

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA  
CENTRO DAS CIENCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“SÍLICAS MODIFICADAS COM CENTROS BÁSICOS DE  
NITROGÊNIO, ENXOFRE E OXIGÊNIO COMO  
ADSORVENTES PARA CÁTIONS METÁLICOS”.**

**AUTORA:** Vera Lucia da Silva Augusto Filha

**1ª ORIENTADORA:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luiza Nobuko H. Arakaki

**2ª ORIENTADORA:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Gardênnia da Fonseca

Fevereiro / 2007

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA**  
**CENTRO DAS CIENCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUIMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície**

**“SÍLICAS MODIFICADAS COM CENTROS BÁSICOS DE  
NITROGÊNIO, ENXOFRE E OXIGÊNIO COMO  
ADSORVENTES PARA CÁTIOS METÁLICOS”.**

### **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado da aluna **VERA LUCIA DA SILVA AUGUSTO FILHA** e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química.

Fevereiro / 2007

A 923 Augusto Filha, Vera Lúcia da Silva

Sílicas modificadas com centros básicos de nitrogênio, enxofre e oxigênio como adsorventes para cátions metálicos / Vera Lúcia da Silva Augusto Filha. - João Pessoa, 2007.

58p.

Orientadora: Luiza Nobuko Hirota Arakaki  
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

1. Sílica gel. 2. Termoquímica. 3. Adsorção. 4. Adsorventes.

UFPB/BC

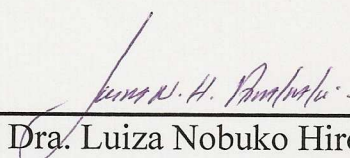
CDU 661.183.7(043)

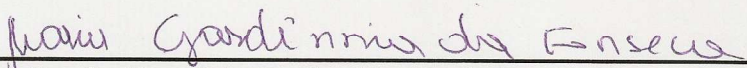
**“Sílicas Modificadas com Centros Básicos  
de Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio como  
Adsorventes para Cátions Metálicos”**

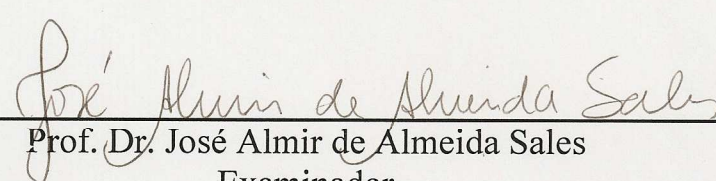
**Vera Lúcia da Silva Augusto Filha**

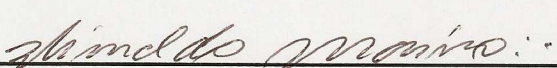
Aprovada em 23 de fevereiro de 2007

**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki  
Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Maria Gardênia da Fonseca  
2ª. Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Almir de Almeida Sales  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Glimaldo Marino  
Examinador

# DEDICATÓRIA

A minha filha Thaynnara, aos meus pais João Domingos Augusto e Vera Lúcia, ao meu companheiro Makistenio e a meus irmãos Sandro e Karla pelo incentivo, pela compreensão e pelo carinho.

# AGRADECIMENTOS

- ❖ À Deus por ter me dando a vida, me iluminado e por ter me dado a oportunidade de conquistar esta grande vitória.
- ❖ A Prof. <sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luiza pela orientação nos três anos de Iniciação Científica, pela paciência, pelas sugestões e discussões e pela grande contribuição na realização deste trabalho.
- ❖ A Prof. <sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gardênnia pela amizade, grande consideração e respeito que tenho pela sua pessoa, pelas sugestões e orientações que foram de grande contribuição para este trabalho. Obrigada!
- ❖ Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Jose Geraldo pelas sugestões oportunas e pela elucidações dos problemas deste trabalho .
- ❖ Aos eternos amigos de laboratório que sempre estarão guardados em meu coração: Angélica, Antonio, Claudia, Franklin, Kaline, Ricardo e Shirley.
- ❖ Aos amigos que fazem o grupo LCCQS: Albaneide Ana Fernanda, Ana Paula, Ane Josana, André, Evandro, Handerson, Hugo, Hulices, Jackeline, Josiane, Kátia, Márcia, Michelle, Oberto, Ramon, Ricardo, Saloana, Vaeudo.
- ❖ Aos amigos de todas as horas: Alexandre, Juliana e Luciana pelo apoio e pelo ombro amigo.
- ❖ À Marcos Pequeno secretário da Pós-Graduação pelo apoio e pela amizade.
- ❖ Ao CNPq pela bolsa concedida.
- ❖ A todos que ajudaram na realização deste sonho seja direta ou indiretamente. Muito obrigada!

# ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>vi</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>01</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>05</b>
2.1. Sílica gel.....	05
2.2. Sílicas e os seus principais métodos de obtenção.....	07
2.2.1. Alcoxissilanos.....	08
2.2.2. Silicatos.....	08
2.3. As reações de modificação química da superfície da sílica gel.....	08
2.4 Algumas aplicações da sílica funcionalizada.....	12
2.4.1. Adsorção.....	12
2.4.2. Calorimetria aplicada à adsorção.....	14
2.4.3. Nanocompositos.....	15
2.4.4. Catálise.....	16
2.4.5. Outras aplicações.....	16
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>19</b>
3.1. Modificação da superfície da sílica gel.....	19
3.1.1. Reagentes e solventes.....	19
3.1.2. Limpeza e ativação da sílica gel.....	19
3.1.3. Funcionalização da superfície da sílica gel com MPTS.....	20
3.1.4. Imobilização da molécula do etilenosulfeto na superfície Sil-SH.....	20
3.1.5. Funcionalização da sílica com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano.....	21



---

3.1.6. Imobilização da molécula do etilenodiamina na superfície Sil-Cl.....	21
3.1.7. Imobilização da molécula do ácido oxálico na superfície da Sil-N.....	22
3.2. Caracterização dos materiais.....	23
3.2.1. Análise elementar.....	23
3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	23
3.2.2. Determinação de área superficial.....	24
3.2.3. Termogravimetria.....	24
3.2.4. Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ para sólidos.....	24
3.2.5. Capacidade de adsorção.....	25
3.2.6. Titulação Calorimétrica.....	25
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>28</b>
4.1. Caracterização.....	28
4.1.1. Análise Elementar e Área Superficial.....	28
4.1.2. Espectros na região do infravermelho.....	31
4.1.3. Termogravimetria.....	33
4.1.4. Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ para sólidos.....	36
4.1.5. Adsorção de metais divalentes.....	45
4.1.6. Dados Termoquímicos.....	48
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>51</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>53</b>

## RESUMO

**Título:** SÍLICAS MODIFICADAS COM CENTROS BÁSICOS DE NITROGÊNIO, ENXOFRE E OXIGÊNIO COMO ADSORVENTES PARA CÁTIOS METÁLICOS.

**Autora:** Vera Lúcia da Silva Augusto Filha

**1ª Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luiza Nobuko Hirota Arakaki

**2ª Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Gardennia da Fonseca

*Palavras-chave:* sílica gel, imobilização, adsorção, termoquímica.

Neste trabalho foram sintetizados novos materiais, partindo de sílica gel, como suporte inorgânico através da incorporação inicial dos agentes sililantes mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) e 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTS) como precursores para reações posteriores com moléculas de interesse utilizando a rota heterogênea. A sílica gel funcionalizada com o agente sililante MPTS reagiu em etapa subsequente com o etilenosulfeto cuja matriz foi nomeada Sil-SSH. A sílica gel contendo o agente CPTS foi submetida a duas etapas reacionais consecutivas com etilenodiamina e a molécula do ácido oxálico obtendo-se as matrizes Sil-NSuc e SilSuc-N. Os materiais obtidos foram caracterizados por análise elementar de C,N,H e S, área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  e termogravimetria. A nova matriz Sil-SSH foi aplicada na adsorção dos cátions metálicos divalentes de Hg, Cd e Pb enquanto a superfície Sil-N Suc mostrou ser um bom adsorvente para Cu, Ni e Co. Os processos interativos foram monitorados através de titulação calorimétrica. Os resultados mostraram efeitos térmicos exotérmicos para todos os sistemas investigados originando dados entrópicos e de energia de Gibbs favoráveis.

# ABSTRACT

**Title:** SILICAS MODIFIED WITH BASIC CENTERS OF NITROGEN, SULFUR AND OXYGEN AS ADSORBENTS FOR METALLIC CATIONS.

**Author:** Vera Lúcia da Silva Augusto Filha

**Supervisor:** Luiza Nobuko Hirota Arakaki

**Key words:** silica gel, immobilization, adsorption, thermochemistry.

In this work new materials were synthesized using inorganic support, silica gel, through the initial incorporation of silylating agents mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) and 3-chloropropyltrimethoxysilane (CPTS) as precursor for subsequent reactions with specific molecules by using the heterogeneous process. The functionalized silica gel reacted with the silylating agents MPTS and in a posterior stage with ethylenesulfete resulting in the matrix named Sil-SSH. The silica gel containing the CPTS agent was submitted in two consecutive reactions with ethylenediamine and oxalic acid and were obtained the matrixes Sil-NSuc and SilSuc-N. The new materials were characterized by elemental analysis of C, N, H and S, surface area, infrared spectroscopy,  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR and thermogravimetry. The matrix Sil-SSH was used for adsorption of divalent cations Hg, Cd and Pb, while the surface Sil-NSuc showed good retention capacity of for Cu, Ni e Co. The interactive processes were monitored through calorimetric titration. The results showed exothermic thermal effects for all investigated systems expressed by favorable data of entropy and free energy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da sílica gel apresentando os grupos silanóis livres (1), silanóis geminais (2) e siloxanos (3).....	06
Figura 2. Desidratação e reidratação da sílica gel.....	07
Figura 3. Esquema da reação do tetracloreto de silício e um álcool.....	07
Figura 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.....	10
Figura 5. Rotas heterogênea A e homogênea B utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica.....	11
Figura 6. Esquemas das reações de modificação da sílica com AMPTS (a) e preparação da partícula (b).....	16
Figura 7. Esquema de reação de funcionalização da sílica gel com 3-MPTS.....	20
Figura 8. Esquema de reação de imobilização do ets na Sil-SH.....	21
Figura 9. Esquema da reação de funcionalização da sílica gel com CPTS.....	21
Figura 10. Esquema da reação de imobilização do en na Sil-Cl.....	22
Figura 11. Esquema da reação de imobilização do suc na Sil-N.....	23

Figura 12. Relação entre a área superficial e a percentagem de carbono de cada sílica sintetizada para a síntese da Sil-SSH (a), Sil-Suc e Sil-SucN(b) e Sil-NSuc(c).....	30
Figura 13. Espectros na região do infravermelho da Sílica gel (A), Sil-SH (B) e Sil-SSH (C).....	31
Figura 14. Espetros de Infravermelho: Sílica ativada (A), Sil-Cl (B), Sil-N (C) e Sil-NSuc (D).....	32
Figura 15. Curva termogravimétrica da sílica ativada (A), da matriz Sil-SH (B) e da matriz Sil-SSH.....	33
Figura 16. Curva termogravimétrica da sílica ativada (A), da matriz Sil-N (B) e da matriz Sil-NSuc (C).....	34
Figura 17. Perda de massa em relação ao número de carbonos para a síntese da Sil-SSH (síntese 1) e Sil-SucN (síntese 2).....	36
Figura 18. Estruturas das espécies químicas do núcleo do silício na sílica gel: Q <sup>4</sup> (I), Q <sup>3</sup> (II) e Q <sup>2</sup> (III).....	36
Figura 19. Estruturas das espécies químicas T: T <sup>1</sup> (I), T <sup>2</sup> (II) e T <sup>3</sup> (III).....	37
Figura 20. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C dos compostos Sil-SH (A) e do composto Sil-SSH (B).....	38
Figura 21. Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si dos compostos Sil-SH (A) e Sil-SSH (B).....	40

Figura 22. Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ da Sil-Cl.....	42
Figura 23. Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ da sílica modificada Sil-NSuc.....	43
Figura 24. Espectro de $^{13}\text{C}$ da Sil-Cl.....	44
Figura 25. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ da Sílica Sil-NSuc.....	44
Figura 26. Isoterma de adsorção de cloretos divalentes de Hg, Pb e Cd sobre a superfície Sil-SSH, a temperatura ambiente.....	46
Figura 27. Forma linearizada das isotermas de adsorção para cloretos divalentes de Hg, Pb e Cd, na superfície Sil-SSH.....	46
Figura 28. Isoterma de adsorção dos metais de transição na matriz Sil-NSuc.....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Percentagem (%) e número de moles ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) para carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) contidos na superfície da sílica modificada obtidos através de análise elementar e área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).....	28
Tabela 2. Percentuais das perdas de massa ( $\Delta m$ ) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura ( $\Delta T$ ) da sílica e das sílicas organofuncionalizadas.....	35
Tabela 3. Dados da adsorção da interação dos cloretos dos cátions divalentes em meio aquoso com as superfícies Sil-SSH e Sil-NSuc.....	47
Tabela 4. Dados termoquímicos da interação dos sais dos metais de transição com a matriz Sil-SSH.....	49

# LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>Sil</b>	<b>Sílica gel</b>
<b>RMN</b>	<b>Ressonância Magnética Nuclear</b>
<b>MAS</b>	<b>Rotação do ângulo mágico</b>
<b>CP</b>	<b>Polarização cruzada</b>
<b>IR</b>	<b>Infravermelho</b>
<b>CPTS</b>	<b>3-cloropropiltrimetoxisilano</b>
<b>MPTS</b>	<b>Mercaptopropiltrimetoxisilano</b>
<b>en</b>	<b>Etilenodiamina</b>
<b>Suc</b>	<b>Ácido oxálico</b>
<b>Sil-SH</b>	<b>Sílica mercaptopropil</b>
<b>Sil-SSH</b>	<b>Sílica mercaptopropil com etilenosulfeto</b>
<b>Sil-Cl</b>	<b>Sílica cloropropil</b>
<b>Sil-Suc</b>	<b>Sílica Sil-Cl com ácido oxálico</b>
<b>Sil-N</b>	<b>Sílica Sil-Cl com etilenodiamina</b>
<b>Sil-NSuc</b>	<b>Sílica Sil-N com ácido oxálico</b>
<b>TG</b>	<b>Termogravimetria</b>
<b>C<sub>s</sub></b>	<b>Concentração dos cátions remanescentes</b>
<b>N<sup>s</sup></b>	<b>Quantidade de cátions necessários para a formação monocamada</b>
<b>N<sub>i</sub></b>	<b>Quantidade de cátions inicial por grama</b>
<b>N<sub>f</sub></b>	<b>Quantidade de cátions fixos na matriz por grama</b>
<b>m</b>	<b>Massa da matriz</b>
<b>b</b>	<b>Constante relacionada com o equilíbrio termodinâmico das reações</b>
<b>Δ<sub>r</sub>h</b>	<b>Entalpia integral do processo de reação</b>
<b>Δ<sub>int</sub>h</b>	<b>Entalpia da interação do cátion com a matriz</b>
<b>X</b>	<b>Soma das frações molares</b>
<b>K</b>	<b>Constante de equilíbrio</b>
<b>ΔH</b>	<b>Varição de Entalpia</b>
<b>ΔG</b>	<b>Varição de Energia Livre de Gibbs</b>
<b>ΔS</b>	<b>Varição de Entropia</b>



<b>R</b>	<b>Constante dos Gases</b>
<b>T</b>	<b>Temperatura (K)</b>
<b><math>\Delta m</math></b>	<b>Perda de massa</b>
<b><math>\Delta T</math></b>	<b>Intervalos de temperatura</b>

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

**SI 22.1**

# Capítulo I

## Introdução

## 1.0 INTRODUÇÃO

As grandes inovações tecnológicas têm trazido também bastantes inconvenientes à vida na terra. A produção química vem gerando inúmeros problemas para o meio ambiente e com conseqüências não apenas para a geração atual, mas também para as gerações futuras. Um exemplo é a poluição ambiental oriunda da formação de produtos indesejáveis que são descartados incorretamente, o que provoca concomitantemente a contaminação do meio ambiente e sérios danos à saúde humana devido à exposição a esses agentes [1,2]. Com isso, estudos para amenizarem estes inconvenientes e aperfeiçoarem o desenvolvimento dos processos industriais vêm sendo desenvolvidos [3,4]. O grande volume de efluentes contendo metais tóxicos ainda tem sido um problema crucial e um desafio tecnológico a ser vencido. No entanto, rotas alternativas têm sido desenvolvidas visando minimizar essa problemática, como por exemplo, o uso de reagentes apropriados e mais seletivos [5,6] e a utilização de catalisadores para facilitar a separação do produto final da mistura [7]. Além disso, o uso de novos materiais adsorventes para seqüestrar estes metais tóxicos do meio [8] tem sido uma rota explorada. Os vários métodos existentes para a retirada desses íons metálicos em soluções aquosas, apresentam na maioria desvantagens como pouca eficiência na remoção, alto custo, geração de poluentes, entre outros. O método mais econômico e de grande eficiência baseia-se na adsorção utilizando sólidos específicos que proporcionam eficiente potencial de remoção, recuperação e reciclagem dos metais de águas poluídas [8-15].

