



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

“PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MATERIAIS
NANOESTRUTURADOS SUPORTADOS EM SÍLICA GEL”

LEONARDO LATARO PAIM

Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

*Dissertação apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, como
requisito para a obtenção do título de Mestre.*

Ilha Solteira – SP

2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

P143p

Paim, Leonardo Lataro

Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel / Leonardo Lataro Paim. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2007
115 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2007

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo
Bibliografia: p. 105-115

1. Silsesquioxanos. 2. Dendrímeros. 3. Sílica gel. 4. Metais – Absorção e adsorção.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel

AUTOR: LEONARDO LATARO PAIM

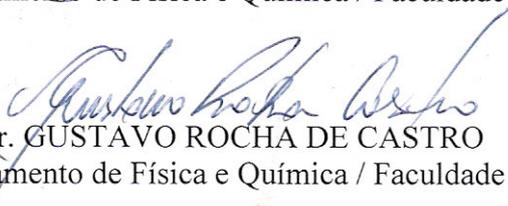
ORIENTADOR: PROF. DR. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

DATA DA REALIZAÇÃO: 28 DE JUNHO DE 2007

Aprovada com parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO - Orientador
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira



Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira



Prof. Dr. NELSON RAMOS STRADIOTTO
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química de Araraquara

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

“Todas as coisas boas duram o bastante para serem inesquecíveis”.

autor desconhecido

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a três pessoas:

Minha querida e muito dedicada mãe, Maria Antonia, que amo muito. Não importa o tempo ou a distância que separa um filho de uma mãe, mas sim o amor e o respeito que são carregados no coração. Minha querida mamãe, por muitas vezes não fui o melhor filho, sempre esquecia de ligar a hora que chegava das viagens, mas do carinho e do orgulho que tenho de você jamais esqueci, e nunca esquecerei da mulher e da mãe maravilhosa que você é pra mim.

Sebastião, meu querido pai, um homem sério, honesto e trabalhador, obrigado pelo apoio e pelos churrascos. Não tem como expressar todo orgulho e sorte que tenho de ter um pai como você. As poucas qualidades que tenho como homem pode ter certeza que aprendi com você, quero apenas agradecer por ser meu querido pai. Pai, eu te amo e sempre estarei do seu lado pro que der e vier.

Minha noiva Ana Paula, obrigado pelo amor, carinho, amizade e por agüentar esse noivo chato, em vários momentos. Agradeço todos os dias por ter conhecido você, uma mulher humilde, inteligente, batalhadora e muito linda que encontrei numa quermesse (risos). Você me fez uma pessoa melhor, e de tudo que aprendi e conquistei nesse período do mestrado o melhor foi aprender a amar, e isso deve a você minha querida Ana Paula. Eu simplesmente te amo muito.

AGRADECIMENTOS.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr Devaney Ribeiro do Carmo pela liberdade, confiança, amizade e orientação. Obrigado Devaney pela oportunidade de crescimento profissional, pelos puxões de orelha, pelas risadas e pela dedicação no cultivo de nossa amizade de longa data.

Aos meus irmãos Dedé e Letícia, meus avós Paschoal e Maura e a toda minha família que sempre me incentivou e foi a grande razão por eu ter conseguido chegar até aqui... Meus queridos amo a todos vocês....

À Prof. Urquiza pelos bons momentos, pelas longas conversas e pela nossa amizade.

Ao Prof. Jean pela amizade e liberdade de trabalho no laboratório e pelos crivos cedidos nos momentos críticos.

Ao Prof. Newton, ao Prof. Gustavo, ao Prof. Marco e aos recentes e bons amigos Diego, Acelino e Lucas, pela ajuda e companheirismo.

Ao Prof. Nelson que deu todo amparo à nossa pesquisa com confiança, e pela contínua amizade.

À minha querida amiga MSc. Paula Fenga que sempre ajudou, do começo ao fim, com sua colaboração no Instituto de Química de Araraquara.

Com todo carinho agradeço a quatro pessoas especiais pra mim aqui na minha estada em Ilha Solteira: Beto, Rafael, Meire e Fabricia me desculpem pelas discussões e obrigado por serem meus amigos, amo vocês de coração...

Aos moradores e agregados da minha casa: Bobby (cabeção), Furunco (faz nada), Kaskata (Araçatuba Man), Irmão (O meu amigo...Douglas...rs), Augustinho (Gordinho Rebelde) e Gilberto (o bombado que perdeu pra mim no braço de ferro); desculpe pelas brincadeiras, mas vocês sabem que não aguento, valeu galera!!!

As minhas queridas amigas: Mel, Pitty e Bruna vizinhas e companheiras de truco obrigado pelas brincadeiras e pelos bons momentos de alegria, com todo carinho do irmão mais velho aqui...

À FAPESP pela bolsa de estudo concedida (Proc. 05/52173-0).

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o dendrímero DPPI (dendrímero de polipropilenoimina) e o APC (aminopropilsilsesquioxano) ligados na superfície na 3-cloropropil sílica gel. A 3-cloropropil sílica gel (CIPS) foi funcionalizada e caracterizada por diferentes técnicas (FTIR, RMN, MEV, EDX, TG, Análise Elementar, Área superficial, porosidade e voltametria cíclica). Um decréscimo na área superficial e no volume médio dos poros foi observado para a SGAPC (APC ligado na CIPS) e para a DPPIPS (DPPI ligado na CIPS) devido, provavelmente, a imobilização das moléculas dentro dos poros da CIPS. Em ambos materiais, a capacidade máxima de sorção (N_f) dos íons metálicos (Cu^{2+} e Ni^{2+}) aumentou de acordo com a seguinte ordem de solventes: água < etanol (42%) < etanol < acetona. A acetona apresentou uma maior capacidade de sorção. Foi observado um valor elevado da constante K (10^3 L mol^{-1}) para as isotermas, pelo modelo de Langmuir, este fato sugere que os complexos na superfície da SGAPC e da DPPIPS são termodinamicamente estáveis. A voltametria cíclica evidenciou a sorção dos íons metálicos na SGAPC e na DPPIPS. Para ambas sílicas foi observado claramente o efeito de matriz nos processos redox dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} . No estudo de colunas de separação com solução padrão de Cu^{2+} com $3,728 \text{ mg L}^{-1}$, observou-se que o HCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ recuperou 100,6% dos íons adsorvidos ($F_{pc} = 3,0$). Estudos com soluções contendo $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni^{2+} nas sílicas DPPIPS e SGAPC mostrou que os íons Cu^{2+} não foram totalmente recuperados (HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A recuperação máxima foi em torno de 71% para a SGAPC ($F_{pc} = 4,25$) e 72,6% para a DPPIPS ($F_{pc} = 4,35$). DPPIPS e SGAPC podem ser usadas para a separação de íons metálicos em diferentes meios. Estes materiais foram aplicados para a separação de íons em amostras reais de bebidas alcoólicas e álcool combustível e os resultados foram satisfatórios.

ABSTRACT

The scope of this work was to study DPPI and APC attached on the 3-chloropropyl silica gel surface. 3-chloropropyl silica gel was functionalized and characterized by different techniques (FTIR, RMN, MEV, EDX, TG, Elementary Analysis, Surface Area, porosity and cyclic voltammetry). A decreased in surface area and average volume of pores was observed for SGAPC and DPPIPS due probably capacities (N_f) of the metallic ions (Cu^{2+} and Ni^{2+}) increased in following solvent order: water < ethanol (42%) < ethanol < acetone. Acetone presented a higher adsorption capacity. To isotherms, for Langmuir model, a high value of a constant K was observed (10^3 L mol^{-1}), this fact suggest that complexes were thermodynamically steady on surface of SGAPC and DPPIPS. Cyclic voltammetry evidence the adsorption of the metallic ions on SGAPC and DPPIPS. To both silica were clearly observed a matrix effect in redox processes to Cu^{2+} and Ni^{2+} . In the study of separation column with standard solution of Cu^{2+} with 3.728 mg L^{-1} , was observed that HCl 1.00 mol L^{-1} recovery 100.6% of ions adsorbed ($F_{pc} = 3.0$). Studies with solutions content 0.500 mg L^{-1} of Cu^{2+} and 0.500 mg L^{-1} of Ni^{2+} with DPPIPS and SGAPC showed that metallic ions (Cu^{2+}) were not totally recovered (HCl 1.0 mol L^{-1}). The maximum recovery was about of 71% for SGAPC ($F_{pc} = 4.25$) and 72.6% for DPPIPS ($F_{pc} = 4.35$). DPPIPS and SGAPC can be used to the separation of metallic ions in different media. These materials were applied for ions separation in real samples of alcoholic beverages and fuel alcohol and these results were satisfactory.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	16
Lista de Tabelas.....	19
Lista de Tabelas.....	19
Glossário.....	21
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Dendrímeros.....	16
1.2. Silsesquioxanos.....	19
1.3. Sílica gel funcionalizada.....	22
1.4. Sorção de metais.....	23
1.5. Cobre em bebidas alcoólicas e álcool combustível.....	24
2. OBJETIVOS.....	26
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	28
3.1. Métodos de caracterização e técnicas utilizadas.....	28
3.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	28
3.1.2. Difração de raios X.....	30
3.1.3. RMN no estado sólido.....	30
3.1.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	31
3.1.5. Porosidade e área superficial.....	31
3.1.6. Espectroscopia eletrônica (VIS).....	34
3.1.7. Análises termogravimétricas.....	35
3.1.8. Estudos de Sorção.....	36
3.1.9. Estudos eletroquímicos.....	37
3.1.10. Estudo em coluna de separação.....	38
3.2. Reagentes e soluções.....	39
3.3. Métodos de preparação dos materiais.....	39
3.3.1. Síntese do octaaminopropilsilsesquioxano.....	39
3.3.2. Funcionalização da Sílica Gel com 3-Cloropropiltrimetoxisilano e posterior reação com DPPI.....	40
3.3.3. Ancoramento do APC na superfície da CIPS.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. Estudos de espectroscopia vibracional para os materiais.....	43
4.1.1. Espectroscopia vibracional do APC.....	43
4.1.2. Espectroscopia vibracional da Sílica Gel.....	44
4.1.3. Espectroscopia vibracional da CIPS, DPPIPS e SGAPC.....	46
4.2. Difração de raios X do APC.....	48
4.3. RMN de ²⁹ Si e ¹³ C no estado sólido para os materiais constituídos de Si e C.....	49
4.3.1. RMN de ²⁹ Si e ¹³ C no estado sólido para o APC.....	50
4.3.2. RMN de ²⁹ Si e ¹³ C no estado sólido para a CIPS, DPPIPS e SGAPC.....	52
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura do APC.....	56
4.4.2. MEV da CIPS e DPPIPS.....	57
4.5. Estudos sobre porosidade e área superficial.....	60

4.6. Análise de Nitrogênio.	66
4.6.1. Estimativa da distância média entre os grupos organofuncionalizados ligados na superfície da sílica gel.	67
4.7. Espectroscopia eletrônica.	68
4.7.1. Espectroscopia eletrônica da DPPIPS após interação com metais de transição.	68
4.8. Análise termogravimétricas	70
4.8.1. Termogravimetria (TG) de CIPS e DPPIPS.	70
4.9. Estudos de sorção.	71
4.9.1. Determinação do tempo de equilíbrio de sorção para íons Cu^{2+} em DPPIPS e SGAPC.	72
4.9.2. Sorção de íons Cu^{2+} e Ni^{2+} nas sílicas modificadas.	74
4.9.3. Estabilidade dos complexos formados na superfície das sílicas modificadas DPPIPS e SGAPC.	87
4.9.4. Estimativa dos complexos formados.	93
4.10. Estudos de Eletroquímica.	94
4.10.1. Caracterização eletroquímica de DPPIPS após sorção de íons de Cu^{2+} e Ni^{2+}	94
4.10.2. Caracterização eletroquímica de SGAPC após sorção de íons de Cu^{2+} e Ni^{2+}	96
4.11. Coluna de separação com DPPIPS e SGAPC.	98
4.11.1. Estimativa de recuperação das colunas de separação.	98
4.11.2. Aplicação de amostras reais nas colunas de separação.	100
5. CONCLUSÕES.	102
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.	104
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	105

Lista de Figuras

Figura 1. Números de publicações realizadas com dendrímeros (CAS –busca online)	17
Figura 2. Esquema representativo das duas rotas de síntese comumente empregadas na preparação de dendrímeros.....	18
Figura 3. Representação esquemática das propriedades dos dendrímeros e suas potencialidades como macromoléculas funcionais.	19
Figura 4. Estrutura do silsesquioxano $(HMe_2SiO)_8(Si_8O_{12})$	20
Figura 5. Estrutura representativa do A – Hexadecaamino Poli(propileno)imina (terceira geração, G-3) (DPPI) e do B – Octaaminopropilsilsesquioxano (APC).	26
Figura 6. Tipos de isotermas de sorção (SING et al., 1985).....	33
Figura 7. Diferentes tipos de histerese (SING et al., 1985).	34
Figura 8. Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de modificação da sílica.....	41
Figura 9. Espectro na região do infravermelho de APC.....	43
Figura 10. Espectro na região do infravermelho da Sílica gel pura.	45
Figura 11. Espectro na região do infravermelho de: A – CIPS ; B – DPPIPS.....	46
Figura 12. Espectro na região do infravermelho de: A – CIPS ; B – DPPIPS (ampliado).	47
Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho da SGAPC.	48
Figura 14. Difratoograma de raios X do APC.....	49
Figura 15. Diferentes tipos de unidades Q encontrados em átomos de Si em silicatos.	50
Figura 16. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para APC.....	51
Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para APC.....	51
Figura 18. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para CIPS	52
Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para CIPS.....	53
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para DPPIPS.	55
Figura 21. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para DPPIPS.	55
Figura 22. Espectro de RMN no estado sólido para SGAPC de: A – ^{29}Si ; B – ^{13}C	56
Figura 23. MEV do APC (aumento de 2000x).....	57
Figura 24. MEV de CIPS. Aumento de 200X.	58

Figura 25. MEV de CIPS . Aumento de 2000X.	58
Figura 26. MEV de DPPIPS. Aumento de 1000X.	59
Figura 27. MEV de DPPIPS. Aumento de 5000X.	59
Figura 28. EDX do DPPIPS.	60
Figura 29. Isoterma de sorção – dessorção de nitrogênio para CIPS.	62
Figura 30. Isoterma de sorção – dessorção de nitrogênio para a DPPIPS.	62
Figura 31. Isoterma de sorção – dessorção de nitrogênio para SGAPC.	63
Figura 32. Distribuição de tamanho de poros determinada pelas isoterma de sorção da CIPS (método BJH).	63
Figura 33. Distribuição de tamanho de poros determinada pelas isoterma de dessorção da CIPS (método BJH).	64
Figura 34. Distribuição de tamanho de poros determinada pelas isoterma de sorção da DPPIPS (método BJH).	64
Figura 35. Distribuição de tamanho de poros determinada pelas isotermas de dessorção da DPPIPS (método BJH).	65
Figura 36. Distribuição de tamanho de poros determinada pelas isotermas de sorção da SGAPC.	65
Figura 37. Distribuição de tamanho de poros determinada pela dessorção de SGAPC.	66
Figura 38. Espectro eletrônico da DPPIPS em presença de Cu^{2+} (DPPIPS(Cu)).	69
Figura 39. Esquema de complexação dos metais de transição nas unidades dpt. ...	69
Figura 40. TG da CIPS (A) e DPPIPS(B)	71
Figura 41. Cinética de sorção de Cu^{2+} pela DPPIPS, em meio aquoso, a 25 °C.	73
Figura 42. Cinética de sorção de Cu^{2+} pela SGAPC, em meio aquoso, a 25 °C.	74
Figura 43. Isotermas de sorção do CuCl_2 sobre DPPIPS, a 25 °C.	78
Figura 44. Isotermas de sorção do NiCl_2 para a DPPIPS, a 25 °C.	79
Figura 45. Isotermas de sorção do CuCl_2 para a SGAPC, a 25 °C.	82
Figura 46. Isotermas de sorção do NiCl_2 para a SGAPC, a 25 °C.	83
Figura 47. Isotermas linearizadas de sorção do NiCl_2 para DPPIPS nos meios: ■ cetônico 99%; ● etanólico 99%; ◆ etanólico 42%; ▼ aquoso.	88
Figura 48. Isotermas linearizadas de sorção do CuCl_2 para DPPIPS nos meios: ■ cetônico 99%; ● etanólico 99%; ◆ etanólico 42%; ▼ aquoso.	89
Figura 49. Isotermas linearizadas de sorção do NiCl_2 para SGAPC nos meios: ■ cetônico 99%; ● etanólico 99%; ▼ aquoso.	90

Figura 50. Isoterma linearizada de sorção do NiCl_2 para SGAPC no meio etanol 42%.....	90
Figura 51. Isotermas linearizadas de sorção do CuCl_2 para SGAPC nos meios: ■ cetônico 99%; ● etanólico 99%; ◆ etanólico 42%; ▼ aquoso.....	91
Figura 52. Voltamogramas cíclicos em NaCl 1 mol L^{-1} , pH 6,0 ($v = 40 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) DPPIPS sem Cu^{2+} ; (B) DPPIPS com Cu^{2+} adsorvido, após lavagem do eletrodo; (C) DPPIPS com $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cu^{2+} , sistema usado para a sorção do cobre.....	95
Figura 53. Voltamogramas cíclicos em KCl 1 mol L^{-1} , pH 6,0 ($v = 40 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) DPPIPS sem Ni^{2+} ; (B) DPPIPS com $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} , sistema usado para a sorção do níquel; (C) DPPIPS com Ni^{2+} adsorvido.....	95
Figura 54. Voltamogramas cíclicos de pasta de grafite modificado com SGAPC (A) SGAPC sem Cu^{2+} ; (B) SGAPC com $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ de íons Cu^{2+} , sistema usado para a sorção do cobre; (C) SGAPC com Cu^{2+} adsorvido, após lavagem do eletrodo. (NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,8 e $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$).	97
Figura 55. Voltamogramas Cíclicos em KCl 1 mol L^{-1} , pH 6,0 ($v = 40 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) SGAPC sem Ni^{2+} ; (B) DPPIPS com $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} , sistema usado para a sorção do Ni^{2+} ; (C) DPPIPS com Ni^{2+} adsorvido.....	97

Lista de Tabelas

Tabela 1. Atribuições de bandas no espectro vibracional.....	44
Tabela 2. Deslocamento químico de ^{29}Si em diferentes ambientes (HARRISON, 1997; URICH et al., 1999):.....	50
Tabela 3. Deslocamento químico (δ) observado para o DPPI (DAB-16) (CHAI et al., 2000).....	54
Tabela 4. Parâmetros estruturais para a CIPS e DPPIPS	61
Tabela 5. Dados obtidos para a determinação do tempo de sorção da DPPIPS.	72
Tabela 6. Dados obtidos para a determinação do tempo de sorção da SGAPC.....	72
Tabela 7. Sorção do CuCl_2 sobre a DPPIPS em meio aquoso, a 25 °C.....	75
Tabela 8. Sorção do CuCl_2 sobre DPPIPS em meio Etanol/Água 42%, a 25 °C.....	75
Tabela 9. Sorção do CuCl_2 sobre DPPIPS em meio etanólico, a 25 °C.	76
Tabela 10. Sorção do CuCl_2 sobre DPPIPS em meio cetônico, a 25 °C.	76
Tabela 11. Sorção do NiCl_2 para a DPPIPS em meio aquoso, a 25 °C.....	76
Tabela 12. Sorção do NiCl_2 para a DPPIPS em meio água/etanol 42%, a 25 °C.....	77
Tabela 13. Sorção do NiCl_2 para a DPPIPS em meio etanólico, a 25 °C.	77
Tabela 14. Sorção do NiCl_2 para a DPPIPS em meio cetônico, a 25 °C.	77
Tabela 15. Sorção do CuCl_2 para a SGAPC em meio aquoso, a 25 °C.	79
Tabela 16. Sorção do CuCl_2 para a SGAPC em meio Etanol/Água 42%, a 25°C.	80
Tabela 17. Sorção do CuCl_2 para a SGAPC em meio etanólico, a 25 °C.....	80
Tabela 18. Sorção do CuCl_2 para a SGAPC em meio cetônico, a 25 °C.....	80
Tabela 19. Sorção do NiCl_2 para a SGAPC em meio aquoso, a 25 °C.	81
Tabela 20. Sorção do NiCl_2 para a SGAPC em meio água/etanol 42%, a 25°C.	81
Tabela 21. Sorção do NiCl_2 para a SGAPC em meio etanólico, a 25 °C.....	81
Tabela 22. Sorção do NiCl_2 para a SGAPC em meio cetônico, a 25 °C.....	82
Tabela 23. Valores da constante dielétrica para alguns solventes (MACEDO, 1976).	85
Tabela 24. Comparação da sorção de Cu^{2+} em DPPIPS e SGAPC com a literatura (BRITTO, 2005).	86
Tabela 25. Comparação da sorção de Ni^{2+} em DPPIPS e SGAPC com a literatura (MARANGONI, 2005).....	86
Tabela 26. Parâmetros calculados para a sorção de CuCl_2 e NiCl_2 para a DPPIPS e valores de N_f e coeficiente de correlação (r).....	91

Tabela 27. Parâmetros calculados para a sorção de CuCl_2 e NiCl_2 para a SGAPC e valores de N_f e coeficiente de correlação (r).....	92
Tabela 28. Relação metal/ligante (θ) para a DPPIPS e para a SGAPC.	93
Tabela 29. Eluição dos íons Cu^{2+} com soluções diluídas de HCl em SGAPC, após percolação de 30,0 mL da solução de $3,728 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+}	99
Tabela 30. Eluição dos íons Cu^{2+} com soluções diluídas de HCl em SGAPC, após percolação de 30,0 mL da solução contendo $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni^{2+}	99
Tabela 31. Eluição dos íons Cu^{2+} com soluções diluídas de HCl em DPPIPS, após percolação de 30,0 mL da solução contendo $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni^{2+}	100
Tabela 32. Eluição dos íons Cu^{2+} com soluções diluídas de HCl em SGAPC, após percolação de 100,0 mL das amostras reais.	100
Tabela 33. Eluição dos íons Cu^{2+} com soluções diluídas de HCl em DPPIPS, após percolação de 100,0 mL das amostras reais.	101

Glossário

APC – octaaminopropilsilsesquioxano;

BET – modelo de Brunauer, Emmett e Teller;

CIPS – 3-cloropropil sílica gel;

DPPI – dendrímero Hexedecaamino poli(propileno)imina;

DPPIPS – 3-cloropropil sílica gel funcionalizada com DPPI;

DRX – Difração de raios – X;

EDTA – ácido etileno diamino tetracético;

EDX – Espectrometria de raios – X por Energia Dispersiva;

EQM – eletrodo quimicamente modificado;

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

PAMAM – poli(amido)amina;

PPI – poli(propileno)imina;

RMN – Ressonância Magnética Nuclear;

SGAPC – 3-cloropropil sílica gel funcionalizada com APC;

TG – Termogravimetria.

1. INTRODUÇÃO.

1.1. Dendrímeros.

O termo dendrímeros (VÖGTLE et al. 2000), vem do grego “dendron” (árvore) e meros (unidades) e, portanto se refere à aparência arbórea característica destes compostos. Dendrímeros são macromoléculas dispersas homogeneamente e de dimensões nanométricas, altamente ramificadas e esféricas, preparados por metodologias de síntese iterativa. Uma larga variedade de dendrímeros sintetizados estão descritos em muitas revisões e artigos (ALPER, 2000, FROEHLING, 2001, GLAZIER et al. 2002, INOUE, 2000, TOMALIA; NAYLOR; GODDARD III, 1990, ZENG; ZIMMERMAN, 1997) em todos os campos do conhecimento.

Os dendrímeros são originados a partir de monômeros AB_n (onde $n \geq 2$ e normalmente igual a 2 e 3) e apresentam três características estruturais distintas (CAMINADE; LAURENT; MAJORAL, 2005):

- Núcleo: parte central do dendrímero;
- Ramificações ou braços: unidades repetitivas e que formam as gerações;
- Grupos funcionais terminais: são os sítios localizados na extremidade da macromolécula.

Os grupos periféricos e as unidades ramificadas são ambos denominados de dendrons ou “wedges”.

Desde os primeiros trabalhos com sucesso, por volta da década de 1980 com Tomália et al. (1985) e Newkome et al. (1985) o interesse pelos dendrímeros aumentou exponencialmente, principalmente a partir da década de 1990 como se pode observar pelo crescente número de publicações na Figura 1.

O estudo dos dendrímeros abrange diversas áreas como a teórica, síntese, caracterização de estruturas, propriedades e a investigação de suas potenciais aplicações.

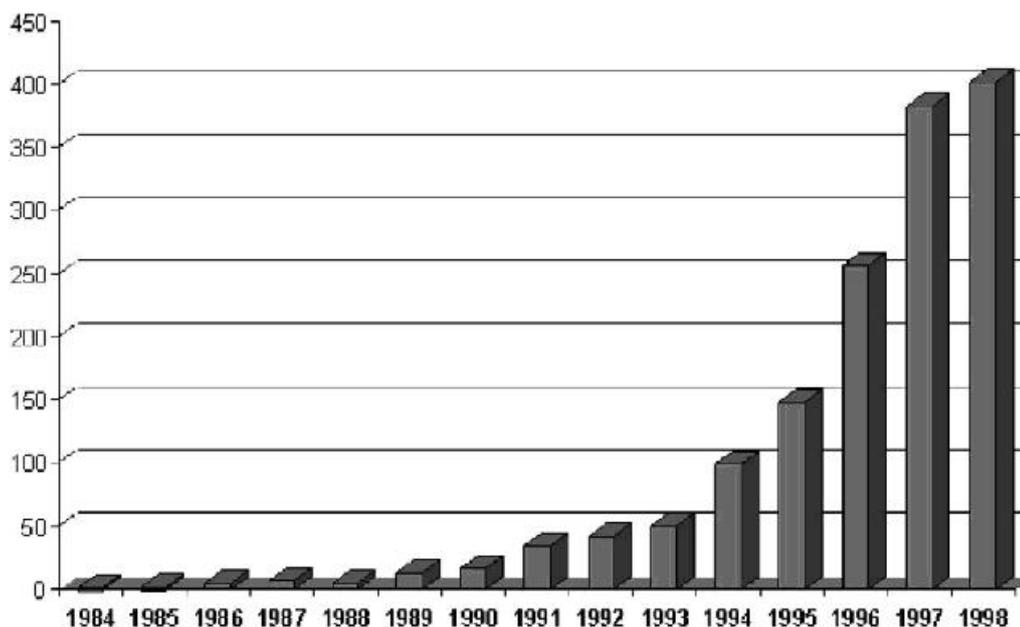


Figura 1. Números de publicações realizadas com dendrímeros (CAS – busca online)

Hoje há um contínuo esforço para melhorar a eficiência e a diminuição do custo de síntese destas macromoléculas. Estes materiais pertencem a uma classe de novos polímeros com estruturas que divergem muito dos tradicionais polímeros lineares e são construídos a partir dos monômeros designados por AB (NEWKOME; MOOREFIELD; VÖGTLE, 1996).

Os dendrímeros podem ser preparados com alta regularidade estrutural e massas moleculares controladas, onde, as macromoléculas consistem de um núcleo central polifuncional ligado covalentemente às camadas de unidades repetitivas (gerações) e os grupos funcionais terminais. Estas unidades são interdependentes e criam uma única forma molecular, levando para propriedades intrínsecas como alta solubilidade e baixa viscosidade (INOUE, 2000).

Existem duas rotas de síntese de dendrímeros, a rota convergente (HAWKER; FRÉCHET, 1990) e a divergente (TOMALIA; NAYLOR; GODDARD III, 1990), conforme ilustra a Figura 2. No método divergente as unidades ramificadas são ligadas uma por uma, multiplicando o número de grupos periféricos. O método convergente segue caminho oposto, o esqueleto é construído passo a passo, iniciando-se a partir dos grupos finais em direção ao interior e finalmente ligado com o núcleo da molécula para dar o dendrímero completo. Normalmente na síntese de

dendrimeros empregando a rota convergente, o grupo A do monômero AB_n , deve ser protegido ou requer ativação para evitar a reação prematura com o grupo B.

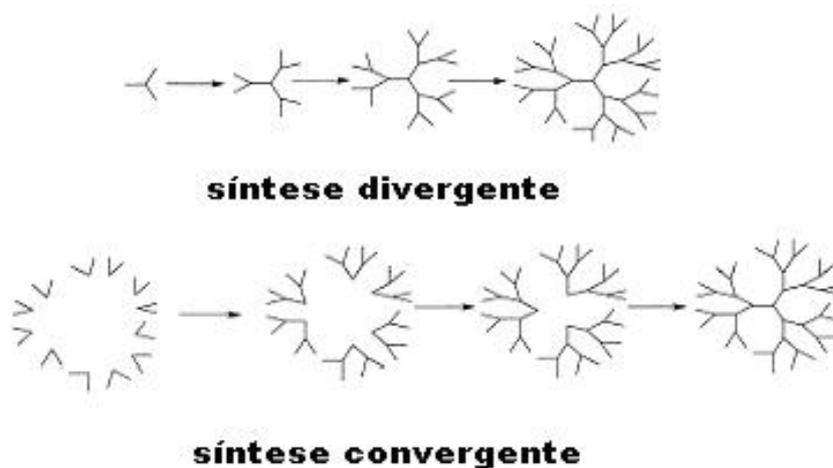


Figura 2. Esquema representativo das duas rotas de síntese comumente empregadas na preparação de dendrimeros.

Correntemente, a rota divergente é capaz de produzir quilogramas de dendrimeros de alta geração, e hoje apenas duas classes de dendrimeros, a saber, Poli(amido)amina (PAMAM) e Poli(propileno)imina (PPI) são fornecidos comercialmente.

Desde o primeiro sucesso na síntese dos dendrimeros simetricamente ramificados, esta classe de polímeros tem recebido bastante interesse, com possibilidade de diversas aplicações como micelas (COOPER et al. 1997, JANSEN; MEIJER; VANDENBERG, 1996) e no encapsulamento de substâncias (NEWKOME et al. 1986, STEVELMANS et al. 1996), como cristais líquidos (LORENZ et al. 1997, PONOMARENKO, 1996) em eletroanálise (CUADRADO et al. 1997, GORMAN et al. 1997), como sensores (ALBRECHT, 1999, VALÉRIO et al. 1997), dispositivos eletroluminescentes (FOMINE et al. 1998, KUWABARA et al. 1994), catalisadores (KNAPEN et al. 1994, REETZ; LOHMER; SCHWICKARDI, 1997) e suporte para substratos biológicos (AOI; ITOH; OKADA, 1995, KUKOWSKA-LATTALLO, 1996) entre outros (FOX, 1992, GITSOV et al. 1993). Destas aplicações as mais discutidas e motivo de um grande número de patentes são aquelas em que os dendrimeros são empregados como agentes carregadores de drogas (KIM; ZIMMERMAN, 1998, PATRI; MAJOROS; BAKER, 2002). As rígidas arquiteturas esferoidais dessas moléculas levam a diversas propriedades tais como; baixa viscosidade, alta

solubilidade e miscibilidade, alta reatividade nas cadeias terminais. A Figura 3 esquematiza as principais potencialidades dos dendrímeros como macromoléculas funcionais.

