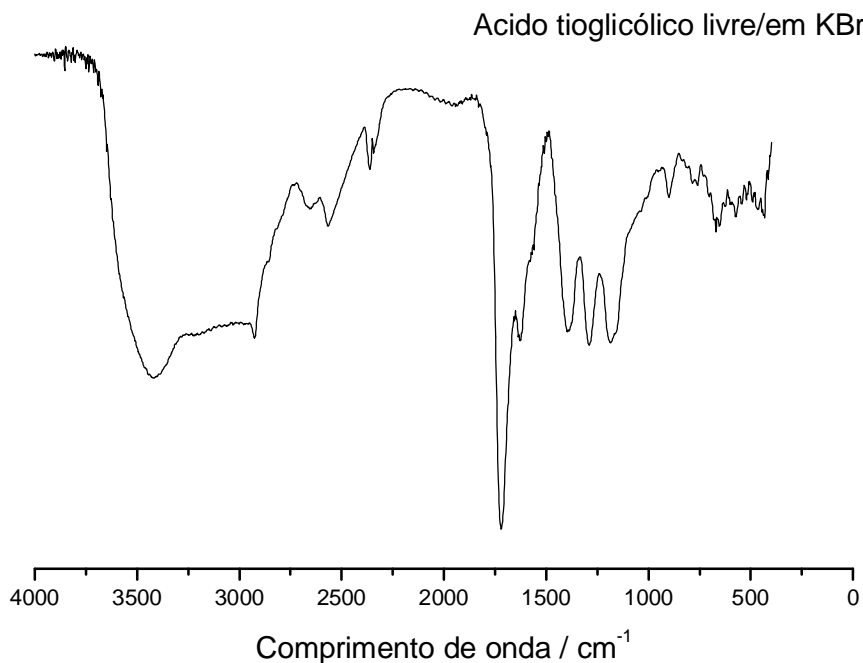


Figura 13. Espectro na região de infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} do ácido tioglicólico.

O espectro de infravermelho para a molécula de ácido tioglicólico livre apresentou várias bandas; uma banda larga e forte atribuída à vibração de estiramento do grupo O-H, que fica situada na região de 3420 cm^{-1} . Este composto apresentou duas bandas localizadas em 2920 e 2842 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, para C-H. A banda fraca localizada em 2520 cm^{-1} é atribuída à frequência de estiramento – SH. A banda forte em 1709 cm^{-1} é relativa à frequência de estiramento C=O, e também uma banda de deformação fraca (deformação C-S-H no plano) fica situada na região de 893 cm^{-1} . Foi observado que algumas bandas de moléculas de ácido tioglicólico desapareceram depois da sua imobilização nas superfícies Sil-NH₂ e Sil-N-NH₂.

Um resumo dos valores das frequências de absorção no infravermelho para a sílica e sílicas modificadas, encontra-se na tabela 3.

Tabela 3 - Principais absorções observadas nos espectros das superfícies.

Superfície	Frequência cm^{-1}	Atribuição
Si_0	3440	ν O – H
Si_0 , Sil-NH ₂ , Sil-Ntga Sil-N-NH ₂ e Sil-N-Ntga	1100	ν Si – O – Si sim.
Si_0	980	δ Si – OH
Sil-NH ₂	2840 e 2955	ν C- H assim e sim.(respectivamente)
Sil-Ntga	2845 e 2965	ν C- H assim e sim.(respectivamente)
Sil-N-NH ₂	2931	ν C- H
Sil-N-Ntga	2823	ν C- H
Sil-N-Ntga	1386	δ N-H ₃ ⁺
Sil-Ntga e Sil-N-Ntga	1627	δ N- H(encoberta por δ ang. Da água).
Sil-Ntga	3480 e 3420	ν N-H sim. e assim. de amina primária(encoberta por O-H da água)
Sil-N-Ntga	2520	ν S- H

4.1.3 Espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si

Os espectros RMN-CPMAS ^{13}C no estado sólido de matrizes modificadas são mostrados na figura 14. Nos espectros são vistos picos em 52 ppm dos grupos dos carbonos das metoxilas, como mostrado na Figura 14 (A) na matriz Sil-NH₂. Os deslocamentos químicos em 10, 27, e 44 ppm são atribuídos aos carbonos 1, 2, e 3, do grupo propil, respectivamente [80,81].

A fixação da molécula de ácido tioglicólico na superfície Sil-NH₂, gerou uma série de picos, onde se observa a permanência de um sinal fraco em 58 ppm correspondente aos grupos metóxi remanescentes. Foram observados outros dois picos na mesma região atribuídos aos grupos metóxi não hidrolisados. No caso presente, apareceram picos largos na região entre 82 e 125 ppm devido a uma disposição diferente da cadeia orgânica na superfície [82]. Os deslocamentos químicos em 8, 21, 31, 42, e 175 ppm correspondem aos carbonos 1, 2, 5, 3, e 4, respectivamente, como ilustrado na Figura 14 (B).

O espectro de ^{29}Si para a matriz Sil-NH₂, que se encontra na figura 15, mostra os deslocamentos químicos em -100 e -110 ppm, atribuídos aos grupos silanóis e siloxanos, respectivamente. O pico em -55 ppm é atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica e o pico em -65 ppm é atribuído ao átomo de silício ligado aos átomos de oxigênio das hidroxilas superficiais da matriz ou a grupos metóxi que não sofreram reação de hidrólise.

