

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA
MERCAPTO E MERCAPTO OXIDADO - QUIMISSORÇÃO
DE CÁTIONS DIVALENTES E AMINAS PRIMÁRIAS**

ANTONIO REINALDO CESTARI, 1964 -

Tese de mestrado

ORIENTADOR : PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI +
Campinas - 1992

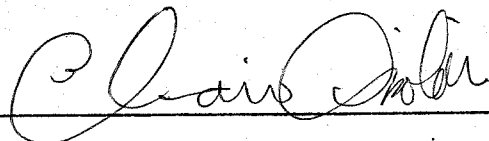
" Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por ANTONIO REINALDO CESTARI e aprovado pela comissão julgadora no dia 30 / 09 / 92 "

BANCA EXAMINADORA:

PRESIDENTE: Prof. Dr. Claudio Airoidi

MEMBROS: Prof. Dr. José Celso Moreira - UNESP - Araraquara
Prof. Dr. Marco-Aurélio de Paoli - IQ - UNICAMP

SUPLENTE: Profa. Dra. Isabel C.S.F. Jardim - IQ - UNICAMP



Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

CURRICULUM VITAE

Nome: Antonio Reinaldo Cestari

Filiação: Pai: Antonio Aparecido Cestari

Mãe: Iria Contiero Cestari

Nascimento: 05/01/64

Local: Bariri S.P. - Brasil

Residência: Rua: Joaquim Almeida Peta 775 - J. Guarani
Campinas - SP - Brasil, CEP 13095.

Escolaridade: 1º Grau: E.E.P.G. " José Villagelin Neto " -
Campinas - 1971 - 1977

2º Grau: E.E.S.G. " Bento Quirino " -
Campinas - 1978 - 1982

Superior: Universidade Estadual de Campinas -
UNICAMP - 1985 - 1989

Pós-graduação: Universidade Estadual de Campinas -
UNICAMP - início: Agosto / 90
término: Setembro / 92

Projetos desenvolvidos: " Determinação de fosfato em refrigerantes
por colorimetria ".

" Projeto e construção de um eletrodo de
vidro para análise de enxofre ".

" Obtenção do sulfato de bário coloidal "

Participação em congressos: XV Congresso da Sociedade Brasileira de
Química - Caxambú - MG - 25 a 28 de Maio de 1992.

dedico este trabalho:

Aos meus pais, Antonio e Iria e a toda
minha família, por tudo.

Ao Marcelo, à Regina e à Elidi, por mais alguma coisa.

AGRADECIMENTOS

- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pela minha aceitação no curso de mestrado.
- Ao Prof.Dr. Claudio Airoidi pela confiança depositada em mim, desde o tempo da iniciação científica. Sob sua orientação tenho certeza de que me tornei um profissional e um ser humano mais maduro.
- Aos demais professores desse Instituto, pelas orientações e sugestões durante o tempo da graduação e pós-graduação.
- Aos funcionários do IQ, principalmente à nossa técnica Neusa, pela convivência, por toda a ajuda e principalmente pela amizade.
- Aos colegas de laboratório, Rita, Margarida, Edésio, Lillian, Silvana, Elza, Hermes, Cida, Amaral, Silvia, Carlos Franco, Lindomar, Júnior, Carlos Peixoto, Bira, Sirlei, Alúcio, Edilson, Geraldo, Vânia, Lauro, Günther, Evanise, Leonardo, Cristiano, Euler e Eunice, pelo excelente ambiente de trabalho que eu sempre pude ter e pela amizade que pude receber.

- Ao Wagner, pela companhia nas corridas e pelos momentos de descontração.
- A Joana, pela paciência para me ajudar na interpretação dos espectros de infravermelho e de ^{13}C , pela ajuda nos reagentes e equipamentos e principalmente pela amizade.
- Aos Profs.Drs. José A. R. Rodrigues e José Walter Martins, por cederem reagentes indispensáveis ao bom andamento do trabalho.
- Ao CNPq, pela ajuda financeira.
- A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu eterno reconhecimento.
- Ao bom Deus, por tudo isso e muito mais...

" O Homem que realizou mais, ainda tem
todo o futuro para ser realizado . "

(Lao-Tsé - do livro TAO TE KING - 600 a C)

RESUMO

Título: Síntese e caracterização de sílica mercapto e mercapto oxidado - quimissorção de cátions metálicos divalentes e aminas primárias.

Autor: Antonio Reinaldo Cestari

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Endereço: Instituto de Química, UNICAMP
Caixa postal 6154, 13.081 - Campinas, SP - Brasil.

O ligante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano foi ancorado sobre a superfície da sílica gel em solvente orgânico (Sil-SH-1 e SH-3) e em meio aquoso (Sil-SH-2 e SH-4), sendo posteriormente oxidado com KMnO_4 em meio ácido (Sil- SO_3H -1, SO_3H -2 e SO_3H -3). As superfícies obtidas foram caracterizadas por análise elementar de enxofre, espectroscopia na região do infravermelho, RMN ^{13}C no estado sólido, medida da área superficial e termogravimetria. Utilizando-se esta última técnica, é proposto um novo método de análise de algumas superfícies obtidas, sendo os resultados comparados com as análises elementares, cujos valores sempre indicaram a presença de em média 1,00 mmol de enxofre por grama de sílica.

Os valores da máxima adsorção (10^{-4} mol g^{-1}), utilizando a técnica de batelada, para cátion (água, etanol e acetona) são:

a) Sil-SH-1 - Co ($0,66 \pm 0,05$; $0,23 \pm 0,05$ e $0,24 \pm 0,05$), Ni ($0,49 \pm 0,05$ e $0,51 \pm 0,05$), Cu ($0,30 \pm 0,05$; $0,40 \pm 0,05$ e $0,41 \pm 0,05$) e Hg ($8,55 \pm 0,01$ e $7,46 \pm 0,01$) e b) Sil-SO₃H-1 - Co ($1,65 \pm 0,01$; $1,30 \pm 0,01$ e $1,38 \pm 0,01$), Ni ($1,62 \pm 0,05$ e $0,12 \pm 0,05$), Cu ($0,94 \pm 0,05$; $0,30 \pm 0,05$ e $0,31 \pm 0,05$) e Hg ($5,21 \pm 0,01$ e $4,15 \pm 0,01$).

Esses valores demonstram que o Hg²⁺ é o cátion que mais adsorveu nas duas superfícies. Pela aplicação da equação de Langmuir modificada, nota-se que os cátions metálicos tem mais afinidade pela superfície oxidada.

As aminas primárias metilamina, etilamina, n-butilamina e benzilamina foram estudadas também pelo processo de batelada, em meio aquoso, sobre a superfície Sil-SH-1 e desta com mercúrio (II) adsorvido (Sil-SH-Hg). Os valores de máxima adsorção (10^{-4} mol g^{-1}) para:

a) Sil-SH-1 - metilamina ($0,80 \pm 0,01$), etilamina ($2,40 \pm 0,01$), n-butilamina ($2,50 \pm 0,01$) e benzilamina ($2,60 \pm 0,01$) e b) Sil-SH-Hg - metilamina ($4,60 \pm 0,01$), etilamina ($6,40 \pm 0,01$), n-butilamina ($5,80 \pm 0,01$) e benzilamina ($4,00 \pm 0,01$), indicam que a presença de mercúrio (II) aumentou a adsorção dessas aminas sobre a sílica SH-1.

ABSTRACT

Title: Synthesis and characterization of mercapto and oxidized mercapto silica - chemisorption of divalent metallic cations and primary amines.

Author: Antonio Reinaldo Cestari

Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Address: Instituto de Química, UNICAMP
Caixa Postal 6154, 13.081 - Campinas, SP - Brasil.

The ligand 3-mercaptopropyltrimethoxysilane was anchored on silica gel surface in organic solvent (Sil-SH-1 and SH-3) and in aqueous medium (Sil-SH-2 and SH-4), and then oxidized with KMnO_4 in acid medium (Sil- SO_3H -1, SO_3H -2 and SO_3H -3). These surfaces were characterized through sulphur elemental analysis, infrared spectroscopy, solid state ^{13}C NMR, surface area and thermogravimetry. A new method based on the last technique for the analysis of the surfaces obtained is proposed. The results are comparable to those obtained from elemental analysis, which indicated the presence of a medium value of 1,00 mmol of sulphur per gram of silica.

The maximum adsorption values (10^{-4} mol g^{-1}) obtained through batch technique for cation (water, ethanol and acetone)

are:

a) Sil-SH-1 - Co ($0,66 \pm 0,05$; $0,23 \pm 0,05$ and $0,24 \pm 0,05$), Ni ($0,49 \pm 0,05$ and $0,51 \pm 0,05$), Cu ($0,30 \pm 0,05$; $0,40 \pm 0,05$ and $0,41 \pm 0,05$) and Hg ($8,55 \pm 0,01$ and $7,46 \pm 0,01$) and b) Sil-SO₃H-1 - Co ($1,65 \pm 0,01$; $1,30 \pm 0,01$ and $1,38 \pm 0,01$), Ni ($1,62 \pm 0,05$ and $0,12 \pm 0,05$), Cu ($0,94 \pm 0,05$; $0,30 \pm 0,05$ and $0,31 \pm 0,05$) and Hg ($5,21 \pm 0,01$ e $4,15 \pm 0,01$).

These results demonstrate that Hg²⁺ is the cation most highly adsorbed on both surfaces. However, by using the modified Langmuir equation, the data showed that these cations have a high affinity for the oxidized surface.

The adsorption of the primary amines methylamine, ethylamine, n-butylamine and benzylamine were also studied by the batch process in aqueous medium on Sil-SH-1 surface and on the same surface with mercury (II) (Sil-SH-Hg) adsorbed. The maximum adsorption values (10^{-4} mol g⁻¹) were:

a) Sil-SH-1 - methylamine ($0,80 \pm 0,01$), ethylamine ($2,40 \pm 0,01$), n-butylamina ($2,50 \pm 0,01$) and benzylamine ($2,60 \pm 0,01$) and b) Sil-SH-Hg - methylamine ($4,60 \pm 0,01$), ethylamine ($6,40 \pm 0,01$), n-butylamine ($5,80 \pm 0,01$) and benzylamine ($4,00 \pm 0,01$), which indicate that the presence of mercury (II) increases the adsorption of these amines on SH-1 silica surface.

ÍNDICE DE FIGURAS

INTRODUÇÃO:	página
Figura 1 - Estrutura da sílica gel.....	2
Figura 2 - Reação dos grupos siloxanos da sílica gel.....	3
Figura 3 - Grupos silanóis encontrados na superfície da sílica gel.....	6
Figura 4 - Efeito do aquecimento progressivo sobre a superfície da sílica gel.....	7
Figura 5 - Possíveis reações da sílica gel.....	9
Figura 6 - Reação de modificação e funcionalização da sílica gel com uréia e derivados.....	10
Figura 7 - Reação da sílica gel com propilssilano.....	11
Figura 8 - Diferentes maneiras de se introduzir um grupo funcional sobre a sílica gel.....	12

PARTE EXPERIMENTAL:

Figura 9 - Reação de modificação da sílica gel com o ligante 3-MPTS.....	21
Figura 10 - Reação de oxidação das sílicas modificadas 1 e 2.....	23

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Figura 11 - Reação da sílica gel com Cl_3SiR em meio aquoso (Ref.63).....	39
Figura 12 - Reação da sílica gel com Cl_3SiR em meio aquoso (Ref.64).....	40
Figura 13 - Espectro de infravermelho do ligante 3-MPTS em filme entre janelas de KBr.....	46
Figura 14 - Espectro de infravermelho da sílica gel.....	47
Figura 15 - Espectro de infravermelho de pastilha da sílica Sil-SH-1.....	48
Figura 16 - Espectro de infravermelho de pastilha da sílica Sil-SO ₃ H-1.....	49
Figura 17 - Espectro de infravermelho de pastilha da sílica Sil-SH-2.....	50
Figura 18 - Espectro de infravermelho de pastilha da sílica Sil-SO ₃ H-2.....	51
Figura 19 - Espectro de infravermelho de pastilha da sílica Sil-SO ₃ H-3.....	52
Figura 20 - Espectro de infravermelho de pastilha da sílica Sil-SH-4.....	53
Figura 21 - Estrutura do ligante 3-MPTS, com a nomenclatura adotada para os átomos de carbono.....	54
Figura 22 - Estrutura da Sil-SH-1 com a respectiva nomenclatura para os átomos de carbono.....	55
Figura 23 - Espectro de RMN de ¹³ C do ligante 3-MPTS.....	57
Figura 24 - Espectro de RMN de ¹³ C da Sil-SH-1 sólido.....	58

Figura 25 -	Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-SO ₃ H-1 sólido.....	59
Figura 26 -	Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-SH-2 sólido.....	60
Figura 27 -	Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-SO ₃ H-2 sólido.....	61
Figura 28 -	Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-SH-3 sólido.....	62
Figura 29 -	Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-SO ₃ H-3 sólido.....	63
Figura 30 -	Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-SH-4 sólido.....	64
Figura 31 -	Curva termogravimétrica da sílica pura (I).....	68
Figura 32 -	Curva termogravimétrica da Sil-SH-1.....	69
Figura 33 -	Curva termogravimétrica da Sil-SO ₃ H-1.....	70
Figura 34 -	Curva termogravimétrica da Sil-SH-2.....	71
Figura 35 -	Curva termogravimétrica da Sil-SO ₃ H-2.....	72
Figura 36 -	Curva termogravimétrica da Sil-SH-4.....	73
Figura 37 -	Curva termogravimétrica da sílica pura (II).....	74
Figura 38 -	Curva termogravimétrica da Sil-SH-3.....	75
Figura 39 -	Curva termogravimétrica da Sil-SO ₃ H-3.....	76
Figura 40 -	Estrutura da Sil-SH-1, onde o retângulo mostra a parte da mesma perdida durante o aquecimento contínuo.....	82
Figura 41 -	Curva termogravimétrica da Sil-SH-1, após dez meses de sua preparação.....	89
Figura 42 -	Curva termogravimétrica da Sil-SH-2, após oito meses de sua preparação.....	90
Figura 43 -	Isoterma de quimissorção do número de moles fixos (N_f) de NiCl ₂ sobre Sil-SH-1 em água versus a concentração de equilíbrio do soluto a 298 K.....	100

Figura 44 -	Isoterma de quimissorção do número de moles fixos (N_f) de $HgCl_2$ sobre Sil-SH-1 em água versus a concentração de equilíbrio do soluto a 298 K.....	101
Figura 45 -	Isotermas de quimissorção dos íons divalentes sobre a Sil-SH-1 em etanol a 298 K.....	102
Figura 46 -	Isotermas de quimissorção dos íons divalentes sobre a Sil-SH-1 em água a 298 K.....	103
Figura 47 -	Isotermas de quimissorção dos íons divalentes sobre a Sil-SH-1 em acetona a 298 K.....	104
Figura 48 -	Isotermas de quimissorção dos íons divalentes sobre a Sil-SO ₃ H-1 em etanol a 298 K.....	105
Figura 49 -	Isotermas de quimissorção dos íons divalentes sobre a Sil-SO ₃ H-1 em água a 298 K.....	106
Figura 50 -	Isotermas de quimissorção dos íons divalentes sobre a Sil-SH-1 em acetona a 298 K.....	107
Figura 51 -	Curvas de adsorção em função do pH dos cátions sobre a Sil-SH-1 a 298 K.....	109
Figura 52 -	Curvas de adsorção em função do pH dos cátions sobre a Sil-SH-2 a 298 K.....	110
Figura 53 -	Curvas de adsorção de metilamina sobre Sil-SH-1 e Sil-SO ₃ H-1.....	114
Figura 54 -	Curvas de adsorção de etilamina sobre Sil-SH-1 e Sil-SH-Hg.....	115
Figura 55 -	Curvas de adsorção de n-butilamina sobre Sil-SH-1 e Sil-SH-Hg.....	116

Figura 56 - Curvas de adsorção de benzilamina sobre

Sil-SH-1 e Sil-SH-Hg.....117

ÍNDICE DE TABELAS

RESULTADOS E DISCUSSÕES:	página
Tabela 1 - Área superficial (S_{BET}) das sílicas obtidas.....	35
Tabela 2 - Análises elementares de enxofre das sílicas.....	37
Tabela 3 - Bandas na região do infravermelho do ligante 3-MPTS e das superfícies obtidas.....	43
Tabela 4 - Picos de ^{13}C para o ligante 3-MPTS (solução) e para as superfícies obtidas.....	65
Tabela 5 - Perda de massa das sílicas obtidas com o aque- cimento progressivo.....	77
Tabela 6 - Comparação da quantidade de enxofre das sílicas modificadas.....	84
Tabela 7 - Quantidade de enxofre encontrado em função da porcentagem de grupos OH utilizados.....	86
Tabela 8 - Dados de adsorção dos íons metálicos sobre Sil-SH-1 e Sil-SO ₃ H-1 a 298 K.....	96
Tabela 9 - Quimissorção de NiCl ₂ sobre Sil-SH-1 em água a 298 K.....	98
Tabela 10- Quimissorção de HgCl ₂ sobre Sil-SH-1 em água a 298 K.....	98
Tabela 11- Adsorção das aminas primárias nas superfícies Sil-SH-Hg e Sil-SH-1.....	112

SIMBOLOGIA E ABREVIÇÕES

\equiv Si-OH	-	Superfície da sílica gel hidroxilada.
Sil-SH	-	Grupo tiol ancorado na superfície da sílica gel.
Sil-SO ₃ H	-	Ácido sulfônico ancorado na superfície da sílica gel.
Sil-SH-Hg	-	Mercúrio (II) complexado sobre a Sil-SH.
S _{BET}	-	Área superficial específica calculada pelo método de BET.
CP	-	Polarização cruzada ("Cross Polarization").
MAS	-	Rotação do ângulo mágico ("Magic Angle Spinning").
ν	-	Banda de estiramento.
δ	-	Banda de deformação.
α_{OH}	-	Número de grupos OH por área ($m^2 g^{-1}$).
β_{OH}	-	Número de grupos OH por nm^2 .

ÍNDICE

	página
Resumo.....	i
Abstract.....	iii
Índice de figuras.....	v
Índice de tabelas.....	x
Simbologia e abreviações.....	xi
1. Introdução.....	1
1.1. Óxidos inorgânicos.....	1
1.2. Sílica gel.....	1
1.3. Características químicas da superfície da sílica gel.....	3
1.3.1. Caracterização e distinção dos grupos sila- nóis.....	4
1.3.2. Caracterização dos grupos silanóis por RMN no estado sólido.....	5
1.3.3. Reatividade da sílica gel.....	9
1.3.4. Reação de silalização.....	12
1.3.5. Adsorção em solução.....	13
2. Objetivos.....	16
3. Parte Experimental.....	17
3.1. Solventes.....	17

3.2.	Soluções.....	17
3.3.	Reagentes.....	19
3.4.	Modificação química e oxidação da superfície da sílica gel.....	20
3.5.	Verificação do grau de oxidação das sílicas oxidadas.....	24
3.6.	Análise elementar.....	24
3.7.	Técnicas espectroscópicas.....	24
3.7.1.	Espectroscopia na região do infravermelho.....	25
3.7.2.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RNM) em solução.....	25
3.7.3.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido.....	26
3.8.	Medida de área superficial.....	26
3.9.	Análise termogravimétrica.....	27
3.10.	Adsorção em solução.....	27
3.10.1.	Variação da adsorção com o tempo de agitação.....	27
3.10.2.	Adsorção dos cátions metálicos.....	28
3.10.3.	Adsorção em função do pH.....	29
3.10.4.	Análise dos cátions metálicos.....	29
3.10.5.	Adsorção das aminas primárias.....	30
4.	Resultados e Discussões.....	32
4.1.	Medida da área superficial.....	32
4.2.	Análise Elementar.....	36

4.3.	Espectroscopia na região do infravermelho.....	43
4.4.	Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ¹³ C) no estado sólido.....	54
4.5.	Análise termogravimétrica.....	67
4.5.1.	Determinação da quantidade de enxofre uti- lizando os dados termogravimétricos.....	79
4.6.	Adsorção em solução.....	92
4.6.1.	Adsorção em função do pH.....	108
4.6.2.	Adsorção de aminas primárias.....	112
5.	Conclusões.....	118
6.	Referências bibliográficas.....	120
7.	Apêndice A.....	129
	Apêndice B.....	138
	Apêndice C.....	143

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Óxidos inorgânicos

A propriedade de adsorver espécies física e quimicamente sobre sua superfície, faz com que os adsorventes minerais tenham amplo uso em vários setores da ciência, como por exemplo, em troca-iônica, em cromatografia, como suporte para polímeros e em catálise (1-4).