A química verde se preocupa com o desenvolvimento de tecnologias e processos incapazes de causar poluição. A aplicação dos princípios da química verde conduz à regulamentação, ao controle para que não seja necessário remediar e sim prevenir [7]. Além dos benefícios ambientais, um grande impacto econômico é sentido, graças à diminuição de gastos com o armazenamento e tratamento de resíduos, a descontaminação e o pagamento de indenizações [4].

A química preocupada com a qualidade de vida do ser humano e com o meio ambiente está baseada em doze princípios denominada de química verde, a saber:

- 1) *prevenção*, é melhor prevenir a formação de subprodutos do que tratá-los

posteriormente; 2) *economia de átomos*, os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos finais desejados; 3) *sínteses com compostos de menor toxicidade*, sempre que possível deve-se substituir compostos de alta toxicidade por compostos de menor toxicidade nas reações químicas; 4) *desenvolvimento de compostos seguros*, os produtos químicos deverão ser desenvolvidos para possuir a função desejada, apresentando a menor toxicidade possível; 5) *diminuição de solventes e auxiliares*, a utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc) deverá ser evitado quando possível, ou usadas inócuas no processo; 6) *eficiência energética*, os métodos sintéticos deverão ser conduzidos sempre que possível à pressão e temperatura ambientes, para diminuir a energia gasta durante um processo químico que representa um impacto econômico e ambiental; 7) *uso de substâncias recicladas*, os produtos e subprodutos de processos químicos deverão ser reutilizados sempre que possível; 8) *redução de derivativos*, a derivatização (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários) deverá ser minimizada ou evitada quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis; 9) *catálise*, a aplicação de catalisadores para aumentar a velocidade e o rendimento dos processos químicos; 10) *desenvolvimento de compostos para degradação*, produtos químicos deverão ser desenvolvidos para a degradação inócua de produtos tóxicos, para não persistirem no ambiente; 11) *análise em tempo real para a prevenção da poluição*, as metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitirem o monitoramento do processo em tempo real, para controlar a formação de compostos tóxicos; 12) *química segura para a prevenção de acidentes*, as substâncias usadas nos processos químicos deverão ser escolhidas para minimizar acidentes em potencial, tais como explosões e incêndios [7-11].

Uma das grandes áreas de pesquisa, aliada com os princípios da química verde, é o desenvolvimento de novos materiais desenhados para extração dos metais pesados presentes nos efluentes industriais, cujas interações estão fundamentadas no método de adsorção. Com isso, vem sendo desenvolvida uma nova classe de adsorbentes utilizando sólidos microporosos e mesoporosos, tais como sílicas gel modificadas, fibras de carvão ativado, fulerenes e heterofulerenes. Esses adsorbentes são preparados com moléculas orgânicas e inorgânicas. Os

materiais sintetizados desta forma são efetivamente utilizados para a remoção de íons metálicos tóxicos específicos em meio aquoso [16,17]. As suas propriedades despertaram grande interesse, pois eles são largamente aplicados na separação química, principalmente no que tange ao meio ambiente. Entre as outras aplicações destacam-se a remoção de metais tóxicos [8,18,19], catálise [20,21], fabricação de fibras óticas [22], fases estacionárias em cromatografia [23-27], remoção de agroquímicos [18], troca iônica [13] dentre outras. Dentre os sólidos porosos, os sistemas baseados em sílica gel funcionalizada com grupos que apresentam caráter ligante continua sendo investigado. A imobilização desses grupos geralmente é efetuada através da reação entre os grupos silanóis da superfície da sílica e os compostos orgânicos do tipo alquil/aryltrimetoxissilano. As modificações da superfície são arquitetadas tendo como base os grupos funcionais existentes na superfície do material original, que no caso da sílica gel, são os grupos hidroxilas [23,28-30].

Nessa direção, o presente trabalho tem como objetivo principal a síntese, e caracterização de novos adsorventes derivados da sílica gel.

Os objetivos específicos são:

- ✓ Modificar quimicamente a superfície da sílica gel com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, seguido pela imobilização da molécula do etilenosulfeto;
- ✓ Modificar quimicamente a superfície da sílica gel com o agente 3-cloropropiltrimetoxissilano, seguido das imobilizações do etilenodiamina e ácido oxálico respectivamente;
- ✓ Caracterizar os sólidos obtidos;
- ✓ Determinar a capacidade de adsorção de cátions de metais de transição divalentes;
- ✓ Determinar os efeitos térmicos interativos entre o cátion-centro básico das moléculas imobilizadas e as superficiais; e
- ✓ Relacionar as propriedades termoquímicas como entalpia, energia livre e entropia com as características dos cátions metálicos.

# Capítulo II Revisão da Literatura

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Sílica gel – estrutura e propriedades

A sílica gel é um dos óxidos inorgânicos mais abundantes na crosta terrestre e também um dos mais utilizados como matriz precursora para a síntese de novos materiais, através de reações simples, baseadas no ancoramento de agentes sililantes. É formada estruturalmente por unidades tetraédricas, caracterizando-se assim como um polímero com grandes aplicações à Química de Superfície como um suporte [31]. Entre as suas diversas vantagens, destacam-se as características peculiares, como o fato de ser termicamente estável, mantendo sua estrutura mesmo submetida a altas pressões, apresentar grande resistência ao meio reacional, podendo assim ser regenerada para um posterior uso [31-35]. A superfície da sílica gel apresenta-se recoberta por grupos silanóis que são os responsáveis por sua reatividade. Essa característica tem permitido a realização das reações de imobilização de moléculas orgânicas [24,25,36,37], que amplia seu uso como fases estacionárias em cromatografia gasosa [23-27], como catalisador [35], como sequestrantes de metais tóxicos presentes em água e efluentes [8,18,19].

A sílica gel também pode ser considerada como produto da condensação do ácido silícico, permitindo a formação de uma estrutura amorfa constituída por um polímero inorgânico, tendo em sua composição grupos siloxanos internamente e silanóis, cobrindo toda a sua superfície. Como nos grupos silanóis a distribuição eletrônica é levemente desigual, esse suporte inorgânico apresenta caráter ácido de Brønsted [38]. Estes centros ácidos são responsáveis pela reatividade da superfície e podendo se apresentar na superfície em diversas conformações sendo denominados como vicinais, isolados ou geminais, conforme ilustrado na Figura 1 [38]. Estes grupos também conferem à superfície o caráter polar e adsortivo, por isso é importante que estejam livres para que possíveis reações sejam realizadas eficazmente [38].



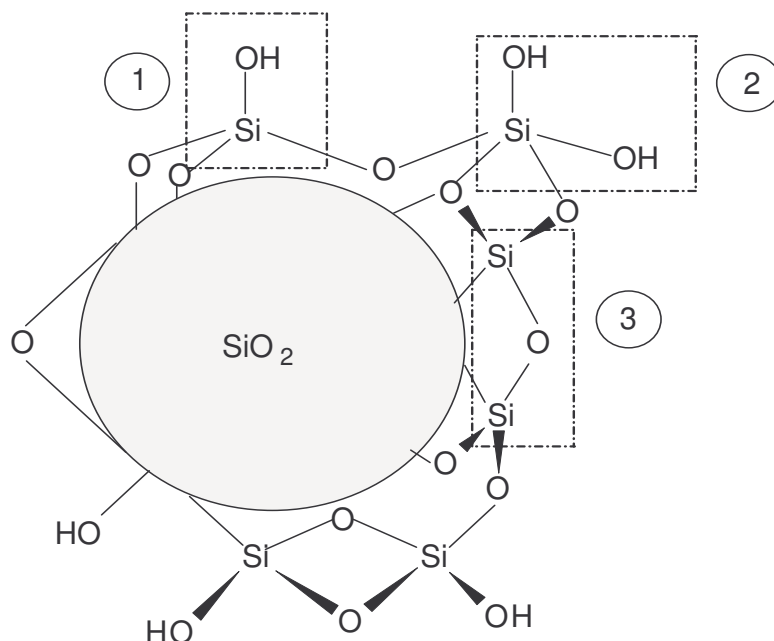


Figura 1 – Estrutura da sílica gel apresentando os grupos silanóis livres (1), silanóis geminais (2) e siloxanos (3) Figura adaptada da referencia [39].

Os grupos silanóis responsáveis pela sua reatividade podem ser ativados quando o sólido é submetido a aquecimento, liberando moléculas de água adsorvidas fisicamente [38]. Este processo é realizado por 8 h a 423 K obtendo uma superfície anidra, sendo esta uma etapa bastante importante pois é através dela que ocorre a ativação da superfície da sílica gel. Continuando aumentando a temperatura até 670 K ocorre a desidroxilação dos silanóis presentes, sendo que, se esta temperatura não mais se elevar poderá haver a reidroxilação quando o sólido é exposto a vapores de água. Ao se aquecer a sílica a 1070 K ocorre uma desidroxilação total e irreversível, fazendo com que o caráter amorfo do mesmo seja totalmente perdido, deixando de ser hidrofílico tornando-se hidrofóbico [38]. O esquema desta descrição é mostrado na Figura 2.

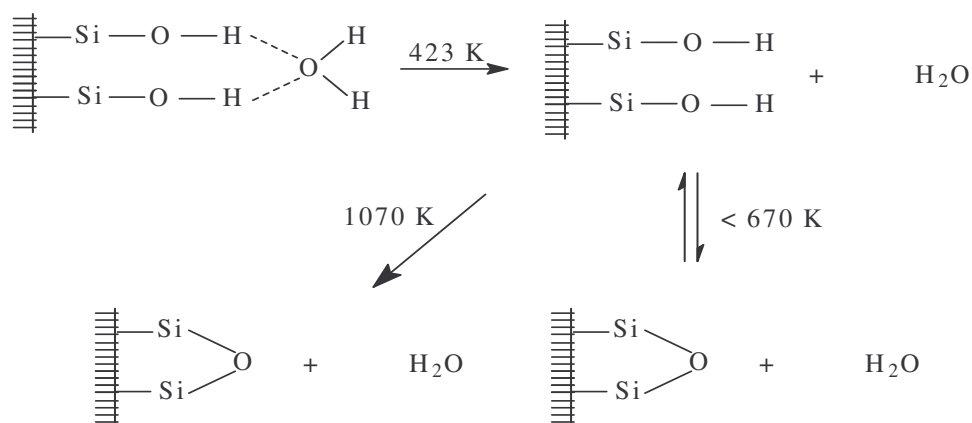


Figura 2. Desidratação e reidratação da superfície da sílica gel

## 2.2 Sílicas e os seus principais métodos de obtenção

### 2.2.1 Os Alcoxissilanos

A sílica gel com alto grau de pureza pode ser obtida através da aplicação de alcoxissilanos que são produzidos pela reação de esterificação do tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) e o álcool ( $\text{R-OH}$ ) sendo os produtos purificados por destilação fracionada. A reação é apresentada nos esquema seguinte:

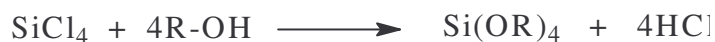


Figura 3 - Esquema da reação do tetracloreto de silício e um álcool

Em seguida, a síntese da sílica gel pode ser realizada através do método sol gel através da hidrólise do alcoxissilano, sendo esta catalisada em meio básico ou ácido [41]. Para um processo em meio básico, a reação deve se processar por substituição nucleofílica, sendo a velocidade de hidrólise maior do que a velocidade de condensação, acarretando assim cadeias mais ramificadas. Para uma reação em meio ácido, o mecanismo dominante envolve substituição eletrofílica, sendo a velocidade da reação de hidrólise inferior à reação de condensação, levando a formação de cadeias mais longas e menos ramificadas [40]. A reação de

polimerização da sílica gel ocorre simultaneamente ao processo de hidrólise e o produto é a formação de um gel. O gel formado é deixado maturando para que envelheça para assim se obter um sólido, que é então triturado e calcinado visando à eliminação dos materiais orgânicos que foram adsorvidos durante o processo de síntese [40]. Para a síntese do sólido na forma de partículas esféricas utiliza-se o método de emulsão antes do envelhecimento do gel adicionando um surfactante com o intuito de se estabilizar o sistema coloidal formado. O tamanho das partículas é controlado através do controle da velocidade de agitação, que ao se agregarem origina um sólido, que é calcinado para a eliminação do surfactante e materiais orgânicos adsorvidos [40].

### **2.2.2. Silicatos**

Neste processo de obtenção, a sílica obtida contém uma quantidade apreciável de contaminante de outros elementos constituintes da matéria prima como ferro e alumínio [38]. Este método consiste na extração do silicato de sódio da mistura com areia e hidróxido de sódio.

## **2.3 As reações de modificação química da superfície da sílica**

A sílica é usada como suporte para a incorporação de moléculas de interesse devido a sua estabilidade térmica, química e mecânica, mantendo a sua estrutura após as reações de imobilização e incorporando as características da molécula imobilizada. Assim, o material final apresenta as características do suporte inorgânico que é a estabilidade e as características do grupo imobilizado que ao conter centros básicos de Lewis apresenta propriedades quelantes ao novo material. As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes, mas existe um sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios [40]. Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, e a natureza desta vem sendo utilizada para classificar os híbridos em diferentes classes. Podem ser classificados como:

Classe I: quando os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de pontes de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas.

Classe II: materiais híbridos orgânico-inorgânicos que são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente. Na área de sílica os híbridos de classe II são os mais sintetizados.

Classe III: esta classe está baseada na combinação dos dois tipos de classe anteriores. Temos como exemplo o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos alcoxissilanos hidrolisáveis e por grupos receptores de hidrogênio (imida, carbonila, amina, etc.) [40].

Como a superfície da sílica gel ativada contém elevada densidade de grupos silanóis Si–OH, uma das formas de obtenção de sílicas modificadas organicamente é a reação com os agentes sililantes, os quais podem ser ancorados à superfície por maneiras distintas, que serão descritas. Nesses processos de imobilização, a nova superfície é denominada organofuncionalizada. Para que ocorra a organofuncionalização é necessário haver a ativação dos grupos silanóis, facilitando assim a ligação entre os compostos organossilanos, de forma estrutural  $(RO)_3Si(CH_2)_3X$ , e a estrutura da sílica. Tendo em vista a extrema sensibilidade do grupo alcóxido à hidrólise, a imobilização do agente deve ser feita em meio não aquoso e em atmosfera inerte. O sucesso da reação depende da disponibilidade dos grupos silanóis em formar ligações covalentes com o agente sililante, podendo estas ocorrer de forma: monodentada, bidentada ou tridentada [38]. No entanto, as formas mais comuns de ligação são do tipo mono e bidentadas, como mostra a Figura 4.

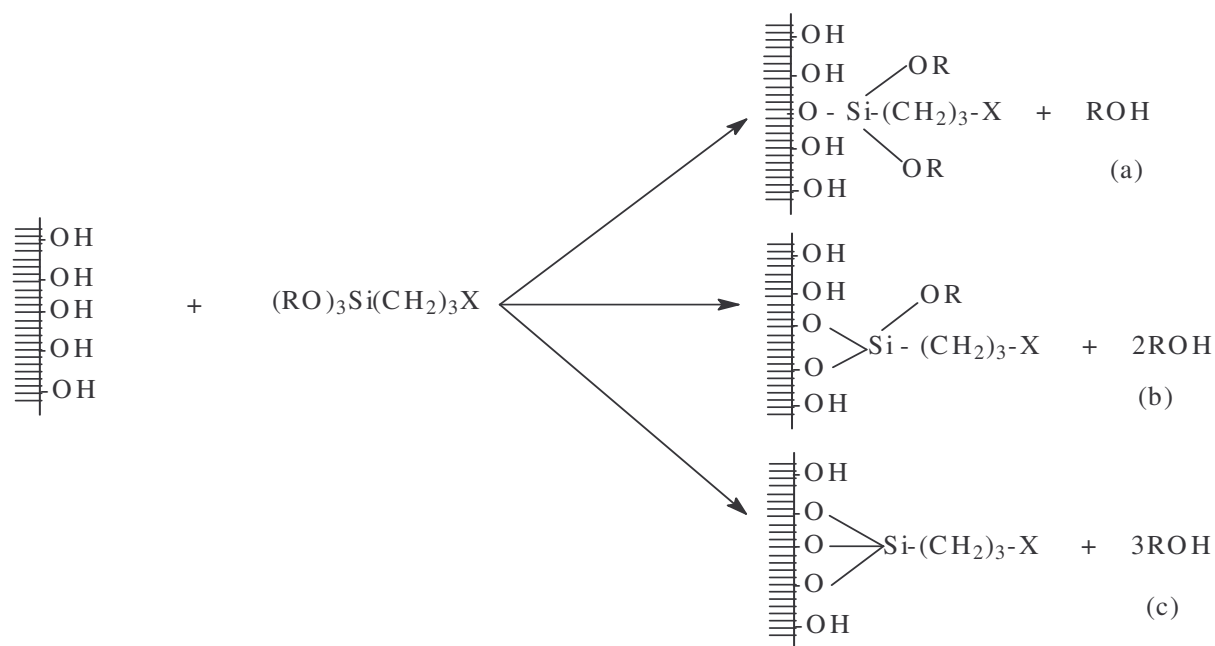


Figura 4. Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado, onde X representa o grupo funcional da molécula orgânica (Cl,  $NH_2$ , SH, etc) e R um grupo  $(CH_2)_n$  com  $n=1$  ou 2.