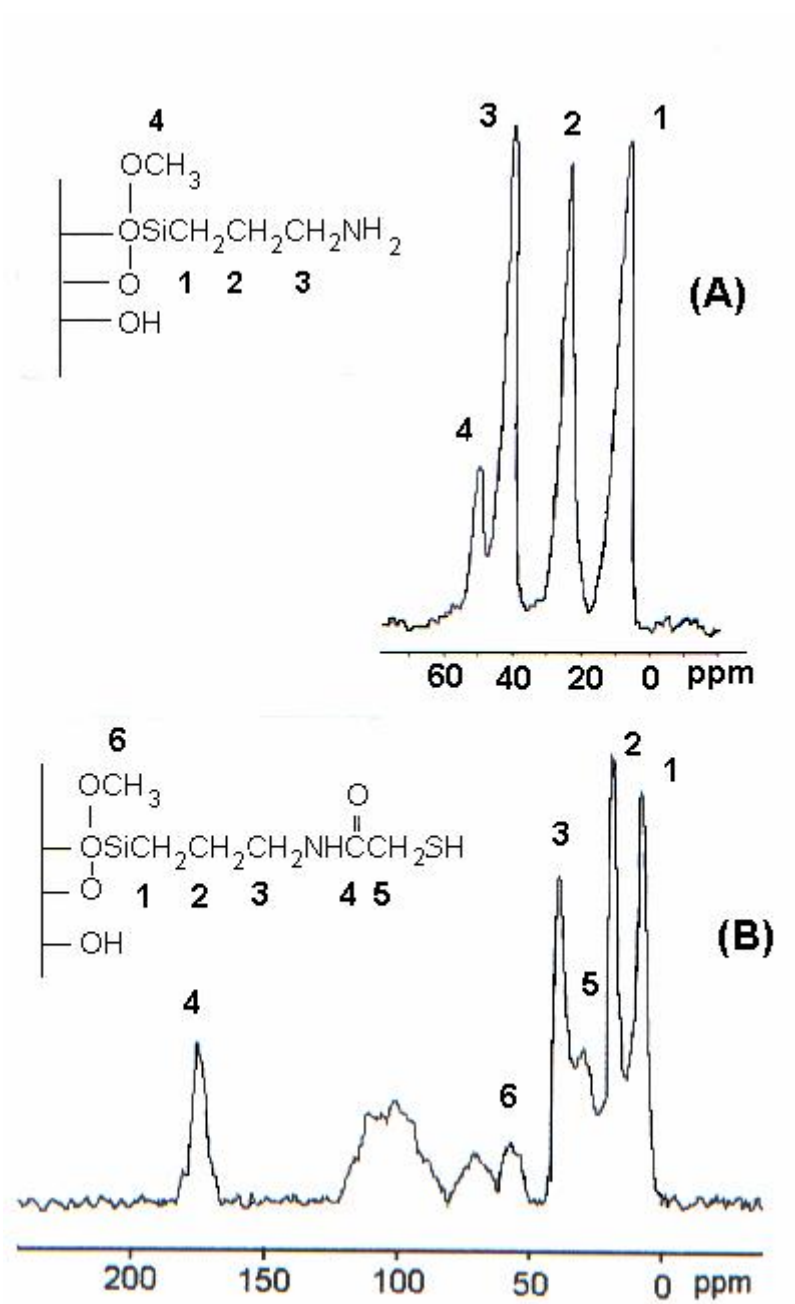


Figura 14. Espectro ^{13}C de RMN-CPMAS de sílica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano Si-NH₂ (A), e sílica aminopropil(Si-NH₂) modificada com ácido tioglicólico, Si-Ntga (B).

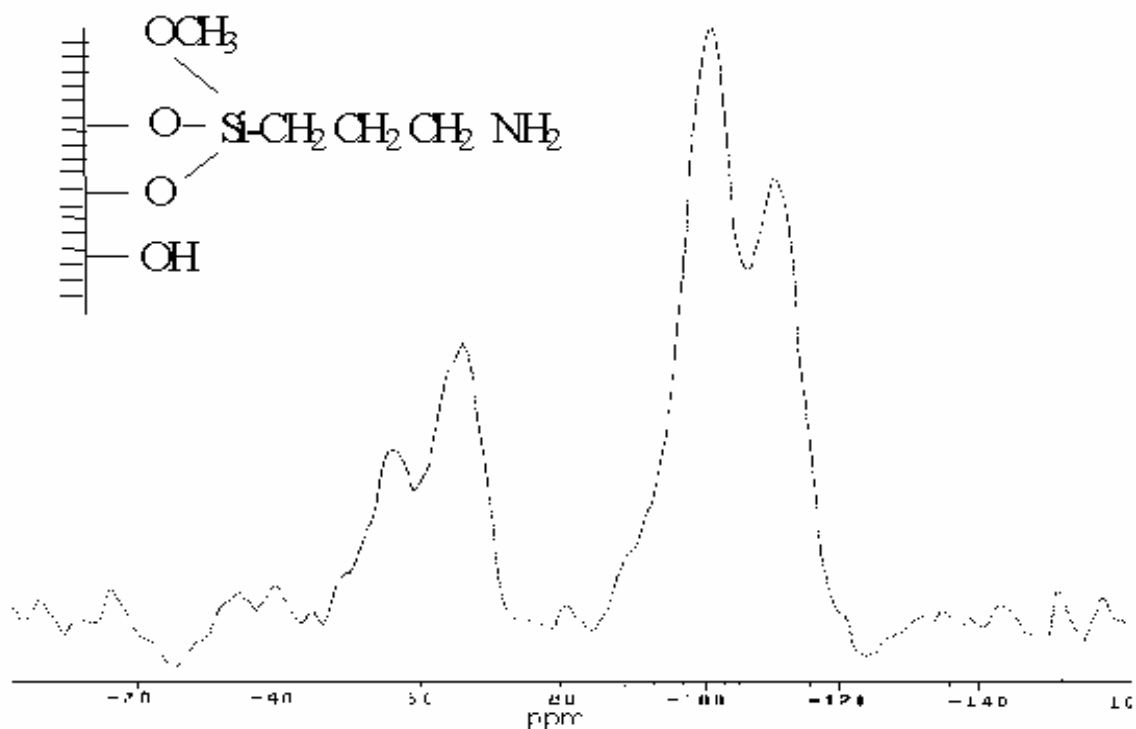


Figura 15. Espectro ^{29}Si de RMN-CPMAS de sílica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano (Si-NH₂).

