

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Este exemplar corresponde a redação final  
da tese defendida e aprovada pela Comissão  
Julgadora  
Campinas, 30 de outubro de 1984  
Claudio Airoidi

Adsorção na interface N-(2-aminoetil) (3-aminopropil)  
sílica/soluções dos cátions divalentes de  
cobalto, níquel, cobre e zinco em álcool e acetona

Tese de Doutorado

José Geraldo de Paiva Espínola

Orientador: Prof.Dr. Claudio Airoidi

Campinas - 1984

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico esta tese:

à minha família,

à minha esposa e

aos meus filhos

Emerson e Everton

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr. Claudio Airoidi, pela escolha do tema e orientação deste trabalho, bem como, pela compreensão e apoio para a realização do mesmo;
- À Direção do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades concedidas;
- Ao Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba pela oportunidade oferecida;
- À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo concedida;
- Ao Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem pela orientação durante o afastamento do Prof. Claudio Airoidi ao exterior, além de sugestões e ajuda na interpretação de dados de equilíbrio;
- Aos professores do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente contribuíram com seu apoio, sugestões e ajuda técnica;
- À Sra. Neusa Maria Couto de Moraes e a Srta. Cássia Regina Rigoleto pela ajuda técnica;
- Aos amigos Antonio Gouveia de Souza, José Geraldo de Menezes Lira e Josefa Marileide Moura de Menezes Lira, pelo incentivo, apoio e amizade demonstrada;
- Aos amigos e colegas, Junior, Rita, Afonso, Marco Aurélio, Creuza e Moreira pela amizade demonstrada;
- À Sra. Marilza Vezehaci Roque pelo trabalho de datilografia e à Srta. Eliane pelos desenhos desta tese.

## ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
I- INTRODUÇÃO.....	1
II- EXPERIMENTAL.....	12
1. Solventes.....	12
2. Reagentes.....	13
3. Preparações.....	13
Triclorosilano.....	13
3-Cloropropiltriclorosilano.....	15
3-Cloropropiltrimetoxisilano.....	16
N(2-aminoetil)(3-aminopropil)trimetoxisilano...	17
Sílica Gel modificada com N-(2-aminoetil)(3-ami nopropil)trimetoxisilano.....	17
Cloreto de zinco.....	18
Cloreto de cobre.....	19
Cloreto de níquel.....	19
Cloreto de cobalto.....	19
4. Análises elementares.....	20
5. Medidas experimentais de área superficial total	20
6. Medidas de volume total de poros.....	27
7. Determinação dos estados de equilíbrio obtida por titulação convencional.....	27
8. Espectrofotometria na região do infravermelho..	33
9. Espectrofotometria nas regiões do visível e do infravermelho próximo.....	33
10. Titulação calorimétrica.....	34

	Página
III - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
1. Análise elementar e observações gerais.....	46
2. Determinação das propriedades geométricas...	47
3. Absorção na região do infravermelho.....	57
4. Estudo de equilíbrio.....	63
5. Espectros eletrônicos de absorção dos íons metálicos divalentes de cobalto, níquel e cobre nas regiões do visível e infravermelho próximo.....	82
6. Medidas de calor de adsorção obtidas por titulação calorimétrica.....	99
IV - CONCLUSÕES.....	115
REFERÊNCIAS.....	119
APÊNDICE 1 - Tabelas de dados e medidas efetuadas no medidor da área CG-2000.....	127
APÊNDICE 2 - Tabelas de dados das medidas de adsorção obtidas por titulação convencional.....	132
APÊNDICE 3 - Tabelas e gráficos das titulações calorimétricas referentes aos processos de adsorção dos íons metálicos divalentes cobalto, níquel, cobre e zinco sobre sílica gel funcionalizada com AEAPS.....	140

## RESUMO

Foram estudados nos solventes acetona e etanol vários aspectos das interações metal-ligante, de alguns cátions divalentes da primeira série de transição e sílica gel ancorada com N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)trimetoxissilano.

O material foi caracterizado através de várias técnicas, como análise elementar, medidas de propriedades geométricas do suporte, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo, medidas de adsorção em solução e titulação calorimétrica.

Os compostos são coloridos, com exceção do composto de zinco, como já era esperado, além disso, apresentam uma estabilidade bastante acentuada, de tal sorte que, só são destruídos em meio ácido relativamente forte.

Os resultados das medidas de análise elementar, mostram que 0,57 mmol de grupos ligantes foram ancorados por grama de sílica gel modificada. Refletindo esta fixação, verificou-se através de medidas de área superficial, um decréscimo de 155 m<sup>2</sup> por grama de sílica.

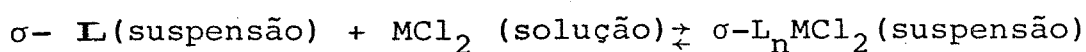
Através das medidas de análise elementar e de adsorção dos cátions de solução, observa-se que os complexos formados na superfície do material adsorvente, apresentam formulações diferenciadas conforme o solvente empregado. Por exemplo, para acetona, observa-se  $\sigma\text{-LMCl}_2$ , onde  $\sigma$  representa um átomo de silício no plano superficial do material adsorvente, L é o grupo ligante ancorado e M, os cátions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Em álcool a formulação é a seguinte:

a)  $\sigma-L_2MCl_2$  para  $M = Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$

b)  $\sigma-LMCl_2$  para  $M = Co^{2+}$  e  $Cu^{2+}$

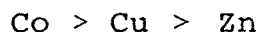
Os resultados relativos às medidas de espectroscopia eletrônica, sugerem para os complexos de cobalto, níquel e cobre, as simetrias tetraédrica, octaédrica distorcida e tetragonal, respectivamente.

Os estudos dos equilíbrios:



onde  $n = 1, 2$  e  $M =$  cátion, feitos por titulação calorimétrica, forneceram os valores das constantes de equilíbrio,  $K$ , bem como, as variações de entalpia molar,  $\Delta H^\ominus$ , dessas reações. Em acetona os valores de  $K$ , são da ordem de  $10^5$  e o de  $\Delta H^\ominus$ , é exotérmico, para o sal de cobre e endotérmicos, para os sais de zinco e cobalto. Em álcool, verificou-se apenas a variação de entalpia para o sal de cobre, cujo valor de  $\Delta H^\ominus$  é exotérmico.

Através dos valores das constantes, foi possível estabelecer-se a seguinte ordem de estabilidade para os complexos formados:



## ABSTRACT

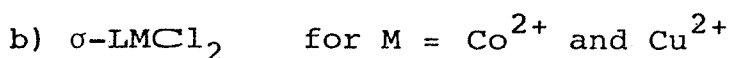
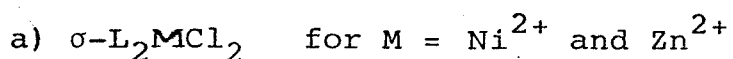
Various features concerned with the metal-ligand interactions involving some divalent cations of the first transition series and silica gel anchored with N-(2-aminoethyl)(3-aminopropyl)trimethoxysilane were studied both in acetone and ethanol.

The material was characterized through various techniques as elemental analysis, support geometrical properties measurements, near infrared, infrared and visible regions spectroscopy, adsorption measurements in solution and calorimetric titration.

With the zinc compound as an exception, all other compounds are colored, and they also present a stability enough accentuated, being only destroyed in a relatively strong acid medium.

The elemental analysis results showed that 0.57 mmol of ligand groups were anchored per gram of modified silica gel. Reflecting this fixation, it was verified through surface area measurements a decrease of 155m<sup>2</sup> per gram of silica.

Through elemental analysis and cations adsorption measurements in solution it was observed that the complexes, formed in the adsorbent material surface, present different stoichiometries in accordance of the employed solvent. For example, in acetone it was observed  $\sigma\text{-LMCl}_2$ , where  $\sigma$  represented a silicon atom in the adsorbent material surface plane, L is the anchored ligand group and M the  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  cations. In alcohol, it follows the formulation:

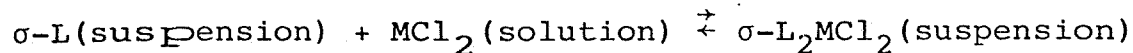


The data, related to electronic spectroscopy measurements, suggest for cobalt, nickel and copper complexes the tetrahedral,



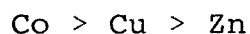
octahedral and distorted tetragonal symmetries, respectively.

The studies of the equilibria:



where  $n = 1$  or  $2$  and  $M =$  cation, through calorimetric titrations, provided the equilibrium constant,  $K$ , as well as, the variation of the enthalpy,  $\Delta H^\ominus$ , for each reaction.  $K$  values are in the order of  $10^5$  and  $\Delta H^\ominus$  value is exothermic for the copper salt, and endothermic for the zinc and cobalt salts, for acetone as the solvent. In ethanol, it was only observed the enthalpy variation for the copper salt, whose  $\Delta H^\ominus$  value is exothermic.

The equilibrium constant enable us to establish the following order for the stability of the formed complexes:



## I - INTRODUÇÃO

A sílica gel pode ser considerada como sendo o resultado da condensação polimérica de ácido silícico. Convencionalmente, ela é feita pela mistura de solução aquosa de silicato de sódio e ácido sulfúrico. Moléculas de ácido silícico, dissilícico e trissilícico são formadas e condensadas uma a outra. O resultado dessas condensações leva à formação de uma solução coloidal de partículas esféricas de ácidos polissilícicos, contendo no mínimo  $10^4$  átomos de silício por cadeia polimérica. A figura 1 mostra a formação de sílica gel.

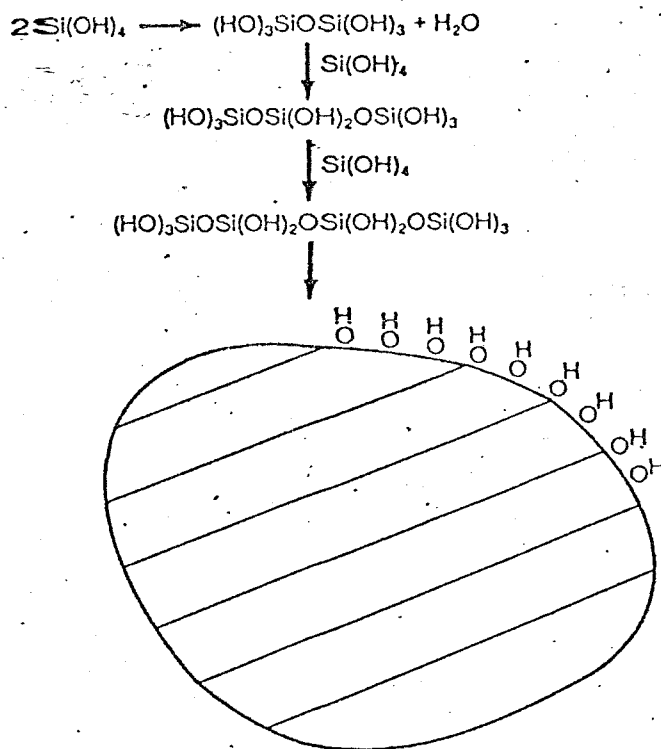


Figura 1. Formação de sílica gel

A solução coloidal eventualmente forma hidrogel que é lavado e seco para produzir sílica gel.

Sílica gel de diferentes texturas pode ser preparada por

variações nas técnicas de preparação e por envelhecimento do gel subsequentes à sua formação. A maioria das sílicas géis comerciais são ou do tipo poro largo (diâmetro de poro cerca de  $140\text{\AA}$ , área específica cerca de  $300\text{ m}^2/\text{g}$ , e volume de poro cerca de  $1,1\text{ cm}^3/\text{g}$ ) ou de poro estreito (diâmetro de poro cerca de  $25\text{\AA}$ , área específica de  $700\text{ m}^2/\text{g}$ , volume de poro cerca de  $0,4\text{ cm}^3/\text{g}$ ) (1).

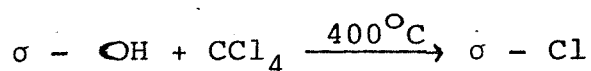
A representação de sílica gel como resultado de uma condensação polimérica de ácido silícico implica que a superfície de sílica gel é coberta com grupos, OH, conhecidos como grupos silanóis. Muitas evidências, tais como, reações de deslocamento de grupos, OH, por substâncias como  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , HCl e outras indicam que isto realmente é verdade. Tais grupos são responsáveis pelo comportamento reacional da superfície da sílica (2). A simples interação de moléculas com grupos silanóis ou a reação dos grupos silanóis com moléculas formando ligação covalente com a superfície, constituem-se nos principais tipos de reações que acontecem na superfície da sílica.

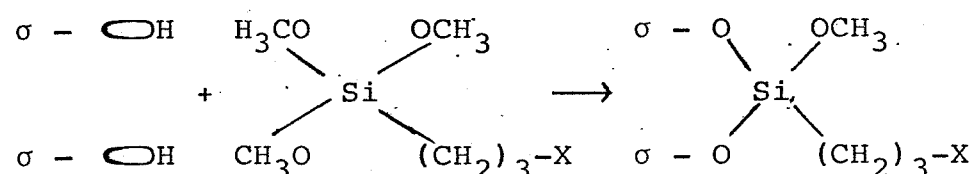
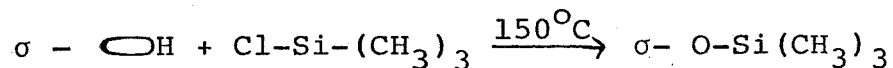
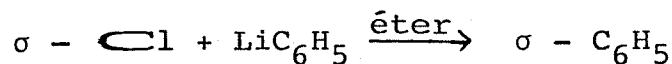
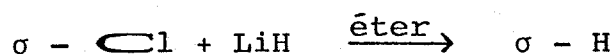
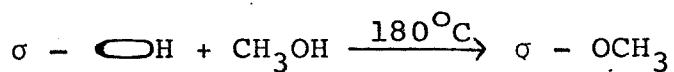
A interação simples de moléculas com os grupos silanóis da superfície pode ser interpretada utilizando-se os conceitos de ácido e base de Lewis. Tais conceitos estabelece que átomos, moléculas ou íons capazes de aceitar ou doar elétrons comportam-se como ácido ou base, respectivamente. Como resultado dessa interação tem-se a formação de um aduto, cuja representação clássica pode ser ilustrada pela adsorção de água na superfície de sílica (2). Nesta reação o oxigênio doa o par de elétron para o hidrogênio do grupo silanol. Devido a seu caráter ácido, os grupos silanóis da superfície podem agir ativamente na formação de ponte de hidrogênio (3,4) e por causa disso, adsorver mais fortemente moléculas contendo gru-

pos que funcionam como receptadores de hidrogênio. Por outro lado, os grupos silanóis apresentam propriedades de ácido fraco, isto é, tem um pKa nas vizinhanças de 9 (1), uma vez que a primeira ionização do ácido silícico acha-se em torno do pKa 9,9 (5). Por isso, eles formam ligações fortes com água e alcoóis e fracas com olefinas e benzeno. Estas propriedades dos grupos silanóis são muito usadas em laboratórios nos processos de separação e em cromatografia.

Alguns desses grupos silanóis são perdidos quando há ocorrência de reações entre partículas e interpartículas, isto é, a reação ocorre entre dois grupos silanóis da mesma partícula ou de partículas distintas, com formação de água. Todavia, este procedimento só é observado quando o material é submetido a altas temperaturas ou nas reações de condensação dos ácidos polissilícicos coloidais (1). Várias estimativas do número de grupos silanóis na superfície indicam que há cerca de 4,6 a 8 grupos silanóis por 100 Å<sup>2</sup> de área superficial (6). Estes valores representam uma concentração de grupos silanóis muito alta na superfície da sílica. Acredita-se que a sílica convencional é geralmente constituída de uma aglomeração de esferóides, cujos diâmetros são da ordem de 100 Å, cimentada por ligações de siloxano (≡Si-O-Si≡) interpartículas (6). A porosidade e a área superficial muito grande da sílica gel, de centenas de metros quadrados por grama, refletem esta estrutura.

Outras importantes reações diferentes da interação ácido base ocorrem na superfície da sílica envolvendo os grupos silanóis (7), tais como:





sendo  $\sigma$  um átomo de silício no plano superficial da sílica.

A modificação de superfícies de adsorventes porosos através de ligação química de um grupo organofuncional à superfície é atualmente um procedimento comum para melhorá-las para uso como fase estacionária em cromatografia ou como suporte para catalizador complexo solúvel. Este tipo de reação ilustra a formação de ligação na superfície da sílica. Esta reação superficial que ocorre com organoalcoxisilano é uma das reações mais utilizadas para este propósito. Porém, raras investigações físico-químicas têm sido empreendidas para examinar como a superfície está modificada por tal tratamento (7,8).

Nos últimos oito anos, grupos organofuncionais ou enzimas têm sido extensivamente utilizados com a finalidade de modificar as superfícies de sílica gel para uma variedade enorme de usos, dentre estes pode-se destacar os seguintes: como fase estacionária em cromatografia líquida e gasosa (7), como suporte para catalizadores de complexos solúveis (9), na pré-concentração de metais (10), na modificação de eletrodos (11,12), etc.

As técnicas de modificação de superfície utilizam-se de dois principais métodos: 1. através do uso de alcoxisilanos e 2. pela reação de compostos de Grignard com superfície previamente halogenado; sendo que a primeira parece ser mais eficiente (13).

Uma das modificações mais comuns de superfície que se faz atualmente é aquela promovida com aminas sob a forma de alquilamina alcoxisilanos, como por exemplo, 1-aminopropiltrimetoxisilano (APS) e N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)trimetoxisilano (AEAPS).

Os suportes cujas superfícies foram modificadas com AEAPS já algum tempo vem sendo utilizados para os usos acima mencionados, além de outros, como por exemplo, na adsorção de gases nos processos de separação, purificação e análises dos mesmos (14).

Desde 1975 Leyden e colaboradores (10,15-17) vem desenvolvendo um estudo sistemático desses materiais no sentido de mostrar suas potencialidades como agente pré-concentrador de cátions e ânions para análise de traços utilizando-se fluorescência de raios X.

Foram estudados em meio aquoso parâmetros cinéticos e de equilíbrio envolvendo suportes modificados com AEAPS e seus derivados ditiocarbamatos com cátions de metais de transição, e ânions como  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ , etc. Dentre os parâmetros estudados destacam-se: velocidade de adsorção do íon no adsorvente, capacidade de adsorção do suporte, estabilidade do ligante ancorado à superfície do suporte, força iônica e pH do meio de reação, além de efeito do íon comum, nos processos de adsorção dos íons metálicos de transição, nos suportes modificados (10,15-17).

Os resultados dos estudos desses parâmetros permitem ti

rar as seguintes conclusões: 1. velocidade com que os íons são adsorvidos pelo adsorvente depende essencialmente da natureza dos mesmos, como por exemplo, os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$  e  $\text{MnO}_4^-$  foram adsorvidos rapidamente pelo suporte, isto é, 90% foi extraído da solução em menos de três minutos. Por outro lado, os íons  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  levam cerca de 22 minutos para serem adsorvidos na mesma proporção que os íons referidos anteriormente (10,15,16), 2. a capacidade de retenção dos íons pelo suporte determinados tanto por cátions como por ânions encontra-se compreendida na faixa de 0,47-0,67 mmol de grupos ancorados de AEAPS por grama de sílica (10,15); 3. no que se refere a estabilidade de AEAPS ancorado a superfície de sílica gel, os estudos realizados mostram que não há nenhum indício de degradação química de AEAPS em temperatura ambiente, entretanto, quando aquecido à temperatura de  $150^\circ\text{C}$  por uma hora, o material torna-se amarelo indicando oxidação com formação de algum óxido de nitrogênio (10); 4. as condições ótimas para adsorção de cada íon no suporte depende fundamentalmente do pH do meio de reação, pois, como se sabe a formação de complexos, dentre outros fatores, depende fundamentalmente do pH. Assim, determinados íons são mais facilmente adsorvidos em valores de pH baixo, enquanto outros são facilmente adsorvidos em valores de pH altos. Como por exemplo, íons como  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  são adsorvidos no suporte modificado com AEAPS em pH 2, enquanto o permanganato é melhor adsorvido em pH entre 7 e 9 (15,17); 5. os valores encontrados para a adsorção dos íons de metais de transição no suporte quando muda o valor da força iônica do meio, indica que há uma adsorção maior em força iônica baixa. Isto sugere que provavelmente a força iônica deve ser muito bem ajustada para uma adsorção eficiente; 6. o estudo realizado sobre o

efeito do íon cloreto na adsorção dos sais de cloreto de cobalto, cloreto de níquel e cloreto de cobre no suporte modificado com AEAPS mostra que há um leve decréscimo na adsorção desses cátions quando se aumenta a concentração de cloreto de sódio na solução (16).

Vários métodos para pré-concentração de cátions e ânions através de análise de raios X já são conhecidos a algum tempo (18). Como por exemplo, papéis impregnados com resina de troca iônica (19), membranas de troca iônica (20) e resinas de troca iônica em forma de esferas tem sido utilizados como suporte para pré-concentração de cátions e ânions para estudos analíticos com raios X. Porém, problemas como distribuição desigual ou irregular dos íons dentro de suporte, baixa capacidade de cobertura, tempo muito longo para atingir o equilíbrio, mudanças de comportamento em presença de grandes quantidades de metais alcalinos e alcalinos terrosos, restringe a capacidade desses materiais no que diz respeito a seus usos na pré-concentração de cátions e ânions, além de problemas como, por exemplo, custo e sínteses desses materiais. Devido a isso, nos últimos dez anos muitas tentativas tem sido feitas no sentido de utilizar materiais inorgânicos como sílica, alumina, zeólitos e outros, tendo ancorado à sua superfície funções orgânicas de alta capacidade de ligação com cátions e ânions nos processos de pré-concentração de cátions e ânions destinados à análise através de raios X (10,15).

O complexo formado por sílica gel modificados com AEAPS e o "cluster"  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  foi estudado por espectroscopia infravermelho (21). Os resultados demonstraram que o "cluster"  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  pode ser estabilizado com retenção de sua integridade estrutural quando coordenado a grupos funcionais (tipo fosfina ou amina)



de sílica quimicamente modificada. A doação de elétrons desses ligantes facilita a saída de um grupo carbonilo e assim produz um sítio de coordenação vazio necessário para ligação e ativação de moléculas reagentes.

Vários aspectos sintéticos de agentes complexantes ligados à sílica gel, como por exemplo, as reações de amidização de APS e AEAPS e a sequência de diazotização dos produtos da amidização de APS e AEAPS, foram discutidas por Jezorek e colaboradores (22). As técnicas empregadas para caracterização desses metais foram termogravimetria e infravermelho. As observações anotadas mostram que há claramente muita semelhança entre a química dessas espécies ligadas e a química de seus análogos em solução. Porém, há muitos aspectos de suas reações e comportamento que provavelmente são devidos à matriz a que estão ligadas estas espécies.

Recentemente, Jezorek e colaboradores (23) estudaram as propriedades ácido-base das aminas APS e AEAPS e do 8-quinolinol ligados à superfície de sílica gel. Os resultados mostram que a basicidade das aminas APS e AEAPS são significativamente mais baixa do que aquela da base análoga livre, porém, para 8-quinolinol a basicidade é apenas levemente menor. As ligações de hidrogênio das aminas com os grupos silanóis residuais da superfície e a neutralização incompleta dessas bases são as causas apontadas para justificar o decréscimo na força básica dessas aminas. A titulação potenciométrica dessas três bases com  $\text{Cu}^{2+}$  (aq) mostra que o equilíbrio é atingido vagarosamente. A estequiometria encontrada para o par metal-ligante ancorado é de 1:2 para as aminas e de 1:1 para o 8-quinolinol.

Kvitek e colaboradores (3) estudaram termométrica e po

tenciometricamente a reação entre  $\text{Cu}^{2+}$  (aq) e a superfície de vidro modificada com AEAPS. Neste estudo foi mostrado que o titulante reage com o ligante ancorado em um processo de duas etapas, com a titulação termométrica respondendo pela primeira e a potenciométrica respondendo pelas duas etapas combinadas. Também demonstrou-se, por meio de experimentos potenciométricos de injeção direta, que 99% da reação ocorre em tempo menor que cinco segundos.

Formação de complexos dos íons de  $\text{Pt}^{2+}$  e  $\text{Rh}^{3+}$  com AEAPS ancorada à superfície de sílica gel foi analisada por espectroscopia de NMR C-13 nos estados de suspensão e seco através da técnica CP-MAS "Cross polarization and magic-angle spinning". A formação de complexos tendo uma relação metal ligante de 1:2 foi sugerida por este estudo (24).

Okamoto e Kishimoto (25) utilizaram sílica gel modificada com AEAPS, para a separação de isômeros orto, meta e para de aminas aromáticas em cromatografia líquida de alta eficiência. Além disso, vale acrescentar que neste trabalho foram também estudados os parâmetros referentes a tempo de retenção e seletividade da coluna preparada com a sílica modificada.

A modificação de superfícies por ligações covalentes de várias espécies é um campo no qual investigadores de várias áreas estão trabalhando. Espécies imobilizadas covalentemente tem sido usadas extensivamente como fase estacionária em cromatografia gasosa e líquida (7), em catálise heterogênea (26), em estudos com enzimas (27), em pré-concentração de íons metálicos (10), etc. Devido à grande capacidade de uso, é importante que uma segura fundamentação seja adquirida com a finalidade de se prever o comportamento desses materiais em diferentes circunstâncias. Uma

questão importante que está começando a ser estudada extensivamente é aquela que se refere as propriedades ácido-base e metal ligante de espécies imobilizadas que são semelhantes às dos seus análogos em solução homogênea. Por enquanto são conhecidas aquelas interações metal-ligante de AEAPS (10) e 8-quinolinol (28), entretanto, não há ainda um grande número de dados que possam ser usados para propósitos preditivos de uma maneira quantitativa. Por outro lado, sabe-se que conhecendo-se propriedades geométricas desses materiais tais como: área específica, volume de poro, distribuição de poros, modo como grupos funcionais estão ligados à superfície e estrutura dos complexos metálicos suportados, pode-se fazer uma avaliação mais eficiente a respeito da superfície modificada nos processos que envolvem separações cromatográficas, extração de íons de solução e atividade catalítica (13,29).

Então, considerando todos estes aspectos, o presente trabalho pretende estudar algumas propriedades do sistema sílica gel modificada com AEAPS e os íons metálicos  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  no que diz respeito a:

1. capacidade de ligação da sílica modificada;
2. coeficiente de distribuição dos íons metálicos entre solução alcoólicas e cetônicas e a sílica modificada;
3. estequiometria da reação entre a etilenodiamina ancorada e os íons metálicos;
4. simetria dos complexos formados na superfície.

Para tanto, utilizou-se as seguintes técnicas: titulação calorimétrica, titulação complexiométrica; medida de área especí

fica e volume total de poros; análise elementar e espectroscopia visível e infravermelho.

Assim, esperamos contribuir para uma melhor compreensão das propriedades dos sistemas que envolvem sílica gel funcionalizada com grupos orgânicos de alta capacidade coordenante e cá-tions de metais de transição.

## II - EXPERIMENTAL

### 1. Solventes

Todos os solventes utilizados, quer para fins preparativos, quer para outros fins, foram purificados e secos segundo métodos já descritos na literatura (30). Uma descrição sucinta de cada solvente é feita a seguir:

Benzeno (Carlo Erba) - Foi tratado por um dia com cloreto de cálcio anidro; depois de decantado foi seco com fitas de sódio metálico por uma noite e finalmente destilado.

Tolueno (Carlo Erba) - Foi purificado utilizando-se o mesmo tratamento aplicado ao benzeno.

Álcool etílico (Carlo Erba) - Foram adicionados em um litro de etanol cerca de 200g de óxido de cálcio recém calcinado a 900°C, o qual foi deixado em refluxo durante 24 horas. Findo este tempo, o etanol foi destilado e em seguida submetido a tratamento com magnésio e iodo. Segue-se uma destilação e foi guardado em frasco contendo peneira molecular de 4 Å.

Álcool metílico (QEEL) - Foi purificado e seco por tratamento idêntico ao do álcool etílico.

Éter etílico (Carlo Erba) - Secou-se com cloreto de cálcio por um período de 24 horas; depois de destilado foi seco com fitas de sódio metálico e a seguir destilado.

## 2. Reagentes

Silício - Barras de silício metálico comercial foram trituradas manualmente em um almofariz de porcelana até que uma certa granulação foi considerada satisfatória e para uma subsequente trituração num moinho de bolas de porcelana. No moinho os grãos foram pulverizados por 24 horas. O pó finamente dividido foi tratado com solução de ácido clorídrico concentrada à temperatura de ebulição durante duas horas e depois foi lavado com solução diluída de ácido fluorídrico. Após filtração em placa porosa, o pó de silício foi seco em linha de vácuo e usado logo em seguida (32).

Cloreto de alila e etilenodiamina - ambos de procedência Carlo Erba, foram apenas destilados e guardados sobre peneira molecular de 4 Å dentro de dessecador contendo cloreto de cálcio.

## 3. Preparações

Todas as operações de transferência dos compostos derivados do triclorosilano, inclusive este, foram executados sob atmosfera de nitrogênio seco.

### Triclorosilano

O método empregado para a preparação do triclorosilano foi basicamente aquele descrito anteriormente por Schenk (32). Nesta preparação 56g (2,0 mol) de silício em pó, finamente divi

dido, foi misturado com cerca de 5,6 g de cloreto de cobre anidro e colocado no interior de um tubo de vidro pirex, como mostrado na figura 2, medindo em torno de 80 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro na parte mais larga e 1 cm na parte mais estreita. Na região do estrangulamento do tubo foi colocada lã de vidro para evitar-se possível entupimento na parte mais estreita do tubo pelo pó de silício, devido ao arraste provocado pela corrente de cloreto de hidrogênio, que passa através do tubo durante o processamento da reação. Uma resistência elétrica de aproximadamente 2 m de comprimento foi enrolada sobre a parte mais larga do tubo, e coberta com fita de amianto, cujas extremidades foram ligadas a um auto transformador variável ("Varivolt"). À parte não aquecida foi conectada uma ampola de recolhimento. À saída lateral da ampola foi ligada a um tubo contendo cloreto de cálcio.

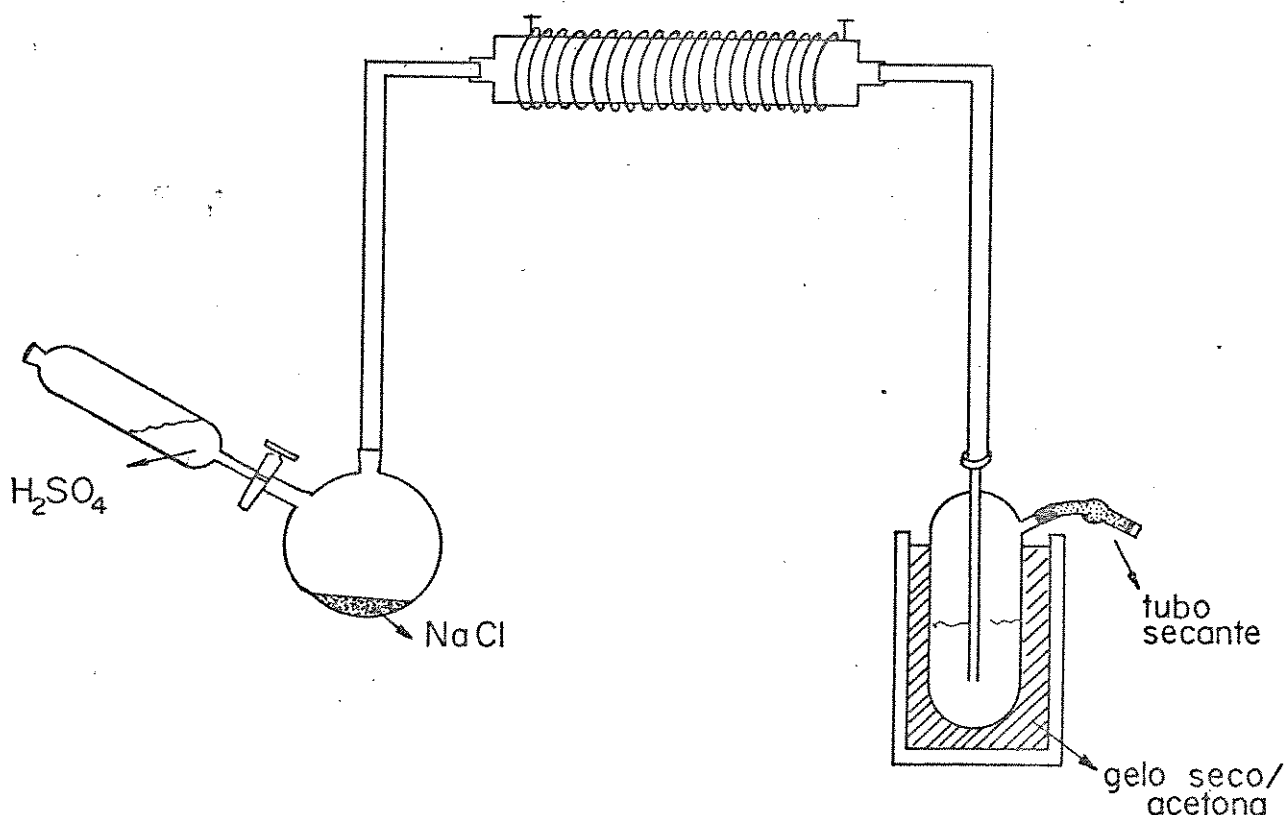


Figura 2. Aparelhagem utilizada na preparação de Triclorosilano

Na outra extremidade do tubo foi adaptado uma rolha de borracha contendo um tubo em forma de L, que foi utilizado para proporcionar a entrada de fluxo de cloreto de hidrogênio, produzido fora do tubo de reação.

No início, o tubo foi aquecido cuidadosamente para a expulsão de vapores de água. A temperatura no seu interior foi controlada por meio de um "Varivolt", com o objetivo de manter-se a temperatura em torno de  $300^{\circ}\text{C}$ . À esta temperatura uma corrente de cloreto de hidrogênio, produzida pelo gotejamento de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado sobre cloreto de sódio anidro, é introduzida no interior do tubo. Devido lenta reação que ocorre, foram necessários cinco turnos de trabalho, produzindo-se u'a mistura de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{SiCl}$  e  $\text{SiCl}_4$ . O produto cru recolhido foi então fracionado. Coletou-se a fração que destilou a  $36,5^{\circ}\text{C}$ , cujo rendimento da reação em relação a  $\text{HSiCl}_3$  foi de 50%.

### 3-Cloropropiltriclorosilano

Esta preparação foi feita segundo o método descrito por Rian Menzi e Speier (33). U'a mistura de 19,125 g (0,25 mol) de cloreto de alila e 53,00 g (0,25 mol) de triclorosilano, em presença de  $10^{-5}$  mol de catalizador ácido hexacloroplatínico, foram aquecidos em balão de fundo redondo equipado com um condensador de refluxo e um funil de adição, durante aproximadamente uma hora. No decorrer desse tempo a temperatura elevou-se de  $25$  a  $65^{\circ}\text{C}$ . Em seguida a mesma mistura líquida, agora em proporção equimolar de 0,27 moles, em ausência do catalizador, foi adicionada vagarosamente do funil de adição ao balão de reação, a uma



velocidade tal que a temperatura do sistema reagente manteve-se em torno de 75-80°C.

A mistura de reagentes e produtos que conseguem chegar ao topo do condensador foi coletada por uma ampola adaptada a este e imersa em um banho de gelo seco-acetona. O produto recolhido foi aquecido lentamente para expelir o propileno e os reagentes colocados novamente no funil de adição. Após algumas horas de reação o produto formado foi destilado. Separou-se a fração que destilou a 182°C a pressão normal. Este destilado foi coletado em uma ampola de vidro e selada. O rendimento da reação com relação a 3-cloropropiltriclorosilano foi 108,2 g, correspondendo a 65%.

### 3-Cloropropiltrimetoxisilano

O procedimento para a obtenção de 3-cloropropiltrimetoxisilano baseou-se no método de Rian, Manzie e Speier (33). Num balão de fundo redondo de 500 ml, foi colocado 108,32 g de 3-cloropropiltriclorosilano, cujo balão foi equipado com um condensador de refluxo e um funil de adição. No funil de adição colocou-se 200 ml de metanol super seco. Sob forte agitação magnética o metanol foi adicionado gota a gota ao 3-cloropropiltriclorosilano. Terminada a adição, a agitação continuou por cerca de mais uma hora. Depois o sistema foi aquecido até a temperatura de refluxo do metanol, e continuou neste estado até quando não mais vapores ácidos de HCl fosse detectado no topo do condensador. O excesso de metanol e o produto formado foram destilados a pressão normal a 64 e 186°C, respectivamente. A fim de se eliminar o cloro re

sidual ligado à sílica foram adicionados ao produto cerca de 100 ml de metanol e deixado em refluxo por mais seis horas. Após este tempo borbulhou-se amônia seca no sistema até saturação do mesmo. O cloreto de amônio formado foi filtrado e o líquido novamente destilado. O rendimento da reação foi de 96%.

#### N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)trimetoxissilano

Foi preparado conforme método descrito por Speier, Roth e Rian (34). Para tanto, 50,0 g (0,25 mol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano foram colocados em uma ampola juntamente com 80,0g (1,33 mol) de etilenodiamina. Depois de completamente fechada, a ampola foi aquecida a 100°C por um período de cerca de duas horas. Quando o sistema foi resfriado a temperatura ambiente, formaram-se duas camadas. A camada superior foi separada e destilada a vácuo à temperatura de 130°C, obteve-se 42,5 g de N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)trimetoxissilano. Dando, portanto, para esta reação um rendimento de 85%.