Dentre um grande número de adsorventes minerais existentes, os óxidos inorgânicos (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), os zeólitos e as argilas naturais são os mais utilizados como suporte no ancoramento de substâncias orgânicas e inorgânicas, complexos metálicos, enzimas e proteínas (4-8).

A sílica gel é bastante utilizada, inclusive neste trabalho, devido ser ela um suporte bastante rígido, estável termicamente e ser disponível comercialmente com alto grau de pureza.

1.2 - Sílica gel

Nos dias de hoje, a sílica gel desempenha importante papel como adsorvente. Sua aplicabilidade tem sido bastante grande, desde a sua utilização como adsorvedor de umidade em "containers" de navios, até na função de suporte para sínteses orgânicas (9,10), devido ser ela um material amorfo, poroso, com unidades

tridimensionais e rígidas de SiO_4 , dispostas aleatoriamente (11), além de apresentar boa estabilidade térmica e hidrolítica (12). Sua composição apresenta grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) no interior da estrutura e grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) em suas extremidades (11). A figura 1 mostra esquematicamente a estrutura da sílica gel (13).

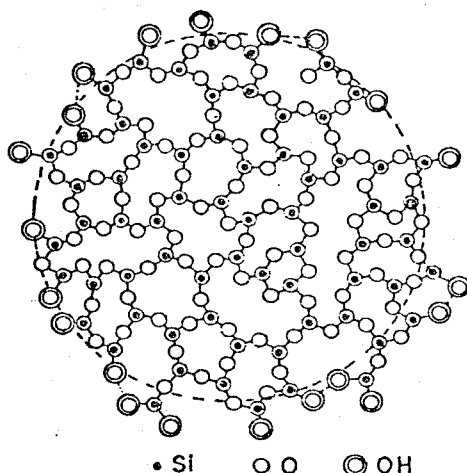


Figura 1 : Estrutura da sílica gel.

Os grupos silanóis são os responsáveis por modificações químicas que a superfície da sílica pode sofrer (13), apesar de que os grupos siloxanos também podem sofrer as mesmas reações. Este fato foi demonstrado (14), quando a sílica gel reagiu com diborano e propuseram a formação de grupos silanos a partir dos siloxanos, como indica a figura 2 . Porém, reações desse tipo devem ser feitas sob condições especiais, isto é, deve-se empregar altas temperaturas durante as reações e durante o pré-aquecimento da sílica, em atmosfera bastante inerte (15). Assim sendo, reações com os grupos siloxanos são muito pouco citadas pela literatura e seu mecanismo ainda deixa muitas dúvidas.

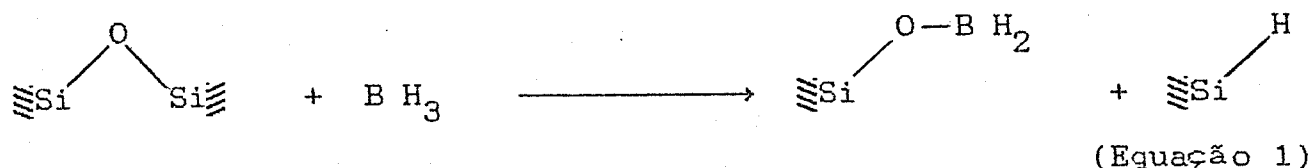


Figura 2 : Reação dos grupos siloxanos da sílica gel (Ref. 14).

Recentemente, com a utilização de técnicas como a espectroscopia na região do infravermelho (16) e da ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido (17), está sendo possível desverendar cada vez mais a estrutura da sílica gel e sua potencialidade para reagir com diversos agentes modificadores da superfície.

1.3 - Características químicas da superfície da sílica gel

Os grupos silanóis, como já citado, são os responsáveis pela mudança da superfície da sílica gel, via uma reação química apropriada. Então, quando se deseja caracterizar a superfície da sílica gel, estamos na verdade nos referindo a caracterizar e conhecer melhor os grupos silanóis presentes.

Eles são ácidos fracos de Bronsted, com pKa em torno de 9, cuja reatividade está relacionada com o aumento da nucleofilicidade do oxigênio silanol doador, aumento esse provocado pelo dipolo da ligação hidrogênio-oxigênio (18).

1.3.1 - Caracterização e distinção dos grupos silanóis

Para que os grupos silanóis possam aumentar sua reatividade frente a compostos como óxidos e organossilanos, comumente se faz um aquecimento prévio da sílica para retirar as moléculas de água que estão fisicamente adsorvidas sobre sua superfície (19). No entanto, o que se observa, é que aquecimentos à baixas temperaturas (em torno de 373 K), não são suficientes para retirar a água em um período de tempo relativamente curto, isto é, em torno de 8 a 24 horas.

Em temperaturas mais elevadas, acima de 723 K, começa a haver condensação dos grupos silanóis a grupos siloxanos com liberação de água, o que reduz a população desses grupos e conseqüentemente a reatividade da superfície. Portanto, esse aquecimento deve ser realizado em uma temperatura, de tal modo a retirar a água da superfície, sem alterar a estrutura dos grupos silanóis.

Pakhlov e colaboradores (20) reagiram a superfície da sílica gel com trimetilclorossilano, em sílicas tratadas em temperaturas variando entre 293 a 923 K. Utilizando-se da técnica de espectroscopia na região do infravermelho, eles tomaram a intensidade da banda em 2975 cm^{-1} , referente ao estiramento C-H do silano, para calcular a quantidade de ligante na superfície. Observaram então que, na faixa de temperatura de 423 a 443 K, obteve-se a maior quantidade de ligante por grama de sílica, podendo então essa faixa de temperatura ser tomada como ótima para

o aquecimento da sílica pura.

Essa faixa de aquecimento, que provoca a retirada de água adsorvida, é chamada faixa de ativação da superfície. Na realidade, esse procedimento é utilizado em quase todos os procedimentos de modificação química da sílica gel, inclusive em nosso laboratório (18,21-27).

1.3.2 - Caracterização dos grupos silanóis por RMN no estado sólido.

Nos dias de hoje, o conhecimento que se tem sobre os grupos silanóis, bem como de toda a estrutura da sílica gel, se deve em grande parte às técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e mais recentemente pela técnica de RMN no estado sólido, que surgiu em meados da década de setenta, mas alcançou grande aplicabilidade em estudos de superfícies no início da década de oitenta (17).

Estudos de RMN em amostras sólidas (cristalinas e amorfas) foram possíveis devido ao uso de frequências maiores do que quando um espectro de RMN é obtido em sistemas líquidos ou em soluções (28). Soma-se a isso, o desenvolvimento de técnicas utilizadas para minimizar as chamadas interações anisotrópicas e obter espectros com bom grau de resolução.

A condição de ressonância de um núcleo magnético é o resultado da contribuição das interações representadas pelos deslocamentos químicos isotrópicos, pelo acoplamento spin-spin e

pelas interações anisotrópicas (interação quadrupolar e dipolo-dipolo) (29).

Em sistemas líquidos, ocorre que as interações anisotrópicas tem influência zero, devido ao rápido movimento molecular isotrópico (movimento Browniano). Já em amostras sólidas, as interações anisotrópicas são diferentes de zero, gerando assim um alargamento nos picos de ressonância (29).

Maciel e Sindorf (30) têm estudado intensamente a sílica gel, utilizando-se da técnica de RMN, juntamente com técnicas utilizadas para minimizar os complicadores citados anteriormente, como o uso da polarização cruzada (CP) e a rotação no ângulo mágico (MAS). A partir da obtenção do espectro de ^{29}Si em amostras de sílica gel, eles identificaram os picos observados em -90,6 , -99,8 e -109,3 ppm, como sendo os núcleos do silício silanol geminal $(\text{SiO})_2\text{Si}^*(\text{OH})_2$, isolado $(\text{SiO})_3\text{Si}^*(\text{OH})$ e do silício siloxano $(\text{SiO})_2\text{Si}^*$, respectivamente. A essa classificação dos grupos silanóis, soma-se ainda os silanóis vicinais e os do tipo triplo. Essa classificação pode ser observada na figura 3, abaixo (31).

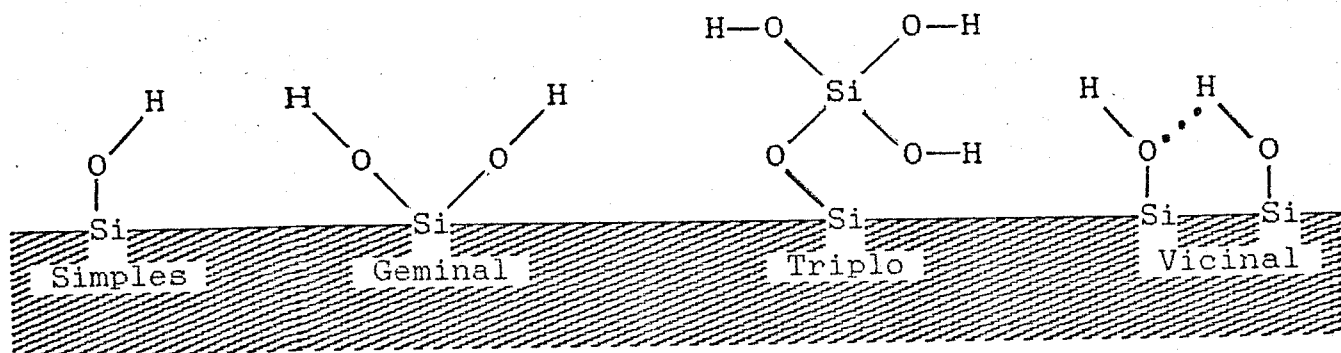


Figura 3 : Grupos silanóis encontrados na superfície da sílica gel.

A sílica gel apresenta mudanças em superfície quando sofre um tratamento térmico progressivo. Aquecida até 443 K, a sílica hidratada sofre a retirada das moléculas de água fisicamente adsorvidas por pontes de hidrogênio. Acima dessa temperatura, os grupos silanóis são condensados, tendo também uma perda de água de condensação, dando origem a uma superfície com predominância de grupos siloxanos e silanóis livres. A figura 4, a seguir, ilustra a mudança da superfície da sílica gel com o aquecimento progressivo (18).

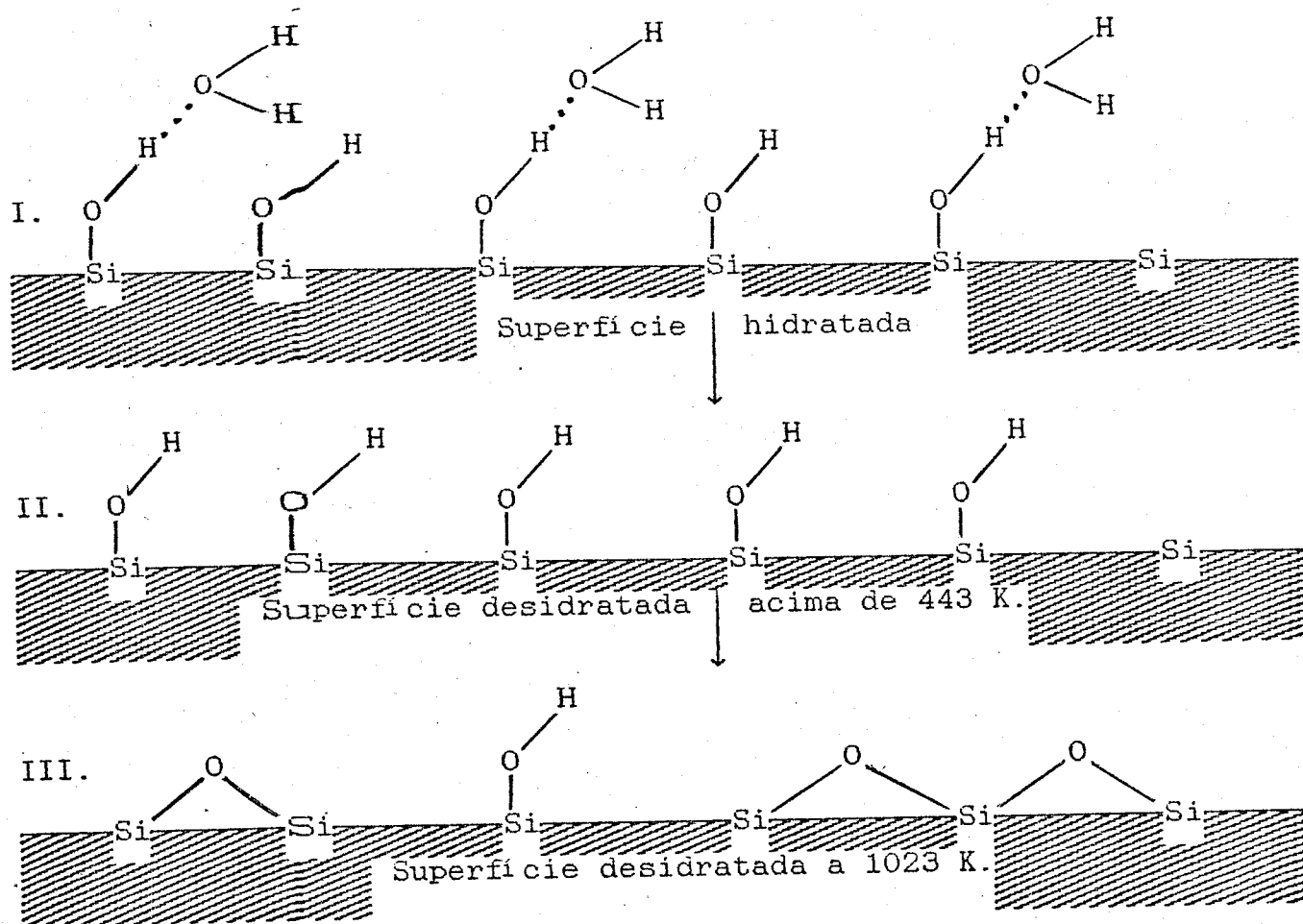
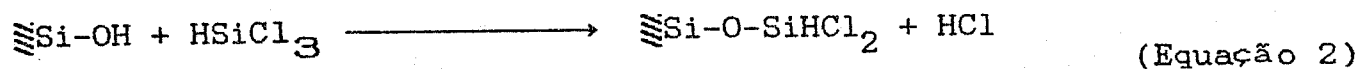


Figura 4 : Efeito de aquecimento progressivo sobre a superfície da sílica gel.

A densidade superficial dos grupos silanóis em diversos tipos de sílica, foi estudada por Zhuravlev, em função do tratamento térmico (32). O conteúdo encontrado foi de 4,5 a 5,0 grupos OH por nm², para temperaturas de até 423 K. À medida que o aquecimento vai aumentando, esse valor vai sofrendo um decaimento, até encontrarmos pouco menos de 1,0 grupo por nm² em torno de 1000 K.

Mais recentemente, Voort e colaboradores investigaram a distribuição dos grupos silanóis em vários tipos de sílica, utilizando a seguinte reação (33).



A quantidade de cloreto quimissorvido, obtida pela análise elementar, foi tomado como sendo igual ao número total de grupos OH da superfície. Posteriormente, pela combinação dos dados de espectroscopia fotoacústica por transformada de Fourier (FTIR-PAS), termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), os autores concluíram que a reação acima ocorre efetivamente com os grupos silanóis isolados e após tratamento térmico às temperaturas superiores a 973 K, os grupos silanóis vicinais e geminais estão ausentes da superfície.

1.3.3 - Reatividade da sílica gel

Os processos de ancoramento de uma espécie sobre a superfície da sílica englobam-se basicamente em reações de substituição e adição (nucleofílicas e eletrofílicas) e também algumas reações de eliminação (12). A figura 5 esquematiza essas reações da sílica.

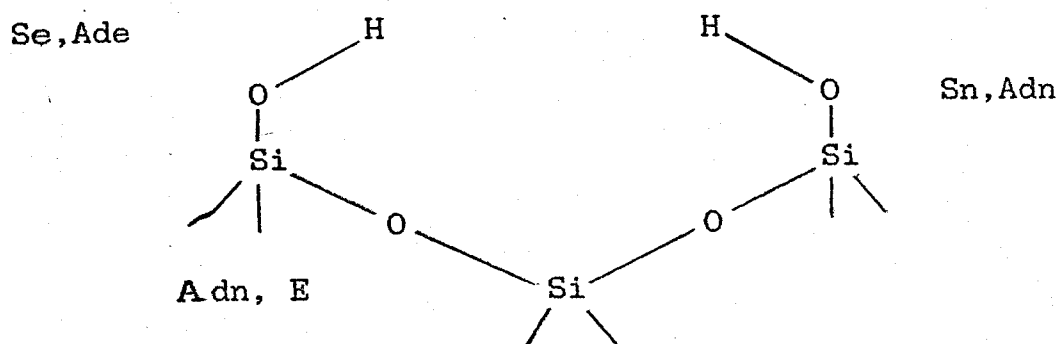


Figura 5 : Possíveis reações da sílica gel, sendo que:

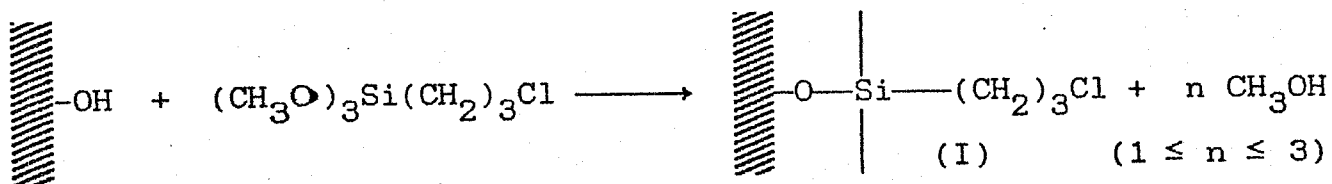
Se = Substituição eletrofílica ; Sn = Substituição nucleofílica ;
 Ade = Adição eletrofílica ; Adn = Adição nucleofílica ; E =
 Eliminação.

Sobre a superfície da sílica, pode-se ancorar vários tipos de compostos, como por exemplo, compostos orgânicos (34), óxidos metálicos (35) e compostos biologicamente ativos (19).

Quando se deseja que um determinado grupo funcional esteja presente na superfície da sílica, previamente se faz uma reação preliminar, chamada reação de modificação da superfície, em geral utilizando-se organossilanos (alcoxi ou clorossilano)(25). Em nosso

laboratório, já foram realizadas várias reações de modificação em vários tipos de sílica gel, utilizando principalmente cloro e aminosilanos (22,23) e outras moléculas, como por exemplo, a etilenodiamina (26). Realizou-se também reações de funcionalização, a partir das superfícies modificadas com vários tipos de moléculas como 2-mercaptobenzimidazol (22), acetilidrazina (21), 2 e 4 - aminopiridinas (24), piperazina (25), dentre outras. A figura 6 nos dá um exemplo de uma reação de modificação e funcionalização da sílica gel com uréia e derivados (18).