Os agentes sililantes são bastante eficientes neste tipo de reação e a ligação formada entre o suporte e a parte orgânica é covalente, sendo esta possível devido à reatividade dos grupos alcóxidos com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel [24,42,43].

O ancoramento do agente sililante pode ocorrer de duas formas distintas para a fixação do grupo orgânico pela rota homogênea e/ou rota heterogênea, onde as sílicas obtidas podem desempenhar propriedades variadas [44]. Ambas as rotas resultam em um mesmo produto de reação, porém há diferença no processamento da modificação do suporte e na quantidade de grupos imobilizadas. Pelo método heterogêneo a síntese é feita inicialmente modificando o suporte com o agente sililante para que ocorra o ancoramento do grupo orgânico de interesse em etapa posterior. O método homogêneo faz-se a reação do agente sililante com o grupo orgânico obtendo-se assim um novo agente sililante, que é imobilizado no suporte. Sendo assim, a rota mais simples do ponto de vista operacional é a rota heterogênea, devido ao fato dos grupos alcóxidos reagirem com certa facilidade

com os grupos silanóis da superfície do suporte garantindo assim que estes grupos reajam de forma efetiva na sua imobilização sob o suporte. A rota homogênea mostra, no entanto, rendimento superior apesar de exigir um maior domínio das técnicas extrativas e de caracterização. A Figura 5 apresenta os esquemas das duas formas de modificação da superfície da sílica gel.

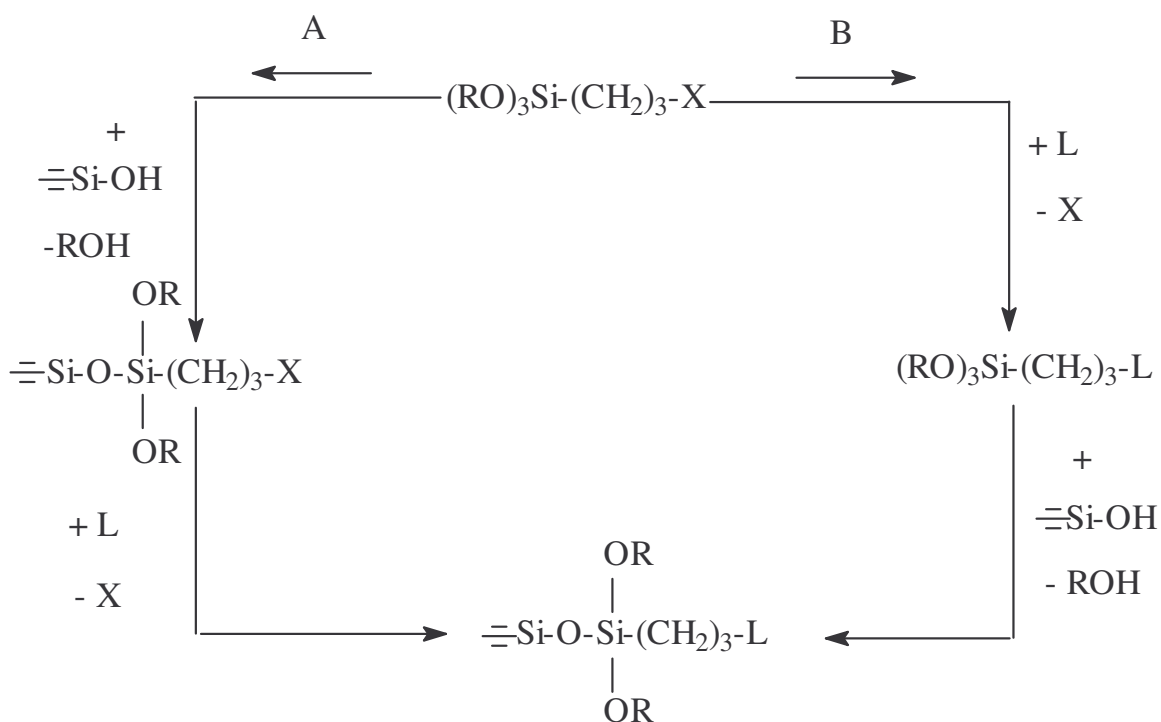


Figura 5. Imobilização de um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica pelas rotas: A) heterogênea A e B) homogênea, onde X representa o grupo reativo da molécula orgânica e L substituinte nucleofílico.

Novos agentes sililantes têm sido usados na funcionalização da sílica gel. Devido a sua alta reatividade gerada pelo anel epóxi na sua estrutura, o glicidoxipropiltrimetossilano tem sido usado permitindo a incorporação de aminas, como por exemplo, a etilenodiamina e também na síntese de agentes sintetizados em laboratório [44]

## 2.4 Algumas aplicações da sílica funcionalizada

### 2.4.1. Adsorção

A adsorção é a incorporação de uma espécie, que tem a função adsorvente, denominada de adsorbato, que se fixa a uma superfície. Há diferentes tipos de interações responsáveis pelas ligações que mantêm juntos o metal e o adsorbato. Em princípio essas interações são iguais àquelas que operam entre dois átomos ou moléculas.

Os processos de adsorção podem ser classificados de acordo com as fases que constituem a interface líquido/gás, líquido/sólido, sólido/gás, levando-se em consideração as interações existentes entre elas, podem ser chamados também de fisissorção, onde a interação é apenas física não havendo a formação de ligação, e quimissorção, onde há interação química e troca iônica [46].

A fisissorção mais conhecida como adsorção física é resultante de interações fracas do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo e do tipo de van der Waals entre o adsorbente e o adsorbato. Na quimissorção ou adsorção química a interação ocorre a formação de ligação iônica ou covalente.

A capacidade de adsorção química de metais tóxicos por suportes inorgânicos organofuncionalizados contendo sítios ativos tem sido bastante estudada e usada. O novo material pode apresentar seletividade quanto ao metal que será adsorvido devido à moleza e dureza de ácidos e bases [47]. 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 associação ou solvatação de líquidos. Outros fatores que também influenciam o comportamento da adsorção dos metais pelos centros básicos é a força iônica e o pH do meio reacional [72].

A avaliação da capacidade adsorptiva da matriz é feita através de uma isoterma de concentração ou de tempo, onde esta nos fornece dados como, por exemplo, a quantidade adsorvida em função da concentração do metal no equilíbrio. Outro

dados bastante importante fornecido pela isoterma é a quantidade máxima adsorvida pela matriz que nos fornece dados para cálculos das energias envolvidas nessa interação [48].

Dentre os diferentes tipos de modelo de adsorção desenvolvidos para explicar o fenômeno de adsorção de um gás sobre uma superfície, o modelo de Langmuir recebe grande aceitação até os dias atuais [49].

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. 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 [51] dentre outros [50]. 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 consideradas, ao se analisar cuidadosamente sistemas desse tipo.

A equação modificada de Langmuir é dada através da seguinte equação:

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

Em que  $C_s$  é a concentração dos cátions remanescentes em solução ( $\text{mol/dm}^3$ ) após o equilíbrio da reação,  $N_f$  é a quantidade adsorvida pela matriz,  $N^s$  é a quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama de matriz ( $\text{mol/g}$ ), que depende do número de centros básicos de adsorção e da intensidade do processo e  $b$  é um parâmetro associado ao equilíbrio da reação. Os valores desconhecidos da equação ( $N^s$  e  $b$ ) podem ser determinados a partir dos coeficientes angulares e lineares seguido da linearização das isotermas [52].

Este modelo não se emprega a todos os tipos de materiais desenvolvidos, pois este não leva em consideração alguns fatores importantes como tipos de centros básicos, energias de solvatação, entre outros. Porém, a equação modificada de Langmuir tem sido usada e dado resultado satisfatório em diversos sistemas [52-54].



Para que haja alto teor de adsorção, no caso das sílicas modificadas organicamente, faz-se necessário a existência de centros básicos nas cadeias pendentes ligadas às matrizes inorgânicas. Com isso, o aumento do número de átomos com pares de elétrons desemparelhados, nas várias cadeias orgânicas causa 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 nitrogênio, enxofre, e fósforo. 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 básicos podem coordenar cátions de maneira mono ou polidentado [30]. O crescente aumento desses grupos torna mais efetivo o agente quelante na retirada de poliânions de soluções de cloreto de sódio, na concentração de traços de cátions metálicos a partir de água do mar ou de efluentes [45].

#### **2.4.2. Calorimetria aplicada à adsorção**

Através da técnica de calorimetria em solução, pode-se obter os parâmetros termoquímicos como a energia de ligação, energia de solvatação, a entalpia, a energia livre de Gibbs e a entropia do processo de adsorção [56,57].

As interações entre os centros básicos de Lewis existentes na matriz e os cátions metálicos em solução podem ser medidas calorimetricamente, e estes dados fornecem de que maneira o sistema esta funcionando, de forma espontânea ou não. Ao se utilizarem matrizes modificadas, aumenta-se o grau de dificuldade no momento da medida calorimétrica devido a ocorrência de diversos tipos de interações que resultam em medidas energéticas, como por exemplo, diferentes tipos de adsorção, fenômenos físicos e químicos que ocorrendo simultaneamente causam uma variação na medida da temperatura. Devido a estas interferências, novos modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para minimizar esses erros de medida que ocorrem em sistemas mais complexos [58].

### 2.4.3. Nanocompósitos

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes. Um método geral para preparar materiais de nanocompósitos baseados em poliméricos é a dispersão densa e uniforme de partículas de sílica em uma matriz polimérica por um solvente. Estas sílicas são modificadas com agente sililante previamente para controlar a estabilidade da dispersão. São empregadas, por exemplo, para controlar a viscosidade de uma suspensão de sílica a metiletilcetona [59].

A polimida é bem conhecida por suas propriedades físicas excelentes e seus nanocompósitos têm sido extensivamente estudado para aplicações onde são necessários estabilidades térmicas. Tem sido desenvolvida novas técnicas para dispensar nanopartículas de sílica em polímeros (polimida) em nível molecular, que se baseia na diminuição da interação de van der Waals entre as partículas e reduzir a diferença de energia interfacial da superfície da matriz com as partículas. Com esta técnica, também se espera a prevenção do agregado de partículas. A técnica se baseia em preparar uma sílica gel funcionalizada com o agente sililante AMPTS, sendo em seguida colocada para reagir em n-metil-2-pirolidina com a polimida. Em seguida, 4,4-diaminodifeniléter foi colocado para reagir com os grupos da polimida [60]. Um esquema simplificado da obtenção das nanopartículas através desta técnica está apresentado na Figura 6.

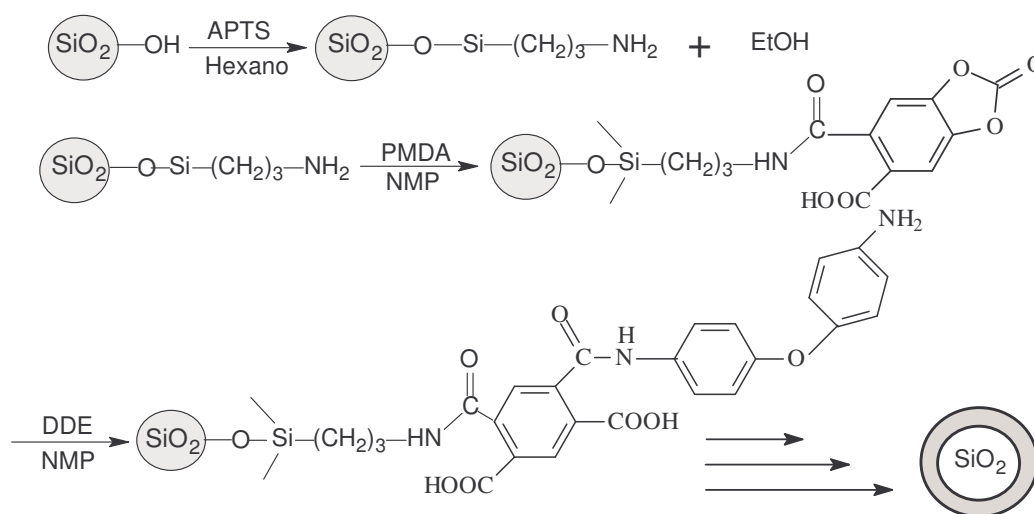


Figura 6. Esquemas das reações de modificação da sílica com AMPTS (a) e preparação da partícula.

#### 2.4.4. Catálise

Os altos custos de catalisadores heterogêneos de metal de transição juntamente com os efeitos tóxicos associados com muitos metais de transição conduziram a um interesse na imobilização de catalisadores em suportes. Esta classe de suportes pode facilitar o isolamento e na reciclagem do catalisador por filtração favorecendo os princípios da química verde. Podemos assim citar que através da imobilização de cobre em um híbrido orgânico-inorgânico pode ser utilizado nas reações de esterificação de Ullmann [61]. A imobilização de catalisadores em membranas poliméricas tem sido uma das estratégias recentes utilizadas na busca de catalisadores heterogêneos, com maior seletividade, rendimento e velocidade para algumas reações [62]

#### 2.4.5. Outras aplicações

A sílica também pode ser usada no enxerto a fim de reforçar a estrutura de materiais com luzes coloridas. Isto se deve principalmente a sua cor branca, e também para seu pequeno tamanho primário de partícula dando origem notoriamente a um material de alta eficiência comparado com outros enxertos brancos. Durante décadas foram estudadas as interações entre a sílica e a

borracha e suas influencias nas propriedades da mesma. Muitos trabalhos publicados têm revelado que sílica precipitada poderia interagir fortemente através de ligações química primárias com polímeros como polietileno clorosulfonado, sílica naturalmente epoxizada e borracha nitrila carboxilada, comprovando a melhoria nas características destas [63].

**Capítulo III**  
**Procedimiento**  
**Experimental**

## 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1. Modificação da superfície da sílica gel

#### 3.1.1. Reagentes e solventes

Os reagentes 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) (Aldrich), 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTS) (Aldrich), e o ácido oxálico (Vetec) foram utilizados sem prévia purificação. Os solventes tolueno (Merck) e xileno (Merck) de grau analítico foram usados sem tratamento prévio.

Os cloretos divalentes de cobre (Aldrich), cobalto (Aldrich), níquel (Aldrich), mercúrio (Riedel de Hæn), chumbo (Riedel de Hæn) e cádmio (Riedel de Hæn) foram utilizados sem prévia purificação. O nitrato de chumbo (Riedel de Hæn) também foi utilizado sem prévia purificação. Todas as soluções dos cátions metálicos foram preparadas em água desionizada.

#### 3.1.2. Limpeza e ativação da sílica gel

A sílica gel (Aldrich) com diâmetro de poros de 6 nm, área superficial de  $421 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e com partículas entre 100 a 200 mesh e volume de poros de  $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , foi tratada para remover algumas impurezas em suspensão e traços de metais. O tratamento foi feito com agitação em solução 0,2 M de  $9 \text{ HNO}_3 : 1 \text{ H}_2\text{SO}_4$  e em seguida deixada em repouso por 24 horas. Este procedimento foi repetido por mais uma vez. Após o tratamento ácido a sílica foi filtrada em funil de placa porosa e foi lavada sucessivas vezes com água desionizada até a confirmação de pH neutro. A sílica foi ativada à temperatura de 423 K sob vácuo, por 8 horas com a finalidade de remover a água adsorvida [64].

### 3.1.3. Funcionalização da superfície da sílica gel com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

Primeiramente, 40,0 g da sílica gel ativada foi colocada em contato com 150,0 cm<sup>3</sup> de tolueno. Para esta suspensão, 15,0 cm<sup>3</sup> (84,0 mmol) de MPTS foram vagorosamente acrescentados. A mistura foi mecanicamente agitada em refluxo do solvente, sob atmosfera de nitrogênio durante 72 horas. A mistura reacional, após resfriada, foi separada por filtração em funil de placa porosa, sendo primeiramente lavada com xileno e depois com acetona. O produto, denominado de Sil-SH, foi seco no vácuo por 8 horas a 373 K.