4.1.4 Curvas Termogravimétricas

A Figura 16 mostra as curvas termogravimétricas da sílica gel, Si-NH₂ e Si-N-tga. A sílica gel ativada mostra uma perda de massa inicial de 5,0 % em torno de 300 a 453 K, referente à água fisicamente adsorvida na superfície. Com o aumento da temperatura o material apresenta uma segunda perda em torno de 773 a 1073 K, relativa à condensação dos grupos silanóis na superfície, conforme mostra a Figura 16 (A). A curva em (B), representa a superfície modificada com o agente sililante APTS, superfície Si-NH₂, onde se observa a primeira perda de massa de 4,4% ocorrendo em torno de 303 a 351 K, devido à água fisicamente adsorvida. A segunda perda de massa de 8%, entre 401 a 1055 K, é relativa à decomposição de grupos orgânicos ligados covalentemente à superfície da sílica e também à condensação dos grupos silanóis formando grupos siloxanos. Os dados na figura 16(C) mostram uma primeira perda de massa de 2,1% em torno de 295 a 339 K, relativa à saída de água

fisicamente adsorvida. A segunda perda de massa correspondente a 3,2%, em torno de 455 a 960K é devida à decomposição dos grupos tiol pertencentes à molécula de ácido tioglicólico immobilizada na superfície precursora, Sil-NH₂. A última perda de massa, em torno de 17,6% entre 558 a 1131 K, é devida à decomposição dos remanescentes grupos orgânicos ancorados na superfície da sílica, juntamente com a condensação de grupos silanóis.

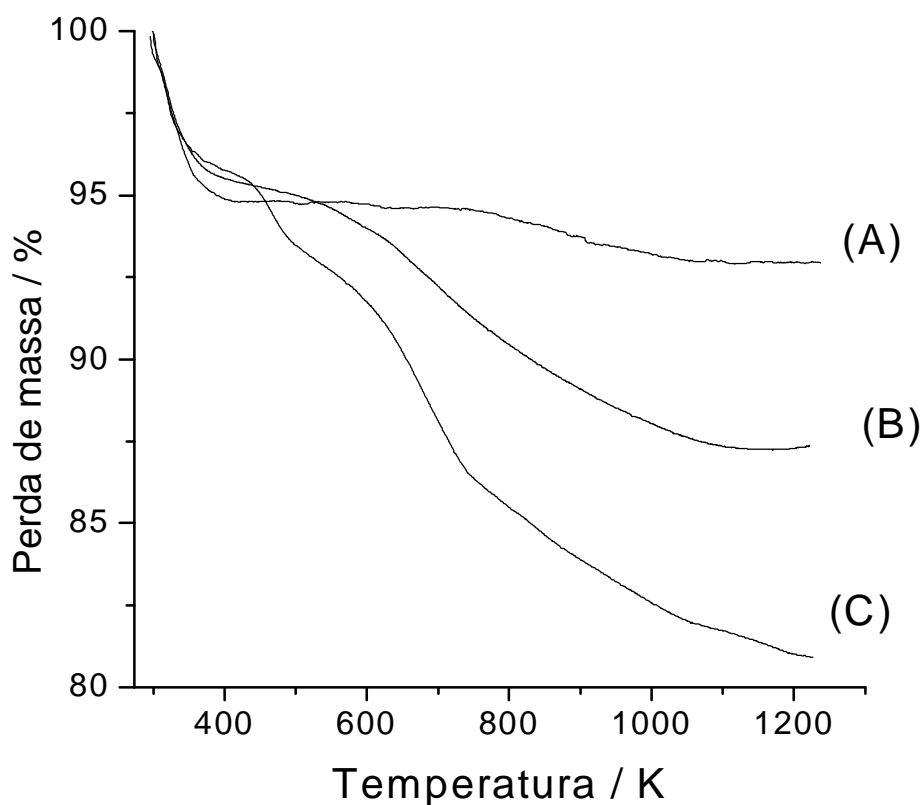


Figura 16. Curvas termogravimétricas: (A) Sílica gel ativada; (B) Sil-NH₂; (C) Sil-Ntga.

A Figura 17 mostra as curvas termogravimétricas da sílica gel, Sil-N-NH₂ e Sil-N-Ntga. Na sílica gel como já visto ocorre a eliminação de água adsorvida. Para o material Sil-N-NH₂, a curva termogravimétrica mostra três etapas de perda de massa. O primeiro estágio entre 319 a 336 K com 10% de perda de massa, atribuída à saída de água de hidratação, a segunda perda contínua ocorre entre 497 a 715 K de 12,80% devida a saída da parte orgânica. A partir de 955 K ocorre a perda de massa referente à condensação de grupos silanóis na superfície, como já comentado anteriormente.

O composto Sil-N-Ntga perde 9,2% de massa na faixa de 310 a 317K, relativa à saída de água fisicamente adsorvida, como ocorre com a sílica gel. A segunda e terceira perdas contínuas iniciam-se a 435 K, sendo de 18,26% e a partir de 999 K a 1159 K de 7%, que são relativas às saídas de massa dos grupos orgânicos ancorados na superfície da sílica, juntamente com a condensação de grupos silanóis.

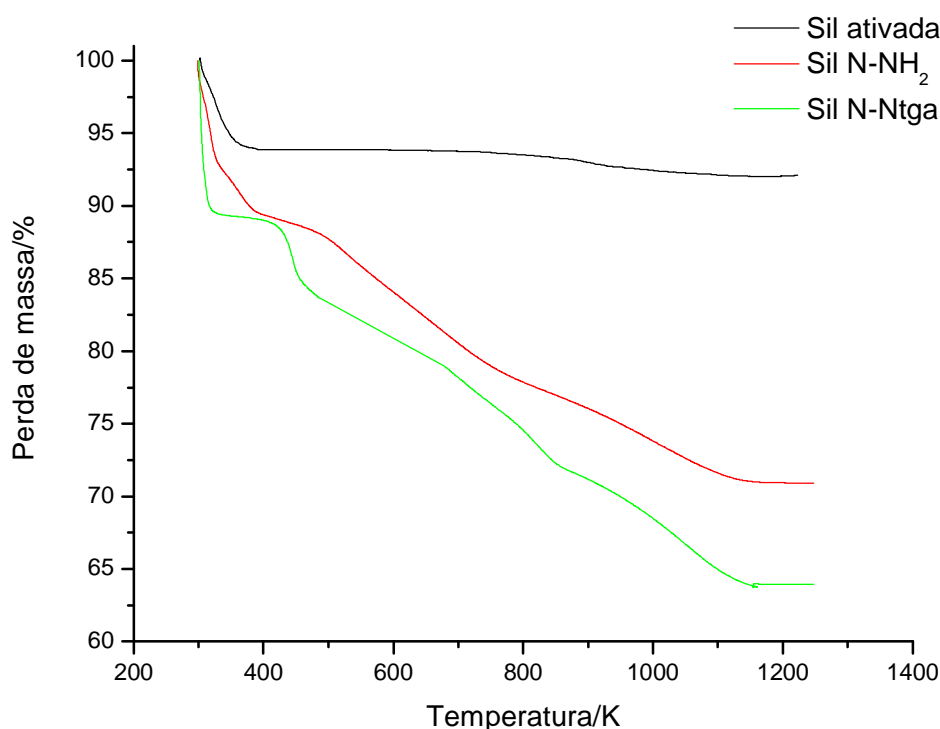


Figura 17. Curvas termogravimétricas da Sílica gel ativada, Sil-N-NH₂ e Sil-N-Ntga.