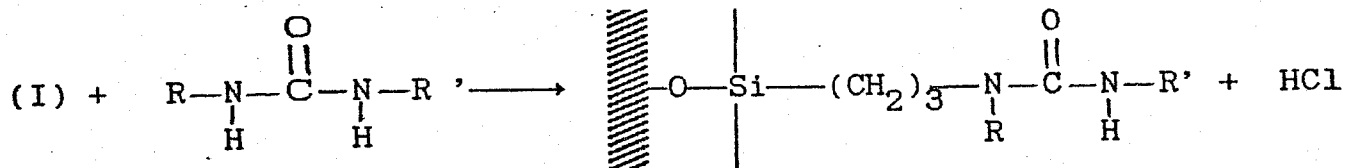
Reação de modificação



Sílica gel

Sílica organomodificada

Reação de funcionalização



Sílica organofuncionalizada

Figura 6 : Reação de modificação e funcionalização da sílica gel com uréia e derivados (R = R' = H ou CH₃).

Quando uma reação de modificação da sílica é realizada, o agente modificador pode se ligar à superfície de diferentes maneiras, como mostra a figura 7. Geralmente se utiliza agentes modificadores do tipo trimetoxi ou trietoxissilano, devido à formação da ligação Si-O-Si, mais estável térmica e hidroliticamente do que outras ligações possíveis, como por exemplo, Si-N ou Si-Halogênio (12).

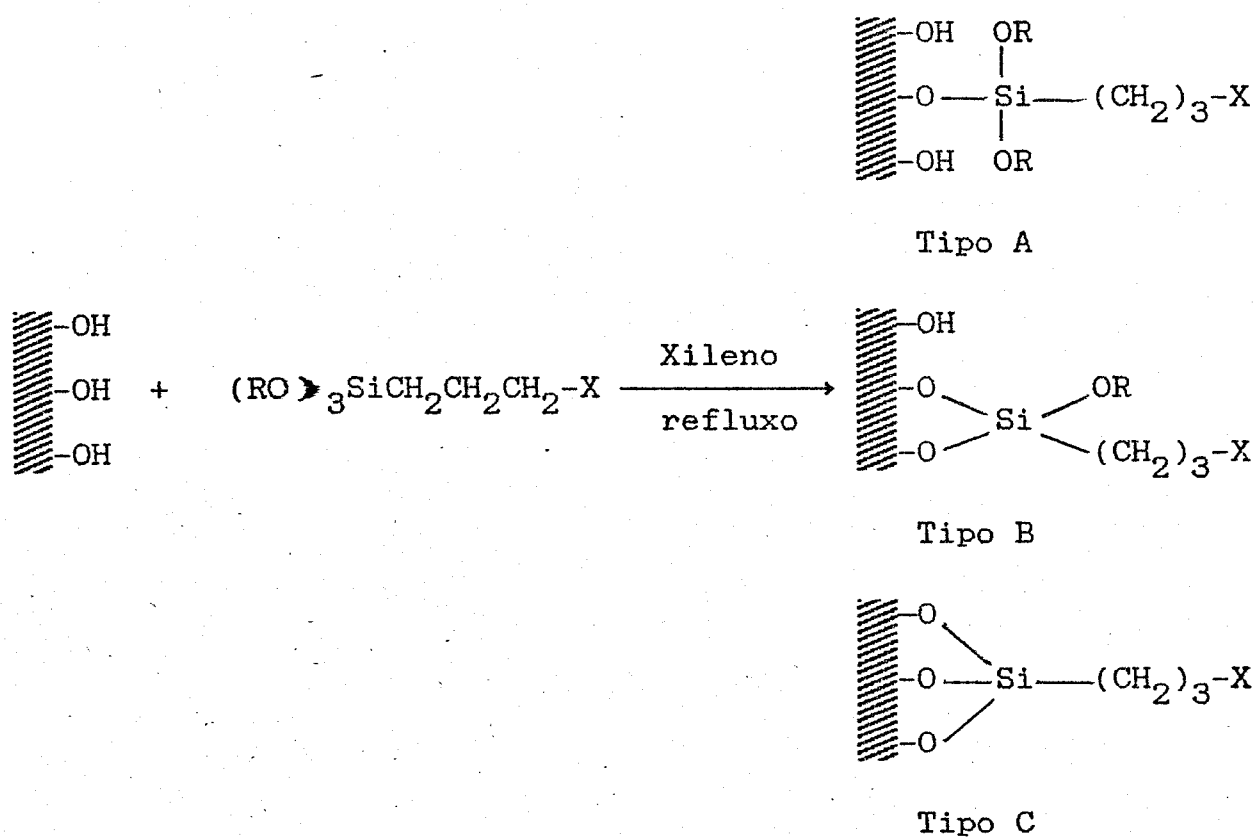


Figura 7 : Reação da sílica gel com propilssilano, onde R = CH₃ ou CH₂CH₃ e X= NH₂ ou Cl.

Utilizando-se a técnica de RMN, identificou-se alguns tipos de ligação do tipo siloxano, formadas na superfície da sílica em reações de silalização da sílica gel. Os tipos A, B e C correspondem às chamadas formas monodentada, bidentada e tridentada, respectivamente. O que se observa, a partir do espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS, é que a proporção entre esses três tipos de estrutura não é equitativo, isto é, a distribuição observada é de 55, 40 e 5% para as formas bidentadas, monodentradas e tridentadas, respectivamente (36).

1.3.4 - Reação de silalização

Para se realizar uma reação de modificação e uma outra de funcionalização, dois caminhos ou rotas são possíveis, como mostra a figura 8 (34).

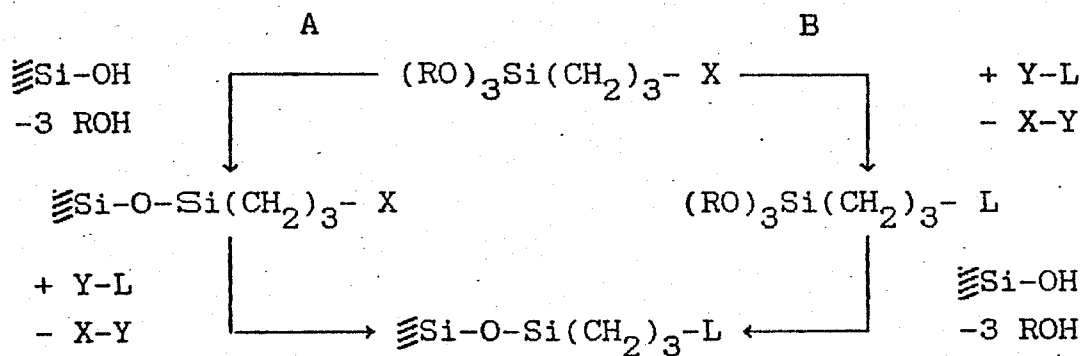


Figura 8 : Diferentes maneiras de se introduzir um grupo funcional sobre a sílica gel, onde OR = metoxila ou etoxila e L = grupo funcional.

No processo A, a sílica reage com a molécula modificadora e posteriormente com a molécula que contém o grupo funcional desejado. Em B, observamos primeiro a reação da molécula modificadora com o grupo funcional e posterior reação com a sílica, obtendo-se a mesma sílica funcionalizada por ambos caminhos. Tem-se observado que o caminho B produz um rendimento melhor para a funcionalização, sendo também mais fácil e precisa a sua caracterização (18), porém o caminho A é o mais utilizado, inclusive neste trabalho, devido às facilidades operacionais.

O ligante (L) significa uma função orgânica (18), uma macromolécula (proteína ou enzima) (37) ou alguma outra espécie (38-40).

1.3.5 - Adsorção em solução

A capacidade de adsorção de um determinado adsorbato em solução por um determinado adsorvente é um fenômeno que tem sido extremamente estudado, principalmente em pré-concentrações de cátions metálicos a partir de soluções (2,3,21,22). Uma aplicação direta disso podemos encontrar em estudos utilizando-se micro análises quantitativas.

Tem se observado que o limite de detecção de análises de traços de metais pesados, como por exemplo, chumbo, níquel, cobalto, cobre, dentre outros, presentes em amostras de água, sofre um aumento quando esses metais são percolados e eluídos por uma coluna contendo determinado adsorvente, como a sílica gel funcionalizada,

alumina ou zeólitos, tornando mais estável a leitura dos aparelhos utilizados posteriormente, como por exemplo, um espectrofotômetro de absorção atômica, (40). Isto ocorre porque o cátion metálico é concentrado durante o processo de eluição.

O modelo de adsorção em monocamada de Langmuir (41) tem sido utilizado por vários pesquisadores e também em nosso laboratório, para a determinação de parâmetros como a constante interfacial da interação metal-superfície, bem como na interpretação de dados das entalpias de imersão e calor de adsorção, de vários tipos de cátions de transição divalentes, sobre a superfície da sílica gel modificada e funcionalizada, utilizando-se a técnica de titulação calorimétrica. Esta técnica possibilita também a obtenção da constante de equilíbrio, da variação da energia livre (ΔG) e da entropia (ΔS) do processo de adsorção cátion-superfície (18,21,24,42).

Assim sendo, desenvolveu-se este trabalho de tese, onde a sílica gel foi modificada com o ligante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e posteriormente oxidada com $KMnO_4$ em ácido sulfúrico. Foram realizadas várias sínteses com esse ligante, para se verificar como a alteração de alguns fatores influenciam na reação, isto é, utilizando-se tipos de sílica com características diferentes e adicionando-se água no meio reacional nas reações de modificação.

Os materiais foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido, utilizando-se a técnica

da rotação do ângulo mágico (MAS) e em solução, medida da área superficial dos materiais e por termogravimetria. Utilizando-se esta última técnica, é proposta uma sequência de cálculos para se realizar a análise quantitativa do ligante sobre a sílica, confrontando-se os resultados com a análise elementar realizada.

A capacidade de adsorção dos cátions metálicos divalentes Co, Cu, Ni e Hg foi investigada, pela suspensão do material em meio aquoso, acetônico, etanólico e em pH variável e também das aminas primárias metilamina, etilamina, n-butilamina e benzilamina em meio aquoso, com a superfície Sil-SH-1 contendo mercúrio adsorvido.

Este trabalho não tem a pretensão de ser totalmente abrangente no estudo da superfície da sílica gel, mas deve ser encarado como mais uma contribuição ao desenvolvimento das reações, das caracterizações e aplicabilidades desse importante material.

Bibliografia

2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste em:

Estudar a modificação e funcionalização da superfície da sílica gel, com o ligante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e posterior oxidação com KMnO_4 em meio de ácido sulfúrico. Verificar a influência da água adicionada ao meio reacional nas reações de modificação da superfície. Realizar caracterizações das superfícies modificadas e oxidadas, utilizando-se das técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar de enxofre, medida da área superficial, ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C no estado sólido e termogravimetria. Utilizar os dados das curvas termogravimétricas, a fim de propor uma forma alternativa, que permita obter e comparar a análise quantitativa de enxofre das superfícies encontradas. Obter dados da capacidade de adsorção dos ligantes, frente aos íons divalentes Co, Cu, Ni e Hg em algumas superfícies, nos solventes etanol, acetona e água e com variação de pH, bem como das aminas primárias metilamina, etilamina, n-butilamina e benzilamina, com a superfície contendo mercúrio adsorvido.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste Capítulo serão descritos os métodos de purificação dos solventes, dos cloretos metálicos, das aminas primárias, bem como os métodos de modificação e oxidação da sílica gel, as caracterizações das superfícies obtidas e os métodos de estudo das adsorções realizadas.

3.1 - Solventes

Etanol (Nuclear) - Foi tratado com a adição de óxido de cálcio calcinado a 1173 K por 12 h. O etanol foi em seguida refluxado e posteriormente destilado. Cada litro de álcool foi refluxado com 4,0 g de fita de magnésio e 0,5 g de iodo ressublimado, durante 3h. Recolheu-se a fração intermediária do destilado a 351 K e armazenou-se em frasco apropriado (43).

Acetona (Nuclear) - Adicionou-se sulfato de cálcio calcinado em mufla a 673 K, por 12 h à acetona, refluxando-se em seguida por 2h, donde recolheu-se a fração intermediária do destilado a 329 K e armazenou-se em frasco apropriado (43).

Ácido acético glacial (Baker), **metanol** (Nuclear) e **xileno** (Merck) - Usaram-se produtos de pureza analítica, sem tratamento prévio.

3.2 - Soluções

Metilamina, etilamina, n-butilamina e benzilamina

(Riedel-de Haen) - $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ - Prepararam-se soluções dessas aminas, após as mesmas terem sido destiladas em um microdestilador. O solvente utilizado foi a água bidestilada, as soluções foram armazenadas em frascos de vidro e padronizadas com solução de HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Cátions metálicos - $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ - As soluções foram preparadas em etanol seco, acetona e em água bidestilada pela dissolução de uma massa conveniente dos cloretos divalentes de cobalto, cobre, níquel e mercúrio. As soluções foram todas padronizadas com solução de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ e guardadas em frascos de polietileno.

EDTA - $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ - Esta solução foi preparada a partir do sal etilenodiaminotetracetato dissódico (Merck), seco em estufa a 353 K por 2h. Usou-se água bidestilada como solvente e a solução foi armazenada em um frasco de polietileno (18).

HCl - $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ - Foi preparada por diluição de ácido concentrado (36,5 %) e padronizada com solução padrão de NaOH $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, utilizando-se fenolftaleína como indicador.

NaOH - $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ - Foi obtida por diluição a partir de uma solução 50 % e padronizada com hidrogenoftalato de potássio, que foi seco em estufa a 383 K por 2h. Usou-se fenolftaleína como indicador e a solução foi guardada em um frasco de polietileno.

Tampões - Para a preparação do tampão em pH 1, fez-se a mistura de soluções $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ de cloreto de potássio e ácido clorídrico $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, nas quantidades de 50,0 e 97,0 cm^3 ,

respectivamente. Para o pH 2, utilizou-se essas mesmas soluções, nas quantidades de 50,0 e 10,6 cm⁻³ respectivamente. Soluções de biftalato de potássio e ácido clorídrico 0,1 mol dm⁻³ nas respectivas quantidades de 50,0 e 20,3 cm⁻³, foram usadas para preparar o tampão de pH 3. Utilizando-se a mesma solução de biftalato de potássio e uma solução de NaOH 0,1 mol dm⁻³, conseguiu-se os tampões de pH 4 a 6, nas respectivas proporções de biftalato e NaOH: para pH 4, 50,0 e 0,4 cm⁻³, para pH 5, 50,0 e 23,8 cm⁻³ e para o pH 6, 50,0 e 45,0 cm⁻³ (43).

KMnO4 (Carlo Erba) - Preparou-se solução saturada, colocando-se 5,0 g desse sal sobre 100 cm³ de uma solução de ácido sulfúrico 1,0 mol dm⁻³. Ferveu-se por 1h e filtrou-se em lã de vidro. A solução foi então colocada em um erlenmeyer vedado e utilizada no mesmo dia (44).

Ácido Oxálico (Carlo Erba) - Colocou-se 10 g desse ácido em 50 cm³ de solução de ácido sulfúrico 1,0 mol dm⁻³. A solução saturada foi colocada em um erlenmeyer tampado.

HNO3 - 0,1 mol dm⁻³ - Preparou-se essa solução por diluição do ácido concentrado (65 %) e guardou-se em frasco apropriado.

3.3 - Reagentes

Sílica gel (Merck) com dimensões de partículas de 70 a 230 mesh, diâmetro de poros de 60 Å e granulometria de 0,063 - 0,200 mm (Sílica (I)) e sílica gel (Merck) 60, utilizada em colunas

cromatográficas, com granulometria de 5 - 25 μm (Sílica (II)), foram ativadas a 423 K por um período de 8 a 10 h em estufa e em linha de vácuo (1,33 Pa) por 8 h (18,24).

Os cloretos anidros foram obtidos a partir dos sais hidratados de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nuclear), foram obtidos após o aquecimento dos mesmos em linha de vácuo a 423 K por um período de 6 a 8 h (18). O cloreto de mercúrio (Merck) foi seco em linha de vácuo na temperatura ambiente por 6h (18).

O ligante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (3-MPTS) (95%) da Aldrich foi usado sem tratamento prévio.

3.4 - Modificação química e oxidação da superfície da sílica gel

Em um balão de três bocas de 250 cm^3 , acoplou-se um condensador de bolas, uma pá de agitação conectada a um motor e uma torneira de vidro conectada em um tubo de nitrogênio por meio de mangueiras. O borbulhamento do nitrogênio passava por um frasco contendo ácido sulfúrico concentrado e por uma coluna de lentilhas de KOH.

Inicialmente, colocou-se 100 cm^3 de xileno e 45,0 g de sílica ativada (I) no balão e agitou-se sob fluxo de nitrogênio por uma hora. Em seguida, adicionou-se 15,0 cm^3 de 3-MPTS (83,6 mmol), por meio de uma seringa de vidro previamente limpa e seca (45).

Essa quantidade foi calculada (18), admitindo-se a existência de em média 1,2 mmoles de grupos OH disponíveis por

grama de sílica (46). Então, em 45,0 g, teremos 54 mmoles de silano requeridos para a reação, que correspondem a uma massa de 10,58 g de agente modificador (MM = 196 g). O volume que deve ser utilizado pode ser então encontrado, dividindo-se essa massa por sua densidade (1,039 g mol⁻¹), obtendo-se então 9,67 cm³, volume este encontrado, levando-se em consideração que o 3-MPTS apresenta uma porcentagem de 95 % em massa. Adicionou-se um excesso até 12 cm³ de silano para garantirmos uma melhor modificação da superfície.

A mistura foi então agitada mecanicamente sob leve refluxo do solvente por 72h, sob atmosfera de nitrogênio (46). A reação é então representada a seguir :

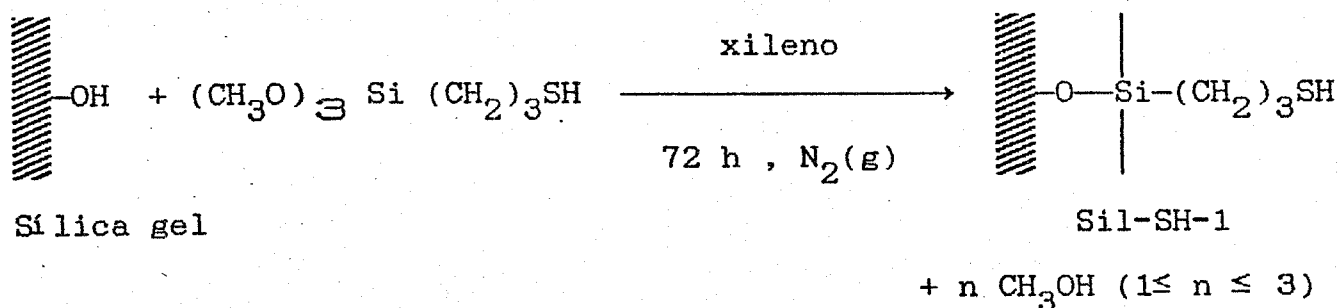


Figura 9: Reação de modificação da sílica gel com 3-MPTS.

A sílica organomodificada assim obtida será chamada de Sil-SH-1. A síntese da Sil-SH-2 foi realizada de maneira análoga à Sil-SH-1, pela mudança do solvente para uma mistura de solução aquosa de ácido acético 0,1% e metanol, na proporção de 1:1 (47).