#### Sílica gel modificada com N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)trimetoxissilano

A sílica gel Knorgröße 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM) da Merck usada para a funcionalização foi inicialmente submetida ao seguinte tratamento para eliminação de traços de metais como alumínio, ferro, sódio, etc., quase sempre encontrados em sílica comerciais (1). A 35,0 g de sílica original foi adicionando 150 ml

de solução de ácido nítrico e ácido sulfúrico na razão volumétrica de 9/1 e agitada. A suspensão formada foi deixada em repouso durante 24 horas. Esse tratamento foi repetido por duas vezes. O material precipitado foi depois lavado com água bidestilada até a solução tornar-se neutra, e antes de ser usada para a funcionalização foi seca à vácuo a temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  por um período de seis horas. Assim, fez-se uma suspensão de 35,0 g desta sílica em 250 ml de tolueno em um balão de fundo redondo. Em seguida 10,5 g de N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)trimetoxisilano foi adicionado à suspensão, a qual foi agitada magneticamente e mantida sob refluxo por 24 horas. No final deste período a suspensão foi transferida para um extrator Soxhlet, com o propósito de eliminar o excesso de organosilano não ancorado. Esta extração foi feita em benzeno por um período de 24 horas. Finalmente, a sílica funcionalizada foi seca à vácuo à temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$  durante seis horas e mantida em um dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (29).

#### Cloreto de Zinco

Foi preparado pelo método descrito por Hamilton e Butler (35). Borbulhou-se cloreto de hidrogênio anidro em éter etílico anidro contendo zinco metálico (Baker) granulado. Após completar-se a reação, a solução etérea de cloreto de zinco foi filtrada em placa porosa sob atmosfera de nitrogênio para eliminar o excesso de zinco. Evaporou-se o filtrado a vácuo inicialmente a temperatura ambiente e depois secou-se o sólido a  $170^{\circ}\text{C}$  durante seis horas.

### Cloreto de Cobre

O produto comercial (E. Merck) dihidratado foi desidratado conforme método descrito por Allen e Clark (36). Cerca de dois gramas foram aquecidos a  $110^{\circ}\text{C}$  em frasco aberto durante duas horas; o produto foi guardado em frasco fechado com tampa de material plástico que mantém ótima vedação e colocado em um dessecador contendo cloreto de cálcio.

### Cloreto de Níquel(II)

O produto comercial (Carlo Erba) hexahidratado foi purificado segundo procedimento descrito (37).

O sal hidratado foi colocado em um balão de fundo redondo junto com cloreto de tionila recém destilado. Depois que parou o borbulhamento o frasco foi equipado com um condensador de refluxo e o produto é refluxado por umas duas horas. Em seguida o condensador foi rearranjado para destilação a vácuo. O excesso de cloreto de tionila foi removido, usando-se uma corrente de nitrogênio seco. O frasco contendo o produto é transferido imediatamente para um dessecador contendo hidróxido de sódio e estocado por no mínimo 12 horas para remover cloreto de tionila. O produto foi depois transferido para um recipiente conveniente em uma câmara seca sob atmosfera de nitrogênio.

### Cloreto de Cobalto (II)

O produto comercial (Carlo Erba) foi obtido sob a forma

anidra aquecendo-se a forma hexahidratada do sal a uma temperatura de 150°C em vácuo por um período de seis horas. O sal assim obtido foi transferido para um recipiente adequado e colocado em um dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (38).

#### 4. Análises Elementares

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio de sílica gel modificada foram feitas no Centro de Pesquisas da Rhodia, em Paulínia.

Os íons metálicos divalentes de cobalto, níquel, cobre e zinco foram determinados por titulação complexiométrica usando como titulante uma solução de EDTA 0,01M. Os indicadores murexida e eriocromo T foram utilizados conforme indicação de Flaschka (39). A viragem dos indicadores foram registradas espectrocolorimetricamente no comprimento de onda 572 nm.

#### 5. Medidas Experimentais de Área Superficial Total

As medidas de área foram feitas em um aparelho CG-2000 da Instrumentos Científicos Ltda.

A técnica empregada no medidor de áreas superficial (40) consiste em passar u'a mistura de 10% de N<sub>2</sub> e He sobre uma amostra resfriada à temperatura de nitrogênio líquido, a pressões de até duas atmosferas e pressões relativas (P/Po) inferiores a 0,3. O hélio é empregado como diluente, pois nestas condições de tem

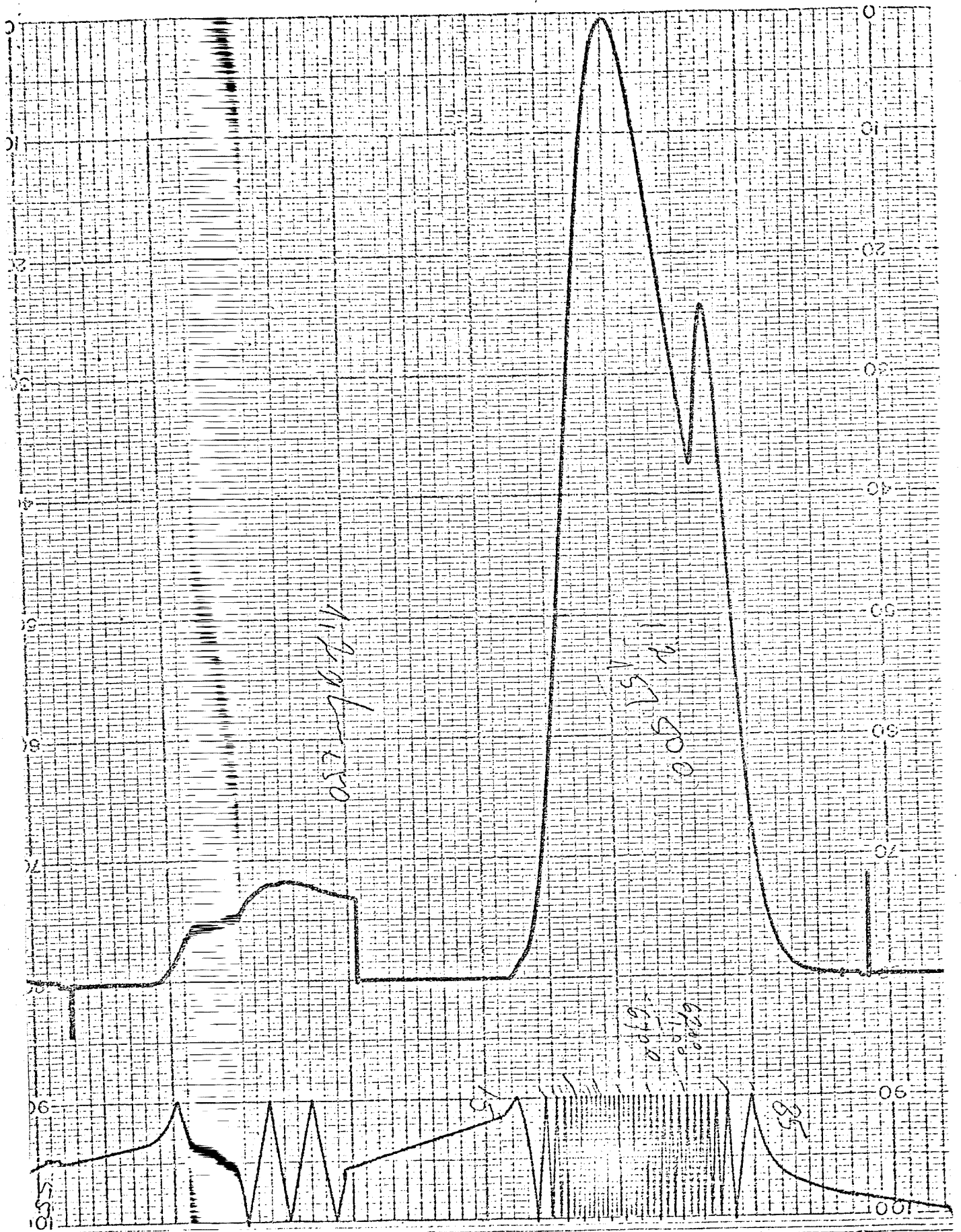


Figura 3. Pico de dessorção de  $N_2$  de uma amostra de sílica gel

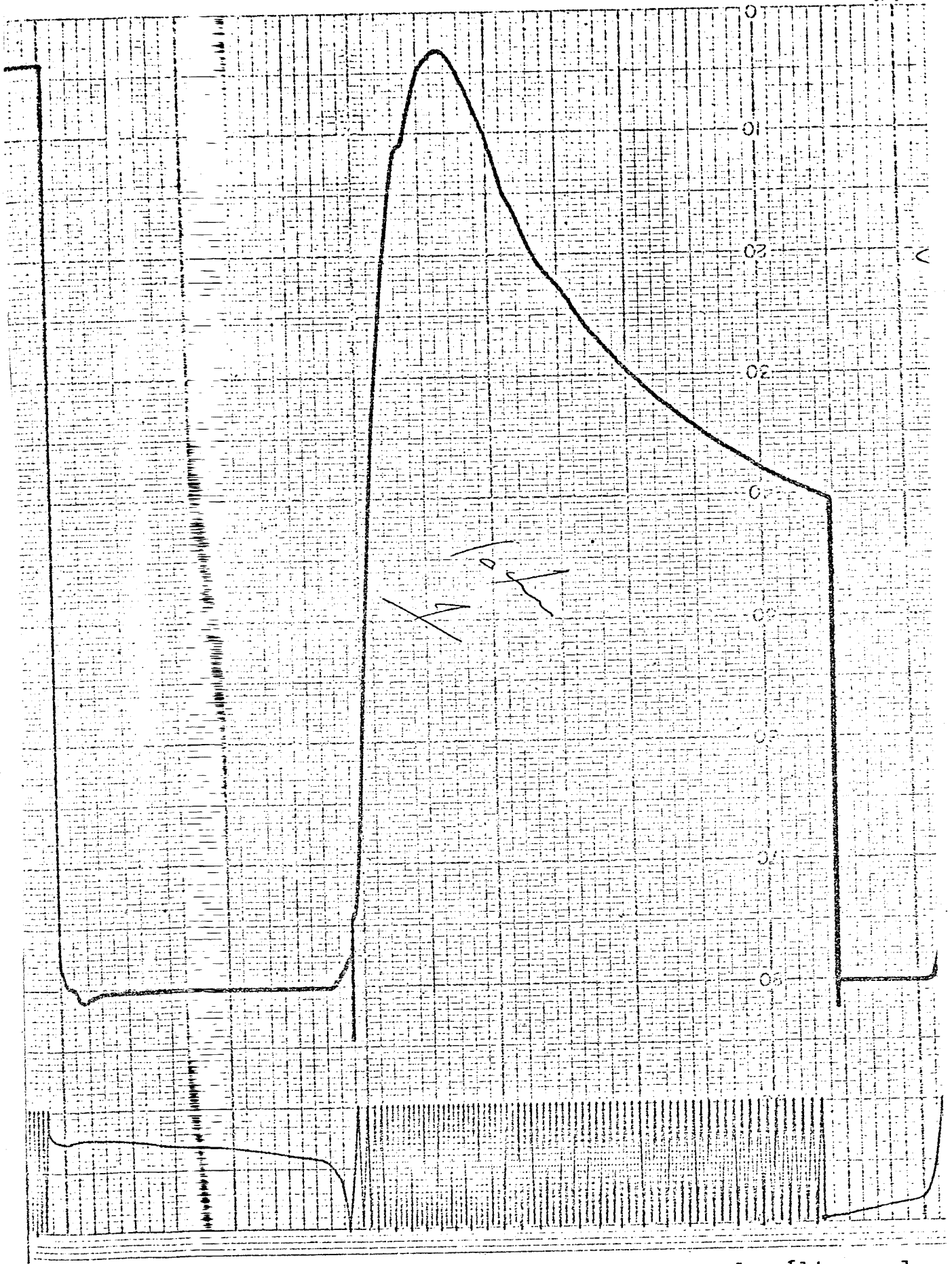


Figura 4. P ico de dessorção de N<sub>2</sub> de uma amostra de sílica gel f uncionalizada com AEAPS.

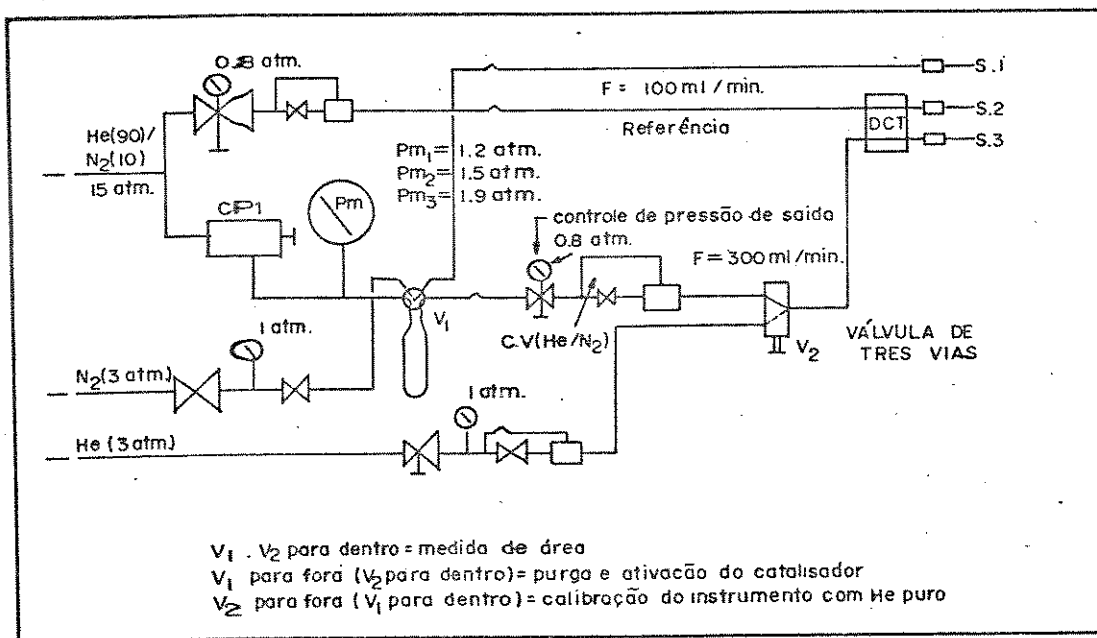


Figura 5. Circuito de gás - CG 2000



TABELA 1

Valores de  $P/Vg$  (Po-P) para adsorção de  $N_2$  sobre um grama de sílica gel original

$P/Vg$ (Po-P) $\times 10^5$ ( $cm^{-3}$ )	$P/Po \times 10^3$
149,8	207,3
175,5	236,5
190,8	262,7

TABELA 2

Valores de  $P/Vg$  (Po-P) e  $P/Po$  para adsorção de  $N_2$  sobre um grama de sílica gel modificada

$P/Vg$ (Po-P) $\times 10^5$ ( $cm^{-3}$ )	$P/Po \times 10^3$
181,3	195
218,0	245
287,9	275

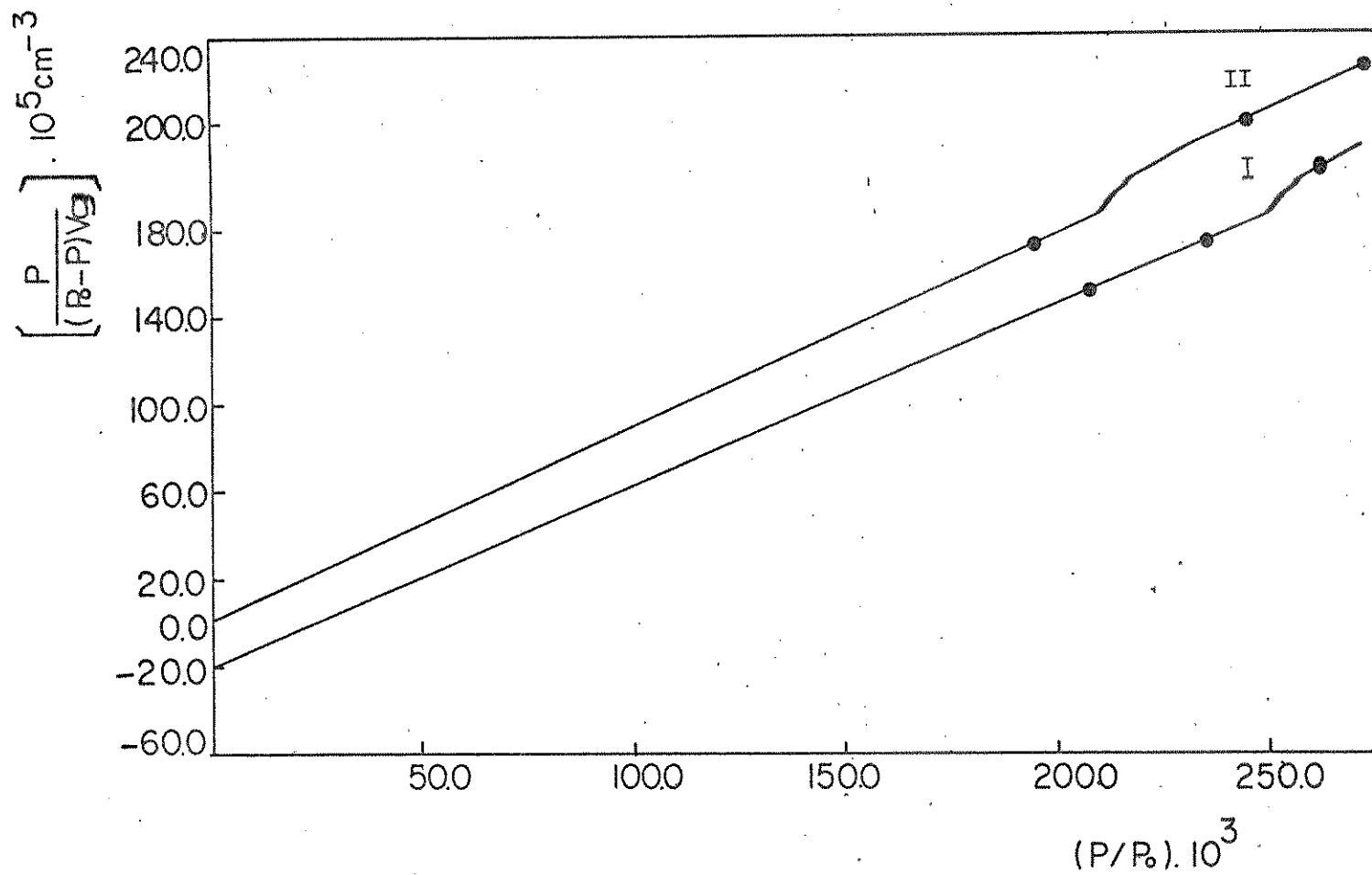


Figura 6. Gráfico de BET para adsorção de  $N_2$  sobre: I) sílica gel; II) sílica gel funcionalizada com AEAPS.

## 6. Medidas do Volume Total de Poros da Sílica Gel Original e da Sílica Gel Modificada

O método utilizado na medida do volume total de poros das sílicas géis Original e modificada foi baseado naquele de emprego de líquido inerte descrito por Ciola (40). Uma amostra pesando cerca de um grama foi fervido com água por um período de duas horas aproximadamente, em um recipiente de vidro previamente seco e pesado. Após o resfriamento do sistema, o excesso de água foi decantado e a amostra superficialmente seca e pesada.

## 7. Determinação das Medidas de Equilíbrio Convencional obtidas por Titulação

A figura 7 mostra o esquema de termostatização das amostras, que foi utilizado na determinação de medidas de equilíbrio.

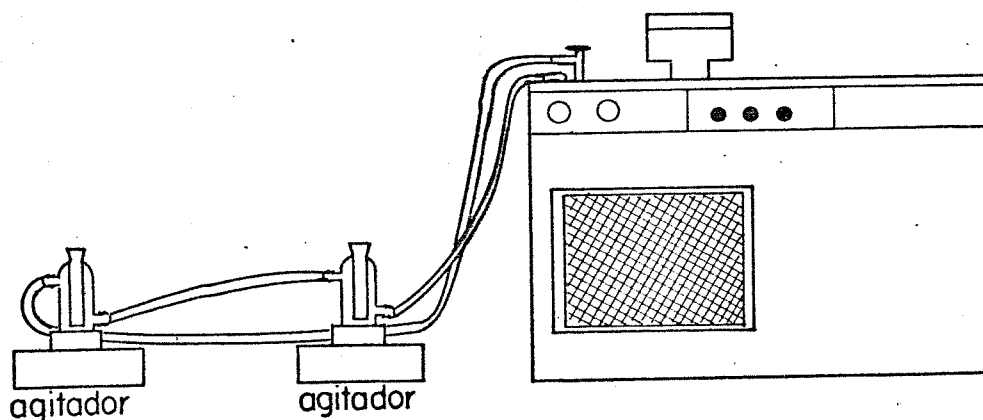


Figura 7. Sistema utilizado para a obtenção das medidas de adsorção

A sorção dos íons metálicos divalentes de cobalto, níquel, cobre e zinco na superfície da sílica gel modificada foi efetuada a  $(25,0 \pm 0,1^\circ\text{C})$ . O controle de temperatura antes, durante e depois da reação ter-se processado, mostrou-se rigorosamente constante.

Foram preparadas soluções dos sais em álcool e acetona tendo concentrações iniciais diferentes. Como o cloreto de níquel não dissolve em acetona, solução desse metal com este solvente não foram preparadas. Para a mesma massa de sílica gel modificada foram efetuadas cerca de seis a oito medidas de equilíbrio.

Consideramos como sendo um equilíbrio, a operação que envolve uma massa de sílica pesando em torno de 50 mg, a qual é colocada juntamente com a solução do sal em estudo e agitada magneticamente durante duas horas. No fim dos quais, o sistema foi deixado em repouso por algumas horas. Findo este tempo, concentração do metal sobrenadante foi determinada por titulação com solução padrão de EDTA. Nesta determinação o seguinte procedimento foi adotado: três alíquotas de 100 ml de solução sobrenadante, em equilíbrio com a sílica funcionalizada foram retiradas com pipeta volumétrica e transferidas para três frascos de Erlenmeyer. As soluções foram evaporadas em banho-maria e os resíduos dissolvidos em água bidestilada, tendo o teor de metal sido determinado nesta solução. Os dados de equilíbrio obtidos são apresentados no apêndice 2. Como exemplos, são apresentados nas tabelas 3 e 4 os dados de equilíbrio entre a sílica gel funcionalizada e  $\text{Cu}^{2+}$  nos solventes álcool e acetona, respectivamente. Igualmente, são mostrados nas figuras 8 e 9 os resultados obtidos correspondentemente.

TABELA 3

Resultados obtidos após equilíbrio do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  em solução alcoólica com sílica gel modificada

$n^{\sigma} \cdot 10^5$ (mol/g)	$C \cdot 10^5$ (mol/l)
44,6	10,9
54,4	56,3
52,0	101,0
57,6	142,5
56,8	398,3
57,2	503,8

$n^{\sigma}$  = número de moles de  $\text{Cu}^{2+}$  fixos/g de sílica

$C$  = concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  sobrenadante

TABELA 4

Resultados obtidos após equilíbrio do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  em solução de acetona com sílica gel modificada

$n^{\sigma} \cdot 10^5$ (mol/g)	$C \cdot 10^5$ (mol/l)
37,6	2,9
45,5	31,8
49,2	50,1
54,3	113,2
57,1	158,8
57,2	

$n^{\sigma}$  = número de moles de  $\text{Cu}^{2+}$  fixos/g

$C$  = concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  sobrenadante

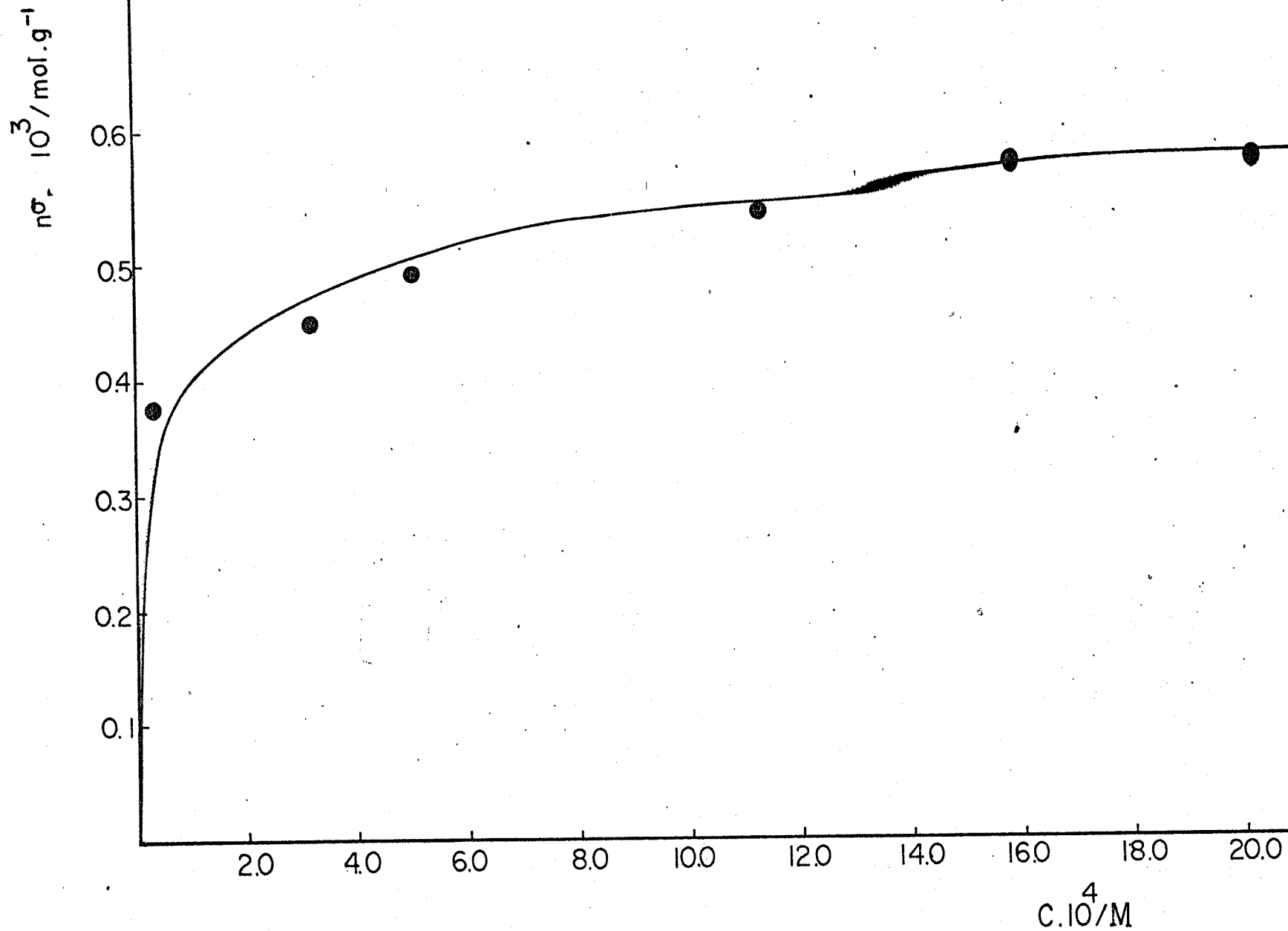


Figura 8. Adsorção de  $\text{CuCl}_2$  de solução de acetona em sílica gel modificada

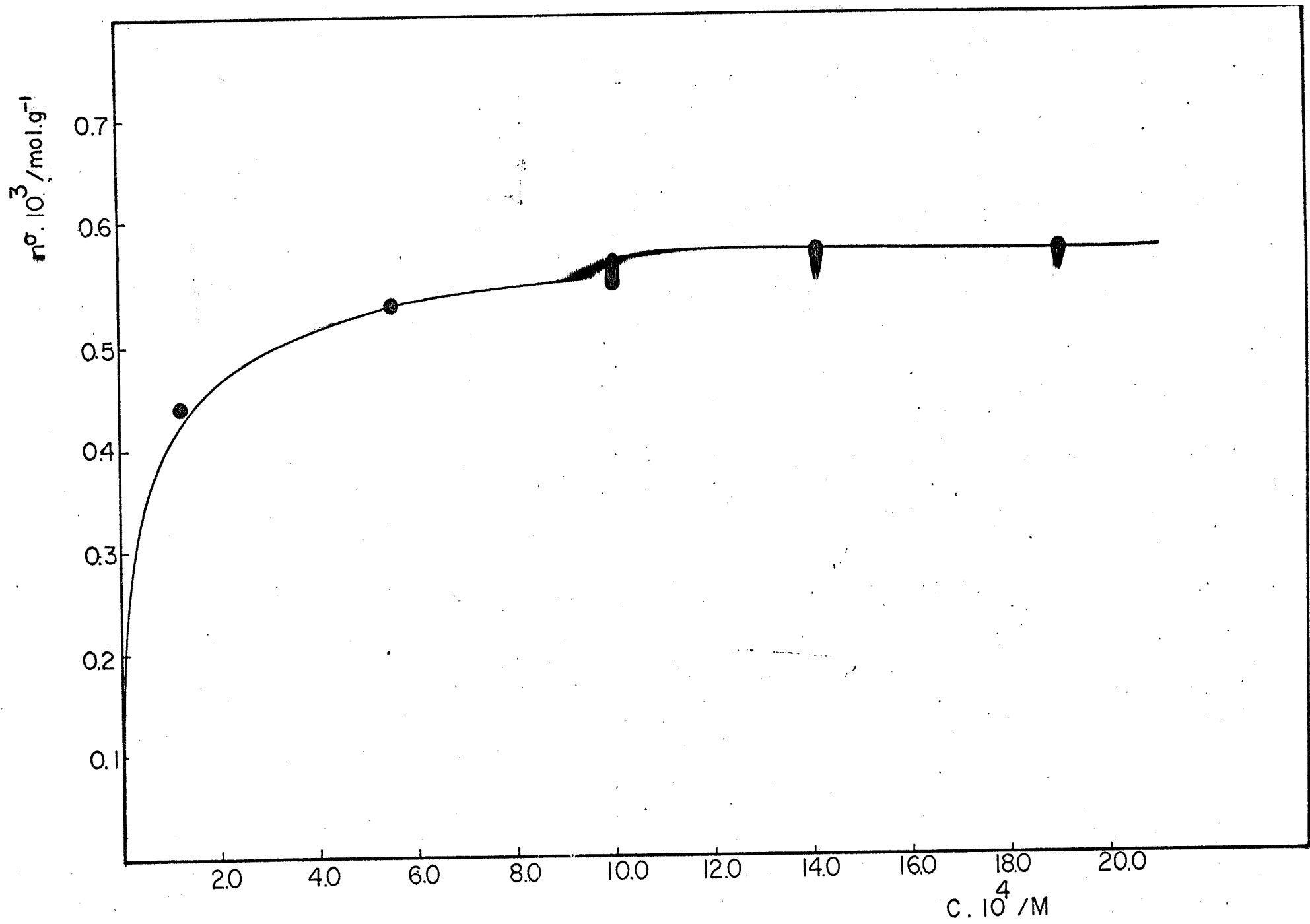


Figura 9. Adsorção de  $\text{CuCl}_2$  de solução de etanol em sílica gel modificada



## 8. Espectrofotometria na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região de 4000 a  $180\text{ cm}^{-1}$ , foram obtidos em um espectrofotômetro de feixe duplo Perkin Elmer modelo 180.

Para obtenção dos espectros, massas de 10 a 15 mg do próprio material foram prensadas em forma de pastilhas sob pressão, em torno de 4500 libras, por um período de 1 minuto aproximadamente. As pastilhas assim obtidas são pouco transparentes. Os espectros registrados destas pastilhas são completamente obscuros por causa da grande quantidade de sílica presente nas pastilhas. Portanto, para se obter alguma resolução espectral foi necessário fazer compensação do feixe de referência, através do uso de um condensador de grade variável.

## 9. Espectrofotometria nas Regiões do Visível e Infravermelho Próximos

Os espectros eletrônicos de absorção nas regiões do visível e do infravermelho próximo foram feitos em um espectrofotômetro Zeiss, modelo DMR 21 com registrador, na faixa de 2500 a 325 nm.

As amostras utilizadas na obtenção dos espectros foram pastilhas do próprio material em estudo. A maneira como estas pastilhas foram feitas já foi descrita no item anterior. Porém, como já foi dito anteriormente elas são pouco transparentes, por isso para torná-las mais transparentes, elas foram imersas em um

banho de Nujol durante 30 minutos. Após este tempo de contato as pastilhas ficam quase que transparentes à luz visível, sendo usadas a partir de então.

Devido o fato da sílica gel absorver na região do visível, próxima ao ultravioleta, uma pastilha de sílica gel, de massa aproximadamente equivalente àquela da pastilha considerada como amostra foi preparada e colocada no feixe de referência, de tal sorte que a absorção da sílica gel pôde ser cancelada dos espectros.

#### 10. Titulação Calorimétrica

As titulações calorimétricas foram feitas em um sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-2, cujo diagrama de bloco é mostrado na figura 10.

O vaso de reação calorimétrica (vidro de borossilicato) de 100 ml é suspenso dentro de um recipiente de bronze cromado, que é submerso em um banho mantido à temperatura constante de  $25,00^{\circ}\text{C}$ . A variação de temperatura do banho fica em torno de  $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$  durante todo tempo em que o sistema de termostatização estiver ligado.

O titulante foi termostatizado numa serpentina e a titulação foi feita usando-se uma bureta automática (Metrohm Heriseum modelo Multi-Dosimat E 415) que permite leitura de até 0,05 ml.

A temperatura no calorímetro é medida com um termistor de 2000 ohms de resposta rápida que é ligado a um braço da ponte de Wheatstone de (seis décadas: 0,01 a 6111,1 ohms). Utiliza-se como detector de zero um galvanômetro eletrônico (Hewlett-Packard 419 A) e cuja saída foi acoplada a um registrador potenciométrico (Goerz,

Electro modelo Servogor S).

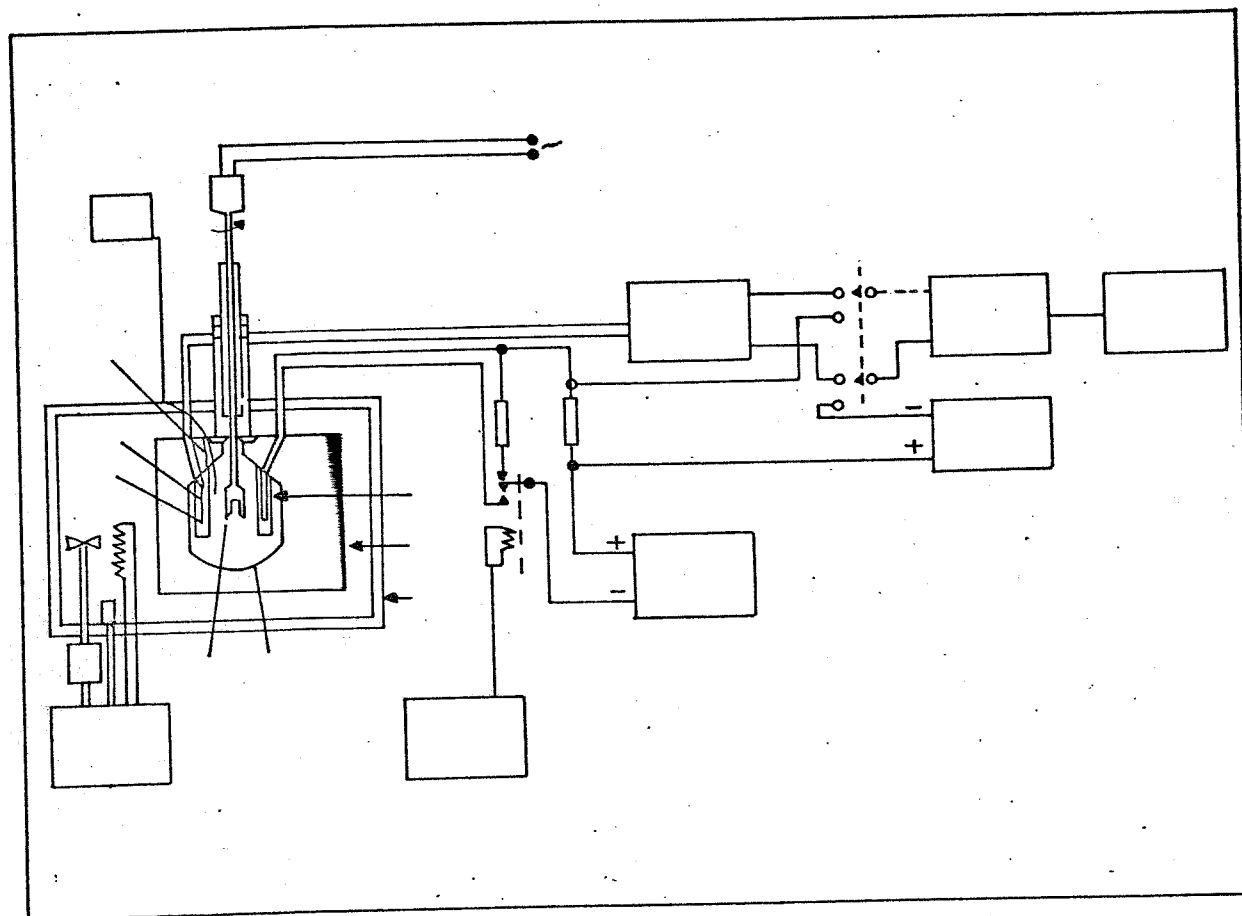


Figura 10. Sistema calorimétrico de precisão "LKB- 8700-2"

Para cada adição incremental do titulante foi feita uma calibração elétrica por meio do resistor, cronômetro eletrônico e uma fonte de corrente (mais estável do que 1:50.000, potência de saída regulável entre 20 a 500 mW). A medida da resistência é feita pelo potenciômetro (intervalo 0,99000 a 1,01199 V, precisão 1:50.000).

A calibração do aparelho já foi feita anteriormente (41-42) através de medida da entalpia de dissolução do tris(hidroximetil) aminoetano (THAM) em solução 0,1 M de HCl, de acordo com recomendação da IUPAC. (43).