4.1.5 Área superficial

A determinação da área superficial específica S_{BET} [59] está baseada na determinação do volume de nitrogênio gasoso adsorvido a diversas pressões a 77 K. Para a sílica gel ativada, Sil-NH₂ e Sil-Ntga, observaram-se os valores 484; 429 e 384 m² g⁻¹, respectivamente. Esses valores estão na tabela 4. Essa diminuição da área superficial em relação à sílica original com 484 m² g⁻¹, principalmente do último sólido, pode evidenciar que houve um recobrimento de parte dos poros da superfície pelos grupos orgânicos, impedindo o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso aos mesmos. O mesmo comportamento de diminuição de área superficial foi observado para a sílica gel ativada, Sil-N-NH₂ e Sil-N-Ntga, confirmando a efetiva silanização e reação com a molécula de ácido tioglicólico, cujos valores encontram-se na tabela 5.

Tabela 4 - Valores das Áreas Superficiais das Matrizes: Sil₀, Sil-NH₂ e Sil-Ntga.

Matriz	Área Superficial (m ² /g)
Sílica gel	500*
Sil ₀	484
Sil-NH ₂	429
Sil-Ntga	384

(*)Valor do fabricante Aldrich

Tabela 5 - Valores das Áreas Superficiais das Matrizes: Sil₀, Sil-N-NH₂ e Sil-N-Ntga

Matriz	Área Superficial (m ² /g)
Sílica gel	500*
Sil ₀	461,79
≡Sil-PDTS	318,54
≡Sil-PDTS TA	98,95

(*)Valor do fabricante Aldrich

4.2 Ensaio de Adsorção com as matrizes modificadas

As duas matrizes modificadas (Sil-Ntga) e (Sil-N-Ntga) adsorvem fortemente os cátions divalentes cobre, níquel e cobalto dissolvidos em solução aquosa. Durante esse processo de adsorção, ocorre a formação de complexos com os metais de transição divalentes, e essas coordenações ocorrem entre os pares de elétrons disponíveis, pertencentes aos átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, que se encontram nas cadeias que foram presas ao esqueleto inorgânico.

A habilidade dessas superfícies de extrair cátions divalentes como cobre, níquel e cobalto, em solução aquosa, foi avaliada através de isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção foram obtidas através do método de batelada. O resumo dos resultados que envolvem a adsorção desses cátions nestas superfícies está apresentado nas tabelas 6 e 7.

As quantidades de cátion metálico fixado na matriz em estudo foram determinadas pela expressão:

$$n_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad \text{Equação 10.}$$

Onde:

n_f = Número de moles fixos do metal na superfície da sílica

n_i = Número de moles de íons em solução inicial

n_s = Número de moles de íons na solução sobrenadante

m = massa da sílica funcionalizada.

As isotermas de adsorção desses cátions divalentes pelas superfícies Sil-Ntga e Sil-N-Ntga e a suas formas linearizadas estão ilustradas nas figuras 18 a 21.

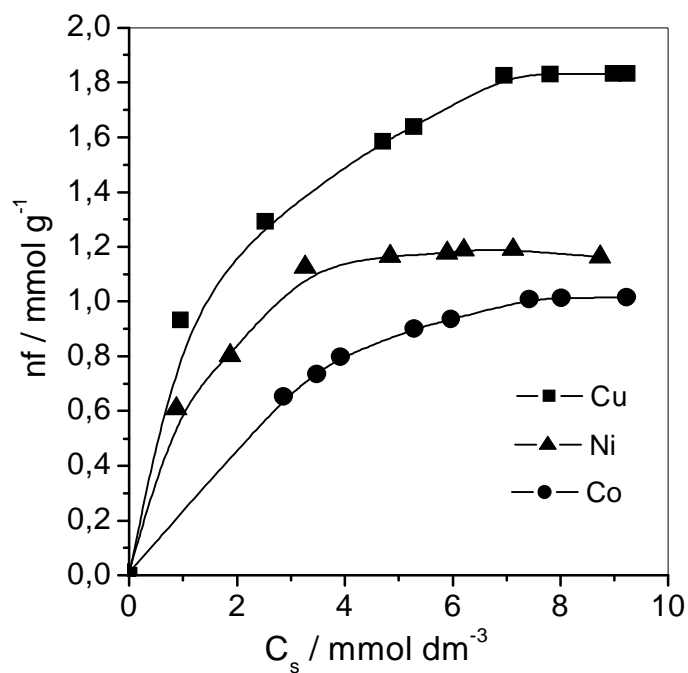


Figura 18. Isothermas de adsorção dos cloretos divalentes de Cu, Ni e Co, em solução aquosa, sobre a matriz Sil-Ntga em solução aquosa a $298 \pm 1 \text{ K}$.