A Sil-SH-1 foi lavada com xileno e acetona e a Sil-SH-2

com metanol e acetona, até que não mais se obtivesse teste positivo para o grupo mercapto. Esse teste foi realizado dissolvendo-se aproximadamente 100 mg de nitrato de prata (Merck) em 20 cm³ de água bidestilada em um béquer de 100 cm³. A formação de um precipitado branco de AgS, indicava a presença de excesso do ligante que não reagiu com a superfície (48). As sílicas modificadas foram então secas em linha de vácuo a 323 K por 6h.

Em seguida, foi feita a oxidação dessas superfícies (45). Para isso, suspenderam-se 20,0 g dessas sílicas em solução de ácido sulfúrico 1,0 mol dm⁻³ em um béquer de 300 cm³, agitado por uma haste presa a um pequeno agitador mecânico. A cada suspensão foi adicionada solução saturada de KMnO₄ em gotas. No início, a suspensão tornou-se levemente rosada, coloração essa que desaparecia imediatamente com o tempo, voltando o sobrenadante a ficar incolor. A adição sucessiva do agente oxidante foi interrompida, quando se notou que o sobrenadante tornava-se levemente marrom. Nesse ponto, adicionaram-se gotas de solução saturada de ácido oxálico em ácido sulfúrico 1,0 mol dm⁻³, até que o sobrenadante voltasse novamente a incolor.

As sílicas foram filtradas, lavadas com 250 cm³ de solução de ácido nítrico 0,1 mol dm⁻³, com água até pH entre 5 e 6 (medido por papel de pH), acetona e secas em linha de vácuo a 323 K por 6h. A reação de oxidação é representada a seguir (45):

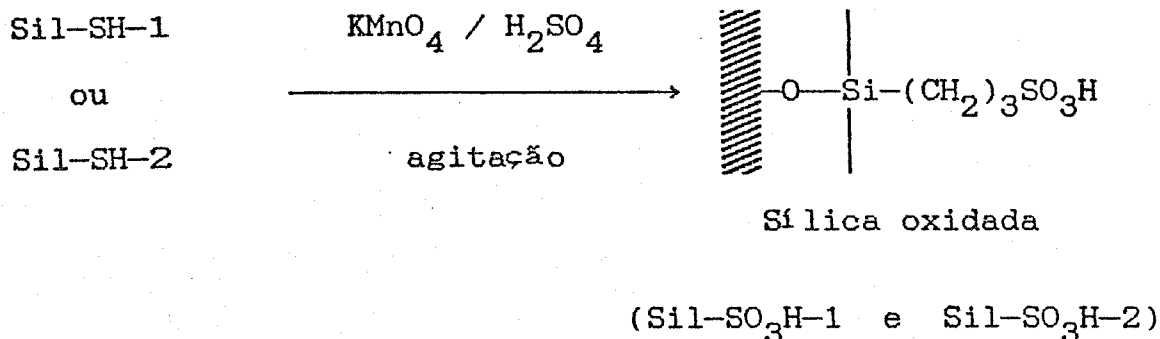


Figura 10: Reação de oxidação das sílicas modificadas 1 e 2.

A Sil-SH-3 foi preparada e oxidada de maneira análoga à Sil-SH-1, utilizando-se nesse caso a sílica (II). A preparação e a oxidação dessa superfície foram realizadas somente para verificarmos como a variação do tipo de sílica utilizada, afeta o grau de oxidação dos grupos mercapto. Ressalta-se que a oxidação dessa superfície teve que ser realizada com agitação manual, utilizando-se uma bagueta, uma vez que era difícil manter a Sil-SH-3 em suspensão com a solução de ácido sulfúrico, quando da utilização do agitador mecânico. Este procedimento foi usado com sucesso na oxidação da Sil-SH-1 e 2.

A Sil-SH-4 foi preparada segundo o método descrito por Huang e colaboradores (49), como descrito a seguir.

Em um balão de 3 bocas de 250 cm³, foram adicionados 100 cm³ de xileno e 10 g de sílica (I). Posteriormente, colocou-se 15 cm³ de 3-MPTS e em seguida 50 cm³ de uma solução etanólica, contendo 5,0 cm³ de água bidestilada e 1,0 cm³ de solução de HCl 10%. Essa suspensão foi filtrada, feito o teste do grupo mercapto

e lavada com xileno, acetona e seca em linha de vácuo a 323 K por 6h. Essa síntese foi realizada somente com o intuito de verificarmos como a superfície da sílica (I) é alterada com a polimerização do silano, em meio aquoso, quando usado em grande excesso (47,49).

3.5 - Verificação do grau de oxidação das sílicas oxidadas

Colocaram-se aproximadamente 200 mg das sílicas oxidadas em um balão volumétrico de 100 cm³, juntamente com uma solução de NaCl 5%, completando-se até o menisco. Agitou-se manualmente o balão periodicamente por 24 h e titulou-se o H⁺ liberado pelo grupo SO₃⁻H⁺ na troca com o cátion Na⁺, utilizando-se uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,01 mol dm⁻³ e fenolftaleína como indicador (45).

3.6 - Análise elementar

As análises elementares de enxofre das sílicas modificadas e oxidadas obtidas, foram todas realizadas pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo (São Paulo).

3.7 - Técnicas espectroscópicas

Muitas técnicas espectroscópicas se encontram à disposição nos dias de hoje para o estudo de superfícies. Destacam-se a

fotoacústica, ressonância de spin eletrônico, ressonância magnética nuclear, dentre outras (29,30). Porém a técnica que vem sendo mais utilizada é a espectroscopia na região do infravermelho. Contudo, esta apresenta limitações devido às fortes absorções das pontes de hidrogênio, dos silanóis livres da superfície e da água adsorvida. Além disso, não se consegue obter nenhuma informação espectral nítida na região abaixo de 1300 cm^{-1} , devido às fortes absorções da radiação infravermelha pela matriz da sílica gel (28,50).

3.7.1 - Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da sílica pura, das sílicas modificadas e oxidadas, foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR, modelo 1600, da Perkin Elmer.

Os espectros das sílicas foram feitos na forma de pastilhas. Estas foram preparadas por trituração do sólido e prensadas a uma pressão de $2,0 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ e os espectros registrados na região de 4000 a 1300 cm^{-1} . O espectro do ligante 3-MPTS foi feito utilizando-se a técnica de filme entre janelas de KBr, para a região de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.7.2 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) em solução

Os espectros de RMN de ^{13}C do silano 3-MPTS foi obtido no espectrômetro Gemini - 300.

A amostra foi preparada utilizando-se tetracloreto de carbono com 1% de TMS como solvente, com capilar de água deuterada. Ressalta-se aqui, que a amostra de 3-MPTS foi colocada no aparelho imediatamente após ter ser colocado o solvente, pois existe a possibilidade de hidrólise das metoxilas do silano, pela existência de traços de água no solvente, que provocam o aparecimento de novos picos na região de absorção das metoxilas, em torno de 50 ppm.(18,28).

3.7.3 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido

Os espectros de ^{13}C das sílicas obtidas foram realizados no espectrômetro AC 300 /p Bruker.

Obtiveram-se os espectros compactando-se aproximadamente 1,0 grama da sílica em um tubo-rotor de óxido de zircônio, a 75,46 MHz. A técnica utilizada foi a rotação do ângulo mágico.

3.8 - Medida de área superficial

As medidas de área superficial das sílicas puras, das modificadas e das oxidadas, foram obtidas no aparelho Flowsorb II 2300 da Micromeritics, utilizando o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) (51). Nesse método, um volume de gás nitrogênio é adsorvido na superfície, formando, a 77 K, uma monocamada. Utilizou-se uma mistura de nitrogênio e hélio a diferentes

composições, a 423 K, para degaseificar a superfície com o intuito de remover possíveis gases adsorvidos. Antes de cada medida foi feita uma calibração do aparelho pela injeção de 1,00 cm³ de nitrogênio líquido (52).

3.9 - Análise termogravimétrica

Obtiveram-se as curvas termogravimétricas das superfícies, por meio de uma termobalança DuPont modelo 951, interfaciada a um computador DuPont modelo 9900.

As curvas foram construídas pela técnica de registro contínuo da massa da amostra em função da temperatura, sob fluxo de N₂ de 1,6 cm³ s⁻¹. A amostra, pesando entre 10 a 20 mg, é colocada em um cadinho de platina situado no eixo da balança e aquecida a uma taxa de 0,17 K s⁻¹. A variação de temperatura da amostra é medida por um termopar de cromel-alumel, cuja com junção fica sempre próxima à amostra.

3.10 - Adsorção em solução

3.10.1 - Variação da adsorção com o tempo de agitação

Usou-se o processo de batelada (18,21) para verificar o tempo de máxima adsorção da Sil-SH-1 e Sil-SO₃H-1. Assim, em uma série de 6 tubos de vidro com capacidade para 50 cm³, colocaram-se aproximadamente 100 mg de Sil-SH-1 e Sil-SO₃H-1. As sílicas foram

suspensas em 50 cm³ de solução etanólica de CoCl₂, com concentração aproximada de 5,00x10⁻³ mol dm⁻³. Os tubos foram tampados com plástico aderente e fita adesiva.

O sistema foi mantido sob agitação mecânica a 298 K. A agitação foi interrompida a cada 30 minutos para a retirada de um dos tubos. Deram-se cuidadosamente a solução contendo o íon metálico em um béquer de 100 cm³ e alíquotas foram retiradas por meio de pipetas calibradas (44) de 1,0; 5,0 e 10,0 cm³, tendo um pequeno chumaço de algodão na extremidade, para evitar que partículas de sílica fossem coletadas junto com a alíquota. Evaporou-se o solvente em banho-maria, redissolveu-se a amostra em água bidestilada e titulou-se, usando-se solução de EDTA 1,0x10⁻² mol dm⁻³, em duplicata ou triplicata. Determinou-se a quantidade de moles fixos na superfície por grama do material.

3-10.2 - Adsorção dos cátions metálicos

Os cátions metálicos divalentes Co, Cu, Ni e Hg foram adsorvidos em água, acetona e etanol.

Obtiveram-se isotermas de adsorção para as superfícies de índice 1, com cada cátion, a partir da agitação de cerca de 100 mg de Sil-SH-1 e Sil-SO₃H-1, suspensas em solução do cátion em concentração na faixa de 5,00 x 10⁻³ mol dm⁻³ (18,21). O sistema foi mantido em agitação por um período de 1h a 298 K. Este período de agitação foi determinado pelo estudo da variação de adsorção com o tempo de agitação. Após isso, alíquotas foram recolhidas dos

tubos como descrito anteriormente. Os solventes das alíquotas (acetona e etanol) foram previamente evaporados e os cátions redissolvidos em água bidestilada e titulados com solução de EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol cm^{-3} , em duplicata ou triplicata. Com isso, foi possível construir isotermas de adsorção da quantidade de moles fixos do cátion por grama de sílica, em função da concentração do cátion no sobrenadante (18,21,24).

3.10.3 - Adsorção em função do pH

A adsorção com variação do pH, foi realizada utilizando-se também o processo de batelada, descrito anteriormente.

Em cada tubo de agitação, contendo aproximadamente 100 mg das sílicas modificadas de índice 1 e 2, adicionou-se solução aquosa de haleto metálico e a respectiva solução tamponada, com o pH variando de 1 a 6 (53). A composição dessas soluções foi descrita no início deste capítulo e a proporção escolhida foi de 1:1, ou seja, misturou-se 25 cm^3 de tampão e 25 cm^3 de solução aquosa de haleto metálico (18).

Titulou-se o metal do sobrenadante como descrito e determinou-se o número de moles fixos dos cátions por um grama de sílica, em função do pH de cada tubo.

3.10.4 - Análise dos cátions metálicos

Os cátions metálicos foram quantitativamente determinados

por titulação complexométrica com solução de EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} .

Os cátions Cu(II) e Ni(II) foram determinados em pH 10, utilizando-se murexida em solução saturada como indicador (18,54).

Analisaram-se os cátions Co(II) e Hg(II) tamponados em pH 6, utilizando-se hexametilenotetramina, tendo xilenol orange como indicador (18,54).

Posteriormente, para efeito de comparação, determinaram-se os íons Co(II), Cu(II) e Ni(II), que sofreram adição de solução de EDTA utilizada anteriormente, sendo que o excesso era titulado por retorno com solução padrão de óxido de zinco $1,0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} (18).

3.11.5 - Adsorção de aminas primárias

Colocaram-se 5,0 g de Sil-SH-1 em excesso de até 100 cm^3 de solução de HgCl_2 $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ e agitou-se periodicamente por 12h. O material obtido, que chamaremos de Sil-SH-Hg, foi filtrado, lavado com água, acetona e seco em linha de vácuo por 8 h a 323 K. O tempo de saturação das superfícies, bem como as isotermas com variação de concentração foram feitas como descrito anteriormente, utilizando-se: metilamina, etilamina, n-butilamina e benzilamina em meio aquoso para as superfícies Sil-SH-1 e Sil-SH-Hg. A determinação quantitativa das aminas foi realizada através de titulações potenciométricas em um potenciômetro Micronal, com solução padronizada de HCl $1,0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} .

Testes qualitativos foram feitos para se detetar a presença de Hg^{2+} no sobrenadante após a agitação, utilizando-se a reação com ditizona (55). A reação foi realizada, colocando-se aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3$ de solução de ácido nítrico $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ e a mesma quantidade de clorofórmio em um pequeno tubo de ensaio, juntamente com algumas gotas da solução do sobrenadante. Quando isso é feito, a presença de mercúrio (II) é denunciada pelo imediato aparecimento de uma coloração azul anil, que desaparecia quando o tubo de ensaio era agitado, ficando a solução com uma coloração alaranjada.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados, bem como os métodos e cálculos utilizados nas determinações dos dados obtidos e as devidas discussões, baseadas em trabalhos relacionados com o conteúdo do tema desenvolvido, bem como na experiência do nosso grupo de pesquisa, principalmente na modificação, funcionalização e caracterização da superfície da sílica gel.

4.1 - Medida da área superficial

A área superficial é um dos primeiros e mais importantes parâmetros determinados, quando da caracterização de um material sólido, com propriedades de adsorção física e química de espécies sobre sua superfície. A variação da área superficial de um sólido, cuja superfície foi quimicamente reagida com um agente modificador, nos permite verificar, a priori, o quão efetiva foi a reação (11).

Muitos métodos existentes permitem que se faça a medida da área superficial. Eles se baseiam na propriedade de adsorção, permitindo inclusive o cálculo do volume e tamanho médio dos poros (11,56). Assim sendo, os métodos que se baseiam no fenômeno de adsorção física de gases sobre uma superfície porosa, pode ser descrito pela relação, $n = f(T,P)$ "função de adsorção", onde n é a quantidade de moles do gás adsorvido, T é a temperatura e P é a pressão (56).

Costuma-se empregar gases que causem uma adsorção física fraca sobre a superfície, caracterizando uma interação do tipo

van der Waals, possibilitando que se faça a medida da área, em um processo rápido e reversível.

Um dos métodos mais práticos e também o mais utilizado, é o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller)(51). Esse método utiliza o nitrogênio como gás de adsorção, em sua temperatura de liquefação, ou seja, 77 K. O método descreve a adsorção de um gás sobre a superfície de um sólido pela seguinte equação:

$$\frac{P / P_0}{V (1 - P / P_0)} = 1 / (V_m C) + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0$$

(Equação 3)

onde V é o volume do gás adsorvido em condições de temperatura e pressão padrão, P₀ é a pressão de saturação de vapor do gás liquefeito, V_m é o volume de gás nas condições padrão, no qual se forma uma camada monomolecular do gás adsorvido e C é uma constante relacionada à energia de adsorção (52,56).

Assim sendo, a área superficial do sólido, o qual sofreu a adsorção de um volume de gás em monocamada, é escrito da seguinte forma:

$$S = \frac{V_m A N}{M}$$

(Equação 4)

onde A é o número de Avogadro, M é o volume molar do gás e N é a área ocupada pela molécula adsorvida, sendo que para o nitrogênio esse valor é de 0,162 nm² (52).

No aparelho utilizado em nosso laboratório, faz-se uma calibração antes de cada medida, pela injeção de 1,00 cm³ de nitrogênio gasoso e o aparelho ajustado para as condições padrão de 273 K e 760 mm Hg, usando a seguinte relação:

$$V = \frac{1,00 \times 273,2}{(\text{Temperatura ambiente})} \times \frac{(\text{Pressão atmosférica em atm})}{760}$$

(Equação 5)

onde V = valor da calibração.

Finalmente, a área superficial é obtida pela equação 1, donde faz-se o gráfico $P/P_0 / V (1 - P/P_0)$ versus P/P_0 . A reta obtida de coeficiente angular a e coeficiente linear b, se ajustam à expressão da área superficial (52):

$$S_{\text{BET}} = 4,353 / (a + b) \quad (\text{Equação 6})$$

Para facilitar nossos cálculos, foi utilizado um programa, escrito em Linguagem BASIC, fornecido pelos técnicos da Micromeritics, onde após digitarmos os valores da adsorção ou dessorção lida no aparelho e a massa do material, obtínhamos o valor da área e o respectivo desvio.

A tabela 1, a seguir, aponta os valores das áreas das superfícies das sílicas puras, modificadas e oxidadas e a variação (ΔS) em relação à respectiva sílica pura.

Tabela 1: Área Superficial (S_{BET}) das sílicas obtidas

Material	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	ΔS
Sílica (I)	321 \pm 1	—
Sil-SH-1	256 \pm 3	65
Sil-SH-2	253 \pm 3	68
Sil-SO ₃ H-1	294 \pm 1	27
Sil-SO ₃ H-2	251 \pm 5	70
Sil-SH-4	307 \pm 3	14
Sílica (II)	270 \pm 1	—
Sil-SH-3	279 \pm 7	- 9
Sil-SO ₃ H-3	280 \pm 7	- 10

A sílica I foi usada como suporte para as superfícies de índice 1, 2 e 4 e a sílica II com as sílicas de número 3. Os coeficiente de correlação dos gráficos sempre estiveram na faixa de 0,9996 e 1,0000 para todos os resultados obtidos.

Observa-se que houve um decaimento nos valores obtidos para as superfícies que utilizaram a sílica I como suporte. Isto se deve ao recobrimento dos poros hidroxilados da superfície com as reações realizadas (57).

Com as superfícies de índice 3, obtivemos uma ligeira inversão desse comportamento. Porém, considerando os desvios apresentados por ambas, podemos constatar que não houve uma variação significativa de suas áreas em relação à respectiva sílica

pura. Aparentemente, as reações de modificação e oxidação pouco alteraram as áreas superficiais desse tipo de sílica.

4.2 - Análise elementar

As análises elementares de superfícies quimicamente modificadas e funcionalizadas, servem para conhecermos a quantidade de moléculas ou de átomos presentes na superfície do material.

Em nosso laboratório, análises elementares de sílicas modificadas e funcionalizadas já se tornaram rotineiras, principalmente em sílicas que contém átomos de cloro e nitrogênio (18,21,24,25).

Neste trabalho, no entanto, a análise elementar das superfícies obtidas, mais especificamente do enxofre, já é algo mais complicado. O método rotineiro de microanálise de enxofre é o da combustão de Schoeniger (58), o qual demanda muitas dificuldades operacionais, de equipamentos e de reagentes. A determinação quantitativa também pode ser feita por análise elementar de carbono, mas neste caso, queima-se a amostra e neste procedimento é observado a formação de carbeto de silício, o que torna a análise incorreta, principalmente em materiais como os do nosso caso, onde a quantidade de carbono presente é pequena.