A determinação da entalpia de uma reação qualquer foi fei

ta comparando-se os sinais de variação de entalpia da reação, com aqueles obtidos através da calibração elétrica no registrador. A figura 11 mostra algumas curvas de temperatura em função do tempo, da titulação da sílica gel modificada com o íon de  $\text{Co}^{2+}$ , bem como as respectivas calibrações elétricas. Para o cálculo das entalpias utilizou-se o método descrito por Dickson (44).

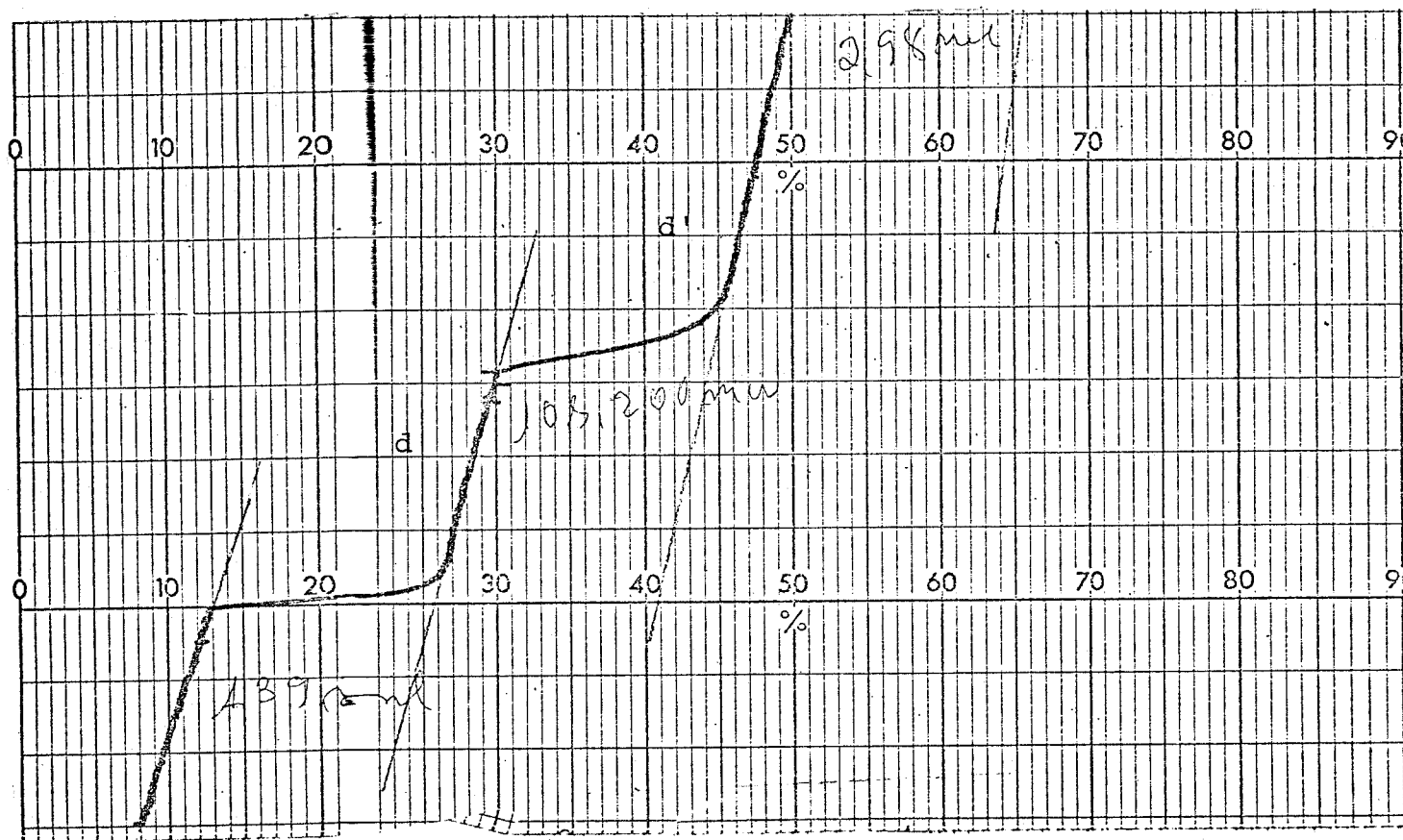


Figura 11. Entalpia em função do tempo para a titulação de AEAP S ancorada com  $\text{CuCl}_2$  em solução de etanol

Observando a figura 11 verifica-se que ela é composta por cinco segmentos; 1 corresponde à linha base que precede a titulação; o segmento 2 corresponde à adição de 1,29 ml de solução de  $\text{Co}^{2+}$  em 91,29 ml da suspensão da sílica funcionalizada no solvente acetona; o segmento 3 corresponde à linha base após a titulação; o segmen-

to 4 corresponde a calibração elétrica e o segmento 5 corresponde a nova linha base. O deslocamento  $d$  é proporcional ao calor liberado pela reação e o  $d'$  é proporcional ao calor liberado na resistência que se encontra dentro do vaso calorimétrico quando se efetua a calibração elétrica. Estes deslocamentos são tomados quando as áreas de cada lado dos segmentos são consideradas iguais.

Durante a calibração elétrica passa-se uma corrente  $i$  em um intervalo de tempo  $t$ , no resistor de calibração  $R$ , desta maneira, devido ao efeito Joule há uma variação de entalpia no calorímetro dada por:

$$R \text{ (Calibração)} = Ri^2t$$

O efeito Joule provoca um deslocamento  $d'$  no registrador, enquanto a reação provoca o deslocamento  $d$ , correspondente a variação de entalpia dada pela equação.

$$Q_{\text{observado}} = \frac{d}{d'} \cdot Ri^2t = \frac{d}{d'} Q(\text{calibração})$$

Desta forma o registrador tem uma escala diretamente calibrada em unidades de entalpia.

Para cada adição de um pequeno volume (0,5 ml a 1,01 ml) da solução titulante (íons metálicos  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{N}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) a suspensão de 200 mg de sílica gel modificada em 90 ml de álcool ou acetona registrou-se uma variação de entalpia. Como exemplo, apresenta-se os dados obtidos para  $\text{Cu}^{2+}$  nos solventes álcool e acetona de uma titulação típica nas tabelas 5 e 6, os demais dados envolvendo estas titulações encontram-se no apêndice 3.

TABELA 5

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da titulação de 0,10200 g de sílica gel modificada com  $CuCl_2$  0,0515 M em álcool

Vol (ml)	$Q_{obs}/(J)$	$\Sigma Q_{obs}/(J)$
90,0	0	0
90,57	1,22	1,22
91,62	0,81	2,03
93,15	0,65	2,68
95,00	0,63	3,31
96,33	0,40	3,71
97,92	0,35	4,06
100,03	0,48	4,54

TABELA 6

Valores de volume (V), valor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da titulação de 0,21000 g de sílica gel modificada com  $CuCl_2$   $2,65 \times 10^{-2}$  M em acetona

Vol (ml)	$Q_{obs}$ (J)	$\Sigma Q_{obs}$ (J)
90,00	0	0
91,03	3,66	3,66
92,08	1,94	5,60
93,05	0,83	6,43
95,05	1,60	8,03
97,62	2,25	10,28
100,15	1,72	12,00

Para corrigir o efeito do calor relativo a diluição do titulante, foram feitas diluições dos sais em presença da sílica gel original. As tabelas 7 e 8 apresentam os dados obtidos para a diluição do cloreto de cobre em álcool e acetona, respectivamente. Os dados referentes as diluições dos demais sais são encontrados no apêndice 3. As figuras 12, 13 e 14 mostram os resultados obtidos da titulação da sílica gel modificada com  $\text{CuCl}_2$  nos solventes álcool e acetona, respectivamente. Os resultados obtidos para os demais sais são mostrados no apêndice 3.

Nas figuras 12, 13 e 14 e a curva A representa a titulação; a curva B a diluição e a curva C, a resultante, ou seja, a soma algébrica das curvas A e B. A entalpia num ponto qualquer  $Q_C$  é dada por:

$$Q_C = Q_A - Q_B$$

Os processos estudados calorimetricamente foram:

a) solução do sal + suspensão de sílica gel modificada complexada ao sal metálico + solução do sal.

b) solução do sal + solvente  $\rightarrow$  solução do sal.

No processo (a) 10 ml da solução do sal titulante são adicionados à suspensão constituída de 200 ml de sílica gel modificada e 90 ml de solvente de maneira incremental, isto é, em pequenas alíquotas. No processo (b) também 10 ml da solução foram adicionadas a 90 ml de solvente do mesmo modo como foi feito no processo (a).



TABELA 7

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da diluição de  $CuCl_2$  0,0515 M em álcool e em presença de 0,10200 g de sílica gel original

Vol/ml	— $Q_{obs}/J$	— $\Sigma Q_{obs}/J$
90,0	0	0
90,59	0,41	0,41
91,64	0,42	0,83
92,98	0,44	1,27
94,68	0,30	1,57
96,07	0,22	1,79
97,97	0,25	2,04
100,00	0,20	2,24

TABELA 8

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória do calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da diluição de  $CuCl_2$   $2,65 \times 10^{-2}$  M em acetona e em presença de 0,21000 g da sílica gel original

Vol/ml	$- Q_{obs}/J$	$-\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,02	2,06	2,06
92,33	0,66	2,72
95,05	1,02	3,74
97,53	0,79	4,53
100,00	0,69	5,22

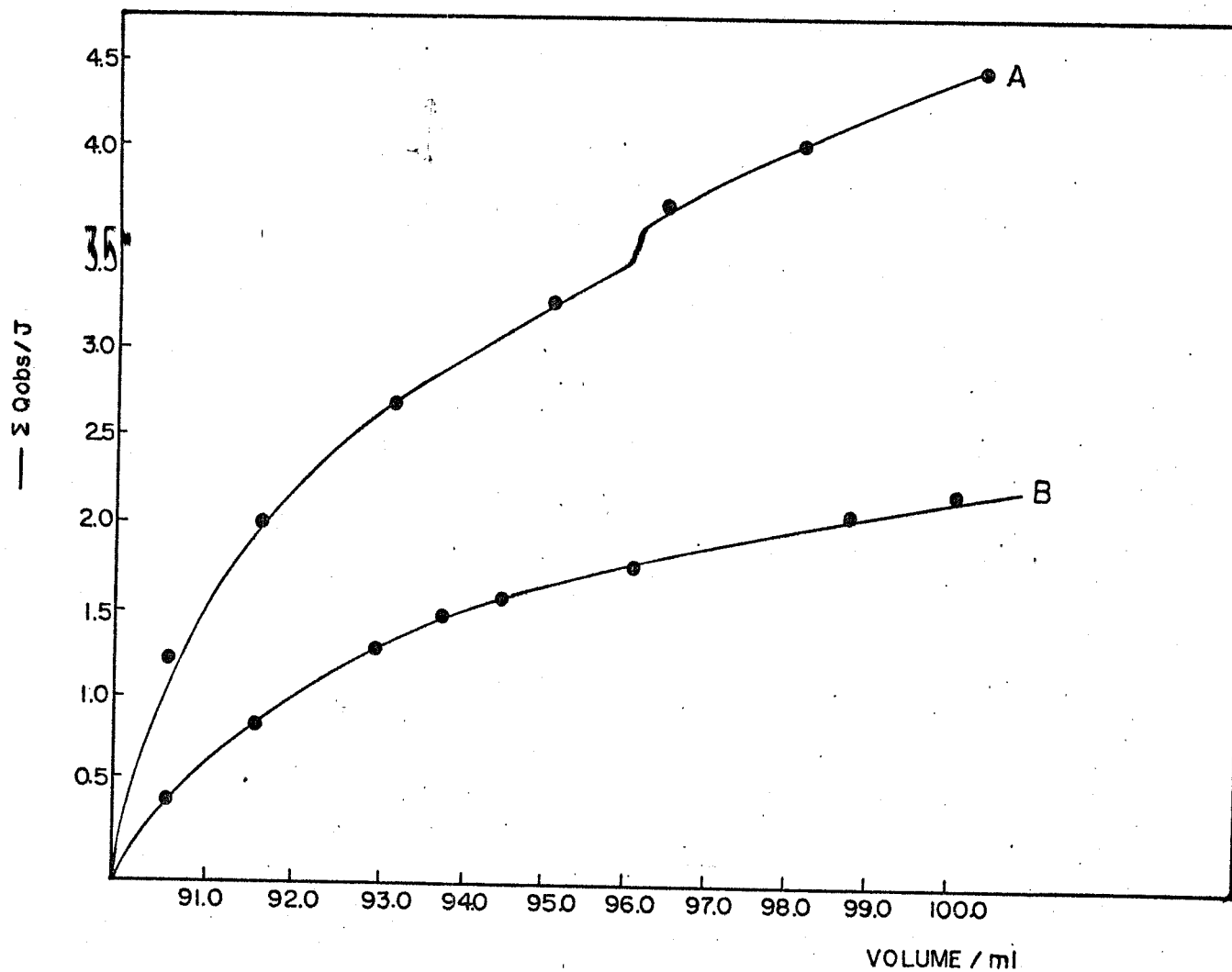


Figura 12. Titulação calorimétrica de 0,10200 g de sílica gel funcionalizada com  $\text{CuCl}_2$  0,0515 M em álcool.

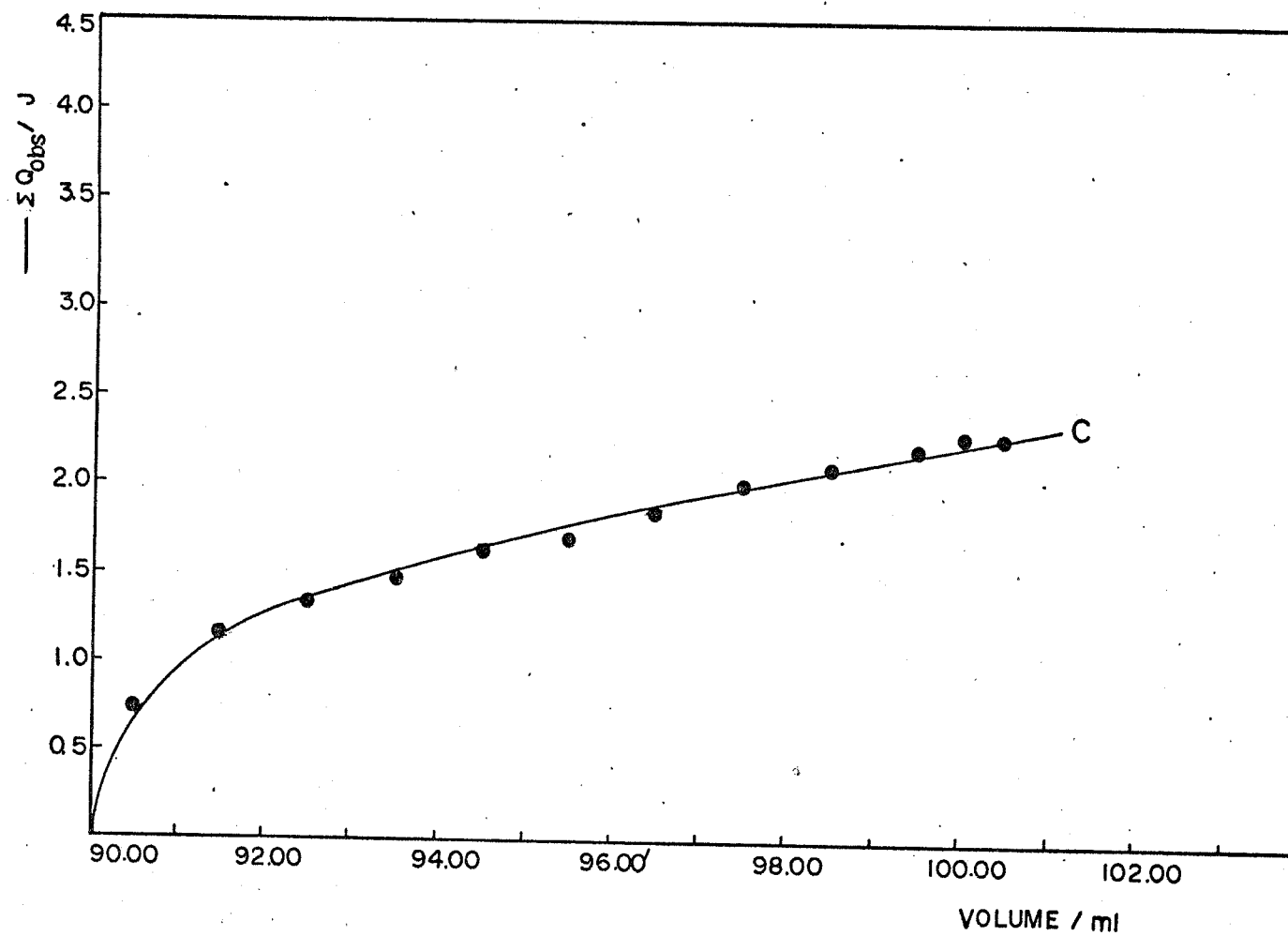


Figura 13. Curva resultante da titulação de 0,10200 g de sílica gel funcionalizada com  $\text{CuCl}_2$  0,0515 M em álcool.

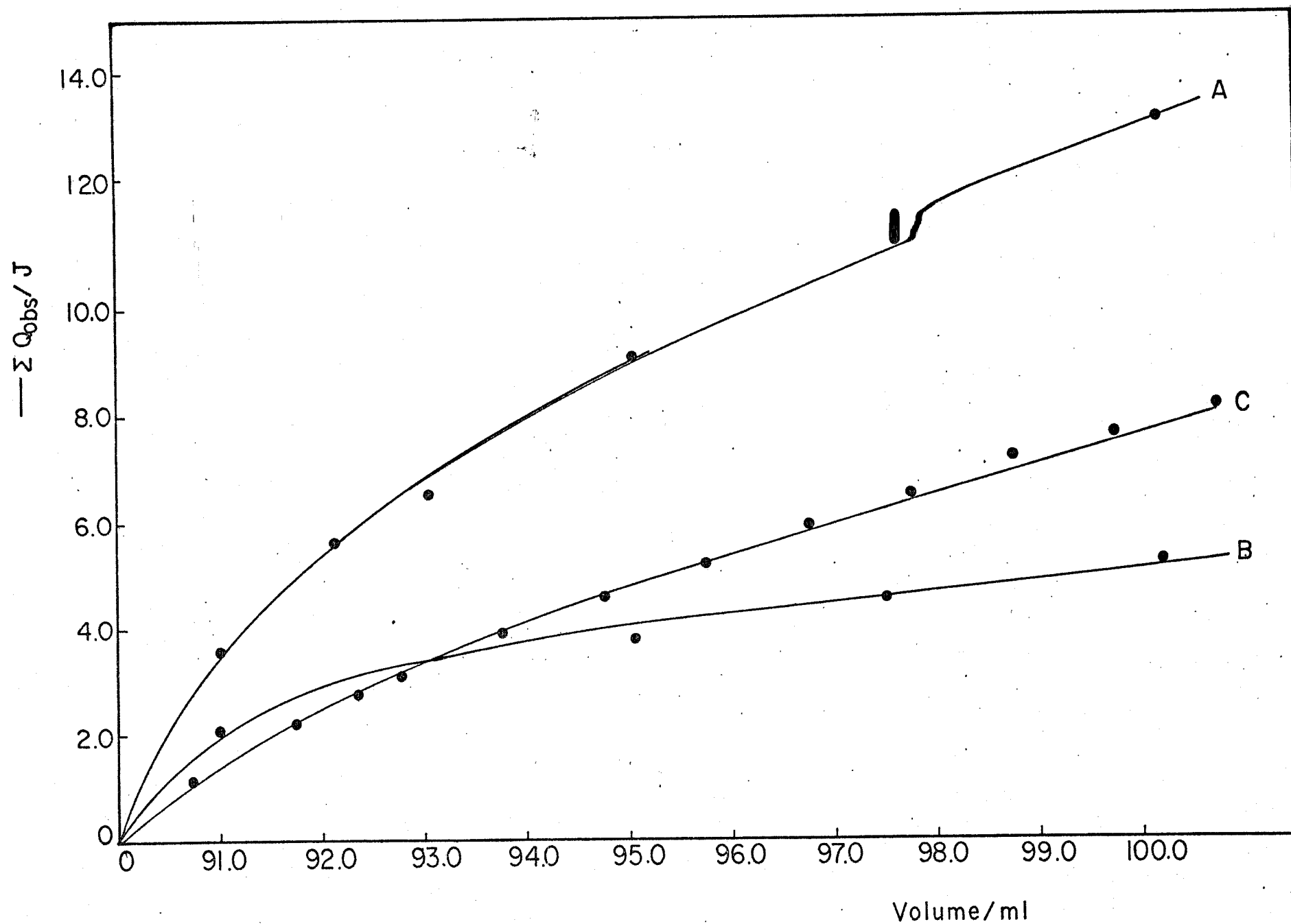


Figura 14. Titulação calorimétrica de 0,21000 g de sílica gel funcionalizada com  $\text{CuCl}_2$  0,0265 M em acetona.

### III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 1. Análise Elementar e Observações Gerais

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio deu o seguinte resultado para um grama de sílica modificada: 0,043 g de carbono; 0,0082 g de hidrogênio e 0,016 g de nitrogênio. Considerando-se que cada sítio ligante do grupo organofuncional contém dois átomos de nitrogênio doadores de pares de elétrons, e que existe 0,016 g de átomos de nitrogênio por grama de sílica modificada, determinado pela análise elementar, então dividindo 0,016 g por 28, massa de dois átomos grama de nitrogênio, obtém-se 0,57 mmol de sítios ligante por grama de sílica gel modificada.

Os complexos de cobalto e de cobre formados na superfície da sílica são de cor azul e do níquel é verde claro, enquanto que o zinco é incolor. As soluções dos íons  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são de cor azul escuro, verde claro, verde mata e incolor, respectivamente.

A sílica funcionalizada complexada com  $\text{CuCl}_2$  quando submetida a tratamento com solução de ácido clorídrico 4M perdeu a cor azul escuro, tornando-se incolor após filtrações das soluções em placa porosa. Porém, depois de várias lavagens da sílica modificada com água destilada, nova solução de cloreto de cobre em álcool foi juntada à sílica e outra vez a cor azul escuro tornou a aparecer na superfície da sílica, indicando a presença de cobre complexo do pelo grupo ligante ancorado à superfície. O material foi lavado várias vezes com álcool e depois com água, tendo a cor azul do cloreto de cobre complexo continuado. Este procedimento foi repetido por diversas vezes a fim de se testar, tanto a estabilidade do material frente às soluções ácidas como para verificar a própria presença dos sítios ligantes ancorados à superfície.

## 2. Determinação de propriedades geométricas

Em um sistema constituído por duas ou mais fases imiscíveis, a admissão de uma substância de uma fase em outra é conhecida como adsorção. Sua ocorrência verifica-se, geralmente, na interface de duas fases. Ela ocorre porque as forças de atração dos átomos de qualquer superfície não estão balanceadas ou equilibradas, existindo portanto nos átomos superficiais um certo grau de insaturação.

Os fenômenos de tensão superficial e tensão interfacial são prontamente explicáveis em termos dessas forças, isto é, as moléculas situadas no interior de um líquido, por exemplo, estão em média sujeitas a atrações iguais em todas as direções, enquanto que as moléculas situadas na superfície de separação líquido-gás não estão submetidas à forças iguais em todas as direções como as do interior. Disso resulta uma força que está dirigida para o interior de líquido. A figura 15 ilustra o quadro descrito acima.

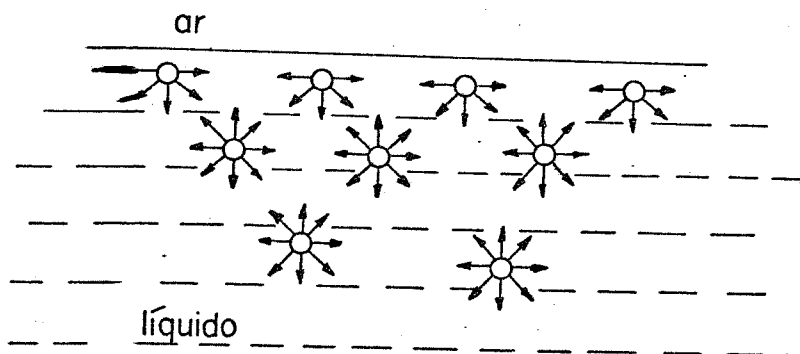


Figura 15. Forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido.

As mesmas considerações são válidas para a superfície de separação entre um sólido e um gás, porém agora o desequilíbrio das forças são de intensidade bem menores (47).

No caso da adsorção de um gás num sólido, a adsorção reduz o desequilíbrio entre as forças atrativas que existem na superfície e portanto, torna o processo espontâneo, ocorrendo pois, com diminuição de energia livre superficial ( $\Delta G$ ). Por outro lado quando ocorre adsorção, as moléculas gasosas sofrem restrições em seu movimento que passa a ser bidimensional. Os processos de adsorção de gases são, portanto, acompanhados por um decréscimo de entropia. Como a adsorção envolve também um decréscimo de energia livre, pode-se concluir da relação termodinâmica  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  que a variação de entalpia,  $\Delta H$  deve ser negativa.

As forças envolvidas na adsorção podem ser forças (Van der Waals) não específicas, semelhantes às forças envolvidas na liquefação, ou forças específicas mais fortes, tais como as que se manifestam durante a formação de ligações químicas. As primeiras são responsáveis pela adsorção física (48,49), e as últimas pela adsorção química (50,51).

Quando a adsorção ocorre em uma única camada ela é dita monomolecular, porém quando ocorre em diversas camadas tem-se a adsorção multimolecular.

A diferenciação entre a adsorção física e adsorção química pode ser feita através de vários critérios experimentais. Dentre eles pode citar-se o calor e a velocidade de adsorção. Na adsorção física, o calor liberado durante o processo é da ordem de alguns quilojoules por mol, enquanto que, na adsorção química, o calor é na ordem de dezenas e até centenas de quilojoules por



mol (40).

Quanto à velocidade de adsorção, nos processos de adsorção física ela é rápida e reversível já que não está envolvida nenhuma ativação preliminar dos reagentes, ao passo que, nos processos de adsorção química ela é relativamente lenta, uma vez que os reagentes necessitam ser ativados.

Nos estudos de equilíbrio da adsorção sólido-gás, o volume adsorvido  $V$ , no equilíbrio, é determinado pela pressão, temperatura, natureza química, área superficial do adsorvente, e a natureza química do adsorbato, isto é;

$$V = f(P, T, \text{adsorvente}, \text{adsorbato}, S_g)$$

Frequentemente, o volume adsorvido,  $V$ , é medido em função da pressão à temperatura fixa. Os valores destas grandezas quando colocados em gráfico propiciam o aparecimento de curvas que são chamados de isotermas de adsorção.

Brunauer (52) classificou as isotermas de adsorção em cinco tipos característicos mostrados na figura 16. As isotermas do tipo I são típicas de adsorção química, ou seja, caracteriza a adsorção em camadas monomoleculares, contudo, adsorção física pode produzir isotermas desse tipo. Isto acontece quando os poros do adsorvente são microporos, isto é, a superfície exposta consiste somente de microporos, os quais uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície exposta para a adsorção adicional.

As isotermas do tipo II são bastante frequentes e representam adsorção física multimolecular em sólidos não porosos ou com poros de diâmetro muito grande. O ponto de inflexão B ocorre

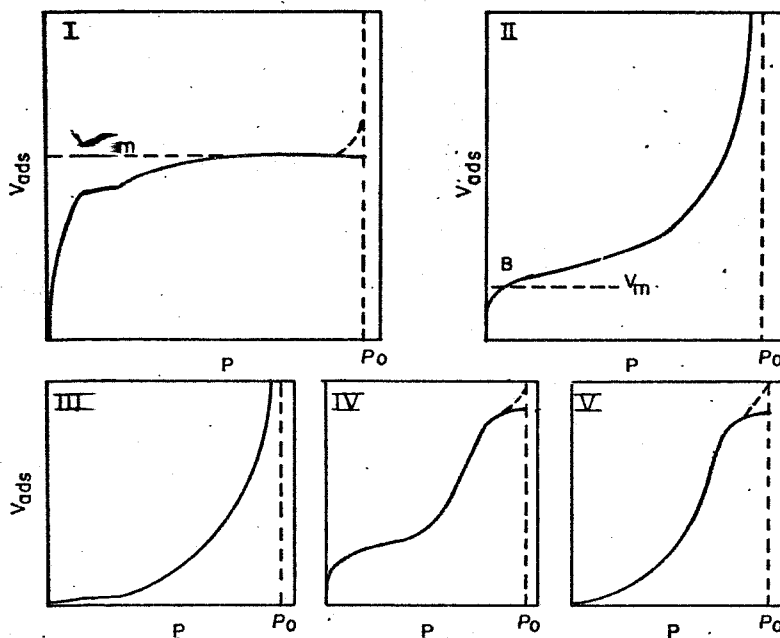


Figura 16. Classificação de Brunauer para as isotermas de adsorção (52)

re quando a primeira camada de moléculas do adsorbato se completa na superfície dos adsorventes.

Isotermas do tipo IV ocorrem com adsorventes porosos com diâmetros de poros entre 2 e 20 nm. Considera-se que ela reflete condensação capilar nos poros.

As isotermas do tipo III e V são raras e resultam quando existe pouca interação entre o adsorbato e o adsorvente.

Numerosas tentativas foram feitas no sentido de desenvolver-se expressões matemáticas a partir dos mecanismos expostos para expressar as diferentes isotermas experimentais. As três equações mais usadas para expressar o modelo de adsorção são a de Langmuir, a de Freundlich e a de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

A isoterma de Langmuir é usada para interpretação dos dados experimentais dos processos de adsorção onde apenas uma camada monomolecular do adsorbato está presente sobre a superfície do adsorvente (53).

A isoterma de Freundlich é usada nos processos de adsorção em que são utilizadas pressões moderadamente baixas (54).

A isoterma de BET é usada para processos de adsorção multimolecular, isto é, processos onde são adsorvidos mais de uma camada monomolecular. As forças operante são físicas, e semelhantes às que se manifestam na liquefação (55).

A equação que descreve a isoterma BET é usualmente descrita sob a forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

onde  $P_0$  é a pressão de vapor de saturação da superfície,  $V_m$ , a capacidade da camada monomolecular e  $C = \left( \frac{\Delta H_1 - \Delta H_l}{RT} \right)$ , sendo  $\Delta H_1$  o calor de adsorção característico do processo de reação entre o adsorbato e o adsorvente e considerado apenas para a primeira camada monomolecular,  $\Delta H_l$  o calor de liquefação do gás em questão, e é aplicado à segunda camada e às subsequentes. Sendo  $\Delta H_l$  constante para o mesmo adsorbato, o valor de  $C$  é, evidentemente, função apenas de  $\Delta H_1$  se a temperatura for mantida constante durante o processo de adsorção. Em face disto pode afirmar-se que um valor alto de  $C$  decorre de uma interação mais forte entre o adsorbato e o adsorvente resultando  $\Delta H_1$  negativo, porém, grande em valor absoluto. No caso inverso onde tem-se uma interação fraca entre o adsorbato e adsorvente  $\Delta H_1$  é negativo, porém, pequeno em valor absoluto.

Como o parâmetro  $\Delta H_1$  depende da tensão superficial do adsorvente, então a mudança no seu valor produz indiretamente uma variação no valor de  $C$  no mesmo sentido, isto é, um abaixamento

da tensão superficial do adsorvente, produz um decréscimo no valor de  $C$  e vice-versa um aumento na tensão superficial provoca um aumento no valor de  $C$ .

As isotermas de adsorção de nitrogênio nas amostras em estudo, que são mostradas na figura 17, foram obtidas utilizando-se a equação matemática que representa o modelo BET. As curvas I e II referem-se a sílica gel original e a sílica gel modificada, respectivamente. Suas formas até a pressão relativa ( $P/P_0$  de 0,3), são semelhantes aquelas isotermas classificadas, segundo Brunauer (6) como do tipo II e que representam adsorção física multimolecular em sólidos não porosos. Esse tipo de isoterma também representa a adsorção física em sólidos macroporosos.

A semelhança observada entre as formas das curvas I e II que são vistas na figura indica que as propriedades geométricas, características da sílica gel original, foram mantidas após o processo de funcionalização da sua superfície. Em outras palavras, a área superficial, o volume total dos poros, diâmetros dos poros, etc., que são as propriedades características de materiais sólidos adsorventes, não sofreram grandes modificações após a ancoragem dos grupos AEAPS, que por sua vez já era esperado (13). Este fato já será observado quando se utilizou o mesmo método de modificação de superfície (13) empregado por nós.

Os valores correspondentes à área superficial específica o volume total de poros, o número de grupos de AEAPS ancorados por unidade de área e o valor da constante  $C$  da equação BET para sílica gel original e sílica gel modificada, que foram determinadas experimentalmente, são apresentados na tabela 9.

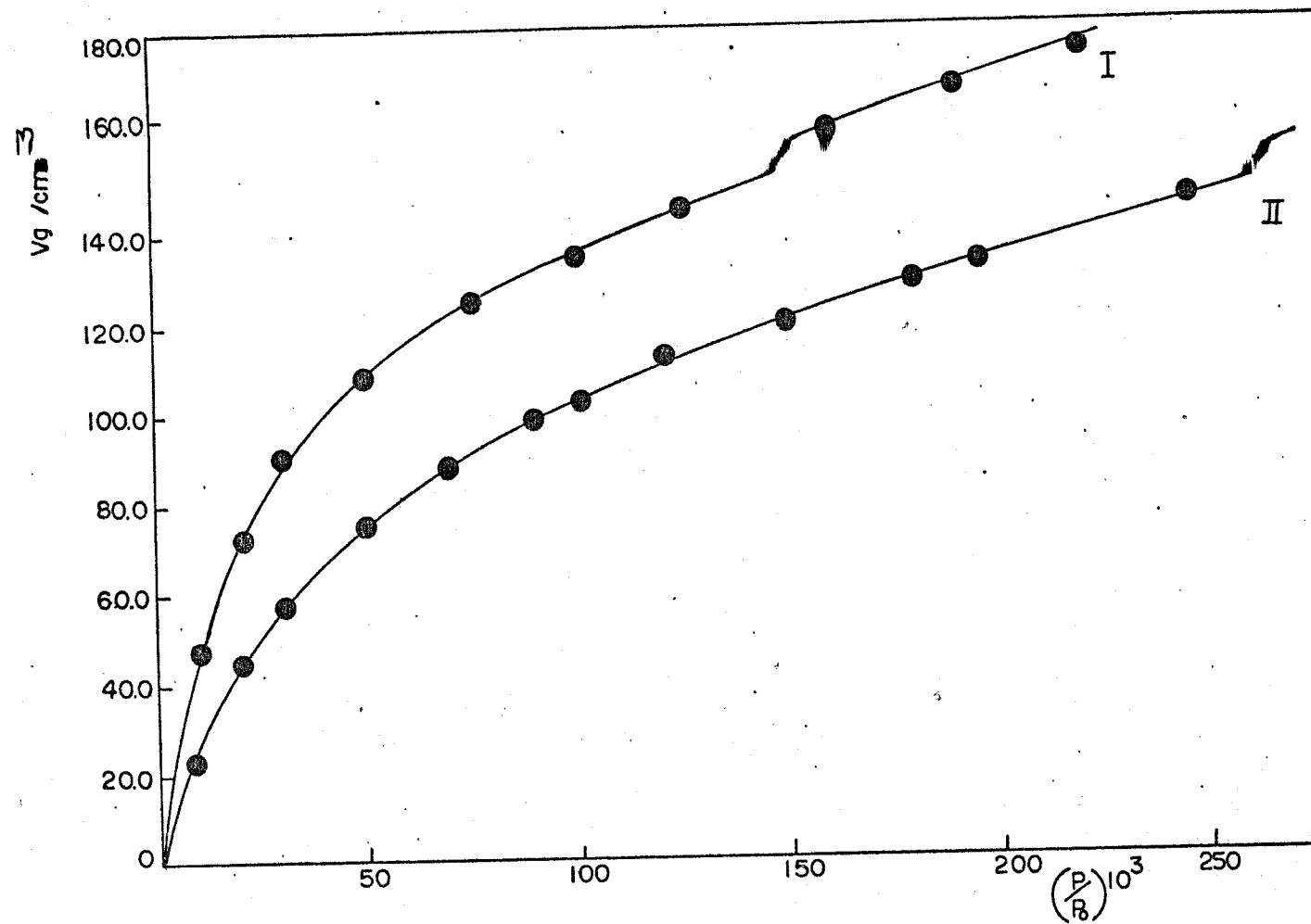


Figura 17. Isothermas de adsorção de nitrogênio sobre:

I) sílica gel original

II) sílica gel funcionalizada

TABELA 9

Resultados de estudo de propriedades geométricas de sílica gel original e modificada, com grupos AEAPS

Tipo	Volume Total de poros ml/g	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Número de grupos AEAPS/100 A <sup>2</sup>	Valor de C
sílica gel original	0,39	560	0	278
sílica gel modificada	0,38	355	0,96 <sup>a</sup> e 0,61 <sup>b</sup>	15

<sup>a</sup> por 100 A<sup>2</sup> de área de sílica gel modificada

<sup>b</sup> por 100 A<sup>2</sup> de área de sílica gel original

A área superficial específica do gel original decresceu após a modificação com os grupos AEAPS. A redução na área superficial BET depois da modificação, pode ser o resultado do empacotamento menos denso das moléculas de nitrogênio adsorvidas fisicamente nos grupos AEAPS, que cobrem a superfície da sílica. Estes resultados podem ser interpretado razoavelmente como bloqueio de poros pelos grupos AEAPS (56).

Ballard e colaboradores (57) considera que moléculas de nitrogênio não podem penetrar na superfície da sílica cobertas com grupos n-butilas. Iler (58) também observou que valores BET mais baixos de sílicas géis alcoxiladas indicam que moléculas de nitrogênio não podem atingir os grupos SiOH internos. Espera-se que estas considerações sejam válidas também no presente trabalho.

Definem-se como poros de um material adsorvente os interstícios contínuos e interconectados entre os blocos mal ajustados, que formam a estrutura sólida.