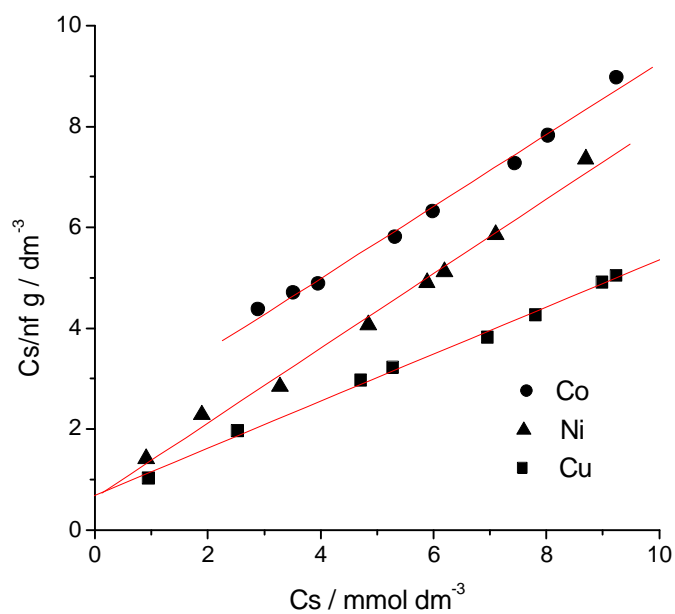


Figura 19. Forma linearizada das isothermas de adsorção dos cátions Cu(II), Ni(II) e Co(II) em solução aquosa na matriz Sil-Ntga a $298 \pm 1 \text{ K}$.

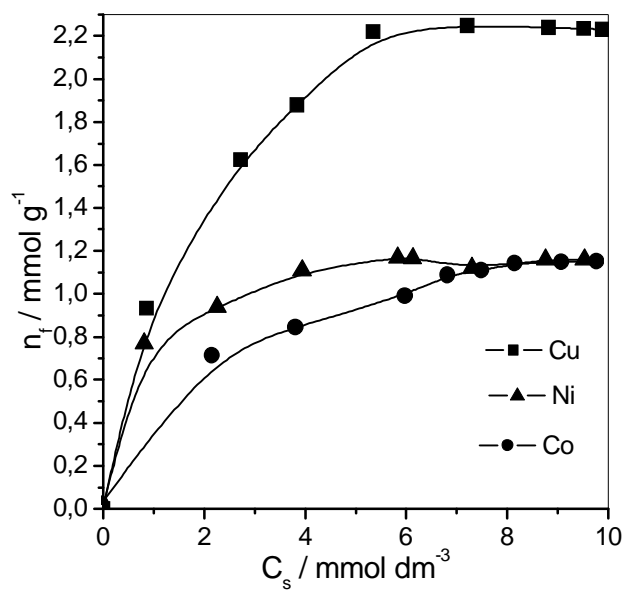


Figura 20. Isothermas de adsorção dos cloretos divalentes de Cu, Ni e Co, em solução aquosa, sobre a matriz Sil-N-Ntga a 298 ± 1 K.

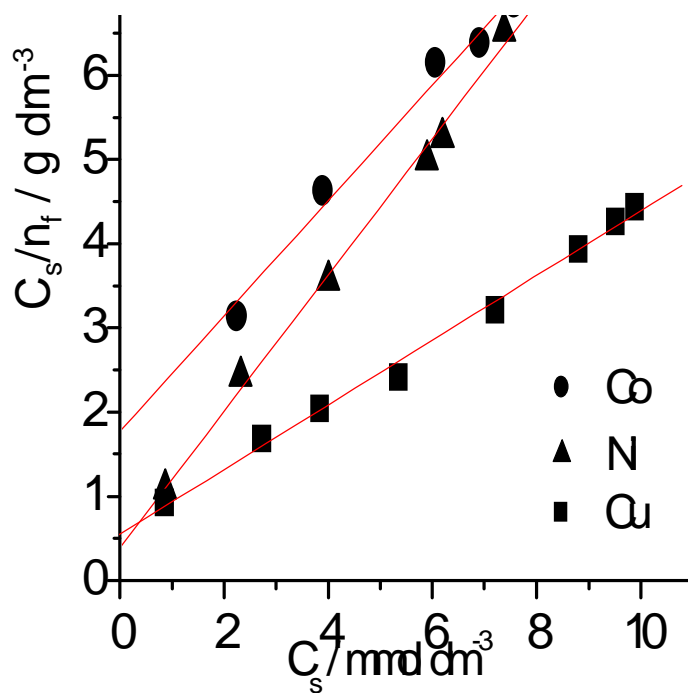


Figura 21. Forma linearizada das isothermas de adsorção dos cátions Cu(II), Ni(II) e Co(II) em solução aquosa na matriz Sil-N-Ntga a 298 ± 1 K.

Tabela 6 - Resultados da adsorção da matriz Sil-Ntga, com as soluções aquosas dos cloretos dos metais divalentes de cobre, níquel e cobalto. Onde n_f é o número de moles fixos de metal na superfície, n^s é a capacidade máxima de adsorção da superfície, b é uma constante relacionada à intensidade de adsorção e ΔG (variação da energia livre de Gibbs).

Cátion	n_f (mmolg^{-1})	n^s (mmolg^{-1})	R	b	ΔG (kJ mol$^{-1}$)
Cu^{2+}	1,84	2,14	0,99804	681,24	-26,13
Ni^{2+}	1,18	1,34	0,99558	389,25	-27,31
Co^{2+}	1,02	1,39	0,99593	330,47	-24,34

Tabela 7 - Resultados da adsorção da matriz Sil-N-Ntga, com as soluções aquosas dos cloretos dos metais divalentes de cobre, níquel e cobalto.

Cátion	n_f (mmolg^{-1})	n^s (mmolg^{-1})	R	b	ΔG (kJ mol$^{-1}$)
Cu^{2+}	2,25	2,60	0,99702	702,32	-26,21
Ni^{2+}	1,19	1,23	0,99874	432,44	-28,79
Co^{2+}	1,14	1,46	0,99612	374,27	-24,65

A forte coloração que as sílicas funcionalizadas adquiriram ao serem colocadas em contato com as soluções aquosas dos sais metálicos é um grande indício da formação de complexo.

A interação dos cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto a partir de solução aquosa, com o ácido tioglicólico imobilizado na superfície da sílica, mostrou que a mesma adsorve facilmente esses cátions, principalmente o cobre (Cu^{2+}) e o níquel (Ni^{2+}), observado através dos resultados das bateladas.

Como esperado, os resultados das isotermas mostraram que a matriz que contém dois nitrogênios tem uma maior capacidade de adsorção, como era esperado,

para todos os cátions metálicos, sendo que no cobre esta característica mostrou-se mais acentuada.