Desse modo, as análises de enxofre foram realizadas no Instituto de Química da USP (São Paulo) e os resultados obtidos estão na tabela 2, a seguir:

Tabela 2: Análises elementares de enxofre das sílicas.

Superfície	S (%)	S (mmol g ⁻¹)
Sil-SH-1	3,13	0,98
Sil-SO ₃ H-1	3,40	1,06
Sil-SH-2	5,53	1,72
Sil-SO ₃ H-2	4,10	1,28
Sil-SH-3	3,10	0,98
Sil-SO ₃ H-3	1,84	0,57
Sil-SH-4	3,21	1,00

Esses valores podem ser considerados bons, quando comparados com outros ligantes citados pela literatura, principalmente os nitrogenados e os clorados, onde os valores de N e Cl obtidos se encontram na faixa de 0,40 a 0,70 mmoles por grama de material (18,21,24). O tempo de reação parece que também afeta a modificação da sílica gel, pois em outras reações realizadas com o mesmo agente modificador utilizado neste trabalho (3-MPTS), nas mesmas condições e com o mesmo solvente, mas com um tempo de reação menor, a quantidade de enxofre obtida foi menor do que as mostradas pela tabela 2 (48,53,59-61).

A sílica gel I foi quimicamente modificada pelo ligante 3-MPTS, tendo água no meio reacional, de duas maneiras diferentes. Reações de modificação da superfície da sílica gel em meio aquoso

são um fato novo em nosso laboratório, haja visto que esse tipo de reação sempre foi feito em solvente orgânico (geralmente xileno) (18,21,24,25). Reações de funcionalização, por outro lado, podem ser realizadas em meio aquoso. Isso é feito, principalmente quando a molécula que contém o grupo funcional de interesse, não for solúvel em solventes orgânicos e não-aquosos (62).

De um modo geral, observamos que a quantidade de enxofre presente é maior nas superfícies modificadas em meio aquoso, do que quando utilizou-se o xileno. Alguns autores propuseram mecanismos para tentar explicar a reação de halossilanos com a superfície da sílica gel, utilizando geralmente o triclorossilano como modelo.

Sander e Wise (63), propõem que o silano se liga na superfície, com posterior hidrólise da água. Assim, uma nova molécula de silano pode se ligar nas hidroxilas que apareceram pela hidrólise, sendo que o silano que se ligou a ela é novamente hidrolisado e assim sucessivamente, formando uma estrutura tridimensional do polissiloxano sobre a superfície da sílica. A figura 10 ilustra essa reação :

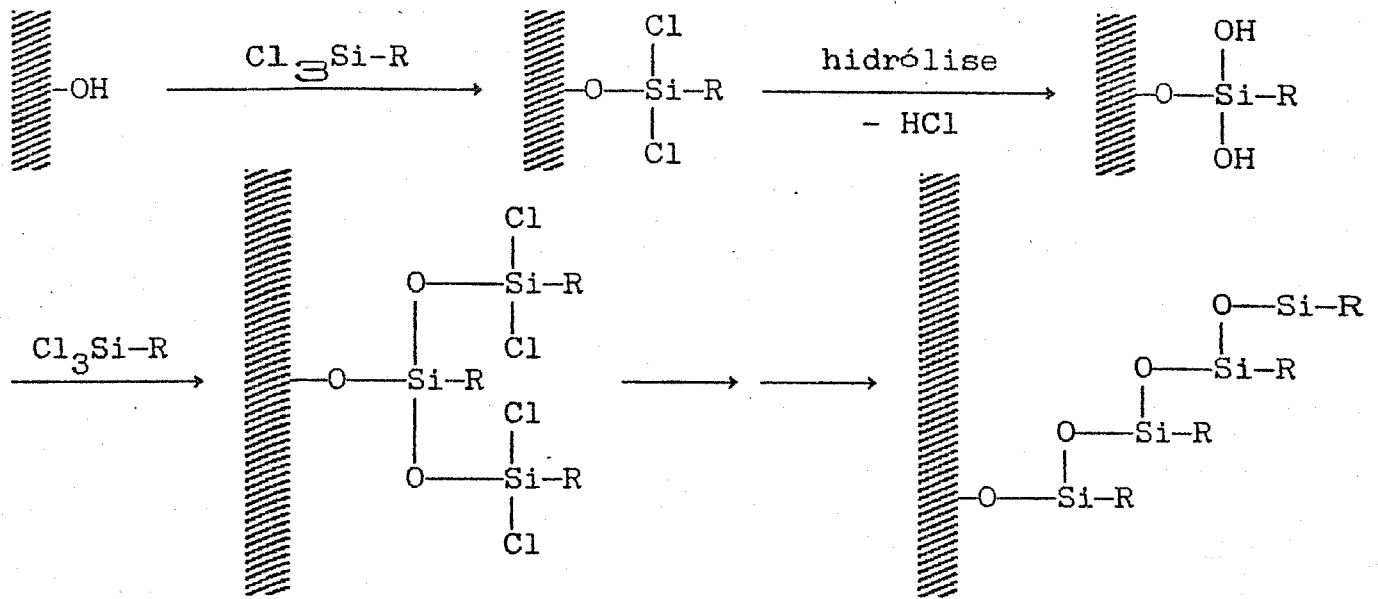


Figura 11: Reação de $\text{Cl}_3\text{Si-R}$ na superfície da sílica em meio aquoso (Ref. 63).

Silberzan e colaboradores (64), propõem que o silano é primeiro hidrolisado e em seguida interage com os grupos silanóis da superfície e com as moléculas vizinhas, via pontes de hidrogênio. Em seguida, há liberação de água e a formação de ligação da molécula com a superfície e também com as moléculas vizinhas. A figura 12 ilustra isso:

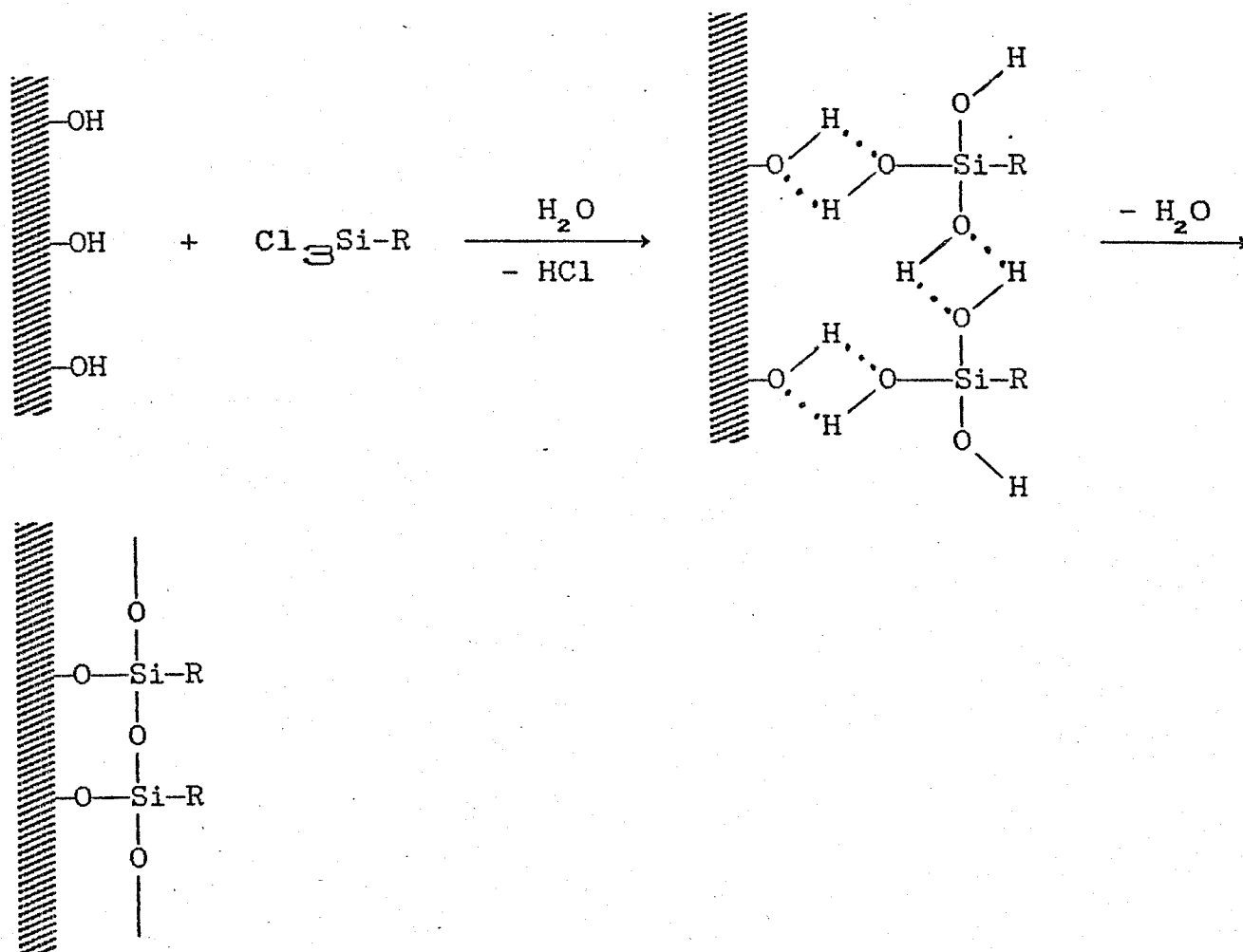


figura 12: Reação de $\text{Cl}_3\text{Si-R}$ na superfície da sílica em meio aquoso (Ref. 64)

A polimerização de um silano sobre a superfície da sílica gel é muito usada, por exemplo, quando se deseja obter uma fase estacionária, como em análises utilizando-se a cromatografia líquida de alta eficiência. Provocando-se a polimerização do silano na superfície da sílica, tenta-se com isso obter uma superfície com um número mínimo de OH livres. Estes podem provocar problemas no transporte da amostra na coluna cromatográfica e na forma dos

picos nos cromatogramas obtidos (65).

As sílicas obtidas por meio de reações de polimerização de silanos citadas na literatura (66,67), apresentam alta concentração de heteroátomos — como por exemplo O, N, S dentre outros. Para os átomos de enxofre, esses valores estão em uma faixa entre 4 e 10% (66). Os nossos resultados indicam que somente as superfícies de índice 2 estão dentro dessa faixa. A superfície Sil-SH-4, apesar de se ter colocado água durante a reação de modificação, não apresentou um valor próximo de 5 % para a porcentagem de enxofre, como no caso das superfícies de índice 2. As reações de modificação realizadas em xileno, apresentaram uma porcentagem quase idêntica, em torno de 3,0% .

A quantidade de água e de silano adicionados, provavelmente influenciaram decisivamente nas quantidades de enxofre encontradas. Quando a Sil-SH-2 foi preparada, a quantidade de silano adicionada foi calculada como feito para a Sil-SH-1, como descrito anteriormente. Se essa quantidade fosse aumentada, é provável que a quantidade de enxofre também sofresse um aumento, sendo a superfície mais recoberta pelo polissiloxano formado.

No caso da Sil-SH-4, adicionou-se o silano em um excesso de aproximadamente três vezes ao do valor calculado, em relação à quantidade de sílica que iria reagir. Contudo, o valor da porcentagem de enxofre encontrada foi somente um terço da quantidade encontrada pelos autores do procedimento, ou seja 9,28% (49). Parece que a quantidade de água adicionada não foi suficiente para que todo silano polimerizasse sobre a superfície.

Somente estudos posteriores poderão indicar exatamente como a combinação de desses dois fatores, isto é, quantidade de agente modificador e de água adicionados, poderão alterar a quantidade de ligante sobre a superfície do material estudado.

O grau de oxidação das superfícies SO_3H mostrou-se baixo em relação à quantidade de grupos SH disponíveis para a reação. Para a $\text{Sil-SO}_3\text{H-1}$, obteve-se o valor de $0,20 \text{ mmol g}^{-1}$ para a titulação do H^+ . Para a $\text{Sil-SO}_3\text{H-2}$ encontrou-se $0,05 \text{ mmol g}^{-1}$ e o resultado para a $\text{Sil-SO}_3\text{H-3}$ foi de $0,50 \text{ mmol g}^{-1}$. O baixo grau de oxidação observado, de uma maneira geral, talvez se deva ao impedimento estérico, causado quando os grupos SO_3H , mais volumosos que os SH, são inseridos na superfície da sílica. No entanto, muitas sílicas funcionalizadas, contendo grupos SO_3H em suas estruturas, mostraram que eles estão presentes em quantidades muito parecidas com as encontradas neste trabalho, isto é, em torno de $0,10$ a $0,30 \text{ mmol g}^{-1}$, para sílicas com área superficial na faixa de 80 a $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (68).

O tipo de sílica utilizado mostrou ter influência nos graus de oxidação observados. Utilizando-se a sílica gel (I) obteve-se um grau de oxidação em torno de 20% , enquanto que utilizando-se a sílica gel (II), com diâmetro de partículas menores, esse valor aumentou para quase 50% , valor este também constatado por Wheals (45). Por outro lado, quando se tem um polissiloxano na superfície, como no caso da Sil-SH-2 , o valor cai ainda mais. Apesar de termos uma quantidade maior de grupos SH na superfície, parece que a rede polimérica formada faz com que

somente uma pequena parte deles ficam acessíveis para a reação.

4.3 - Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro de infravermelho da sílica pura, do agente modificador e das superfícies obtidas são mostrados nas figuras de 13 a 20. Na Tabela 3 estão listados as principais bandas de absorção, com as respectivas atribuições (28).

Tabela 3 : Bandas na região do infravermelho do ligante e das superfícies obtidas.

Composto	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
3-MPTS	2941 e 2840	ν C - H
	2566	ν S - H
	1455	δ C - H
	1191	ν Si- O
	1086	ν Si- O - C
	812	ν Si- C

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 3 : Continuação.

Composto	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
Sílica pura	3744	ν O - H dos grupos silanóis
	~ 3700 - 2500	ν O - H da água adsorvida
	1989 e 1870	Absorções do esqueleto da sílica
	1629	δ H - OH da água adsorvida
Sil-SH-1	2950 e 2848	ν C - H
	1457 e 1411	ν C - H
Sil-SO ₃ H-1	1413	δ C - H
Sil-SH-2	2567	ν S - H
	1446 e 1409	δ C - H
Sil-SO ₃ H-2	1446 e 1411	δ C - H

Tabela 3 : Continuação.

Composto	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
Sil-SO ₃ H-3	1461 e 1411	δ C - H
Sil-SH-4	1444 e 1405	δ C - H

A técnica de I V tem sido muito útil em outras reações de modificação e funcionalização da superfície da sílica gel (18,21,24,25), realizadas em nosso laboratório. Contudo, esta técnica não foi de grande esclarecimento neste trabalho. Além do encobrimento de bandas pela água fisicamente adsorvida na região entre 3700 e 2500 cm⁻¹, as bandas características dos grupos SO₃H, nas superfícies oxidadas, se encontram na região entre 1100 e 1200 cm⁻¹ (28), onde a radiação infravermelha é espalhada pelo esqueleto da sílica, fazendo com que não haja o aparecimento de bandas nessa região (50).

Alguns autores utilizam a banda de estiramento S-H ao redor de 2560 cm⁻¹, para caracterizar efetivamente a superfície mercaptomodificada (47,69). Nos nossos espectros, observamos que ela nem sempre pode ser encontrada, apesar de que, as bandas de deformação C-H, mostram que o silano se encontra sobre a superfície da sílica. A banda larga entre 3700 e 2500 cm⁻¹, provocou o encobrimento total ou parcial da banda de estiramento

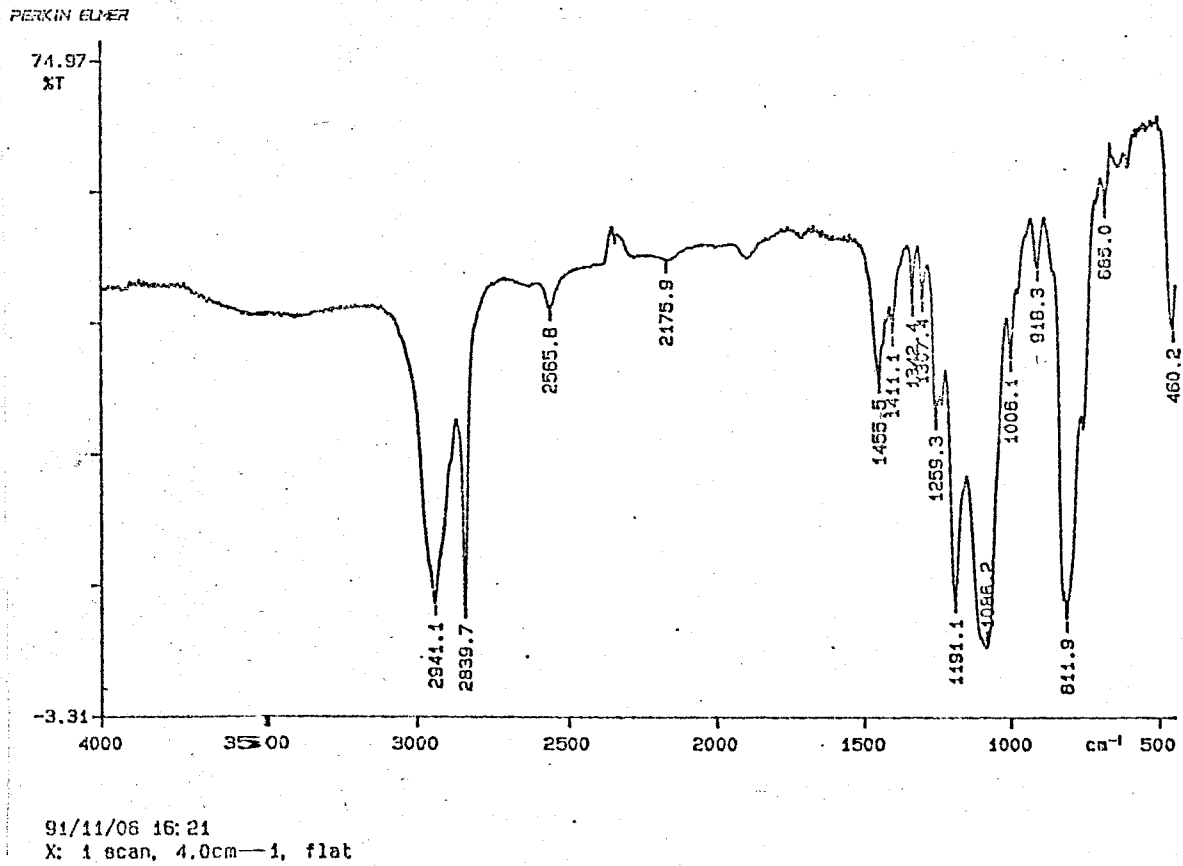


Figura 13: Espectro de infravermelho do ligante 3-mercaptopropil-trimetoxissilano em filme entre janelas de KBr.