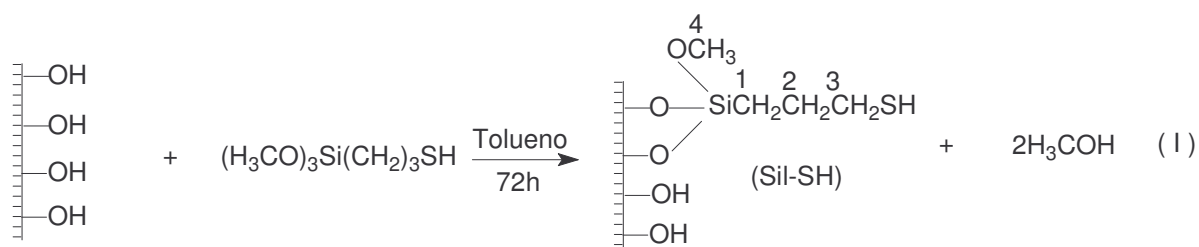


Figura 7. Esquema de reação de modificação da sílica gel com 3-MPTS

### 3.1.4. Imobilização da molécula do etilenossulfeto na superfície Sil-SH

Em uma etapa subsequente, 10,0 g da sílica Sil-SH foi suspensa com 100,0 cm<sup>3</sup> de tolueno sendo mantida sob refluxo e com agitação mecânica. Nesse sistema 8,0 cm<sup>3</sup> (1,3 mmol) da molécula etilenossulfeto (ets) foi adicionada e o refluxo foi mantido por 24 h em atmosfera de nitrogênio. O sólido resultante, denominado Sil-SSH, foi filtrado, lavado com xileno e acetona, e seco no vácuo por 12 horas, cuja reação proposta está esquematizada em seguida:

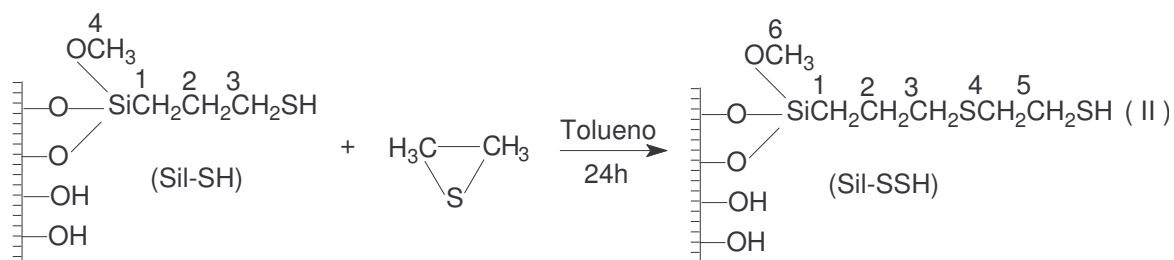


Figura 8. Esquema de reação de imobilização do ets na Sil-SH

### 3.1.5. Funcionalização da sílica com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano

Inicialmente, 40,0 g da sílica gel ativada foi colocada para reagir com 150,0 cm<sup>3</sup> de tolueno. Nesta suspensão, 15,0 cm<sup>3</sup> (84,0 mmol) de CPTS foram vagarosamente acrescentados. A mistura foi mecanicamente agitada sob refluxo do solvente, em atmosfera de nitrogênio durante 72 horas. O sólido foi filtrado e lavado com tolueno e etanol com a finalidade de remover o excesso do grupo cloropropil que não reagiu. O produto final, denominado de Sil-Cl, foi seco a vácuo por 8 horas a 373 K.

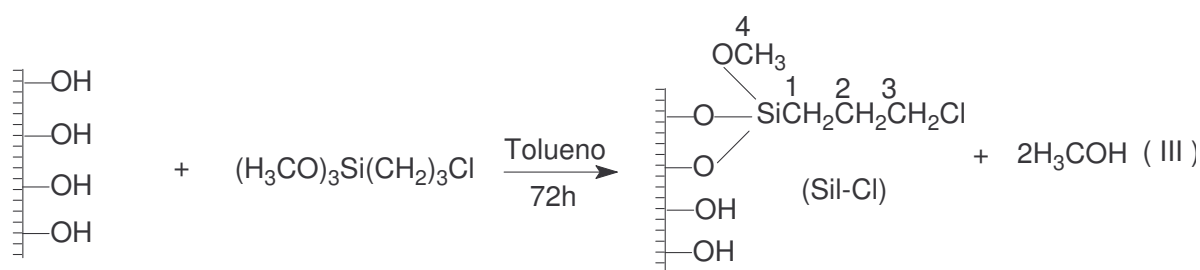


Figura 9. Esquema da reação de funcionalização da sílica gel com CPTS

### 3.1.6. Imobilização da molécula de etilenodiamina na superfície Sil-Cl

Uma quantidade de 10,0 g da sílica Sil-Cl foi suspensa em 100,0 cm<sup>3</sup> de tolueno, sendo mantida sob refluxo e agitação mecânica. A este sistema foi adicionado 5,0 cm<sup>3</sup> de etilenodiamina (74,8 mmol). O sistema foi deixado em refluxo



por 24 h em presença de atmosfera de nitrogênio e sob agitação. O sólido resultante, denominado Sil-N, foi filtrado, lavado com etanol e em seguida colocado em um extrator Soxhlet para lavagem com etanol durante 24h. Depois de lavado, o sólido foi seco em linha de vácuo na temperatura de 373K por 12h.

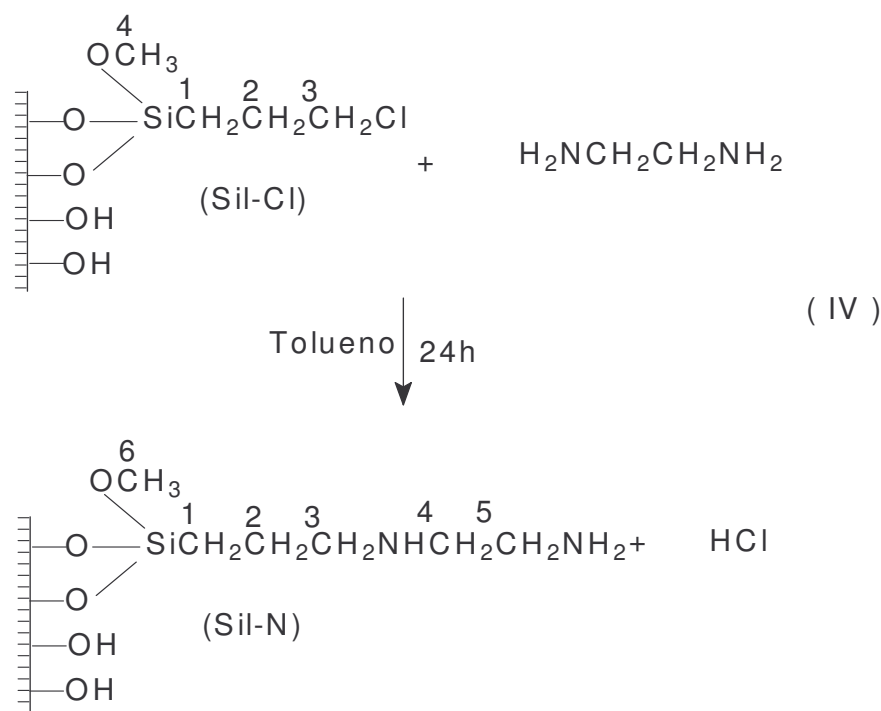


Figura 10. Esquema da reação de imobilização em na Sil-Cl

### 3.1.7. Imobilização da molécula do ácido oxálico na superfície Sil-N

Uma quantidade de 8,0 g da sílica Sil-Suc foi suspensa com 100,0 cm<sup>3</sup> de tolueno. Esta suspensão foi mantida sob refluxo e com agitação mecânica, onde 0,13 mmol do ácido oxálico foram adicionados e o refluxo foi mantido por 24 h em presença de atmosfera de nitrogênio, conforme ilustra a Figura 9. Após a reação separou-se a parte sólida, Sil-NSuc, através de filtração, lavando-se com o solvente e com etanol. Em seguida, o sólido foi transferido para um sistema de Soxhlet para a lavagem com etanol durante 24 h. depois de lavado, o sólido foi seco em linha de vácuo na temperatura de 373 K por 12h.

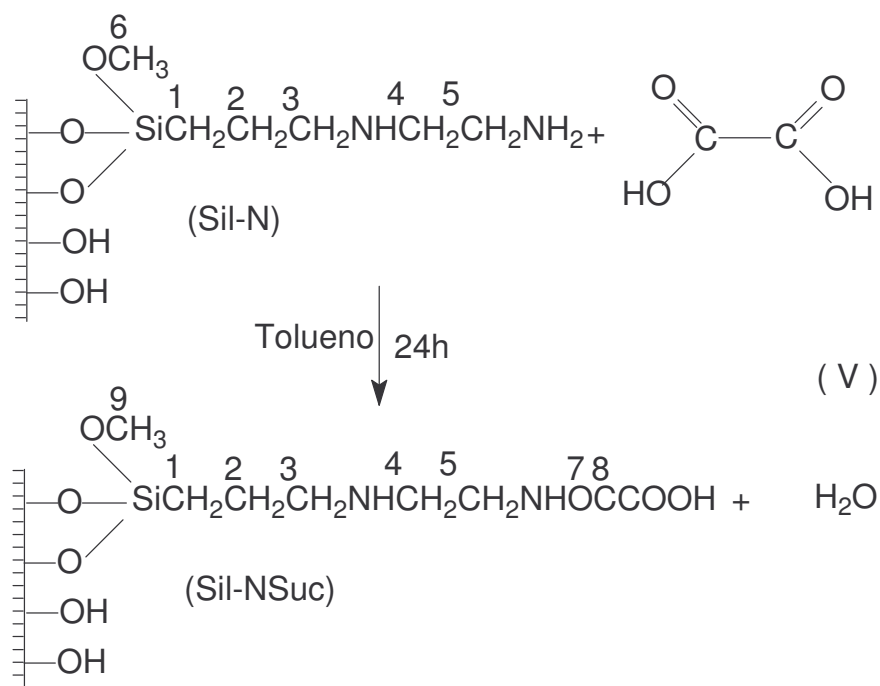


Figura 11. Esquema da reação de imobilização suc na Sil-Suc

## 3.2. Caracterização dos materiais

### 3.2.1. Análise elementar

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram desenvolvidas em um analisador elementar PE-2400, no Instituto de Química da Unicamp. Para a análise de enxofre, utilizou-se também um analisador Elementar Fisons Instruments, modelo EA-1 110 CHNS-O, do Instituto de Química de USP-São Carlos.

### 3.3.2. Espectros na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  dos compostos foram obtidos no espectrofotômetro Bomem – Hartmann & Braun, Série MB, com transformada de Fourier. Foram utilizados janelas de KBr para

as amostras em fase líquida e na forma de pastilha em KBr para amostras sólidas. Os espectros foram coletados com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e número de acumulações 30.

### 3.3.3. Determinação de área superficial

As medidas de áreas superficiais específicas ( $S_{\text{BET}}$ ) da sílica gel e sílicas modificadas foram determinadas através do modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como modelo de BET [51], em um analisador Flowsorb II 300 da Micromeritics. Inicialmente, todas as superfícies foram dessecadas a 373 K. Nessas medidas, um volume de gás nitrogênio é adsorvido a diversas pressões, recobrando inteiramente a superfície do sólido com uma camada monomolecular a 77 K.

### 3.3.3. Termogravimetria

Foram obtidas curvas termogravimétricas da sílica gel e sílicas modificadas em uma termobalança, marca DuPont, modelo 1090, com a velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sob atmosfera de nitrogênio. Esta técnica permite avaliar a perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, verificando a estabilidade térmica das sílicas funcionalizadas.

### 3.3.4. Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ para sólidos

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN) foram obtidas nos espectrômetros Gemini-300 Varian e AC 300/P Bruker. Para amostras sólidas de carbono, os sinais foram obtidos em espectrômetro ACI300P Bruker utilizando a técnica da polarização cruzada e rotação do ângulo mágico (CPIMAS). Os parâmetros utilizados para amostras sólidas foram: 75,47 e 59,63 MHz de frequência para  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , respectivamente; tempo de aquisição variando entre 0,11 a 0,17 s, intervalo entre pulso, sendo 2 s para  $^{13}\text{C}$  e 4 s para  $^{29}\text{Si}$ , tempo de contato

entre 1 a 2 ms e número de varredura variando 12500 a 26000 para  $^{13}\text{C}$  e para o  $^{29}\text{Si}$  cuja variação oscilou entre 1500 a 3500.

### 3.3.5. Capacidade de adsorção

As isotermas de adsorção dos cátions divalentes foram obtidas pelo método de batelada a partir da agitação de 50,0 mg do sólido em recipientes de polietileno em 20,0 cm<sup>3</sup> de soluções de concentrações crescentes dos cátions entre 1 a 10 mmol dm<sup>-3</sup> a 298 ± 1 K por 2 horas. Em seguida, após extraídas alíquotas da solução sobrenadante, a quantidade de metal remanescente foi determinada por espectroscopia de absorção atômica em um aparelho da marca GBS modelo 908 AA e por titulação complexiométrica com EDTA [65]. As quantidades adsorvidas  $n_f$  foram calculadas aplicando a expressão:

$$n_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (1)$$

onde  $n_i$  e  $n_s$  e  $m$  são números de moles dos cátions no início, números de cátions no equilíbrio em solução e a massa em grama respectivamente.

### 3.3.6. Titulação Calorimétrica

Os efeitos térmicos interativos entre as superfícies e os cátions em solução foram realizadas em um calorímetro do tipo isoperibólico da "Hart Scientific" modelo 4285. Nestes ensaios, uma massa conhecida foi suspensa em 25,0 cm<sup>3</sup> de solvente com agitação constante a 298,15 K. A esta suspensão foram adicionadas 2,0 mL da solução titulante. Os efeitos térmicos da titulação foram subtraídos daqueles obtidos por diluições do soluto e da matriz inorgânica. Assim, com os valores dos efeitos térmicos resultantes ( $Q$ ) e tendo o número de mols ( $n$ ) envolvidos no processo, pode-se calcular a entalpia através da expressão:  $\Delta H_{\text{mon}} = Q/n$ .

A entalpia da interação foi obtida usando a expressão derivada da equação de *Langmuir* modificada, em que a entalpia e as frações molares dos cátions em solução estão relacionadas à equação:

$$\frac{X}{\Delta H_{\text{mon}}} = \frac{1}{(K - 1)\Delta H_{\text{int}}} + \frac{X}{\Delta H_{\text{int}}} \quad (2)$$

em que X é a soma das frações molares dos cátions metálicos remanescentes em solução após a interação e K é a constante de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio [66]. Fazendo-se o gráfico de  $X/\Delta H_{\text{mon}}$  versus X obtemos através dos coeficientes angular e linear  $\Delta_{\text{int}}h$  e K, respectivamente. A entalpia processo de interação foi calculada pela expressão:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{int}} / N_f \quad (3)$$

onde  $N_s$  foi obtido através da batelada.

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

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (4)$$

Onde T é a temperatura em Kelvin e R a constante dos gases.

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

# **Capítulo IV** **Resultados** **e** **Discussão**

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desenvolvimento de novos materiais exige, além do domínio experimental das rotas de síntese, a utilização de técnicas específicas de caracterização visando muitas vezes um entendimento dos sistemas em escala nanométrica. Nessa direção, serão descritos a seguir as várias ferramentas utilizadas no entendimento das superfícies das sílicas modificadas e o acompanhamento dos processos adsorptivos na interface sólido/líquido envolvendo esses sistemas.

### 4.1. Caracterização

#### 4.1.1. Análise Elementar e Área Superficial

Partindo-se dos percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes nas superfícies sintetizadas é possível determinar a quantidade das moléculas orgânicas ancorada nas mesmas e estabelecer sobre a densidade dessas entidades imobilizadas. Estes valores encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Percentagens (%) e número de moles ( $n = \text{mmol g}^{-1}$ ) para carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) contidos na superfície da sílica modificada obtidas através de análise elementar e dados de área superficial.

Superfície	C		H		N		S		S m <sup>2</sup> /g
	%	n	%	n	%	n	%	n	
<b>Sil-SH</b>	4,56	3,80	1,59	1,59	-	-	2,50	0,78	345
<b>Sil-SSH</b>	5,79	4,80	1,16	1,16	-	-	5,25	0,80	303
<b>Sil-Cl</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	357
<b>Sil-N</b>	8,60	7,17	2,60	2,60	3,20	2,28	-	-	276
<b>Sil-NSuc</b>	7,47	6,23	2,29	2,29	2,63	1,88	-	-	306

Observa-se na Tabela 1 que as quantidades de CH para as superfícies Sil-SH e Sil-SSH concordam com o aumento da cadeia orgânica do silano e das moléculas imobilizadas, seguindo da diminuição no teor de hidrogênio e do aumento no teor de

enxofre. Para as superfícies Sil-NSuc e Sil-N ocorreu uma diminuição nos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio que deve estar relacionada com os dois centros básicos de oxigênio incorporados a matriz pelo ancoramento do ácido oxálico na reação subsequente.

A determinação da área superficial específica,  $S_{\text{BET}}$  [51] está baseada na determinação do volume de nitrogênio gasoso adsorvido, a pressões variadas à 77 K. Para a sílica ativada usada na síntese das três superfícies a área superficial observada foi de  $484 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Para as sílicas Sil-SH e Sil-SSH, observou-se os valores  $345$  e  $303 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. Essa diminuição da área superficial em relação à sílica gel original 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. Para as sílicas Sil-Cl, Sil-N e Sil-NSuc observou-se valores de  $357$ ,  $276$  e  $306 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. A diminuição da área superficial para a Sil-N em relação a Sil-Cl significa que houve sucesso no ancoramento da nova molécula.