A superfície Sil-Ntga mostrou uma grande afinidade para adsorver o cobre, sendo que para o níquel e cobalto essa capacidade de adsorção mostrou-se menor em relação ao primeiro. Os valores de capacidade máxima de adsorção foram: 1,84, 1,19 e 1,02 mmol g⁻¹ para os cátions de Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, respectivamente.

Para a superfície Sil-N-Ntga, a capacidade de adsorção também seguiu a ordem: Cu²⁺>Ni²⁺>Co²⁺, sendo os valores máximos de cátions metálicos adsorvidos: 2,25, 1,19 e 1,14 mmol g⁻¹, para os cátions de Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, respectivamente.

De acordo com os valores das tabelas 6 e 7 (obtidos das bateladas), podemos verificar que o ajuste dos dados experimentais ao modelo modificado de Langmuir foi satisfatório conforme mostram os coeficientes de correlação obtidos pela linearização.

4.3 Calorimetria com as matrizes Sil-Ntga e Sil-N-Ntga

As entalpias de adsorção dos cátions com as superfícies Sil-Ntga e Sil-N-Ntga foram obtidas por calorimetria, através da medida do efeito térmico resultante da adição de alíquotas do titulante no vaso calorimétrico.

Para esse estudo termoquímico, utilizou-se a técnica de titulação calorimétrica através da diferença entre os efeitos térmicos de titulação e de diluição, obtendo os efeitos térmicos de interação (entalpias de adsorção) através da expressão: $\Sigma Q_{res} = \Sigma Q_{tit} - \Sigma Q_{dil}$.

Nesse tipo de experimento calorimétrico, as soluções foram adicionadas às suspensões das sílicas modificadas até que se atingisse a saturação da superfície. 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, supõe-se que acontece uma distribuição em monocamada na superfície. Desta forma calcula-se o ΔH_{mon} . O resumo dos dados obtidos das titulações calorimétricas encontra-se nas tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Dados termoquímicos da interação de Co(II), Cu(II) e Ni(II) e a matriz Sil-Ntga.

Cátion (II)	- Q _{res} (kJ)	-ΔH(kJmol ⁻¹)	- ΔG (kJmol ⁻¹)	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
Cu	0,0872	15,56	26,92	38,10
Ni	0,0652	9,22	18,26	30,3
Co	0,0367	6,67	17,05	34,8

Tabela 9 – Dados termoquímicos da interação de Co(II), Cu(II) e Ni(II) na matriz Sil-N-Ntga.

Cátion (II)	- Q _{res} (kJ)	-ΔH(kJmol ⁻¹)	- ΔG (kJmol ⁻¹)	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
Cu	0,0972	18,76	27,20	28,30
Ni	0,0713	10,16	19,23	30,41
Co	0,0382	7,04	16,77	32,6

Através dos dados das tabelas 8 e 9, pode-se observar o comportamento espontâneo das interações entre os cátions metálicos e a superfície modificada. Esses resultados corroboraram com os obtidos pelo método de batelada para o cálculo de ΔG(tabelas 6 e 7).

Os valores entálpicos exotérmicos para Sil-Ntga foram -15,56, - 9,22 e - 6,67 kJmol⁻¹ para Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, respectivamente, conforme mostra a tabela 8 . Para a Sil-N-Ntga os valores foram - 18,76, - 10,16 e -7,04 kJmol⁻¹, respectivamente. Para a matriz com um nitrogênio, devido a menor quantidade de centros básicos, a reação mostrou-se menos energética do que com a matriz Sil N-Ntga, que contém dois nitrogênios. Esses valores indicam que o cobre é o metal que tem uma maior afinidade pelas superfícies modificadas, e apresenta uma maior facilidade em ocupar os sítios de adsorção.

A ordem nos valores de entalpia para os cátions foi: Cu²⁺>Ni²⁺>Co²⁺. Uma correlação interessante entre os dados entálpicos e a reatividade dos cátions metálicos

é expressa através do parâmetro de Pearson (δ), definido como sendo uma medida do caráter ácido do cátion em solução aquosa [83]. Pode ser verificado de acordo com Pearson, que quanto menor o valor de δ , menos duro é o ácido. Os valores de δ para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} são: 0,104; 0,126 e 0,130, respectivamente. Isso quer dizer que a dureza do ácido segue a ordem: $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$. Essa seqüência reflete a seqüência apresentada para os valores de entalpia dos sistemas das duas matrizes modificadas, indicando que o processo interativo é descrito como uma reação ácido-base.

Os valores entrópicos positivos encontrados mostram que as reações são favoráveis. Este fato pode estar relacionado à ocorrência da desidratação dos cátions metálicos quando ocorre a interação destes com os centros básicos, com isto, o número de moléculas de água que ficam dispersas no sistema final aumenta. Com este aumento no número de espécies livres em solução, o sistema ficará mais desorganizado e, portanto, com entropia superior à inicial, indicando que a desidratação tem grande influência nos processos de adsorção investigados [84].

5.0 CONCLUSÕES

Neste trabalho a superfície da sílica gel foi previamente modificada com os agentes sililantes aminopropiltrimetoxissilano e etilenodiaminopropiltrimetoxissilano, obtendo-se as superfícies Sil-NH₂ e Sil-N-NH₂, como precursoras para reação posterior. Na etapa seguinte, funcionalizou-se estes sólidos com ácido tioglicólico, resultando em superfícies que contém os centros básicos: oxigênio, nitrogênio e enxofre, de grande aplicabilidade na extração de cátions metálicos de transição.

A caracterização das superfícies modificadas foi realizada utilizando as análises: termogravimetria, espectroscopia no infravermelho, área superficial, análise elementar de carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio e RMN de ¹³C e ²⁹Si, nas quais se confirma a obtenção dos híbridos inorgânico-orgânicos.