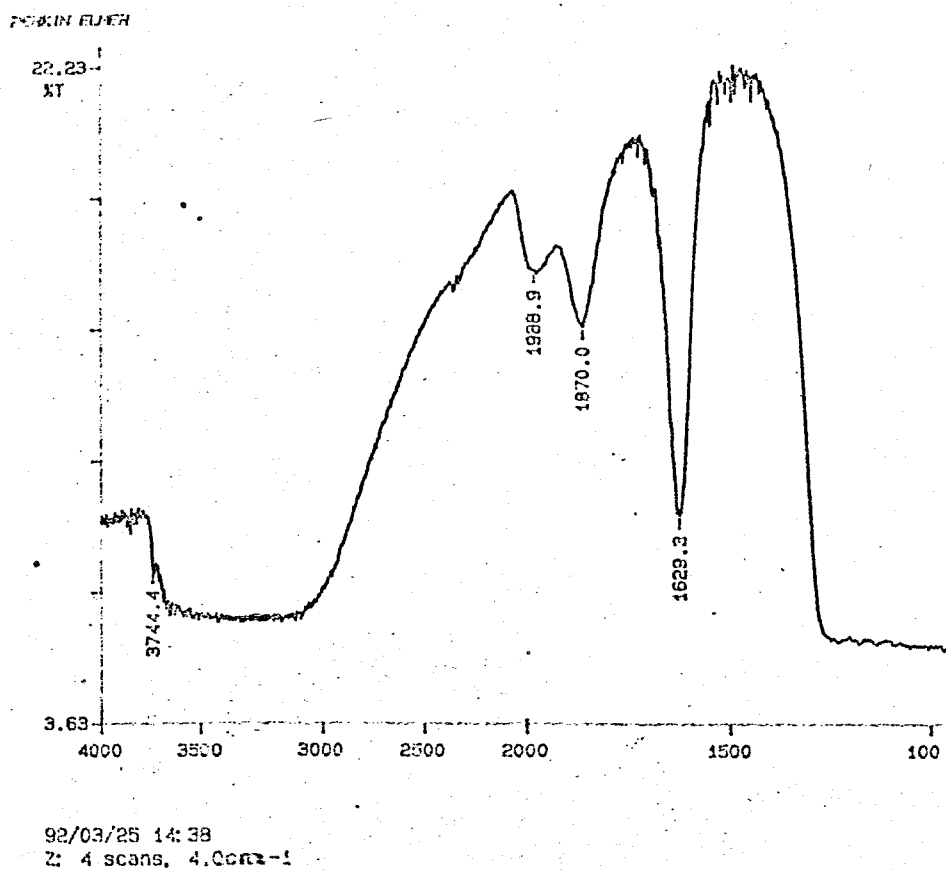
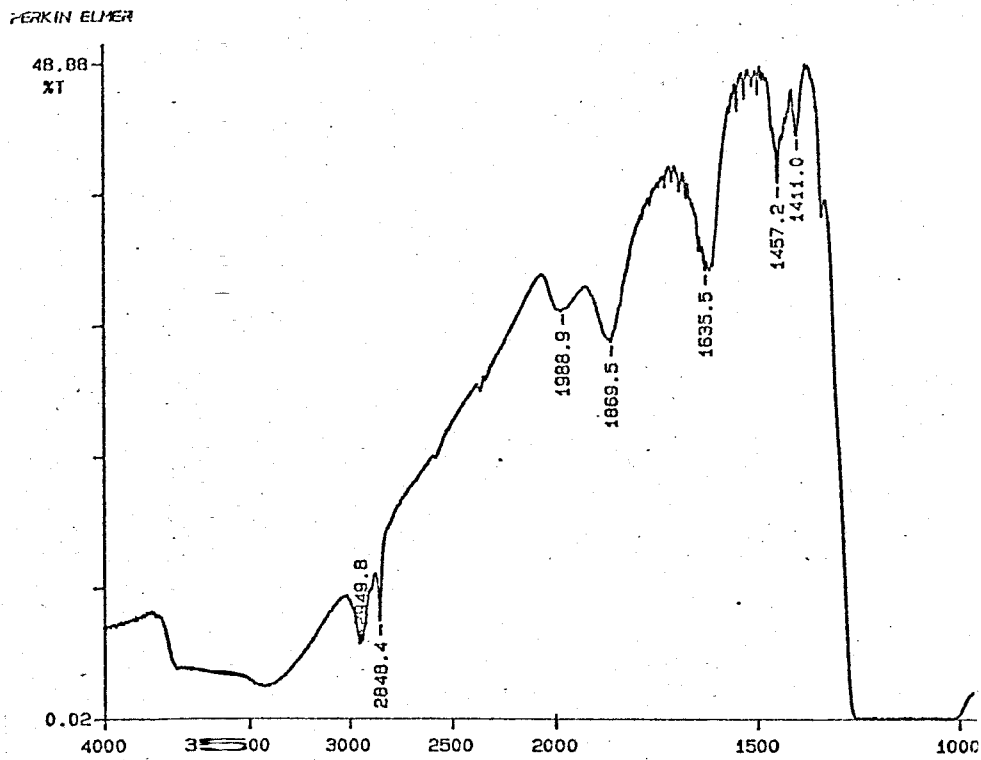
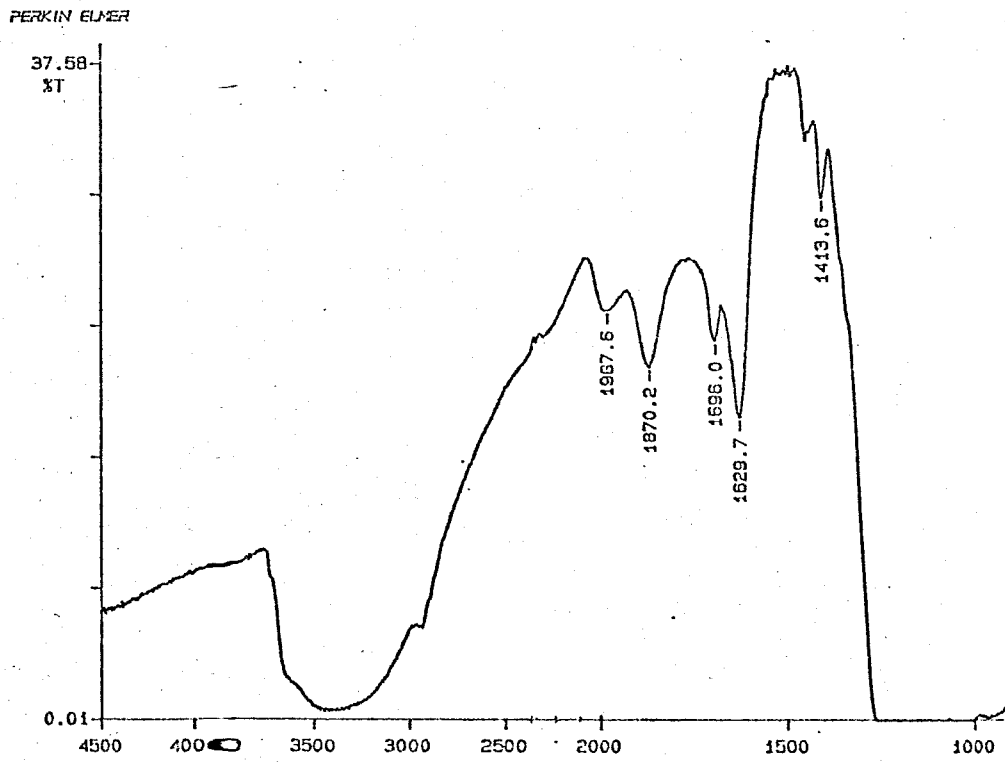


Figura 14 : Espectro de infravermelho da sílica gel.



91/07/02 15: 4
 4 scans 10cm-1
 Sil-SH-1 100

Figura 15 : Espectro de infravermelho de pastilha de sílica Sil-SH-1.



91/07/02 13:30
 X: 4 scans, 4 cm-1
 Silica - Reinaldo

Figura 16 : Espectro de infravermelho de pastilha de sílica
 Si1-SO₉H-1.

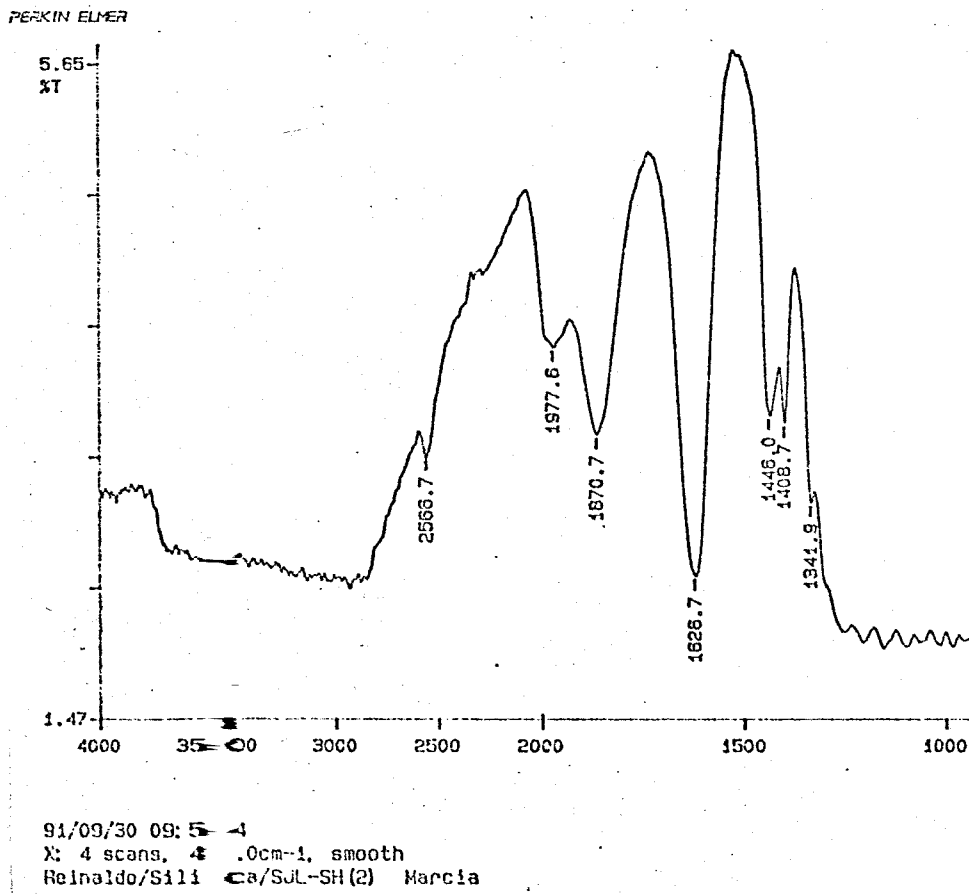
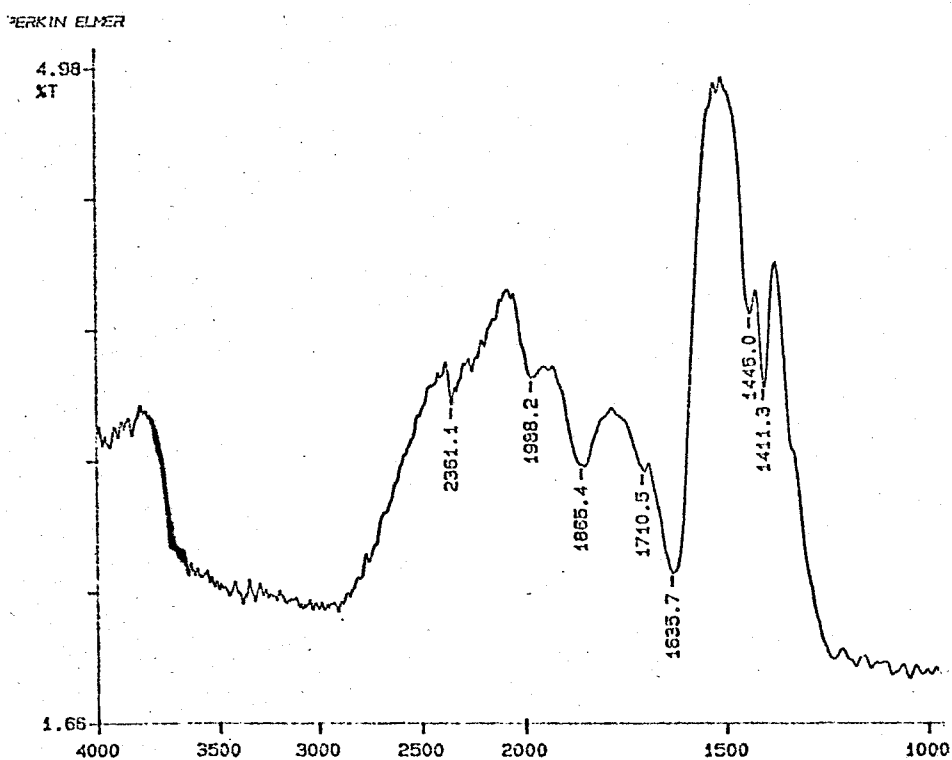


Figura 17 : Espectro de infravermelho de pastilha de sílica Sil-SH-2.



91/09/30 15:43
 X: 4 scans, 4.0cm-1, smooth
 Reinaldo/s ilica/SJL-S03H(2) Marcia

Figura 18 : Espectro de infravermelho de pastilha de sílica
 Sil-SO₃H-2.

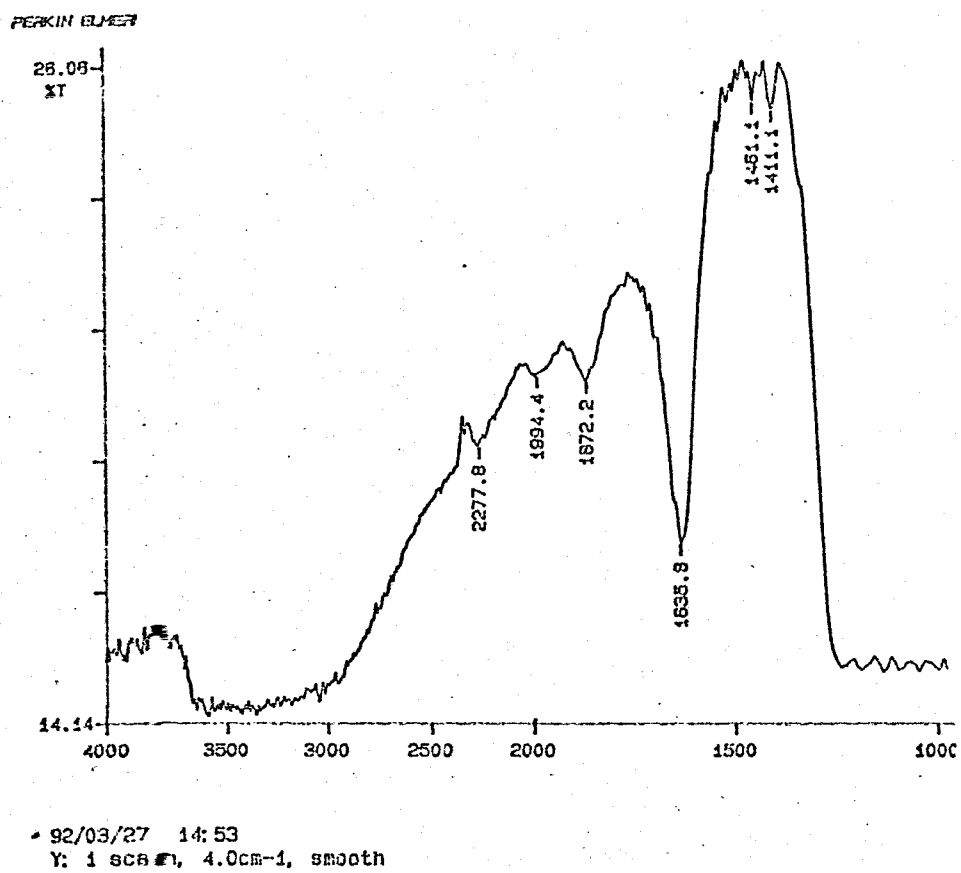


Figura 19 : Espectro de infravermelho de pastilha de sílica
 $\text{Si1-SO}_3\text{H-3}$.

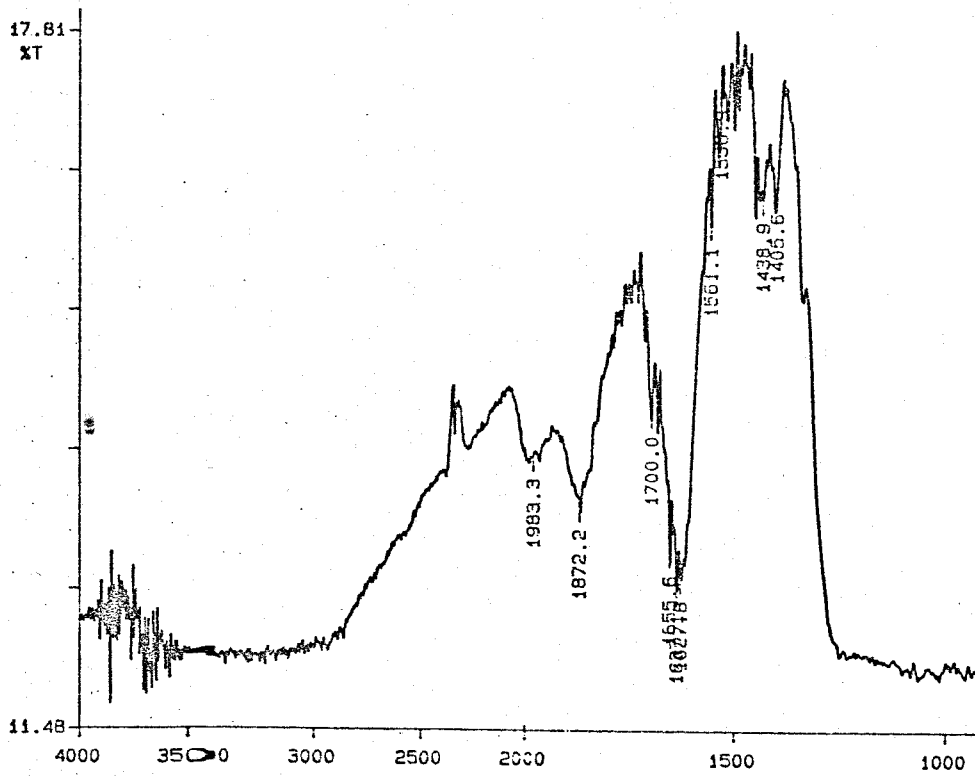


Figura 20 : Espectro de infravermelho de pastilha de sílica Sil-SH-4.

S-H das superfícies obtidas, sendo que ela é mais visível somente na superfície Sil-SH-1, talvez como uma consequência da maior quantidade de enxofre que essa superfície apresenta.

Apesar das limitações e das poucas informações que os espectros de infravermelho indicaram, podemos verificar a ausência das bandas de estiramento S-H nas superfícies oxidadas obtidas, o que está de acordo com a reação de oxidação (28).

Não foi possível obter o espectro da superfície Sil-SH-3, pois a pastilha de sílica, após ser prensada, se desfazia em todas as tentativas feitas para obtê-la.

4.4 - Ressonância magnética nuclear de Carbono (RMN ^{13}C) no estado sólido

O espectro de ^{13}C do ligante 3-MPTS, das sílicas modificadas e das sílicas oxidadas são mostradas nas figuras de 23 a 30. A estrutura do silano é indicada na figura 21, a seguir:

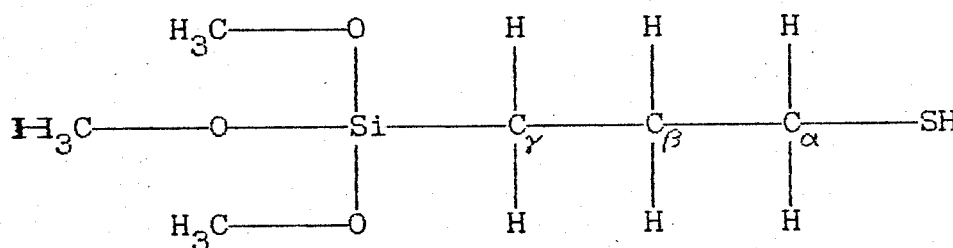


Figura 21: Estrutura do ligante 3-MPTS, com a nomenclatura adotada para os átomos de carbono.