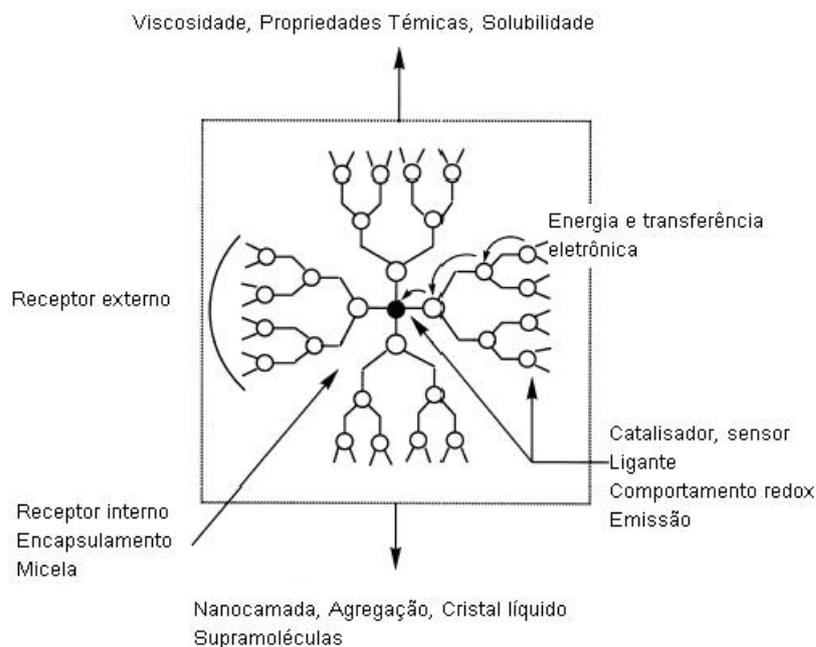


Figura 3. Representação esquemática das propriedades dos dendrímeros e suas potencialidades como macromoléculas funcionais.

1.2. Silsesquioxanos.

O termo silsesquioxano (BANEY et al. 1995) usualmente refere-se a todas as estruturas que apresentam a fórmula empírica $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ onde R pode ser um hidrogênio ou algum grupo orgânico tal como alcila, metila, arila, vinila, fenila, arileno, ou ainda qualquer derivado organofuncional destes. Cada átomo de silício está ligado em média a 1,5 átomos de oxigênio e a um grupo R (hidrocarboneto). Quando $n = 4, 6, 8, 10$ ($n \geq 4$), os compostos resultantes são denominados por poliedrooligosilsesquioxanos (VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982) (POSS) e se n é um número indefinido ele é simplesmente denominado de polisilsesquioxanos.

Silsesquioxanos são também conhecidos como esferosiloxanos pelo fato destes apresentarem estruturas que são topologicamente equivalente a uma esfera (PROVATAS; MATISONS, 1997).

Os esferosiloxanos, com uma geometria pouco comum, são ideais para o desenvolvimento de moléculas altamente funcionais, nos quais os oito grupos SiH são simetricamente ligados com um único centro $(\text{SiO}_{3/2})_8$ (BASSINDALE; GENTLE, 1993), conforme ilustra a Figura 4. O drástico aumento no número de patentes deve-se em grande parte as similaridades estruturais e propriedades eletrônicas exibidas pelos grupos silanóis apresentados pela sílica. Esta habilidade de mimetizar a reatividade dos grupos silanóis na superfície da sílica é responsável pelo grande avanço no conhecimento da química dos silsesquioxanos (BANEY et al. 1995, PROVATAS; MATISONS, 1997).

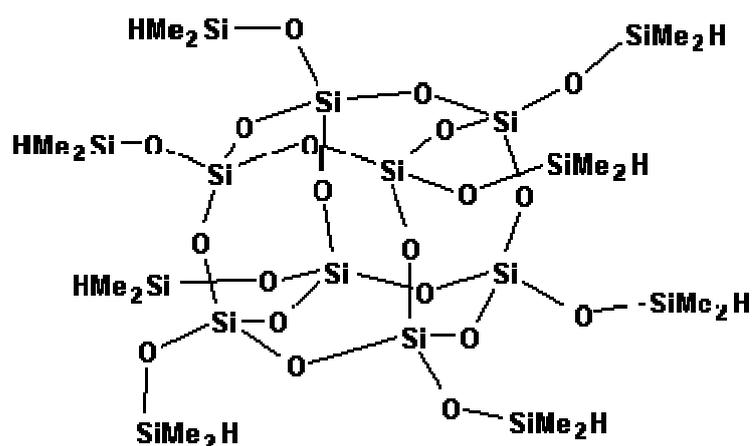


Figura 4. Estrutura do silsesquioxano $(\text{HMe}_2\text{SiO})_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$.

Na década passada foram publicados trabalhos envolvendo a interação dos elementos do grupo 1A e os metais de transição com os grupos silanóis dos silsesquioxanos (ABBENHUIS, 2000, FEHER; BUDZICHOWSKI, 1995, FEHER; TAJIMA, 1994, HARRINSON, 1997, VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982) de condensação incompleta. Esses complexos são capazes de mimetizar as principais características heterogêneas da sílica inorganomodificada com metais de transição. As principais características incluem sítios eletrodadores (FEHER; TAJIMA, 1994), interações com oxigênios doadores adjacentes (HERRMANN et al. 1994) que contribuem para a estabilidade de "clusters" imobilizados na superfície e a definida

orientação dos grupos hidroxilas na superfície (LIU et al. 1990), os quais determinam a seletividade pelo qual o composto reage com a superfície.

Entretanto, estudos sistemáticos que vem revolucionando a metodologia de síntese destes compostos estão em desenvolvimento pelo grupo de Feher, os quais dão fáceis e rápidos acessos à síntese de silsesquioxanos incompletamente condensados por clivagem seletiva de uma das ligações Si-O-Si no silsesquioxano cubo octamérico $R_8Si_8O_{12}$ (FEHER; PHILLIPS; ZILLER, 1997, FEHER; SOULIVONG; EKLUND, 1998, FEHER; SOULIVONG; NGUYEN, 1998).

Particularmente, um outro método para produção de silsesquioxanos envolve a formação de espécies cúbicas octaméricas (PROVATAS; MATISONS, 1997) ($Si_8O_{20}^{8-}$) pela dissolução aquosa ou metanólica de silicatos em presença de tetrametilamônio, a distribuição das espécies de silicato em solução metanólica é mais rápida que em solução aquosa. A estrutura do cubo octamérico corresponde a uma estrutura zeolítica e o procedimento de sililação oferece fácil acesso a um outro H-cubo funcionalizado, $Q_8M_8^H$, relatado por Hasegawa (COLLMAN et al. 1979, HASEGAWA, 1994, MORAN et al. 1993, SCHIMIDT, 1990) e colaboradores. Esta síntese envolve a sililação (HM_eSiCl) do ânion octasilsesquioxano ($Si_8O_{20}^{8-}$) formado pela condensação hidrolítica de TEOS ou etileno glicolato de sílica $[Si(EG)_2]$. A principal característica desta nova rota sintética é a rapidez na preparação dos silsesquioxanos, pois há a diminuição de etapas envolvidas, e, ainda apresenta altos rendimentos, tipicamente ao redor de 90%.

Os esferosiloxanos apresentam algumas importantes características, como alta porosidade e área superficial, o que os torna excelentes candidatos para incorporação de pequenas moléculas em seus poros.

As aplicações dos silsesquioxanos são múltiplas e tornam-se mais amplas quando estes são utilizados como precursores na formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos (ormosils ou osmocers) (BANEY et al. 1995). As mais comuns (PROVATAS; MATISONS, 1997) são aquelas relacionadas ao interesse tecnológico tais como: aditivos (BUYS et al. 1994; WEIDNER et al. 1996) (agentes de ligações cruzadas, modificadores térmicos e de viscosidade); polímeros (LICHTENHAN, 1996) (materiais médicos, plásticos avançados, resinas, elastômeros), filmes eletroativos (MORAN et al. 1993) e precursores para interface de sílica (FEHER; TAJIMA, 1994).

1.3. Sílica gel funcionalizada.

A sílica gel é um suporte inorgânico que contém uma grande quantidade de grupos silanóis (Si-OH) dispersos por toda sua superfície. A estrutura básica da sílica gel é constituída de unidades tetraédricas de SiO₄ distribuídas aleatoriamente e unidas por ligações de siloxanos (Si-O-Si). Este material pode ser considerado um polímero inorgânico amorfo, resistente e poroso (AIROLDI, 2000).

Os grupos silanóis são provenientes da condensação do ácido silícico durante o processo de preparação da sílica gel. São esses grupos que conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de sorção eficientes (DERMIBAS; ALKAN; DOGAN, 2002), por isso, podem ser hidratados através da sorção de moléculas de água.

Entre as moléculas que podem ser immobilizadas na superfície da sílica gel estão os grupos organofuncionais (agentes sililantes) que podem ser moléculas do tipo X₃SiRY, onde R é um radical hidrocarboneto, Y é um grupo funcional e X um grupo capaz de reagir com os grupos silanóis da superfície (ANDREOTTI, 1989, DESCHLER; KLEINSCHMIT; PANSTER, 1986).

As sílicas organofuncionalizadas apresentam uma vasta quantidade de aplicações, devido às suas vantagens em relação a suportes orgânicos (AIROLDI, 2000, LYGIN, 1994, ILER, 1979). Podem-se destacar alguns aspectos, como:

A – a imobilização em sílica pode ser feita por uma variedade enorme de agentes sililantes, o que proporciona uma quantidade considerável de grupos funcionais pendentes;

B – a matriz apresenta um alto grau de ligações cruzadas, o que a torna muito estável;

C – a sílica não sofre inchamento em solventes orgânicos;

D – grande resistência a solventes orgânicos;

E – alta estabilidade térmica.

Essas propriedades são importantes para a aplicação específica do material para fins analíticos, como a sorção de metais, cromatografia, troca iônica, entre outros (SPLENDORE et al. 2005, MAGOSSO et al. 2006, MARANGONI, 2005).

1.4. Sorção de metais.

A sorção consiste em adicionar uma espécie, também denominada de adsorbato que se fixa à superfície do adsorvente. Existem variados tipos de interações que mantêm o adsorbato ligado ao adsorvente (AIROLDI, 2000).

Segundo a IUPAC a sorção também pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção como a quimissorção (SING et al. 1985)

A sorção em solução é de grande importância prática e o modelo de Langmuir é bastante utilizado neste caso. A sorção em solução é um processo complicado devido às interações envolvidas no sistema, por exemplo interações adsorvente/solvente, solvente/solvente e solvente/adsorbato, devendo ser consideradas quando se analisa sistemas desse tipo (AIROLDI, 2000).

Segundo Pearson (1963) a sílica modificada com grupos orgânicos comporta-se como doadora de elétrons e o íon metálico como receptor de elétrons, portanto uma ligação entre eles pode ocorrer podendo ser por coordenação ou uma ligação covalente. A estabilidade dos complexos está relacionada com a eletronegatividade dos átomos ligantes, por isso moléculas que contém átomos de nitrogênio são bons receptores de íons metálicos.

O desenvolvimento do campo de síntese de novos agentes sililantes impulsionou o processo de organofuncionalização da superfície de sílica gel, sendo envolvidas uma variedade de funções orgânicas inseridas nas cadeias e ancoradas covalentemente ao suporte. Desta forma, as propriedades destas sílicas modificadas quimicamente sofreram alterações, que puderam ser exploradas em várias atividades acadêmicas ou tecnológicas. Assim, a sílica organofuncionalizada encontra principalmente aplicações como fase estacionária para cromatografia (OLIVEIRA et al. 1998, LIN; LI; LIN, 1996) ou suporte para materiais com propriedades catalíticas (LIM; BLANFORD; STEIN, 1998, CHISEM et al. 1998). Uma utilização consiste no uso da molécula imobilizada como agente sequestrante para metais (CHENG et al. 2006).

A grande vantagem da utilização da sílica organofuncionalizada contendo o agente sequestrante advém da possibilidade de reciclagem do substrato adsorvente e acessibilidade dos centros reativos, assim como, as suas propriedades.

1.5. Cobre em bebidas alcoólicas e álcool combustível.

Durante todo o processo de fabricação de bebida alcoólica são formados diversos compostos, dentre eles aldeídos, álcoois, ácidos, ésteres e metais como o cobre, denominados componentes secundários. Tais compostos, embora presentes em baixas concentrações (abaixo de 0,5%), são importantes na determinação da qualidade do produto final (BRASIL, 1997).

O cobre é um metal essencial à saúde, estando presente em todos os fluidos e muitos tecidos humanos. Esse elemento, juntamente com aminoácidos, ácidos graxos e vitaminas, é necessário para os processos metabólicos. O excesso de cobre pode ser tóxico por causa da afinidade do metal com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas, sendo associado a doenças como epilepsia, melanoma e artrite reumatóide, bem como à perda de paladar (SARGENTELI; MAURO; MASSABINI, 1996).

A aguardente de cana, caninha ou cachaça é uma bebida obtida por destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, e deve seguir alguns padrões de qualidade importantes para o consumo. Originado durante o processo de destilação, o cobre tem seu limite máximo estabelecido em 5 mg L^{-1} , de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1997).

O etanol é considerado um combustível alternativo e altamente viável. A sua produção é obtida através da biomassa, caracterizando-o assim como um combustível renovável e limpo, devido a emissão e captura de CO_2 durante o processo de crescimento da cana-de-açúcar.

Entre os parâmetros para avaliação da qualidade do álcool combustível está a contaminação com íons metálicos, que pode ocorrer no próprio processo de fabricação, bem como em tanques de transporte e armazenamento (SAINT'PIERRE; AUCELIO; CURTIS, 2003). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e

Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 36 de 17/12/2005, estabeleceu que o teor máximo de cobre no álcool etílico combustível anidro não deve ser superior a $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ (BRASIL, 2002).

2. OBJETIVOS.

O DPPI (Hexadecaamino Poli(propileno)imina (terceira geração, G-3)) e o $[H_2N(CH_2)_3]_8Si_8O_{12}$ (octaaminopropilsilsesquioxano) (Figura 5) apresentam grupos periféricos que consistem de unidades de NH_2 e dipropilenotriamina (dpt), que podem atuar como ligantes para uma variedade de metais de transição (ADAMS, 1990, BIAGINI; CANNAS; 1970, BAREFIELD; CARRIER; VANDERVEER, 1980, ITOH et al. 1996).

A escolha do Hexadecaamino Poli(propileno)imina (terceira geração, G-3) se deve a sua estrutura em que os grupos periféricos são constituídos por 16 grupos NH_2 , que são susceptíveis a reações posteriores, se métodos efetivos forem corretamente empregados.

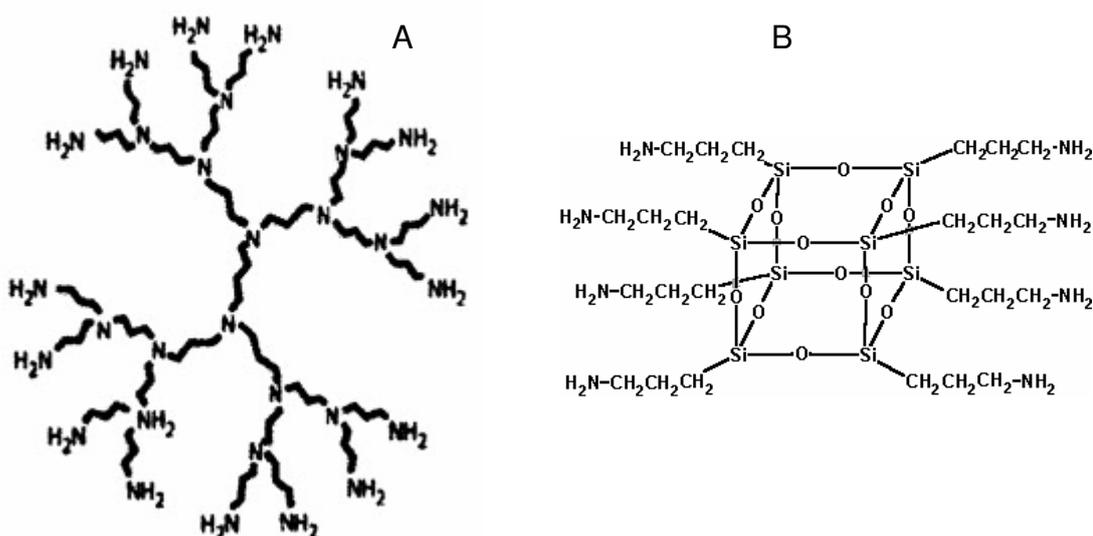


Figura 5. Estrutura representativa do A – Hexadecaamino Poli(propileno)imina (terceira geração, G-3) (DPPI) e do B – Octaaminopropilsilsesquioxano (APC).

Aproveitando-se desta importante propriedade, deseja-se imobilizar o dendrímero DPPI e o APC em uma sílica funcionalizada com cloropropiltriatoxisilano (CIPS). As propriedades da sílica gel a tornam um excelente suporte para estes dendrímeros. A presença de grupos silanóis ($Si-OH$), dimensões de área e poros variados possibilitam a obtenção de sílicas quimicamente modificadas com os mais variados grupos organo ou inorgano funcionais.

O material obtido será caracterizar e aplicar na sorção de metais em solução aquosa e / ou orgânica e posteriormente testado na remoção de espécies metálicas em amostras reais (aguardente, álcool combustível, vodka e conhaque) empregando uma coluna cromatográfica, determinar a capacidade de recuperação da coluna.

Caracterizar os materiais utilizando as seguintes técnicas: Ressonância magnética nuclear (RMN), Termogravimetria (TG), UV-Visível, Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX), Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Análise elementar de nitrogênio, Análise de porosidade e Medida da área superficial, além de técnicas complementares como Voltametria cíclica e Espectrometria de absorção atômica por chama.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. Métodos de caracterização e técnicas utilizadas.

3.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho.

A radiação infravermelha é a radiação eletromagnética localizada nos comprimentos de onda mais longos (baixas frequências) que a luz vermelha; o comprimento de onda típico é cerca de 1000 nm. Um comprimento de onda de 1000 nm corresponde a uma frequência de cerca de 3×10^{14} Hz, que é comparável à frequência que as moléculas vibram. Conseqüentemente, as moléculas podem absorver a radiação infravermelha e tornar-se vibracionalmente excitadas.

Qualquer ligação entre dois átomos vibra movendo átomos no sentido de aproximá-los e a seguir distanciá-los. Este tipo de movimento é chamado de modo de estiramento. Moléculas poliatômicas podem também realizar vibrações de “dobramento” nas quais os ângulos de ligação aumentam e diminuem periodicamente. A frequência com que a molécula vibra depende da massa de seus átomos e da força de suas ligações; uma molécula constituída de átomos leves unidos por ligações fortes tem frequência vibracional mais alta que uma constituída de átomos pesados unidos por ligações fracas. A primeira deverá absorver radiação de frequência mais alta que a última. Movimentos de dobramento das moléculas tendem a serem menos fortes que os movimentos de estiramento, assim as vibrações de dobramento normalmente absorvem frequências mais baixas que as vibrações de estiramento.

A força de ligação é medida pela constante de força, k. Esta é a mesma constante prevista pela lei de Hooke para a força de restauração de uma mola: Hooke observou que a força de restauração é proporcional ao deslocamento da mola de sua posição de repouso, de acordo com a equação 1:

$$\text{Força} = - k \times \text{deslocamento} \quad (\text{eq. 1})$$

A constante de força é maior para deslocamentos de estiramento de moléculas do que para movimentos de dobramento.

A frequência vibracional, ν (mi), de uma ligação entre dois átomos A e B de massas m_A e m_B é dada pela equação 2:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{eq. 2})$$

A quantidade μ é chamada de massa efetiva, ou “massa reduzida”, da vibração molecular. A frequência é maior para ligações fortes (k grande) e massas atômicas pequenas (μ pequeno). Vemos então que pela medida da frequência vibracional de uma molécula, que envolve a medida da frequência (ou comprimento de onda) na qual ela absorve radiação infravermelha, podemos determinar a força das ligações.

O espectro de absorção vibracional de uma molécula é medido usando-se um espectrômetro de infravermelho. A fonte da radiação infravermelha é um filamento quente, e o comprimento de onda selecionado pela difração da radiação em uma rede: a interferência construtiva resulta em radiação intensa sendo obtida para uma dada direção e um dado ângulo da rede; e, quando este ângulo é mudado, radiação de comprimento de onda variado é passada através da amostra. O feixe é dividido, um feixe passa pela amostra e outro pelo branco; a intensidade dos dois feixes é comparada no detector e a redução na intensidade é monitorada. O resultado é um espectro no qual ocorrem decréscimos nos comprimentos de onda da radiação absorvida pela amostra (ATKINS; JONES, 2001).

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI). Aproximadamente 150 mg de KBr (cristalino, grau espectroscópico, da International Crystal Laboratories) foi moído num gral com pistilo com suficiente amostra para compor 1,0 % (m/m) da mistura. Um mínimo de 64 "varreduras" foi empregado para cada amostra numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}).

3.1.2. Difração de raios X.

Foi utilizada a técnica de difração em pó, onde um feixe de raios X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte de vidro, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos. A DRX por pó tira uma impressão digital da amostra.

Os difratogramas foram registrados empregando um Difrátômetro de Raios X Siemens D-5000, empregando radiações $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Todas as medidas foram feitas em $\theta/2\theta$ à temperatura ambiente. Os dados de 2θ foram coletados a $0,05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$.

3.1.3. RMN no estado sólido.

A RMN é a principal técnica para a identificação de compostos orgânicos e está entre as técnicas líderes para a determinação de suas estruturas.

Esta técnica fornece informações sobre as relações quantitativas de espécies ligadas, reatividade, elucidação de estrutura de ligantes ancorados na matriz, composição e também, formação de complexos sobre superfícies quimicamente modificadas.

A condição de ressonância de um núcleo magnético é resultado da contribuição das interações representadas pelos deslocamentos químicos isotrópicos, pelos acoplamentos spin-spin e pelas interações anisotrópicas (interação quadrupolar e dipolo-dipolo).

Os deslocamentos químicos de ^{29}Si em compostos orgânicos comuns são muito menores do que os de ^{13}C em compostos semelhantes. O menor deslocamento químico observado provavelmente resulta da inexistência de ligações múltiplas envolvendo o silício, como ocorre com o carbono (átomos com hibridação sp^2 são mais desblindados) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Os espectros de ressonância magnética de ^{29}Si (59.6 MHz) e ^{13}C (75.4 MHz) foram obtidos em um espectrofotômetro INOVA 300-Varian com rotor de nitreto de

silício. O experimento com ^{29}Si foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,005, pulso de $84,4^\circ$, com 156 repetições, uma razão de rotação de 2300 e um tempo médio de 2h. O ^{13}C foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,0050 s, pulso de $28,4^\circ$, com 13300 repetições, uma razão de rotação de 6000 e um tempo médio de 15h.

3.1.4. Microscopia eletrônica de varredura.

Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 keV a 30 keV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra.

O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de $\sim 1 \mu\text{m}$ a $\sim 6 \mu\text{m}$, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.

A MEV foi realizada em um Microscópio eletrônico Jeol JTSM –T 330. As amostras foram metalizadas em um metalizador BAL-TEC SCD 050, por 120 s, com uma espessura de aproximadamente 20 a 30 nm.

3.1.5. Porosidade e área superficial.

Através das isotermas de sorção-dessorção de N_2 analisou-se alterações na estrutura das sílicas modificadas. Este processo estuda as mudanças físicas na estrutura da superfície da matriz, bem como as modificações nos poros.

Parâmetros como área superficial, volume específico do poro, distribuição do tamanho e área do poro e tamanho de partículas são fundamentais para a caracterização física dos materiais preparados, visto a sua funcionalidade como colunas cromatográficas.

A distribuição de poros dá uma grande noção sobre a reatividade de grupos silanóis livres disponíveis para reação com outras moléculas (JAL; PATEL; MISHRA, 2004) isto explica também as características de sorção de moléculas. A caracterização da porosidade por meio de isotermas de sorção de N₂ a -196°C permite determinar a distribuição de tamanho de poros de amostras contendo microporos (tamanho entre 0,5 e 2,5 nm) e mesoporos (tamanho entre 2,5 e 100 nm).

A distribuição do tamanho dos poros foi determinada pelo método BJH, descrito por Barrett, Joyner e Halenda (1951), onde se considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicada tanto à isoterma de sorção como à de dessorção.

A Figura 6 ilustra os diferentes tipos de isotermas de sorção. A isoterma do tipo I (reversível) relaciona-se a sólidos microporosos, que apresenta pequena área superficial. O tipo II relaciona-se a adsorventes não porosos ou macroporosos. O tipo III não é comum, entretanto há vários sistemas (por exemplo, nitrogênio em polietileno) que dão isotermas com curvatura gradual com indistinto ponto B. O ponto B indica o início da linearidade e freqüentemente indica o estágio na qual a sorção da monocamada está completa e a sorção sobre multicamada começa a ocorrer (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). O tipo IV caracteriza-se por apresentar uma curva de histerese que esta associada com a condensação por capilaridade. O tipo V também é incomum e está relacionado ao tipo III em que há interação adsorvente-adsorvente, este tipo é obtido com certos adsorventes porosos. O tipo VI em que a agudez das etapas depende do sistema e da temperatura e geralmente representa a sorção de uma multicamada sobre uma superfície não porosa.

A área superficial específica foi obtida pela técnica de BET, Brunauer, Emmett e Teller – BET, que elaboraram em 1938 um modelo para a determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de sorção.

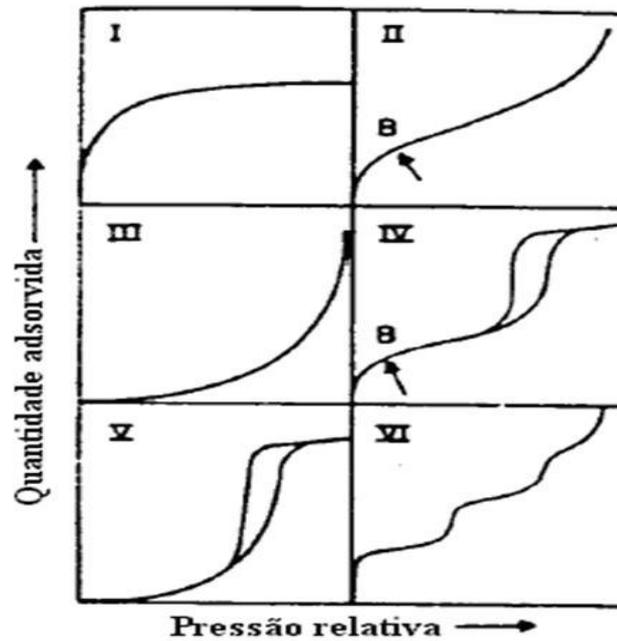


Figura 6. Tipos de isothermas de sorção (SING et al. 1985).

Diferentes tipos de histerese (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951, LEE; CHIANG; TSAY, 1996, SING et al. 1985) podem ser encontrados, conforme ilustra a Figura 7, a sílica gel não tratada tem a forma de isoterma do tipo IV com histerese do tipo H1. Este espectro é freqüentemente obtido para sólidos com mesoporos contendo aglomerados de partículas esféricas com ordem e tamanho regularmente uniformes, apresentando poros com seção transversal uniforme, com apenas pequenas variações da seção transversal ao longo da direção longitudinal.

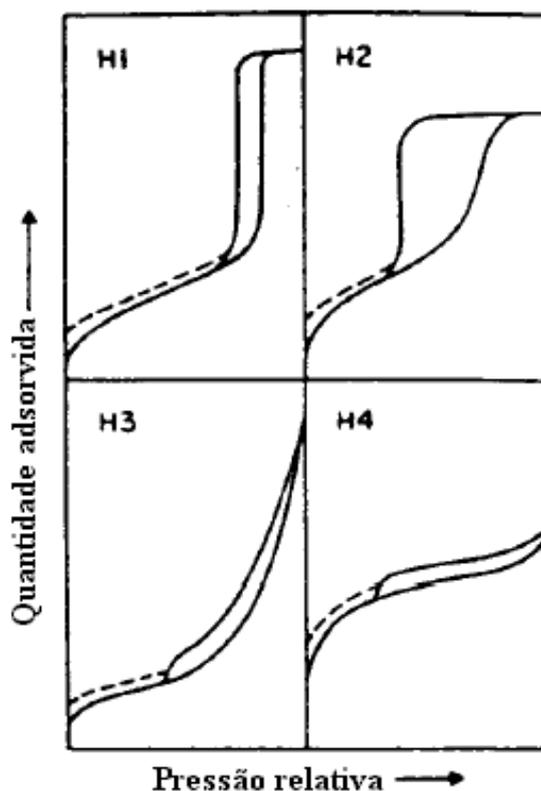


Figura 7. Diferentes tipos de histerese (SING et al. 1985).

As características físicas das sílicas modificadas tais como área superficial, porosidade e distribuição de poros foram determinadas pela sorção de N_2 (BET) empregando um aparelho de sorção físico-química Micromeritics ASAP 2010.

3.1.6. Espectroscopia eletrônica (VIS).

Os complexos de metais de transição imobilizados num suporte de superfície sólida e quimicamente modificada são de grande interesse industrial, principalmente no campo da catálise. Naturalmente, as propriedades catalíticas desses materiais dependem do estado de oxidação do íon metálico e da sua estrutura no complexo.

Um íon metálico isolado com orbitais d de mesma energia ou degenerados sob o efeito de um campo ligante perde a degenerescência pelo desdobramento desses orbitais em níveis de energia distintos. A espectroscopia eletrônica fornece informações a respeito das bandas de transições eletrônicas entre os níveis de energia do íon, de seu estado fundamental para estados excitados num complexo.

O espectro eletrônico pode ser convenientemente obtido na faixa de 2500 a 200 nm. Nesta faixa do espectro podem ser observados diferentes tipos de bandas de transição: a) transições do tipo d-d (transições internas); b) transições por transferência de carga e c) vibrações de combinação dos ligantes na região do infravermelho próximo.

Nos complexos tetraédricos, as intensidades das transições d-d devem ser bem maiores, embora menores em relação às transições permitidas, pois o íon metálico não se encontra no centro de simetria (ATKINS; JONES, 2001).

Os espectros das sílicas CIPS e DPPIPS foram obtidos na região de 300 a 900 nm no espectrofotometro Varian Cary 50, utilizando uma suspensão dos respectivos materiais em CHCl_3 em cubeta de quartzo de 1,0 mm de caminho óptico.

3.1.7. Análises termogravimétricas.

Análise térmica pode ser definida como “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função de temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada”.

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo). Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado termograma ou curva de decomposição térmica.

Os instrumentos modernos para termogravimetria consistem de: uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga de modo a fornecer uma atmosfera inerte (ou, em certos casos, reativa), e um microcomputador/microprocessador para controle do instrumento e para aplicações nas quais o gás de purga deve ser variado durante o experimento, o instrumento pode comportar um sistema de chaveamento de gás.

As balanças, ou termobalanças, são capazes de fornecer informação quantitativa sobre amostras em massas entre 1 mg e 100 g. Embora o suporte para amostra deva estar dentro do forno, o restante da balança deve estar isolado

termicamente do forno.

A faixa de temperatura para a maioria dos fornos usados em termogravimetria compreende desde a temperatura ambiente até 1500 °C. A velocidade de aquecimento e de resfriamento do forno pode ser selecionada a partir de um valor um pouco maior que zero até valores maiores como 200 °C. Nitrogênio ou argônio é comumente usado para purgar o forno para prevenir a oxidação da amostra.