As superfícies modificadas Sil-Ntga e Sil-N-Ntga contém centros básicos, que são capazes de seqüestrar os cátions metálicos Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺ de solução aquosa. Essa capacidade foi avaliada através de isotermas de adsorção, obtidas pelo método de batelada e equacionada utilizando o modelo de Langmuir de adsorção. Os resultados obtidos mostraram que essa capacidade de adsorção na Sil-N-Ntga essa se mostrou maior em relação à Sil-Ntga para todos os cátions metálicos, sendo que no cobre esta característica mostrou-se mais acentuada. Para a superfície Sil-Ntga Os valores de capacidade máxima de adsorção foram: 1,84, 1,19 e 1,02 mmol g⁻¹ para os cátions de Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, respectivamente. A superfície Sil-N-Ntga seguiu a mesma ordem de capacidade de adsorção: Cu²⁺>Ni²⁺>Co²⁺, sendo os valores máximos de cátions metálicos adsorvidos: 2,25, 1,19 e 1,14 mmol g⁻¹, para os cátions de Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, respectivamente.

A complexação dos cátions metálicos nas superfícies modificadas foi visualmente comprovada, visto que, as superfícies adquiriram uma intensa coloração ao serem colocadas em contato com as soluções metálicas aquosas de cobre, níquel e cobalto.

Os dados experimentais das isotermas de adsorção mostraram que o ajuste destes ao modelo modificado de Langmuir foi satisfatório conforme mostram os coeficientes de correlação obtidos pela linearização

A partir dos dados calorimétricos pode-se calcular também as constantes de equilíbrio para os processos de adsorção, podendo desta forma calcular a energia livre de Gibbs para as interações, cujos valores se apresentaram um pouco diferentes dos valores de energia livre obtidos pelos dados de batelada, sendo que estes últimos dados não fornecem valores precisos das interações, mas dão uma idéia a respeito da espontaneidade do processo, fornecendo valores exotérmicos para as interações entre os cátions metálicos e as superfícies. Para a Sil-Ntga, os valores de ΔG obtidos pela titulação calorimétrica da interação com Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} foram: - 26,92, -18,26 e - 17,05, respectivamente. A Sil-N-Ntga também forneceu valores exotérmicos de energia livre de Gibbs para a sua interação com todos os cátions metálicos.

A partir das titulações calorimétricas obtiveram-se valores entálpicos exotérmicos para Sil-Ntga, que foram: -15,56, - 9,22 e - 6,67 kJmol^{-1} para Cu, Ni e Co, respectivamente. Para a Sil-N-Ntga os valores foram - 18,76, - 10,16 e 7,04 kJmol^{-1} , respectivamente para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} . Para a matriz com um nitrogênio, devido a menor quantidade de centros básicos, a interação metal-centro básico mostrou-se menos energética do que com a matriz que contém dois nitrogênios. Também foi observado que Cu^{2+} foi o cátion que apresentou as maiores energias de interação com as superfícies, e isso reflete uma maior afinidade entre as matrizes e o cátion Cu^{2+} .

Os valores entrópicos positivos refletiram a desidratação dos cátions metálicos ao complexarem com as superfícies, provocando uma desorganização nos sistemas.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Price, P.M. Ckark, J. H., Macquarrie, D. J., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 101, 2000.
2. Guedes de Mota, M. M., Roemer, F.G., Griepink, B., Fresenius Z. Anal. Chem. 287, 19, 1977.
3. Buszewski, B., Jezierska, M., Welniak, M., Berek, D., J. High Resolut. Chromatogr. 21, 267, 1998.
4. Deschler, U., Kleinschmit, P., Panster, P., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, 236, 1986.
5. Mingalyov, P.G., Fadeev, A.Y., J. Chromatogr. A. 719, 291, 1996.
6. Silva, C. R., Jardim I. C. S. F., Airoidi, C., J. High Resolut. Chromatogr., 22, 103, 1999.
7. Voronkov, M. G., Vlasova N. N., Pozhidaev, Y. N., Appl. Organometal. Chem. 14, 287, 2000.
8. Allum, K.G., Hancock, R.D., Howell, J.V., Mckengie, S., Pitkethly, R.C., Robinson, P.J., J. Organomet. Chem., 87, 293, 1975.
9. Webber, K.M., Gates, B.C., Drenth, W., J. Mol. Catal., 3, 1, 1977.
10. Grushka, E., Scott, R.P.W., Anal. Chem., 45, 1626, 1973.
11. Wang, L.Z., Jiang, Y.Y., J. Organomet. Chem., 251, 39, 1983.
12. Koklu, U., Chim. Acta Turc., 12, 265, 1984.
13. Jerorez, J.R., Faltynski, K.H., Blackburn, L.G., Henderson, P.J., Medina, H.D., Talanta, 32, 763, 1985.
14. Tascioglu, S., Koklu, U., Chim. Acta Turc., 14, 387, 1986.
15. Howard, A.G., Volkan, M., Ataman, D.Y., Analyst, 112, 159, 1987.
16. Wasiak, W., Chromatographia., 23, 423, 1987.
17. Cestari, A.R., Airoidi, C., J. Therm. Anal., 44, 79, 1995.
18. Machesky, M.L., Bischoff, B.L., Anderson, M.A., Environ. Sci. Technol., 23, 580, 1989.

19. Unger, K. "Porous Sílica, Its Proprieties and Use as a Support in Column Liquid Chromatography", Elsevier Scientific Co., N.Y., 1979.
20. Arakaki, L. N. H., Airoidi, C., Polyhedron 19, 367, 2000.
21. Arakaki, L. N. H., Nunes, L. M., Simoni, J. A., Airoidi, C., J. Colloid Interface Sci. 228, 46, 2000.
22. E.D. Degens, in Topics in Current Chemistry vol. 64, Inorganic Biochemistry, Springer-Verlag, New York, 1976.
23. R. K. Iler, The Chemistry of Sílica, John Wiley & Son, New York, 1979.
24. G. Cerrato, B. Fubini, M. Barrico, C. Morterra, J. Mater. Chem., 5, 1935, 1995.
25. J. H. Wiessner, N. S. Mandel, P. G. Sohnle, A. Hasegawa, G. S. Mandel, Am. Rev. Resp. Dis. 141, 111, 1990.
26. A. V. Kiselev, Kollodn. Zh., 2, 17, 1936.
27. L. T. Zhuravlev, Langmuir 3, 316, 1987.
28. Farias, R. F. de, Airoidi, C.; J. Thermal Anal. , 53, 751, 1998.
29. B. C. Gates, Catalytic Chemistry, Jhon Wiley & Sons, New York, 1992.
30. Takei, T.; Eriguchi, E.; Fuji, M.; Watanabe, T.; Chikazawa, M.; Thermochim. Acta, 308, 139, 1998.
31. Clarck, A., "The Chemisorptive Bond - Basic Concepts "-Academic Press, Nova York, 1974.
32. Van Der Voort, P.; Gillis-D' Hamers, I.; Vansant, E. F.; J.Chem.Soc. Faraday Trans., 86, 3751, 1990.
33. Caman, P. C.; Trans Faraday Soc., 36, 964, 1940.
34. C. H. Lochmuller, M.T. Kersey, Langmuir, 4, 572, 1988.
35. M.L. Hair, in Silanes, Surfaces and Interfaces, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
36. M.L. Hair, W. Hertl, J. Phys. Chem., 73, 4269, 1969.
- 37.I. Gillis-D'Hamers, J. Philippaerts, P. Van Der Voort, E. Vansant, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86, 3747, 1990.