De um modo geral, estes interstícios ocupam grande parte do volume total do material, alcançando em alguns casos, como carvões ativos e alumínios especiais, cerca de 80% do volume desses adsorventes (40).

As medidas de volume total dos poros das sílicas original e modificada não mostram uma variação apreciável entre os valores do volume dos poros na sílica gel original e sílica gel modificada. Isso pode indicar que: ou o método de determinação de volume do poro não é aceitável, ou que durante o processo de modificação da superfície houve o desaparecimento de alguns poros, especialmente os microporos, ao mesmo tempo em que outros foram criados, seguramente do tipo macroporos. Este é um fenômeno, observado quando a superfície é modificada com moléculas orgânicas de ca-

deia muito grande (59).

Os raios dos poros não foram determinados. Entretanto, supondo-se que a tensão superficial do adsorvente e o ângulo de contacto de nitrogênio tenham decrescido após a modificação da superfície do adsorvente, comparados com aqueles antes da modificação, espera-se que em decorrência disso, os raios dos poros da superfície modificada sejam menores. O grande decréscimo no valor de  $C$  na equação BET de cerca de 278 na sílica original para cerca de 15 na sílica modificada, deve indiretamente suportar a consideração acima.

Os valores de  $C$  encontrados na tabela 9 foram obtidos a partir da intersecção e inclinação da reta em gráfico na figura 6. A intersecção e inclinação da reta são  $\frac{1}{C V_m}$  e  $\frac{C-1}{C V_m}$ , respectivamente.

Estes resultados indicam o enchimento de poros pelos grupos AEAPS e isto causa um decréscimo aparente na área da superfície modificada. Consequentemente, o número de grupos AEAPS, por unidade de área da superfície modificada é aparentemente maior do que o real como mostrado na tabela 9. Assim a concentração de grupos AEAPS superficiais deve ser computado da área da superfície considerada como substrato na qual os grupos AEAPS encontram-se ancorados, ou seja, a área considerada como substrato é a área da sílica original (59). Os números de grupos AEAPS ancorados por  $100\text{Å}^2$  de área superficial, podem ser obtidos dividindo-se o número de moléculas ancoradas por grama da sílica modificada, pelas áreas superficiais da sílica gel original e sílica gel modificada. O cálculo feito mostra que existe em média, 0,62 grupos AEAPS fixos por  $100\text{Å}^2$ , e ainda, que cada grupo esteja situado no centro de um círculo de área correspondente a  $100\text{Å}^2$ , pode-se então, estimar que estes grupos estão afastados um do outro da ordem de  $15\text{Å}$ .



### 3. Absorção na Região do Infravermelho

A sílica gel tem sido extensivamente estudada por espectroscopia infravermelho (7), porém, o mesmo não ocorre com sílica modificada quimicamente. Muitas tentativas para se ter um espectro infravermelho que pudesse elucidar algumas questões pertinentes a este trabalho foram realizadas, porém com pouco sucesso.

Entre as dificuldades encontradas pode citar-se as seguintes: afinidade da sílica gel por vapor de água, baixa quantidade de material orgânico ligado a superfície e espalhamento de luz com partículas maiores (60). Por causa do vapor de água adsorvido e das bandas de absorção de  $-Si-O$ , grande parte do espectro infravermelho é obscurecido pelas absorções da matriz. Entre 3800 e 2800  $cm^{-1}$ , vibração de estiramento simétrico  $-OH$  de  $H-OH$  e de  $Si-OH$  produz uma banda larga e muito intensa. Absorções significativas ocorrem entre 2000 e 1870  $cm^{-1}$  de combinação de esqueleto da sílica e em 1630  $cm^{-1}$  de vibrações de deformação angular, de  $H-OH$ . Abaixo de 1400  $cm^{-1}$  o espectro é completamente obscurecido por absorções fortes, possivelmente originárias do espalhamento de luz pela matriz da sílica gel (7). Assim, os intervalos disponíveis para uso estão entre 2800 e 2000  $cm^{-1}$  e 1750 e 1350  $cm^{-1}$ .

Os espectros obtidos para o grupo diamina ligado são de pouco uso analítico. Somente vibrações  $CH$  e  $NH$  estão fora das bandas de absorção da sílica gel, e estas como se sabe são bastante fracas. As frequências correspondente as absorções na região entre 4000 e 1200  $cm^{-1}$  da sílica gel original, sílica gel modificada e sílica gel modificada coordenada com íons metálicos de  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , estão listadas na tabela 10; ao lado

são dadas as suas respectivas intensidades relativas. Convém observar que as bandas da sílica gel coordenada aos íons metálicos estudados são idênticos para todos os íons.

Da tabela 10 verifica-se que nenhum deslocamento de bandas referente ao grupo organofuncional foi observado, após complexação da sílica gel modificada com os íons metálicos.

As figuras 18, 19 e 20 mostram os espectros I.V. da sílica gel, sílica gel modificada e sílica gel modificada e coordenada ao metal(II) (Co, Ni, Cu e Zn).

Comparando-se o espectro da sílica gel modificada com o espectro da sílica gel original observa-se o aparecimento de algumas bandas novas, localizadas nas frequências de 2970, 1585, 1455 e 1407  $\text{cm}^{-1}$ . As três primeiras bandas são atribuídas como sendo de estiramento de C-H, deformação angular no plano de  $\text{NH}_2$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente. A banda localizada em 1407  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída como sendo deformação angular de  $\text{CH}_2$  fora do plano. A banda de estiramento da água adsorvida na superfície da sílica, que vai desde 3700 até próximo a 2800  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta um ombro em 2970  $\text{cm}^{-1}$ , a qual foi atribuída ao estiramento C-H.

Por outro lado, nota-se que entre os espectros da sílica gel modificada e sílica gel modificada complexado com cátions divalentes não existe nenhuma variação de frequência ou aparecimento de novas bandas, como seria o esperado.

Vale a pena destacar as modificações que acontecem em relação às intensidades das bandas situadas em 1585 e 1455  $\text{cm}^{-1}$ . A sílica ancorada apresenta as intensidades das bandas de deformação OH e  $\text{NH}_2$ , praticamente idênticas. Após a complexação com cátions divalentes nota-se um ligeiro aumento da intensidade da banda de deformação OH em relação à banda de deformação  $\text{NH}_2$ . A

Tabela 10

Bandas de absorção na região do infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ )

Sílica gel original	Sílica gel modificada	Sílica gel mod. $\text{M}^*\text{Cl}_2$	Atribuições
3400 (vs) (b)	3400 (vs) (b)	3400 (vs) (b)	$\nu$ (OH)
	2970 (sh)	2970 (sh)	$\nu$ (CH)
1970 (w)	1970 (w)	1970 (w)	$\gamma$ (esqueleto da sílica)
1860 (m)	1860 (m)	1860 (m)	$\gamma$ (esqueleto da sílica)
1620 (m)	1620 (m)	1620 (m)	$\sigma$ (OH)
	1585 (m)	1585 (m)	$\sigma$ ( $\text{NH}_2$ )
	1455 (m)	1455 (m)	$\sigma$ ( $\text{CH}_2$ )
	1407 (w)	1407 (w)	$\delta$ ( $\text{CH}_2$ )

$\text{M}^* = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+} \text{ e } \text{Zn}^{2+}$

Abreviações: vs = muito forte

$\nu$  = estiramento

b = larga

s = forte

$\sigma$  = deformação  
no plano molecular

$\delta$  = deformação fora  
do plano molecular

m = média

r = outros modos de vibração

sh = ombro

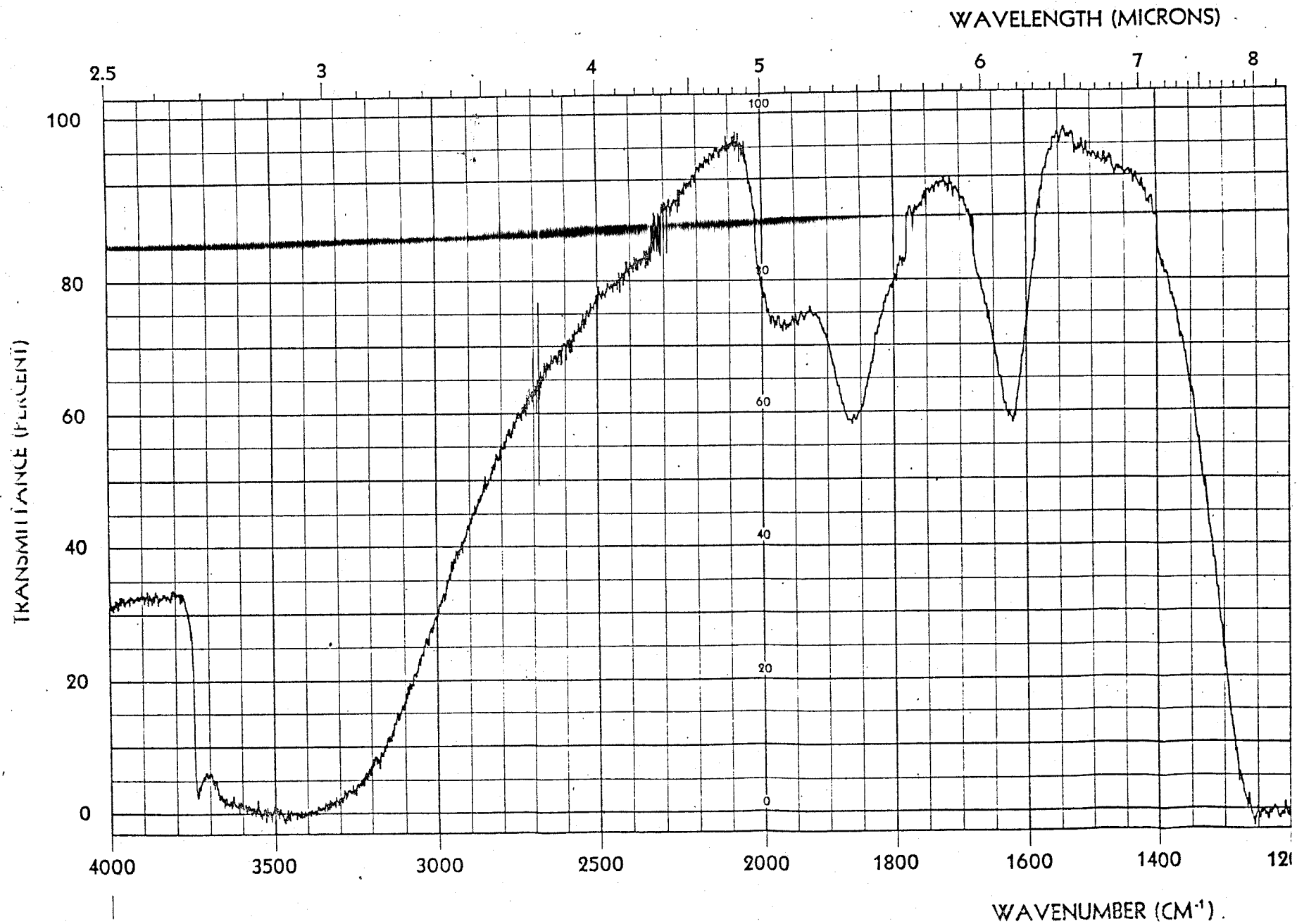


Figura 18. Espectro infravermelho da sílica gel original

BIBLIOTECA CENTRAL  
UNICAMP

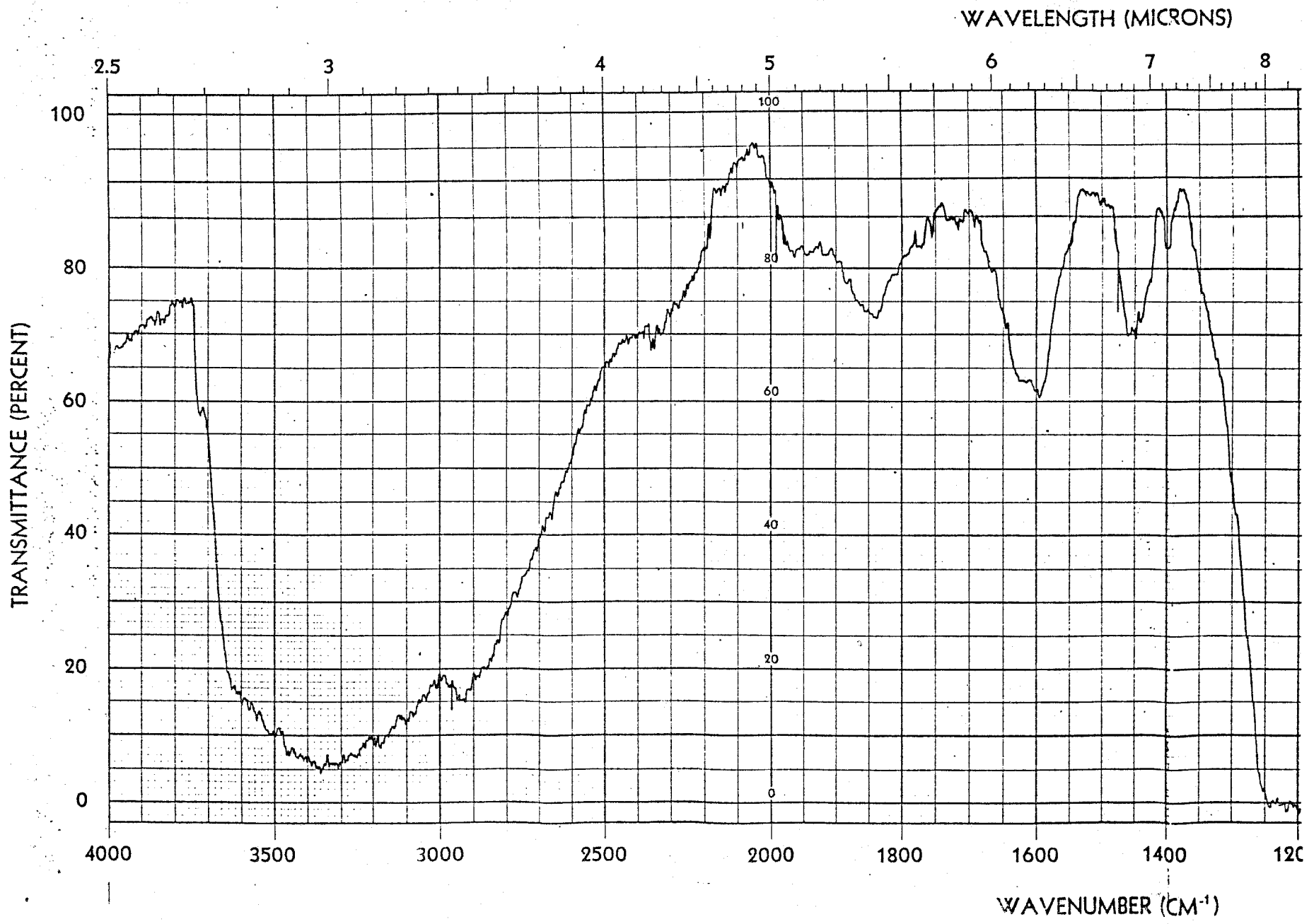


Figura 19. Espectro infravermelho da sílica gel funcionalizada

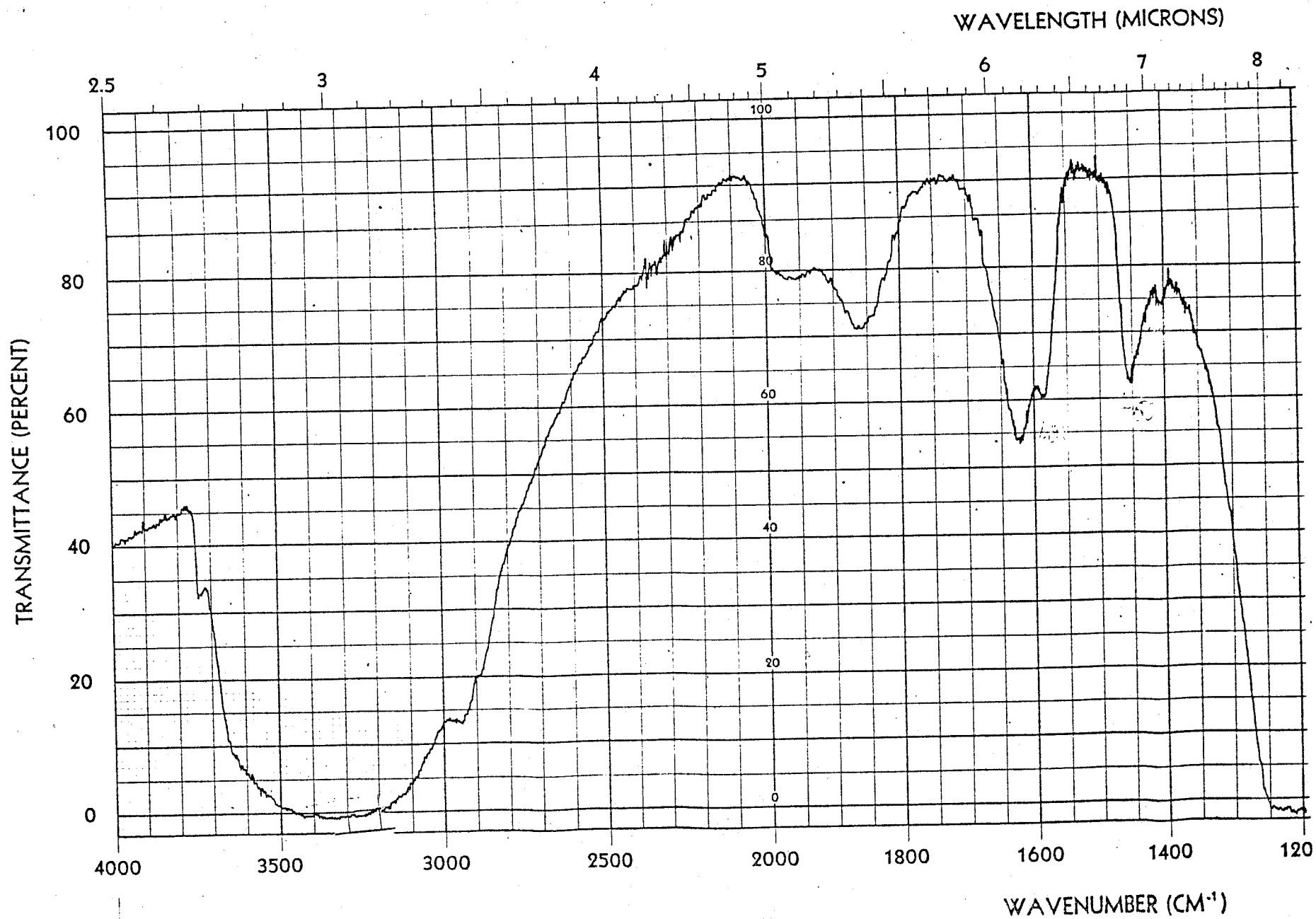


Figura 20. Espectro infravermelho do complexo de  $\text{CuCl}_2$  com sílica gel funcionalizada

banda de  $1455 \text{ cm}^{-1}$  apresenta um decréscimo de intensidade após a complexação. Estas modificações são todavia, devidas a problemas tais como, secagem do material adsorvente, com o intuito de se eliminar ao máximo a presença de água adsorvida, e espalhamento de luz, que com certeza decorre de variações do tamanho das partículas das amostras consideradas.

#### 4. Estudo de Equilíbrio

Na interpretação das propriedades termodinâmicas de um sistema em estudo, é conveniente estabelecer um comportamento perfeito ou ideal. Os desvios do comportamento perfeito são descritos então, em termos de coeficiente de atividade ou das funções de excesso intimamente relacionadas à citada função. Se o sistema de referência corresponde a um modelo molecular simples, então um estudo dos desvios dele, conduz a um entendimento claro da situação cinética molecular no sistema real. Contudo, até o presente nenhum método aceitável de definição e medida dos coeficientes de atividades da fase líquida adsorvida foi desenvolvida satisfatoriamente. As definições usadas por Elton (61), por Blackburn, Kipling e Tester (62) e por Fu, Hausan e Bartell (63) são todas sujeitas à críticas, pois não existe nenhum modelo físico simples onde os coeficientes de atividade na superfície permaneça unitário. Assim, os coeficientes de atividades não mede, portanto, os desvios dos sistemas reais de qualquer modelo físico simples. As falhas destas definições originaram-se das dificuldades que se tem para descrever corretamente o equilíbrio de

adsorção, em termos dos potenciais químicos das moléculas adsorvidas.

No estudo de equilíbrio de adsorção de soluções líquidas sobre sólidos adsorventes, um sistema é considerado ideal ou perfeito se a solução e o sólido comportam-se segundo os conceitos estabelecidos por Everett (64). Neste caso um sistema perfeito é formado por uma solução dita perfeita em contacto com uma superfície adsorvente tipo Langmuir. Ainda segundo Everett, uma solução perfeita é descrita em termos de um modelo quase cristalino, no qual a rede cristalina é idealizada como um conjunto de janelas planas ligadas entre si, com seus planos paralelos à superfície do sólido, no qual ocorre adsorção supostamente monomolecular. As frações molares médias dos componentes da solução são constantes em todos os retículos planos, exceto naquela imediatamente adjacente à superfície sólida, onde em geral as frações molares são diferentes por causa da adsorção seletiva de um ou mais componentes da solução. Este plano é a fase adsorvida  $\sigma$  e consiste de  $N^\sigma$  sítios de adsorção idênticos. Considerando uma mistura binária constituída de componentes de aproximadamente de mesmo tamanho, durante a adsorção, os componentes moleculares do sistema, devem ocupar um ponto disponível no retículo. Na fase adsorvida há  $N_1^\sigma$  moléculas do componente 1 e  $N_2^\sigma$  moléculas do componente 2, com  $N_1^\sigma + N_2^\sigma = N^\sigma$ ; e na fase líquida  $N_1^l$  e  $N_2^l$  moléculas de 1 e 2 respectivamente, com  $N_1^l + N_2^l = N^l$ , sendo este número total de pontos na fase líquida.

O modelo acima descrito é definido como sendo constituído de uma monocamada de adsorção perfeita e é usado como estado de referência e estudo de sistemas reais. Na aplicação deste modelo a uma fase adsorvida, admite-se nestes experimentos que as



moléculas do componente 1 (solvente na superfície do adsorvente sólido, são deslocadas pela molécula do componente 2 (soluto) em uma velocidade proporcional à concentração do soluto na solução, até que um equilíbrio dinâmico seja alcançado.

O tratamento matemático de sistema sólido-solução binária perfeita fornece, segundo Everett (64) a relação.

$$K' = \frac{x_1^\sigma x_2^\ell}{x_1^\ell x_2^\sigma} \quad (1)$$

onde  $x_1^\sigma$  e  $x_2^\sigma$  são as frações molares dos componentes 1 e 2 na fase sólida e analogamente  $x_1^\ell$  e  $x_2^\ell$  são as frações molares na fase líquida dos componentes 1 e 2, respectivamente. A equação (1) é semelhante em forma a relação encontrada para o fator de separação do equilíbrio vapor-líquido de uma solução perfeita.

Os resultados experimentais são expressos mais conveniente quando a relação (1) é colocada sob a forma:

$$\frac{x_1^\ell x_2^\ell}{n^\sigma \Delta x_1^\ell / m} = \frac{m}{n^\sigma} \left( x_1^\ell + \frac{1}{K-1} \right) \quad (2)$$

onde  $n^\sigma$  é o número de moles de solução,  $\Delta x_1^\ell$  é a mudança de composição da solução, sendo  $m$  a massa do adsorvente em grama.

A adsorção dos íons metálicos das soluções de álcool ou acetona na sílica gel modificada dão isotermas, tendo uma região de platô distintos daqueles observados nas adsorções de gases em superfícies sólidas. Algumas isotermas típicas são apresentadas nas figuras 21 a 28, como pode se ver, de um modo geral a adsor

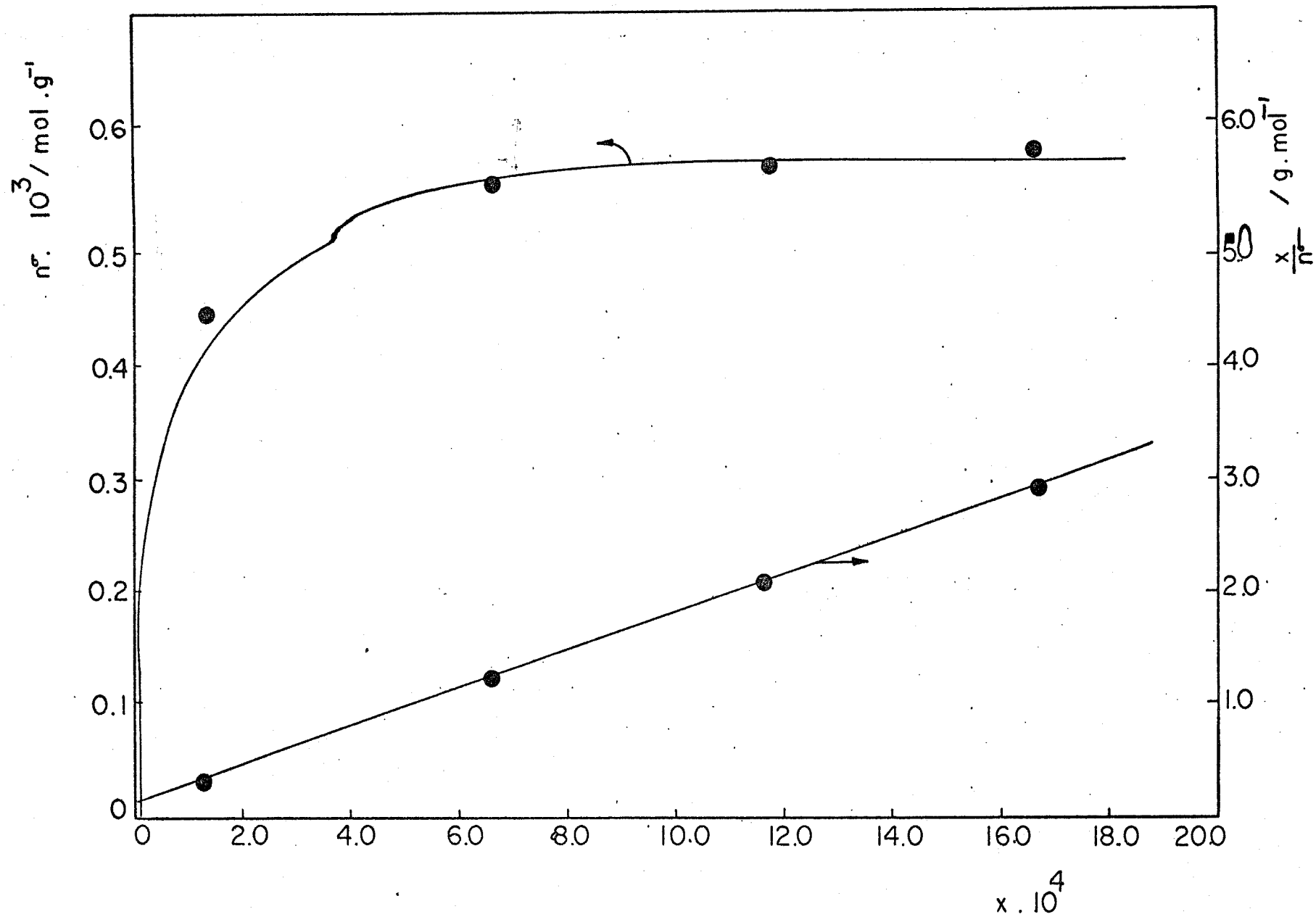


Figura 21. Adsorção de  $\text{CuCl}_2$  de álcool na sílica funcionalizada a  $25^\circ\text{C}$ . A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção, eq. (3).

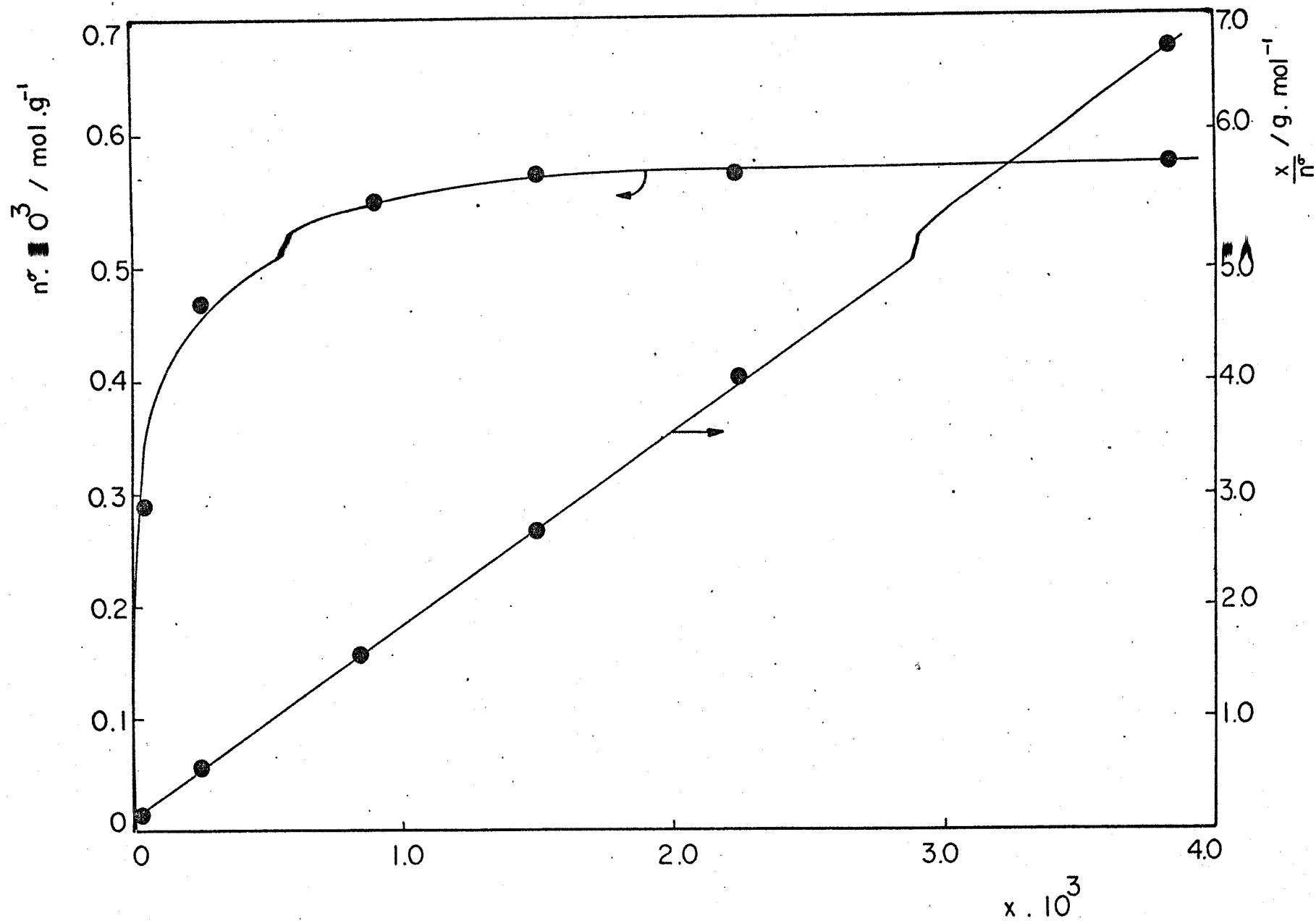


Figura 22. Adsorção de  $\text{ZnCl}_2$  de acetona na sílica funcionalizada a  $25^\circ\text{C}$ . A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção, eq. (3).

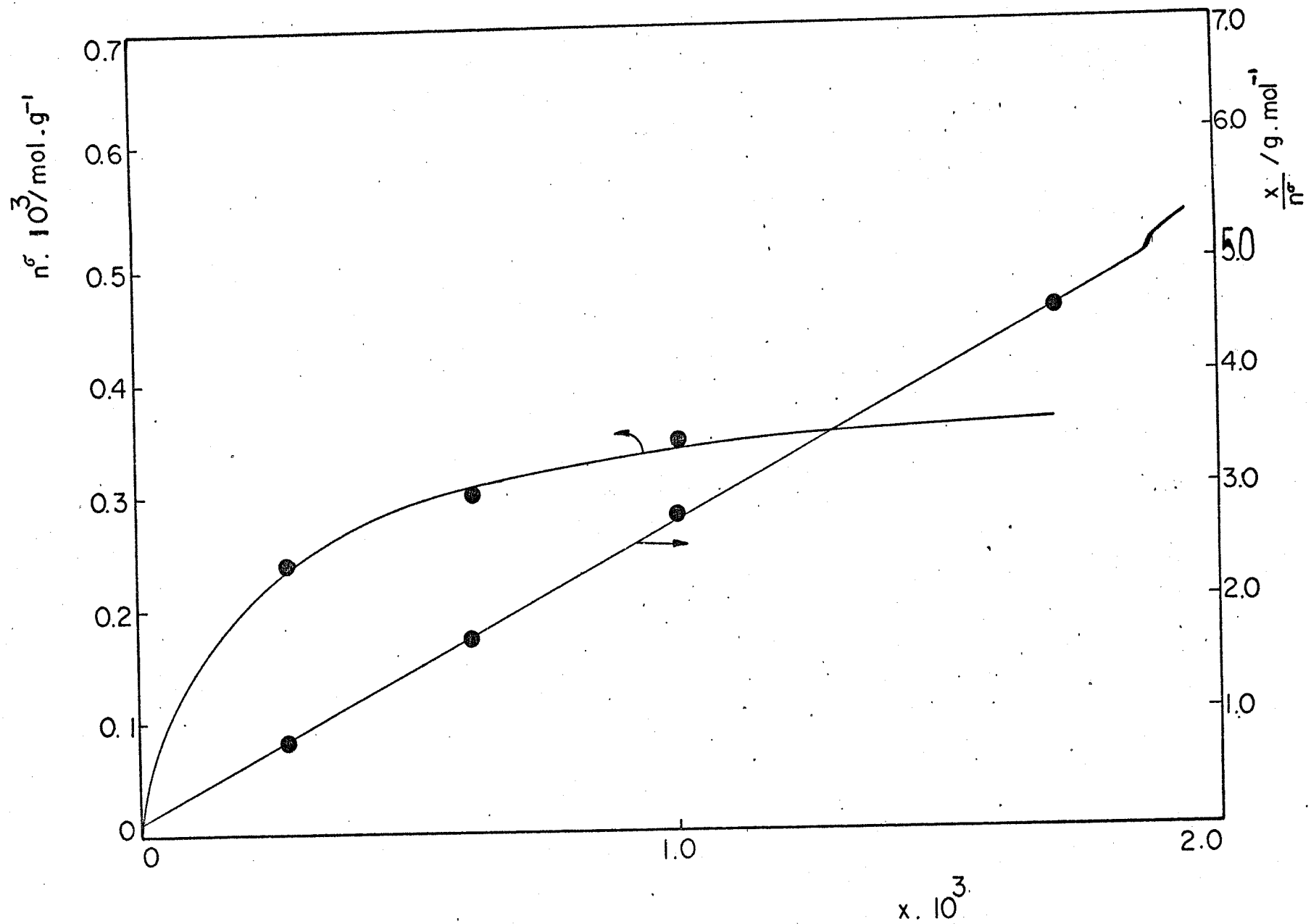


Figura 23. Adsorção de  $\text{ZnCl}_2$  de álcool na sílica funcionalizada a  $25^\circ\text{C}$ . A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção, eq. (3).

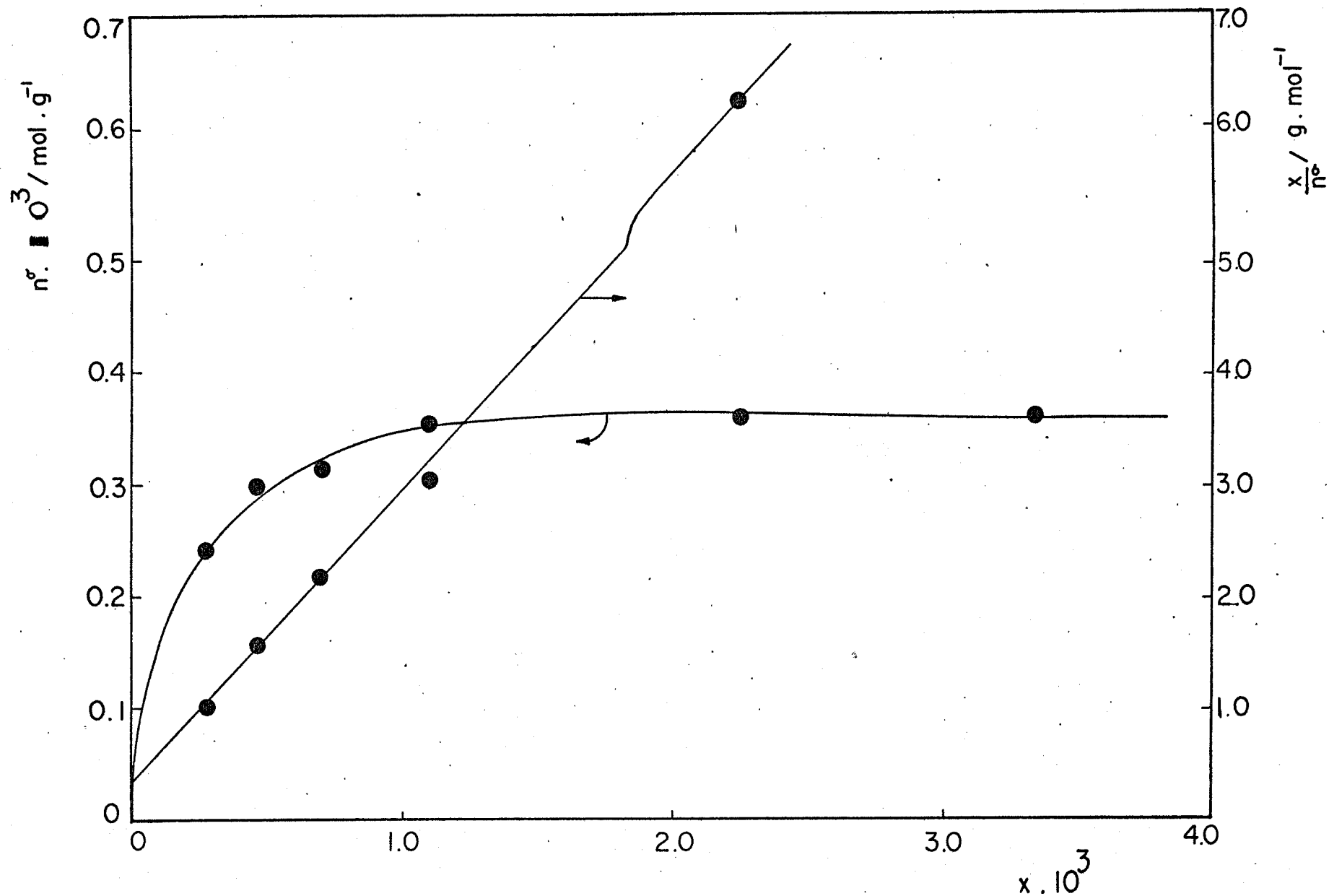


Figura 24. Adsorção de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de álcool na sílica funcionalizada a  $25^\circ\text{C}$ . A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção, eq. (3).