Os métodos termogravimétricos estão limitados a reações de decomposição e de oxidação e a processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

Os TGAs das amostras foram determinadas usando um equipamento SDT 2960 Simultaneous TGA (TA Instruments, Inc., New Castle, DE). As medidas foram obtidas usando amostras com 6-11 mg colocadas em cadinhos de alumina e aquecidas sob um fluxo contínuo de nitrogênio (50mL/min), de 10°C/min até 1100 °C.

3.1.8. Estudos de Sorção.

3.1.8.1. Estudo cinético de sorção.

Pesaram-se amostras com cerca de 60 mg de sílica modificada DPPIPS e/ou sílica gel modificada com APC (SGAPC). Estas foram adicionadas em frascos termostatizados a $25,0 \pm 0,1$ °C. Pipetou-se alíquotas de 5 mL de uma solução, $5,0 \times 10^{-3}$ molL⁻¹, contendo íons metálicos (Cu²⁺) e diluiu-se para 50 mL, em seguida estas soluções foram transferidas para os frascos termostatizados. As misturas foram agitadas em diferentes intervalos de tempo (5 a 60 min). Após a agitação a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo.

Uma alíquota de 10 mL da solução, após processo de sorção com a sílica modificada, foi primeiramente acidificada com 0,05 mL de HCl 2 mol L⁻¹. Em seguida adicionou-se 0,1 mL de tampão amoniacal (NH₄/NH₃) pH 10, adquirindo uma cor azul claro, e 0,1 mL de uma solução saturada do indicador murexida, o que faz com que a solução adquira uma tonalidade amarela. O sistema foi então titulado com

solução padrão de EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, previamente preparado, havendo a mudança de cor amarela para rosa claro e determinando assim o ponto de viragem necessário para se obter o número de moles de Cu^{2+} adsorvido na superfície da sílica modificada.

3.1.8.2. Capacidade adsorvente do material.

Estes experimentos foram efetuados empregando-se técnicas em bateladas, empregando frascos termostatizados a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Nestes frascos foram colocados cerca de 60 mg da sílica modificada (DPPIPS e SGAPC) e diferentes alíquotas de soluções padrões ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0; 25,0 e 30,0 mL) e diluídas a 50 mL. O sistema foi submetido à agitação no tempo determinado no estudo preliminar (35 min), deixado em repouso por 10 min para decantação da sílica modificada, e logo em seguida, a fase sólida foi separada. Os íons sobrenadantes foram titulados com solução padrão de EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando o mesmo procedimento do item anterior (3.1.8.1).

3.1.9. Estudos eletroquímicos.

A voltametria cíclica é uma técnica onde se varia o potencial e se registra a corrente gerada entre os eletrodos. O potenciostato é capaz de manter seu potencial constante ou variar de maneira controlada para um potencial pré-selecionado. É possível varrer o potencial em uma faixa pré-determinada e o ciclo pode ser repetido várias vezes permitindo mostrar o comportamento redox de um sistema em um grande intervalo de potencial. A corrente registrada é função do potencial aplicado no eletrodo de trabalho. Para as espécies redox em solução, uma descrição quantitativa foi realizada por Shain e Nicholson (NICHOLSON; SHAIN, 1964). No caso de eletrodos modificados quimicamente, a voltametria é uma das técnicas mais empregadas fornecendo dados qualitativos e quantitativos do seu comportamento eletroquímico.

Um potenciostato da Microquímica (MQPG-01) foi utilizado para as medidas eletroquímicas, empregando a técnica de voltametria cíclica. Um sistema de três eletrodos foi utilizado, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl, o auxiliar de platina e o de trabalho de pasta de grafite modificada. Os parâmetros inerentes à técnica para diagnosticar a reversibilidade do sistema, foram obtidos segundo procedimentos descritos na literatura (BARD; FAULKNER, 1980).

Os eletrodos modificados de pasta de grafite foram preparados com a relação m/m de DPPIPS e/ou SGAPC de 30% com 50 μL de nujol. Não foi borbulhado gás nitrogênio nas amostras, pois o oxigênio não interfere no intervalo de potencial estudado (-0,2 a 1,2 V).

3.1.10. Estudo em coluna de separação.

A coluna de pré-concentração foi empacotada com 0,6 g de sílica modificada (SGAPC e DPPIPS) em uma coluna de vidro com 1 cm de diâmetro (altura de empacotamento de 1 cm) e a taxa de percolação das soluções na coluna foi de 0,5 mL min^{-1} .

Na coluna empacotada com SGAPC foi feito um estudo da estimativa de recuperação da coluna, para isso foram utilizadas soluções sintéticas de Cu^{2+} com concentração de 3,728 mg L^{-1} e os íons metálicos eluídos com 5,0 mL de HCl com concentrações de 0,01, 0,10, 0,50 e 1,00 mol L^{-1} e as amostras finais completadas para 10,0 mL.

Nas colunas contendo as duas sílicas, SGAPC e DPPIPS, foi feito a estimativa da recuperação da coluna. Foi percolado 30,0 mL de soluções sintéticas mistas contendo 0,500 mg L^{-1} de Cu^{2+} e 0,500 mg L^{-1} de Ni^{2+} , em seguida, lavou-se a coluna com 2,0 mL de H_2O deionizada, e, depois os metais foram eluídos com 3,0 mL de HCl em diferentes concentrações, que variaram de 0,01 a 1,0 mol L^{-1} , as amostras finais foram coletadas em balão de 5,0 mL e completadas com água.

Após o estudo de recuperação, foi percolado na coluna amostras reais de aguardente, vodka (38%), conhaque de gengibre e álcool combustível. A eluição das espécies adsorvidas na coluna foi realizado com 3,0 mL HCl 1,0 mol L^{-1} e coletadas em um balão de 5,0 mL e completadas com água.

A concentração das soluções foi determinada por Espectroscopia de absorção atômica por chama, com um aparelho da Perkin Elmer modelo Analyst 700, para a determinação do cobre foi usado um comprimento de onda de 324,8 nm com uma abertura de fenda de 0,7 cm, fluxo de gás acetileno e ar de 2,0 L min⁻¹ e 17,0 L min⁻¹, respectivamente, a curva analítica foi feita com um intervalo de concentração de 1 a 7 mg L⁻¹ e coeficiente de correlação linear obtido foi de 0,9999.

3.2. Reagentes e soluções.

O dendrímero Hexadecaamino Poli(propileno)imina (DPPI) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Os demais reagentes empregados nas sínteses dos outros compostos precursores, foram de alto grau de pureza analítica (Sigma-Aldrich, Across, Merck, VETEC).

As soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada e purificada em sistema MILLI-Q com condutividade de 18,2 Ω m⁻².

3.3. Métodos de preparação dos materiais.

3.3.1. Síntese do octaaminopropilsilsesquioxano.

O silsesquioxano [H₂N(CH₂)₃]₈Si₈O₁₂, designado por APC, foi preparado de acordo com o método proposto pela literatura (FEHER et al. 1999).

Adicionou-se lentamente 200 mL de HCl concentrado em um balão de fundo chato contendo 150 mL de γ - aminopropiltrietoxissilano (H₂NCH₂CH₂CH₂Si(Oet)₃) dissolvido em 3,6 L de metanol (MeOH). O sistema totalmente homogêneo foi deixado por 6 semanas à temperatura ambiente. A cristalização do produto iniciou-se já na terceira semana após a mistura. O produto obtido (rendimento de ~30%) foi lavado em funil de placa sinterizada fina e com metanol a frio. O filtrado foi coletado

e reduzido a 1/3 do volume inicial por meio de um rotovapor, obtendo-se assim, um adicional de 3% do produto.

Em concordância com a literatura (FEHER et al. 1999), obteve-se o cloridrato do produto desejado, pois realmente foi solúvel em água e pouco solúvel em metanol e praticamente insolúvel em outros solventes comuns incluindo piridina. Desta forma houve a necessidade de neutralizar o produto obtido (cloridrato) sem comprometer a estrutura Si/O.

Para a eliminação dos cloretos do $\text{Cl}[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, preparou-se uma resina de troca iônica Amberlite IRA 400 lavando com H_2O (4 x 200 mL), NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (3 x 200 mL), H_2O (6 x 200 mL) e metanol (3 x 50 mL). Antes do uso a resina foi mantida em suspensão por 2 horas ($-10 \text{ }^\circ\text{C}$) em metanol. Metade desta resina foi diretamente empregada para preencher a coluna cromatográfica, enquanto que a outra metade foi colocada em uma suspensão do cloridrato em uma quantidade mínima do eluente (metanol) a 0°C . Durante a eluição, foram realizados testes periódicos qualitativos para Cl^- com nitrato de prata em alíquotas do eluído. Após teste negativo com a prata, o eluato foi recolhido e devidamente estocado em meio metanólico e guardado no congelador e descrito como APC.

3.3.2. Funcionalização da Sílica Gel com 3-Cloropropiltrimetoxissilano e posterior reação com DPPI.

A sílica funcionalizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano foi preparada utilizando-se métodos conhecidos de funcionalização (DIAS FILHO, 1998).

A Figura 8 etapa (1) ilustra uma representação esquemática da possível organofuncionalização para a formação da 3-cloropropil sílica (CIPS). A reação do DPPI com a CIPS foi efetuada a partir da proporção de um grupo NH_2 do dendrímero reagindo com um grupo Cl da cloropropil sílica. A Figura 8, etapa (2) ilustra uma representação esquemática da possível reação.

Cerca de 10,0 g de CIPS foi adicionada em 1,0 g de DPPI dissolvida em 25 mL de metanol. A suspensão foi mantida em refluxo por 48 h. O sólido resultante foi separado por um funil de placa sinterizada fino e lavado com o solvente a frio. A fase

lavado com metanol em um sistema de Soxhlet, por 48 h. Em seguida o material foi seco a 80 °C em uma estufa a vácuo e denominado por SGAPC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudos de espectroscopia vibracional para os materiais.

4.1.1. Espectroscopia vibracional do APC.

O espectro de absorção na região do infravermelho do silsesquioxano $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (APC), está ilustrado pela Figura 9.

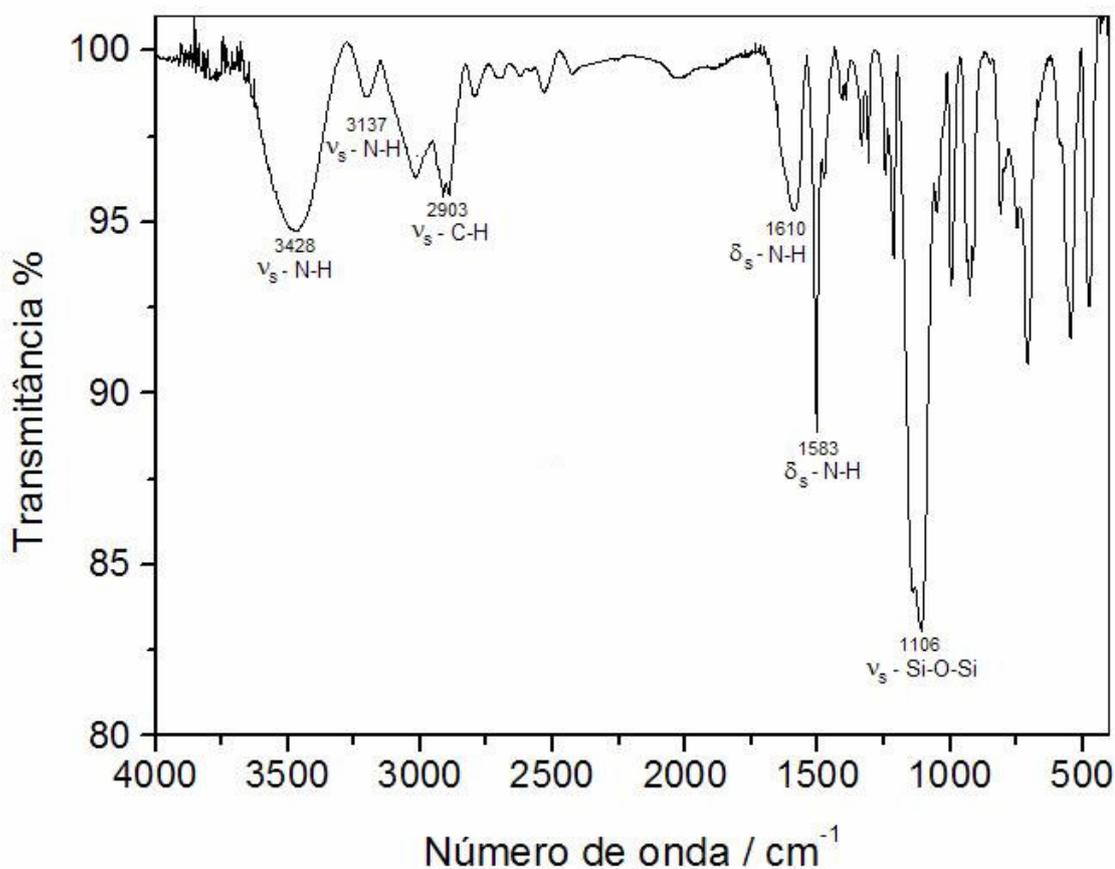


Figura 9. Espectro na região do infravermelho de APC.

O espectro na região do infravermelho, conforme ilustra a Figura 9, apresentou as seguintes absorções: 3428 e 3137 cm^{-1} (ν_s - N-H); 2903 cm^{-1} (ν_s - C-

H); 1610 e 1583 cm^{-1} (δ_s – N-H) e 1106 cm^{-1} (ν_s – Si-O-Si). Estas bandas, consideradas as mais importantes, são consistentes com aquelas esperadas e descritas na literatura para o APC (FEHER; WYNDHAM, 1998, FEHER; SOULIVONG; NGUYEN, 1998, TOMALIA et al. 1985).

As absorções verificadas em 565 e em 500 cm^{-1} são deformações do esqueleto do silsesquioxano. As duas bandas próximas a 3500 cm^{-1} (3137 e 3428 cm^{-1}) e uma outra banda intensa a 1610 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico N-H e a deformação angular N-H são características de aminas primárias. Outras bandas nas regiões de 400 e 900 cm^{-1} foram atribuídas à deformação angular do grupamento N-H.

A Tabela 1 reúne as principais absorções e suas respectivas atribuições.

Tabela 1. Atribuições de bandas no espectro vibracional.

Grupo funcional	Numero de ondas (cm^{-1})	Tipo de vibração
Si-C	1250	ν_s
Si-O-Si	1110 a 1030	ν_s
N-H	1650 a 1580	δ_s
N-H	3400 a 3500	ν_s

ν_s = Estiramento simétrico; δ_s deformação angular simétrica.

Foi observada uma absorção larga originada pelo estiramento simétrico Si-O-Si, [$\nu_s(\text{Si-O})$] em aproximadamente 1100 cm^{-1} e as deformações angulares do esqueleto do silsesquioxano, uma próxima a 565 e uma outra a 400 cm^{-1} , que são típicas dos silsesquioxanos em forma de gaiolas (CARMO; DIAS FILHO; STRADIOTTO, 2004, CARMO et al. 2004).

4.1.2. Espectroscopia vibracional da Sílica Gel.

O espectro de absorção da sílica está ilustrado pela Figura 10. O espectro da sílica gel apresenta uma banda próxima a 3750 cm^{-1} que foi atribuída aos estiramentos dos grupos silanóis da superfície (FULCHER, 1981).

Na região entre 3700 e 3200 cm^{-1} , observou-se uma banda larga correspondente às vibrações de estiramento simétrico do grupo Si-OH. As absorções referentes à combinação do esqueleto da sílica ocorrem na região entre

2000-1870 cm^{-1} . Também foi verificada uma banda em 1630 e outra em 3350 cm^{-1} , correspondente a deformação angular da molécula da água (ILER, 1979). A região abaixo de 1300 cm^{-1} foi atribuída às vibrações assimétricas da cadeia Si-O-Si, porém as informações espectrais dos compostos funcionalizados, nesta região da sílica gel, são obtidas com dificuldades devido a fortes absorções causadas pela dispersão da luz pela matriz da sílica gel. O espectro na região do infravermelho da sílica gel pura, apresenta limitações para a caracterização de grupos organofuncionais quimicamente ligados a superfície (ILER, 1979), tais como afinidade física por água, baixa quantidade de material orgânico ligado à superfície e também as absorções da matriz (sílica gel), que obscurecem as absorções do grupo funcional em algumas regiões do espectro, por exemplo, absorção na região de 3445 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$).

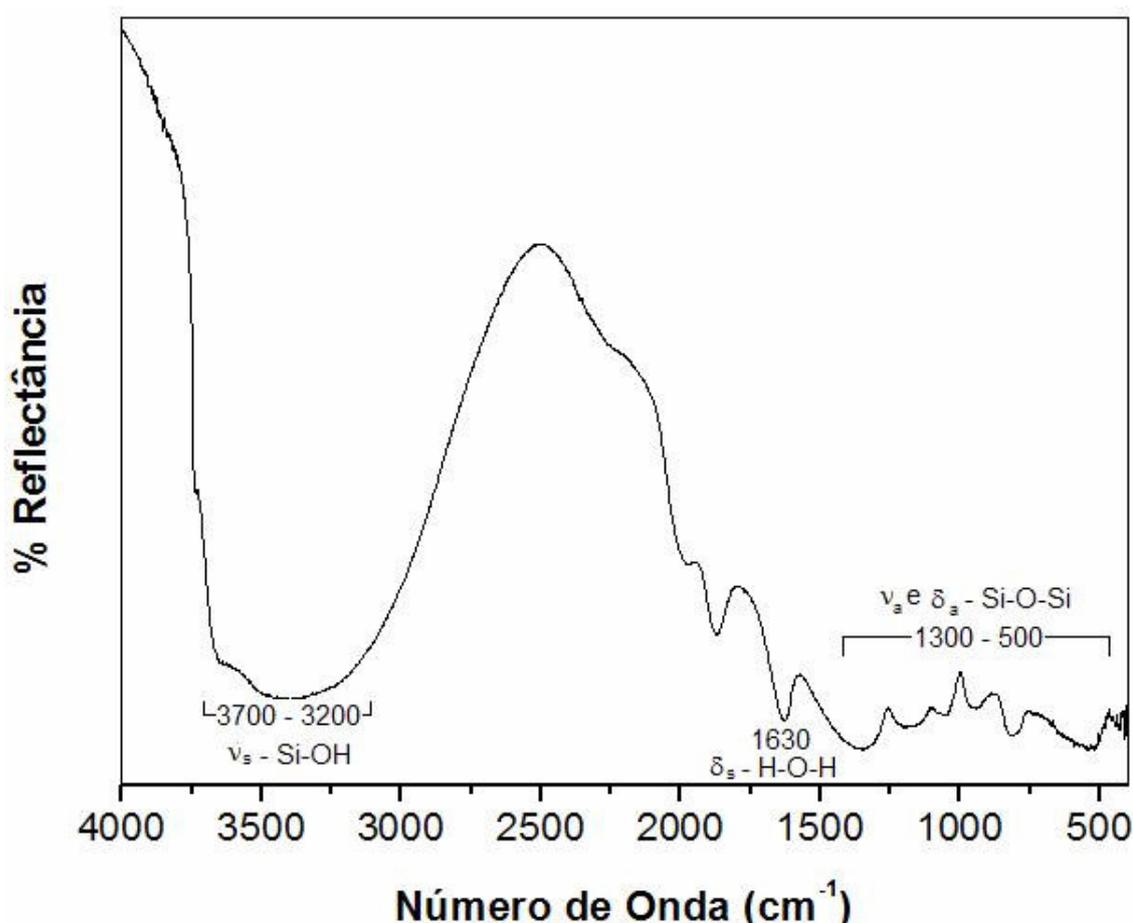


Figura 10. Espectro na região do infravermelho da Sílica gel pura.

4.1.3. Espectroscopia vibracional da CIPS, DPPIPS e SGAPC.

Os espectros de FT-IR da CIPS e DPPIPS estão ilustrados pela Figura 11 e 12, respectivamente.

Comparando-se o espectro no infravermelho da sílica gel (Figura 10) com os espectros da CIPS (Figura 11 A) observa-se a presença de novas bandas localizadas na frequência de 2854, 2955 cm^{-1} . As duas primeiras foram atribuídas ao estiramento simétrico ν_s (C-H). Na região de 3000–2950 cm^{-1} está presente uma banda fraca atribuída ao grupamento $-\text{CH}_2$ e outra banda fraca atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupamento Si- CH_2 (SILVERSTEIN; WELBSTER, 1996).

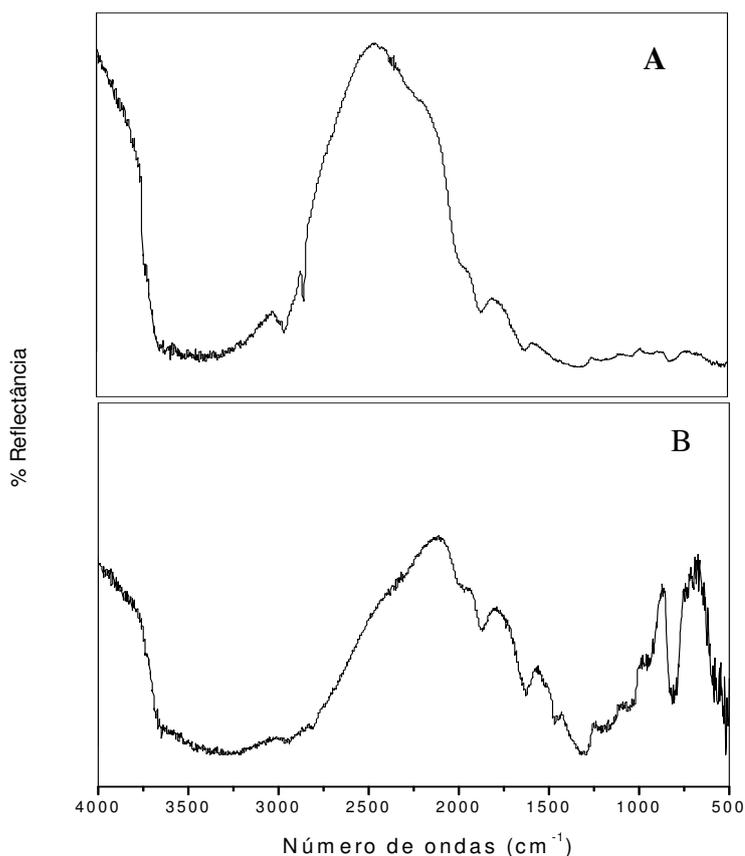


Figura 11. Espectro na região do infravermelho de: A – CIPS ; B – DPPIPS

No Espectro FT-IR da DPPIPS (Figura 11 B) houve dificuldades em observar algumas bandas. Muitas absorções, previstas, tais como δ (NH_2) em 1640 e 1596

cm^{-1} e $\nu(\text{N-H})$ em 3342 cm^{-1} e outras absorções de intensidades fracas não foram possíveis de serem identificadas devido a forte absorção da sílica nestas regiões. Entretanto identificou-se a presença de duas bandas em 2808 e 2944 cm^{-1} atribuídas ambas ao $\nu(\text{C-H})$ estas bandas estão deslocadas em 46 e 11 cm^{-1} relativamente aquelas encontradas pelo precursor CIPS, além de suas intensidades serem bem baixa. O maior deslocamento está representado na Figura 12. Uma outra banda verificada em 1469 foi atribuída à deformação (bending) δ (C-H) (LAKARD; HERLEM; FAHYS, 2004).

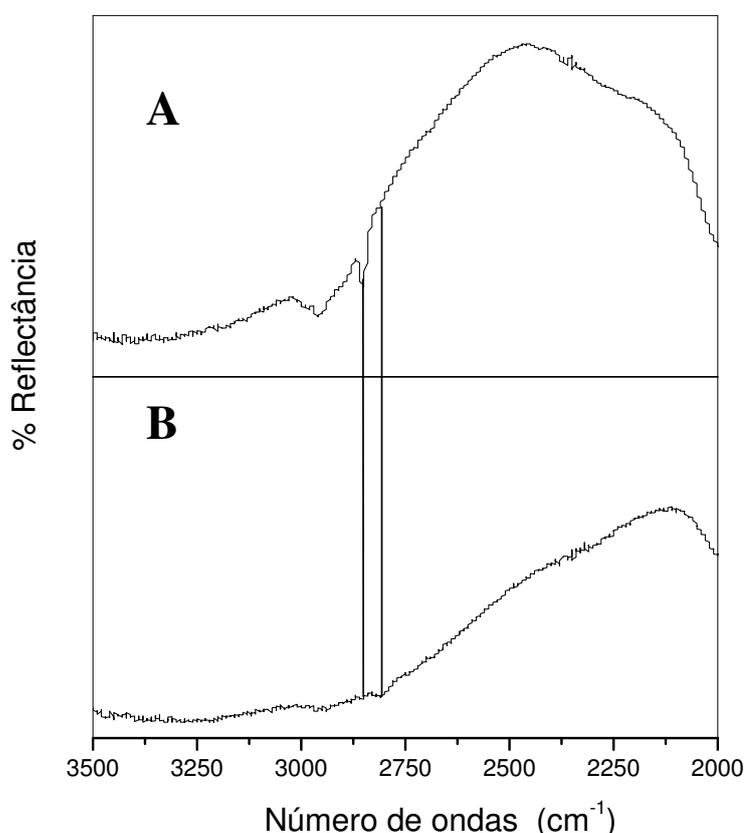


Figura 12. Espectro na região do infravermelho de: A – CIPS ; B – DPPIPS (ampliado).

A Figura 13 ilustra o espectro vibracional da SGAPC. Pode-se observar no espectro duas bandas em 2887 e 2946 cm^{-1} atribuídas ao $\nu(\text{C-H})$ dos grupos CH_2 . Na região de 2950 cm^{-1} está presente uma banda fraca atribuída ao grupamento -CH_2 e outra banda fraca atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupamento Si-CH_2 (LU et al. 2005, SILVERSTEIN; WELBSTER, 1996). Uma outra banda foi observada em 1097 cm^{-1} que é referente ao $\nu_s(\text{Si-O})$ do grupo Si-O-Si do

aminocubo. A banda larga na região de 3500 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico N-H dos grupos periféricos NH_2 . O FTIR da SGAPC indica que após a funcionalização os principais sítios do precursor se mantiveram.

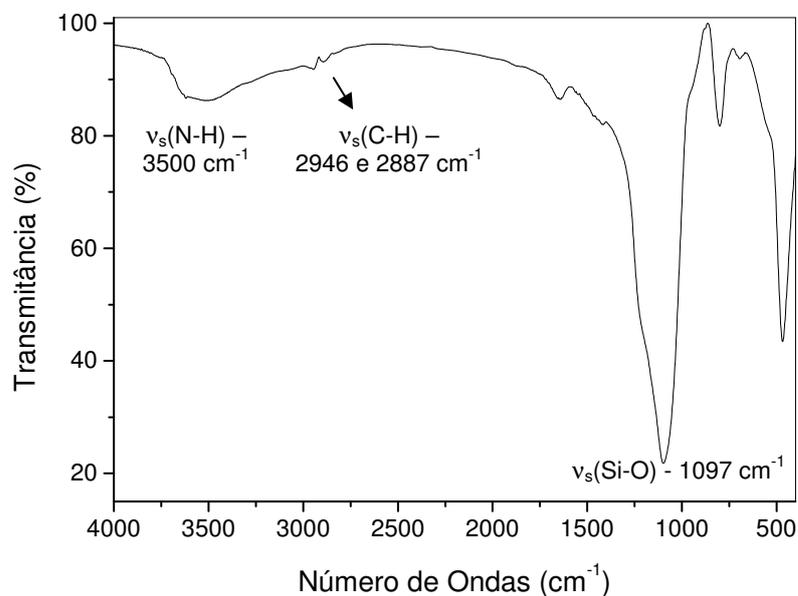


Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho da SGAPC.

4.2. Difração de raios X do APC.

A Figura 14 ilustra o espectro de DRX do APC com as seguintes características $2\theta = 4,63; 4,05; 3,80; 3,32; 3,25; 3,12; 2,86; 2,57; 2,32; 2,01; 1,90^\circ$. Estes dados serão imprescindíveis para efeito de comparação sobre as possíveis perdas de cristalinidade dos produtos que forem preparados a partir deste precursor. Os resultados abaixo demonstram certa cristalinidade, bastante comum para os silsesquioxanos cúbicos.

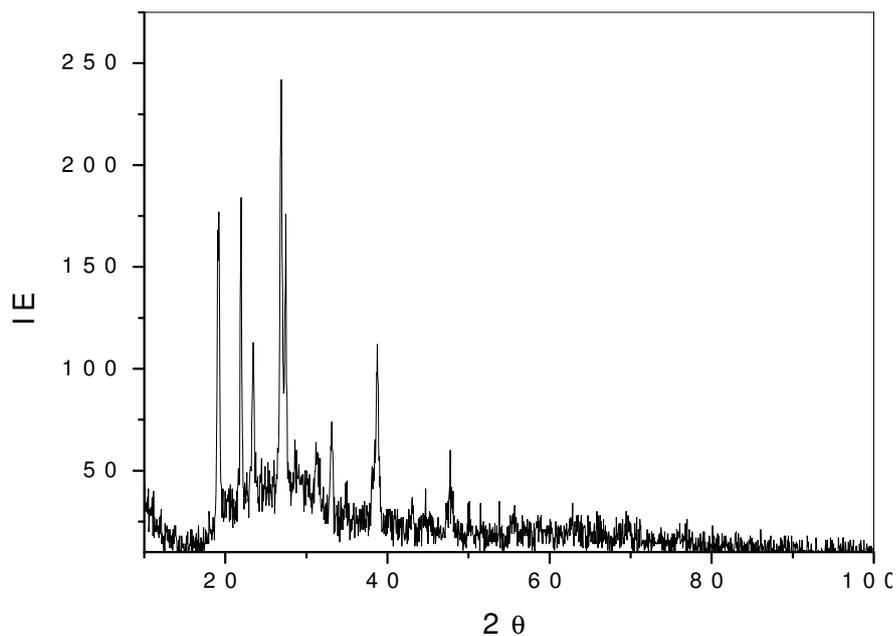


Figura 14. Difratoograma de raios X do APC.

4.3. RMN de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido para os materiais constituídos de Si e C.

O átomo de Si em silicatos pode apresentar diferentes sítios químicos que são subdivididos em 5 grupos que são descritos por Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 , conforme ilustrados pela Figura 15 e os seus deslocamentos químicos e respectivas atribuições estão mostrados na Tabela 2.