O acréscimo de área observado em Sil-NSuc, poderia evidenciar a lixiviação do grupo ancorante como no caso da sílica anterior, mas esse fato não foi elucidado pelas demais caracterizações. Pode ter havido uma perturbação maior na superfície da matriz funcionalizada com o agente sililante e com a molécula ancorada fazendo com que os sítios se distribuíssem de maneira mais homogênea do que em relação a Sil-N.

Podemos observar claramente o efeito da área superficial em relação a cada síntese de acordo com o conjunto de gráficos apresentados na Figura 12. A Figura 12(a) nos mostra que na primeira síntese, o decaimento da área em função do aumento da percentagem de carbono diminuiu de forma uniforme e fornecendo através da regressão linear um valor de  $r$  de  $0,99979$ . De fato este comportamento também evidencia o sucesso desta reação. Na Figura 12(b) que através da regressão linear temos o coeficiente de  $0,99992$ , que é maior do que na síntese anterior, apesar de que, nesta síntese a última apresentar um valor de área maior do que a etapa anterior. Este fato isoladamente não pôde comprovar que não houve sucesso na reação de síntese como já citamos anteriormente.



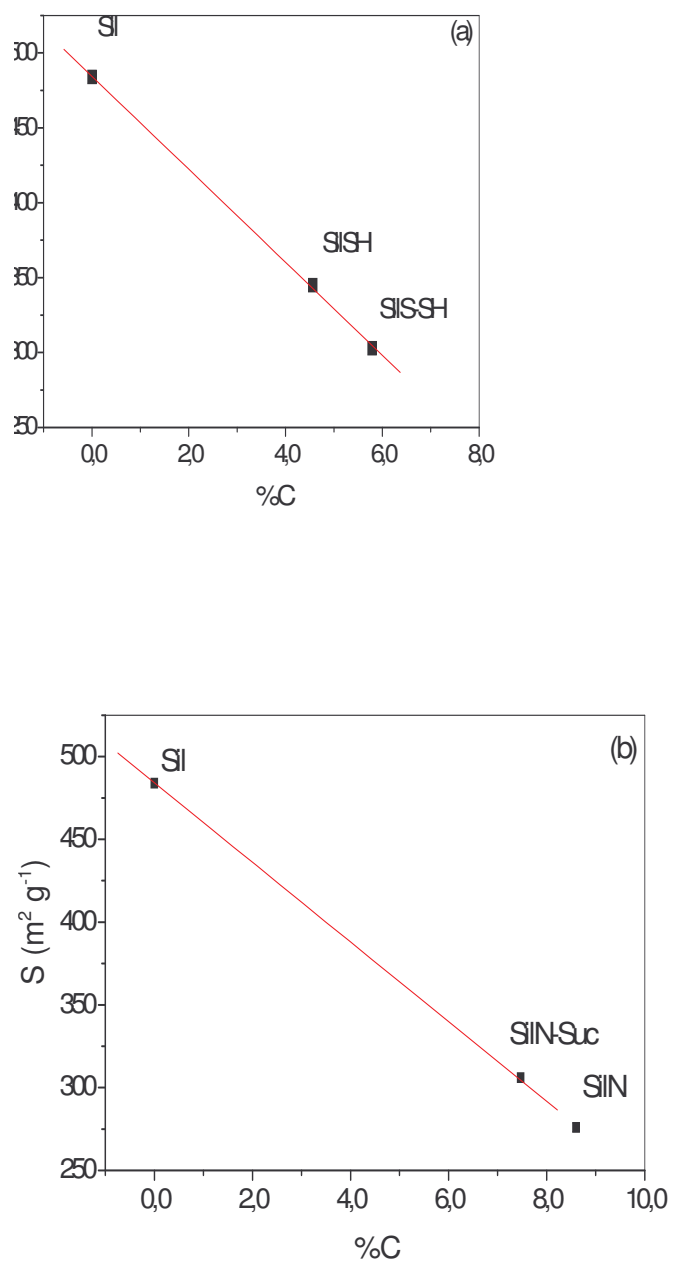


Figura 12. Relação entre a área superficial e a percentagem de carbono de cada sílica sintetizada para a síntese da SiI-SSH (a) e SiI-NSuc(b).

#### 4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das matrizes Sil-SH e Sil-SSH comparados com espectro da sílica gel ativada são mostrados na Figura 12. Foi detectada para sílica pura a banda larga na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída ao estiramento dos grupos OH presentes na superfície da matriz, além de moléculas de água adsorvida [28]. Uma outra banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular dos grupos OH da água. A banda na região de  $1050\text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento dos grupos siloxanos (Si-O-Si) que formam o esqueleto inorgânico. A banda em  $965\text{ cm}^{-1}$  é devida a deformação dos grupos silanóis livres, sendo esta bastante sensível a imobilização [67]. Após a imobilização do agente sililante MPTS e a reação subsequente com a molécula de sulfeto de etileno (ets), novas absorções foram detectadas. A banda em  $2564\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída ao modo vibracional de estiramento do grupo -SH, está presente em todas as superfícies modificadas com enxofre, ou seja, Sil-SH e Sil-SSH. Esses espectros apresentam também duas bandas em  $2950$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  as quais são características dos estiramentos assimétricos e simétricos no C-H dos grupos metilênicos ( $\text{CH}_2$ ), respectivamente [68].

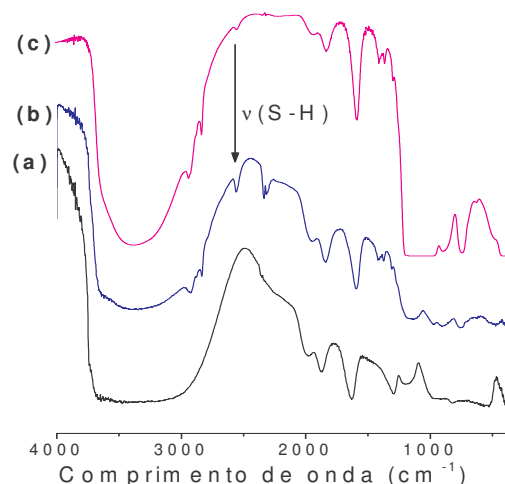


Figura 13. Espectros de absorção na região do infravermelho da Sílica gel (a), Sil-SH (b) e Sil-SSH (c).

Para as superfícies Sil-N e Sil-NSuc comparadas à sílica ativada, vemos na Figura 14 também as bandas características do esqueleto orgânico evidenciando que as reações ocorreram mantendo-se assim a matriz de partida. No espectro da superfície Sil-Cl, vemos o aparecimento da banda na região de  $2950\text{ cm}^{-1}$  que é característico da presença de ligação C-H além da diminuição da banda na região de  $980\text{ cm}^{-1}$ , mostrando claramente o ancoramento nos grupos OH presentes na superfície da sílica gel [67]. No espectro da superfície Sil-N manteve-se o aspecto da Sil-Cl sendo que a intensidade da banda na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  aumentou o que pode evidenciar a presença da banda de N-H que pode estar encoberta pela banda dos grupos silanóis que também se apresentam nesta faixa de comprimento de onda além da água adsorvida. As bandas de intensidade de  $2940$  e  $2810\text{ cm}^{-1}$  são devidas a deformação axial assimétrica e simétrica na ligação C-H presentes nas moléculas orgânicas ancoradas a superfície. A banda na região de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , também comum nos espectros, deve-se a presença de moléculas de água adsorvida na sílica [82]. Outra banda característica da ligação Si-OH, dos silanóis livres que cobrem a superfície do óxido, foi observada na região de  $960\text{ cm}^{-1}$ . no espectro da superfície Sil-NSuc a presença de uma nova banda em  $625\text{ cm}^{-1}$  que é consequência da deformação angular simétrica fora do plano de N-H de amida evidenciando o sucesso da reação pela formação da amida [68].

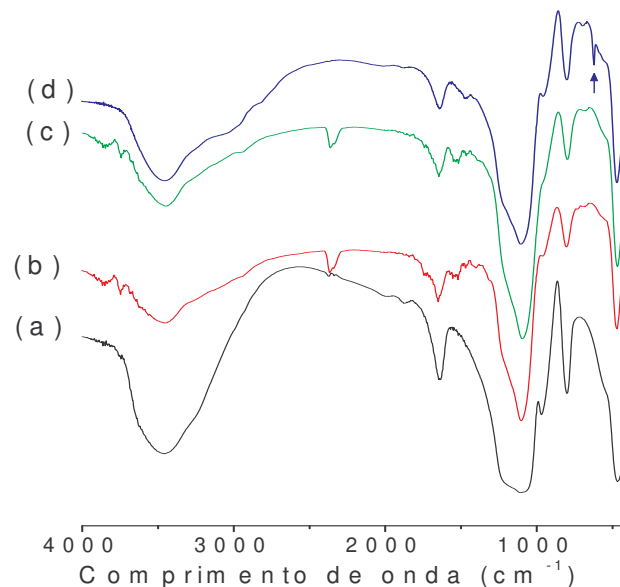


Figura 14. Espectros de Infravermelho: (a) Sílica ativada, (b) Sil-Cl, (c) Sil-NN e (d) Sil-NSuc.

### 4.1.3. Termogravimetria

Os dados obtidos por termogravimetria relacionados com os resultados de análise elementar serviram para informar sobre a estabilidade térmica desses materiais após as silanizações, mostrando assim uma relação direta entre a perda de massa e a quantidade de moléculas ancoradas na superfície da sílica.

A curva termogravimétrica da sílica gel apresenta uma perda de massa inicial de 1,0% na faixa entre 298 e 473 K, referente à água fisicamente adsorvida na superfície (Figura 15a). Com o aumento da temperatura o material apresenta uma segunda perda de massa de 2,6% relativa à condensação dos grupos silanóis na superfície a partir de 1170 K conforme ilustrado na Figura 15 a. Na superfície Sil-SH ocorreram duas perdas de massa: uma primeira de 1,1% entre 298 e 473 K, devido à água fisicamente adsorvida e uma segunda de 11,0% no intervalo de 525 a 1075 K, atribuída à decomposição dos grupos orgânicos ligados covalentemente à superfície da sílica. A matriz Sil-SSH mostrou uma primeira perda de 1,9% entre 298 e 358 K, similarmente atribuída à água fisicamente adsorvida, como ocorre com a sílica precursora. Uma segunda perda de massas de 16,4% no intervalo de 497 a 1079 K relativa à saída de grupos orgânicos ancorados na superfície da sílica além da condensação dos grupos silanóis em siloxanos.

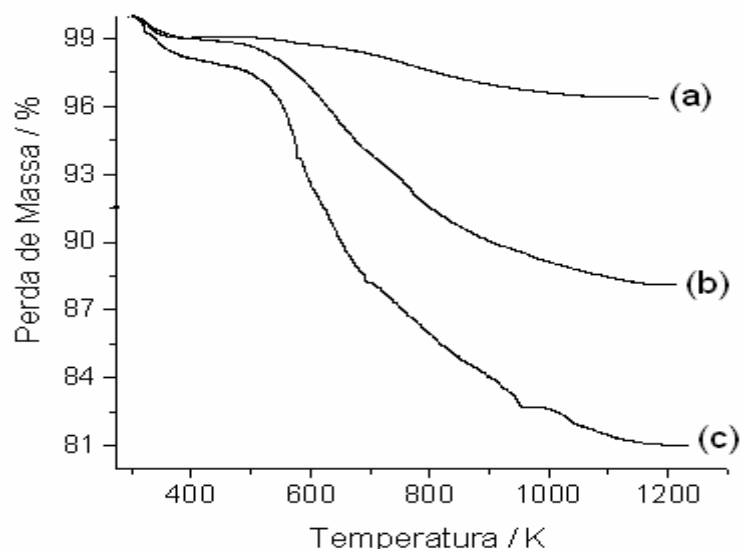


Figura 15. Curva termogravimétrica da sílica ativada (a), da matriz Sil-SH (b) e da matriz Sil-SSH (c).

Os dados de termodecomposição para as matrizes Sil-N e Sil-NSuc frente a sílica gel encontra-se na Figura 16. Para a Sil-N (Fig. 16b) detectou-se uma primeira perda de massa de 4,47% entre 298 e 485 K relacionada à perda de água fisicamente adsorvida. Uma segunda perda de massa 6,11% foi observada no intervalo de 490 a 1127 K relativa a decomposição dos grupos orgânicos ancorados a matriz juntamente com a condensação dos grupos silanóis. Para a Sil-N Suc (Fig. 16c) detectou-se inicialmente uma perda de massa de 3,98% no intervalo de 298 a 389 K é referente a perda de massa de água fisicamente adsorvida na matriz. A segunda perda de massa de 9,20% no intervalo de 427 a 556 K foi relacionada aos grupos orgânicos imobilizados a matriz inorgânica e a terceira perda de 14,19% no intervalo de temperatura de 600 a 1110 K relativa a condensação dos grupos silanóis que não participaram da reação de imobilização das moléculas orgânicas. O aumento da segunda perda de massa da Sil-N em relação a Sil-NSuc evidencia o ancoramento da nova molécula sob a matriz anterior, demonstrando assim que houve sucesso mudando-se a rota de imobilização das moléculas etilenodiamina e ácido oxálico sob a matriz funcionalizada com CPTS.

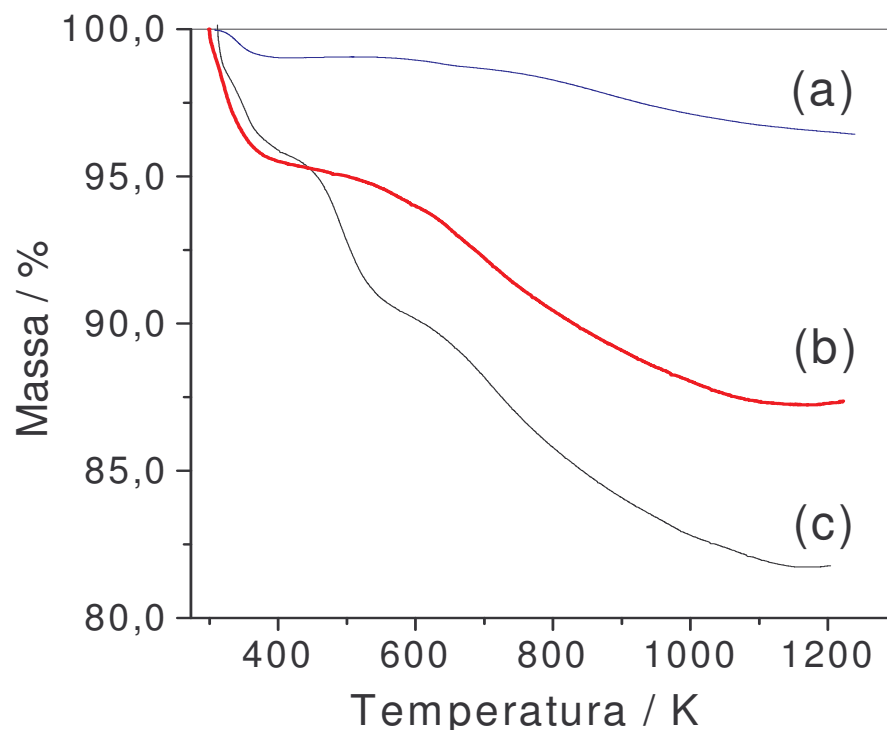


Figura 16. Curva termogravimétrica da sílica ativada (a), da matriz Sil-N (b) e da matriz Sil-NSuc (c).

As termodecomposições dos materiais estudados estão na Tabela 2 e Figura 18.

Tabela 2. Percentuais das perdas de massa ( $\Delta m$ ) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura ( $\Delta T$ ) da sílica e das sílicas organofuncionalizadas.

<b>Superfície</b>	<b>Perda de massa(%)</b>	<b>Faixa de Temperatura/ K</b>
Sílica gel	1,0	298 – 473
	2,6	1170
Sil-SH	1,1	298 – 473
	11,0	525 – 1075
Sil-SSH	1,9	298 – 358
	9,0	497 – 621
Sil-Cl	7,4	690 – 1079
	4,4	298 – 470
Sil-N	8,0	473 - 1113
	4,47	298 – 485
Sil-NSuc	16,84	490 – 1127
	3,98	298 - 388
	9,20	423 - 573
	14,19	603 - 1173

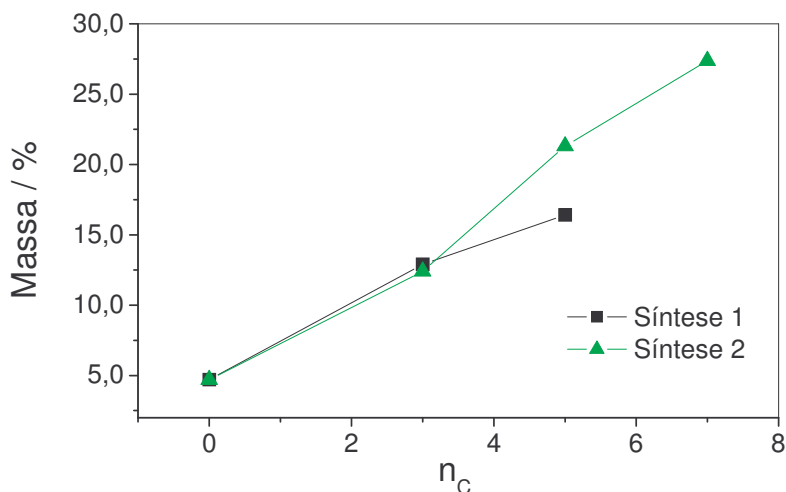


Figura 17. Perda de massa em relação ao número de carbonos para a síntese da Sil-SSH (síntese 1) e Sil-NSuc (síntese 2).