38. H. Izutsu, F. Mizukami, P.K. Nair, Y. Kiyozumi, K. Maeda, *J. Mater. Chem.*, 7, 767, 1997.
39. D.C.M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J. Mater. Chem.*, 7, 271, 1997.
40. A.R. Cestari, C. Airoidi, *Langmuir*, 13, 2681, 1997.
41. Z. Ahmad, M.I. Sarwar, J.E. Mark, *J. Mater. Chem.*, 7, 259, 1997.
42. G. Zehl, S. Bischoff, F. Mizukami, H. Isutzu, M. Bartoszek, H. Jancke, B. Lucke, K. Maeda, *J. Mater. Chem.*, 5, 1893, 1995.
43. A.C. Makrides, M. Turner, J. Slaughter, *J. Colloid Interf. Sci.*, 73, 345, 1980.
44. W.K. Lowen, E.C. Broge, *J. Phys. Chem.*, 65, 16, 1961.
45. L. T. Kubota, Y. Gushiken, S. Castro e J. C. Moreira, *Colloids and Surfaces*, 57, 1991.
46. U. Deschlar, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.*, 25, 236, 1986.
47. G. V. Lisichkim, G. V. Kudryavtsev, P. N. Nesterenko, *J. Anal. Chem. URSS*, 38, 1288, 1983.
48. K. G. Alum, R. D. Hancock, I. V. Howell, S. Mckenzie, R. C. Pitkethly e P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 87, 203, 1975.
49. K. Unger, N. Becker e P. Roumeliotis, *J. Chromatogr.*, 125, 115, 1976.
50. Messing, R.A., *Imobilized enzymes for Industrial reactors*, Academic Press;New York, 1975.
51. Arakaki, L. N. H., Airoidi, C., *Polyhedron*,Campinas-SP, 1998.
52. M. Jaroniec and R. Madey, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solid*, Elsevier, New York, 1988.
53. Brown, J.; mercier, L.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Commun.*, 69, 1999.
54. Airoidi, C., and Arakaki, L.N. H., *J. Colloid Interface Sci.*, 249, 290, 2002.
55. Espínola, J. G. P. et al, *Colloids e Surfaces*, 261, 68, 1992.
56. R. Ciola, “Fundamentos da Catálise”, EDUSP, São Paulo, S.P., 1ª Ed., 1981.

57. A. Clarck, "The Chemisorptive Bond-Basic Concepts – Academic Press", New York, 1974.
58. Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 38, 2221, 1916.
59. Brunauer, S., Emmet, P., Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
60. Hasiao, C.Y., Lee, C.L., Ollis, D.F., J. Catal., 82, 404, 1983.
61. L. M. Nunes, C. Airoidi, Thermochim. Acta, 328, 297, 1999.
62. Giles, C.H., MavEvan, T.H., Nakhawa, S.W., Smith, D., J. Chem. Soc., 786, 3973, 1960.
63. Marsh, K.N. and O'Hare, P.A.G., Solution Calorimetry, vol. IV, Blackwell Scientific Publications, London, 1994.
64. Leyden, D.E., Ed., Silanes Surfaces and Interfaces, Gordon and Breach Science, London, 1986.
65. Leyden, D.E. and Collins, W.T., Eds., Chemically modified surfaces in science and industry, Gordon and Breach Science, London, 1988.
66. Behringer, K.D. and Blumel, J. Inorganic Chem., 35, 1814, 1996.
67. Airoidi, C. and Gonçalves, A.S., Colloids Surf., 28, 199, 1987.
68. Adamson, A. W., Physical Chemistry of Surface, 5th Ed., Wiley, New York, 1990.
69. Unger, K. K., Becker, N. and Roumeliotis, P., J. Chromatogr., 125, 115, 1976.
70. Espínola, J. G. P., Freitas, J. M. P. de, Oliveira, S. F. de, and Airoidi, C., Colloids Surf. A, 87, 33, 1994.
71. Everett, D. H., Trans. Faraday Soc., 60, 1803, 1964.
72. Zawadzki, M. E., Harel, Y. and Adamson, A. W., Langmuir, 3, 1363, 1987.
73. Mottola, H. A. and Steimetz, J. R., Eds., Chemically modified surfaces, Elsevier, New York, 1992.
74. Lygin, V. I., Kinet. Catal., 35, 480, 1994.
75. S. Yariv, L. Heller-Kallai, Clays Clay Miner. 23, 145, 1975
76. J.A. Bennett, E.A. Schweikert, D. Poisson, C. Joliceur, Surf. Interface Anal. 15, 651, 1990.
77. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley Sons, 2nd edn., New York, 1991.

78. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., John Wiley Sons, New York, 1986.
79. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College Publishing, 2nd edn., New York, 1996.
80. Parmar, J. M., Modha, J. J., Parikh, A. R., *Indian J. Chem. Section B-Organic Chemistry – Medicinal Chemistry*, 3304, 440, 1998.
81. Pnias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I., Kontopoulos, R. A., *Hydrometallurgy*, 42, 257, 1996.
82. Airoidi, C., and Santos, M. R. M. C., *J. Matter. Chem.*, 4, 1479, 1994.
83. Marcus, Y., *Ion Solvation*, John Wiley, Great Britain, 1985.
84. Vieira, E.F.S., Cestari, A. R., Simoni, J. A. and Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 328, 247, 1999.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)