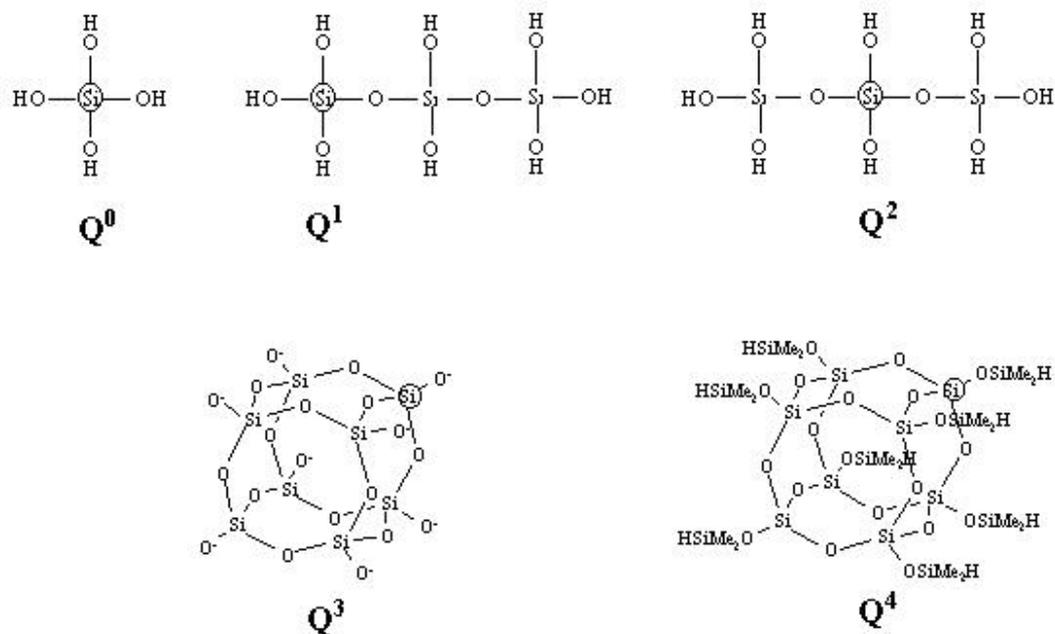


Figura 15. Diferentes tipos de unidades Q encontrados em átomos de Si em silicatos.

Tabela 2. Deslocamento químico de ²⁹Si em diferentes ambientes (HARRISON, 1997, URICH et al. 1999):

	Número de pontes Si-O-Si	Identificação	Sinal do grupo
Si(OH) ₄	0	Q ⁰	-71 ppm
Si(OSi)(OH) ₃	1	Q ¹	-78 a -81 ppm
Si(OSi) ₂ (OH) ₂	2	Q ²	-81 a 82 e -86 a -91 ppm
Si(OSi) ₃ (OH)	3	Q ³	-93 a -97 ppm
Si(OSi) ₄	4	Q ⁴	-100 a -120 ppm

4.3.1. RMN de ²⁹Si e ¹³C no estado sólido para o APC.

Os espectros de ²⁹Si e ¹³C RMN do APC estão representados pelas Figura 16 e 17, respectivamente. O espectro de ²⁹Si RMN do APC apresentou um pico em -67,26 ppm. No espectro RMN ¹³C foram observados três picos de ressonância atribuídos aos três carbonos do grupo propila (α -10,18; β -21,67 e γ -43,19 ppm). Estes resultados estão em concordância com aqueles verificados na literatura (FEHER et al. 1999, FEHER; SOULIVONG; EKLUND, 1998, FEHER; SOULIVONG;

NGUYEN, 1998) e confirma a formação do APC, que foi utilizado na funcionalização da CIPS nas próximas etapas.

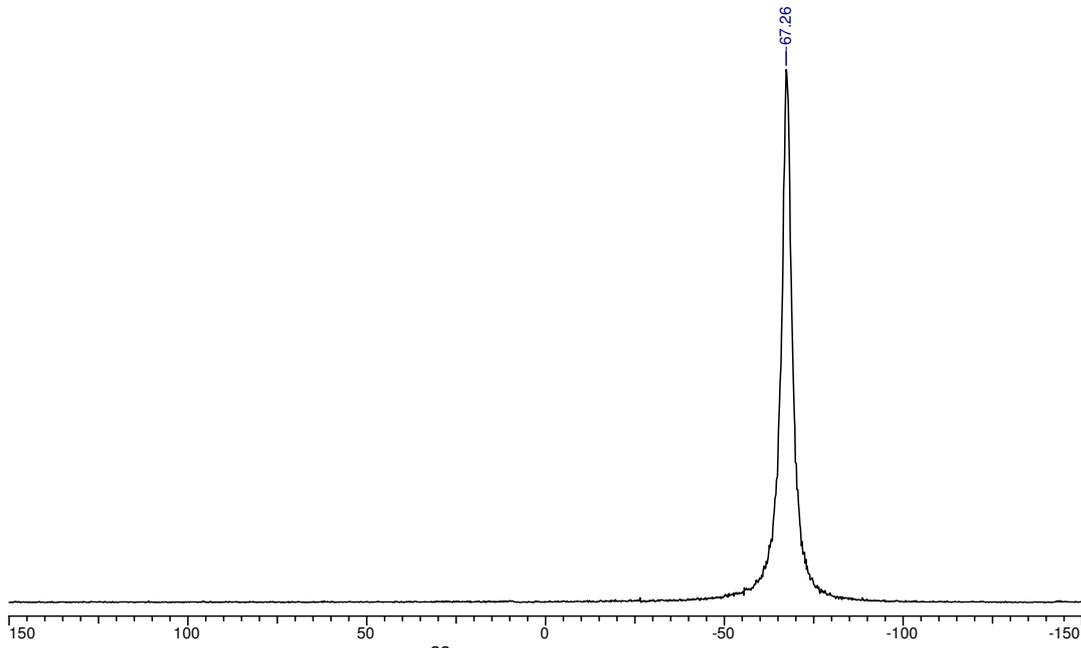


Figura 16. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para APC.

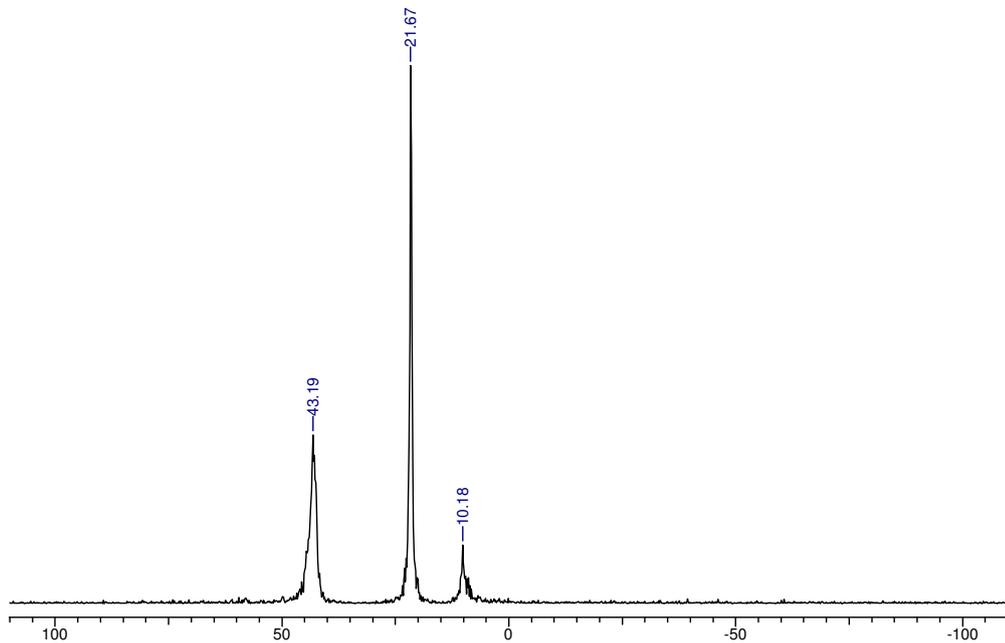


Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para APC.

4.3.2. RMN de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido para a CIPS, DPPIPS e SGAPC.

O espectro de ressonância magnética de ^{29}Si da cloropropil sílica (CIPS) ilustrado pela Figura 18, apresentou 3 picos em -76,48; -103,32; -111,51 ppm. O pico em -76,48 foi atribuído a $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{R})$ onde R é o grupo orgânico do cloropropiltrimetoxisilano. As outras duas ressonâncias em -103,32 e -111,51 foram atribuídas às unidades Q^3 e Q^4 presentes na sílica, respectivamente.

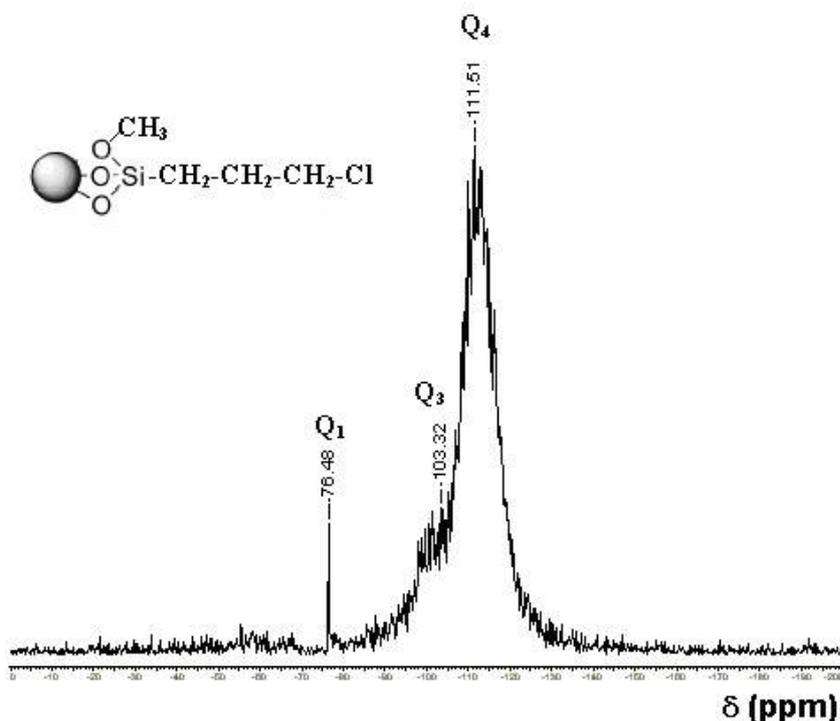


Figura 18. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para CIPS

O espectro de ^{13}C RMN da CIPS está ilustrado pela Figura 19 apresentando 4 tipos de ressonância muito bem definidos em 10,18; 26,52, 46,27 e 49,99 ppm. Os picos em 10,18; 26,52 e 46,27 ppm foram atribuídos aos carbonos C1, C2 e C3 em $(-\text{O}-\text{Si})_3\text{SiCH}_2(1)\text{CH}_2(2)\text{CH}_2(3)\text{Cl}$. O pico em 49,99 ppm foi atribuído (YANG; EL-NAHHAL; MACIEL, 1997) ao grupo metoxi.

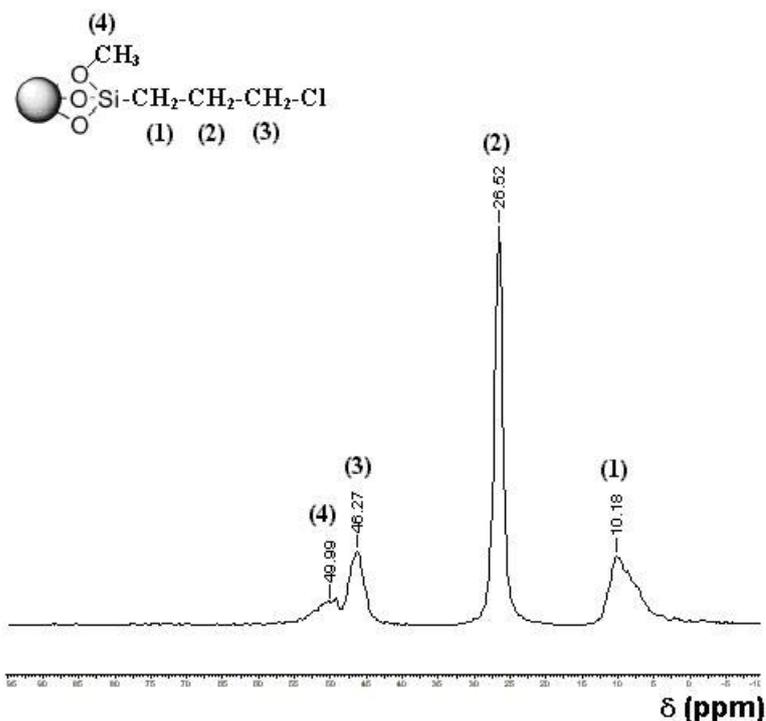


Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para CIPS.

No sistema DPPI há uma única seqüência de cadeias ou seguimentos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ para cada geração isolada uma das outras por um átomo trivalente de nitrogênio.

Os espectros de RMN foram realizados no estado sólido, sem qualquer tipo de pré-tratamento. A existência de numerosas ressonâncias com deslocamentos químicos muito próximos, devido aos grupos, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ de cada geração do dendrímero, estas ressonâncias no estado sólido podem sofrer sobreposição, alargamento e até mesmo apresentar sinais coincidentes com aquela apresentada pela matriz CIPS (CHAI et al. 2000). A Tabela 3 mostra os valores de cada deslocamento discriminando cada carbono, levando em consideração a estrutura inserida na Figura 20.

Tabela 3. Deslocamento químico (δ) observado para o DPPI (DAB-16) (CHAI et al. 2000).

Carbono	Deslocamento químico (δ) (ppm)
1	24,89
2	54,15
3	52,32
4	24,38
5	52,13
6	52,19
7	24,31
8	52,06
9	51,47
10	30,61
11	40,40

De acordo com as condições experimentais pouco sensíveis, relacionadas com o aparelho utilizado, as atribuições foram realizadas de acordo com a Tabela 3. As ressonâncias obtidas estão descritas na Figura 20, onde os pontos em interrogação (?) foram atribuídas. O carbono 3 (C3) é o fator de maior caracterização da funcionalização, pois é exatamente o sítio de coordenação da ligação química entre o dendrímero e a sílica modificada.

O RMN de ^{29}Si da DPPIPS ilustrado pela Figura 21, apresentou de acordo com a matriz, 3 picos em -78,98; -100,58; -112,33 ppm. O primeiro foi atribuído as unidades $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{R})$ onde R é o grupo orgânico, os outros dois picos foram atribuídos as espécies Q^3 e Q^4 respectivamente, os quais apresentaram um pequeno deslocamento que pode ser atribuído a um possível efeito de susceptibilidade magnética produzida pela molécula do dendrímero (YANG; EL-NAHHAL; MACIEL, 1997).

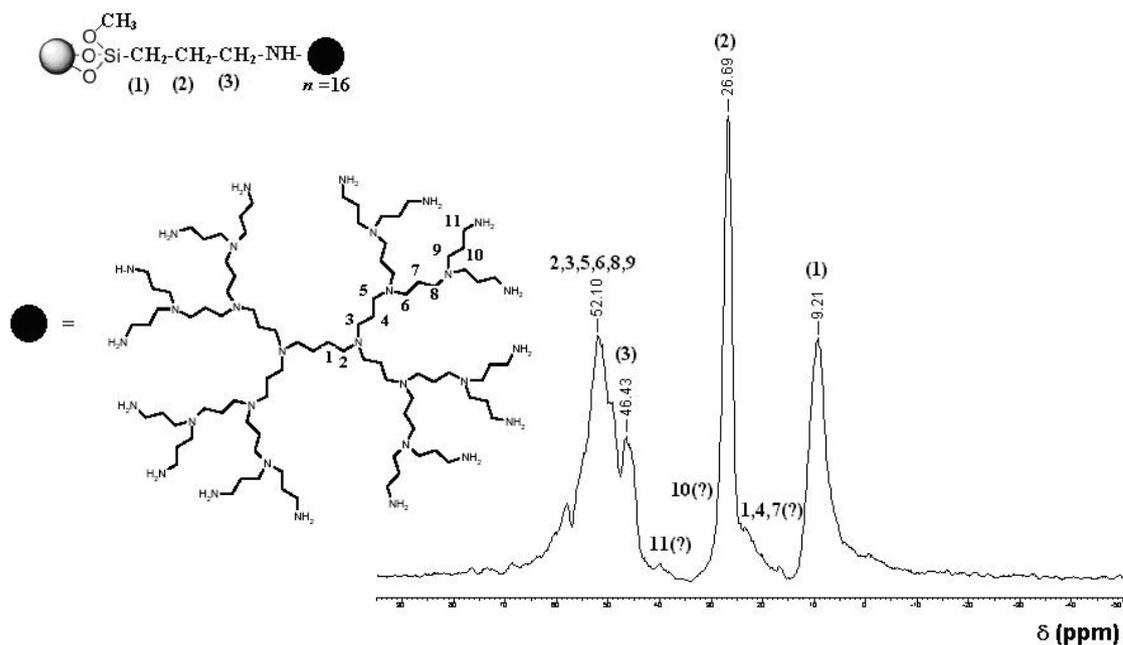


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para DPPIPS.

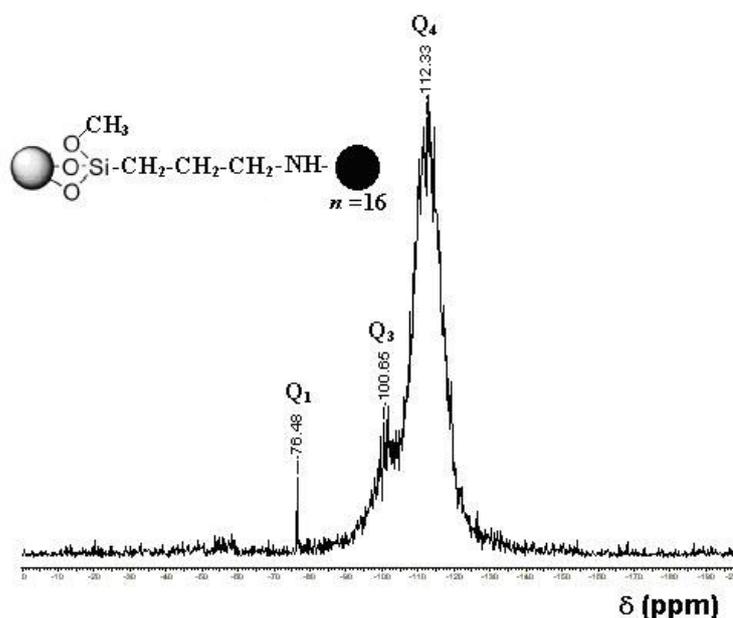


Figura 21. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para DPPIPS.

Os espectros de ^{29}Si e ^{13}C RMN da SGAPC estão ilustrados pela Figura 22. O espectro de ^{29}Si (Figura 22 A) da SGAPC apresentou quatro picos em -59,47, -67,05, -97,17 e -113,56 ppm. Os picos -97,17 e -113,56 ppm foram atribuídos às unidades Q^3 e Q^4 presentes na sílica, respectivamente, apresentando um deslocamento aproximado de 6 ppm para Q^3 e 2 ppm para Q^4 . O pico em -59,47 ppm foi atribuído a $(\text{SiO}_2)\text{ROCH}_3$ e o pico em -67,05 ppm a $\text{R}(\text{SiO}_2)\text{O}(\text{SiO}_2)\text{R}$, onde R representa o modificador do suporte. O espectro de ^{13}C da SGAPC (Figura 22 B)

apresentou nove tipos de ressonância (9,21; 10,18; 21,18; 23,45; 27,33; 42,06; 44,33; 48,37 e 51,29 ppm). Os picos em 10,18; 21,18; 27,33; 48,37 e 51,29 ppm foram atribuídos aos fragmentos de CIPS e aminocubo que não reagiram. De acordo com a literatura (CARAVAJAL et al. 1988), os picos 9,21; 23,45; 42,06 e 44,33 ppm foram tentativamente atribuídos aos carbonos (3) e (6); (2) e (5); (1); (4), respectivamente. A julgar pelos picos e os deslocamentos de ressonância observados para o ^{13}C pode-se dizer que ocorreu a funcionalização do aminocubo na superfície da sílica.

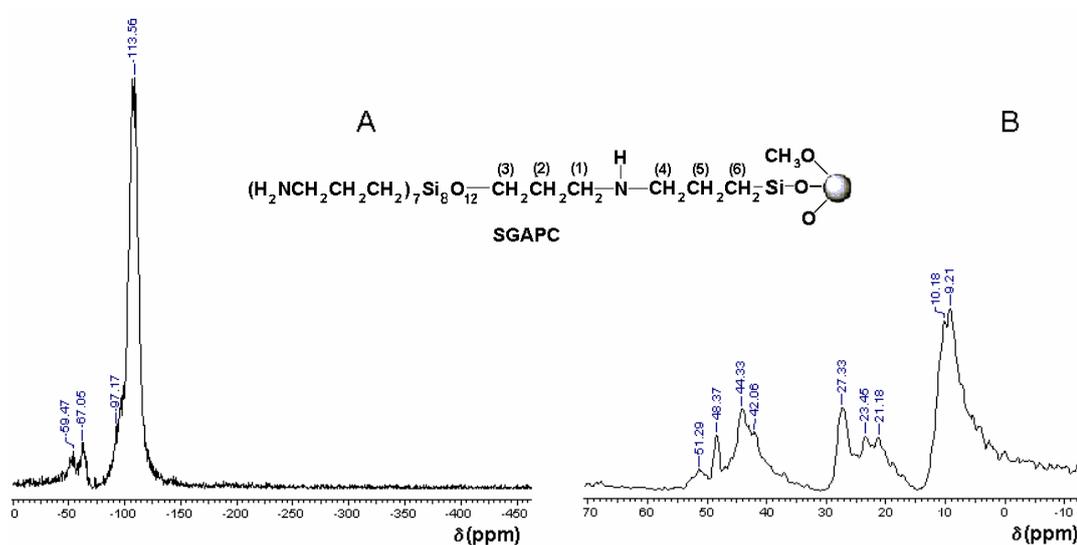


Figura 22. Espectro de RMN no estado sólido para SGAPC de: A – ^{29}Si ; B – ^{13}C .

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura do APC.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do APC ilustrada pela Figura 23 mostra micropartículas perfeitamente dispersas por todo espaço. Os cristais se apresentaram como formas estruturais cúbicas que são características dos silsesquioxanos poliédricos (CARMO; DIAS FILHO; STRADIOTTO, 2004).



Figura 23. MEV do APC (aumento de 2000x).

4.4.2. MEV da CIPS e DPPIPS.

Na Figura 24 está ilustrada a MEV da cloropropil sílica (CIPS). Observou-se micropartículas perfeitamente dispersas com tamanho que varia de 30 a 50 μm , sendo que partículas maiores, em torno de 100 e 300 μm , estão presentes em pequena quantidade.

Na Figura 25 está representada a MEV de uma destas partículas aumentada de 2000X, observa-se algumas estrias, demonstrando uma superfície lisa. Após a modificação da CIPS com o dendrímero DPPI notou-se uma diferença na superfície das partículas, elevações semelhantes a estrias, em relação às ilustradas nas Figura 24 e 25, conforme ilustram as Figura 26 e 27. Porém a modificação da sílica matriz (CIPS) com o dendrímero DPPI, não alterou significativamente o tamanho da maioria das partículas e a sua topologia.

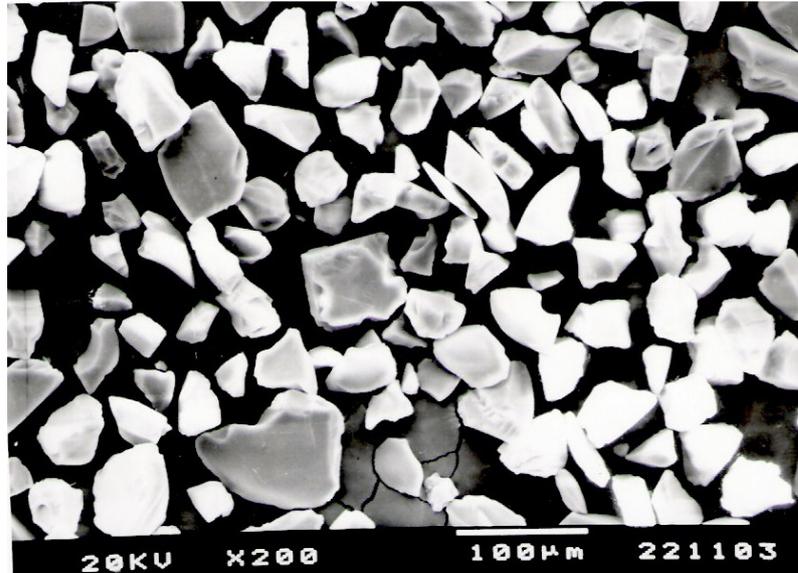


Figura 24. MEV de CIPS. Aumento de 200X.

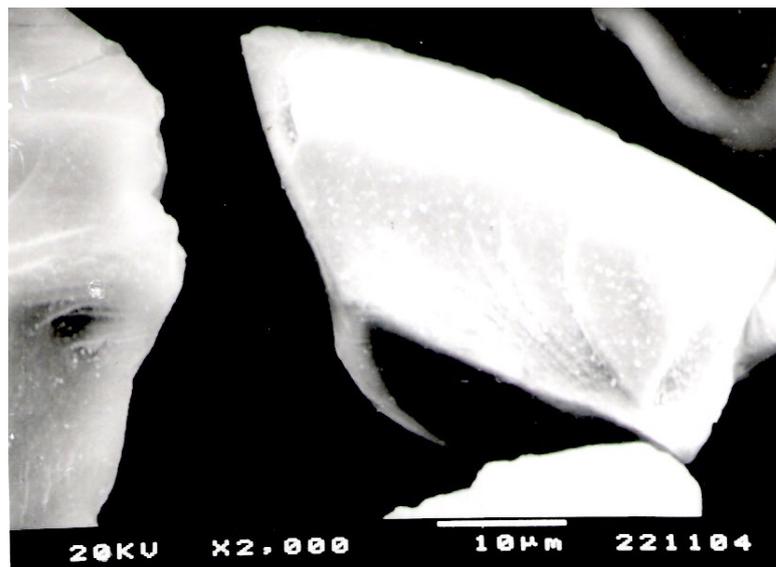


Figura 25. MEV de CIPS . Aumento de 2000X.

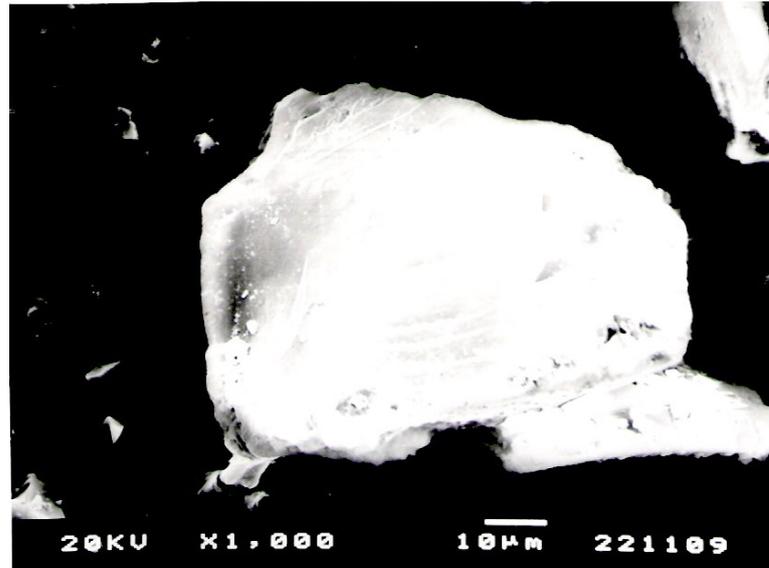


Figura 26. MEV de DPPIPS. Aumento de 1000X.

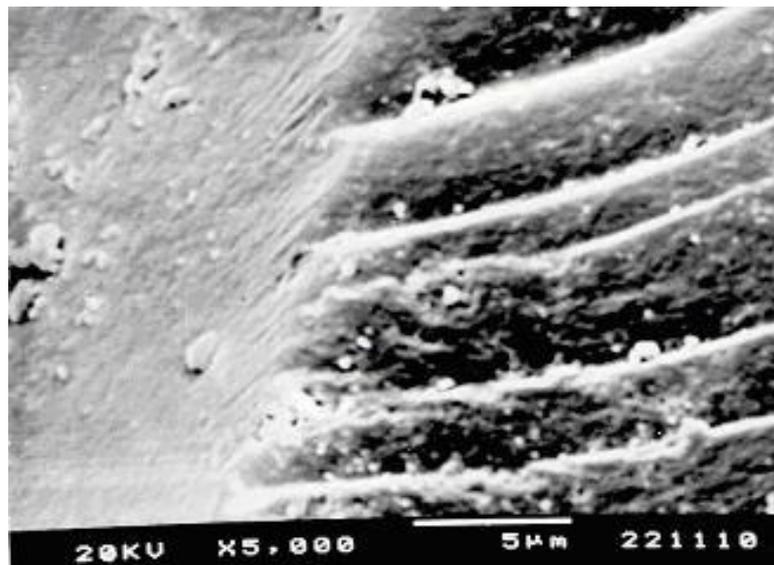


Figura 27. MEV de DPPIPS. Aumento de 5000X.

Uma análise de EDX foi realizada para a DPPIPS e está ilustrada na Figura 28. Pode-se observar nesta análise a ausência de cloro, o que torna mais evidente a completa reação da sílica funcionalizada com o dendrímero, lembrando que o sítio de interação entre os dois materiais é o da ligação C-Cl da sílica funcionalizada.

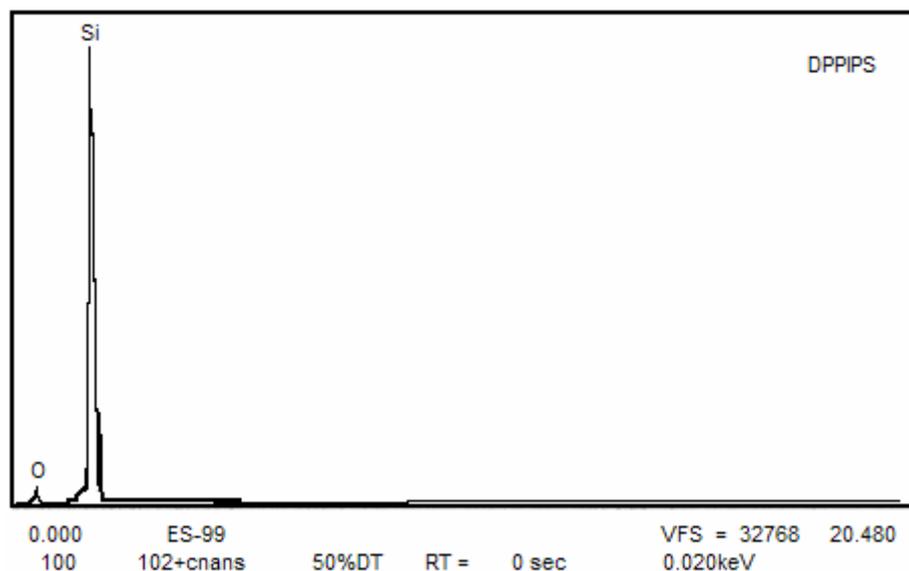


Figura 28. EDX do DPPIPS.

4.5. Estudos sobre porosidade e área superficial

As Figura 29, Figura 30 e Figura 31 ilustram as isotermas de sorção-dessorção para a CIPS, DPPIPS e SGAPC respectivamente. Após a reação da sílica com 3-cloropropiltrimetoxisilano para formar a CIPS a histerese no gráfico se torna característica do tipo H 1 o que está relacionado com uma baixa definição na forma e tamanho dos poros. Este fato está relacionado com a não uniformidade da abertura dos poros de forma cônica, o que dificulta o enchimento e esvaziamento (sorção e dessorção) dos poros. Após a modificação da CIPS com o dendrímero DPPI, a DPPIPS apresenta uma histerese semelhante à da CIPS. A curva de inflexão P/P_0 para a CIPS inicia-se a partir de 0,42 e vai até 0,84. Este valor é praticamente o mesmo para a DPPIPS (0,43 a 0,85) e para SGAPC (0,45 a 0,89) que é comum para histerese do tipo H 1.