#### 4.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$

As análises de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  permite-nos obter resultados importantes como a imobilização dos grupos orgânicos na superfície da sílica gel e que de forma ocorreu esta imobilização e a confirmação da ligação covalente entre o agente sililante e os grupos silanóis dispersos na superfície da sílica gel.

As espécies Q que o silício pode apresentar na estrutura da sílica sem conter qualquer grupo orgânico imobilizado na superfície estão apresentadas na Figura 18.

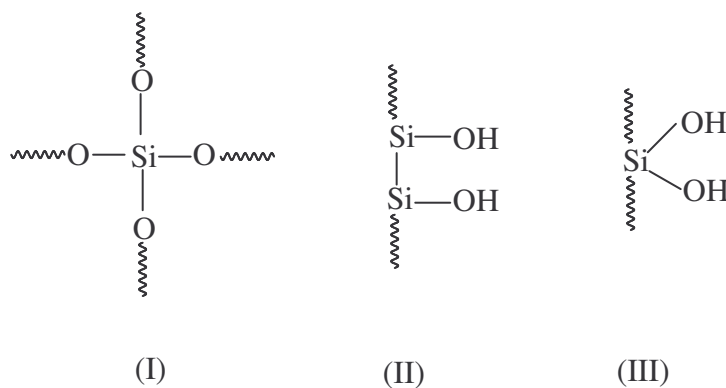


Figura 18. Estruturas das espécies químicas do núcleo do silício na sílica gel:  $Q^4$  (I),  $Q^3$  (II) e  $Q^2$  (III).

Quando ocorre a imobilização de um silano na matriz da sílica verifica-se aparecimento de mais espécies ao espectro que irão mostrar de que forma este silano está ligado covalentemente à matriz inorgânica. A Figura 19 traz as conformações destas espécies chamadas de T.

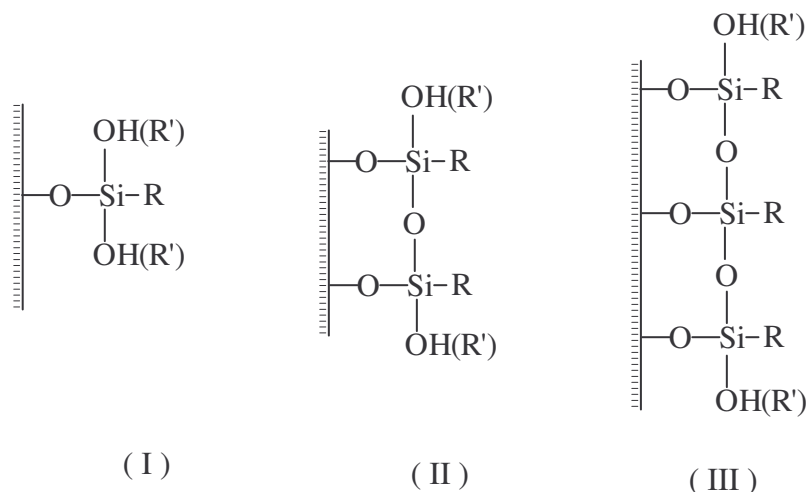


Figura 19. Estruturas das espécies químicas do T: T<sup>1</sup> (I), T<sup>2</sup> (II) e T<sup>3</sup> (III).

Os espectros de RMN CP/MAS de <sup>13</sup>C, no estado sólido, das matrizes Sil-SH e Sil-SSH são mostrados na Figura 20. Os sinais de deslocamento químico foram atribuídos conforme ilustrado no esquema inserido em cada figura. No espectro de <sup>13</sup>C, detectou-se um sinal em 49,6 ppm referente ao grupo metoxila remanescente na superfície Sil-SH, como mostra a Figura 20 (a). O espectro obtido após a reação com ets (superfície Sil-SSH) mostrou a permanência do sinal associado ao grupo metoxila em 49,4 ppm e picos em 8,9; 27,2; 32,6 e 38,5 ppm atribuídos aos carbonos 1 e aos carbonos equivalentes 2 e 3; 4 e 5, como pode ser visto na Figura 20 (b).



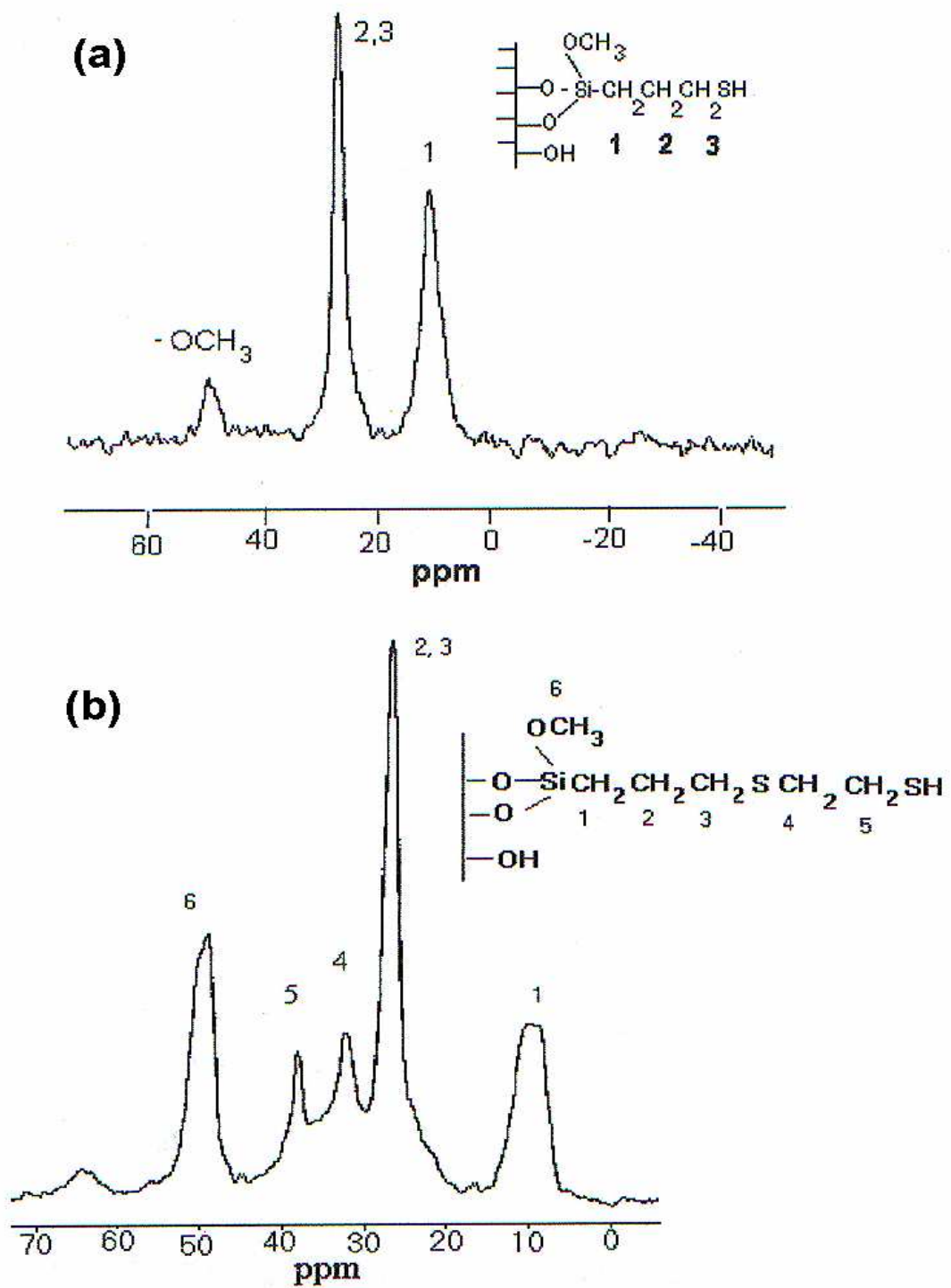


Figura 20. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  da superfície Sil-SH (a) e da superfície SSil-SSH (b).

Os espectros de RMN-CP/MAS de  $^{29}\text{Si}$  das matrizes Sil-SH e Sil-SSH foram de grande importância por evidenciar o ancoramento efetivo do agente sililante e das moléculas orgânicas na superfície da sílica gel. No espectro da sílica gel ativada foram detectados absorções em -110 ppm atribuído ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos  $\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_4$  ( $\text{Q}^4$ ) os quais formam o esqueleto da sílica; um outro pico em -99 ppm que indica a presença de silício ligado a um grupo hidroxila caracterizando assim um silanol livre e a outros três grupos siloxanos  $\text{Si}^*(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_3$  ( $\text{Q}^3$ ) e mais um em -92 ppm devido a átomos de silício ligado a dois grupos hidroxila chamados assim de grupos silanóis do tipo germinal  $\text{Si}^*(\text{OH})_2(\text{OSi}\equiv)_2$  ( $\text{Q}^2$ ) [55,68]. O espectro para sílica modificada com MPTS, Fig 21(a) mostra a permanência dos picos em -110,7 e -101,0 ppm, devido aos grupos silanóis livres e siloxanos, respectivamente. Foram ainda detectados três novos picos. Um pico em -66,4 ppm que foi atribuído ao átomo de silício ligados a três grupos siloxanos e um grupo orgânico pendente, do tipo  $\text{R-Si}^*(\text{OSi}\equiv)_3$ . Um outro em 56,8 ppm o qual está associado ao silício ligado ao carbono proveniente do organossilano, do tipo  $\text{R-Si}^*(\text{OSi}\equiv)_2(\text{OH})$  e finalmente o pico em -47,2 ppm devido ao átomo de silício do tipo  $\text{R-Si}^*(\text{OSi}\equiv)(\text{OH})_2$  [68]. A seqüência de sinais observados são praticamente os mesmos para as superfícies modificadas, Sil-SH e Sil-SSH, apenas diferindo em intensidades, como pode ser observado na Figura 21.

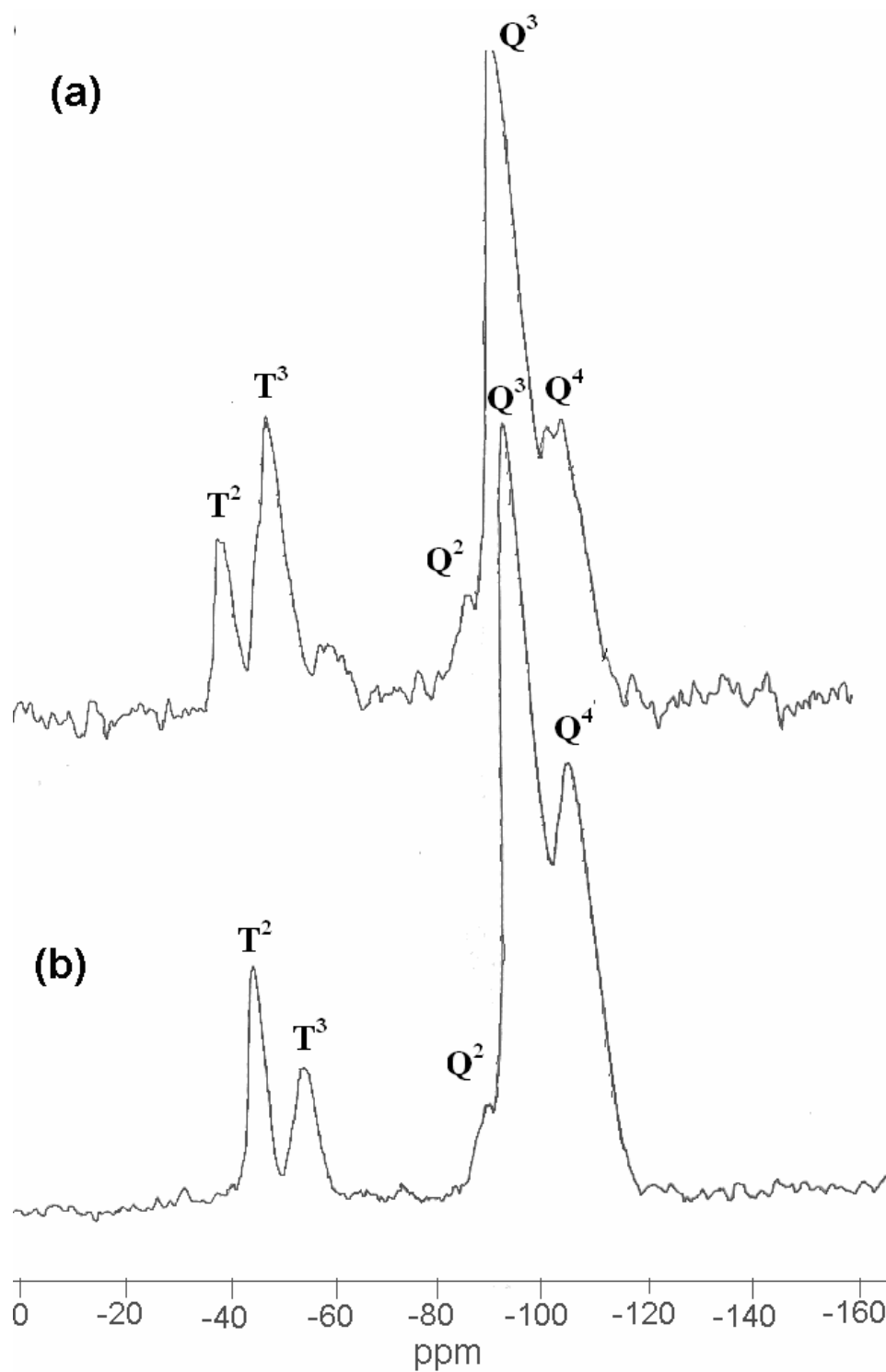


Figura 21. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  dos compostos Sil-SH (a) e Sil-SSH (b).

A superfície Sil-NSuc foi caracterizada por  $^{13}\text{C}$  e por  $^{29}\text{Si}$  além da análise de  $^{29}\text{Si}$  da Sil-Cl tendo como maior propósito identificar se a imobilização do agente sililante ocorreu de forma efetiva.

Os espectros de RMN CP/MAS  $^{29}\text{Si}$ , no estado sólido para Sil-Cl e Sil-NSuc estão mostrados nas Figuras 22 e 23, respectivamente. Estes espectros apresentam os três picos característicos da estrutura da sílica além de mais dois outros picos que confirma a imobilização do silano na matriz. Para a Sil-Cl na Figura 22, o pico em aproximadamente -50,0 ppm é atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica que pode ser representado pela forma  $\text{R-Si}^*-(\text{OSi}\equiv)_2\text{-X}$  definido como  $\text{T}^2$  sendo X um grupo  $-\text{OH}$  ou  $-\text{OCH}_3$  que não sofreram hidrólise. O pico em aproximadamente 60,0 ppm foi atribuído também ao silício ligado a cadeia orgânica sob a forma de  $\text{R-Si}^*-(\text{OSi}\equiv)_3$  referente a espécie siloxano  $\text{T}^3$  em que o grupo R representa a cadeia orgânica do CPTS. O pico em aproximadamente 90,0 ppm foi relacionado à presença de silício ligado a um grupo  $-\text{OH}$  caracterizando grupos silanóis do tipo geminal  $\text{Si}^*(\text{OH})_2(\text{OSi}\equiv)_2$  na qual dois grupos  $-\text{OH}$  ligam-se à um átomo de silício [68]. O pico em aproximadamente 102 ppm ( $\text{Q}^3$ ) referiu-se à presença de silício ligado a um grupo silanol e a outros três grupos siloxanos  $\text{Si}^*(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_3$ . O pico em aproximadamente 110 ppm ( $\text{Q}^4$ ) é referente ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos  $\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_4$  os quais formam o esqueleto da sílica [55]. Para a superfície Sil-NSuc (Fig. 23) foram detectados inicialmente dois picos em 112 e 102,3 ppm devido aos grupos silanóis e siloxanos, respectivamente [55]. Foram registrados ainda dois picos característicos de átomo de silício ligado a cadeia orgânica em 69,23 ppm referente a espécie  $\text{T}^3$  e em 58,81 ppm referente a espécie  $\text{T}^2$  [68].