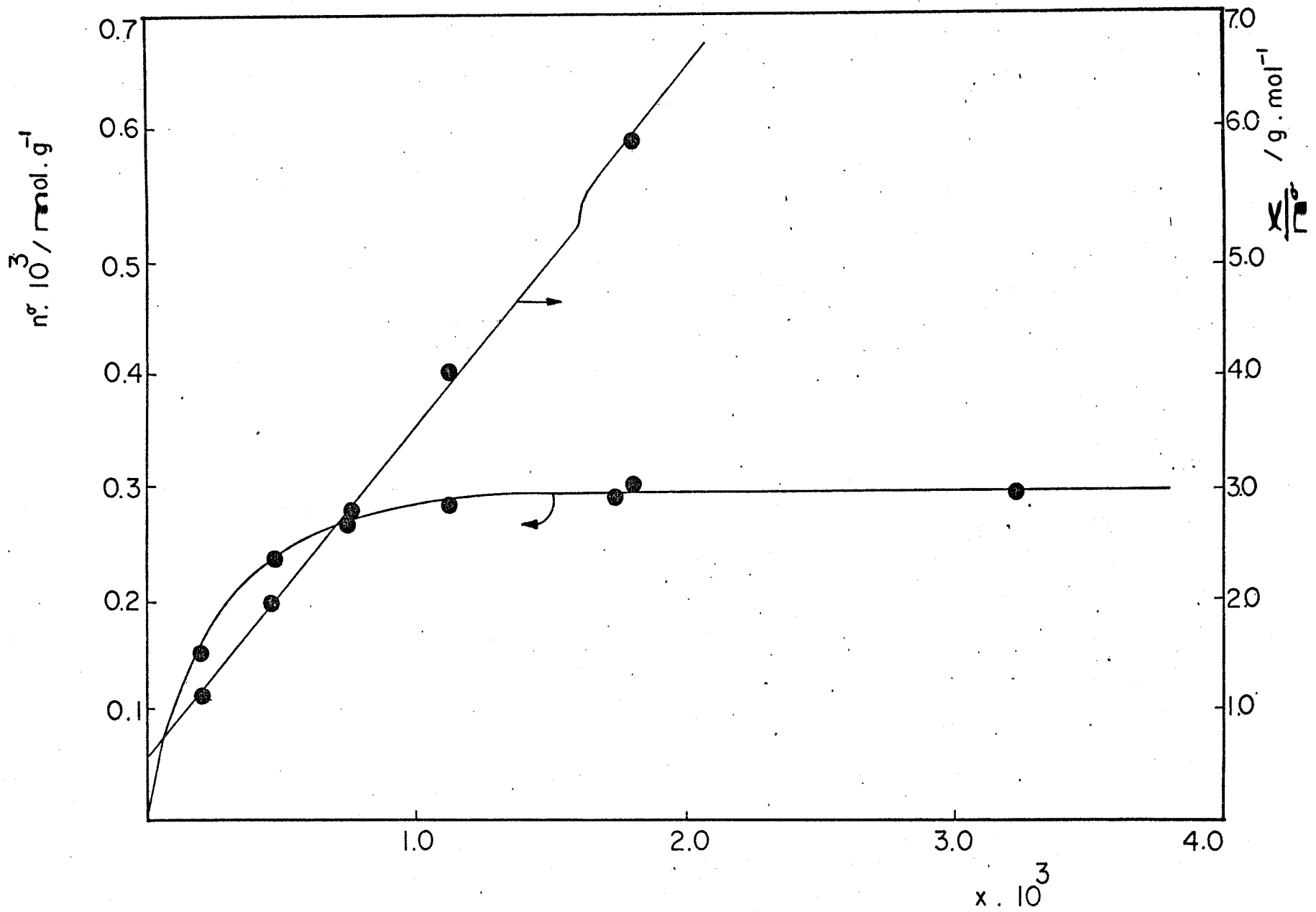


Figura 25. Adsorção de  $\text{NiCl}_2$  de álcool em sílica funcionalizada a  $25^\circ\text{C}$ . A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção, eq. (3).

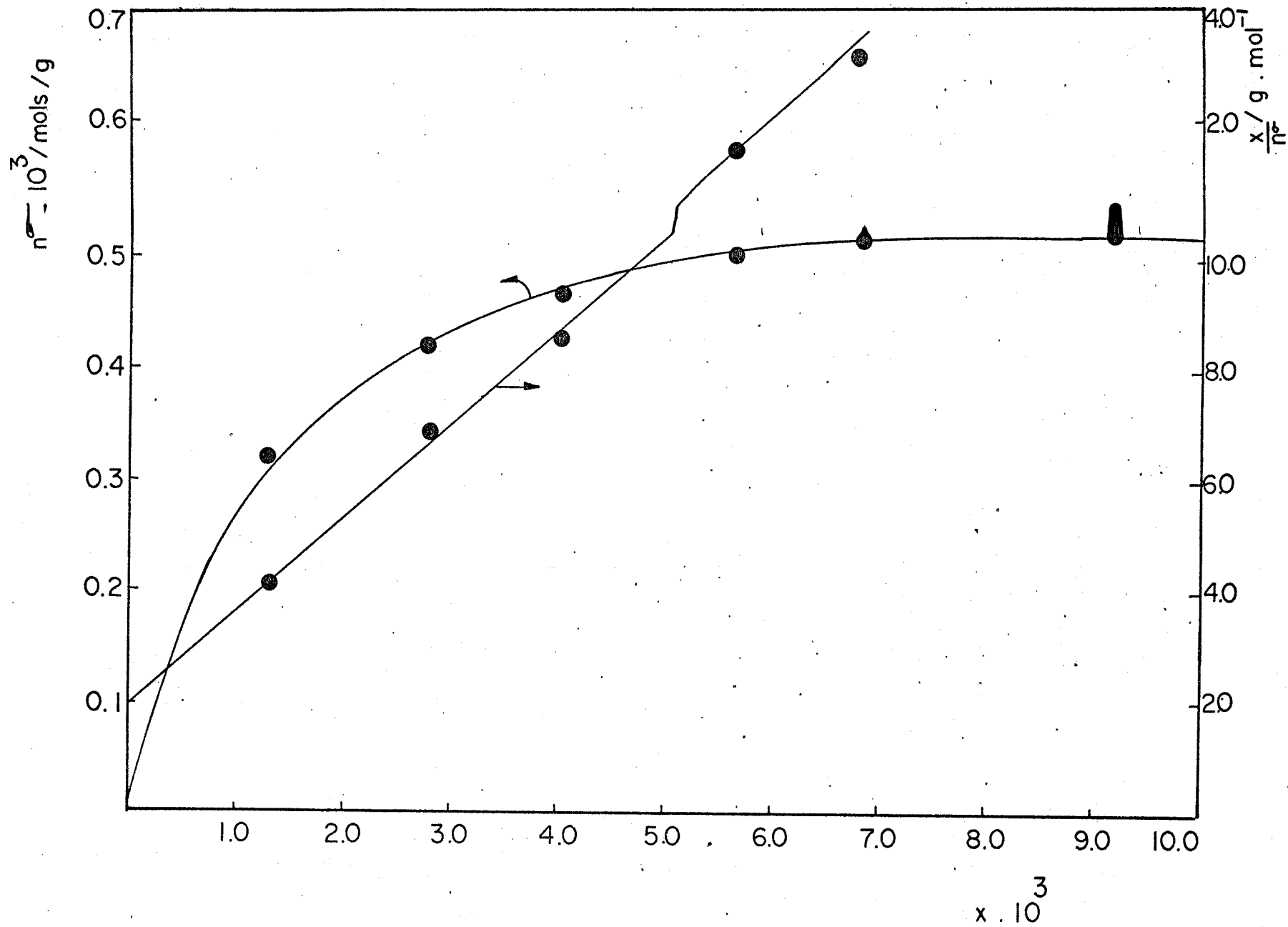


Figura 26. Adsorção de  $\text{CoCl}_2$  de álcool em sílica funcionalizada a  $25^\circ\text{C}$ . A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção, eq. (3).

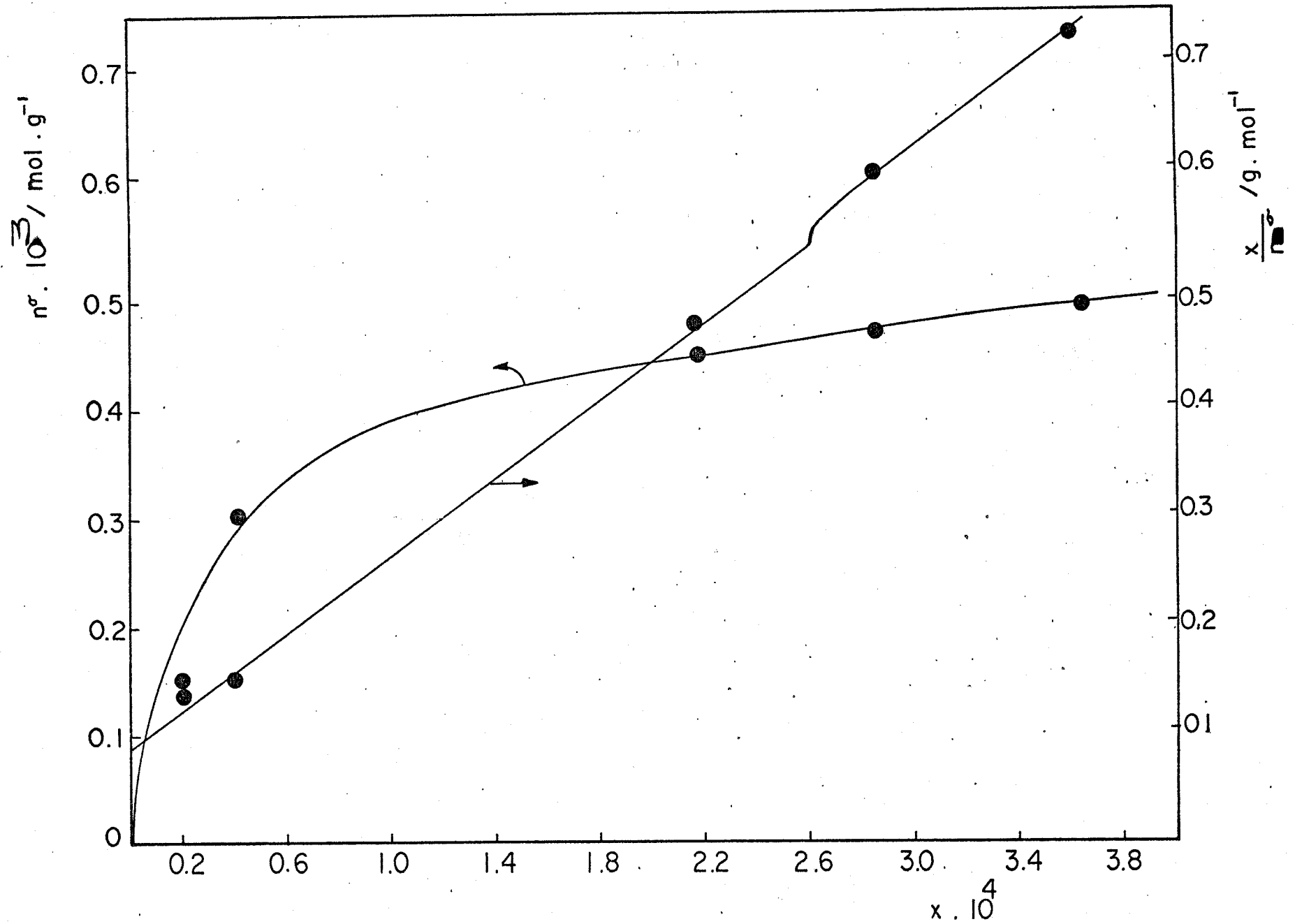


Figura 27. Adsorção de  $\text{CoCl}_2$  de acetona em sílica funcionalizada a  $25^\circ\text{C}$ . A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção, eq. (3).



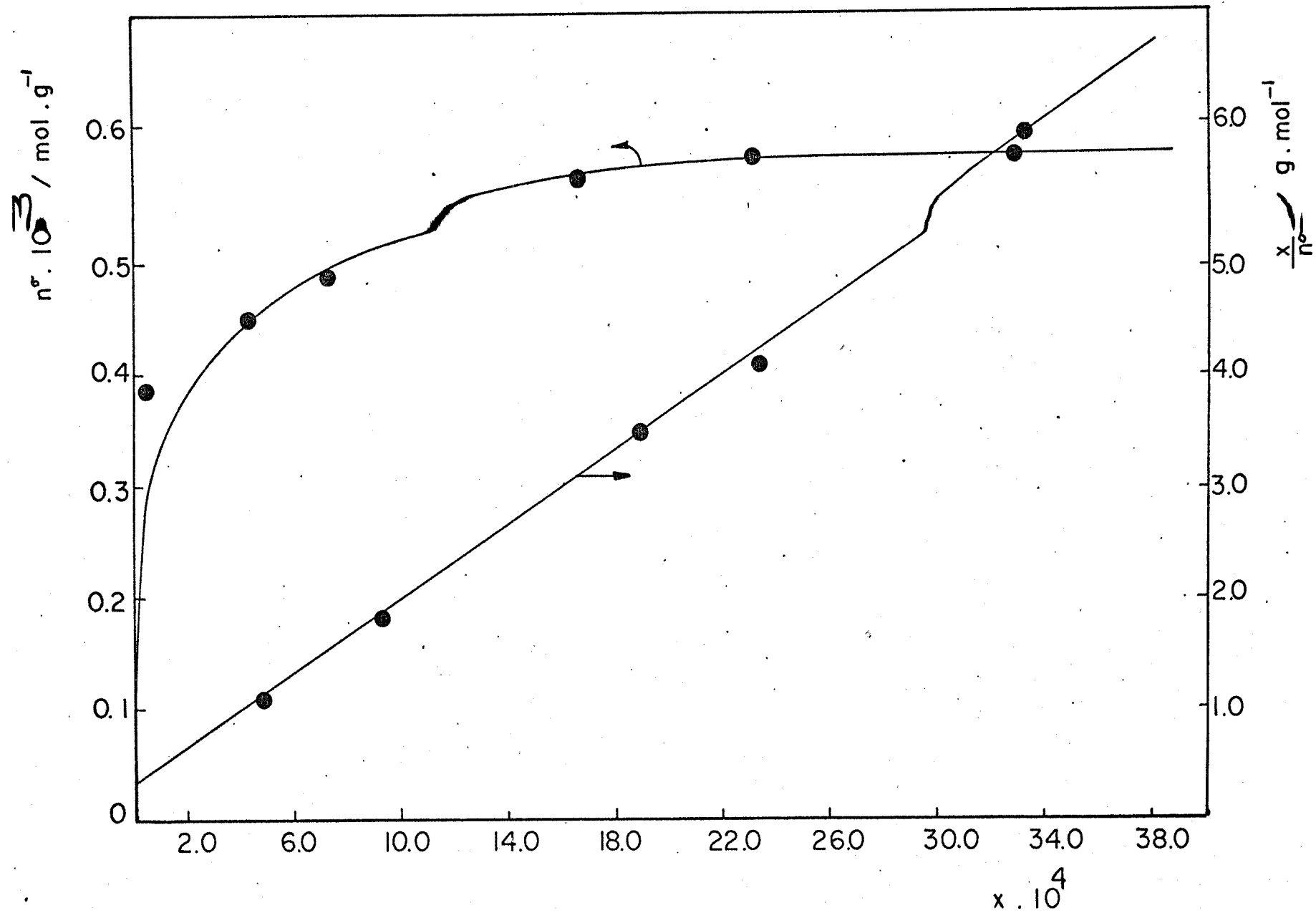


Figura 28. Adsorção de  $\text{CuCl}_2$  de acetona na sílica funcionalizada a  $25^\circ\text{C}$ . A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção, eq. (3).

ção é forte, ou seja, o adsorvente é quase todo saturado em concentrações relativamente baixas, isto é, menos do que 25% da concentração da solução que satura completamente o adsorvente.

A isoterma envolvendo  $\text{CuCl}_2$  em álcool mostra um comportamento da saturação de superfície bem mais acentuado. Assim os sítios disponíveis da sílica modificada para interagir com  $\text{CuCl}_2$ , ou seja,  $5,00 \times 10^{-4}$  mol são saturados em concentração de apenas  $1,0 \times 10^{-4}$  molar do soluto. Os sítios saturados nestas condições correspondem a 88% dos sítios disponíveis na superfície, ou seja,  $5,70 \times 10^{-4}$  mol. Nota-se ainda que para a saturação completa do sólido necessita-se  $14,0 \times 10^{-4}$  mol.  $\ell^{-1}$  do soluto. Neste caso, o soluto usado corresponde a 7% da solução necessária para a saturação dos sítios existentes na superfície. As formas das isotermas são características do tipo I, de acordo com a classificação de Brunauer (52) que é considerada também como isoterma de Langmuir. As isotermas diferem, entretanto, de uma isoterma gasosa típica, devido o fato que na adsorção de uma solução, ambos solventes e solutos são adsorvidos e assim as isotermas são somente de adsorção aparente.

Para muitas soluções diluídas, como é o caso do presente trabalho, admite-se que os coeficientes de atividades do soluto estejam próximos da unidade e as frações molares dos solventes álcool ou acetona, também estejam muito próximas da unidade e portanto a equação (2), desenvolvida por Everett (64) para dois componentes reduz-se a uma equação formalmente idêntica a isoterma de Langmuir, e que é escrita como segue:

$$\frac{x}{n^\sigma} = \frac{1}{K-1} \left( \frac{1}{n_m^\sigma} \right) + \left( \frac{1}{n_m^\sigma} \right) x \quad (3)$$

sendo  $n^{\sigma}$  o número de moles do soluto adsorvido por grama do adsorvente;  $x$  = fração molar do soluto na solução;  $n_m^{\sigma}$  = número máximo de moles do soluto adsorvido por grama do adsorvente.

Se o sistema experimental pode ser comparado ao modelo de Langmuir, então os valores do coeficiente angular e linear da equação (3) podem ter um significado físico, tal que o coeficiente angular,

$$\frac{1}{n_m^{\sigma}} = \frac{N\sigma^{\circ}}{A_{sp}}$$

onde  $N$  é o número de Avogrado,  $\sigma^{\circ}$  é a área ocupada para cada molécula e  $A_{sp}$  é a área específica do adsorvente.

Se o modelo não é aplicável então, estes coeficientes são tratados como meros parâmetros empíricos, porém, se ele é aplicável, o valor do coeficiente angular experimental permite avaliar  $\sigma^{\circ}$  se é conhecido ou avaliar  $A_{sp}$  se  $\sigma^{\circ}$  é conhecido.

Geralmente é difícil decidir qual valor de  $\sigma^{\circ}$  que melhor caracteriza as moléculas adsorvidas em uma superfície sólida. Algumas vezes, portanto, este método para determinar  $A_{sp}$  é padronizado através de medidas de  $\sigma^{\circ}$  de moléculas adsorvidas em um sólido de área superficial conhecida. Por outro lado, para se ter confiança em algum modelo deve-se supor que serão conhecidas a orientação e a secção de choque das moléculas.

Se o modelo é usado para a interpretação dos dados experimentais, então,  $\Delta G^{\circ}$  para o processo de adsorção pode estar relacionado a  $K'$  da equação (1), portanto, através de estudos de adsorção em diferentes temperaturas pode ser determinados valores de  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta G^{\circ}$  (65) para o processo de adsorção descrito a seguir:

solvente adsorvido + soluto em solução = soluto adsorvido + solvente em solução

Não obstante, a concordância com a forma predita pela isoterma de Langmuir, isto não constitui um teste sensível do modelo e portanto interpretações desta natureza deve ser usada com cautela (65).

Os gráficos relacionando  $x/n^0$  contra  $x$  são mostrados nas figuras 21 a 28. Como pode se ver os gráficos são retas como requer a equação (3). O número total de moles adsorvidos por grama do adsorvente,  $n^0$  e a constante de equilíbrio  $K$  foram determinados a partir da inclinação e intersecção da reta obtida. Os valores de  $n^0$  e  $K$  para íons metálicos em estudo nos solventes álcool e acetona são encontrados na tabela 11. Os valores de  $n^0$  corresponde a quantidade de íons metálicos adsorvidos por grama da sílica modificada, quando apenas uma monocamada de íons adsorvidos é considerada. Deste modo,  $n^0$  constitui uma medida da capacidade do adsorvente e  $K$  uma medida de forças de adsorção.

As mudanças de energia livre padrão  $\Delta G^0$  foram calculadas a partir dos valores das constantes determinadas experimentalmente, usando-se a equação:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0$$

onde  $R$  é a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

Os estados padrões escolhidos para os íons metálicos em solução são aqueles correspondentes às concentrações dos íons metálicos, que estão em equilíbrio com os íons metálicos adsor

TABELA 11

Parâmetros de equilíbrios para a adsorção dos íons metálicos de cobalto, níquel, cobre e zinco sobre a sílica gel modificada

Sais	Solvente	$n^{\sigma} \times 10^{-5}$ mol/g	K	log K
CoCl <sub>2</sub>	alcool	60,85	880	2,9
CoCl <sub>2</sub>	acetona	56,44	19950	4,3
NiCl <sub>2</sub>	alcool	33,64	4700	3,7
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	alcool	37,98	6140	3,8
CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	alcool	57,64	29400	4,5
CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	acetona	58,50	10330	4,0
ZnCl <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	alcool	37,30	42760	4,6
ZnCl <sub>2</sub>	acetona	60,21	5450	3,7

vidos, na superfície do adsorvente saturado, em cujas concentrações os calores de adsorção foram determinados. Os estados padrões escolhidos para os sais metálicos na superfície da sílica foram aqueles dos sais no estado sólido (66).

A observação dos valores de  $n^0$  encontrados na tabela 11. mostra que, em acetona o número de moles dos íons metálicos fixos por grama da sílica modificada acham-se em boa concordância com o número de sítios ligantes ancorados por grama de sílica, isto é, 0,57 mmol, obtidos a partir dos resultados da análise elementar. Esta concordância, entre os resultados das duas técnicas empregadas para medir o número de sítios ligantes ancorados à superfície da sílica modificada, sugere, em princípio, que os complexos formados são do tipo 1:1, ou seja, um sítio ligante coordena-se a um único íon metálico. Resultados idênticos deveriam ser esperados para todos os íons metálicos em álcool, entretanto, só os íons de cobalto e cobre tiveram o mesmo comportamento, isto é, verificou-se a mesma razão molar entre ligante e metal. Os valores de cátions fixos,  $n^0$ , de  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em álcool são 0,38 e 0,34 mmol, respectivamente. Estes valores podem tanto ser devido a coordenação de um cátion com dois sítios ligantes como pode ser devido a vários outros fatores, como por exemplo, interações do tipo, ligações por pontes de hidrogênio entre os grupos silanóis residuais da superfície e grupos aminas ancorados à superfície da sílica gel (3,4), competição pelos cátions entre o solvente e o ligante, solvatação desses íons em álcool e efeitos geométricos da superfície (66), sendo o fator solvatação o mais preponderante na análise dos resultados.

Considerando-se a segunda possibilidade como verdadeira

ra, pode-se sugerir uma explicação para o comportamento dos íons metálicos nos solventes álcool e acetona frente o ligante etilenodiamina ancorado à superfície. Em acetona todos os íons estão menos solvatados que em álcool. Isto é o que se espera com base nos valores do número de doação e constante dielétrica desses solventes, que são 17,0 e 20,7 para acetona e 20,0 e 24,3 para o álcool, respectivamente (67,68). Por outro lado, os resultados da literatura (69) mostram que as energias de ligação entre os alcóis metílico e etílico e dos íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  são aproximadamente iguais às energias de ligação do íon cloreto com os referidos cátions, ao passo que, a energia de ligação da acetona com os íons citados, é bem menor que a energia de ligação desses cátions com os íons cloreto. Estes fatos justificam, portanto, porque os íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  estão mais fortemente solvatados em álcool que em acetona. No que se refere a solvatação dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em álcool, espera-se que eles estejam mais fortemente solvatados, uma vez que são mais solúveis que os íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  nesse solvente. Em acetona o cátion  $\text{Zn}^{2+}$  deve apresentar uma solvatação semelhante aos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . Como já foi dito anteriormente, o sal  $\text{NiCl}_2$  não é solúvel em acetona. Em outras palavras, isto quer dizer que a ligação cloreto-níquel é muito mais forte que a ligação acetona níquel, e em consequência disso os íons não são solvatados em a acetona. Considerando, portanto, que os íons em acetona estão menos solvatados que em álcool, então, nesta condição, os íons podem se aproximar mais facilmente dos grupos etilenodiaminas ancorados, tanto como os "livres" como com os que estão ligados por ponte de hidrogênio com os grupos silanóis da superfície e interagir mais fortemente com eles.

Entretanto, em álcool, como os íons estão mais fortemente solvatados, uma aproximação mais íntima entre os íons metálicos e os grupos etilenodiamina pode ser supostamente menor. De sorte que, a interação entre eles não é suficiente para romper todas as formas de ligação que o grupo etilenodiamina apresenta na superfície. Assim sendo, só os grupos etilenodiaminas livres coordenaram-se aos íons metálicos. Entende-se por grupos livres, a etilenodiamina que dispõe de menos ponte de hidrogênio para torná-la rígida na estrutura do sólido. Além disso, as restrições impostas pelas propriedades geométricas superficiais da sílica modificada com AEAPS, ativando como fator estérico, impedem que a reação de alguns cátions com os grupos ligantes da superfície venha a ocorrer. Esta consideração pode ser entendida a partir das observações feitas por alguns pesquisadores como Roumeliotis e Unger (70). Estes pesquisadores observaram que o diâmetro dos poros e volume dos poros foram reduzidos de 50 a 40% respectivamente, após a reação da sílica original com hexadecildimetilclorosilano. Assim o bloqueio estérico dos poros pode ser provavelmente o fator que faz descrever o número de grupos ligantes titulados pelos íons metálicos e especialmente aqueles altamente solvatados (72), quando a superfície é funcionalizada com grupos orgânicos que possuem caráter complexante.

Segundo Marton e colaboradores (71), uma diferença entre os valores dos logaritmos decimais das constantes de estabilidade, metal-ligante, de dois ou mais íons metálicos igual ou acima de 1,5, sugere que íons metálicos podem ser separados em uma coluna. Neste caso a fase estacionária é o material adsorvente com grupos etilenodiaminas immobilizados na superfície



cie do mesmo. Com base nessa suposição e nos valores de log K determinados para os cátions estudados e que são encontrados na tabela 11, pode-se esperar que os pares de íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em solução alcoólica sejam separados em uma coluna contendo sílica gel modificada com AEAPS, pois são os únicos, cuja diferença entre os log K não maiores que 1,5.

Os valores de log K determinados experimentalmente neste trabalho diferem bastante dos valores encontrados na literatura (72), para os compostos análogos em solução aquosa. Marton e colaboradores trabalhando com o ligante etilenodiamina imobilizada a um polímero orgânico, através do radical propila, em meio aquoso, obteve valores de log K bem próximos aos dos sistemas homogêneos análogos, estudados em solução aquosa (72).

Des das considerações pode-se compreender que ou a estrutura da sílica gel ou o meio de reação, ou ainda ambos, desempenham importante controle dos valores das constantes de estabilidade dos complexos formados.

## 5. Espectros eletrônicos de adsorção dos íons metálicos de cobalto níquel e cobre na região do visível e do infravermelho próximo

A configuração do estado fundamental dos íons bivalentes estudados é  $3d^n$ . Nestes íons a energia de separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado resultantes do acoplamento normal de Russel Saunders (1,1) é consideravelmente maior do que a energia dos estados gerados pelo acoplamento spin-órbita (S,1). Por este motivo apenas o acoplamento (1,1) será considerado no processo de atribuição de simetrias pontual desses íons.

Os termos que resultam do acoplamento (1,1) são expresso por  $^{2S+1}L$ , onde S é o momento angular de spin total e L é o momento angular orbital total. Na tabela 12 são mostrados os termos originários das várias configurações  $d$  de elétrons equivalentes. No íon livre os termos de uma determinada configuração apresentam energias diferentes. Este fato tem origem nos vários arranjos eletrônicos que se processam na última camada eletrônica dos íons produzindo diferentes energias de repulsão eletrônicas.

A degenerescência associada a cada termo é dada por  $(2S+1)(2L+1)$ , sendo  $(2S+1)$  a degenerescência de spin e  $(2L+1)$ , a degenerescência de órbita. Sob a influência de uma circunvizinhança química os termos são desdobrados segundo a simetria geométrica da vizinhança que circundam os íons. A tabela 13 mostra o desdobramento de alguns termos em uma simetria cúbica considerando a aproximação de campo fraco. Na aproximação de campo fraco admite-se que a perturbação é pequena comparada com as forças de repulsão intereletrônicas, porém, maior do que as forças de acoplamento spin-órbita.

TABELA 12

Termos provenientes das configurações d de elétrons equivalentes(73)

Configuração Eletrônica	Termos
$d^1, d^9$	$^2D$
$d^2, d^8$	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
$d^3, d^7$	$^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
$d^4, d^6$	$^1S(2), ^1D(2), ^1F, ^1G(2), ^1I^3P(2),$ $^3D, ^3F(2), ^3G, ^3H e ^5D$
$d^5$	$^2S, ^2P, ^2D(3), ^2F(2), ^2G(2), ^2H, ^2I,$ $^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$

Tabela 13

Comportamento dos estados de energia atômicas S, P, D, F e G em um campo de simetria cúbica (73)

Estado	Termos em um campo octaédrico
s(1)	$A_{1g}$
P(3)	$T_{1g}$
D(5)	$T_{2g} + E_g$
F(7)	$A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$
G(9)	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Os termos  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $T_{1g}$  e  $T_{2g}$  e  $E_g$  que aparecem na tabela 13 são chamados termos de grupos teóricos ou representações irreduzíveis de grupo. Eles são geralmente os símbolos mais usados pelos espectroscopistas para representar os estados energéticos de átomos, íons, moléculas, etc., e assim sendo uma transição eletrônica é interpretada como a passagem do elétron de um termo para outro. Estes termos são obtidos a partir de considerações teóricas de grupo (74).

O número de transições que pode ocorrer numa determinada simetria é encontrada através de vários cálculos envolvendo métodos de teoria de grupo, isto é, constrói-se uma representação reduzível para o sistema em estudo e a partir dela obtém-se as representações irreduzíveis do grupo pontual a que está associado o sistema. Porém, desde que qualquer transição é função de ambos os estados, estado inicial e estado final, as representações irreduzíveis desses estados devem ser combinados. Isto é feito, tomando-se o produto direto do estado inicial, estado final e operador apropriado de momento de dipolo elétrico ou magnético. Deste modo, para uma transição ser permitida este produto direto deve conter representação totalmente simétrica do grupo pontual em consideração, o que ocorre somente quando o caráter do operador aparece como resultado do produto direto dos dois estados.

As transições eletrônicas que ocorrem nos metais de transição são essencialmente de dipolo elétrico. Pela regra de Laporte só transição com  $\Delta l = \pm 1$  são permitidas. Em obediência à esta regra, transições nesses íons não deviam ocorrer, entretanto, elas acontecem devido à mecanismos conhecidos como acoplamento vibrônico, que acontece no composto que tem centro de inver

são e acoplamento que resulta da mistura de orbitais de  $d$  e  $p$  do íon livre entre si em alguma proporção. Espera-se que, portanto, uma transição, num íon livre, que envolve transferência de elétron de um orbital  $d$  para um orbital  $p$ , quando o íon toma parte de um composto. Como é possível a transferência de um orbital  $d$  para o  $p$ , as transições normalmente proibidas podem ocorrer com uma intensidade pequena, aproximadamente proporcional ao grau em que os orbitais  $d$  e  $p$  encontram-se misturados. Este tipo de mecanismo ocorre nos compostos que não tem centro de inversão (75).

No acoplamento vibrônico o íon metálico encontra-se no centro de simetria do composto e portanto os orbitais  $p$  e  $d$  não podem misturar-se da forma como no caso anterior. Aqui a regra é violada devido às vibrações moleculares. Estas vibrações fazem com que o íon metálico permaneça por algum tempo fora da posição de equilíbrio e, portanto, desde que ele não esteja por muito tempo no centro de simetria, os orbitais  $d$  e  $p$  podem misturar-se (75). Levando-se em conta estes dois fatores, a teoria, permite prever que nos complexos octaédricos, todas as transições  $d-d$ , devem ser fracas, e que as transições proibidas por spin devem ser muito menos intensas que as outras. Nos espectros tetraédricos a intensidade das transições  $d-d$  deve ser notadamente maior, pois o íon metálico não se encontra no centro de simetria, porém será muito menor que a das transições permitidas.

Por outro lado, transições nas quais há mudança no número de elétrons não emparelhados são proibidas, isto é, para uma transição ter absorção ótica,  $\Delta S=0$ . Transições para a qual  $\Delta S \neq 0$  é dita ser proibida por spin. Para os íons de metais de transição da primeira série, a intensidade das bandas proibidas por spin é usualmente cerca de cem vezes menor, que às transições per-

mitidas por  $\Delta S$ . Nos íons mais pesados a regra de relação de spin é relaxada, e as intensidades das bandas proibidas por spin são aproximadamente iguais às daquelas permitidas por spin (73). Por causa de todas estas restrições, o número de transições observadas nos espectros é bem menor do que o calculado com base em teoria do grupo.

Para uma transição de dipolo elétrico ser intensa, é necessário que haja uma variação relativamente grande do momento de dipolo elétrico durante a transição, caso contrário, uma transição de baixa intensidade deve ser observada.

Na tentativa de designar simetrias para as circunvizinhanças químicas dos íons metálicos  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  nos complexos que foram preparados, foram registrados espectros eletrônicos de absorção nas regiões do visível e infravermelho próximo.

Uma descrição sucinta das simetrias mais prováveis dos complexos desses íons com sílica funcionalizada será feita antes da análise dos espectros.

#### Complexo octaédrico de cobalto(II)

Em simetria octaédrica, o estado fundamental  $^4F$  desdobra-se em  $^4T_{1g}$ ,  $^4T_{2g}$  e  $^4A_{2g}$ , na ordem crescente de energia, enquanto que o estado excitado  $^4P$  dá origem a  $^4T_{1g}(P)$  (73).

Três transições eletrônicas permitidas por spin pode ocorrer a partir do estado fundamental  $^4T_{1g}(F)$ :

1. A primeira,  $\nu_1 (^4T_{2g} \leftarrow ^4T_{1g})$ , é normalmente encontrada na região do infravermelho próximo, entre  $8000-10000 \text{ cm}^{-1}$  (76, 77);

2. A segunda banda,  $\nu_2(4A_2 \leftarrow 4T_{1g})$ , encontrada entre 12000 e 17000  $\text{cm}^{-1}$ , não é normalmente observada sendo formalmente uma transição de dois elétrons em campo forte (73);

3. A terceira banda,  $\nu_3 [2P, 2G, 4T_{1g}(P) \leftarrow 4T_{1g}(P)]$ , ocorre geralmente na região de 16000 a 22000  $\text{cm}^{-1}$  (78-80). A designação de uma banda observada nos espectros de complexos de  $\text{Co}^{2+}$  como sendo para o estado  $4A_{2g}$  deve ser feita com cautela (73). Teoricamente, a razão das energias das transições  $\nu_2$  e  $\nu_1$ , isto é,  $\nu_2/\nu_1$  é esperada dentro do intervalo de 2,1 a 2,2, levando-se em conta os valores determinados para a razão  $Dq/B$ , nos complexos de  $\text{Co}^{2+}$  octaédricos. Sendo que  $Dq$  e  $B$  são os parâmetros de campo ligante que representam a diferença de energia entre os orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  e os efeitos das repulsões eletrônicas, respectivamente. A posição da banda  $\nu_2$  pode ser predita se a banda  $\nu_1$  for observada.

#### Complexo tetraédrico de cobalto(II)

Em simetria tetraédrica o estado fundamental  $4F$  desdobra-se em  $4A_2$ ,  $4T_2$  e  $4T_1(F)$ , na ordem crescente de energia, ao passo que o estado excitado  $4p$  dá origem a um único termo  $4T_1(P)$  (73, 74).

Três transições eletrônicas permitidas por spin ocorrem a partir do estado fundamental  $4A_2$ .

1. A primeira,  $\nu_1(4T_2 \leftarrow 4A_2)$ , igual a  $10 Dq$  ocorre na região do infravermelho entre 3000 e 5000  $\text{cm}^{-1}$  e que dificilmente é observada (73,81).

2. A segunda transição,  $\nu_2(4T_1(F) \leftarrow 4A_2)$ , frequentemente



é larga e aparece na região do infravermelho próximo entre 5000 e 10000  $\text{cm}^{-1}$  (73,81,82).