De acordo com as curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas dos ramos de sorção e dessorção das isotermas da CIPS, DPPIPS e SGAPC ilustradas pelas Figura 32 a Figura 37 para CIPS, DPPIPS e SGAPC pode-se obter informações sobre o tamanho da abertura dos poros e o tamanho predominante dos vazios, respectivamente. De acordo com os gráficos de BJH (dessorção) para a

sílica CIPS, DPPIPS e SGAPC observa-se uma maior ocorrência de mesoporos de aproximadamente 42,8; 41,9 e 25,4 Å respectivamente.

Nas curvas obtidas para CIPS, DPPIPS e SGAPC, os ramos da isoterma tem formas semelhantes, indicando que aberturas e vazios dos poros têm tamanhos similares. Isto significa que a reação da sílica com os modificadores causa um alargamento da distribuição de tamanho de poros, e um decréscimo do tamanho médio dos poros e volume de poros. Estes fatores indicam que as moléculas imobilizadas nas paredes da sílica ocupam parte do volume dos poros e há a ocorrência de uma distribuição irregular das moléculas do modificador nos poros da sílica e como se pode observar as moléculas de APC ocupam mais efetivamente os poros da CIPS, o que é evidenciado pelos resultados de porosidade.

Conseqüentemente observou-se uma razoável diminuição da área superficial (BET) da CIPS ($380,64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para DPPIPS ($331,07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e uma diminuição aproximada de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a SGAPC (Tabela 4), ou seja a área diminuiu com a modificação da sílica. A redução pode estar relacionada com o impedimento do acesso livre de nitrogênio nos poros do material devido à imobilização dos modificadores na superfície da sílica.

Tabela 4. Parâmetros estruturais para a CIPS e DPPIPS

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Tamanho médio do poro 4V/A
CIPS	380,64	0,59	42,8
DPPIPS	331,07	0,51	41,9
SGAPC	278,10	0,25	25,4

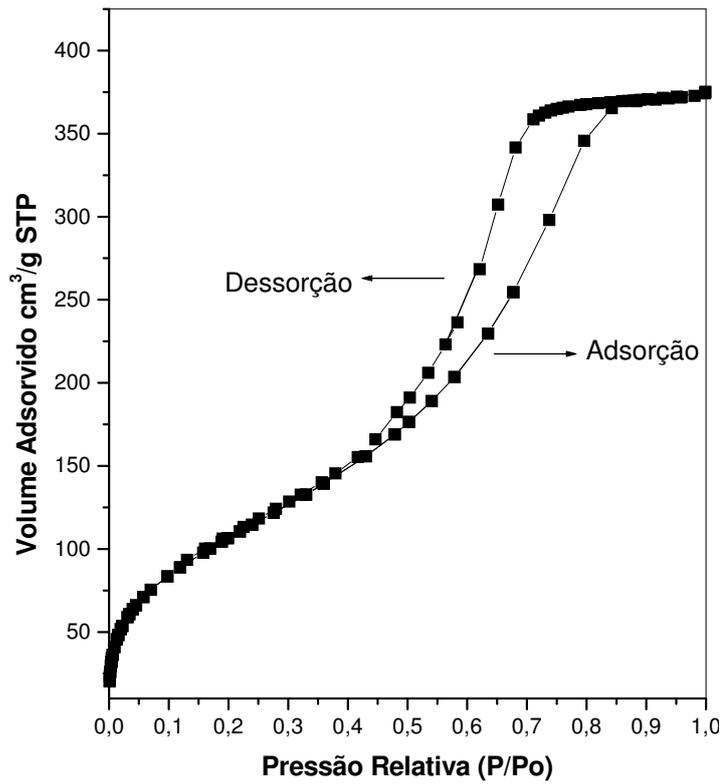


Figura 29. Isotherma de sorção – dessorção de nitrogênio para CIPS.

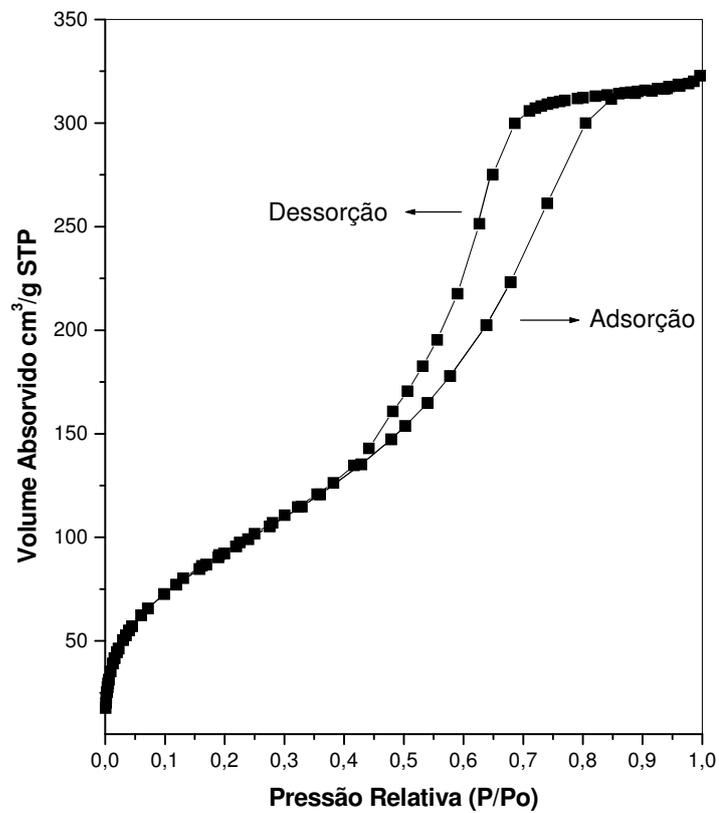


Figura 30. Isotherma de sorção – dessorção de nitrogênio para a DPPIPS.

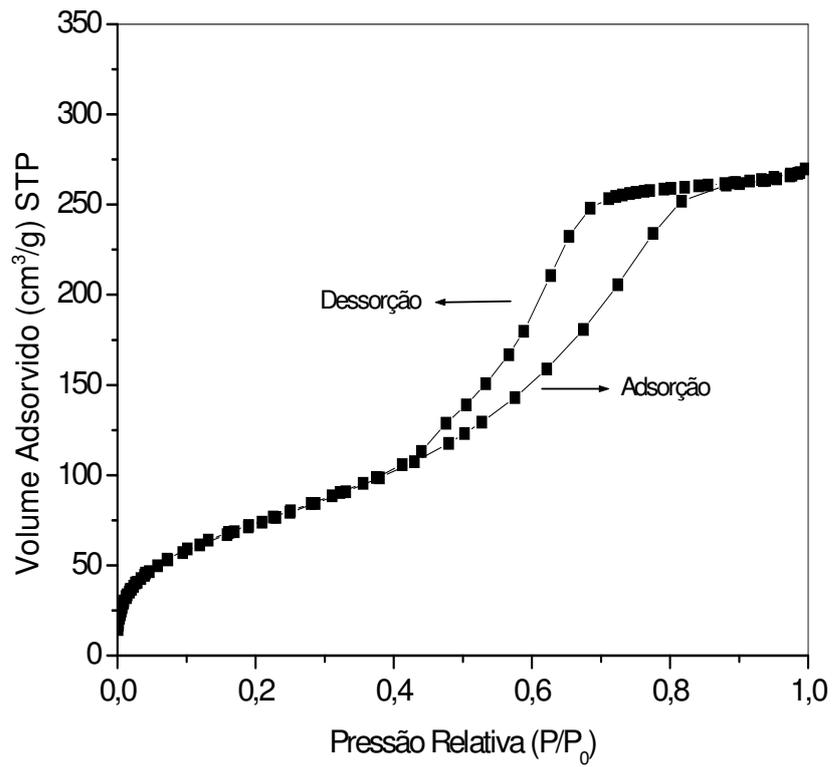


Figura 31. Isotherma de sorção – dessorção de nitrogênio para SGAPC.

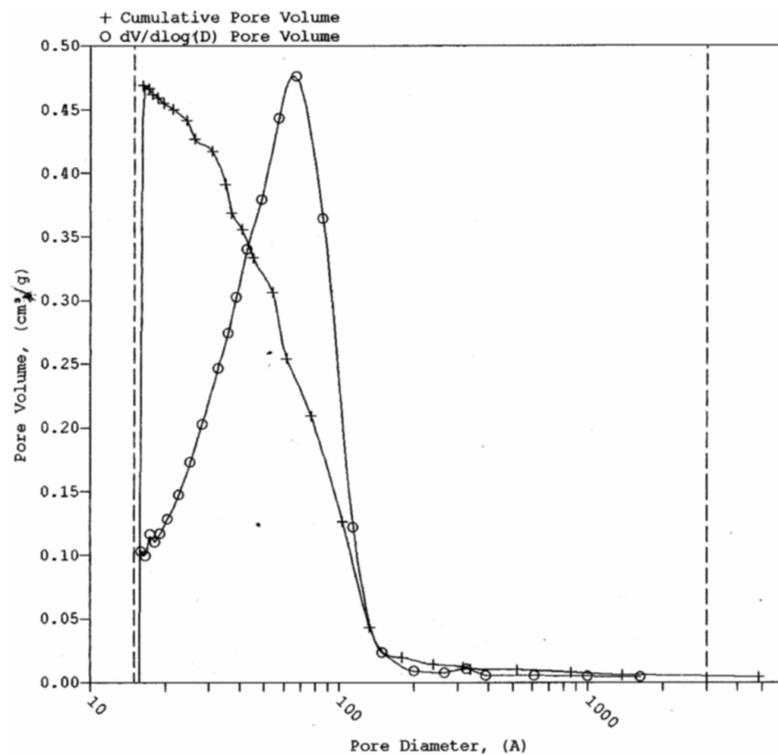


Figura 32. Distribuição de tamanho de poros determinada pelas isoterma de sorção da CIPS (método BJH).

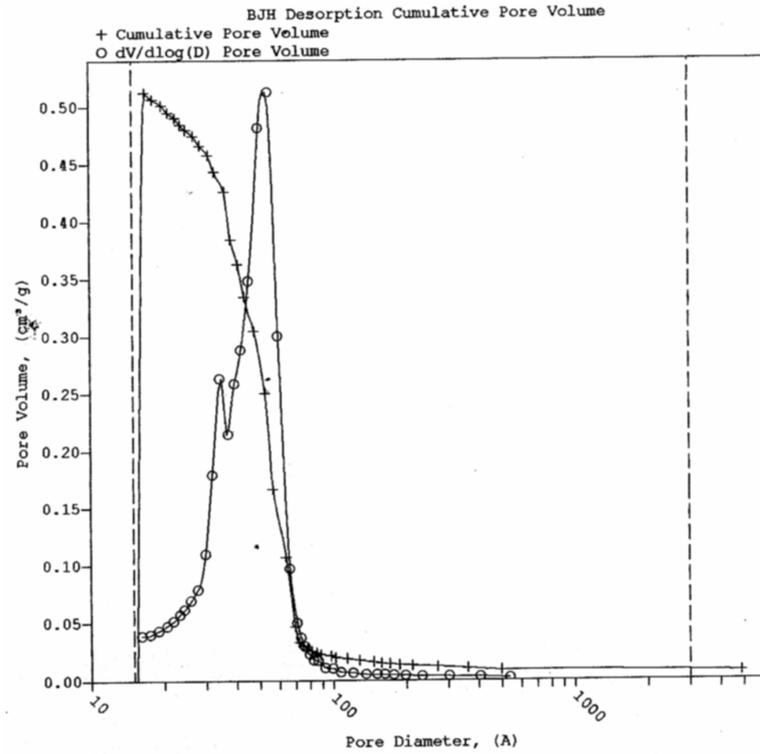


Figura 33. Distribuição de tamanho de poros determinada pelas isoterma de dessorção da CIPS (método BJH).

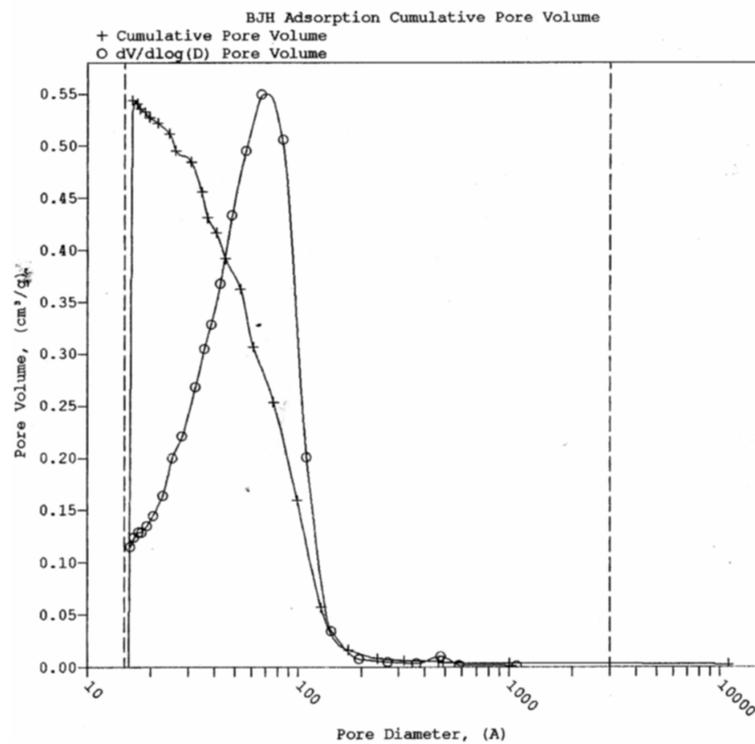


Figura 34. Distribuição de tamanho de poros determinada pelas isoterma de sorção da DPPIPS (método BJH).

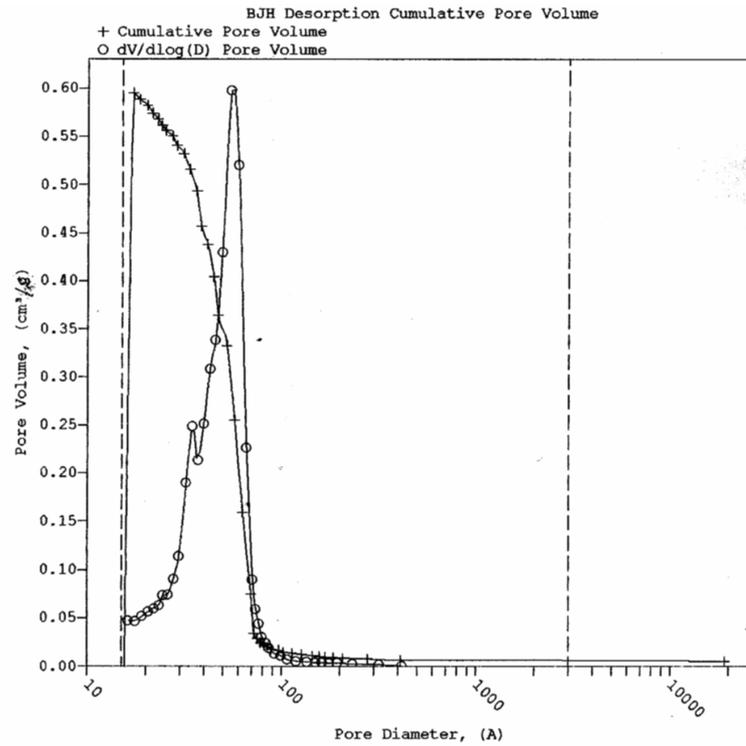


Figura 35. Distribuição de tamanho de poros determinada pelas isotermas de dessorção da DPPIPS (método BJH).

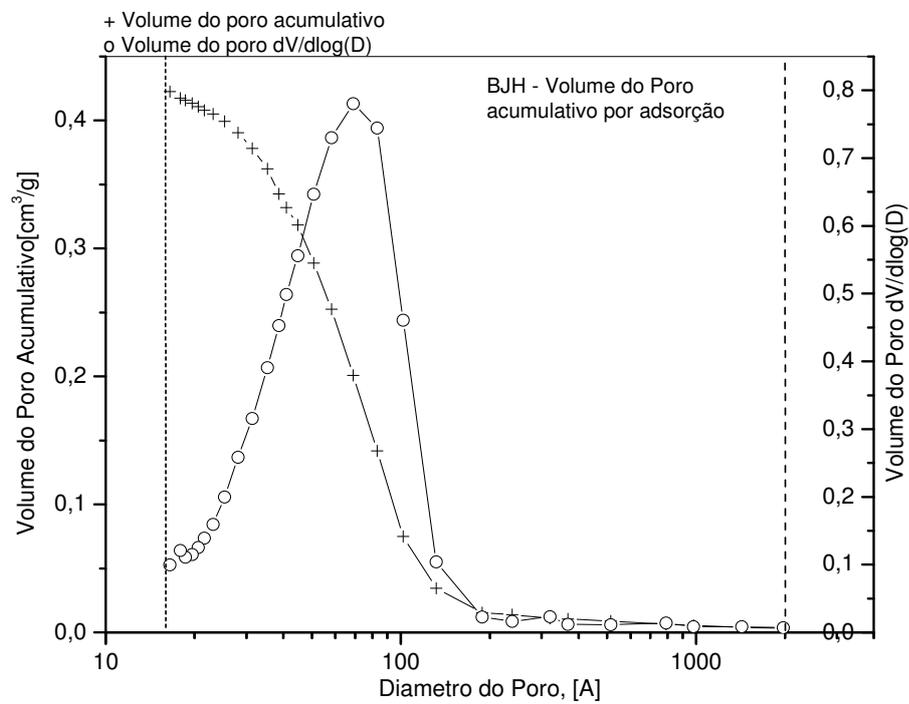


Figura 36. Distribuição de tamanho de poros determinada pelas isotermas de sorção da SGAPC.

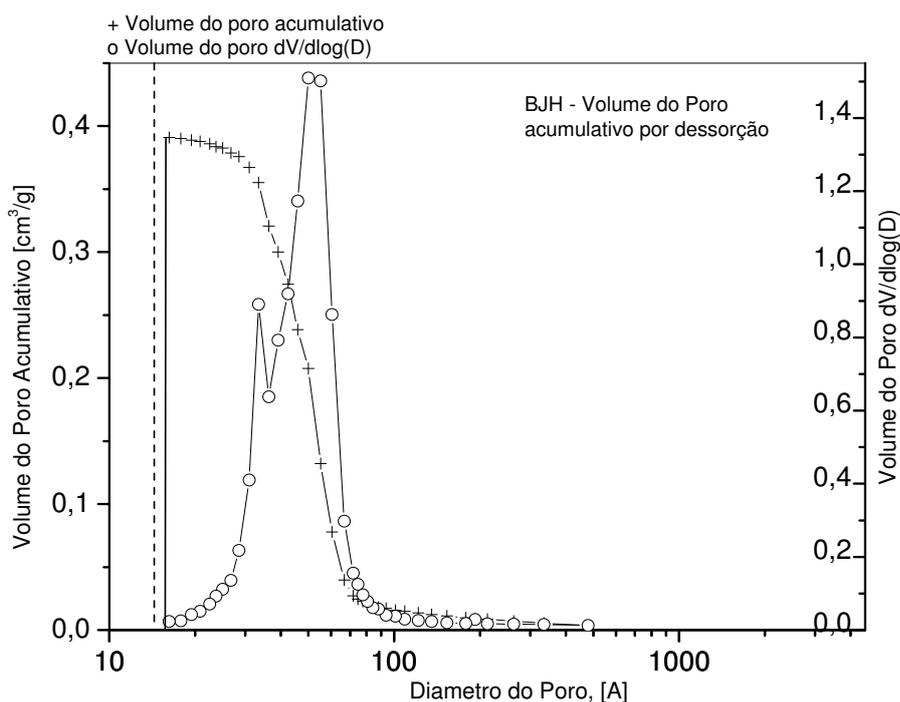


Figura 37. Distribuição de tamanho de poros determinada pela dessorção de SGAPC.

4.6. Análise de Nitrogênio.

A análise de nitrogênio das sílicas modificadas apresentou os seguintes resultados 1,95% para a SGAPC e 1,45% para a DPPIPS e permitiu estimar a quantidade de grupos ligados por unidade do material.

Para a SGAPC cada molécula ligada na superfície da sílica tem 8 átomos de nitrogênio em sua estrutura, portanto dividindo a porcentagem de nitrogênio obtido na análise elementar pela massa molecular dos nitrogênios contidos em uma molécula ($1,95 \times 10^{-2} / 8 \times 14 \text{ g mol}^{-1}$) o que resulta em $1,74 \times 10^{-4}$ mols de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado (N_0), denominado de capacidade máxima de sorção.

Para a DPPIPS cada molécula ligada na superfície da sílica tem 16 átomos de nitrogênio em sua estrutura, e, portanto repetindo o cálculo realizado para a SGAPC, ($1,45 \times 10^{-2} / 16 \times 14 \text{ g mol}^{-1}$) resultou em $6,47 \times 10^{-5}$ mols de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado.

4.6.1. Estimativa da distância média entre os grupos organofuncionalizados ligados na superfície da sílica gel.

Considerando que as moléculas modificadoras estão distribuídas e ligadas uniformemente na superfície da sílica, pode-se expressar o grau de funcionalização da SGAPC e da DPPIPS em quantidade de grupos funcionais ligados à superfície por unidade de área (DIAS FILHO, 1998), ou seja, a densidade (d) superficial de moléculas, a qual pode ser determinada pela equação 3:

$$d = N \frac{N_0}{S_{\text{BET}}} \quad (\text{eq. 3})$$

onde, N_0 é a quantidade de APC e DPPI ligadas por grama de sílica;
 N é o número de Avogrado;
 S_{BET} é a área superficial específica, dada em $\text{nm}^2 \text{g}^{-1}$.

Conhecendo-se a d superficial da molécula e sabendo-se que a área (S) ocupada por uma molécula de APC ou DPPI será $S = 1/d$, pode-se estimar a distância média (L) entre as moléculas sobre a superfície da sílica gel. Isto possibilita uma idéia mais completa sobre a disposição das moléculas organofuncionalizadas na superfície do substrato. Supõe-se, arbitrariamente, um espaço quadrado sobre a superfície, com área S dada por L^2 , onde $L = S^{1/2}$ é a distância média entre as moléculas.

Para a SGAPC com $N_0 = 1,74 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ e $S_{\text{BET}} = 278,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o valor de $d = 0,377 \text{ molécula nm}^{-2}$ e $L = 1,6 \text{ nm}$, já para a DPPIPS com $N_0 = 6,47 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ e $S_{\text{BET}} = 331,07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o valor de $d = 0,118 \text{ molécula nm}^{-2}$ e $L = 2,9 \text{ nm}$. Portanto a distância média entre dois grupos nitrogenados ligados na SGAPC e na DPPIPS será de 1,6 nm e 2,9 nm, respectivamente, considerando-se que os grupos funcionais estão ligados perpendicularmente à superfície.

4.7. Espectroscopia eletrônica.

4.7.1. Espectroscopia eletrônica da DPPIPS após interação com metais de transição.

Nestes estudos, cerca de 100 mg de material foi adicionado a 25 ml de soluções $1,0 \times 10^{-3}$ M de íons Cu^{2+} . A fase sólida foi dispersa em clorofórmio sendo imediatamente colocada em uma cubeta de 1 mm de espessura de quartzo e submetida à análise.

O tetracloreto de carbono que apresenta índice de refração $n_{20} = 1,461$ é o solvente mais comumente empregado, porque possui índice de refração bem próximo ao da sílica ($n_{20} = 1,5$). O clorofórmio possui índice de refração bem próximo aos dos dois ($n_{20} = 1,448$) o que determinou o seu uso, considerando também que os íons Cu^{2+} não são solúveis neste solvente.

A Figura 38 ilustra o espectro eletrônico da DPPIPS em presença de íons cúpricos. De acordo com a literatura (CROOKS et al. 2001), os íons cúpricos em meio aquoso em contato com dendrímeros e outros complexantes, esta presente na forma $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que no espectro eletrônico da origem a uma banda larga em 810 nm.

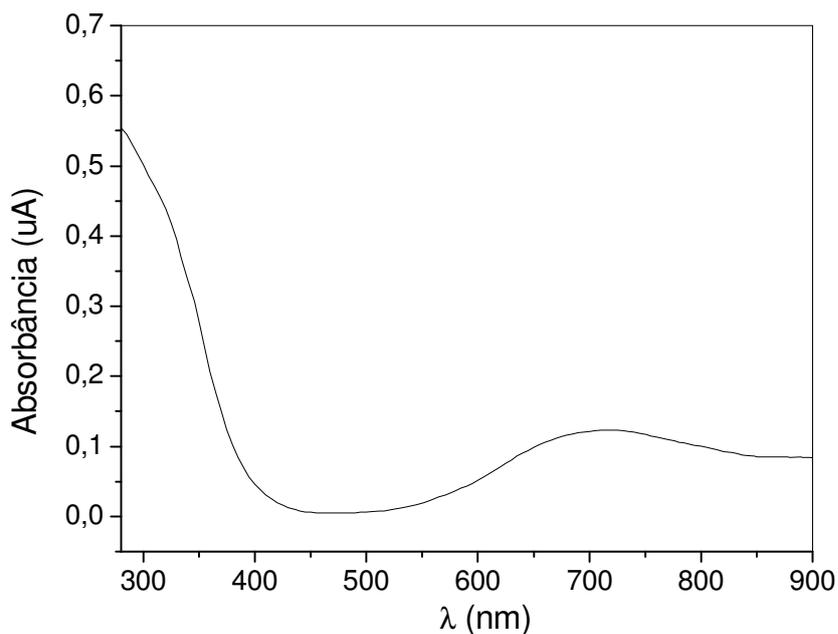


Figura 38. Espectro eletrônico da DPPIPS em presença de Cu^{2+} (DPPIPS(Cu)).

Os grupos periféricos do dendrímero polipropileno imina (DPPI) consiste de unidades denominadas de dipolipropilenotriamina (dpt), e estes grupos podem atuar como ligantes tridentados, conforme ilustra a Figura 39.

Observou-se que a DPPIPS apresentou uma banda larga com $\lambda_{\text{máx}} = 723 \text{ nm}$, sendo este valor deslocado em torno de 87 nm do valor esperado.

A adição de CuCl_2 na DPPIPS quer seja em meio aquoso ou em metanol, resulta na imediata mudança da cor branca para o azul, atribuída a uma banda de transição do tipo d-d, sugerindo a formação de múltiplos complexos-dpt-Cu na superfície da DPPIPS. Os espectros eletrônicos são típicos de espécies pentacoordenados com estruturas de pirâmide quadrada ou bipirâmide trigonal de acordo com a teoria do campo ligante (LEVER, 1984).

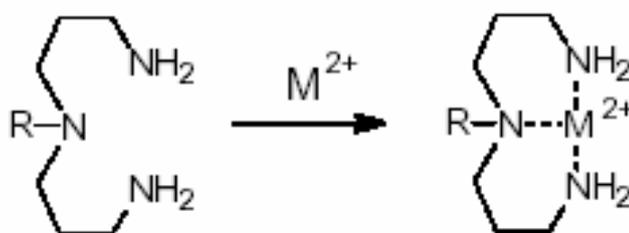


Figura 39. Esquema de complexação dos metais de transição nas unidades dpt.

4.8. Análise termogravimétricas

4.8.1. Termogravimetria (TG) de CIPS e DPPIPS.

As análises das curvas termogravimétricas da CIPS e da DPPIPS estão ilustrados pela Figura 40 A e B respectivamente e foram obtidos em atmosfera de nitrogênio. As curvas termogravimétricas indicam a estabilidade térmica dos materiais frente a um aquecimento com taxa contínua (FEHER et al. 1999). Para o TG da CIPS (Figura 40 A) em atmosfera de N₂ observou-se dois estágios de perda de massa, o primeiro da temperatura ambiente até 114 °C (3,1 %) o segundo de 245 a 600 °C (8,34%). O primeiro estágio foi atribuído a eliminação de moléculas de água adsorvida fisicamente, o segundo estágio refere-se à eliminação e total decomposição do compostos orgânicos do precursor (grupos cloropropiltrimetóxido). De 600 a 1100 °C ilustra a condensação dos grupos silanóis situados na superfície.

Conforme ilustra a Figura 40 B, as curvas obtidas para o DPPIPS, em atmosfera de nitrogênio apresentaram também duas regiões de perda de massa: 10 a -110°C (3,75%) e de 190 a 600°C (12,2%). Similarmente ao descrito acima a primeira região se refere a perda de água e o segunda região a perda dos constituintes orgânicos ocluídos, (primeiramente o DPPI e depois os grupos propiltrimetóxidos). Observa-se claramente que na segunda etapa a perda de massa por decomposição foi bem mais rápida. A segunda região foi atribuída à decomposição de grupos orgânicos juntamente com a condensação de grupos silanóis remanescentes que não participaram da reação, entretanto o resíduo final para o CIPS e o DPPIPS foram próximos, o que já era esperado (≈11,5 e 15,7% respectivamente).

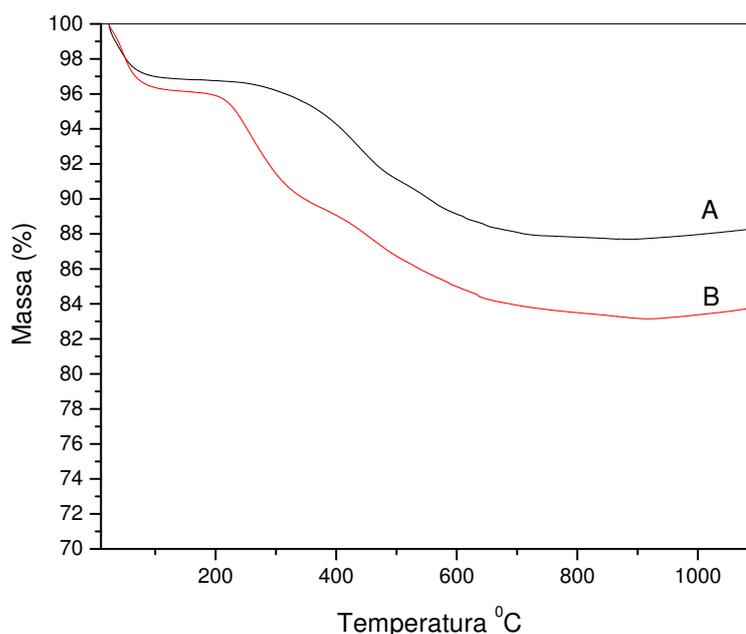


Figura 40. TG da CIPS (A) e DPPIPS(B)

4.9. Estudos de sorção.

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. Esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície do outro é conhecido como sorção.

A sorção em solução contendo íons metálicos é um processo que resulta no acúmulo do íon metálico, contido numa determinada solução, que se fixa na superfície de uma fase sólida, denominado de adsorvente (MARMIER, 2002).

O processo completo de sorção pode ser descrito quantitativamente por isotermas de sorção, com temperatura constante, fornece dados relacionados com a quantidade adsorvida (N_f) e a concentração do soluto (C), depois de estabelecido o equilíbrio (TÓTH, 2002).

No estudo de sorção foi determinado primeiro o tempo de equilíbrio de sorção dos íons de Cu^{2+} na DPPIPS e na SGAPC. Em seguida determinou pelas curvas de isotermas de sorção a relação N_f / C para o sistema supracitado.