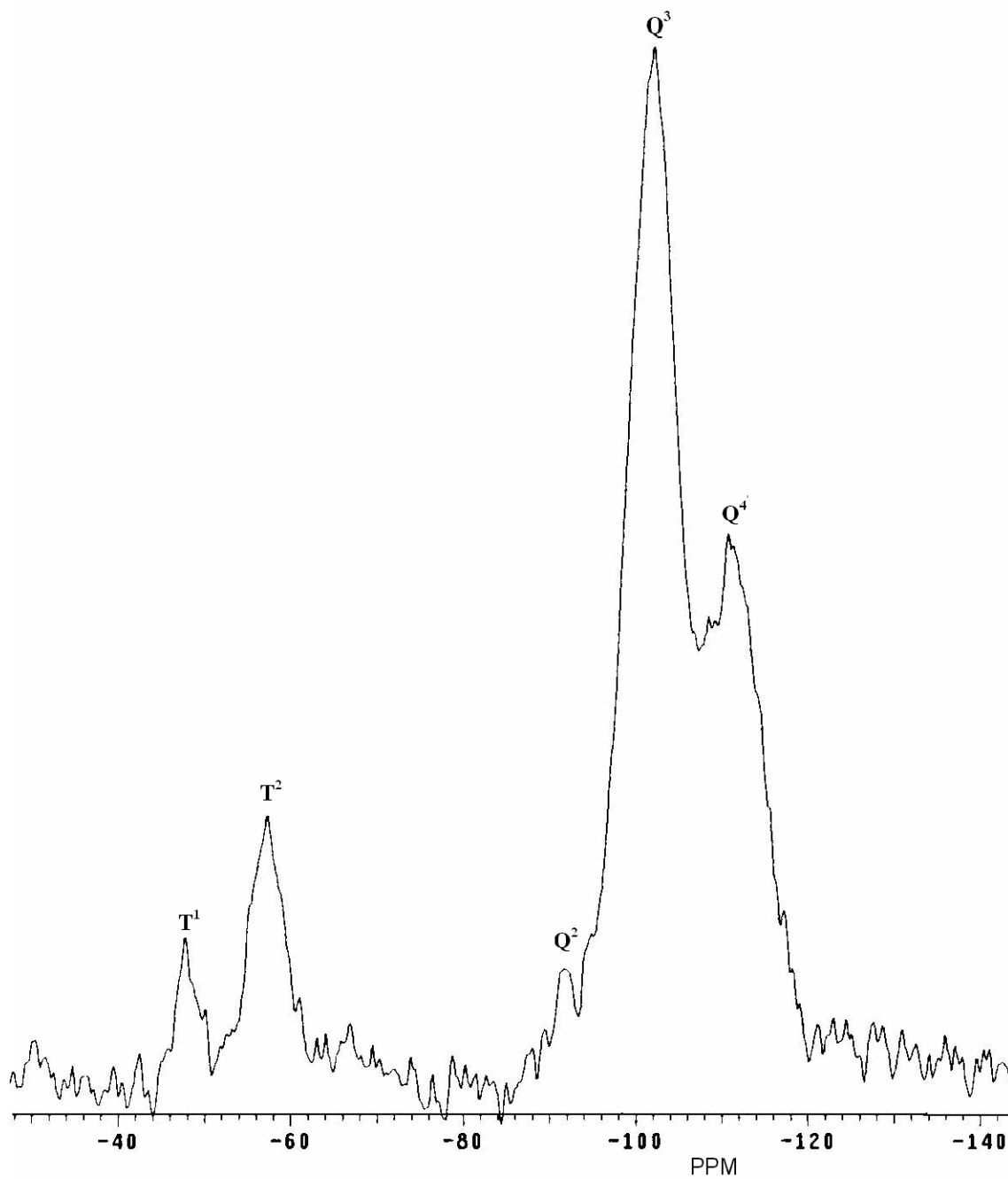


Figura 22. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da Sil-CI

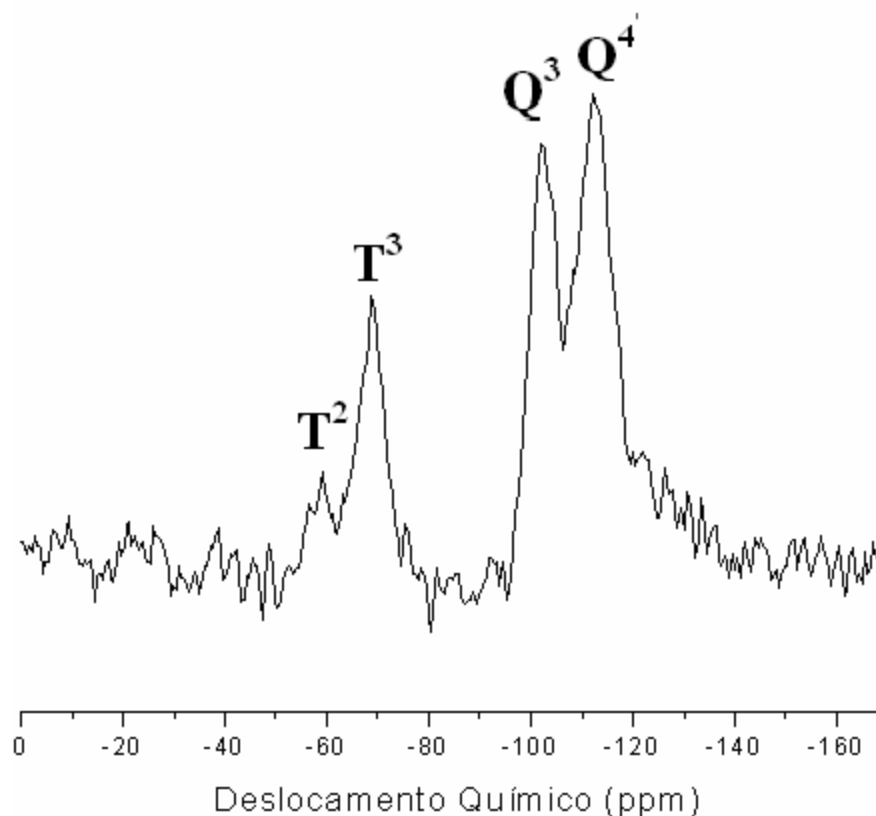
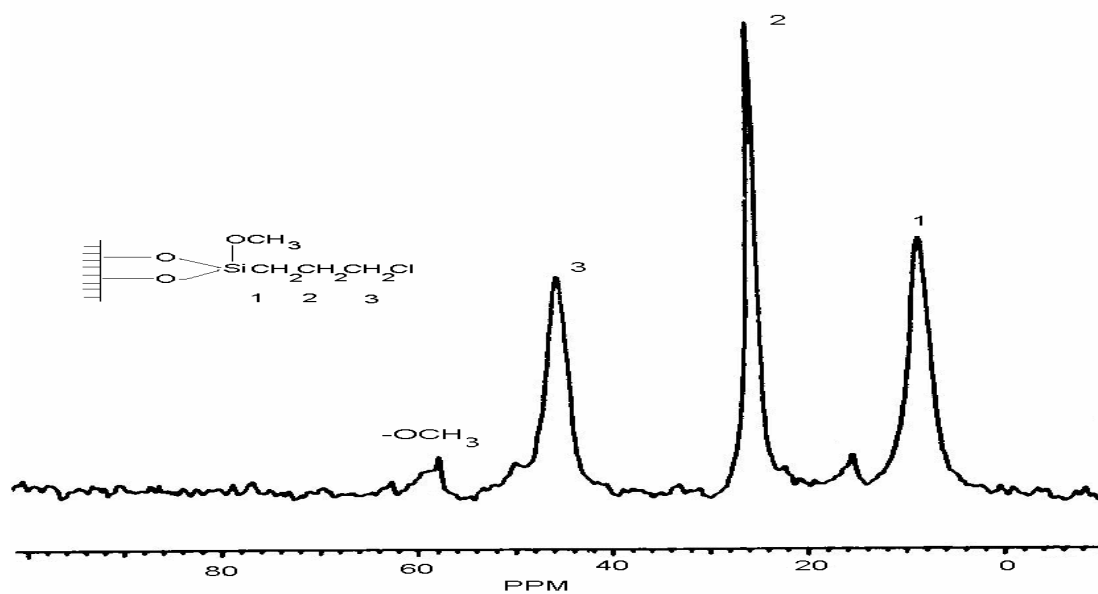
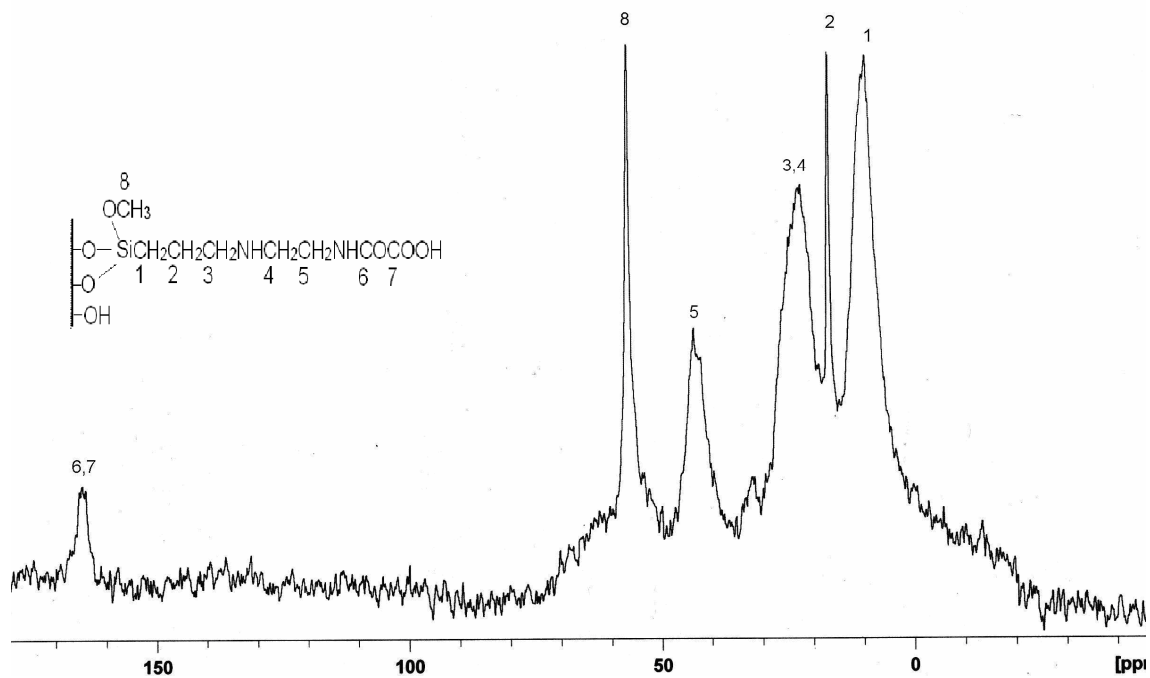


Figura 23. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da sílica modificada Sil-NSuc

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  pela técnica CP/MAS no estado sólido das Sil-Cl e Sil-NSuc estão apresentados nas Figuras 24 e 25 respectivamente. Para a sílica Sil-Cl foram registrados os sinais de quatro carbonos quimicamente diferentes, conforme ilustrado no esquema da Figura 24.

Para a superfície Sil-NSuc o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  observou-se a presença de 6 picos referentes aos carbonos quimicamente diferentes em 9,58; 16,98; 22,40; 43,58; 56,82 e 164,8 ppm referem-se aos carbonos 1, 2, 3 e 4, 5, 6 e 7, 8 como mostrado na Figura 25.

Figura 24. Espectro de  $^{13}\text{C}$  da Sil-ClFigura 25. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da Sílica Sil-NSuc

#### 4.1.5. Adsorção de metais divalentes

A modificação da superfície da sílica com moléculas contendo sítios ativos possibilita que haja interação de cátions dissolvidos em meio aquoso. O estudo foi realizado com os cátions divalentes de cobre, cobalto, níquel, mercúrio, chumbo e cádmio como descrito na seção 3.3.5.

No processo de adsorção de batelada, uma característica bastante forte é a coloração das matrizes quando estas entram em contato com soluções dos sais em estudo, evidenciando a capacidade complexante das sílicas modificadas devidos aos seus sítios ativos.

As isotermas obtidas seguiram basicamente o mesmo tipo de perfil para os cátions estudados, havendo apenas a variação na intensidade de adsorção que está diretamente relacionada com a disponibilidade dos centros básicos de Lewis das cadeias pendentes [45].

A matriz modificada Sil-SSH contém dois átomos de enxofre atuando como ligantes bidentados 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 nas cadeias orgânicas ligadas covalentemente ao esqueleto inorgânico. As isotermas de adsorção dos íons metálicos e suas formas linearizadas são apresentadas nas Figuras 26 e 27. As capacidades máximas de adsorção  $n^s$  foram 2,2; 2,4 e 3,3  $\text{mmol g}^{-1}$  para os cátions divalentes Cd, Pb e Hg, respectivamente na superfície Sil-SSH. Os resultados demonstraram que a interação do mercúrio foi mais efetiva, reforçando a alta preferência do enxofre pelo mercúrio. Esse fato também expressa claramente a alta afinidade de interação entre ácido mole/base mole [47], como uma consequência da grande população de centro básico mole na superfície da sílica.

A isoterma de adsorção para a matriz Sil-NSuc está apresentadas na Figura 28. As capacidades máximas de adsorção  $n^s$  foram 1,15; 1,65 e 1,61  $\text{mmol g}^{-1}$  para os cátions Cu, Ni e Co respectivamente. As capacidades máximas de adsorção foram 1,31; 1,89; 1,79  $\text{mmol g}^{-1}$  para a mesma seqüência de metais.



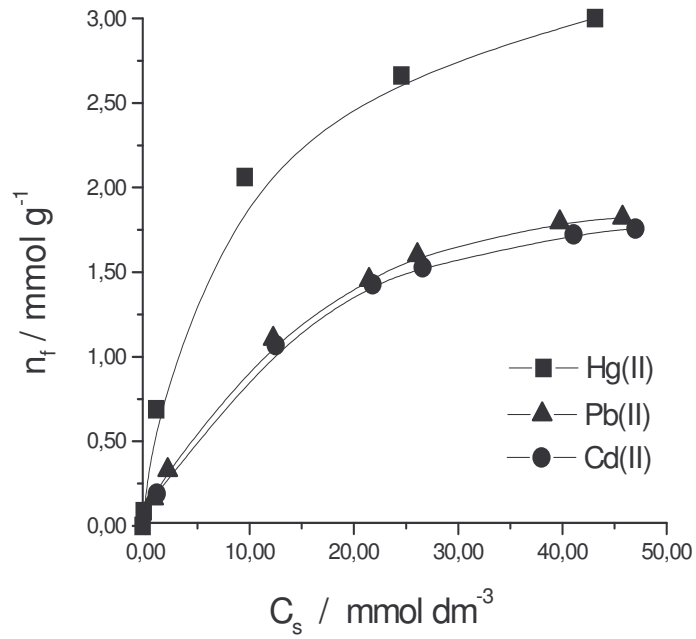


Figura 26. Isoterma de adsorção de cloretos divalentes de Hg, Pb e Cd sobre a superfície Sil-SSH, a temperatura ambiente.

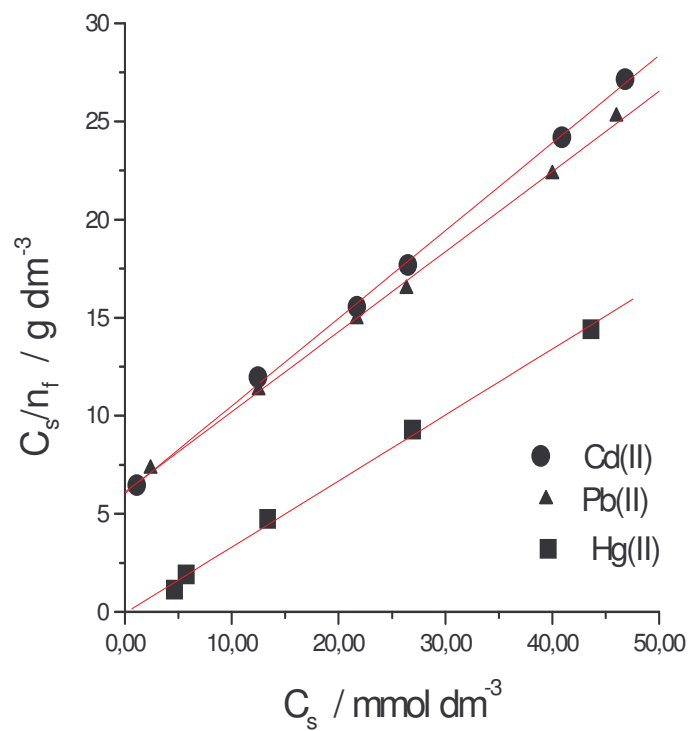


Figura 27. Forma linearizada das isotermas de adsorção para cloretos divalentes de Hg, Pb e Cd, na superfície Sil-SSH.

Os processos de interação de cátions metálicos envolvendo grupos amino da etilenodiamina têm sido usados como adsorbentes e isolamento de metais de transição devido à ação complexante do centro de nitrogênio frente a estes metais. As isotermas da interação dos cátions com a matriz Sil-NSuc, que contém a molécula da etilenodiamina está na Figura 28.