3. A terceira banda  $\nu_3$  ( ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$ ), ocorre na região do visível entre 12000 a 20000  $\text{cm}^{-1}$  (73,83). As intensidades dessas bandas são da ordem de  $10-10^2$  para  $\nu_2$  e  $10^2-2 \times 10^3$   $\text{l cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$  para  $\nu_3$ .

A cor azul que frequentemente caracteriza o  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico é devida à banda  $\nu_3$  (73).

O espectro eletrônico do complexo de cloreto de cobalto(II) com sílica gel funcionalizada é apresentada na figura 29.

#### Complexo octaédrico de níquel(II)

Em um campo ligante de simetria octaédrica o termo fundamental  ${}^3F$  encontra-se desdobrado em  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3T_{2g}$  e  ${}^3T_{1g}$  em ordem crescente de energia, e o estado excitado  ${}^3P$  dá origem a apenas um termo, o  ${}^3T_{1g}$  (73).

Três transições eletrônicas permitidas por spin ocorrem a partir do estado fundamental  ${}^3A_{2g}$ .

1. A primeira,  $\nu_1$  ( ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ ), ocorre na região entre 7000 e 12000  $\text{cm}^{-1}$  (73), e corresponde a  $10 Dq$ ;

2. A segunda banda,  $\nu_2$  ( ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ ), ocorre no intervalo de 12000 a 20000  $\text{cm}^{-1}$  (73);

3. A terceira,  $\nu_3$  ( ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ ), é encontrada na região de 21000 a 30000  $\text{cm}^{-1}$  (73). Quando o íon  $\text{Ni}^{2+}$  encontra-se em campo de simetria mais baixa que octaédrica, a banda  $\nu_1$  é geralmen

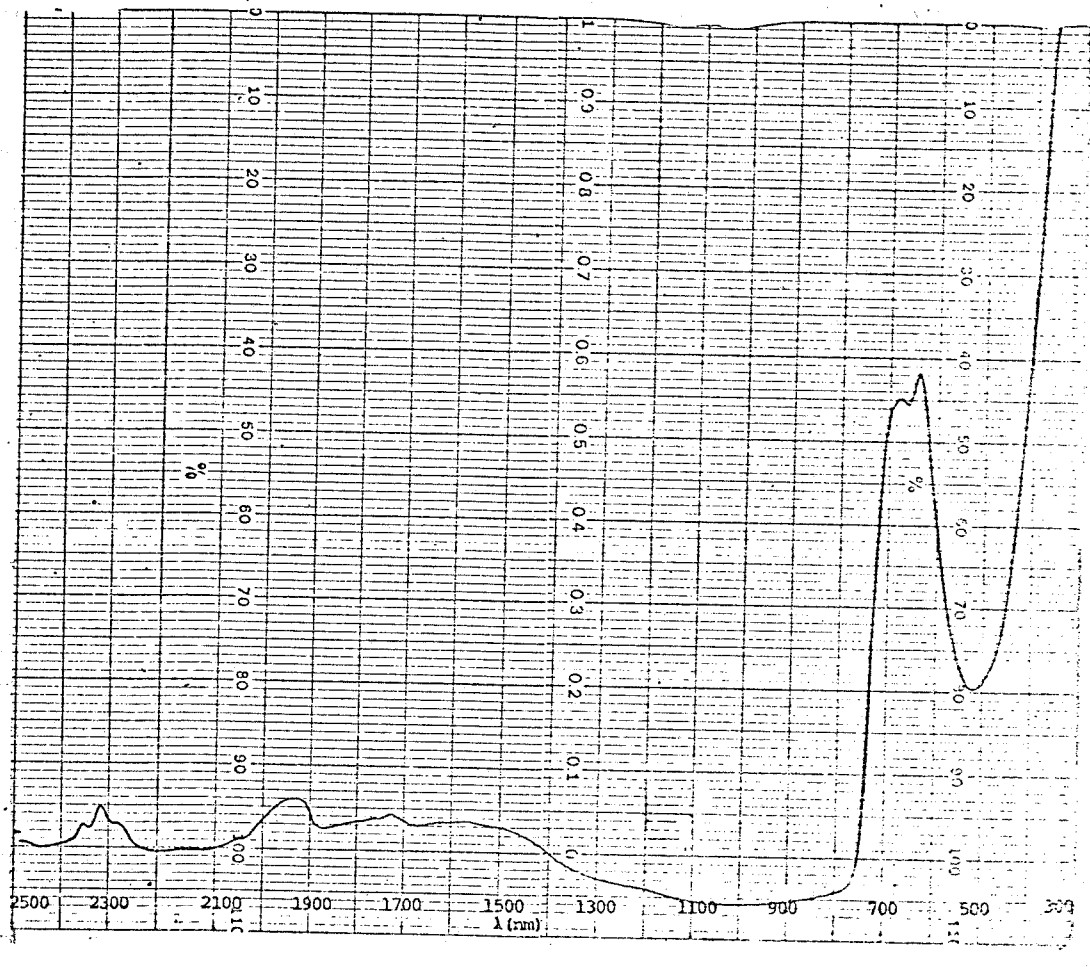


Figura 29. Espectro eletrônico do complexo  $\text{CoCl}_2$  com a sílica funcionalizada em estado sólido.

te observada como um dublete bem definido.

### Complexo tetraédrico de níquel(II)

O estado fundamental  ${}^3F$  em simetria tetraédrica é desdobrado para  ${}^3T_1$ ,  ${}^3T_2$  e  ${}^3A_2$  em ordem crescente de energia. O termo excitado, por outro lado, origina o termo  ${}^3T_1$  (73,74).

Três transições permitidas por spin ocorrem a partir do estado fundamental  ${}^3T_1$ .

1. A primeira,  $\nu_1({}^3T_2 \leftarrow {}^3T_1)$ , que ocorre na região do infravermelho e normalmente não é observada (84,85).

2. A segunda transição,  $\nu_2[{}^3A_2 \leftarrow {}^3T_1(F)]$ , ocorre na região do infravermelho próximo em torno de  $8000\text{ cm}^{-1}$  (84);

3. A terceira,  $\nu_3[{}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)]$ , ocorre na região do visível como uma banda múltipla, próxima a  $16000\text{ cm}^{-1}$  (84).

### Complexo quadrado planar de níquel(II)

Os complexos quadrado planares em sua grande maioria apresentam uma banda forte na região do visível entre  $15000$  e  $25000\text{ cm}^{-1}$  (86,87) e em muitos casos uma segunda banda mais intensa entre  $23000$  a  $30000\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas são conhecidas como  $\nu_2$  e  $\nu_3$ , respectivamente. Às vezes uma terceira banda é observada em energia mais baixa que  $\nu_2$ , e é denotada por  $\nu_1$ .

Os complexos quadrado planares de níquel(II) podem ser distinguidos dos complexos octaédricos e tetraédricos, devido o fato de não apresentarem bandas de absorção abaixo de  $10000\text{ cm}^{-1}$ .

Esta distinção é possível, graças ao desdobramento do campo cristalino nos complexos quadrado planares ser maior que nos complexos octaédricos e tetraédricos.

A figura 30 mostra o espectro do complexo de níquel (II) com sílica funcionalizada.

#### Complexo de cobre(II)

A configuração do estado fundamental do íon de  $\text{Cu}^{2+}$  é  $3d^9$ . O acoplamento normal de Russel-Saunders correspondente a esta configuração produz o termo  $^2D$ . Em simetria octaédrica ele desdobra-se nos estados  $^2E_g$  e  $^2T_{2g}$  em ordem crescente de energia. Em simetria tetraédrica o desdobramento é o mesmo que em simetria octaédrica porém a ordem de energia é inversa, isto é, o termo  $^2T_2$  tem energia mais baixa que o  $^2E$ . Assim, tanto em simetria tetraédrica como simetria octaédrica o íon de  $\text{Cu}^{2+}$  apresenta uma única transição eletrônica. Entretanto, às vezes, o espectro de absorção de  $\text{Cu}^{2+}$  é difícil de ser interpretado. No caso de simetria octaédrica o estado fundamental  $^2E_g$  está sujeito a considerável distorção de Jahn-Teller, onde geralmente esses complexos são distorcidos para simetrias mais baixas como por exemplo, tetragonal (73). Nesta simetria verifica-se a existência de quatro ligações curtas no plano xy e duas longas na direção do eixo z, uma localizada acima e a outra abaixo do plano xy. Tais complexos dão origem a uma banda larga em torno de  $16000 \text{ cm}^{-1}$  em temperatura ambiente (73,88).

Os complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  trigonalmente distorcidos apresentam duas bandas de absorção bem definidas, próximas a  $6000$  e  $15000 \text{ cm}^{-1}$  (89). Estas bandas persistem tanto em estado sólido

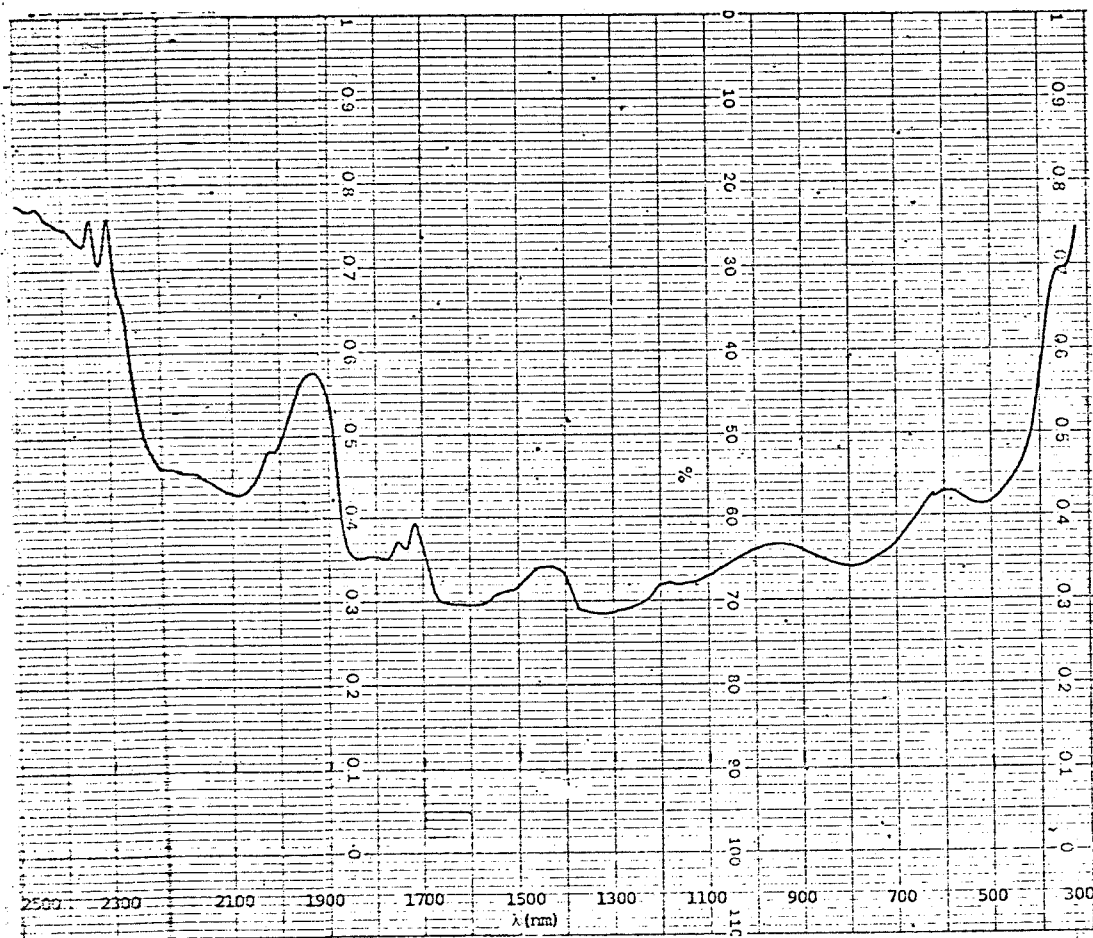


Figura 30. Espectro eletrônico do complexo de  $\text{NiCl}_2$  com sílica funcionalizada em estado sólido.

como em solução.

Assim, há uma distinção clara entre os espectros dos complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  tetraédrico, tetragonal e trigonal. O  $\text{CuCl}_2$  em matriz de  $\text{CsCl}$ , por exemplo, apresenta uma banda em torno de  $9000 \text{ cm}^{-1}$ . Vale acrescentar que na matriz de  $\text{CsCl}$  o  $\text{CuCl}_2$  é tetraédrico regular. Nenhum complexo de  $\text{Cu}^{2+}$  tetraédrico apresenta transição entre  $20000$  e  $10000 \text{ cm}^{-1}$ . Complexo tetraédrico distorcido apresentam em geral duas bandas que move-se para energias mais altas à medida que aumenta a distorção da estereoquímica tetraédrica (91,92).

A figura 31 mostra o espectro eletrônico do complexo de cobre(II) com sílica funcionalizada.

Na parte dos espectros que envolve o infravermelho próximo mostrados nas figuras 29, 30 e 31, nota-se bandas em torno de  $4400$ ,  $5200$  e  $7100 \text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $4400 \text{ cm}^{-1}$  tem sido atribuída como sendo uma banda resultante do estiramento e de formação fora do plano de grupos silanóis,  $\text{Si-OH}$ , da superfície, os quais estão ligados a moléculas de água adsorvidas (7). As bandas em  $5200$  e  $7100$  são atribuídas como sendo modos de combinação de formação com estiramento e primeiro "overtone" de estiramento, respectivamente, do grupo hidróxido de moléculas de água adsorvidas (7).

O espectro eletrônico do complexo de cobalto, apresentado na figura 29, mostra a presença de três bandas. A primeira é fraca e muito larga, não sendo bem definida, situando-se entre  $5260$  e  $8500 \text{ cm}^{-1}$  do espectro. Por outro lado, a segunda banda é relativamente estreita, quando comparada com a primeira, e muito forte, situando-se na região do espectro visível em torno de  $17000 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda apresenta três componentes cujas frequên

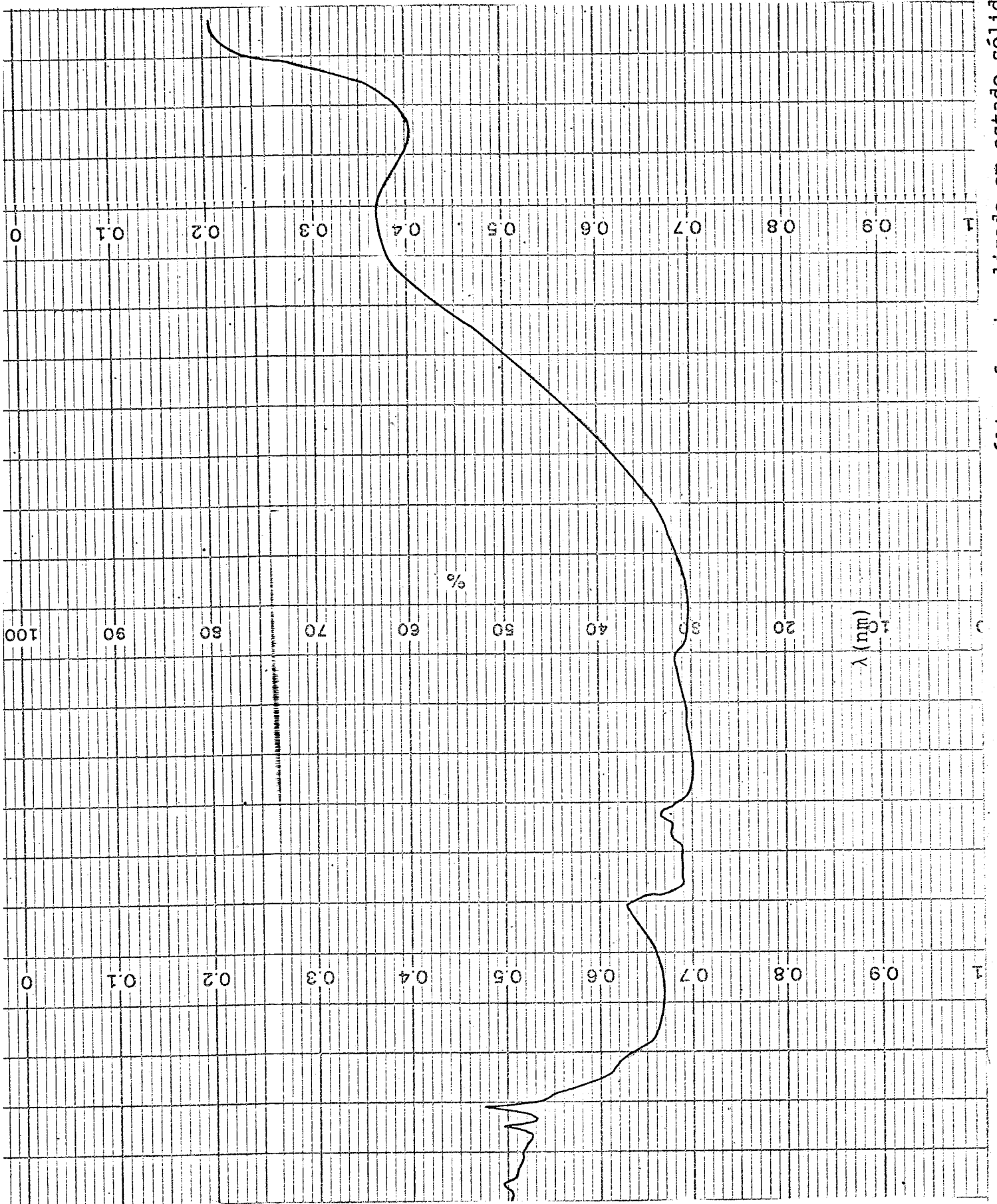


Figura 31. Espectro eletrônico do complexo de  $\text{CuCl}_2$  com a sílica funcionalizada em estado sólido.

cias são encontradas em 14925 , 16400 e 18520  $\text{cm}^{-1}$ . A ampliação desta banda, a qual é apresentada na figura 32, possibilitou uma maior visualização destes três componentes e conseqüentemente a designação dos valores acima referidos. A terceira banda, apresenta uma intensidade muito grande e tem início na região próxima do ultravioleta acima de 2500  $\text{cm}^{-1}$  e que não é vista na figura 29.

Comparando-se essas bandas, no que diz respeito às suas frequências e formas estrutural, com as bandas dos complexos de cobalto que são encontradas para as mais variadas simetrias de campo cristalino, como por exemplo, octaédrica, tetragonal, tetraédrica, trigonal, etc, observa-se que há uma semelhança muito grande entre a segunda banda do complexo de cloreto de cobalto e AEAPS ancorada e a banda na região visível do complexo de cloreto de cobalto com duas moléculas de piridina, ou seja,  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ , em particular, com as transições que ocorrem do lado de mais baixa energia, cujos componentes são encontrados nas frequências de 15150, 15870 , 16666 e 19420  $\text{cm}^{-1}$ . A simetria proposta para o complexo de cloreto de cobalto com as duas moléculas de piridina foi a tetraédrica (83).

Com base nos dados de equilíbrio, onde se obteve uma relação molar metal ligante de 1:1, e nos dados espectrais, pode-se sugerir que a circunvizinhança de cobalto(II) tem simetria tetraédrica, em princípio.

O espectro eletrônico do complexo de níquel(II) apresenta três bandas, cujas posições são encontradas em 8330, 10530 , 16660 e 28570  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que os dois primeiros valores correspondem às acompanhantes da primeira banda. Os outros dois valores correspondem à segunda e terceira banda, respectivamente.



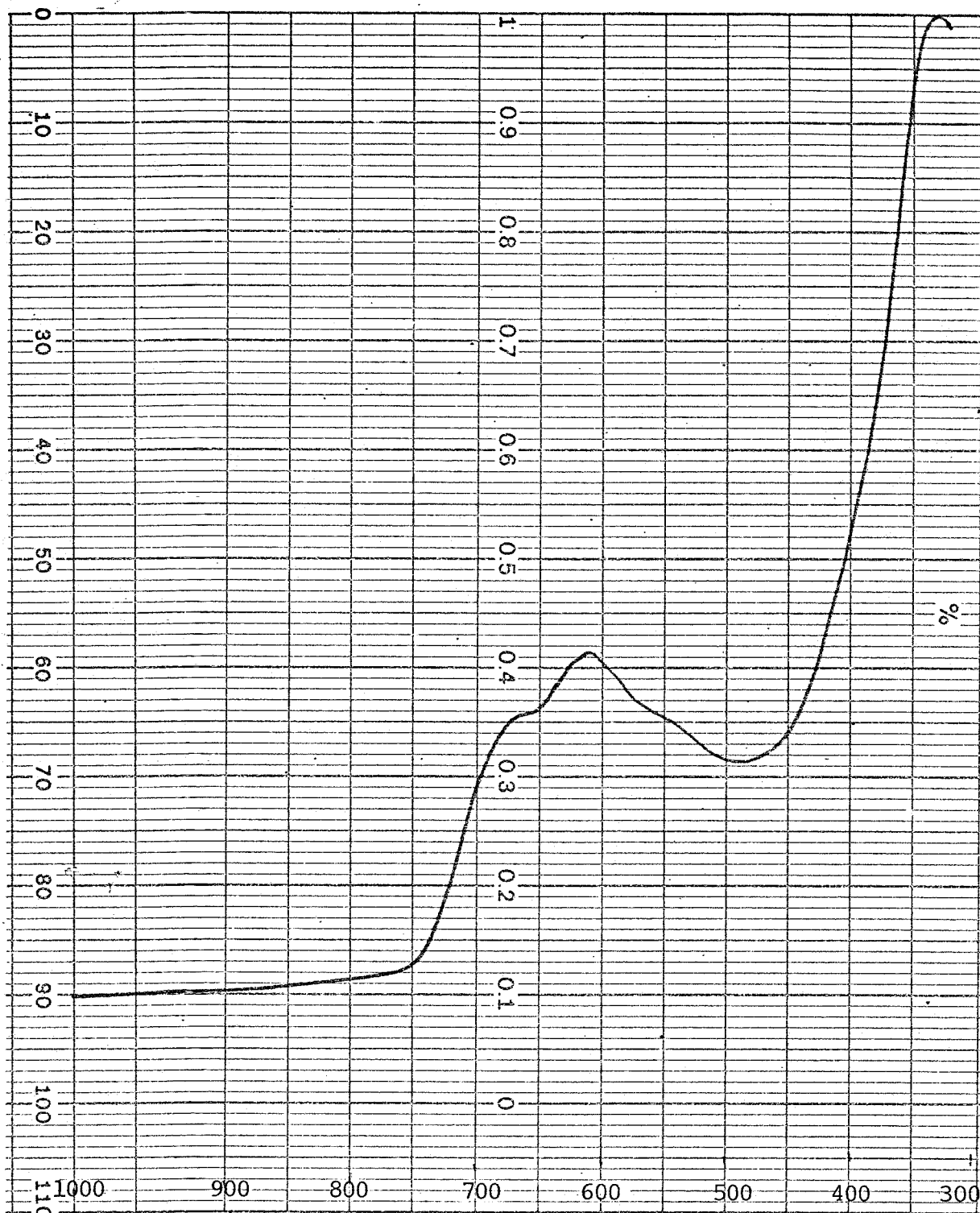


Figura 32 . Ampliação da segunda banda do complexo de  $\text{CoCl}_2$  com sílica funcionalizada encontrada no espectro da figura 29.

As posições e intensidades relativas dessas bandas são compatíveis tanto com uma atribuição octaédrica distorcida como quadrado planar. Considerando-se porém, que nos complexos quadrado planar a banda de energia mais baixa só é desdobrada quando o ligante contém átomo de enxofre como elemento complexante, pode-se sugerir, com base no desdobramento da primeira banda observada no espectro e descrição encontradas na literatura (73,74), que a simetria mais provável para o complexo de níquel(II) seria pseudo-octaédrica.

O espectro eletrônico do complexo de cobre apresenta duas bandas. A primeira é muito larga e situa-se em torno de  $16000\text{ cm}^{-1}$ . A presença desta banda nos espectros de cobre (II) indica que a simetria em volta do íon é tetragonal conforme descrição da literatura (73). Todavia, de acordo com os dados obtidos a partir das medições de equilíbrio, esta simetria não era esperada para o complexo de cobre(II), uma vez que, foi encontrada uma relação molar metal-ligante de 1:1 para este complexo. A segunda banda apresenta uma intensidade muito grande e tem início em torno de  $22000\text{ cm}^{-1}$  e não é vista na figura 31.

## 6. Medidas de calores de adsorção por titulação calorimétrica

Valores de constante de equilíbrio,  $K$ , para ionização de prótons (93-95) e formação de complexos metálicos (96-98) podem ser calculados a partir de informações de dados de titulação calorimétrica. Ao mesmo tempo, variações nos valores de entalpia ( $\Delta H$ ) e variação de entropia ( $\Delta S$ ) podem também ser obtidos de dados calorimétricos. A titulação calorimétrica é geralmente usada para a determinação de valores de  $K$  para sistemas cujos estudos são difíceis por outros métodos, isto é, não-aquosos, sistemas altamente ácido ou básico e complexos fracos entre cátions metálicos e certos ligantes (99).

Em titulação calorimétrica um reagente é titulado por outro e a temperatura do sistema é medida como uma função do titulante adicionado. A variação de temperatura pode resultar de interações do tipo físico ou do tipo químico. A análise dos dados de temperatura e volume do titulante adicionado, pode fornecer informações a respeito dos tipos e números de reações, que estão ocorrendo num determinado sistema, bem como, para calcular valores de  $K$  e  $\Delta H$  de reações reversíveis. As titulações são geralmente feitas em condições as mais adiabáticas possíveis.

Dois tipos de titulações calorimétricas são conhecidas: incremental e contínua. No primeiro tipo o titulante é adicionado incrementalmente e a temperatura registrada depois de cada adição, a temperatura inicial é atingida a cada incremento e nova adição é feita com o respectivo titulante. Na titulação calorimétrica contínua o titulante é adicionado em uma velocidade constante até um determinado tempo, e a temperatura é registrada continuamente. Os sistemas que podem ser estudados por esta técnica

ca, estão limitados àqueles onde as reações envolvidas são bastante rápidas (99).

Os termogramas de uma titulação calorimétrica são gráficos de temperatura contra número de moles adicionado ou tempo de adição do titulante. O termograma de uma titulação contínua é equivalente ao termograma construído a partir de dados obtidos de um grande número de titulação incremental.

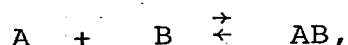
A constante de equilíbrio de uma dada reação pode ser determinada por titulação calorimétrica, se os valores de  $K$  e  $\Delta H$  para a reação total, que ocorre no vaso de reação estão dentro de certos limites. Isto porque os termogramas em formas de curvas, de sistemas com valores de  $K$  maior que  $10^4$  diferem muito pouco umas das outras; portanto, é difícil fazer cálculos precisos de  $K$  nesta região. Para reações com  $K < 0$ , muito pouca reação ocorre e por conseguinte muito pouco calor é liberado ou absorvido. A dependência dos termogramas em  $\Delta H$  é óbvia, uma vez que, em sendo  $\Delta H$  pequeno a variação de calor no vaso de reação é correspondentemente baixa, após cada adição do titulante. Assim para se ter termogramas funcionais deve ter-se valores baixos de  $K$  e valores altos de  $\Delta H$ .

O sucesso da aplicação do método calorimétrico para a determinação de constante de equilíbrio de uma unidade sistema depende, portanto, da constante de equilíbrio ser pequena, ou seja,  $0 < \log K < 4$  e  $\Delta H$  ser relativamente grande.

Existem na literatura vários métodos gráficos e numéricos para se calcular os valores de  $K$  e  $\Delta H$  simultaneamente, como por exemplo, os métodos gráficos de Bolles e Drago (100) e o método das tangentes (101). Um dos métodos numéricos mais utilizados é o dos mínimos quadrados (102). Os métodos gráficos são

utilizados quando se deseja apenas valores aproximados das grandezas que estão sendo calculados. Para se obter valores mais exatos, os métodos numéricos são os indicados.

O método de cálculo desenvolvido por Christensen e colaboradores (103) para determinação de constantes de equilíbrio e variação de entalpia por titulação calorimétrica, de modo geral, por si só é suficiente. Por exemplo, para sistemas do tipo onde duas soluções, uma de espécie A e outra de espécie B são misturadas para produzir uma solução de espécie AB, de acordo com a equação:

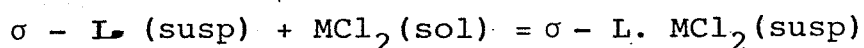


o método de Christensen conduz a resultados satisfatórios sem o auxílio de outros métodos. Porém, para sistemas do tipo estudado neste trabalho onde as espécies A e AB são sólidos amorfos em suspensão num solvente, o método de Christensen por si só não é suficiente para se determinar os valores de  $\Delta H$  e K. Nestes sistemas, necessita-se conhecer as concentrações da espécie B no estado de equilíbrio, nas fases sólida e líquida, após cada adição de incremento da espécie B à suspensão da espécie A. Em vista disso medidas auxiliares foram feitas, utilizando-se o método convencional da titulação complexiométrica, para a determinação das concentrações da espécie B ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) nas fases sólida e líquida, respectivamente.

A equação, a partir da qual se fez a interpretação dos dados relativos as medidas calorimétricas e de equilíbrio, é expressa como  $\frac{x}{H} = \frac{1}{(K_e - 1)H_m} + \left(\frac{1}{H_m}\right)x$ , sendo  $K_e$  constante de equilíbrio aparente; H é a entalpia de adsorção observada por uni

dade de massa do material adsorvente;  $x$  é a fração molar do adsorbato ou soluto em solução, em equilíbrio com a concentração do adsorbato na fase sólida;  $H_m$  é a entalpia relativa a adsorção de uma camada do soluto na superfície de um grama de adsorvente.

Para se compreender melhor o significado das grandezas que foram determinadas neste trabalho, faz-se necessário definir pelo menos uma delas, para o sistema estudado:



(onde  $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ).

Para este sistema a variação de entalpia resultante é dada por variação de entalpia de cada parcela do lado direito da reação, menos a variação de entalpia de cada parcela do lado esquerdo da reação.

Para se obter a variação de entalpia molar padrão da reação,  $\Delta H^\ominus$ , e onde  $\ominus$  representa padrão, faz-se mister conhecer-se as entalpias molares padrões,  $H^\ominus$ , de todos os componentes da reação (104). Porém, como os valores destas grandezas não foram determinadas por falta de conhecimento de valores de parâmetros tais como, entalpia molar padrão em diluição infinita, volume molar e coeficiente de atividades dos íons em solução, bem como coeficientes de atividade do solvente e do soluto na fase sólida, etc., não é possível determinar-se  $\Delta H^\ominus$ , mas  $\Delta H^\ominus P^\ominus$  e  $T^\ominus$ . A pressão  $P^\ominus$ , e temperatura padrão,  $T^\ominus$ , são definidas como sendo igual a 101,325 kPa ( $\approx 1$  atm) e  $(298,17 \pm 0,05)K$ , respectivamente. Os resultados das medidas de adsorção dos íons metálicos na superfície e da sílica funcionalizada são apresentados nas figuras 33 a 36. As isotermas foram expressas em termos do calor de adsorção

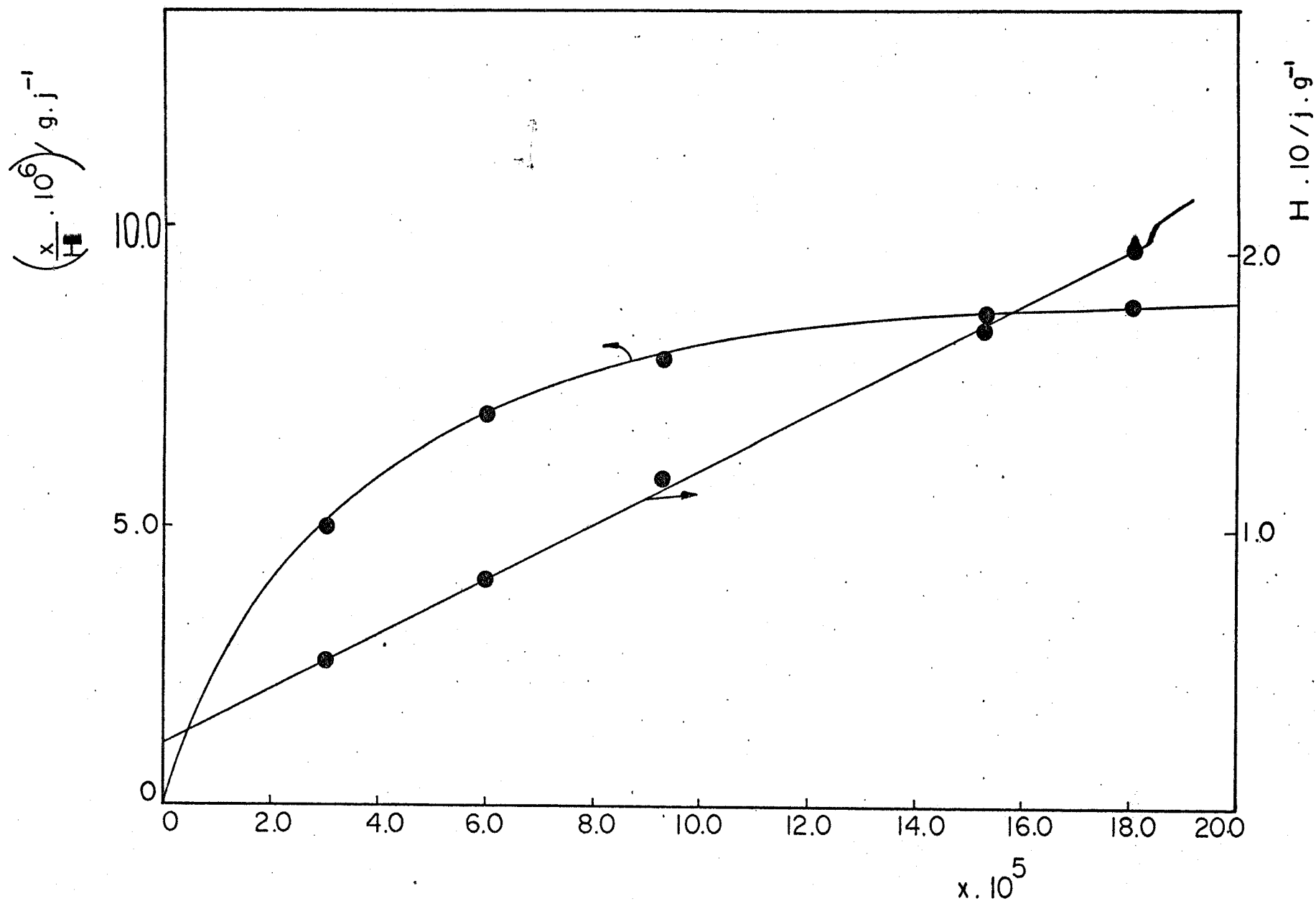


Figura 33. Calor para adsorção para adsorção de  $\text{CuCl}_2$  de álcool em  $25^\circ\text{C}$  na superfície da sílica funcionalizada versus fração molar do  $\text{CuCl}_2$  em solução. A linha reta é linearização da isoterma de adsorção

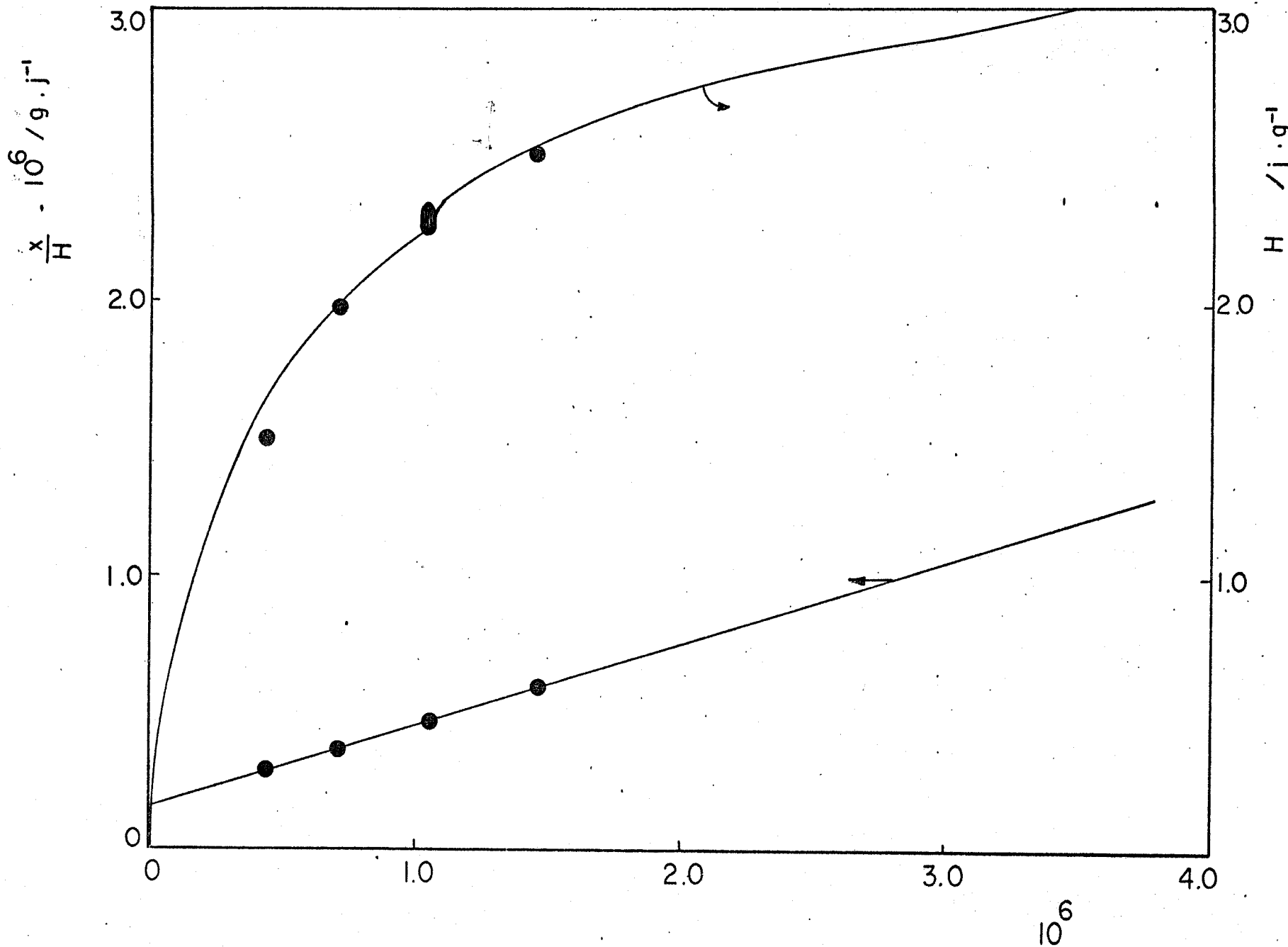


Figura 34. Calor de adsorção para adsorção de  $\text{CoCl}_2$  de acetona em  $25^\circ\text{C}$  na superfície de sílica gel funcionalizada versus fração molar de  $\text{Co}^{2+}$  em solução. A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção.