4.9.1. Determinação do tempo de equilíbrio de sorção para íons Cu^{2+} em DPPIPS e SGAPC.

As curvas de sorção do tempo de equilíbrio são expressas em N_f em relação ao tempo (minutos). O estudo cinético de sorção determinou o tempo necessário de sorção para que os íons Cu^{2+} entrem em equilíbrio com os materiais, DPPIPS e SGAPC, nos respectivos solventes, com temperatura constante (25 °C). Os tempos de contatos da DPPIPS com a solução do íon Cu^{2+} , foram variados no intervalo de 5 a 50 min, de acordo com a Tabela 5, por exemplo para o meio aquoso.

Tabela 5. Dados obtidos para a determinação do tempo de sorção da DPPIPS.

Tempo . min	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
5	2,6
10	4,0
20	9,0
30	9,9
40	10,2
50	10,3

Os tempos de contatos da SGAPC com a solução do íon Cu^{2+} , foram variados no intervalo de 10 a 60 min, de acordo com a Tabela 6, para o meio aquoso.

Tabela 6. Dados obtidos para a determinação do tempo de sorção da SGAPC.

Tempo . min	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
10	17,1
20	18,7
30	20,0
40	20,6
50	20,9
60	21,0

As Figura 41 e Figura 42 ilustram as isotermas para determinação do tempo de equilíbrio para a sorção de Cu^{2+} nas sílicas modificadas (DPPIPS e SGAPC), onde se relaciona N_t com tempo de sorção. Através destes experimentos, verificou-se que 30 min é o tempo necessário para que ocorra a reação, porém o tempo utilizado nos estudos seguintes foi de 35 min, com o propósito de ter uma margem segura do tempo de equilíbrio. Este tempo foi bem próximo àqueles observados para os outros solventes.

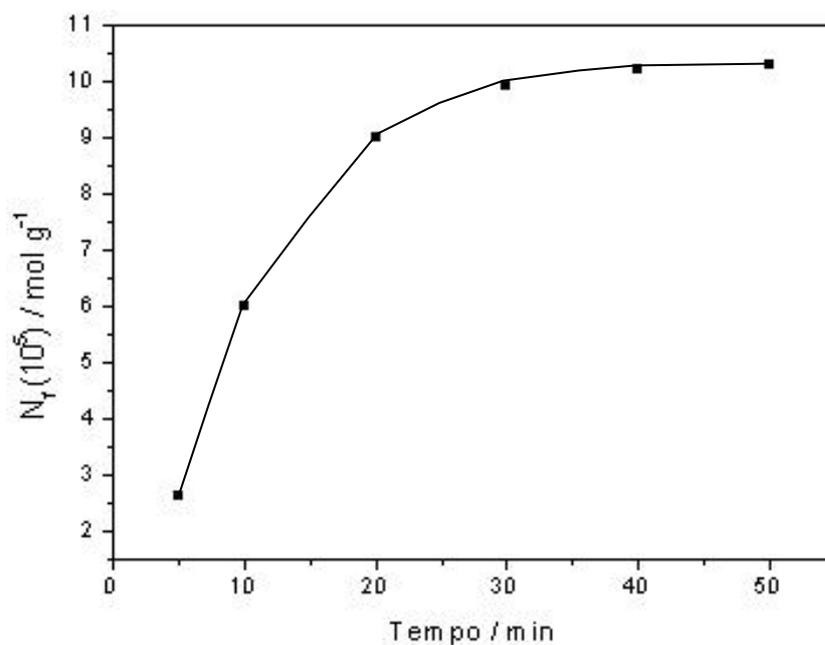


Figura 41. Cinética de sorção de Cu^{2+} pela DPPIPS, em meio aquoso, a 25 °C.

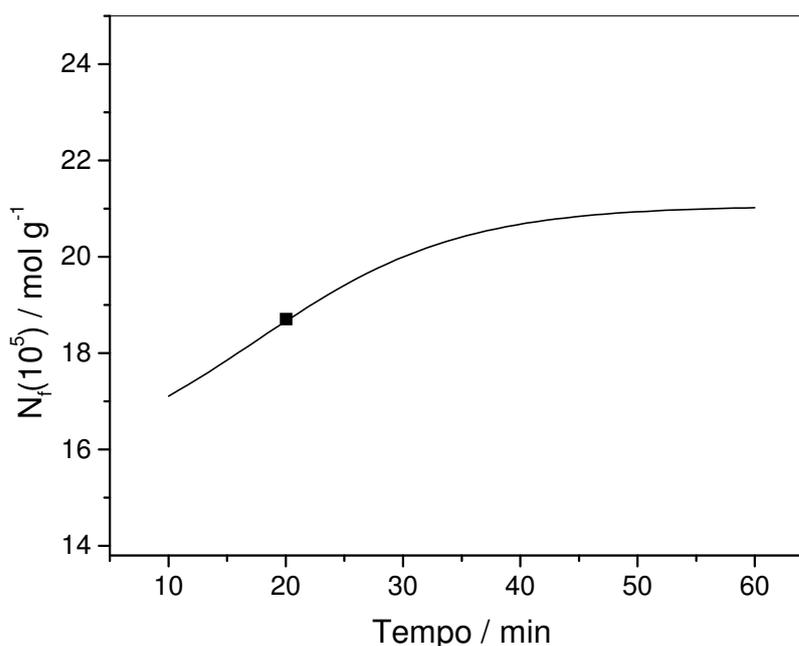


Figura 42. Cinética de sorção de Cu²⁺ pela SGAPC, em meio aquoso, a 25 °C.

4.9.2. Sorção de íons Cu²⁺ e Ni²⁺ nas sílicas modificadas.

A SGAPC e a DPPIPS funcionam como agentes complexantes (sequestrante) de espécies químicas de íons metálicos, em meio aquoso, etanólico, cetônico e hidroalcolico. Isto ocorre devido à presença de grupos aminas terminais em suas estruturas, sendo que estes são aceitáveis a grupos metálicos.

Os resultados dos experimentos estão expressos por isotermas de sorção, obedecendo a relação N_f/C . A quantidade máxima de mols de íons metálicos adsorvidos ($N_f^{máx}$), denominado capacidade específica de sorção, é igual a quantidade de mols de íons metálicos adsorvidos quando a concentração (C) do metal tende ao limite de saturação (equação 4) (DIAS FILHO; RODRIGUES; GUSHIKEM, 1997), ou seja,

$$N_f^{máx} = \lim_{C \rightarrow \infty} N_f \quad (\text{eq. 4})$$

O valor de N_f deve atingir um valor constante no limite de saturação dos sítios de sorção na fase sólida. Os valores de N_f são calculados pela diferença entre o

número de mols do íon metálico adicionado (N_a), antes do equilíbrio, e o número de mols do íon metálico em solução (N_s), não adsorvido, após o equilíbrio, dividido pela massa (g) de sílica gel funcionalizada (W), como representado pela equação 5:

$$N_f = \frac{(N_a - N_s)}{W} \quad (\text{eq. 5})$$

Da Tabela 7 a Tabela 14 e as Figura 43 e Figura 44, ilustram os resultados dos experimentos de sorção para a DPPIPS.

Tabela 7. Sorção do CuCl_2 sobre a DPPIPS em meio aquoso, a 25 °C.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,242	8,23
0,484	11,9
0,736	13,4
0,968	14,6
1,210	14,9
1,450	15,1
1,940	15,2
2,420	15,1
2,904	15,2

Tabela 8. Sorção do CuCl_2 sobre DPPIPS em meio Etanol/Água 42%, a 25 °C.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,248	7,7
0,496	12,4
0,744	15,3
0,992	19,9
1,239	23,4
1,487	28,0
1,983	31,6
2,479	33,9
2,975	34,0

Tabela 9. Sorção do CuCl_2 sobre DPPIPS em meio etanólico, a 25 °C.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,249	19,7
0,498	31,1
0,746	37,4
0,995	40,6
1,244	42,4
1,493	43,2
1,990	43,2
2,488	43,1
2,985	43,6

Tabela 10. Sorção do CuCl_2 sobre DPPIPS em meio cetônico, a 25 °C.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,255	21,4
0,511	41,2
0,766	59,7
1,021	80,7
1,277	93,3
1,532	100,8
2,042	107,1
2,553	106,4
3,064	106,7

Tabela 11. Sorção do NiCl_2 para a DPPIPS em meio aquoso, a 25 °C.

$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,280	2,2
0,561	3,0
0,842	3,4
1,122	4,1
1,403	4,2
1,683	4,5
2,244	5,1
2,805	5,4
3,366	5,4

Tabela 12. Sorção do NiCl₂ para a DPPIPS em meio água/etanol 42%, a 25 °C.

$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,292	2,5
0,585	5,1
0,877	7,3
1,169	8,5
1,462	10,9
1,754	12,0
2,339	14,1
2,923	14,9
3,508	14,8

Tabela 13. Sorção do NiCl₂ para a DPPIPS em meio etanólico, a 25 °C.

$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,285	15,9
0,569	24,5
0,854	29,4
1,139	31,7
1,423	31,1
1,708	30,7
2,278	31,4
2,847	31,0
3,416	30,9

Tabela 14. Sorção do NiCl₂ para a DPPIPS em meio cetônico, a 25 °C.

$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,299	23,03
0,598	45,58
0,898	62,44
1,197	84,07
1,496	102,18
1,795	117,5
2,394	149,63
2,992	176,81

3,591

201,64

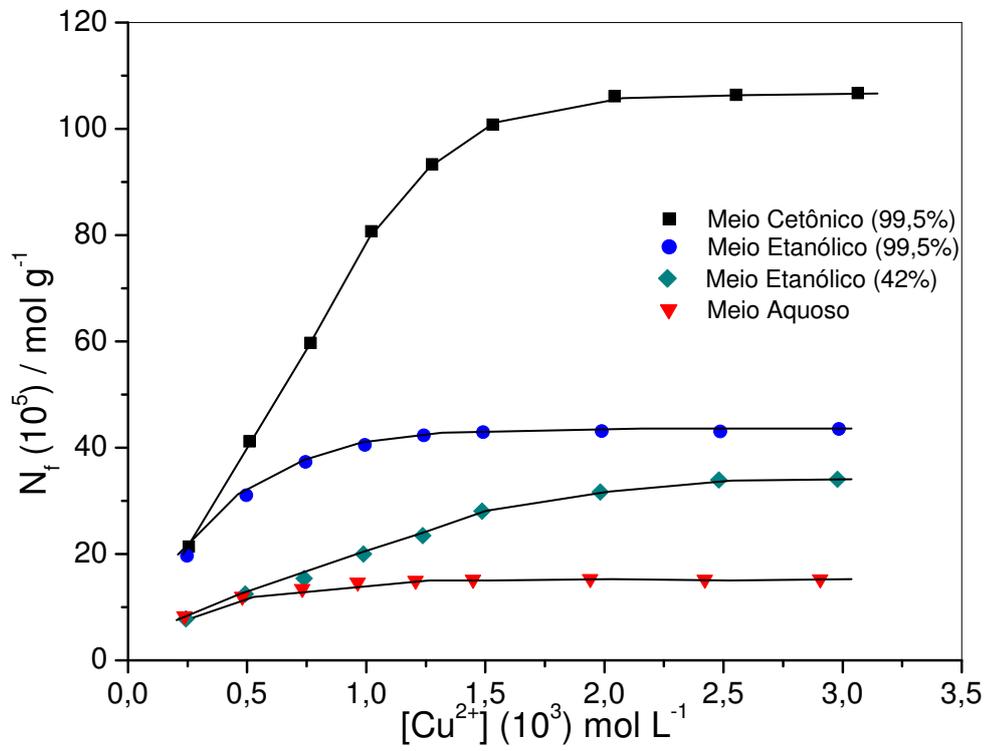


Figura 43. Isotermas de sorção do CuCl_2 sobre DPPIPS, a 25 °C.

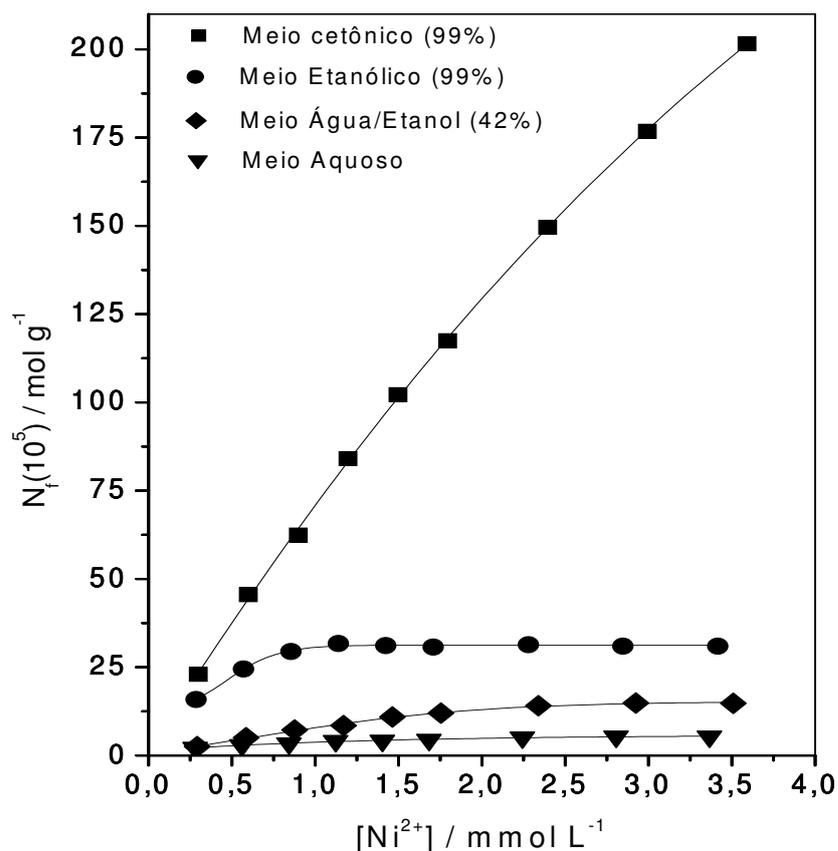


Figura 44. Isotermas de sorção do NiCl₂ para a DPPIPS, a 25 °C.

Da Tabela 15 a Tabela 22 e a Figura 45 e Figura 46 ilustram os resultados dos experimentos de sorção de íons Cu²⁺ e Ni²⁺ para a SGAPC.

Tabela 15. Sorção do CuCl₂ para a SGAPC em meio aquoso, a 25 °C.

[Cu ²⁺] . 10 ³ mol L ⁻¹	N _f . 10 ⁵ mol g ⁻¹
0,246	20,5
0,493	21,6
0,758	23,7
0,985	25,5
1,232	26,7
1,478	28,1
1,970	28,8
2,464	29,0
2,956	29,1

Tabela 16. Sorção do CuCl_2 para a SGAPC em meio Etanol/Água 42%, a 25°C.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,253	21,0
0,506	24,3
0,758	27,4
1,011	32,8
1,263	37,4
1,515	43,5
1,975	47,8
2,468	50,2
2,962	50,1

Tabela 17. Sorção do CuCl_2 para a SGAPC em meio etanólico, a 25 °C.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,246	20,5
0,491	38,4
0,737	54,2
0,983	62,5
1,228	67,3
1,474	69,2
1,965	68,9
2,457	68,8
2,948	69,1

Tabela 18. Sorção do CuCl_2 para a SGAPC em meio cetônico, a 25 °C.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,275	21,7
0,55	41,6
0,825	63,0
1,101	83,6
1,376	99,9
1,651	127,3
2,201	145,8
2,752	157,5
3,303	158,3

Tabela 19. Sorção do NiCl_2 para a SGAPC em meio aquoso, a 25 °C.

$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,280	1,50
0,561	1,75
0,842	2,33
1,122	2,42
1,403	2,51
1,683	2,53
2,244	2,58
2,805	2,60
3,366	2,57

Tabela 20. Sorção do NiCl_2 para a SGAPC em meio água/etanol 42%, a 25°C.

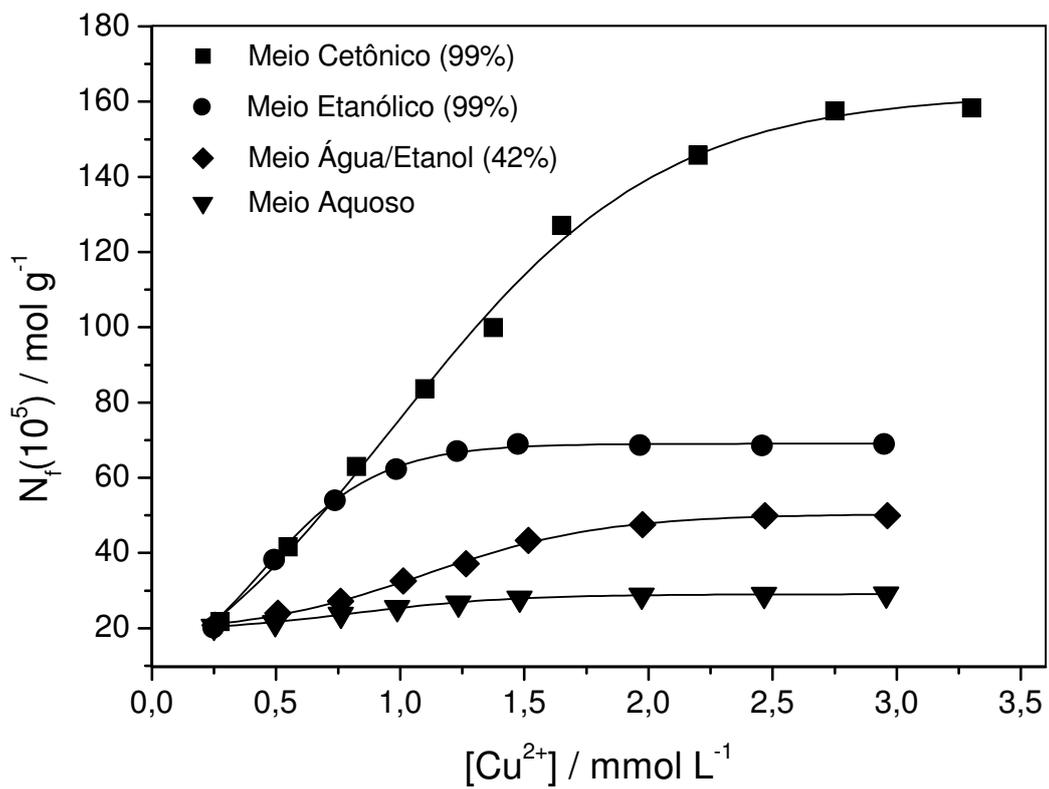
$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,292	0,87
0,585	1,72
0,877	2,75
1,169	3,87
1,462	4,43
1,754	4,44
2,339	4,44
2,923	4,43
3,508	4,43

Tabela 21. Sorção do NiCl_2 para a SGAPC em meio etanólico, a 25 °C.

$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,297	11,9
0,594	18,5
0,890	21,1
1,187	23,1
1,484	26,6
1,781	31,3
2,374	33,6
2,968	34,4
3,562	34,5

Tabela 22. Sorção do NiCl_2 para a SGAPC em meio cetônico, a 25 °C.

$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1}$
0,299	23,4
0,598	42,4
0,898	55,8
1,197	67,0
1,496	82,7
1,795	94,5
2,395	119,4
2,993	141,3
3,590	152,1

Figura 45. Isotermas de sorção do CuCl_2 para a SGAPC, a 25 °C.

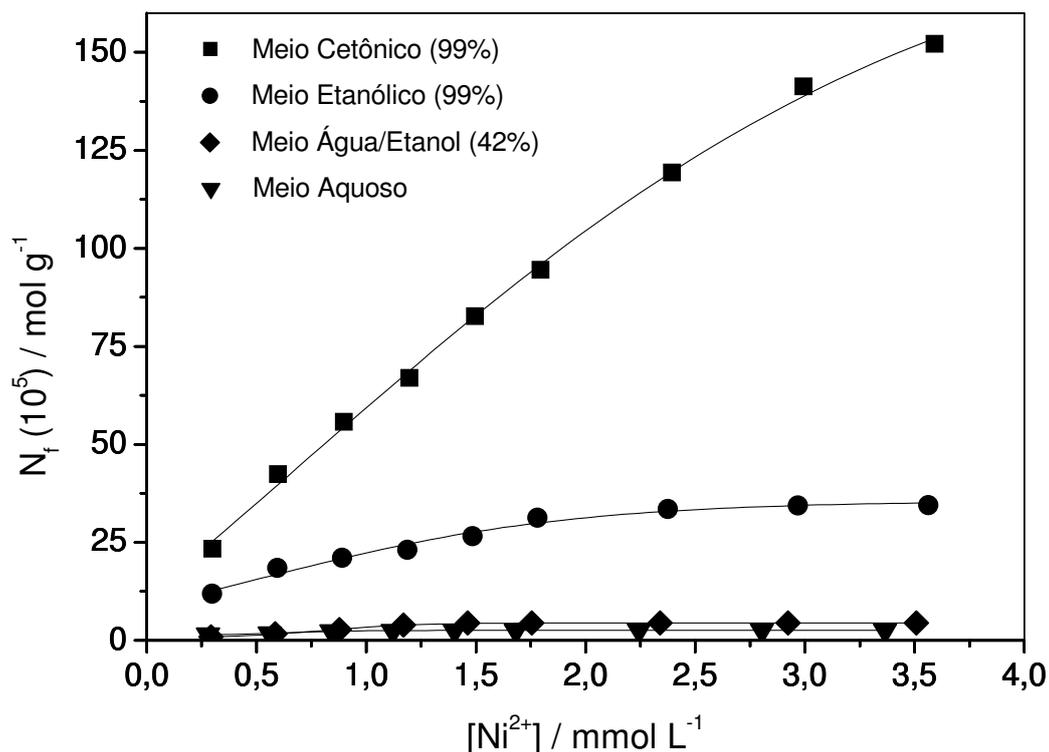


Figura 46. Isotermas de sorção do NiCl₂ para a SGAPC, a 25 °C.

Nas Figura 43 a Figura 46 pode-se observar que na parte inicial da isoterma a sorção se aproxima da proporcionalidade N_f e concentração de soluto, onde apresentam baixos valores. Conforme aumenta a concentração do soluto o valor de N_f torna-se independente, até quando ocorre a saturação dos sítios ativos onde N_f tende a um valor constante (SALES et al. 2004).

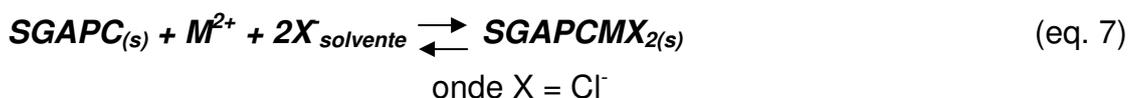
Na Figura 43 pode-se observar que a DPPIPS adquire uma saturação de seus sítios em torno de uma concentração de Cu²⁺ de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, para todos os meios analisados, nas condições empregadas. Na Figura 44 ocorreu a saturação dos sítios ativos da DPPIPS com Ni²⁺ em torno de $1,7 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ para o meio aquoso e água/etanol 42%, e em torno de $1,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ para o meio etanólico. No meio cetônico, no intervalo de concentração estudado não houve a saturação dos sítios ativos da DPPIPS.

Na Figura 45 pode-se observar que a SGAPC adquire uma saturação de seus sítios em torno de uma concentração de Cu²⁺ de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, para os meios aquoso, etanólico e água/etanol 42% e em torno de $2,7 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ para o meio cetônico, nas condições empregadas. Na Figura 46 a saturação dos sítios da

SGAPC com Ni^{2+} ocorreu em torno de $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para os meios aquoso, etanólico e água/etanol 42%, interessantemente no meio cetônico, no intervalo de concentração estudado os sítios ativos não foram saturados.

Assim como ocorre com o DPPI na DPPIPS, na SGAPC parte dos grupos periféricos do aminocubo estão ligados covalentemente na superfície do 3-cloropropil sílica gel. Os grupos que ficam livres na superfície dessa sílica modificada adsorvem MX_2 (M = íons metálicos +2) em solventes aquosos e não-aquosos formando complexos metálicos na superfície da matrix, sendo que a presença de centros nucleofílicos é que confere a capacidade da sílica modificada de seqüestrar íons metálicos da solução (AIROLDI, 2000).

As equações 6 e 7 mostram uma representação esquemática do equilíbrio que ocorre entre DPPIPS e SGAPC com MCl_2 , respectivamente.



De acordo com o estudo de sorção, observou-se que a capacidade de sorção do material pelos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} é maior em acetona do que nos outros solventes estudados.

De acordo com Andreotti (1989), a natureza química do soluto na sorção é de difícil generalização, sendo que o mesmo depende da polaridade da superfície adsorvente e também das propriedades do solvente. O processo de sorção a partir de soluções envolve pelo menos três forças de interação: soluto-solvente, soluto-adsorvente e solvente-adsorvente. No processo de sorção, ocorre uma competição entre os íons metálicos e as moléculas do solvente pelos grupos ligantes imobilizados na sílica (interação solvente-adsorvente). Outros fatores de grande relevância e que devem ser considerados são os efeitos de solubilidade e de solvatação do íon metálico, resultantes das interações soluto-solvente.

O efeito da solvatação pode ser explicado através da constante dielétrica (k) (Tabela 23), e da polaridade do solvente. Como a acetona tem menor k , a mesma é menos polar e deve ser menos solvatante que o etanol e a água, devendo interagir menos intensamente com a superfície da sílica funcionalizada e seus grupos

polares. Sendo assim, o meio cetônico proporciona uma interação maior dos íons metálicos com o ligante imobilizado na superfície. Em contrapartida, os solventes com constante dielétrica maior, o etanol e a água, solvatam melhor os íons metálicos em solução, fazendo com que ocorra uma diminuição no grau de sorção, ou seja, na formação dos complexos. Quando se misturam dois solventes (A e B) espera-se que a sorção desse sistema fosse intermediária aos de seus precursores A e B, como foi observado no sistema etanol/água 42%, onde a capacidade de sorção do material nesse meio foi de $31,6 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$. O sistema etanol/água 42% foi estudado pela possibilidade de se trabalhar com aguardente, no sentido de aplicar este sistema para remover e quantificar a concentração de íons Cu^{2+} , e, posteriormente analisar os perfis cromatográficos do produto eluído empregando possivelmente a técnica cromatográfica.

Comparando estes resultados com aqueles descritos, observou-se que a capacidade de sorção foi maior do que aquela descrita na literatura, para materiais similares (BRITTO, 2005).

Tabela 23. Valores da constante dielétrica para alguns solventes (MACEDO, 1976).

Solventes	Constante dielétrica (k)
Água	80,4
Etanol	24,0
Acetona	21,0

Quando se compara a capacidade adsortiva de íons cobre observa-se que a SGAPC adsorve mais que a DPPIPS. No caso dos íons níquel a DPPIPS apresenta uma capacidade adsortiva maior que a SGAPC. Este fato pode estar relacionado com a dependência das constantes de estabilidade de cada espécie formada na superfície das sílicas modificadas, sendo que os complexos mais aniônicos podem estar ligados mais fortemente devido ao efeito eletrostático da natureza das ligações (SPLENDORE et al. 2005).

Britto (2005) estudou a sorção de cobre em 3(4-amino-2-mercaptopirimidina)propil sílica gel (AMSG) e 3(2-mercaptopirimidina)propil sílica gel (MPSG), os valores estão representados na Tabela 24.

Tabela 24. Comparação da sorção de Cu^{2+} em DPPIPS e SGAPC com a literatura (BRITTO, 2005).

Adsorvente	$N_f \cdot 10^5$	$N_f \cdot 10^5$	$N_f \cdot 10^5$
	mol g ⁻¹	mol g ⁻¹	mol g ⁻¹
	Meio aquoso	Meio etanólico	Meio cetônico
DPPIPS	15,2	43,6	107,1
SGAPC	29,1	69,1	158,3
AMSG	5,3	23,4	38,7
MPSG	2,7	9,6	28,5

De acordo com a Tabela 24 observa-se que a DPPIPS e a SGAPC apresentaram melhores resultados na sorção dos íons cúpricos em comparação a materiais similares da literatura, como a AMSG e a MPSG. A SGAPC chega a adsorver aproximadamente seis vezes mais que a AMSG e dez vezes mais que a MPSG.

Marangoni (2005) estudou a sorção de íons metálicos em solução, e, entre eles o níquel, utilizando como adsorvente o octa-(3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano (ATZ-SSQ) e a 3-amino-1,2,4-triazol. A Tabela 18 representa os resultados de Marangoni juntamente com os obtidos nos estudos com DPPIPS e a SGAPC, para Ni^{2+} .

Tabela 25. Comparação da sorção de Ni^{2+} em DPPIPS e SGAPC com a literatura (MARANGONI, 2005).

Adsorvente	$N_f \cdot 10^5$	$N_f \cdot 10^5$
	mol g ⁻¹	mol g ⁻¹
	Meio aquoso	Meio etanólico
DPPIPS	5,4	31,0
SGAPC	2,6	34,5
ATZ-SSQ	2,6	7,7
ATZ-SILICA GEL	2,5	4,7

De acordo com a Tabela 25, a DPPIPS e a SGAPC apresentaram excelentes resultados, principalmente em meio etanólico. Pode-se observar a relativa superioridade dos materiais em estudos de sorção de íons níquel em relação a similares encontrados na literatura, o que mostra a alta capacidade desses novos

materiais em sorção e futuras aplicações, principalmente em meio aquoso e etanólico.

4.9.3. Estabilidade dos complexos formados na superfície das sílicas modificadas DPPIPS e SGAPC.

Em um processo de sorção em solução de um soluto por um sólido, a temperatura e volume constantes, podem ser representados pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície (BRITTO, 2005).

O completo processo de sorção pode ser obtido quantitativamente das isotermas de sorção, onde se obtém dados da quantidade adsorvida e da concentração de soluto após se atingir o equilíbrio (SALES et al. 2004).

Supondo a formação de monocamadas podem-se aplicar a equação de Langmuir para linearizar as isotermas de sorção e estimar importantes parâmetros relacionados ao equilíbrio. De acordo com a equação 8:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_s k} \quad (\text{eq. 8})$$

C_s representa a concentração da solução no equilíbrio em mol L⁻¹, N_f a capacidade de adsorção, conforme definido anteriormente (mol g⁻¹), N_s é a máxima quantidade de soluto adsorvido por grama do adsorvente (mol g⁻¹) e K é a medida de intensidade de sorção que é relacionada com a constante de equilíbrio. O gráfico de C_s/N_f em função de C_s , obtém-se $1/N_s$ e $1/(KN_s)$ que são os coeficientes angular e linear, respectivamente, permitindo assim calcular os valores das constantes K e N_s (BRITTO, 2005, ROSA et al. 2006).

As Figura 47 a Figura 51 representam as isotermas de linearização pela equação de Langmuir para a DPPIPS e para a SGAPC, respectivamente.