O espectro mostrou quatro picos principais em 8,3 ; 27,3 ; 27,5 e 50,1 ppm, atribuídos aos carbonos C_γ , C_β , C_α e ao carbono da metoxila, respectivamente (70). Observa-se que os picos dos carbonos α e β estão bastante próximos entre si, devido ao átomo de enxofre ter baixa eletronegatividade. Foi observado que sílicas que contem ligantes com átomos mais eletronegativos, como o cloro e o nitrogênio, causam picos bem distintos para os carbonos α e β (18,29,70).

A figura 22, a seguir, mostra a estrutura da sílica Sil-SH-1

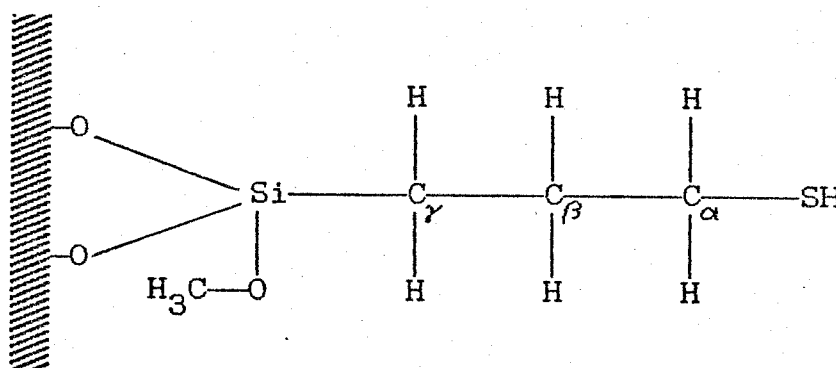


Figura 22 : Estrutura da Sil-SH-1 com a respectiva nomenclatura para os átomos de carbono.

Ressalta-se que essa estrutura, tal qual é mostrada, somente é obtida quando a água não entra em contato com a sílica. Podemos observar em todas as sílicas que sofreram a reação de modificação em meio aquoso, que o pico em torno de 49,0 ppm, referente ao carbono das metoxilas, que não reagiram com a

superfície, desapareceu, o que não se verificou com as superfícies Sil-SH-1 e Sil-SH-3, onde não se colocou água em contato com elas.

O espectro de ^{13}C dessa superfície já foi obtido e caracterizado por Maciel, Sindorf e Bartuska (70), utilizando as técnicas de CP MAS, já mencionadas. Eles obtiveram picos em 11,3, 27,9 e 50,2 ppm para o C_γ e para o somatório dos carbonos $\alpha + \beta$ e para as metoxilas remanescentes, respectivamente.

Os resultados obtidos por nós estão próximos desses valores, ou seja, 9,9 ppm para o C_γ , 26,7 ppm para $\text{C}_\beta + \text{C}_\alpha$ e 49,0 ppm para o carbono das metoxilas. Foi observado também um pico adicional em 15,8 ppm. Isso se deve ao deslocamento do C_γ , decorrente de um outro tipo de ligação do silano com a superfície da sílica, provavelmente na forma tridentada, onde todas as metoxilas da molécula do silano reagiram com os grupos OH da superfície (12) -

Observa-se que quando o silano é imobilizado sobre a superfície da sílica, existe apenas um pico referente aos carbonos α e β . Isto se deve às bandas mais largas que apresentam os espectros de sólidos, fazendo com que picos muito próximos não se apresentem distintos (29).

A seguir serão mostrados os espectros de ^{13}C do ligante 3-MPTS (solução) e das superfícies modificadas e oxidadas.

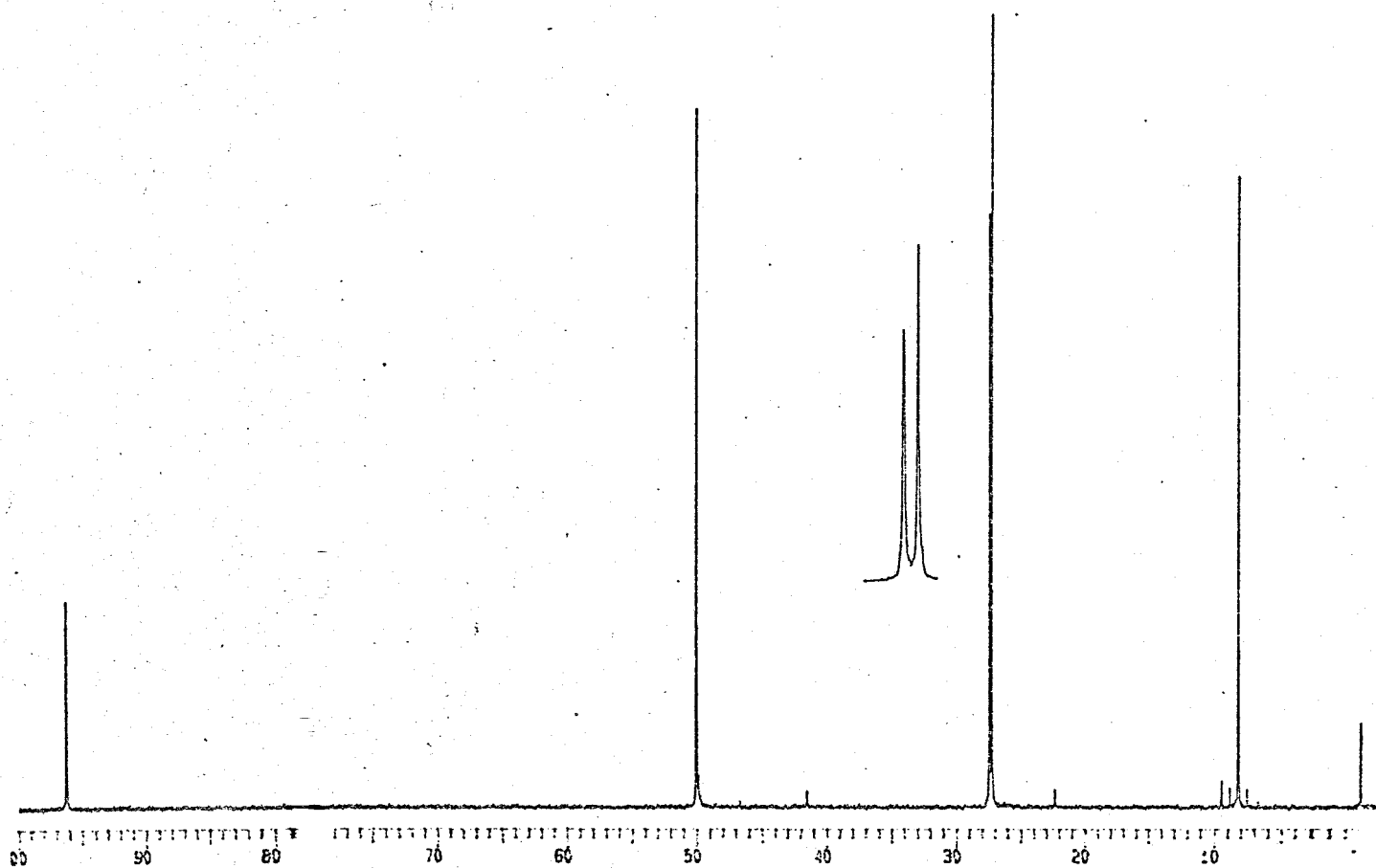


Figura 23 : Espectro de RMN ^{13}C do ligante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (Número de acumulações = 512).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

REINALDO SIL-SH-1

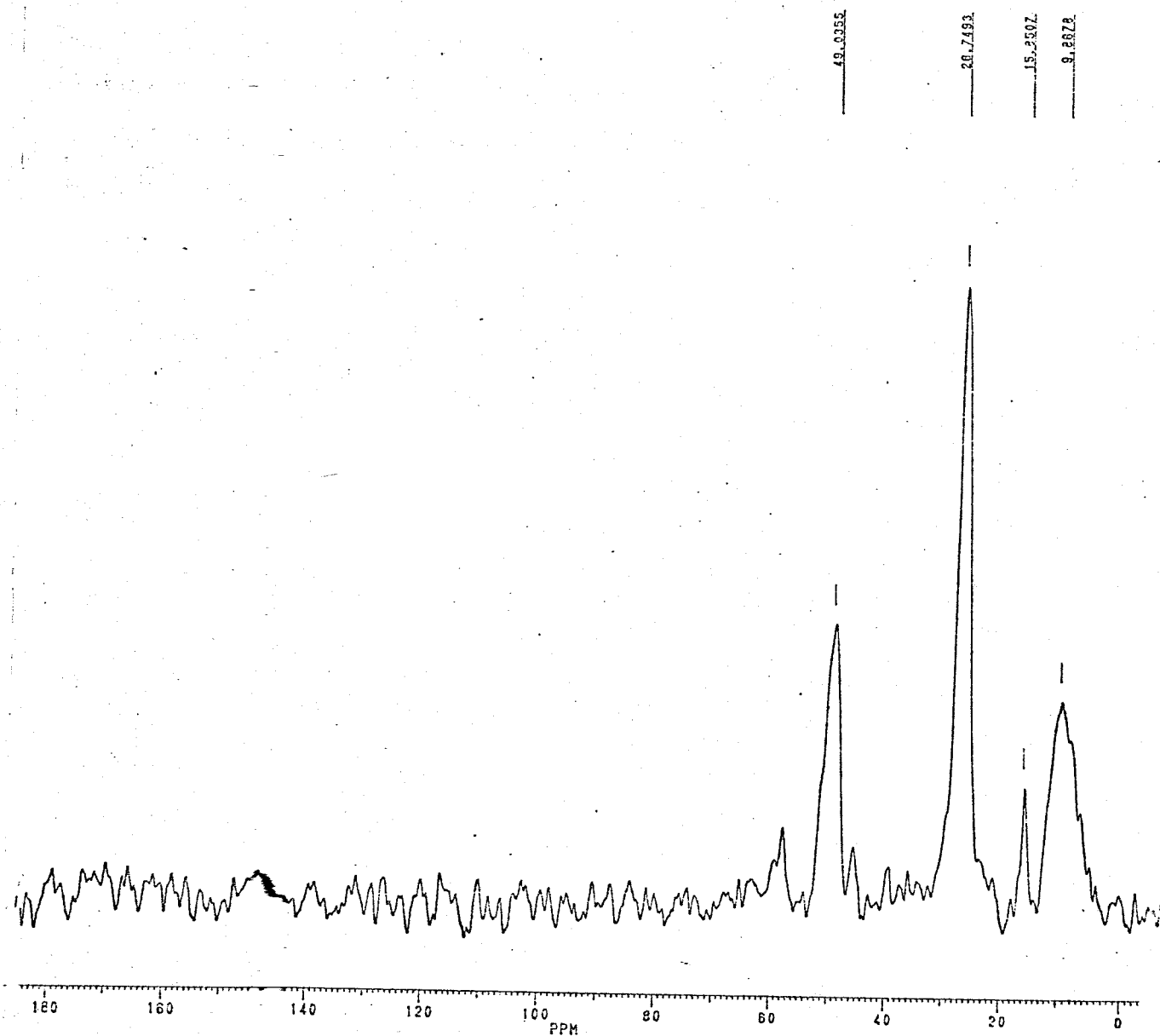


Figura 24 : Espectro de RMN ^{13}C da Sil-SH-1 sólido.

(Número de acumulações = 1620).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

REINALDO SIL-S03H(1) 13C/MAS

54.0032

26.8272

16.1972

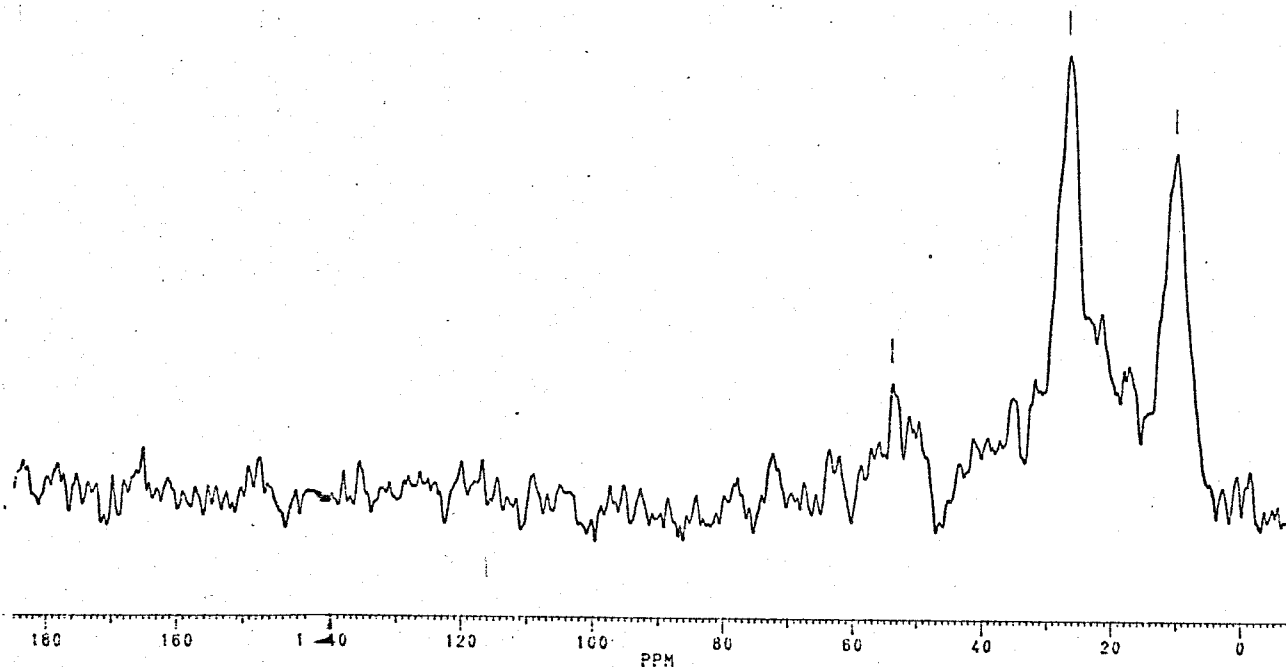


Figura 25 : Espetro de RMN ¹³C da Sil-SO₃H-1 sólido.
(Número de acumulações = 5501).

REINALDO SIL-SH(2) C13/MAS

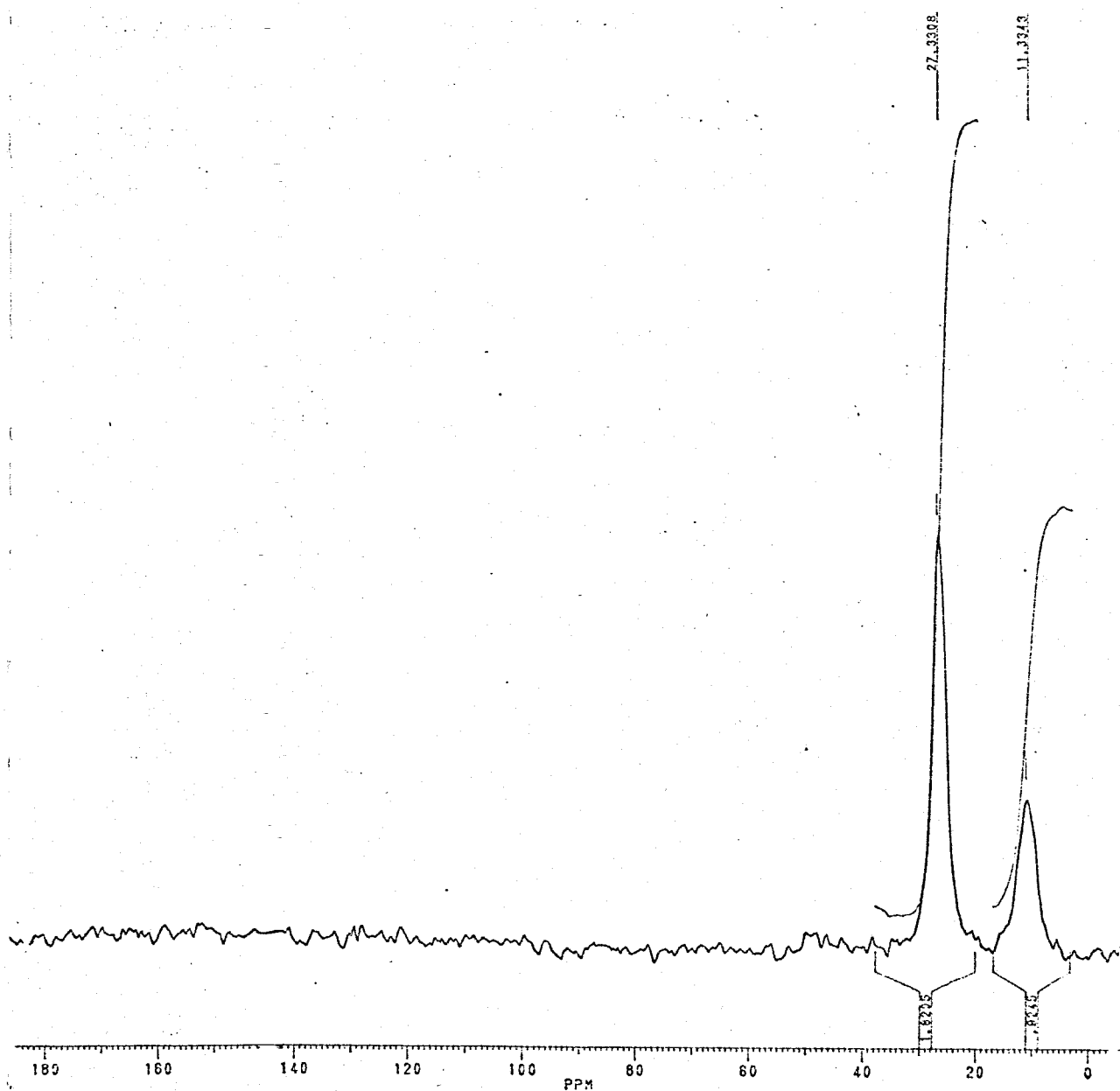


Figura 26 : Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-SH-2 sólido.
 (Número de acumulações = 1330).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

REINALDO SIL-SO₃H(2) 13C/MAS

51.7725

26.8588

11.2355

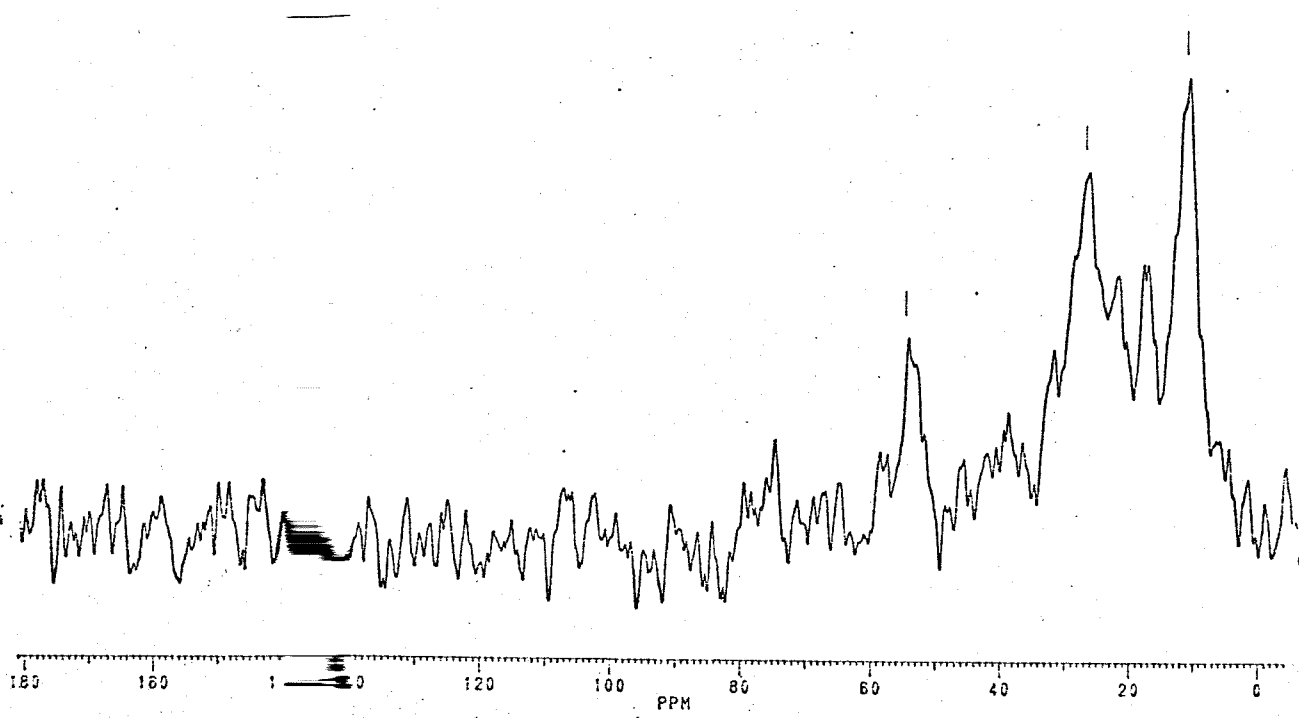


Figura 27 : Esp~~ectro~~etro de RMN de ¹³C da Sil-SO₃H-2 sólido.