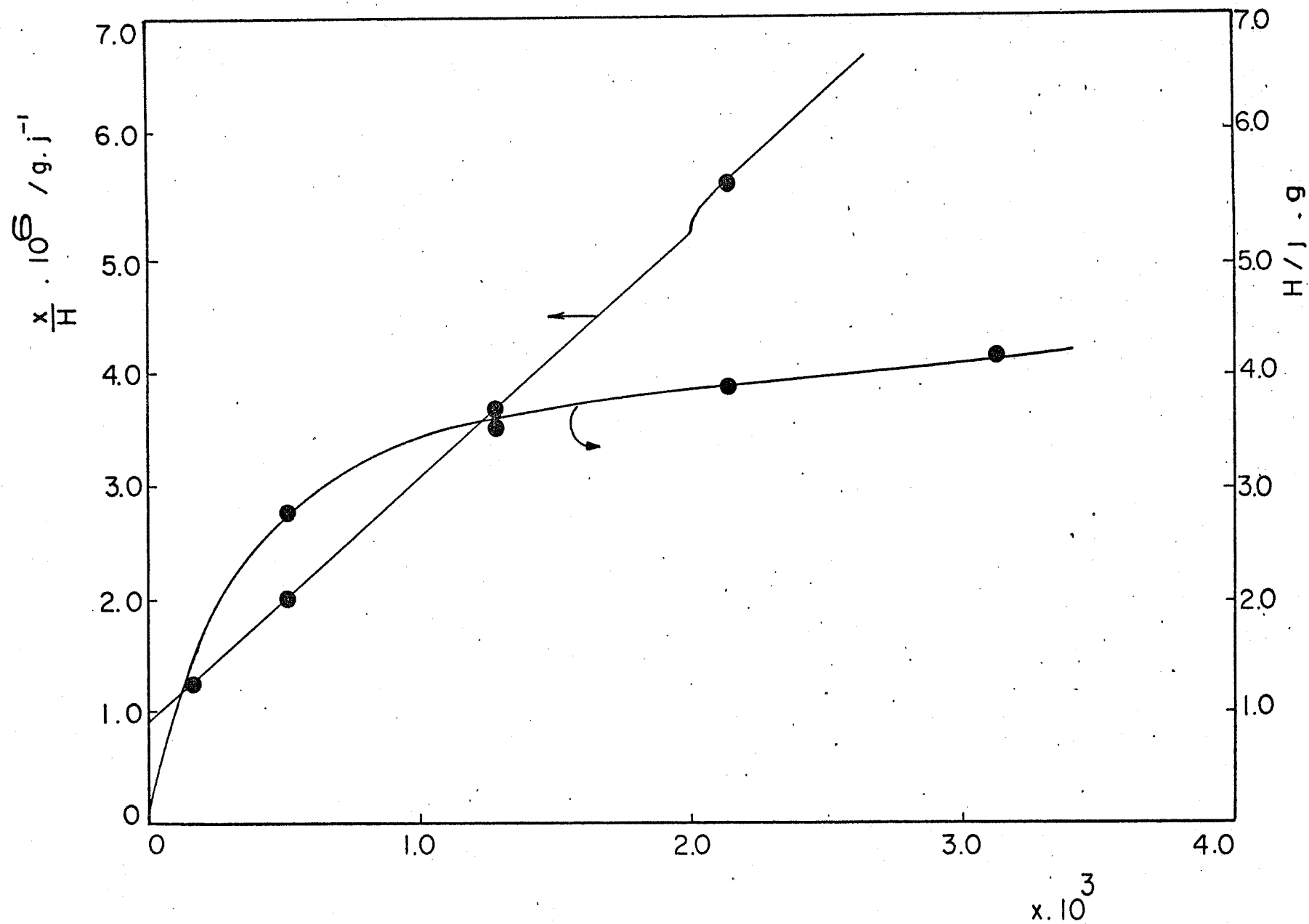


Figura 35. Calor de adsorção de  $ZnCl_2$  de acetona a  $25^\circ C$  na sílica funcionalizada versus fração molar do  $Zn^{2+}$  em solução. A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção.

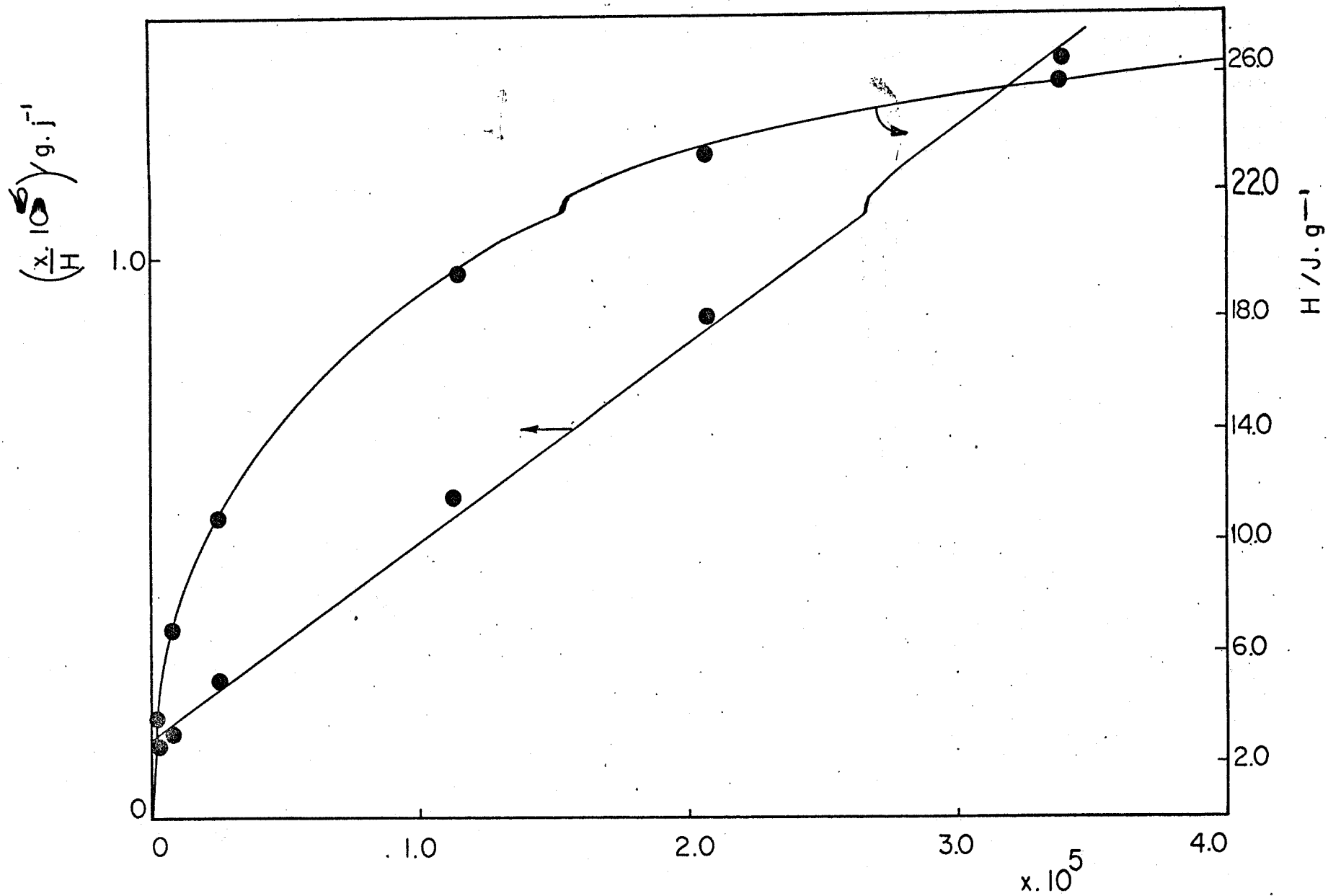


Figura 36. Calor de adsorção para adsorção de  $\text{CuCl}_2$  de acetona a  $25^\circ\text{C}$  na sílica funcionalizada versus fração molar do  $\text{CuCl}_2$  em solução. A linha reta é a linearização da isoterma de adsorção.

por unidade de massa do adsorvente e da fração molar do adsorbato em solução. Estas figuras foram construídas a partir de medidas de  $x$  e  $H$  encontrados nas tabelas de 14 a 17, determinados experimentalmente através de medidas de equilíbrio e titulação calorimétrica.

Na tabela 18 estão listados os valores de  $H_m^\ominus$ ,  $\log K^\ominus$ ,  $\Delta H^\ominus$ ,  $\Delta G^\ominus$  e  $\Delta S^\ominus$ , determinados para os sistemas em estudo, nos solventes álcool e acetona. Os dados da tabela 18 foram calculados fazendo-se uso das equações:

$$\frac{x}{n^\ominus} = \frac{1}{(K_e - 1)} \left( \frac{1}{n_m^\ominus} \right) + \left( \frac{1}{n_m^\ominus} \right) x$$

$$\frac{x}{H} = \frac{1}{(K_e - 1)} \left( \frac{1}{H_m} \right) + \left( \frac{1}{H_m} \right) x$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

$$RT \ln K_e = T\Delta S + \frac{H_m}{n_m^\ominus}, \text{ onde } \frac{H_m}{n_m^\ominus} = \Delta H$$

e das aproximações  $\Delta H = \Delta H^\ominus$  e  $K_e = K^\ominus$

Os valores de  $H_m$  e  $K_e$  foram determinados utilizando-se o método numérico de regressão linear.

Os valores de frações molares foram calculados, considerando-se a seguinte expressão:

$$bns^2 + (m + aV - n_{ob})ns - aVn_o = 0$$

Tabela 14

Valores de X, H e X/H obtidos para a titulação calorimétrica de sílica funcionalizada 0,10200 g com  $\text{CuCl}_2$  0,0515 M em álcool

$x \cdot 10^5$	$- H(\text{Jg}^{-1})$	$- \frac{X}{H} \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{J}^{-1})$
3,10	12,26	2,53
6,00	14,63	4,10
9,25	15,69	5,90
15,27	17,90	8,53
18,00	18,00	10,00

Tabela 15

Valores de X, H e X/H obtidos para a titulação calorimétrica de sílica funcionalizada 0,21000 g com  $\text{CuCl}_2$  0,0265 M em acetona

$x \cdot 10^5$	$- H(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$- \frac{X}{H} \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{J}^{-1})$
0,04	3,57	0,12
0,09	6,66	0,14
0,26	10,71	0,24
1,12	19,52	0,57
2,07	22,86	0,90
3,40	25,71	1,32

Tabela 16

Valores de X, H e X/H obtidos para a titulação calorimétrica de sílica funcionalizada 0,21000 g com  $\text{CoCl}_2$  0,0075 M em acetona

$X \cdot 10^6$	$-H(\text{Jg}^{-1})$	$-\frac{X}{H} \cdot 10^6 (\text{g} \cdot \text{J}^{-1})$
0,43	1,48	0,29
0,71	1,90	0,37
1,05	2,27	0,46
1,46	2,46	0,59
4,13	2,95	1,39

Tabela 17

Valores de X, H e X/H obtidos para a titulação calorimétrica de sílica funcionalizada 0,53000 g com  $\text{ZnCl}_2$  0,10884 M em acetona

$X \cdot 10^5$	$H(\text{Jg}^{-1})$	$\frac{X}{H} \cdot 10^6 (\text{g} \cdot \text{J}^{-1})$
0,16	1,28	1,25
0,50	2,83	1,98
1,29	3,49	3,69
2,13	3,87	5,50
3,14	4,15	7,57

Tabela 18. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos cloretos metálicos divalentes em sílica modificada com AEAPS e em 298 K

Sais	Solvente	log K	$H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CoCl <sub>2</sub>	acetona	6,27	- 3,33	- 6,14	31,23	-15,48
CuCl <sub>2</sub>	acetona	5,40	-28,40	-49,82	-122,39	-13,33
CuCl <sub>2</sub>	alcool	4,65	-20,27	-35,56	- 80,80	- 11,47
ZnCl <sub>2</sub>	acetona	5,35	4,92	8,78	73,69	- 13,19

sendo  $n_s$  número de moles soluto em solução;  $n_o$  número de moles adicionados;  $m$  massa do adsorvente expressa em grama;  $V$  volume do sistema a cada instante expresso em litro;  $a$  e  $b$  são os coeficientes linear e angular, respectivamente, da equação de Langmuir, expressa na forma  $\frac{c}{n^o/g} = a+bc$  onde  $c$  é a concentração do soluto na solução.

A ausência dos resultados envolvendo os cloretos de Cobalto, níquel e zinco em álcool na tabela 18, foi devido a nenhuma variação de calor durante o processo da titulação calorimétrica.

Os valores de  $\Delta H^\ominus$  obtidos para a adsorção cátion AEAPS variam sensivelmente tanto com a natureza do cátion como a natureza do solvente. Esta observação indica que as ligações entre os cátions e os sítios básicos de AEAPS ancorados à superfície tem interações diferentes em ordem de grandeza. Porém, esta afirmação só tem validade, se for considerado que o número de coordenação e estequiometria dos complexos formados é a mesma para todos os cátions bem como, se se admitir que não há ocorrência de nenhuma outra reação no sistema fora aquela entre o ligante e os cátions.

A comparação dos valores das entalpias da reação de AEAPS com  $Cu^{2+}$  em álcool e em acetona, respectivamente, obtidos, utilizando o método da titulação calorimétrica na ausência de sais neutros, com o valor encontrado por Basolo e Murmann (104) para sistema análogo em solução homogênea, tendo como solvente água, nota-se que não há nenhuma concordância entre eles. Vale acrescentar que os valores determinados neste estudo para as variações

de entalpias, tanto em álcool como em acetona, isto é,  $-35,56$  e  $-49,82 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, não maiores que o de Basolo e Murmann,  $31,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  (104). Este valor é considerado para a entalpia da primeira etapa de formação do complexo  $\Delta H_1$  de N-n-propiletienodiamina de cobre(II). Esta diferença de entalpia entre a formação do complexo em solução e fase sólida já era esperada, uma vez que, sabe-se que as interações entre o sal de cobre e a água são relativamente maiores que em álcool ou acetona.

A diferença observada entre as entalpias de AEAPS e o sal de cobre em álcool e acetona são devido as interações cátion-álcool ser mais forte que cátion-acetona. Além disso, o íon cloreto em álcool está mais fortemente solvatado que em acetona(69).

Quanto aos valores de entalpias praticamente zero obtidos para as interações entre os sais de cobalto, níquel e zinco em álcool podem ser justificados sob dois aspectos:

1. Não houve interação entre os sais e o ligante AEAPS ancorado devido, talvez, a fatores cinéticos. Impõe-se que a agitação mecânica a qual o sistema foi submetido, não foi suficiente para tornar mais efetiva a aproximação entre as espécies reagentes.

2. Houve interação, porém, devido a natureza da própria reação, o sistema apresenta uma variação de entalpia muito baixa ou mesmo nula.

Entre estas alternativas a que parece ser a mais viável para explicar as variações de entalpia nula, é a primeira, uma vez que já se sabe dos estudos feitos em equilíbrio, que in



teração existe entre as soluções alcoólicas destes sais e o ligante AEAPS.

Assim como as entalpias, os valores de  $\Delta S^\ominus$  diferem bastante um do outro, tanto em valor absoluto como em sinal. Em regra geral, variações na entalpia em compostos complexos decorre como consequência de substituições nas moléculas do solvente coordenado diretamente as espécies interagentes ou quando ocorre mudanças no número de moléculas que solvatam as espécies reagentes e produtos.

No presente estudo observa-se que uns sistemas apresentam variações de entropia positiva e outras variações de entropia negativa. Uma explicação razoável desses valores são por demais complicado, pois não se sabe com precisão: nem o número de moléculas do solvente que foram substituídos na esfera de coordenação do íon, nem o grau de solvatação das espécies reagentes e produtos no e stado de equilíbrio. Além disso, também se desconhece o efeito da superfície no que diz respeito a sua contribuição nos valores das grandezas termodinâmicas de maneira geral. Entretanto, o que se pode dizer é que: sendo o termo entrópico positivo, a reação é favorecida, enquanto que se ele é negativo a reação sobre um efeito inverso durante o seu processo de andamento.

Sabe-se que a estabilidade termodinâmica de um composto é função de sua energia livre, a qual é obtida através da fórmula:

$\Delta G^\ominus = - RT \ln K^\ominus$ , já citado anteriormente. Os valores de  $\Delta G^\ominus$  são portanto uma função direta de  $K^\ominus$ , isto é, para valores maiores de  $K^\ominus$ , tem-se valores maiores para  $\Delta G^\ominus$  em valor absoluto.

Quando os valores de  $\Delta S^\ominus$  variam no mesmo sentido que os de  $\Delta H^\ominus$ , pode dizer-se que apenas um desses fatores, entálpico ou entrópico, contribue para a estabilização do complexo formado. Porém, quando esses fatores apresentam sinais diferentes, há casos onde ambos contribuem e há casos onde apenas um contribue para a estabilidade das espécies formadas.

À luz do exposto, pode-se estabelecer um critério para dizer qual dos fatores teve maior participação no processo de estabilização do complexo formado entre AEAPS e os cátions metálicos. Assim sendo, pode-se afirmar que para o complexo de cobalto tanto o fator entálpico como o entrópico contribuíram para a estabilidade do complexo. Tendo o fator entrópico participado significativamente para a estabilização do composto. Esta afirmação tem como base o valor baixo de entalpia e o valor alto da constante de equilíbrio. Para o complexo de cobre o termo entálpico é o único responsável pela estabilidade do complexo, uma vez que, o termo entrópico é negativo e como tal é desfavorável a estabilização do mesmo. Para o complexo de zinco o fator entrópico é o responsável por sua estabilidade, uma vez que, o termo entálpico é positivo, e portanto, desfavorável à formação do complexo.

De acordo com os valores de  $\log K$ , a estabilização dos complexos entre AEAPS e os cátions metálicos considerados obedecem a sequência  $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Zn}$ .

Tendo-se observado que as titulações da AEAPS com as soluções dos cátions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em álcool não provocam nenhuma liberação de calor, considerou-se, portanto, que o calor observado nas titulações de AEAPS com os sais hidratados são provocados pela água de hidratação desses cátions. Por isso não se faz nenhuma consideração analítica com respeito aos sistemas em que estes sais foram utilizados.

#### IV - CONCLUSÕES

1. À superfície de um grama de sílica gel foram ancora dos 0,57 mmol de grupos n-propiletilenodiamina. Em vista disso, a área específica superficial da sílica gel original decresceu de cerca de 195  $m^2/g$  após a ancoragem.

2. O número de grupos ancorados por 100  $\text{Å}^2$  de área superficial foi encontrado ser de 0,96 a 0,61, considerando-se as áreas superficiais das sílicas modificada e original, respectivamente. Estimou-se ainda que a distância média entre os grupos ancorados não é menor que 15  $\text{Å}$ , considerando-se que, os grupos funcionais estão ligados à superfície de maneira perpendicular, ou seja, formando um ângulo de noventa graus com esta.

No que se refere aos volumes dos poros, verificou-se que houve uma variação muito pequena, quando passou-se da sílica original para a sílica funcionalizada. Esta observação, entretanto, não pode ser encarada como um fato concreto, uma vez que, os volumes totais dos poros nas duas espécies de materiais foi feita utilizando-se um método que depende de variáveis, como por exemplo, eliminação do ar contido nos poros e decisão de considerar o material seco superficialmente, e que são de difícil controle.

3. A formação dos compostos entre o grupo funcional e os íons metálicos  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  não podem ser identificados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho compreendida entre 4000 - 1200  $\text{cm}^{-1}$ , devido à superposição de bandas.

4. Os compostos formados a partir dos sais dissolvidos em

acetona apresentam uma relação molar de 1:1, entretanto, não se pode precisar o tipo de coordenação que ocorre entre o cátion metálico e o ligante, isto é, se a coordenação é monodentada, ou bidentada como seria o esperado, já que o ligante é bidentado. Em álcool, os compostos de níquel e zinco apresentam uma relação molar um pouco maior que 1:2. Para este comportamento anômalo com relação ao comportamento dos cátions de cobalto e cobre, que apresentam uma relação molar de 1:1, não foi encontrada nenhuma explicação satisfatória dentro do que se conhece a respeito da química de coordenação. Salvo, se se considerar a existência de dois tipos de coordenação, ou seja, coordenação de um metal com dois sítios ligantes e coordenação de um metal com um único sítio ligante, cuja possibilidade não pode ser descartada, uma vez que esta suposição já foi observada por Leyden e colaboradores (10) utilizando espectroscopia foto-acústica para medir a cobertura da superfície funcionalizada com cátions de cobre(II).

Dos resultados das medidas de espectroscopia eletrônica, a indicação mais coerente que emerge para o tipo de coordenação do composto de níquel, é que, duas moléculas do ligante estão coordenadas bidentadamente a este cátion. Por outro lado, no que se refere ao composto de zinco, imagina-se que o mesmo processo de coordenação tenha ocorrido, uma vez que o mesmo apresenta uma relação molar metal-ligante, semelhante a do íon de níquel(II).

5. Com base nos resultados obtidos das medidas de equilíbrio, pode-se estimar um número de coordenação 4 para os cátions de cobalto, cobre e zinco em acetona. Em álcool, o número de coordenação 4 e 6 são os valores mais razoáveis para os pares de cátions cobalto-cobre e níquel-zinco, respectivamente. Os núme

ros de coordenação 4 e 6 para os complexos de cobalto e níquel são compatíveis com as estereoquímicas sugeridas para estes complexos pelas medidas de espectroscopia eletrônica. Por outro lado, o número de coordenação 4 para o complexo de cobre, indicado pelas medidas de equilíbrio não é suportado pela medida de espectroscopia eletrônica, a qual indica um número de coordenação 6.

6. Segundo indicação de Marton e colaboradores (71) no que se refere à separação de íons metálicos em uma coluna cromatográfica, espera-se que, uma coluna contendo sílica gel ancorada com N-(2-etilamina)(3-propilamina)trimetoxissilano tenha capacidade de separar os pares de íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , tendo como fase móvel álcool etílico.

7. Devido a constante de equilíbrio ser muito grande entre os cátions metálicos divalentes cobalto, níquel, cobre e zinco e a AEAPS ancorada à superfície do suporte, não é possível assegurar se a reação total ocorre em uma única etapa, ou se existe mais de uma etapa na formação do complexo final.

8. A cinética da reação dos cátions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com AEAPS ancorada à superfície da sílica acredita-se ser muito lenta em álcool, por isso mesmo, a titulação de AEAPS com estes cátions não fornece resultados satisfatórios.

9. De acordo com os valores das constantes obtidas por titulação calorimétrica a ordem de estabilidade dos complexos encontra-se na sequência  $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Zn}$ .

10. Dentre os metais pesquisados, o cátion de cobre é o

que melhor se presta para a titulação dos grupos AEAPS ancorados na superfície da sílica gel utilizada neste trabalho, porque , além de apresentar uma variação de calor satisfatória, após cada adição da solução de cobre no vaso de reação, mostra uma cinética relativamente rápida. Como se sabe, estas são condições imprescindíveis para uma titulação calorimétrica adequada.

REFERÊNCIAS

1. Bondart, M. Chemtech, 370 (1974).
2. Anderson, J.H. Jr., and Wickersheim, K.A., Surf. Sci., 2, 252 (1964).
3. Kvitek, R. J., Carr, P.W. and Evans, J.F., Anal. Chim. Acta, 124, 229 (1981).
4. Grime, J. K. and Sexton, E.D., Anal. Chem. 54, 902 (1982).
5. Greenberg, S.A., J. Am. Chem. Soc., 80, 6508 (1958).
6. Burwell, R.L. Jr., Pearson, R.G., Haller, G.L.; Tjok, B.P. and Chock, S. P., Inorg. Chem. 4, 1123 (1965).
7. Unger, K. K., "Poros sílica", Elsevier, New York (1979) Chap.3.
8. Unger, K. K., Becker, N. and Roumeliotis, P.J., Chromatogr., 125, 116 (1976).
9. Hartley, F.R. and Vezey, P.N., "Advances in Organometallic Chemistry", Academic Press, New York (1977), vol. 15, p. 189.
10. Leyden, D. E. and Luttrell, G.H., Anal. Chem., 47, 1612 (1975).
11. Snell, K. D. and Keenan, A.G., J. Chem. Soc. Rev., 8, 259 (1979).
12. Murray, R. W., Acc. Chem. Res., 13, 135 (1980).
13. Tanaka, K., Shinoda, S., Takai, N., Takahashi, H. and Saito, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1242 (1980).
14. Burwell, R.L. Jr., and Leal, O., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 342 (1974).
15. Leyden, D. E., Luttrell, G.H., Nonidez, W.K. and Werho, D.B., Anal. Chem. 48, 67 (1976).

16. Leyden, D .E., Luttrell, G.H., Sloan, A.E. and Angelis, N.J., *Anal. Chim. Acta*, 84, 97 (1976).
17. Leyden, D .E., Steele, M.L., Jablonski, B.B. and Somoano, R. B., *Anal. Chim. Acta*, 100, 545 (1978).
18. Campbell, W.J., Spano, E.F. and Green, T.S., *Anal. Chem.*, 38, 987 (1966 ).
19. Luke, C.L. ., *Anal. Chem.*, 36, 318 (1964).
20. Blount C. W., Leyden D.E., Thomas T.L. and Guill S.M., *Anal. Chem.*, 45 , 1045 (1973).
21. Knözinger H. and Rumpf E., *Inorg. Chim. Acta*, 30, 51 (1978).
22. Fulcher, C., Crowell, M.A., Bayliss, R., Holland, K.B. and Jezorek, J.R., *Anal. Chim. Acta*, 129, 29 (1981).
23. Jezorek, J.R., Fulcher, C., Crowell, R.B., Greenwood, B. and Lion, J., *Anal. Chim. Acta*, 131, 223 (1981).
24. Shinoda, S. and Saito, Y., *Inorg. Chim. Acta*, 63, 23 (1982).
25. Okamoto, M. and Kishimoto, H., *J. Chromatogr.* 212, 251 (1981).
26. Allum, K- G., Hancock, R.D., Howell, I.V., McKenzie, S., Pitkethly, R.C. and Robinson, J. *Organomet. Chem.*, 87, 203 (1975).
27. Bowers, L.D. and Carr, P.W., *Anal. Chem.* 48, 544A (1976).
28. Jezorek, J.R. and Freiser, H., *Anal. Chem.*, 51, 366 (1973).
29. McConnel, B.L., Williams, K.C., Daniel, J.L., Stanton, J.H., Irby, B.N., Dugger, D.L. and Martman, R.W., *J. Phys. Chem.*, 68, 2941 (1964).
30. Martinee, A., Setinck, K., Beranck, L., *J. Catal.*, 51, 86 (1978).



31. Vogel, A. I., A Text-book of Practical Organic Chemistry, Longman, 3rd ed. (1970=).
32. Branauer, G., Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Academic Press, New York, vol. 1, 2nd ed. (1963).
33. Rian, J.W., Menzie, G.K. and Speier, J.L., J. Amer. Chem.Soc., 82, 3601 (1960).
34. Speier, J.L., Roth, C.A. and Rian, J.W., J. Org. Chem., 36, 3120 (1971).
35. Hamilton, R.T. and Butler, J.A., J. Chem. Soc., 2283 (1932).
36. Allen, J. A. and Clark, A. J., J. Appl. Chem., 16, 327 (1966).
37. Pray, A.R., Inorg. Syntheses, 5 (1957) 153.
38. J.C. Bailar, H.J. Emoléus, R. Nyholm and A.F. Troturan-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 1, Ed Board (1973).
39. Schwarzenbach, G. and Flaschka, H., "Complexiometric Titrations", Methuen, London, (1969).
40. Ciola, R., Fundamentos da Catálise, Ed. Moderna, São Paulo, 1ª edição (1981).
41. Airoidi, C., "Adutos de Amidas com Tricloreto de antimônio e bismuto; Síntese, Caracterização e Termoquímica"; Tese de Livre Docência, UNICAMP (1979).
42. Volpe, P. L.O., "Estudo Termodinâmico da Interação de Ions Lantanídeos (III) e Ânion Cloreto em N,N-Dimetilacetamida, Tese de Doutorado, UNICAMP (1978).
43. International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Physicochemical Measurements and Standards Sub-Commission on Calibration Test Materials. Henrigan, E.F.G., Pure Appl.

- Chem., 40, 392 (1974).
44. Manual do sistema calorimétrico LKB-8700, LKB Produkter A.B. Bromma Suécia.
  45. Wadsö, I., Science Tools, The LKB Instruments Journal 13, 33 (1966).
  46. Gun, S.R., J. Chem. Thermodynamics 3, 19 (1971).
  47. Shaw, D.J., "Introdução à química dos colóides e de superfícies", Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1975.
  48. Gregg, S.-J. e Sing, K.S.W., "Adsorption Surface and Porosity", Academic Press, New York, (1967).
  49. Young, D.M. and Crowell, A.D., "Physical Adsorption of Gases", Butterworths London, (1962).
  50. Ross, S. and Olivier, J.P., "On Physical Adsorption", Interscience, New York, 1964.
  51. Hayward, D.O. and Trapnell, B.M.W., "Chemisorption", Butterworths, 2nd.
  52. Brunauer, S., "Physical Adsorption of Gases and Vapours", Oxford University Press, Oxford, 1944.
  53. Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 2nd ed., Interscience Publisher, New York, 1967.
  54. Freundlich, H., "Colloid and Capillary Chemistry", Methen, London, 1926.
  55. Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938).

56. Kitahara, S., Takada, K., Sakata, T. and Muraishi, H.J., J. Colloid Interface Sci., 84, 519 (1981).
57. Ballard, C.C., Brage, E.G., Iler, K.K., John, D.S.St. and McWharther, J.R., J. Phys. Chem., 65, 20 (1961).
58. Iler, K.K., "Chemistry of silica", Wiley, New York, 1979.
59. Kondo, S., Fujiwara, H., Okasaki and Ichii, T., J. Colloid Interface Sci, 75, 328 (1980).
60. Miller, F.A. and Wilkins, C.H., Anal. Chem., 24, 1253 (1952).
61. Elton, J. Chem. Soc., 3813 (1954).
62. Blackburn, Kipling and Tester, J. Chem. Soc., 2373 (1957).
63. Fu, Hansen and Bartell, J. Phys. Chem. 52, 374 (1948).
64. Everett, D.H., Trans Faraday Soc., 60, 1807 (1964).
65. Hiemenz, D.C., "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, 1977, cap. 7.
66. Stanton, J. and Waatman, R.W., J. Colloid Sci., 18 878 (1963).
67. Mayer, U., Pure and Appl. Chem., 41, 291 (1975).
68. Lira, J. M.M.M., "Interação de Haletos de Antimônio(III) com Amidas em Solução de 1,2-Dicloroetano", Tese de Mestrado, UNICAMP, 1981.
69. Antipara—Karataeva, I.I. and Vainshtein, E.E., C.A., vol. 59, 12297h (1963).
70. Roumeliotis, P. and Unger, K.K., J. Chromatogr., 149, 211 (1978).
71. Marton-Schmidt, E., Inczedy, J., Lary, Z. and Szabadka, O., Chrom., 3, 28 (1980).

72. McConnell, B.L., Williams, K.C., Daniel, J.L., Stanton, J.H., Irby, B.N., Dugger, D.L. and Maatman, R.W., J. Phys. Chem., 68, 2941 (1964).
73. Lever, A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam, 1968.
74. Cotton, F.A., "Chemical Applications of Group Theory", Interscience, 2nd New York, 1971.
75. L.E. Orgel, "Introdução à Química dos Metais de Transição", Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, (1970).
76. Ferguson, J., Wood, D.L. and Knox, K., J. Chem. Phys., 39, 881 (1963).
77. Jørgensen, C.K., Advanc. Chem. Phys., 5, 33 (1963).
78. Lever, A.B.P. and Ogden, D., J. Chem. Soc., 2041 (1967).
79. Pappalardo, R., Wood, D.L. and Linares, R.C. Jr., J. Chem. Phys., 35, 2041 (1961).
80. Goodgame, M. and Cotton, F.A., J. Phys. Chem., 65, 791 (1961).
81. Carlin, R.L. and Holt, S.L.Jr., Inorg. Chem. 1, 329 (1962).
82. Goodgame, M., Goodgame, D.M.L. and Cotton, Inorg. Chem., 1, 239 (1962).
83. Giel, N.S. and Nyholm, R.S., J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 88 (1961).
84. Goodgame, M., Goodgame, D.M.L. and Cotton, F.A., J. Am. Chem. Soc., 83, 4161 (1961).
85. Buffagni, S., Vallerino, L.M. and Quagliano, Inorg. Chem., 3, 480 (1964).

86. Jørgensen, C.K., *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, 27, 149 (1965).
87. Lever, A.B.P., Lewis, J. and Nyholm, R.S., *J. Chem. Soc.*, 2552 (1963).
88. Cotton, F.A. and Dunne, T.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2013 (1962).
89. Jørgensen, C.K., *Acta Chem. Scand.*, 9, 1362 (1955).
90. Belford, R.L., Calvin, M. and Belford, G., *J. Chem. Phys.*, 26, 1165 (1975).
91. Hatfield, W.E. and Piper, T.S., *Inorg. Chem.*, 3, 841 (1964).
92. Sacconi and Ciampolini, M., *J. Chem. Soc.*, 276 (1964).
93. Christensen, J.J., Izatt, R.M., Hansen, L.D. and Partridge, J.A., *J. Phys. Chem.*, 70, 2003 (1966).
94. Christensen, J.J., Wrathall, D.P. and Izatt, R.M., *Anal. Chem.* 40, 175 (1968).
95. Izatt, R.M., Rytting, J.H., Hansen, L.D. and Christensen, J.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 2641 (1966).
96. Paoletti, P., Vacca, A. and Aremare, D., *J. Phys. Chem.*, 70, 193 (1966).
97. Izatt, R.M., Eatough, D., Christensen and Snow, R.L., *J. Phys. Chem.*, 72, 1208 (1968).
98. Izatt, R.M., Aetough, D. and Christensen, *J. Phys. Chem.*, 72, 2720 (1968).
99. Christensen, J.J., Ruckman, J., Eatough, D.J. and Izatt, R. M., *Thermochimica Acta*, 3, 203 (1972).
100. Bolles, T.F. and Drago, R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5015 (1965).

101. Jordan, J., "Treatise on Analytical Chemistry", Part I, Interscience, New York.
102. Squires, G.L., "Practical Physics", McGraw-Hill, London, 1968.
103. Christensen, J.J., Ruckman, J., Eatough, J.D. and Izatt, R.M., *Thermochimica Acta*, 3, 219 (1972).
104. Basolo, F. and Murmann, K.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5243 (1952).
105. Burggraf, L.W., Kendall, D.S., Leyden, D.E. and Pern, F.J., *Anal. Chim. Acta*, 129, 19 (1981).