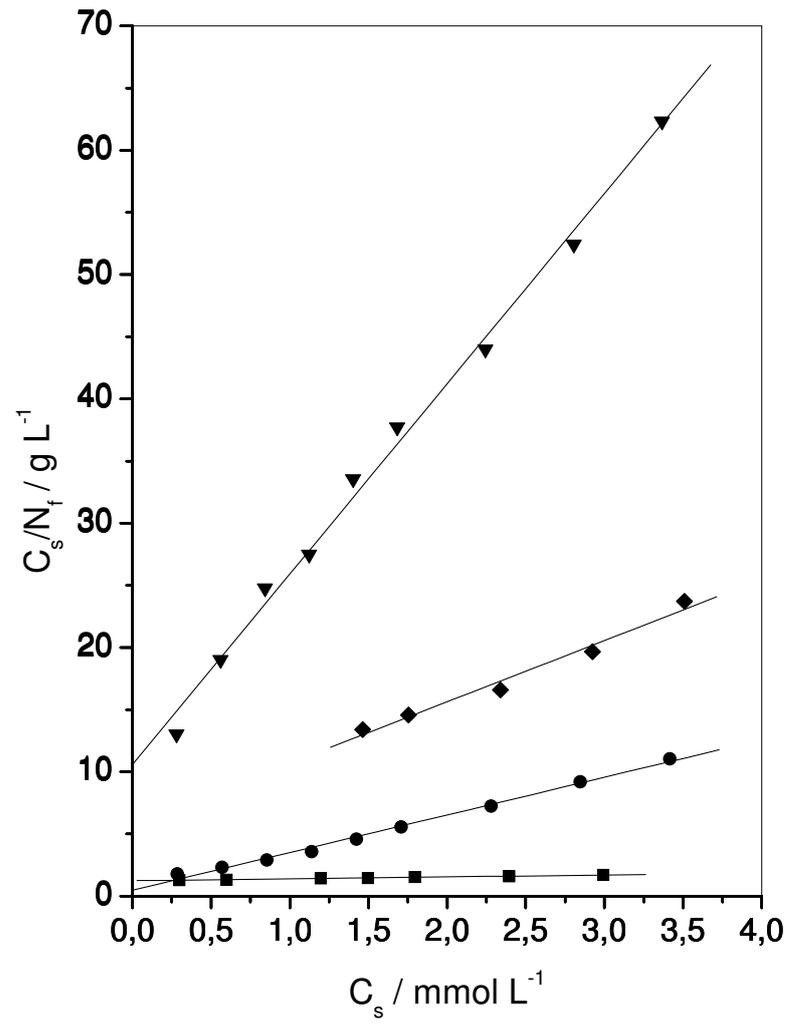


Figura 47. Isothermas linearizadas de sorção do NiCl₂ para DPPIPS nos meios: ■ cetônico 99%; ● etanólico 99%; ◆ etanólico 42%; ▼ aquoso.

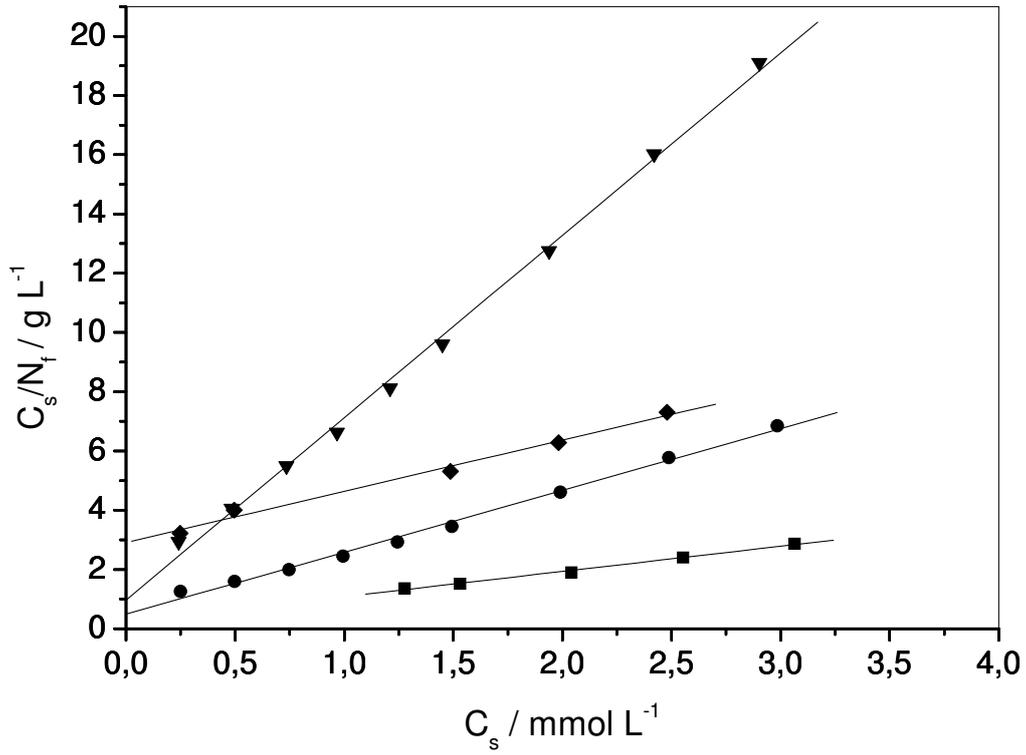


Figura 48. Isothermas linearizadas de sorção do CuCl_2 para DPPIPS nos meios: ■ cetônico 99%; ● etanólico 99%; ◆ etanólico 42%; ▼ aquoso.

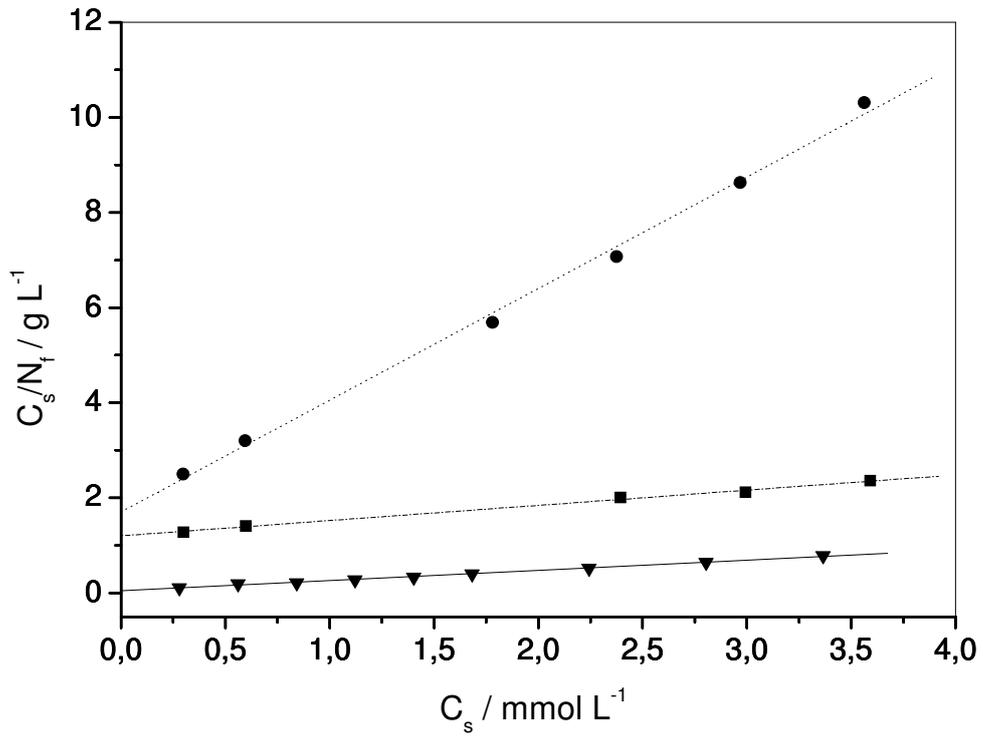


Figura 49. Isotermas linearizadas de sorção do NiCl₂ para SGAPC nos meios: ■ cetônico 99%; ● etanólico 99%; ▼ aquoso.

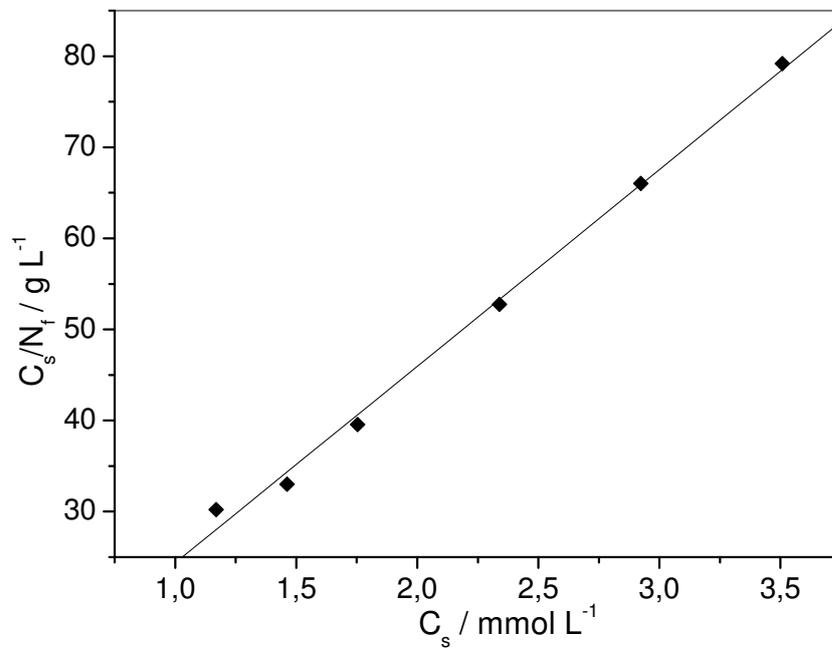


Figura 50. Isoterma linearizada de sorção do NiCl₂ para SGAPC no meio etanol 42%.

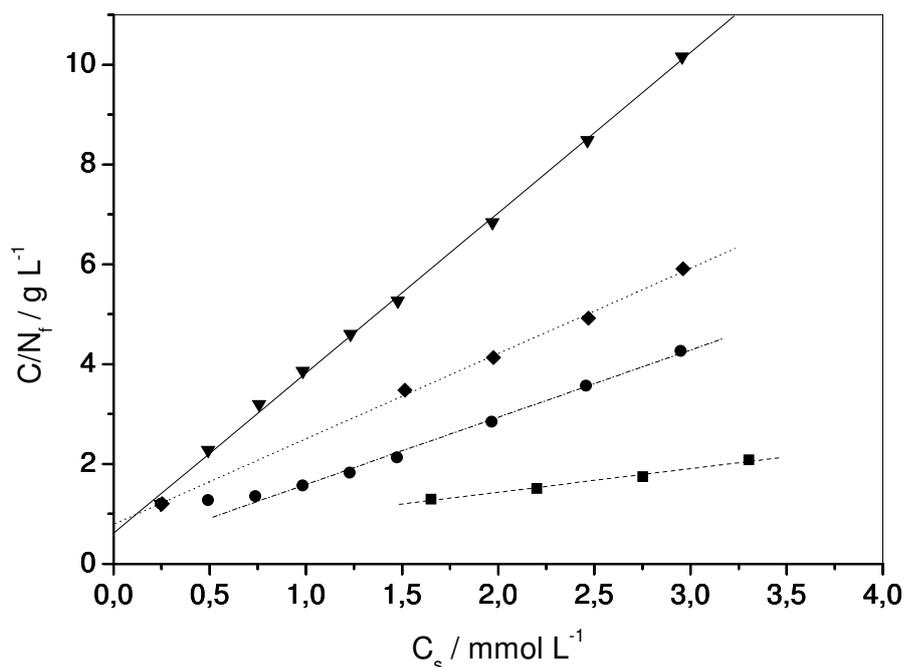


Figura 51. Isotermas linearizadas de sorção do CuCl_2 para SGAPC nos meios: ■ cetônico 99%; ● etanólico 99%; ◆ etanólico 42%; ▼ aquoso.

As Tabela 26 e Tabela 27 representam os parâmetros calculados da sorção em solução de CuCl_2 e NiCl_2 para a DPPIPS e para a SGAPC, respectivamente. Os valores de N_f máximo também estão representados nas tabelas para efeito de comparação.

Tabela 26. Parâmetros calculados para a sorção de CuCl_2 e NiCl_2 para a DPPIPS e valores de N_f e coeficiente de correlação (r).

Material adsorvido	Solvente	$N_f^{\text{máximo}} \cdot 10^5$ (mol g^{-1})	$N_s \cdot 10^5$ (mol g^{-1})	$K \cdot 10^{-3}$ (L mol^{-1})	R
CuCl_2	Água	15,2	16,3	6,340	0,999
	Água/etanol 42%	34,0	57,8	0,594	0,995
	Etanol	43,6	47,8	4,246	0,997
	Acetona	107,1	117,5	3,678	0,997
NiCl_2	Água	5,4	6,5	1,446	0,997
	Água/etanol 42%	14,9	20,3	0,854	0,990
	Etanol	31,0	33,0	6,420	0,997
	Acetona	201,6	659,5	0,122	0,996

Tabela 27. Parâmetros calculados para a sorção de CuCl_2 e NiCl_2 para a SGAPC e valores de N_f e coeficiente de correlação (r).

Material Adsorvido	Solvente	$N_f^{\text{máximo}} \cdot 10^5$ (mol g ⁻¹)	$N_s \cdot 10^5$ (mol g ⁻¹)	$K \cdot 10^{-3}$ (L mol ⁻¹)	R
CuCl_2	Água	29,1	31,1	5,259	0,999
	Água/etanol 42%	50,1	58,5	2,160	0,999
	Etanol	69,1	74,2	5,585	0,998
	Acetona	158,3	191,2	1,530	0,995
NiCl_2	Água	2,6	4,6	4,705	0,998
	Água/etanol 42%	4,3	4,6	7,883	0,998
	Etanol	34,5	42,6	1,374	0,998
	Acetona	152,1	313,1	0,265	0,998

De acordo com o modelo de Langmuir N_f se aproxima de N_s no ponto de saturação da superfície. Como se pode observar nas Tabela 26 e Tabela 27 para a maioria dos solventes nos estudos com CuCl_2 e NiCl_2 estão de acordo com o modelo de Langmuir. Em comparação com o estudo de sorção para o Ni^{2+} em meio cetônico, tanto para a DPPIPS como para a SGAPC os valores de N_f foram bem distintos dos valores de N_s o que foi tentativamente atribuído à não saturação da superfície no intervalo de concentração estudada de soluto.

A linearização das isotermas permitiu calcular a intensidade de sorção dos complexos representada pela constante, K. De acordo com os valores elevados da constante, na ordem de 10^3 L mol⁻¹, sugere-se que os complexos formados na superfície dos adsorventes são termodinamicamente estáveis (ROSA et al. 2006).

Para a sorção de Cu^{2+} em DPPIPS, o meio que apresentou maior estabilidade do complexo formado foi a água e para o Ni^{2+} foi o etanol. No caso da SGAPC para a sorção de Cu^{2+} o etanol formou o complexo com maior seletividade e para o Ni^{2+} o solvente que apresentou a melhor seletividade foi a mistura Água/Etanol 42%.

4.9.4. Estimativa dos complexos formados.

Para se estimar a relação metal/ligante usa-se a relação entre a quantidade de grupos funcionais (mmol) por massa de sílica com a capacidade máxima de sorção, de acordo com a equação 9 (CASTRO et al. 2004):

$$\theta = N_s / N_0 \quad (\text{eq. 9})$$

A partir da equação 9 pode-se calcular a relação metal/ligante para as sílicas, levando em consideração os valores de N_0 encontrado pela análise elementar e pelos valores de N_s definidos no estudo de estabilidade dos complexos formados, essas relações estão descritas na Tabela 28.

Tabela 28. Relação metal/ligante (θ) para a DPPIPS e para a SGAPC.

Metal	Solvente	DPPIPS		SGAPC	
		N_s (mmol)	θ	N_s (mmol)	θ
Cu^{2+}	Água	0,163	2,5	0,311	1,8
	Etanol 42%	0,578	8,9	0,585	3,4
	Etanol	0,478	7,4	0,742	4,3
	Acetona	1,175	18,2	1,912	10,9
Ni^{2+}	Água	0,065	1,0	0,046	0,26
	Etanol 42%	0,203	3,2	0,046	0,26
	Etanol	0,330	5,1	0,426	2,5
	Acetona	0,659	10,2	3,131	18,0

De acordo com os valores de θ encontrados pode-se dizer que as relações metal/ligante são diretamente ligadas com o tipo de solvente usado no processo de sorção e com o tipo de ligante usado na modificação da sílica.

4.10. Estudos de Eletroquímica.

4.10.1. Caracterização eletroquímica de DPPIPS após sorção de íons de Cu^{2+} e Ni^{2+} .

Dando prosseguimento aos processos de caracterização do DPPIPS, utilizou-se de outra técnica para não só comprovar e verificar a sorção de íons de Cu^{2+} e Ni^{2+} pela DPPIPS, mas também um suposto efeito de matriz proporcionado pelo suporte (sílica). Para tal finalidade empregou-se a técnica de voltametria cíclica.

A Figura 52 ilustra o voltamograma relacionado aos experimentos com íons Cu^{2+} . O voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite sem o agente modificador esta representado pela Figura 52(C). Nota-se neste voltamograma todo o processo redox de uma solução de cloreto de cobre (pH=6,2). Em seguida o eletrodo de pasta de grafite contendo a sílica modificada com DPPIPS, foi submetido a várias ciclagens nesta solução de íons Cu^{2+} , até verificação de uma corrente constante. Após este procedimento o eletrodo foi devidamente lavado com água bidestilada. A Figura 52(B) ilustra o resultado deste experimento, pode-se observar não só a sorção do cobre pelo eletrodo modificado como também pequeno efeito de matriz, porque o potencial catódico deslocou ligeiramente (aproximadamente 50 mV) para região de potencial menos positivo.

A Figura 53 ilustra os voltamogramas dos experimentos com íons níquel. O voltamograma representado pela Figura 53(B) mostra o comportamento do Ni^{2+} em eletrodo de pasta de grafite sem modificação nas condições do experimento. Pode-se observar que o voltamograma não apresenta uma boa definição dos processos redox. A Figura 53 (C) representa o voltamograma do eletrodo modificado com DPPIPS e íons níquel adsorvidos após 35 min de agitação do suporte com solução de Ni^{2+} ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Como se pode observar neste voltamograma, um processo redox com potencial médio (E_m) de $-0,28 \text{ V}$, correspondente ao processo: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$. O potencial padrão deste processo é $-0,23 \text{ V}$, esse deslocamento de 50 mV é atribuído ao efeito de matriz, assim como é visto também para o Cu^{2+} .

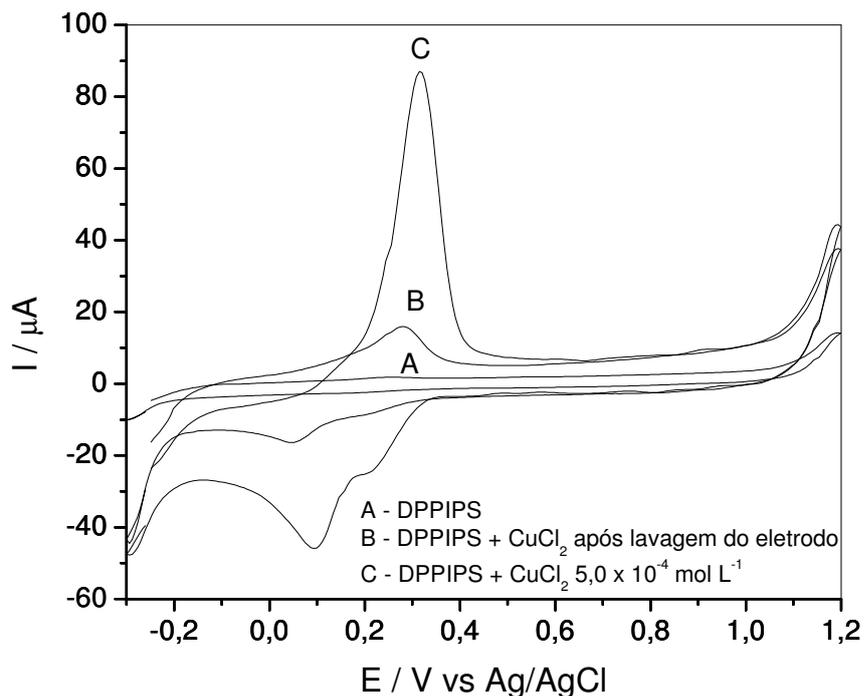


Figura 52. Voltamogramas cíclicos em $\text{NaCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 6,0$ ($v = 40 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) DPPIPS sem Cu^{2+} ; (B) DPPIPS com Cu^{2+} adsorvido, após lavagem do eletrodo; (C) DPPIPS com $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cu^{2+} , sistema usado para a sorção do cobre.

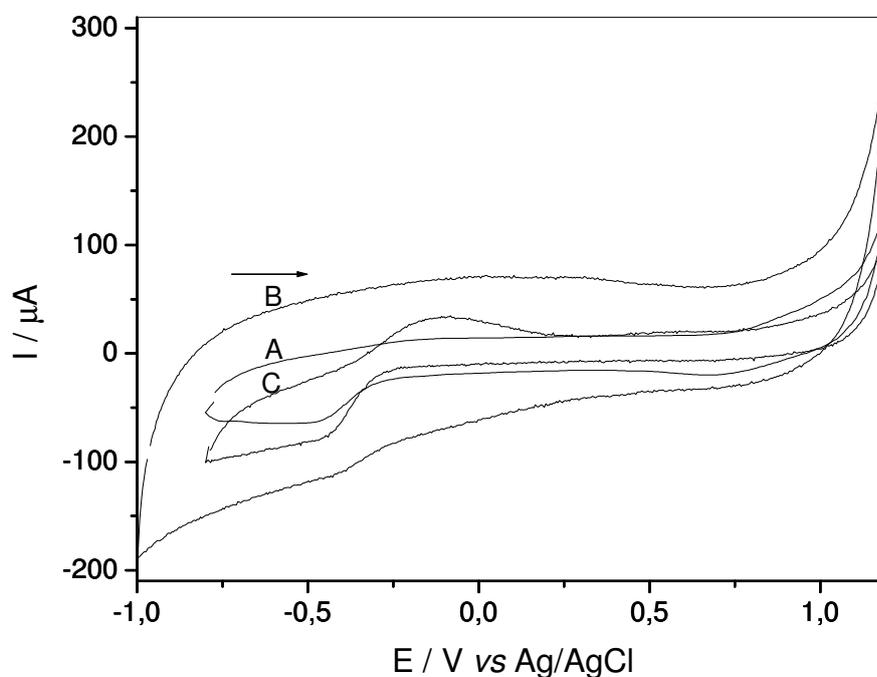


Figura 53. Voltamogramas cíclicos em $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 6,0$ ($v = 40 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) DPPIPS sem Ni^{2+} ; (B) DPPIPS com $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} , sistema usado para a sorção do níquel; (C) DPPIPS com Ni^{2+} adsorvido.

4.10.2. Caracterização eletroquímica de SGAPC após sorção de íons de Cu^{2+} e Ni^{2+} .

A caracterização eletroquímica da SGAPC foi efetuada com o intuito de comprovar a sorção de íons Cu^{2+} . A Figura 54 ilustra os espectros voltamétricos relacionados a estes experimentos, obtidos por voltametria cíclica. O eletrodo de pasta de grafite modificado com SGAPC foi submetido a várias ciclagens em uma solução de íons Cu^{2+} ($5,0 \times 10^{-3}$ M em pH 5,8), até a estabilização da corrente. O voltamograma obtido, ilustrado pela Figura 54 B, apresentou um processo redox com E_m de 231 mV vs Ag/AgCl (NaCl 1,0 M). Após este procedimento o eletrodo foi devidamente lavado por muitas vezes, com água bidestilada. A Figura 54 C ilustra o resultado deste experimento, onde pode-se observar não só a sorção do cobre na superfície do eletrodo modificado como também um relativo efeito de matriz, visto que o potencial catódico deslocou ligeiramente (aproximadamente 35 mV) para região de potencial mais negativo e a relação I_{pa}/I_{pc} na matriz (0,44) foi bem menor que em solução (0,67).

A Figura 55 ilustra os voltamogramas dos experimentos com íons Ni^{2+} . O voltamograma representado pela Figura 55 (B) mostra o comportamento do Ni^{2+} em eletrodo de pasta de grafite sem modificação nas condições do experimento. Pode-se observar que o voltamograma não apresenta uma boa definição dos processos redox. A Figura 55 (C) representa o voltamograma do eletrodo modificado com DPPIPS e íons Ni^{2+} adsorvidos após 35 min de agitação do suporte com solução de Ni^{2+} ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}). Como se pode observar neste voltamograma, um processo redox com potencial médio (E_m) de $-0,26$ V, correspondente ao processo: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$. O potencial padrão deste processo é $-0,23$ V, esse deslocamento de 30 mV é atribuído ao efeito de matriz, assim como é visto também para o Cu^{2+} .

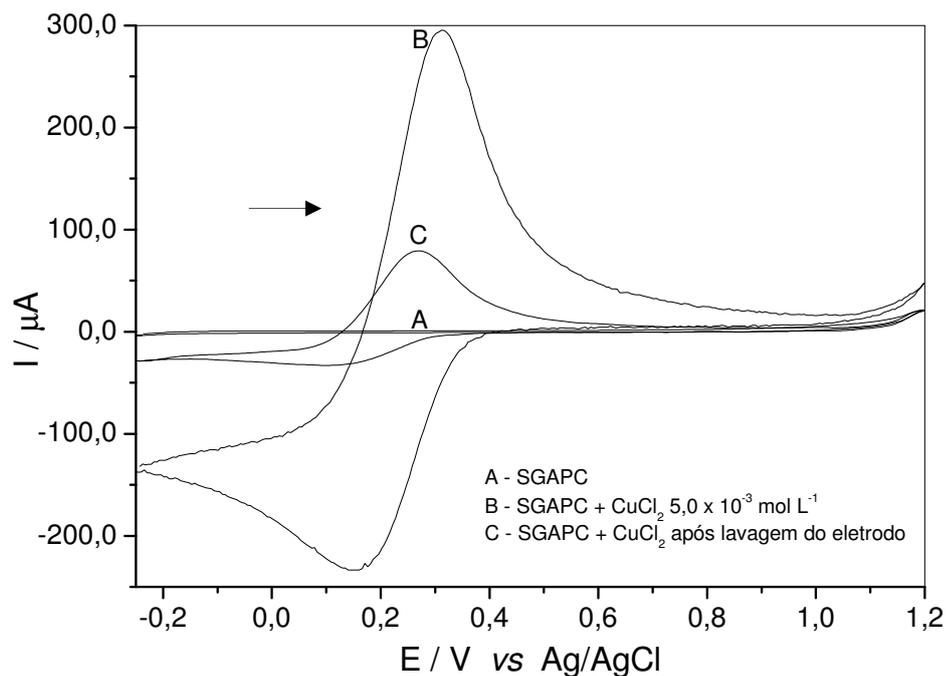


Figura 54. Voltamogramas cíclicos de pasta de grafite modificado com SGAPC (A) SGAPC sem Cu^{2+} ; (B) SGAPC com $5,0 \times 10^{-3}$ M de íons Cu^{2+} , sistema usado para a sorção do cobre; (C) SGAPC com Cu^{2+} adsorvido, após lavagem do eletrodo. (NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,8 e $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$).

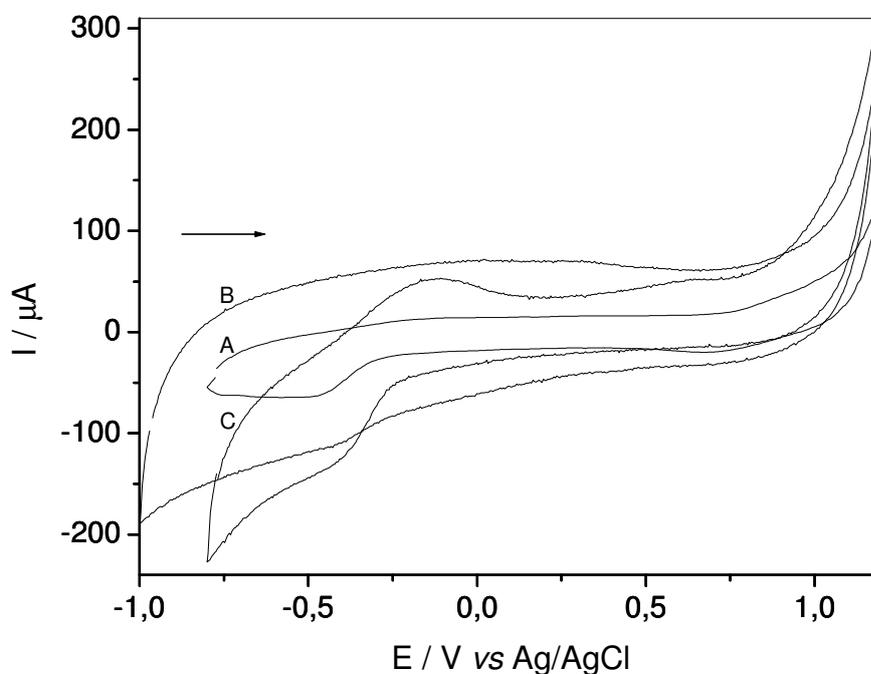


Figura 55. Voltamogramas Cíclicos em KCl 1 mol L^{-1} , pH 6,0 ($v = 40 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) SGAPC sem Ni^{2+} ; (B) DPPIPS com $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} , sistema usado para a sorção do Ni^{2+} ; (C) DPPIPS com Ni^{2+} adsorvido.

4.11. Coluna de separação com DPPIPS e SGAPC.

Com a capacidade de sorção definida para os variados meios nos estudos de sorção podem-se preparar as colunas de separação. Ambas as sílicas, DPPIPS e SGAPC, apresentam uma granulação pequena e não homogênea das partículas o que dificultou a preparação das colunas, pois há uma grande acomodação no empacotamento. As partículas se encaixam de uma forma que os canais formados são estreitos o que pode ocasionar obstruções e dificuldades na percolação das soluções.

A opção por uma coluna com diâmetro de 1 cm e altura de empacotamento de 1 cm, bem como a velocidade de eluição de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, foi pelas razões acima supracitadas. O estudo de recuperação foi realizado primeiramente com uma solução com $3,728 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Cu^{2+} no meio alcoólico 42% (v/v), visto que, a maioria de nossas amostras reais, como aguardente, vodka e conhaque têm a graduação alcoólica em torno dos 40%. Um outro estudo foi realizado com uma solução contendo $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni^{2+} , também no meio etanol 42%, com o intuito de testar algum tipo de interferência dos íons níquel na determinação do Cu^{2+} .

Nos estudos as concentrações dos íons de Cu^{2+} foram determinados por espectrometria de absorção atômica por chama.

4.11.1. Estimativa de recuperação das colunas de separação.

Tabela 29 mostra os resultados do estudo de recuperação da coluna realizado com a solução de $3,728 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Cu^{2+} na coluna empacotada com SGAPC. Pode-se observar que todo o metal foi eluído com o ácido clorídrico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pois houve uma porcentagem de recuperação em torno de 100%. O fator de pré-concentração, calculado pela equação 10 para a amostra eluída com 3,0 mL de HCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, foi de 3,0.

$$F_{pc} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eluído}} / [\text{Cu}^{2+}]_{\text{inicial}} \quad (\text{eq. 10})$$

Tabela 29. Eluição dos íons Cu^{2+} com soluções diluídas de HCl em SGAPC, após percolação de 30,0 mL da solução de 3,728 mg L^{-1} de Cu^{2+} .