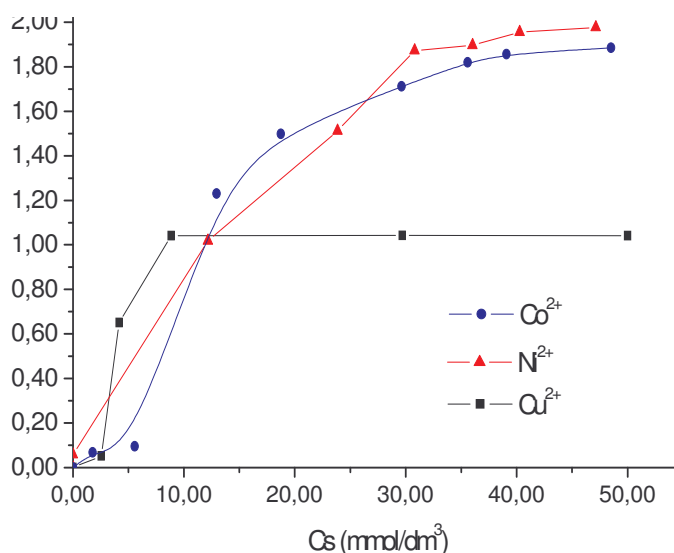


Figura 28. Isoterma de adsorção dos metais de transição na matriz Sil-NSuc, a temperatura ambiente.

Os resultados da adsorção para as três matrizes e da adequação dos dados à equação modificada de Langmuir se encontram resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Número de mols adsorvidos ( $n_f$ ), número máximo de mols adsorvidos ( $n^s$ ) obtidas segundo o modelo de Langmuir para interação dos cloretos dos cátions divalentes em meio aquoso nas superfícies Sil-SSH e Sil-NSuc.

Superfície	M <sup>2+</sup>	$n_f$ (mmol/g)	$n^s$ (mmol/g)	r
Sil-SSH	Cd	1,73	2,2	0,9995
	Pb	1,82	2,4	0,9993
	Hg	2,99	3,3	0,9985
	Cu	1,15	1,31	0,9989
Sil-NSuc	Ni	1,65	1,82	0,9975
	Co	1,61	1,79	0,9984

#### 4.1.6. Dados termoquímicos

Buscando um entendimento maior sobre a interação dos cátions metálicos com as superfícies, foi realizado um estudo termoquímico dos sistemas através do método de titulação calorimétrica. Como descrito anteriormente, o efeito térmico da adsorção dos metais nos sítios ativos das superfícies foi determinado pela subtração do efeito térmico da titulação pelo efeito térmico da diluição, obtendo-se assim o efeito da interação cátion/centro básico. Sendo assim, deve-se interagir uma quantidade mínima de sítios ativos ( $10^{-4}$  mol) com excesso de metal para que o efeito térmico envolvido na reação seja quantificado, neste caso centros básicos de enxofre. Para a superfície Sil-SSH, de acordo com a Tabela 1 mostra que a quantidade de centros básicos de enxofre é de 1,60 mmol por grama de sílica funcionalizada, então a quantidade de sílica a ser titulada é de 0,0625g.

A solução fonte do metal foi adicionada ao vaso de reação (2mL) de concentração 0,1M e o efeito térmico da interação do metal sob a superfície foi medido ( $Q_t$ ). Assim sob as mesmas condições experimentais, foi obtido o efeito de diluição térmico da solução de cátions na ausência da superfície Sil-SSH ( $Q_d$ ). O efeito térmico líquido da adsorção do cátion na superfície em estudo foi dado pela equação:  $Q_r = Q_t - Q_d$ . A variação do entalpia integral da reação ( $\Delta_{int}h$ ) foi calculado por uso da expressão  $\Delta_{int}h = Q / n^s$  onde  $n^s$  é o número máximo adsorvido de cátions, obtidos através da linearização das isotermas de concentração realizadas no estudo de adsorção realizado anteriormente e apresentado na Tabela 3.

A titulação foi realizada sob as mesmas condições para soluções dos metais Pb(II), Hg(II) e Cd(II) de concentrações 0,1M respectivamente.

De acordo com a equação modificada de Langmuir (2) temos:

$$\frac{X}{\Delta_r h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{int}h} + \frac{X}{\Delta_{int}h}$$

Onde X é a fração molar de cada cátion em solução,  $\Delta_r h$  é a entalpia integral da reação de adsorção, K é um fator de proporcionalidade (inclui a constante de equilíbrio) e  $\Delta_{int}h$  é o calor de adsorção para a formação da monocamada da massa unitária do material imobilizado. A fração molar do metal central em equilíbrio foi calculada com a ajuda do  $n^s$  obtido pela batelada no estudo de adsorção. Estes valores associados com os dados da titulação calorimétrica permitem obter o valor

de  $\Delta_{\text{int}h}$  da monocamada formada na superfície e simultaneamente  $K$ . O  $\Delta H$  avalia a entalpia de adsorção, onde este foi calculado considerando o  $n^{\text{s}}$  através da expressão:  $\Delta H = \Delta_{\text{int}h} / n^{\text{s}}$ . Destes valores outros dados termodinâmicos, como  $\Delta G$  e  $\Delta S$  também foi calculado desses valores baseado em expressões  $\Delta G = -RT \ln K$  e  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)T^{-1}$ , e os resultados são listados na Tabela 3.

A Tabela 4 apresenta os dados termoquímicos da interação dos cátions com as superfícies selecionadas. A entalpia dos processos de adsorção uma evidencia que o este processo ocorre na interface sólido/liquido foram negativos, isto é, exotérmicos demonstrando assim que estes processos são favoráveis na formação dos complexos com os sítios ativos básicos dos grupos pendentes [69]. Os valores negativos da energia de Gibbs evidenciam que os processos de interação são favoráveis. Partindo dos dados de entalpia e energia livre aplicando a equação de Gibbs, calcularam-se os valores de entropia para os processos. Como se observa, os valores apresentados são positivos, configurando a ocorrência de processos termodinamicamente favorecidos.

Tabela 4. Dados termoquímicos da interação dos metais de transição com as matrizes Sil-SSH.

Superfície	$M^{2+}$	$-\Delta H(\text{kJ/mol})$	$-\Delta G(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol.K})$
Sil-SSH	Cd	$7,33 \pm 0.2$	$22,22 \pm 0.67$	$50 \pm 2$
	Pb	$1,52 \pm 0,1$	$22,26 \pm 0.45$	$69 \pm 3$
	Hg	$4,11 \pm 0.2$	$23,29 \pm 0.73$	$64 \pm 3$

Podemos notar através da comparação das tabelas 3 e 4 que apesar da seqüência de afinidade mostrada através do estudo de adsorção, os dados termoquímicos não seguem esta mesma seqüência. Uma justificativa para este fato seria a forma que cada metal interage com os centros ativos da matriz organofuncionalizada (monodentada ou bidentada, por exemplo). No caso do Hg (II) que tem a maior afinidade, pode estar ligado à matriz de forma monodentada, enquanto o Cd(II) que tem a menor afinidade para os metais estudados pode estar interagindo de forma bidentada por exemplo, resultando assim num maior efeito térmico.

# Capítulo V

## conclusões

## 5.0 CONCLUSÕES

A superfície da sílica gel organofuncionalizada contendo grupos tiol foi preparada e caracterizada com sucesso.

A imobilização do agente sililante CPTS e a posterior imobilização da molécula do ácido succínico sobre a superfície da sílica gel foi obtida com sucesso, como mostrou as análises de caracterização da mesma. No intuito de aumentar os centros básicos da matriz Sil-NSuc.

O estudo de adsorção de cátions divalentes em meio aquoso sob a superfície Sil-SSH teve a seguinte seqüência de afinidade:  $Hg < Pb < Cd$ . Os valores termodinâmicos da adsorção mostram que ocorrem interações favoráveis de acordo com os dados de entalpia, energia de Gibbs e entropia.

A exploração do potencial adsorvente da matriz Sil-NSuc com cátions divalentes em meio aquoso na superfície mostrou a seqüência de afinidade seguinte:  $Ni < Co < Cu$ .

Todas as superfícies sintetizadas neste trabalho mostraram capacidade de adsorção de metais de transição conforme foi demonstrado pelo estudo através das isotermas de adsorção, sugerindo assim que estes materiais podem ser usados em amostras reais para a remoção de contaminantes como é o caso da água de efluentes industriais.

Como perspectivas futuras fica a necessidade de ampliar a quantidade de metais de transição investigados tanto na adsorção quanto na calorimetria para ambas as matrizes, verificar a influência da força iônica e do pH nestas interações e aplica-las numa situação real.

**Capítulo VI**  
**Referências**  
**Bibliográficas**

## 6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Poliakoff, M.; Fitzpatrick, J. M.; Farren, T. R.; Anastas, P. T.; *Science*, 297, **2002**, 807.
2. Graedel, T.; *Green Chem.* 1, **1999**, G126.
3. Clark, J. H.; *Green Chem.* 1, **1999**, 1.
4. Tundo, P.; Anastas, P.; Black, D. S.; Breen, J.; Collins, T.; Memoli, S.; Myiamoto, J.; Polyakoff, M.; Tumas, W.; *Pure Appl. Chem.* 72, **2000**, 1207.
5. Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; *Chem. Commun.* **1998**, 853.
6. Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 303.
7. Anatas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; *Acc. Chem. Res.* 35, **2002**, 686.
8. Arakaki, L. N. H., Augusto Filha, V. L. S., Espínola, J. G., Fonseca, M. G., Oliveira, S. F., Arakaki, T., and Airoidi, C., *J. Environ. Monit.*, 5, **2003**, 366.
9. Winterton, N.; *Green Chem.* , 3, **2001**, G73.
10. Trost, B. M.; *Science*, 254, **1991**, 1471.
11. Trost, B. M.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 34, **1995**, 259.
12. Lima, I. S., Lazzarin, A., Airoidi, A., *Intern. J. of Biological Macrom.*, 36, **2005**, 79.
13. Fonseca, M. G., Airoidi, C., *J. Coll. Interf. Sci.* 240, **2001**, 229.
14. Fonseca, M. G. Oliveira, M. M., Arakaki, L. N. H., Espínola, J. G. P., Airoidi, C., *J. Coll. Interf. Sci.*, 285, **2005**, 50.



15. Krishanan E. R., Utrecht P. W., Paatkar, A. N., Davis , J. S., Pour S. G., and Foerst M. E., *Pollution Technology*, **1993**, 207.
16. Matte T. D., and Jacobs, D. E., *J. Urban Health. Bull*, **7**, **2000**, 77.
17. Thomas, K. W., Pellizzari, E. D., and Berry, M. R., *J. Expos. Anal. Environ. Epidemio*, **9**, **1999**, 402.
18. Sales, J. A. A.; Airoidi, C.; *Thermochim. Acta*, **427**, **2005**, 77.
19. Sales, J. A. A.; Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, **70**, 135.
20. Das, B .K., Clark, J. H., *Chem. Commun.*, **2000**, 605.
21. Macquarie, D. J.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Sartori,G.; Sartorio, R.; *Appl. Catal. A: General*, **246**, **2003**, 183.
22. Severin, I., Abdin, R. El., Poulain, M., *Optics & Laser Technology*, **39**, **2007**, 435.
23. Unger, K. "Porous Sílica, Its Proprieties and Use as a Support in Column Liquid Chromatography", *Elsevier Scientific Co.*, **1979**.
24. Auler,L. M.L.A., Silva, C. R., Collins, K. E., Collins, C. H., *J. Chromatogr. A.*, **1073**, **2005**, 127.
25. Silva, C. R., Airoidi, C., Collins, K. E., Collins, C. H., *J. Chromatogr. A*, **1114**, **2006**, 52.
26. Silva, R. B., Silva, C. R., Airoidi, C., Collins, C. H., Jardim, I. C. S. F., *Microchem. J.*, **82**, **2006**, 150.
27. Bottoli, C. B. G., Collins, K. E., Collins, C. H., *J. Chromatogr. A*, **948**, **2002**, 121.

28. Arakaki, L. N. H., Airoidi, C., *Polyhedron*, 19, **2000**, 367.
29. Arakaki, L. N. H., Nunes, L. M., Simoni, J. A., Airoidi, C., *J. Coll. Interf. Sci.*, 228, **2000**, 46.
29. Iler, R. K., *The Chemistry of Sílica*, John Wiley & Son, New York, **1979**.
31. Price, P. M.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 101.
32. Macquarrie, D. J.; *Green Chem.*, 1, **1999**, 195.
33. Macquarrie, D. J.; *Phil. Trans. R., Soc. Lond. A*, 358, **2000**, 419.
34. Macquarie, D. J.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Sartori, G.; Sartorio, R.; *Appl. Catal. A: General*. 246, **2003**, 183.
35. Arakaki, L. N. H., Espínola, J. G. P. Fonseca, M. G., Oliveira, S. F., Sousa, A. N., Arakaki, T., Airoidi, C., *J. Coll. Interf. Sci.*, 273, **2004**, 211.
36. Arakaki, L. N. H., Nunes, L. M., Airoidi, C., *J. Coll. Interf. Sci.*, 228, **2000** 46.
37. Voronkov, M. G., Vlasova, N. N., Pozhidaev, Y. N., *Appl. Organometal. Chem.*, 14, **2000**, 46.
38. Airoidi, C.; Farias, R. F.; *Quím. Nova*, 23, **2000**, 496.
39. Oliveira, E. *Dissertação de Mestrado*, UnB, 22, **2006**.
40. Jose, N. M., Prado, L. A. S. A., *Quím. Nova*, 2, **2005**, 283.
41. Prado, A. G. S., Farias, E. A., Padilha, P. M., *Quím. Nova*, 28, **2005**, 1.
42. Sales, J. A. A., Prado, A. G. S., Airoidi, C., *Polyhedron*, 21, **2002**, 2647.

43. Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B. K., *Talanta*, 62, **2004**, 1105.
44. Sales, J. A. A.; Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Surf. Scien.* 590, **2005**, 51.
45. Santos, M. R. M. C. and Airoid, C., *J. Coll. Interf. Sci.*, 183, **1996**, 416.
46. Simoni, J. A., Airoidi, C., Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., *Colloids Surf. A*, 166, **2000**, 109.
47. Augusto Filha, V. L. S., Wanderley, A. F., Sousa, K. S., Espínola, J. G. P., Fonseca, M. G., Arakaki, T., Arakaki, L. N. H., *Colloids Surf. A*, 279, **2006**, 64.
48. C. Airoidi; L. N. H. Arakaki, *J. Coll. Interf. Sci.*, 249, **2002**, 1.
49. Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 40, **1918**, 1361.
50. B. Ozkaya, *J. Hazard. Mater.*, B129, **2006**, 158.
51. Brunauer, S., Emmet, P., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, **1938**, 309.
52. Airoid, C., Arakaki, L. N. H., *Polyhedron*, 20, **2001**, 929.
53. Airoidi, C., Arakaki, L. N. H., *J. Coll. Interf. Sci.*, 249, **2002**, 1.
54. Sales, J. A. A., Prado, A. G. S., Airoidi, C., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 70, **2002**, 135.
55. Sales, J. A. A., Petrucelli, G. C., Oliveira, F. J. V. E., Airoidi, C. *J. Coll. Interf. Sci.*, 297, **2006**, 95.
56. Marsh, K. N, O'Hare, P. A. G., "*Solution Calorimetry*", IV, Blackwell Scientific Publications, London, **1994**.

57. Gill, S. J., Wadsö, I., *J. Chem. Thermodyn.*, 16, **1984**, 343.
58. Sodr , F. F., Lenzi, E., Costa, A. C. S., *Quim. Nova*, 24, **2001**, 324.
59. Iijima, M., Tsukada, M., Kamiya, H., *J. Coll. Interf. Sci.*, 305, **2007**, 315.
60. Takai, C., Fuji, M., Takahashi, M., *Colloids Surf. A*, 292, **2007**, 79.
61. Miao, T., Wang, L., *Tetrahedron Letters*, 48, **2007**, 95.
62. Epifani, M.; Leo, G.; Lomascolo, M.; Vasanelli, L.; Manna, L.; 26, **2003**, 441
63. Sae-oui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U., Hatthapanit K., *European Polymer Journal*, 43, **2007**, 185.
64. Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>a</sup> ed., Oxford, **1988**.
65. Vogel, A. I., *Análise Química Quantitativa*, 5<sup>a</sup> Ed, LTC, Rio de Janeiro, **1992**, 271.
66. C. Airoidi, em “*Química de Coordena o – Fundamentos e Atualidades*”, R. F. Farias, Ed.  tomo ,Campinas, p.123 , **2005**.
67. Rao, Y. V. S., De Vos, D. E., Jacobs, P. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* 36, **1997**, 2661.
68. Silverstein, R. M., Webster, F. X., “*Identifica o Espectrométrica de Compostos Orgânicos*”, 6<sup>a</sup> Ed, LTC, Rio de Janeiro, **2000**.
69. Fonseca, M. G., Simoni, A. S., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 369, **2000**, 17.
70. Fonseca, M. G., Airoidi, C., *J. Coll. Interf. Sci.* 240, **2001**, 229.

71. Fonseca, M. G., Airoidi, C., *J. Soc. Dalton Trans.*, 3687, **1999**.
72. Sousa, K. S., Augusto Filha, V. L. S., Pinto, V. H. A., Fonseca, M. G., Espínola, J. P. S., Arakaki, L. N. H., *Quim. Nova*, Quimissorção dos cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico – A influência do pH e força iônica, **2006**, aceito para publicação.

# 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](#)