## APÊNDICE 1

Tabelas de dados e medidas efetuadas no medidor de área CG-2000

TABELA 19

Dados referentes à determinação da área superficial da sílica gel original

Temperatura de limpeza: °C durante		min
Vazão de N <sub>2</sub> durante a limpeza		ml/min
M <sub>a</sub>	MASSA DA AMOSTRA	Tubo + amostra. 19,436,95 g
		Tubo vazio 18,652,50 g
		Massa da amostra 0,78445 g
P <sub>atm</sub>	Pressão atmosférica (mm Hg)	medida 711
		correção 2
		corrigida 709
T <sub>amb</sub>	Temperatura ambiente	25 °C
		+ 273,16
		298,16 °K
P <sub>w</sub>	Pressão de vapor da água à temperatura ambiente (mm Hg)	
V <sub>f</sub>	Volume do fluxímetro de bolha calibrado com água ou Hg (cm <sup>3</sup> )	100
V <sub>of</sub>	Volume do fluxímetro de bolha (CNPT) = $= \frac{V_f \cdot 273,16}{760} \cdot \frac{(P_{atm} - P_w)}{T_{amb}} \text{ (cm}^3\text{)}$	82,802

## CONDIÇÕES DE TRABALHO INICIAIS

Pressão He/N <sub>2</sub> na referência	3 atm
Vazão He/N <sub>2</sub> na referência	100 ml/min
Pressão He/N <sub>2</sub> análise	0,8 atm
Vazão He/N <sub>2</sub> a análise	300 ml/min
Corrente do detector (mA)	175 mA
Fundo de escala do registrador (mV)	10 mV
Atenuação inicial X	x 5



M E D I D A S

$P_m$	Pressão do reator ( $N_2/He$ ) (atm)		1,20	1,50	1,77
$P_{atm}$	Pressão atmosférica corrigida (mm Hg)		709	709	709
C	Concentração do nitrogênio na mistura		0,098	0,098	0,098
$P_{arg}$	Pressão do manômetro de argônio (mm Hg)		506	506	506
a	Área (contagens) do pico de desorção		-	-	-
Aten	Atenuação empregada Aten		50	50	50
A	Área de desorção $A = axAten$ (contagens)		157500	157375	16900
$A'_{cal}$	Calibração (contagens/min)		5.600	5.600	5.600
	Atenuação		x 5		
$A_{cal}$	$A_{cal} = A'_{cal} \cdot Aten$ (contagens/min)		28000	28000	28000
t	Tempo de trânsito no fluxímetro de bolha (seg)		20	20	20

## C Á L C U L O S

$P_o$	$(P_m \cdot 760 + P_{atm}) \cdot C$		158,86	181,20	201,31
$P_o - P$	$130,7 + 3,131 (P_{atm} - P_{arg})$		766,29	766,29	766,29
$P_o - P$	$P_o - P$		607,43	585,09	564,98
$V_g$	$\frac{A \cdot V_o \cdot 60 \cdot C}{M_a \cdot A_{cal} \cdot t}$		174.500	176.421	186.779
$P/P_o$	x		0,2073	0,2365	0,2627
$P/V_g (P_o - P)$	y		0,001498	0,001755	0,001908
$S_g$ (1 ponto)	$S_o / (y/x)$		605	589	602
a =	$8,0 \times 10^{-3}$ ; b = $1,9 \times 10^{-4}$ ; $\bar{r} =$		$S_g = S_o / (a + b) = 560,1 \text{ m}^2/g$		

TABELA 20

Dados referentes à determinação da área superficial da sílica gel após a funcionalização com AEAPS

Temperatura de limpeza: 80°C durante 60 min	
Vazão de N <sub>2</sub> durante a limpeza ml/min	
M <sub>a</sub>	MASSA DA AMOSTRA
	Tubo + amostra 1,981771 g
	Tubo vazio 1,865237 g
Massa da amostra 1,16534 g	
P <sub>atm</sub>	Pressão atmosférica (mm Hg)
	medida 711, (25°C)
	correção 2,9
corrigida 708.1	
T <sub>amb</sub>	Temperatura ambiente
	23,8 °C
	+ 273,16
296,96 °K	
P <sub>w</sub>	Pressão de vapor da água à temperatura ambiente (mm Hg)
	22,110, 25,812
V <sub>f</sub>	Volume do fluxímetro de bolha calibrado com água ou Hg (cm <sup>3</sup> )
100 cm <sup>3</sup>	
V <sub>of</sub>	Volume do fluxímetro de bolha (CNPT) = $= \frac{V_f \cdot 273,16}{760} \cdot \frac{(P_{atm} - P_w)}{T_{amb}} \text{ (cm}^3\text{)}$
140,44264 cm <sup>3</sup>	

## CONDIÇÕES DE TRABALHO INICIAIS

Pressão He/N <sub>2</sub> na referência	3 atm
Vazão He/N <sub>2</sub> na referência	100 ml/min
Pressão He/N <sub>2</sub> análise	0,8 atm
Vazão He/N <sub>2</sub> análise	300 ml/min
Corrente do detector (mA)	162 mA
Fundo de escala do registrador (mV)	10 mV
Atenuação inicial X	x 5

M E D I D A S

$P_m$	Pressão do reator ( $N_2/He$ ) (atm)	1.0	1.5	1.77	
$P_{atm}$	Pressão atmosférica corrigida (mm Hg)	708.1	708.1	708.1	
C	Concentração de nitrogênio na mistura	0.098	0.098	0.098	
$P_{arg}$	Pressão do manômetro de argônio (mm Hg)	514	514	514	
a	Área (contagens) do pico de desorção	147500	-	-	
Aten	Atenuação empregada Aten	x 50	x 50	x 50	
A	Área de desorção $A = axAten$ (contagens)	147.500	1482,50	163.250	
$A'_{cal}$	Calibração (contagens/min)	4.400	-	-	
	Atenuação	x 5			
$A_{cal}$	$A_{cal} = A'_{cal} \cdot Aten$ (contagens/min)	22.000	22.000	22.000	
t	Tempo de trânsito no fluxímetro de bolha (seg)	20 s	20 s	20 s	

## C Á L C U L O S

P	$(P_m - 760 + P_{atm}) \cdot C$	143,87	181,11	201,22	
$P_o$	$130,7 + 3,131 (P_{atm} - P_{arg})$	738,43	738,43	738,43	
$P_o - P$	$P_o - P$	594,55	557,32	537,21	
$V_g$	$\frac{A \cdot V_{of} \cdot 60 \cdot C}{M_a \cdot A_{cal} \cdot t}$	140,44	149	153,25	
$P/P_o$	x	0,195	0,245	0,273	
$P/V_g (P_o - P)$	y	0,001723	0,00218	0,002444	
$S_g$ (1 ponto)	$S_o / (y/x)$				
a =	; b = ; $\bar{r} =$	$S_g = S_o / (a + b)$		$m^2/g$	

## APÊNDICE 2

Tabelas de dados das medidas de adsorção

Tabela 21

Resultados obtidos após equilíbrio do íon metálico  $Zn^{2+}$  em solução de acetona com a sílica gel funcionalizada

$n^{\sigma} \cdot 10^5$ (mol g <sup>-1</sup> )	C. $10^5$ (mol.ℓ <sup>-1</sup> )
28,9	3,0
46,8	18,1
53,7	50,7
56,0	102,1
57,1	152,8
57,1	263,0

$n^{\sigma}$  = número de moles de  $Zn^{2+}$  fixos/g

C = concentração de  $Zn^{2+}$  sobrenadante

Tabela 22

Resultados obtidos após equilíbrio do íon metálico  $Zn^{2+}$  em solução alcoólica com a sílica gel funcionalizada

$n^{\sigma} \cdot 10^5$ (mol g <sup>-1</sup> )	C. $10^5$ (mol.ℓ <sup>-1</sup> )
35,3	23,3
36,2	53,5
35,6	85,8
36,6	144,5
35,7	

$n^{\sigma}$  = número de moles de  $Zn^{2+}$  fixos/g

C = concentração de  $Zn^{2+}$  sobrenadante

Tabela 23

Resultados obtidos após equilíbrio do íon metálico  $\text{Co}^{2+}$  em solução alcoólica com sílica gel funcionalizada

$n^{\sigma} \cdot 10^5 (\text{mol.g}^{-1})$	$C \cdot 10^5 (\text{mol.l}^{-1})$
31,9	11,2
42,4	22,4
47,1	36,2
51,2	62,3
57,1	117,4
57,3	157,2

$n^{\sigma}$  = número de moles de  $\text{Co}^{2+}$  fixos/g

C = concentração de  $\text{Co}^{2+}$  sobrenadante

Tabela 24

Resultados obtidos após equilíbrio do íon metálico  $\text{Co}^{2+}$  em solução de acetona com a sílica gel funcionalizada

$n^{\sigma} \cdot 10^5 (\text{mol.g}^{-1})$	$C \cdot 10^5 (\text{mol.l}^{-1})$
14,8	1,5
30,7	3,0
45,5	15,0
47,3	19,6
50,0	25,0

$n^{\sigma}$  = número de moles  $\text{Co}^{2+}$  fixos/g

C = concentração de  $\text{Co}^{2+}$  sobrenadante

Tabela 25

Resultados obtidos após equilíbrio do íon metálico  $\text{Ni}^{2+}$  hidratado em solução alcoólica com sílica gel funcionalizada

$n^{\sigma} \cdot 10^5 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$C \cdot 10^5 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$
24,1	20,9
29,5	38,8
31,4	59,4
30,1	93,7
36,0	194,7

$n^{\sigma}$  = número de moles de  $\text{Ni}^{2+}$  fixos/g

C = concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  em solução

Tabela 26

Resultados obtidos após equilíbrio do íon metálico de  $\text{Ni}^{2+}$  em solução alcoólica com a sílica gel funcionalizada

$n^{\sigma} \cdot 10^5 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$C \cdot 10^5 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$
14,8	15,6
23,5	39,0
26,8	64,5
27,8	97,0
30,0	152,2

$n^{\sigma}$  = número de moles de  $\text{Ni}^{2+}$  fixos/g

C = concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  sobrenadante

Tabela 27

Valores de  $X$  e  $X/n^\sigma$  obtidos após equilíbrio do íon metálico de  $\text{Co}^{2+}$  em solução alcoólica com sílica gel funcionalizada

$\frac{X}{n^\sigma} \cdot 10 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	$X \cdot 10^5$
41,3	12,8
59,8	25,3
86,3	40,4
135,1	68,7
214,9	122,8

$n^\sigma$  = número de moles fixos de  $\text{Co}^{2+}$  fixos/g

$X$  = fração molar de  $\text{Co}^{2+}$  em solução

Tabela 28

Valores de  $X$  e  $X/n^\sigma$  obtidos após o equilíbrio do íon metálico de  $\text{Co}^{2+}$  em solução de acetona com a sílica gel funcionalizada

$\frac{X}{n^\sigma} \cdot 10 \text{ (g. mol}^{-1}\text{)}$	$X \cdot 10^5$
2,8	14,6
3,9	21,8
5,1	29,1
6,5	37,0
11,0	62,6

$n^\sigma$  = número de moles de  $\text{Co}^{2+}$  fixos/g

$C$  = fração molar de  $\text{Co}^{2+}$  em solução



Tabela 29

Valores de X e  $X/n^\sigma$  obtidos após o equilíbrio do íon metálico de  $Ni^{2+}$  hidratado em solução alcoólica com a sílica gel funcionalizada

$\frac{X}{n^\sigma} \cdot 10 \text{ (g. mol}^{-1}\text{)}$	$X \cdot 10^5$
10,1	24,4
15,3	45,1
21,8	68,4
35,7	107,7
62,1	223,8

$n^\sigma$  = número de moles de  $Ni^{2+}$  fixos/g

X = fração molar de  $Ni^{2+}$  em solução

Tabela 30

Valores de X e  $X/n^\sigma$  obtidos após o equilíbrio do íon metálico de  $Ni^{2+}$  anidro em solução alcoólica com a sílica gel funcionalizada

$\frac{X}{n^\sigma} \cdot 10 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	$X \cdot 10^5$
12,2	18,2
19,3	45,5
28,1	75,1
40,5	112,6
58,9	177,1

$n^\sigma$  = número de moles de  $Ni^{2+}$  fixos/g  $SiO_2$

X = fração molar de  $Ni^{2+}$  em solução

Tabela 31

Valores de X e  $X/n^\sigma$  obtidos após o equilíbrio do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  em solução de acetona com sílica gel funcionalizada

$\frac{X}{n^\sigma}$ (g . mol <sup>-1</sup> )	X . 10 <sup>5</sup>
0,11	4,2
1,03	46,6
1,49	73,4
3,42	185,7
4,08	233,0
5,79	330,8

$n^\sigma$  = número de moles de  $\text{Cu}^{2+}$  fixos/g de sílica

X = fração molar de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução

Tabela 32

Valores de X e  $X/n^\sigma$  obtidos após o equilíbrio do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  em solução de álcool com sílica gel funcionalizada

$\frac{X}{n^\sigma}$ (g . mol <sup>-1</sup> )	X . 10 <sup>5</sup>
0,29	12,7
1,22	65,5
2,13	117,4
2,91	165,7
8,09	462,1
10,21	583,6

$n^\sigma$  = número de moles de  $\text{Cu}^{2+}$  fixos/g de sílica

X = fração molar de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução

Tabela 33

Valores de X e  $X/n^{\sigma}$  obtidos após o equilíbrio do íon metálico de  $Zn^{2+}$  em solução alcoólica com a sílica gel funcionalizada

$\frac{X}{n^{\sigma}} \cdot 10 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	$X \cdot 10^5$
7,7	27,1
17,2	62,2
28,2	100,0
45,9	168,1
60,0	223,0

$n^{\sigma}$  = número de moles  $Zn^{2+}$  fixos/g

X = fração molar de  $Zn^{2+}$  em solução

Tabela 34

Valores de X e  $X/n^{\sigma}$  obtidos após o equilíbrio do íon metálico  $Zn^{2+}$  em solução com a sílica gel funcionalizada

$\frac{X}{n^{\sigma}} \cdot 10 \text{ (g. mol}^{-1}\text{)}$	$X \cdot 10^5$
1,5	4,3
5,7	26,5
15,7	83,9
26,8	149,5
40,5	223,7
67,1	383,6

$n^{\sigma}$  = número de moles de  $Zn^{2+}$  fixos/g

X = fração molar de  $Zn^{2+}$  em solução

## APÊNDICE 3

Tabelas e gráficos das titulações calorimétricas

Tabela 35

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória do calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da titulação de 0,30172 g de sílica gel modificada com  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  0,0957 M em álcool.

V/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,35	0,75	0,75
90,60	0,50	1,25
90,96	0,56	1,81
91,25	0,33	2,14
91,64	0,41	2,55
92,07	0,50	3,05
92,55	0,37	3,42
93,05	0,55	3,97
93,92	0,69	4,65
94,95	0,72	5,37
95,94	0,74	6,11
96,90	0,71	6,82
98,00	0,73	7,55
99,10	0,71	8,26
100,00	0,55	8,81

Tabela 36

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ), somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da diluição de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  0,0957 em álcool

V/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	-	-
90,51	0,75	0,75
91,02	0,25	1,00
91,52	0,39	1,39
92,11	0,54	1,93
92,56	0,45	2,38
93,12	0,43	2,81
93,94	0,84	3,65
94,99	0,66	4,31
96,03	0,81	5,12
97,01	0,63	5,75
98,05	0,79	6,54
99,10	0,63	7,17
100,04	0,59	7,76

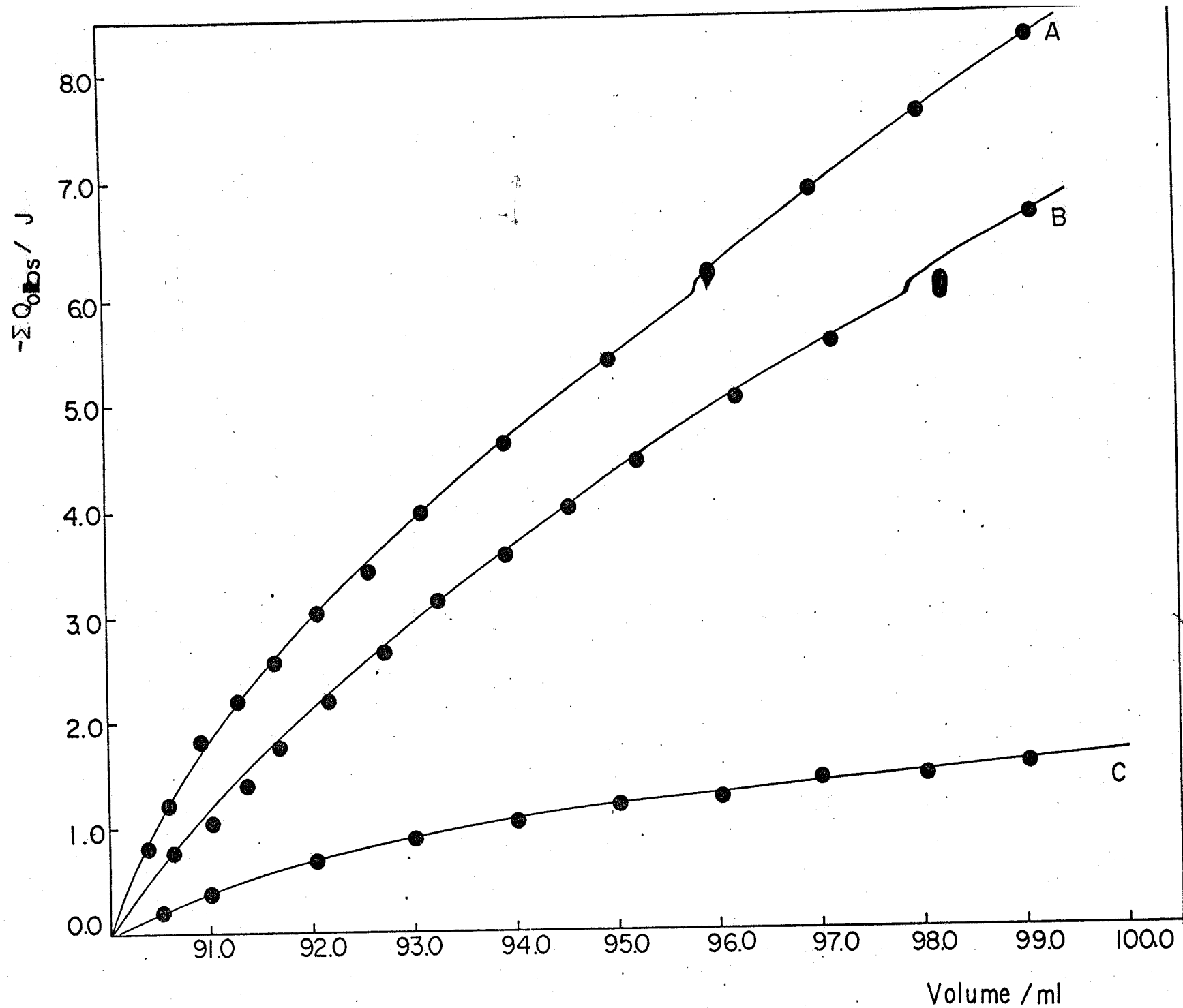


Figura 37. Titulação calorimétrica de 0,30172 g de sílica funcionalizada com  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,0957 M em álcool

Tabela 37

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da titulação de 0,30029 g de sílica gel modificada com  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  0,104 M em álcool

V/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,28	1,12	1,12
90,64	1,58	2,70
90,98	1,44	4,12
91,55	1,06	5,18
92,26	1,15	6,33
92,98	0,88	-
94,00	2,14	7,21
95,05	2,16	9,35
96,02	2,07	11,42
97,00	1,99	13,41
98,04	1,70	15,19
99,10	1,62	17,00
100,04	1,77	18,60
		20,37



Tabela 38

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória do calor observado ( $Q_{obs}$ ) da diluição de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  0,104 M em álcool

V/ml	$Q_{obs}$	$\Sigma Q_{obs}/V$
90,00	0,0	0,0
90,52	0,92	0,92
91,25	0,81	1,73
91,52	0,70	2,43
92,55	1,62	4,05
93,60	0,77	4,82
94,47	1,41	6,23
95,58	1,43	7,72
96,52	1,72	9,44
97,48	1,02	10,46
98,52	1,17	11,63
99,01	1,48	13,11
100,53	1,08	14,19

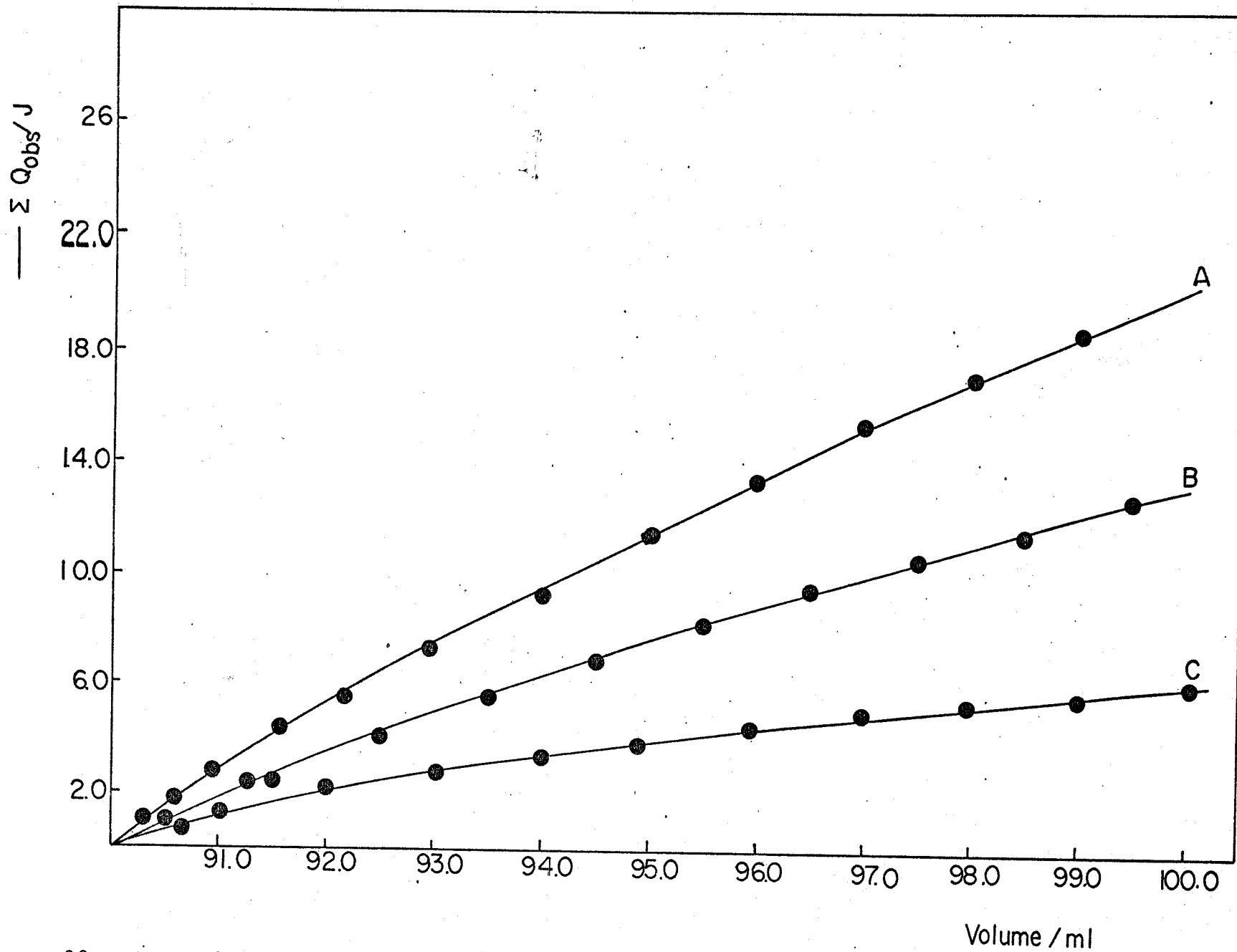


Figura 38. Titulação calorimétrica de 0,30029 g de sílica funcionalizada com  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,1025 em álcool

Tabela 39

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória do calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da titulação de 0,31000 g de sílica gel modificada com  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  0,1028 M em álcool

Vol/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,18	0	0
90,41	0,65	0,65
90,72	0,56	1,21
91,05	0,37	1,58
91,31	0,29	1,87
91,55	0,35	2,22
92,11	0,53	2,75
92,65	0,44	3,19
93,26	0,55	3,74
93,85	0,51	4,25
94,52	0,59	4,84
94,96	0,39	5,23
96,05	0,42	5,65
97,03	0,37	6,02
98,10	0,49	6,51
99,02	0,53	7,04

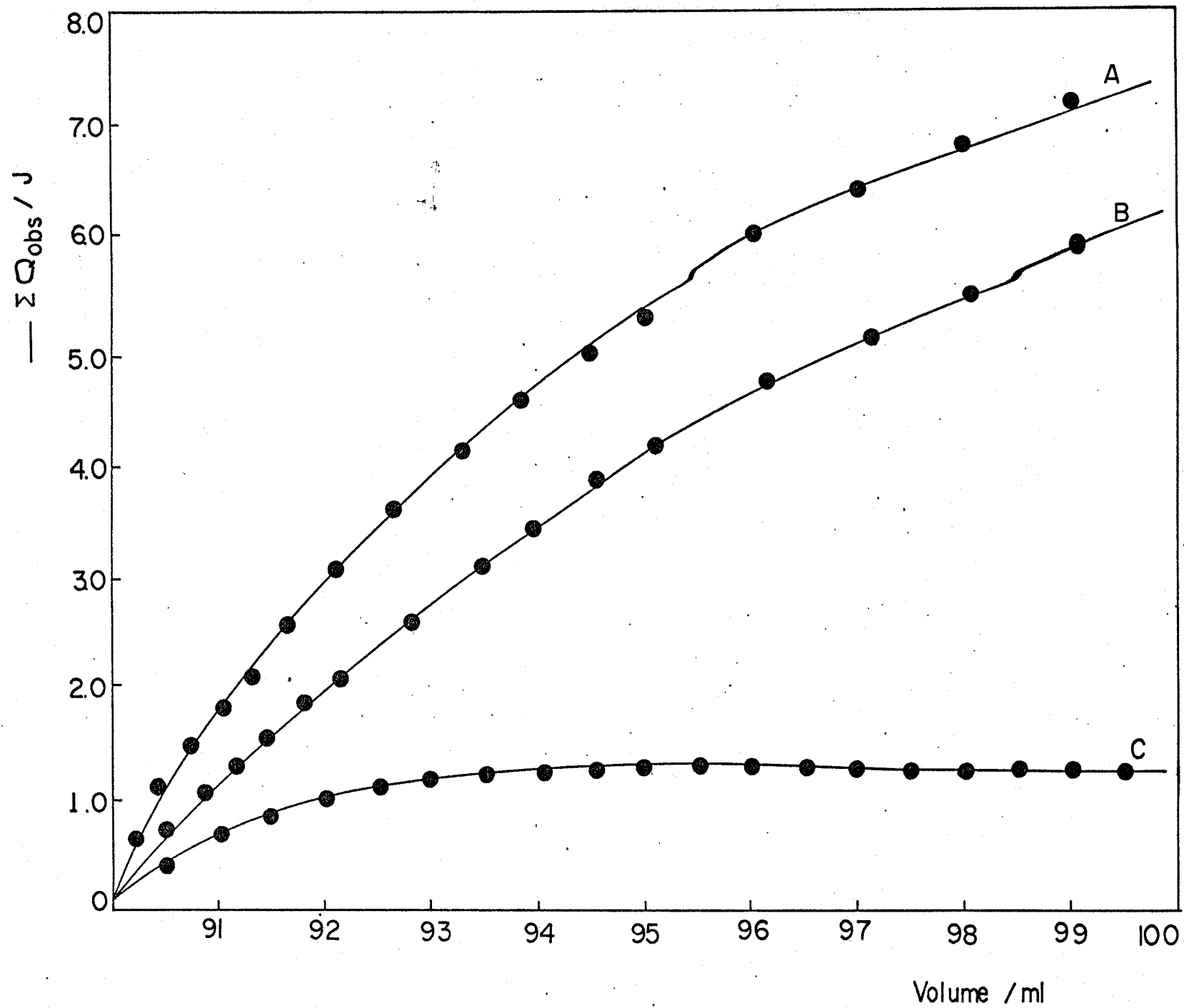


Figura 39. Titulação calorimétrica de 0,30172 g de sílica funcionalizada com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,1028 M em álcool

Tabela 40

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória do calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da diluição de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  0,1028 M em álcool

V/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,53	0,75	0,75
90,92	0,40	1,15
91,17	0,17	1,32
91,45	0,33	1,65
91,75	0,35	2,00
92,16	0,16	2,16
92,80	0,56	2,72
93,52	0,40	3,12
94,00	0,43	3,55
94,57	0,42	3,97
95,12	0,36	4,33
96,18	0,52	4,85
97,15	0,50	5,35
98,05	0,41	5,76
99,08	0,35	6,11

Tabela 41

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da titulação de 0,21000 g de sílica gel modificada com  $CoCl_2$  0,0075 M em acetona

V/ml	$Q_{obs}$	$\Sigma Q_{obs}$
90,00	0	0
91,13	0,48	0,48
92,43	0,39	0,87
95,10	0,56	1,43
97,61	0,47	2,00
100,37	0,50	2,50

Tabela 42

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória do calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da diluição de  $CoCl_2$  0,0075 M em acetona

V/ml	$Q_{obs}$	$\Sigma Q_{obs}$
90,00	0	0
90,95	0,20	0,20
92,08	0,28	0,48
94,18	0,42	0,90
97,17	0,52	1,42
100,24	0,45	1,87

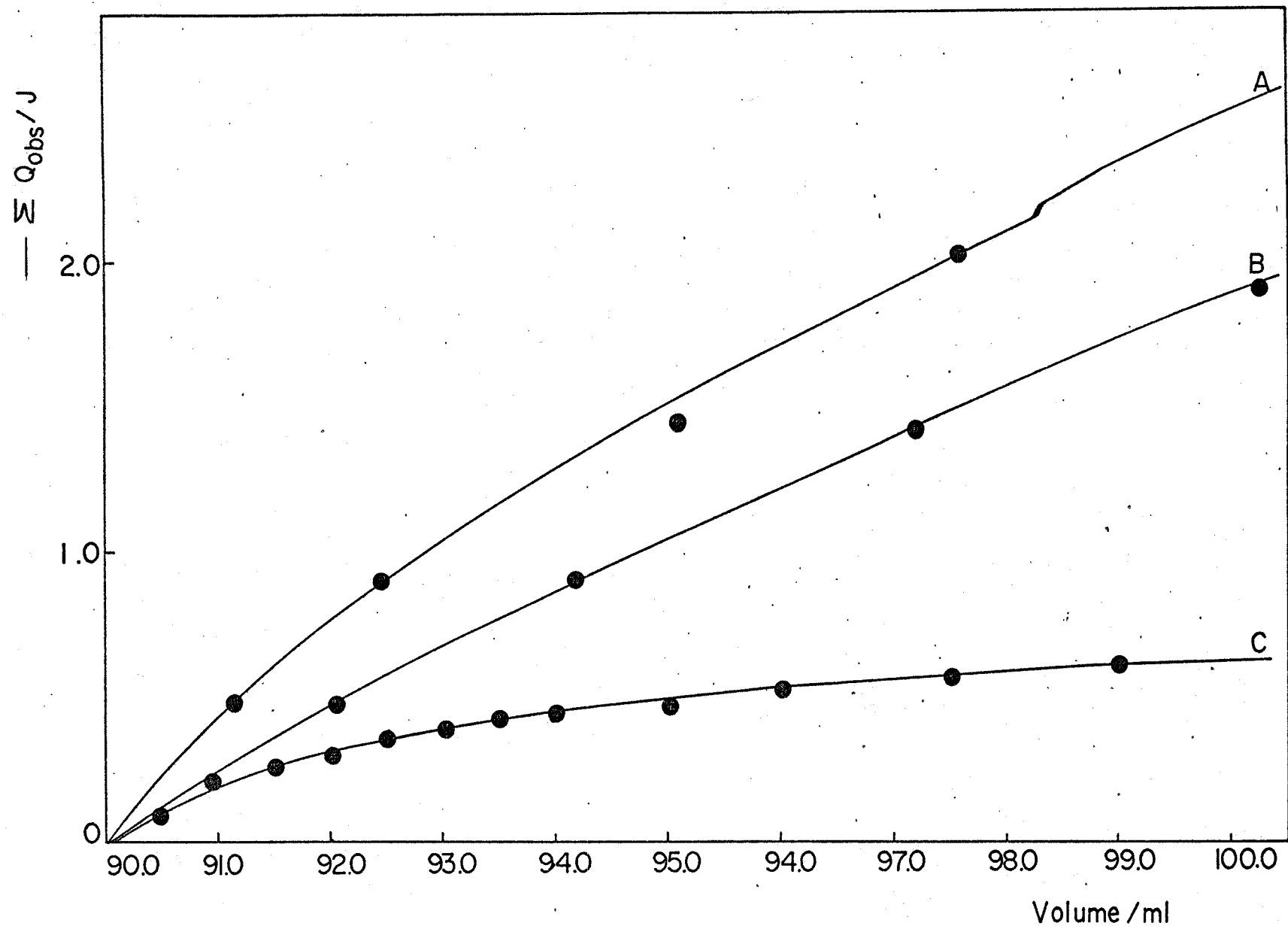


Figura 40. Titulação calorimétrica de 0,21000 g de sílica funcionalizada com  $\text{CoCl}_2$  0,0075 M em acetona

Tabela 43

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da titulação da sílica funcionalizada 0,53000 g com  $ZnCl_2$  0,1088 M em acetona

V/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,04	0,10	0,10
92,50	0,40	-0,30
94,10	0,01	-0,32
95,98	0,72	0,49
97,99	1,02	1,44
100,16	1,52	2,96

Tabela 44

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da diluição de  $ZnCl_2$  0,1088 M em acetona

V/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0,00	0,00
91,14	0,54	0,54
93,03	1,25	1,79
95,11	1,20	2,99
97,62	1,26	4,25
100,29	1,30	5,55



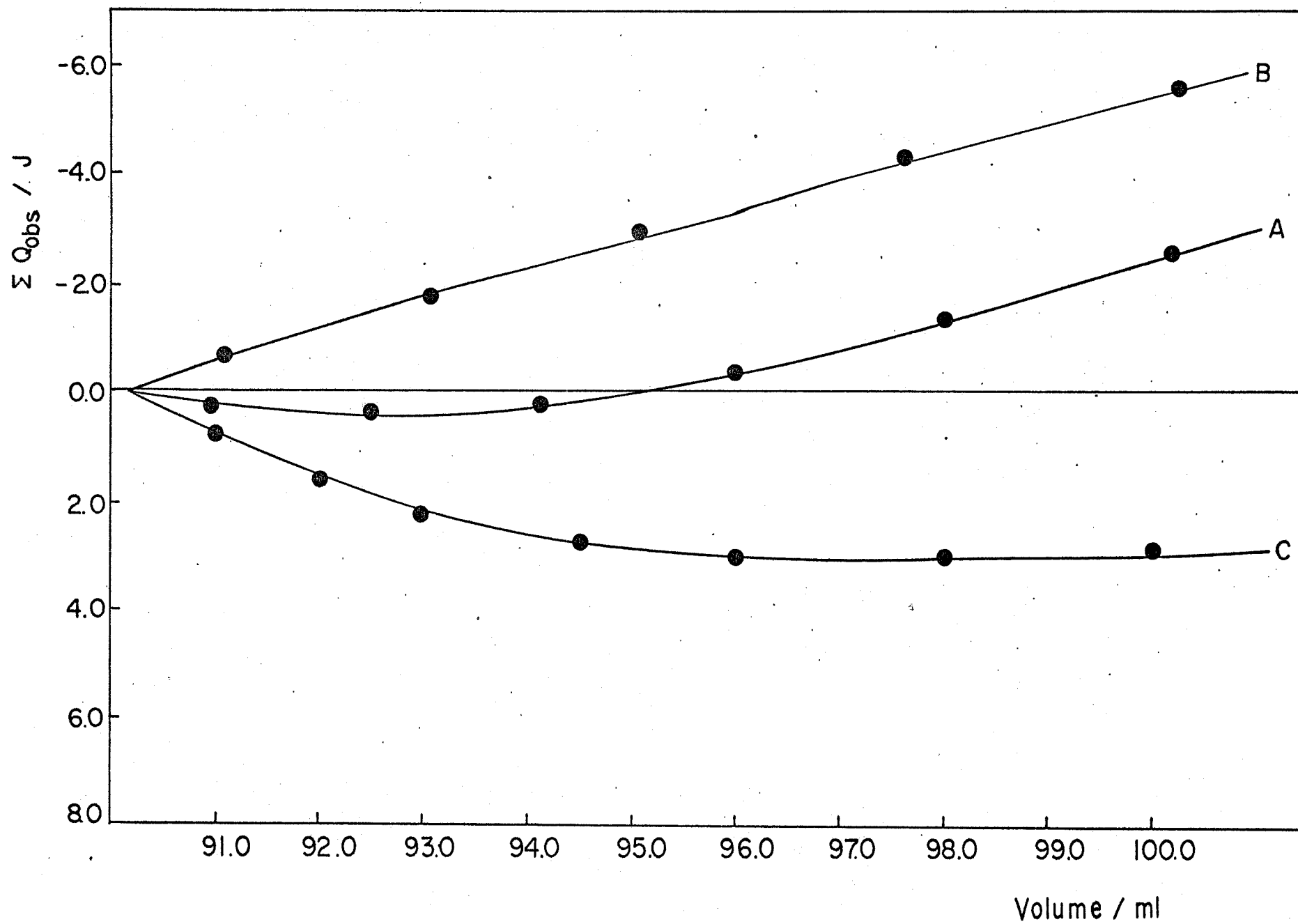


Figura 41. Titulação calorimétrica de 0,53000 g de sílica funcionalizada com ZnCl<sub>2</sub> 0,1088 M em acetona

Tabela 45

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória do calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da titulação de sílica funcionalizada 0,21000 g com  $CoCl_2$  0,0074 M em álcool

V/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,29	1,79	1,79
92,88	2,22	4,00
94,90	2,72	6,72
97,50	3,46	10,18
100,04	3,56	13,74

Tabela 46

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da diluição de  $CoCl_2$  0,0074 M em álcool

V/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,10	1,77	1,77
92,74	2,13	3,90
95,04	3,02	6,92
97,50	3,33	10,26
100,83	3,77	14,02

Tabela 47

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da titulação da sílica funcionalizada 0,21000 g com  $NiCl_2$  0,0402 M em álcool

V/ml	$Q_{obs}$	$\Sigma Q_{obs}$
90,00	0	0
91,72	3,33	3,33
92,87	2,21	5,54
94,44	2,15	7,68
97,13	3,59	11,27
100,32	3,73	15,00

Tabela 48

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatório de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da diluição de  $NiCl_2$  0,0402 M em álcool

V/ml	$Q_{obs}$	$\Sigma Q_{obs}$
90,00	0	0
91,83	3,02	3,02
93,15	2,08	5,10
94,52	1,53	6,63
97,05	3,73	10,36
100,26	4,21	14,56

Tabela 49

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da titulação funcionalizada 0,15000 g com  $ZnCl_2$  0,0783 M em álcool

V/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,55	0,40	0,40
91,01	0,26	0,66
92,12	0,24	0,90
93,64	0,24	1,14
95,82	0,16	1,30
98,54	0,08	1,38
101,19	0,00	1,38

Tabela 50

Valores de volume (V), calor observado ( $Q_{obs}$ ) e somatória de calor observado ( $\Sigma Q_{obs}$ ) da diluição de  $ZnCl_2$  0,0783 M em álcool

V/ml	$Q_{obs}/J$	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,57	0,50	0,50
91,03	0,20	0,70
92,16	0,28	0,98
93,65	0,16	1,14
95,70	0,08	1,22
98,60	0,04	1,26
101,15	0,00	1,26