[HCl] (mol L^{-1})	[Cu^{2+}] (mg L^{-1})	Recuperação dos íons Cu^{2+} (%)
0,01	0,100	2,7
0,10	1,195	32,1
0,50	3,567	95,7
1,00	3,753	100,6

As Tabela 30 e Tabela 31 mostram os estudos de recuperação com a solução contendo 0,500 mg L^{-1} de Cu^{2+} e 0,500 mg L^{-1} de Ni^{2+} nas sílicas DPPIPS e SGAPC. Para ambas as sílicas a solução de HCl 1,0 mol L^{-1} não recuperou todo o metal. Este fato pode estar relacionado com a maior seletividade dos complexos formados pelo níquel com as sílicas, conforme demonstrado pelas Tabela 26 e Tabela 27. Os íons de níquel podem se ligar fortemente ao grupo orgânico devido sua maior seletividade e diminuindo dessa forma a ligação de íons Cu^{2+} no mesmo suporte e “prejudicando” a sorção.

Tabela 30. Eluição dos íons Cu^{2+} com soluções diluídas de HCl em SGAPC, após percolação de 30,0 mL da solução contendo 0,500 mg L^{-1} de Cu^{2+} e 0,500 mg L^{-1} de Ni^{2+} .

[HCl] (mol L^{-1})	[Cu^{2+}] (mg L^{-1})	Recuperação dos íons Cu^{2+} (%)
0,01	0,006	1,2
0,10	0,007	1,4
0,50	0,302	60,0
1,00	0,355	71,0

Tabela 31. Eluição dos íons Cu^{2+} com soluções diluídas de HCl em DPPIPS, após percolação de 30,0 mL da solução contendo $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni^{2+} .

[HCl] (mol L^{-1})	[Cu^{2+}] (mg L^{-1})	Recuperação dos íons Cu^{2+} (%)
0,01	0,011	2,2
0,10	0,041	8,1
0,50	0,311	62,2
1,00	0,363	72,6

Os fatores de pré-concentração, determinados pela equação 10, foram de 4,25 e 4,35 para as colunas com SGAPC e DPPIPS, respectivamente, e calculados para as amostras eluídas com HCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

4.11.2. Aplicação de amostras reais nas colunas de separação.

Amostras reais de bebidas destiladas e álcool combustível foram percoladas nas colunas, a fim de demonstrar a capacidade de separação de íons Cu^{2+} . Após a percolação as amostras foram eluídas com 3,0 mL de HCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, recolhidas e completadas em um balão volumétrico de 5,0 mL, e a concentração do cobre foi determinada por absorção atômica de chama, os resultados obtidos para a coluna empacotada com SGAPC e DPPIPS estão representados pelas Tabela 32 e Tabela 33, respectivamente.

Tabela 32. Eluição dos íons Cu^{2+} com soluções diluídas de HCl em SGAPC, após percolação de 100,0 mL das amostras reais.

Amostras	[Cu^{2+}] (mg L^{-1})
Aguardente	0,198
Vodka	0,013
Conhaque de gengibre	0,023
Álcool combustível	0,036

Tabela 33. Eluição dos íons Cu^{2+} com soluções diluídas de HCl em DPPIPS, após percolação de 100,0 mL das amostras reais.

Amostras	$[\text{Cu}^{2+}]$ (mg L^{-1})
Aguardente	0,559
Vodka	0,019
Conhaque de gengibre	0,186
Álcool combustível	0,009

De acordo com os resultados pode-se observar que para as amostras de aguardente, conhaque de gengibre e álcool combustível os valores em mg L^{-1} de Cu^{2+} foram diferentes. Este fato pode ser explicado pelas interações paralelas dos componentes secundários (aldeídos, ésteres entre outros) destas amostras com os grupos modificadores das sílicas, o que provocou uma diferença na sorção dos íons Cu^{2+} . Durante a percolação do conhaque de gengibre, que apresenta uma coloração marrom escuro, notou-se claramente a retenção nas colunas, tanto com DPPIPS quanto SGAPC, de corantes pela mudança de cor (de branca para marrom escuro) das sílicas empacotadas, assim como, a da solução percolada de conhaque de gengibre que passou para amarelo claro. Já no caso da vodka a quantidade de Cu(II) encontrada pelas duas sílicas foram bem próximos, em torno de $0,013 \text{ mg L}^{-1}$ para SGAPC e $0,019 \text{ mg L}^{-1}$ para DPPIPS.

Estes resultados são importantes pois mostraram que os materiais, dentro das condições estudadas, foram capazes de separar parcialmente os íons Cu(II) , além de apresentarem interações com moléculas orgânicas constituintes das amostras reais.

5. CONCLUSÕES.

A funcionalização da 3-cloropropil sílica gel, com APC e DPPI e a aplicação destas na sorção de metais, foi realizada com relativo sucesso. Os estudos de FTIR e RMN no estado sólido juntamente com MEV e EDX comprovaram a formação da SGAPC e da DPPIPS.

Após a funcionalização foi evidente a diminuição da área superficial e do volume médio dos poros, conforme demonstrou o estudo de área superficial e volume médio dos poros. Estes fatores indicam que as moléculas imobilizadas nas paredes da sílica ocupam parte do volume dos poros e há a ocorrência de uma distribuição irregular das moléculas do modificador nos poros da sílica e como se pode observar as moléculas de APC e DPPI ocupam os poros da CIPS, conforme resultados de porosidade.

A análise elementar permitiu a determinação da quantidade de grupos ligados na superfície das sílicas, onde a SGAPC apresentou $1,74 \times 10^{-4}$ e a DPPIPS apresentou $6,47 \times 10^{-5}$ mols de grupos nitrogenados por grama de sílica funcionalizada. Através dos resultados da análise elementar juntamente com os da área superficial foi determinado os valores das distâncias média dos grupos funcionais, onde a DPPIPS ($L = 2,9$ nm) apresentou uma maior dispersão dos grupos na superfície do que a SGAPC ($L = 1,6$ nm).

No estudo de sorção por batelada a SGAPC e a DPPIPS apresentaram boas capacidades de sorção para íons Cu^{2+} e Ni^{2+} nos meios estudados (aquoso, etanol 42%, etanol e acetona). No estudo em meio cetônico, tanto a SGAPC como a DPPIPS, não apresentaram a saturação dos sítios ativos para os íons Ni^{2+} . De acordo com o estudo de sorção, observou-se que a capacidade de sorção do material adsorvente pelos íons cobre e níquel é mais acentuado em acetona em relação aos outros meios estudados.

Através da linearização das isotermas, pelo modelo de Langmuir, permitiu calcular a intensidade de sorção dos complexos representada pela constante, K. De acordo com os valores elevados da constante, na ordem de 10^3 L mol⁻¹, sugere-se que os complexos formados na superfície dos adsorventes são termodinamicamente estáveis.

Para a sorção de Cu^{2+} em DPPIPS, o solvente que apresentou maior seletividade do complexo formado foi a água e para o Ni^{2+} foi o etanol. No caso da SGAPC para a sorção de Cu^{2+} o etanol formou o complexo com maior seletividade e para o Ni^{2+} o melhor solvente foi a mistura Água/Etanol 42%.

De acordo com os valores de θ encontrados pode-se dizer que as relações metal/ligante são diretamente ligadas com o tipo de solvente usado no processo de sorção e com o tipo de ligante usado na modificação da sílica.

Através da voltametria cíclica pode-se evidenciar a sorção dos íons metálicos estudados na SGAPC e na DPPIPS. Para ambas sílicas foi observado claramente o efeito de matriz nos processos redox dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} .

No estudo de colunas de separação com solução padrão de cobre com $3,728 \text{ mg L}^{-1}$, observamos nas condições estudadas que o HCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ recuperou 100,6% dos íons adsorvidos, apresentando um F_{pc} de 3,0. Os estudos de recuperação com a solução contendo $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni^{2+} nas sílicas DPPIPS e SGAPC mostrou que para ambas as sílicas a solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ não recuperou todo o metal, ficando essa recuperação em torno de 71% para a SGAPC ($F_{pc} = 4,25$) e 72,6% para a DPPIPS ($F_{pc} = 4,35$). Os íons Ni^{2+} interferem no processo de sorção e eluição dos íons Cu^{2+} nos suportes em questão.

A aplicação das colunas na separação de amostras reais de bebidas alcoólicas e álcool combustível mostrou-se interessante pelo fato da sensibilidade e comportamento diferenciado da SGAPC e da DPPIPS para as variadas amostras, o que pôde ser relacionado com a interação dos componentes secundários e não metálicos dessas amostras com os grupos funcionais ligados nas sílicas.

De forma geral, o trabalho apresentou bons resultados tanto na caracterização dos materiais sintetizados quanto nos estudos de sorção. Os objetivos foram alcançados e foi possível demonstrar que as sílicas modificadas com o APC e com o DPPI podem ser utilizadas em estudos futuros, bem como em aplicações relacionadas à separação de íons metálicos em diversos meios reacionais, tanto em meios orgânicos como não orgânicos.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS.

Os materiais SGAPC e DPPIPS mostraram-se promissores para estudos futuros, visto a escassez de trabalhos com silsesquioxanos e principalmente dendrímeros ligados na superfície de suportes como sílica e aplicados em processos de sorção de metais e grupos orgânicos.

A caracterização eletroquímica da sorção dos íons Cu(II) foi restrita à técnica de voltametria ciclica devido as limitações do potenciostato (Microquímica MQPG-01) utilizado nos experimentos, estudos mais detalhados com técnicas mais sensíveis aos processos eletródicos, como por exemplo, pulso diferencial, ondas quadradas, poderiam fornecer com maior precisão informações sobre os processos que ocorrem na superfície dos eletrodos modificados com esses materiais.

Esta patente, conforme observado nos estudos efetuados em coluna contendo os materiais, um comportamento atípico das interações dos íons Ni(II) e também uma interação dos produtos secundários (aldeídos e ésteres) com a SGAPC e DPPIPS, que acabam por interferir nos processos de sorção e dessorção do Cu(II). Diante desses resultados obtidos e pelas comprovações supracitadas, visando uma melhor compreensão sobre os mecanismos destas interações ocorridas durante a percolação das amostras, seria oportuno o aprofundamento destes estudos analisando os perfis cromatográficos das amostras antes e depois da percolação no intuito também de se ter uma avaliação das prováveis modificações destes produtos decorridos das interações das matrizes com os grupos ligados em sua superfície.

Desta forma, sugere-se uma maior investigação dos compósitos formados entre sílica e dendrímeros e silsesquioxanos para outros íons metálicos, dentro da possibilidade de aplicação destes suportes em catálise heterogênea e sorção seletiva em processos industriais.

7. REFERÊNCIAS.

ABBENHUIS, H. C. L. Advances in homogeneous and heterogeneous catalysis with metal-containing silsesquioxanes. **Chem. Eur. J.**, Weinheim, v. 6, n. 1, p. 25 – 32, 2000.

AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante de metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 496 – 503, 2000.

ADAMS, H. et al. Structure of a dicopper(II) complex of the flexible, dinucleating ligand, *N,N,N',N'*-tetrakis(3-aminopropyl)-1,5-diamino-3-oxapentane. **Acta Cryst. C**, Bristol, v. 46, n. 8, p. 1439 – 1441, 1990.

ALBRECHT, M. et al. Gas sensor materials based on metallodendrimers. **Adv. Mater.**, Weinheim, v. 11, n. 2, p. 171 - 174, 1999.

ALPER H., et al. Heck reaction using palladium complexed to dendrimers on sílica. **Can. J. Chem.**, Toronto, v. 78, n. 6, p. 920 – 924, 2000.

ANDREOTTI, I. E. **Sílica gel funcionalizada com piperazina – propriedades de sorção de íons metálicos em meio etanólico**. 1989. 123 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

AOI, K.; ITOH, K.; OKADA, M. Globular carbohydrate macromolecule “Sugar Balls”. 1. Synthesis of novel sugar-persubstituted poly(amido amine) dendrimers. **Macromolecules**, Nagoya, v. 28, n. 5, p. 5391 – 5393, 1995.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. p. 564.

BANEY, R. H. et al. Silsesquioxanes, **Chem. Rev.**, Washington, v. 95, n. 5, p. 1409 –1430, 1995.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: Wiley, 1980. p. 196.

BAREFIELD, E. K.; CARRIER, A. M.; VANDERVEER, D. G. X-Ray structure of mer-trichloro [N - (3 - aminopropyl) - 1, 3 - diaminopropine] - cobalt (III). **Inorg. Chim. Acta**, Lausame, v. 42, n. 2, p. 271 - 275, 1980.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 73, n. 1, p. 373 - 380, 1951.

BASSINDALE, A. R.; GENTLE, T. E. Siloxane and hydrocarbon octopus molecules with silsesquioxane cores. **J. Mater. Chem.**, Cambridge, v. 3, n. 12, p. 1319 - 1325, 1993.

BIAGINI, S.; CANNAS, M. Structure and stability of polyamine complexes. Crystal and molecular structures of Bis - [di - (3 - aminopropyl) amine] nickel (II) perchlorate and Bis - [di - (2 - aminoethyl) amine] nickel (II) chloride monohydrate. **J. Chem. Soc. (A)**, Suffok, v. 14, n. 8, p. 2398 - 2408, 1970.

BRASIL. Portaria ANP n° 2 de 16 de janeiro de 2002. Estabelece as especificações para comercialização do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 12, p. 270, 17 de jan de 2002. (Seção I).

BRASIL. Decreto n° 2314 de 4 de set de 1997. Regulamenta a Lei n° 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 171, p.19556, 5 de set de 1997. (Seção I).

BRITTO, P. F. **Sorção de íons Cu(II) sobre superfícies de sílicas gel modificadas com 4-amino-2-mercaptopirimidina e com 2-mercaptopirimidina**. 2005. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

BUYS, I. E. et al. Models of surface-confined metallocene derivatives. **J. Mol. Catal.**, [S.l.], v. 86, n. 1 - 3, p. 309 - 318, 1994.

CAMINADE, A. M.; LAURENT, R.; MAJORAL, J. P. Characterization of dendrimers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Washington, v. 57, n. 15, p. 2130 - 2146, dezembro 2005.

CARAVAJAL, G. S. et al. Structural characterization of (3 – aminopropyl) triethoxysilane modified silicas by Silicon – 29 and Carbon – 13 Nuclear Magnetic Nuclear. **Anal. Chem.**, Washington, v. 60, n. 17, p. 1776 – 1786, 1988.

CARMO, D. R. et al. Thermolysis of octa (hydridodimethylsiloxy) octasilsesquioxane in pyridine media and subsequent toluidine blue O adsorption. **Appl. Surf. Sci.**, Amsterdam, v. 235, n. 4, p. 449 – 459, 2004.

CARMO, D. R.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. Synthesis and preliminary characterization of octakis(chloropropyldimethylsiloxy)octasilsesquioxane. **Materials Research**, São Carlos, v. 7, n. 3, p. 499 – 504, 2004.

CASTRO, G. R. et al. Synthesis, characterization and determination of the metal ions adsorption capacity of cellulose modified with p-amino-benzoic groups. **Materials Research**, São Carlos, v. 7, n. 2, p. 329 – 334, 2004.

CHISEM, I. C. et al. Catalytic oxidation of alkyl aromatics using a novel silica supported Schiff base complex. **Chem. Commun.**, Cambridge, v. 18, n. 18, p. 1949 – 1950, 1998.

COOPER, A. I. et al. Extraction of a hydrophilic compound from water into liquid CO₂ using dendritic surfactants. **Nature**, Londres, v. 389, n. 6649, p. 368 – 371, 1997.

CROOKS, R. M. et al. Dendrimer – Encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization and applications to catalysis. **Acc. Chem. Res.**, Washington, v. 34, n. 3, p. 181 – 190, 2001.

CUADRADO, I. et al. Dendrimers containing organometallic moieties electronically communicated. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 119, n. 32, p. 7613 – 7614, 1997.

CHAI, M. et al. 3D NMR studies of DAB-16 dendrimer. **Macromolecules**, Washington, v. 33, n. 5, p. 5395 – 5398, 2000.

CHENG, C. F. et al. Effect of reactive channel functional groups and nanoporosity of nanoscale mesoporous silica on properties of polyimide composite. **Macromolecules**, Washington, v. 39, n. 22, p. 7583-7590, 2006.

COLLMAN, J. P., et al. Potent catalysis of the electro reduction of oxygen to water by dicobalt porphyrin dimmers adsorbed on graphite electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, Amsterdam, v. 101, n. 1, p. 117 – 122, 1979.

DERMIBAS, O.; ALKAN, M.; DOGAN, M. the removal of victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material. **Adsorption**, Kluwer, v. 8, n. 4, p. 341 – 349, 2002. Disponível em: <www.springerlink.com/content/q51806736821366u/>. Acessado em: 12/08/2006.

DESCHLER, U.; KLEINSCHMIT, P.; PANSTER, P. 3-chloropropyltrialkoxysilanes - key intermediates for the commercial production of organofunctionalized silanes and polysiloxanes. **Ang. Chem. Int. Ed. Engl.**, Deerfield Beach, v. 25, n. 3, p. 236 – 252, 1986.

DIAS FILHO, N. L. Adsorption of copper(II) and cobalt(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 3-amino-1,2,4-triazole. **Colloids and Surfaces A: physicochem. eng. aspects**, Amsterdam, v. 144, n. 1 – 3, p. 219 – 227, 1998.

DIAS FILHO, N. L.; RODRIGUES, E.; GUSHIKEM, Y. Structure of cobalt (II) perchlorate adsorbed on silica gel surface chemically modified with benzimidazole molecule. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 415 – 419, 1997.

FEHER, F. J., et al. Synthesis of highly functionalized cube-octameric polyhedral oligosilsesquioxanes ($R_8Si_8O_{12}$). **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, Cambridge, v. 28, n. 9, p. 1491 – 1498, 1999.

FEHER, F. J.; SOULIVONG, D.; NGUYEN, F. Practical methods for synthesizing four incompletely condensed silsesquioxanes from a single $R_8Si_8O_{12}$ framework. **Chem. Commun.**, Cambridge, v. 12, n. 12, p. 1279 – 1280, 1998.

FEHER, F. J.; SOULIVONG, D.; EKLUND, A. E. Controlled cleavage of $R_8Si_8O_{12}$ frameworks: a revolutionary new method for manufacturing precursors to hybrid inorganic – organic materials. **Chem. Commun.**, Cambridge, v. 3, n. 3, p. 399 – 400, 1998.

FEHER, F. J.; WYNDHAM, K. D. Amine and ester-substituted silsesquioxanos: synthesis, characterization and use as a core for starburst dendrimers. **Chem. Commun.**, Cambridge, v. 3, n. 3, p. 323 – 324, 1998.

FEHER, F. J.; PHILLIPS, S. H.; ZILLER, J. W. Facile and remarkably selective substitution reactions involving framework silicon atoms in silsesquioxane frameworks. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 119, n. 14, p. 3397 – 3398, 1997.

FEHER, F. J.; BUDZICHOWSKI, T. A. Silsesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry. **Polyhedron**, Cambridge, v. 14, n. 22, p. 3239 – 3253, 1995.

FEHER, F. J.; TAJIMA, T. L. Synthesis of a molybdenum-containing silsesquioxane which rapidly catalyses the metathesis of olefins. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 116, n. 5, p. 2145 – 2146, 1994.

FOMINE, S. et al. Tetracarboxylic bisimidelactam ring contraction: a route to lactamimide – containing polymers. **Polymer**, Amsterdam, v. 39, n. 25, p. 6415 – 6421, 1998.

FOX, M. A. Polymeric and supramolecular arrays for directional energy and electron transport over macroscopic distances. **Acc. Chem. Res.**, Washington, v. 25, n. 12, p. 569 – 574, 1992.

FROEHLING, P. E. Dendrimers and dyes – a review. **Dyes and Pigments**, Amsterdam, v. 48, n. 3, p. 187 – 195, 2001.

FULCHER, C. et al. Synthetic aspects of the characterization of some silica – bound complexing agents. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 129, n. 1, p. 29 – 47, 1981.

GITSOV, I. et al. Synthesis and properties of novel linear-dendritic block copolymers. Reactivity of dendritic macromolecules toward linear polymers. **Macromolecules**, Washington, v. 26, n. 21, p. 5621 – 5627, 1993.

GLAZIER, S. et al. Photophysics of PAMAM-based dendrimers of polypyridyl complexes of ruthenium. **J. Phys. Chem. B**, Londres, v. 106, n. 39, p. 9993 – 10003, 2002.

GORMAN, C. B. et al. Encapsulated electroactive molecules based upon an inorganic cluster surrounded by dendron ligands. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 119, n. 5, p. 1141 – 1142, 1997.

HARRISON, P. G. Silicate cages: precursors to new materials. **J. Organomet. Chem.**, Amsterdam, v. 542, n. 2, p. 141 – 183, 1997.

HASEGAWA, I. **Trends in Organometallic Chemistry**, Trivandrum, v. 1, n. 1, p. 131 – 142, 1994.

HAWKER, C. J.; FRÉCHET, J. M. J. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 112, n. 21, p. 7638 – 7647, 1990.

HERRMANN, W. A. et al. Molecular siloxane complexes of rare earth metals – model systems for silicate supported catalysts? **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, Deerfield Beach, v. 33, n. 12, p. 1285 – 1286, 1994.

ILER, R. K. **The Chemistry of Sílica**. New York: John Willey and Sons, 1979. p. 326.

INOUE, K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. **Prog. Polym. Sci.**, Lausanne, v. 25, n. 4, p. 453 – 571, 2000.

ITOH, T. et al. Thermodynamic and kinetic studies of zinc(II)-triamine complexes as models of carbonic anhydrase (CA) and alkaline phosphatase (AP). **Bull. Chem. Soc. Japan**, Tokio, v. 69, n. 5, p. 1265 – 1274, 1996.

JAL, P. K., PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, Orlando, v. 62, n. 5, p. 1005 – 1028, 2004.

JANSEN, J. F. G. A.; MEIJER, E. W, DE B. VAN DEN BERG, E. M. M. Bengal Rose dendritic box. **Macromol. Symp.**, Londres, v. 102, n. 9, p. 27 – 33, 1996.

KIM, Y.; ZIMMERMAN, S. C. Applications of dendrimers in bio-organic chemistry. **Current Opinion in Chemical Biology**, Oxford, v. 2, n. 6, p. 733 – 742, 1998.

KNAPEN, J. W. J. et al. Homogeneous catalysts based on silane dendrimers functionalized with arylnickel(II) complexes. **Nature**, Londres, v. 372, n. 6507, p. 659 – 663, 1994.

KUKOWSKA-LATTALLO, J. F. et al. Efficient transfer of genetic material into mammalian cells using Starburst polyamidoamine dendrimers. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, Washington, v. 93, n. 10, p. 4897 – 4902, 1996.

KUWABARA, Y. et al. Thermally stable multilayered organic electroluminescent devices using novel starburst molecules, 4,4',4"-tri(N-carbazolyl)triphenylamine (TCTA) and 4, 4',4"-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine (m-MTDATA), as hole-transport materials. **Adv. Mat.**, Weinheim, v. 6, n. 9, p. 677 – 679, 1994.

LAKARD, S.; HERLEM, G.; FAHYS, B. Theoretical study of the vibrational spectra of polyethylenimine and polypropylenimine. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, Londres, v. 685, n. 1 – 3, p. 83 – 87, 2004.

LEE, C. K.; CHIANG, A. S. T.; TSAY, C. S. The characterization of porous solids from gas-adsorption measurements. **Key Eng. Mater.**, Londres, v. 115, n. 1, p. 21 – 43, 1996.

LEVER, A. B. P. **Inorganic Electronic Spectroscopy. Studies in Physical and Theoretical Chemistry**. 2nd. Ed. Amsterdam: Elsevier, 1984. p. 285.

LICHTENHAN, J. B. Combined methotrexate and misoprostol for early induced abortion. **Archives of Family Medicine**, Chicago, v. 5, n. 5, p. 263, 1996.

LIM, M. H.; BLANFORD, C. F.; STEIN, A. Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur groups and their applications as solid acid catalysts. **Chem. Mater.**, Washington, v. 10, n. 2, p. 467 – 470, 1998.

LIN, C. -E.; LI, F. -K.; LIN, C. -H. Evaluation of new chiral stationary phases of bonded cyanuric chloride with amino acid and naphthylalkylamine substituents for liquid chromatographic separation of amino acids and amino alcohols as dinitrobenzoyl derivatives. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v. 722, n. 1 – 2, p. 211 – 220, 1996.

LIU, J. -C. et al. A triosmium cluster – siloxane cage complex. **Inorg. Chem.**, Washington, v. 29, n. 26, p. 5138 – 5139, 1990.

LORENZ, K. et al. Carbosilane dendrimers with perfluoroalkyl end groups. Core-shell macromolecules with generation – dependent order. **Macromolecules**, Washington, v. 30, n. 22, p. 6860 – 6868, 1997.

LU, T. et al. Review Synthesis and characterization of cage octa(cyclohexylsilsesquioxane). **J. Mat. Sci.**, Dordrecht, v. 40, n. 18, p. 4721 – 4726, 2005.

LYGIN, V. I. The structure of the silica surface and its modification by thermal-treatment. **Kinetics and Catalysis**, New York, v. 35, n. 4, p. 480 – 486, 1994.

MACEDO, O. **Dicionário de física**. Nova Fronteira: Editora Nova Fronteira, 1976. p. 74 – 75.

MAGOSSO, H. A. et al. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-*n*-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 303, n. 1, p. 18 – 24, 2006.

MARANGONI, F. **Síntese de um novo oligômero poliédrico de silsesquioxano funcionalizado com 3-amino-1, 2, 4-triazolpropil e sua aplicação para sorção de íons metálicos em solução**. 2005. 92 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

MARMIER, N. **Encyclopedia of surface and colloid science**. Nova Iorque: Taylor & Francis Group, 2002. p. 3265 – 3282.

MORAN, M. et al. Ferrocenyl substituted octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxanes: a new class of supramolecular organometallic compounds. Synthesis, characterization, and electrochemistry. **Organometallics**, Washington, v. 12, n. 11, p. 4327 – 4333, 1993.

NEWKOME, G. R.; MOOREFIELD, C. N.; VOGTLE, F. **Dendritic molecules: concepts, syntheses, perspectives**. Weinheim: VCH, 1996. p. 26 – 170.

NEWKOME, G. R. et al. Cascade molecules: Synthesis and characterization of a Benzene [9] – Arborol. **J. Am. Chem Soc.**, Washington, v. 108, n. 4, p. 849 – 850, 1986.

NEWKOME, G. R. et al. Cascade Molecules: A new approach to micelles. A [27] – Arborol. **J. Org. Chem.**, Washington, v. 50, n. 11, p. 2003 – 2004, 1985.

NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography. **Anal. Chem.**, Washington, v. 36, n. 4, p. 706 – 723, 1964.

OLIVEIRA, S. F. et al. Kinetic study of the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by Co (II) acetylacetonate supported on a silica – propylpiperazine matrix. **Colloids Surfaces A: physicochem. eng. aspects**, Amsterdam, v. 136, n. 1 – 2, p. 151 – 154, 1998.

PATRI, A. K.; MAJOROS, I. J.; BAKER J. R. Dendritic polymer macromolecular carriers for drug delivery. **Current Opinion in Chemical Biology**, Londres, v. 6, n. 4, p. 466 – 471, 2002.

PEARSON, R. G. Physical and inorganic chemistry. Hard and soft acids and bases. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 85, n. 22, p. 3533 – 3539, 1963.

PONOMARENKO, S. A., et al. Liquid crystalline carbosilane dendrimers: First generation. **Liq. Cryst.**, Londres, v. 21, n. 1, p. 1 – 12, 1996.

PROVATAS, A.; MATISONS, J. G. Silsesquioxanes: synthesis and applications. **Trends in Polymer Science**, Cambridge, v. 5, n. 10, p. 327 – 332, 1997.

REETZ, M. T.; LOHMER, G.; SCHWICKARDI, R. Synthesis and catalytic activity of dendritic diphosphane metal complexes. **Ang. Chem. Int. Ed. Engl.**, Weinheim, v. 36, n. 13 – 14, p. 1526 – 1529, 1997.

ROSA, A. H. et al. New analytical procedure based on a cellulose bag and ionic exchanger with p-aminobenzoic acid groups for differentiation of labile and inert metal species in aquatic systems. **Anal. Bioanal. Chem.**, Heidelberg, v. 386, n. 7 – 8, p. 2153 – 2160, 2006.

SALES, J. A. A. et al. Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations. **Polyhedron**, Lausanne, v. 23, n. 5, p. 719 – 725, 2004.

SAINT'PIERRE, T.; AUCÉLIO, R. Q.; CURTIS, A. J. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchem. J.**, Orlando, v. 75, n. 1, p. 59 – 67, 2003.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABINI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290 – 293, 1996.

SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. **Spectrometric indentification of organic compounds**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1996. p. 163.

SCHIMIDT, H. Inorganic-organic composites by sol-gel techniques. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, Wuerzburg, v. 171, n. 1, p. 3 – 13, 1990.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 603 – 619, 1985.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5th ed., Londres: Brooks/Cole, 1998. p. 45 – 199.

SPLENDRE, G. et al. Cellulose acetate – Al₂O₃ hybrid material coated with n – propyl – 1, 4 – diazabicyclo [2. 2. 2] octane chloride. Preparation characterization and study of some metal halides adsorption from ethanol solution. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 16, n. 2, p. 147 – 152, 2005.

STEVLMANS, S. et al. Synthesis, characterization, and guest-host properties of inverted unimolecular dendritic micelles. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 118, n. 31, p. 7398 – 7399, 1996.

TOMALIA, D. A.; NAYLOR, A. M.; GODDARD III, W. A. Starburst dendrimers: molecular – level control of size, shape, surface, chemistry, topology and flexibility from atoms to macroscopic matter. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, Deerfield Beach, v. 29, n. 2, p. 138 – 175, 1990.

TOMALIA, D. A. et al. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules. **Polym. J.**, Tokyo, v. 17, n. 1, p. 117 – 132, 1985.

TÓTH, J. **Encyclopedia of surface and colloid science. Adsorption isotherms**. 2nd ed. Budapest: Ed. Hungary, p. 212 – 224, 2002.

URICH, K. E. et al. Polymeric systems for controlled drug release. **Chem. Rev.**, Washington, v. 99, n. 11, p. 3181 – 3198, 1999.

VALÉRIO, C. et al. The dendritic effect in molecular recognition: Ferrocene dendrimers and their use as supramolecular redox sensors for the recognition of small inorganic anions. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 119, n. 10, p. 2588 – 2589, 1997.

VÖGTLE, F. et al. Functional dendrimers. **Prog. Polym. Sci.**, Washington, v. 25, n. 7, p. 987 – 1041, 2000.

VORONKOV, M. G.; LAVRENT'YEV, V. L. Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives. **Topics in Current Chemistry**, Moscow, v. 102, n. 2, p. 199 – 236, 1982.

WACKER-CHEMIE GmbH (Munique, Alemanha). WEIDNER, R. et al. **Organooligosilsesquioxanes**. US 5047492, 2 Out. 1989, 10 Set. 1991.

YANG, J. J.; EL-NAHHAL, I. S.; MACIEL, G. E. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligands and their metal complexes. **J. Non –Cryst. Solids**, Amsterdam, v. 209, n. 1 – 2, p. 19 – 39, 1997.

ZENG, F.; ZIMMERMAN, S. C. Dendrimers in supramolecular chemistry: from molecular recognition to self-assembly. **Chem. Rev.**, Washington, v. 97, n. 5, p. 1681 – 1712, 1997.

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](#)