(Nú~~mero~~mero de acumulações = 2156).

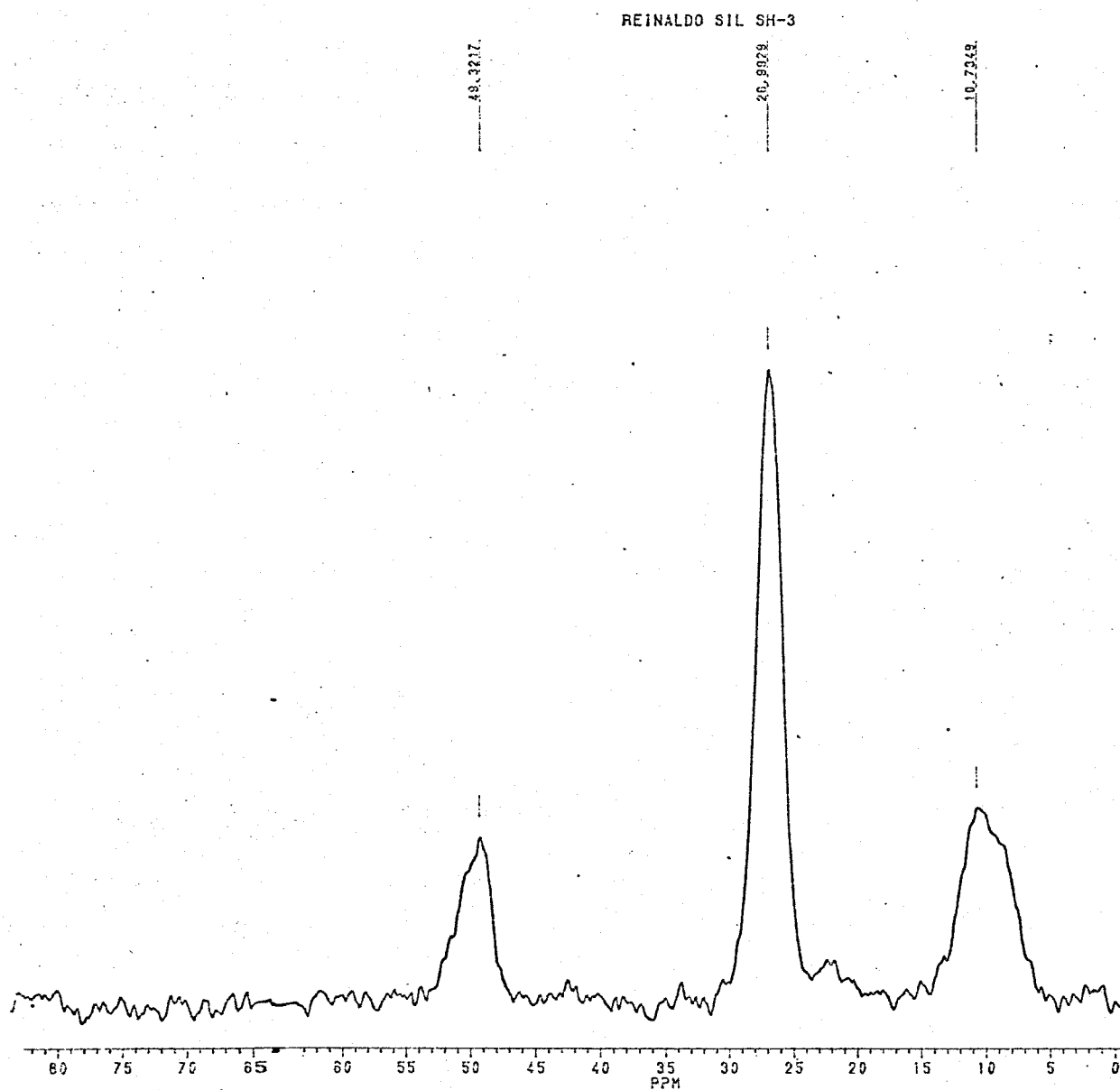


Figura 28 : Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-SH-3 sólido.

(Número de acumulações = 1236).

REINALDO SIL-SO₃H (3)

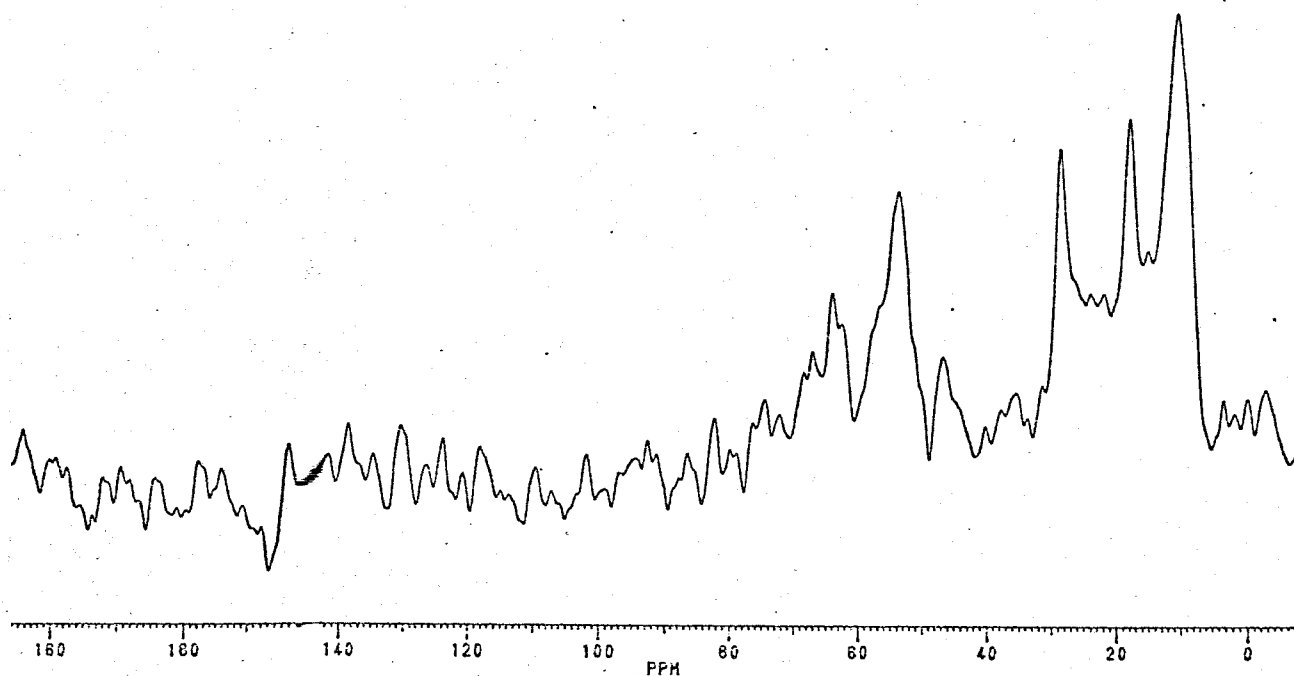


Figura 29 : Espectro de RMN de ¹³C da Sil-SO₃H-3 sólido.

(Número de acumulações = 10000).

REINALDO SIL SH-4 ^{13}C /CP/MAS

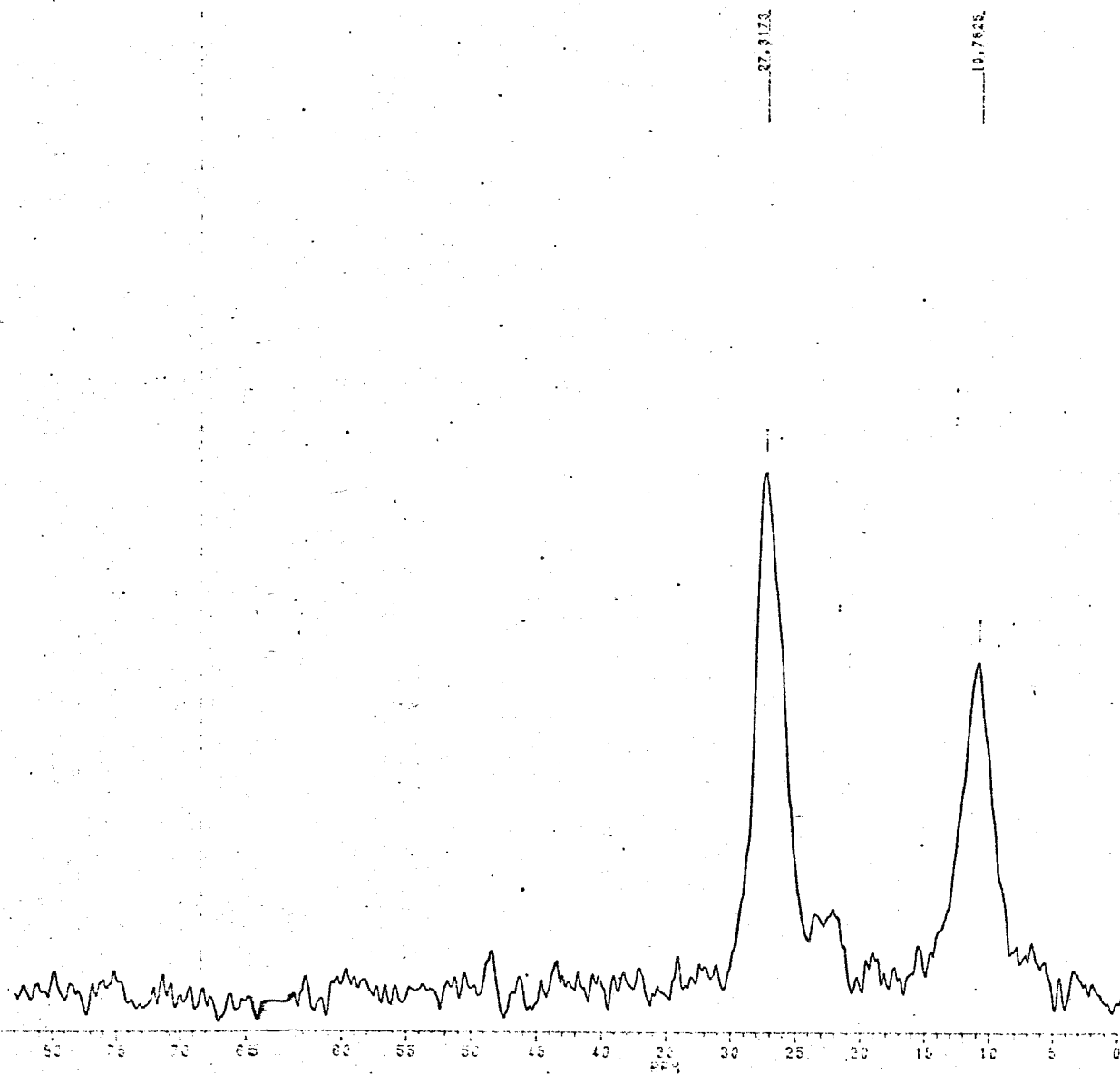


Figura 30 : Esp eetro de RMN de ^{13}C da Sil-SH-4 sólido.

(Número de acumulações = 613).

————— R E S U L T A D O S E D I S C U S S Õ E S —————

A tabela 4 nos informa os principais picos observados e as respectivas atribuições dos espectros de ^{13}C das superfícies obtidas.

Tabela 4 : Picos de ^{13}C para o ligante 3-MPTS (solução) e para as superfícies obtidas (sólido)

Composto	Posição do pico (ppm)	Atribuição
3-MPTS	8,3	C_γ
	27,3	C_β
	27,5	C_α
	50,1	O - CH_3 .
Sil-SH-1	9,9	C_γ
	26,7	$C_\beta + C_\alpha$
	49,0	O - CH_3
Sil-SO ₃ H-1	10,2	C_γ
	26,8	$C_\beta + C_\alpha$
	49,0	C - SO ₃ H
Sil-SH-2	11,3	C_γ
	27,3	$C_\beta + C_\alpha$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 4 : Cont inuação.

Composto	Posição do pico (ppm)	Atribuição
Sil-SO ₃ H-2	11,2	C _γ
	26,9	C _β + C _α
	54,8	C - SO ₃ H
Sil-SH-3	10,7	C _γ
	27,0	C _β + C _α
	49,3	O - CH ₃
Sil-SO ₃ H-3	10,5	C _γ
	28,7	C _β + C _α
	53,4	C - SO ₃ H
Sil-SH-4	10,8	C _γ
	27,3	C _β + C _α

Estamos atribuindo os picos observados nas superfícies oxidadas, em torno de 54,0 ppm, ao carbono vizinho ao grupo SO₃H (28).

4.5 - Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas das sílicas puras são mostradas nas figuras 31 e 37. Elas indicam uma perda de massa inicial de 1,88% (Sílica pura (I)) e 3,66% (Sílica pura (II)) em torno de 352 K, referente a água fisicamente adsorvida na superfície. A partir de 553 K, os materiais apresentam uma segunda perda de massa de 1,84% (Sílica pura (I)) e 2,27% (Sílica pura (II)), devido à condensação dos grupos silanóis da superfície, havendo a perda de massa pela liberação de água (11).

As figuras de 31 a 39 mostram as curvas termogravimétricas das sílicas puras, das modificadas e das oxidadas.

Observando-se atentamente as curvas, podemos notar que existe uma primeira perda de massa em torno de 353 K, devido à água fisicamente adsorvida. É interessante notarmos que as superfícies as quais não sofreram a adição de água na sua reação de modificação, apresentam pouca água adsorvida em sua superfície, menos até do que a própria sílica gel pura. A presença de enxofre pode também fazer com que a ligação S-H se torne pouco polarizada, o que faz com que as pontes de hidrogênio da água com essas sílicas se tornem pouco efetivas (71).

Em seguida, observa-se que as sílicas apresentam uma região de estabilidade térmica, isto é, não ocorre perda de massa do ligante. Os materiais modificadas começam a apresentar a segunda perda de massa em torno de 500 K, enquanto que nos oxidados, essa perda somente se inicia por volta de 570 K. Isso vem mostrar

Sample: Silica-gel ativa
 Size: 12.8404 mg
 Method: tga 10°C/min
 Comment: fluxo de N2

TGA

File: E: SILICA.01
 Operator: Cassia
 Run Date: 27-Sep-91 14:16

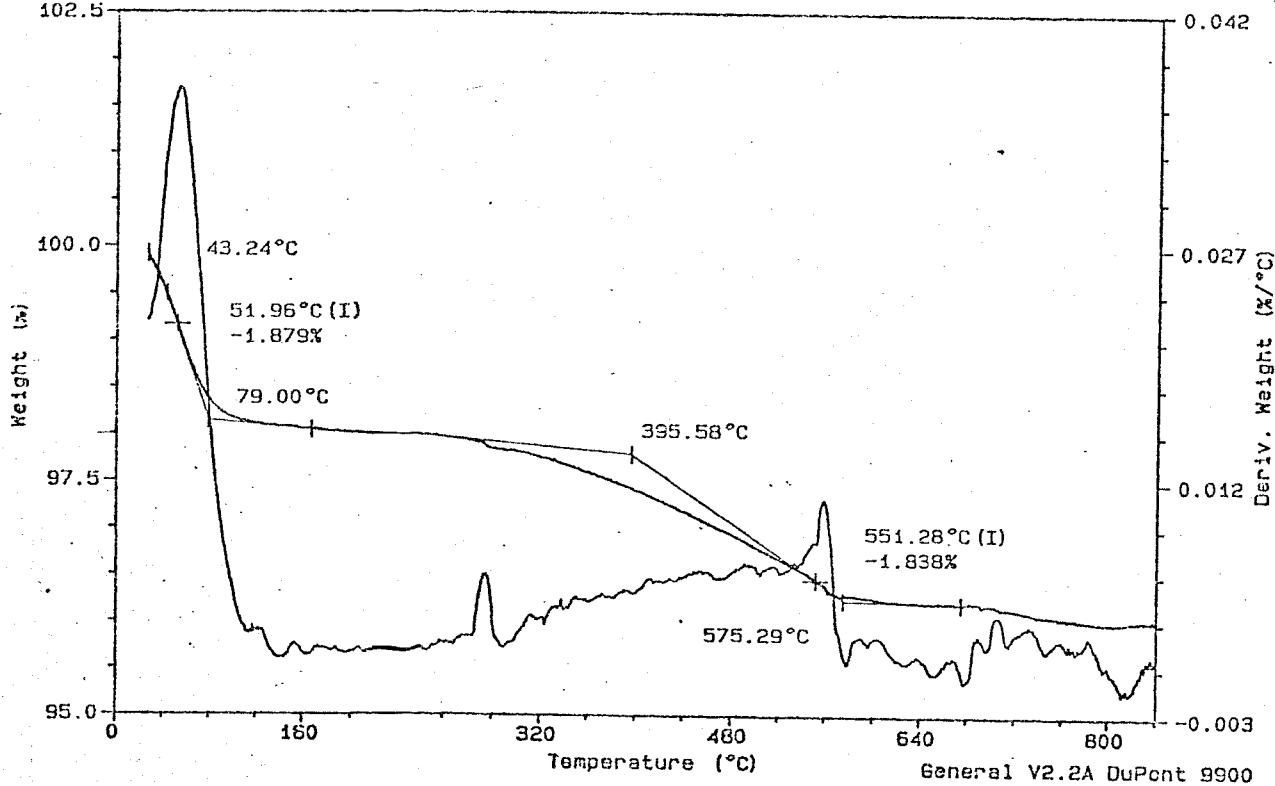


Figura 31 : Curva termogravimétrica da sílica pura (I)

Sample: Sil-SH-1
 Size: 20.3380 mg
 Method: TGA-0.16 K/s
 Comment: Fluxo de N2 - 1.0 cm3/s

TGA

File: A: SIL-SH.01
 Operator: Cassia
 Run Date: 15-Aug-91 14:25

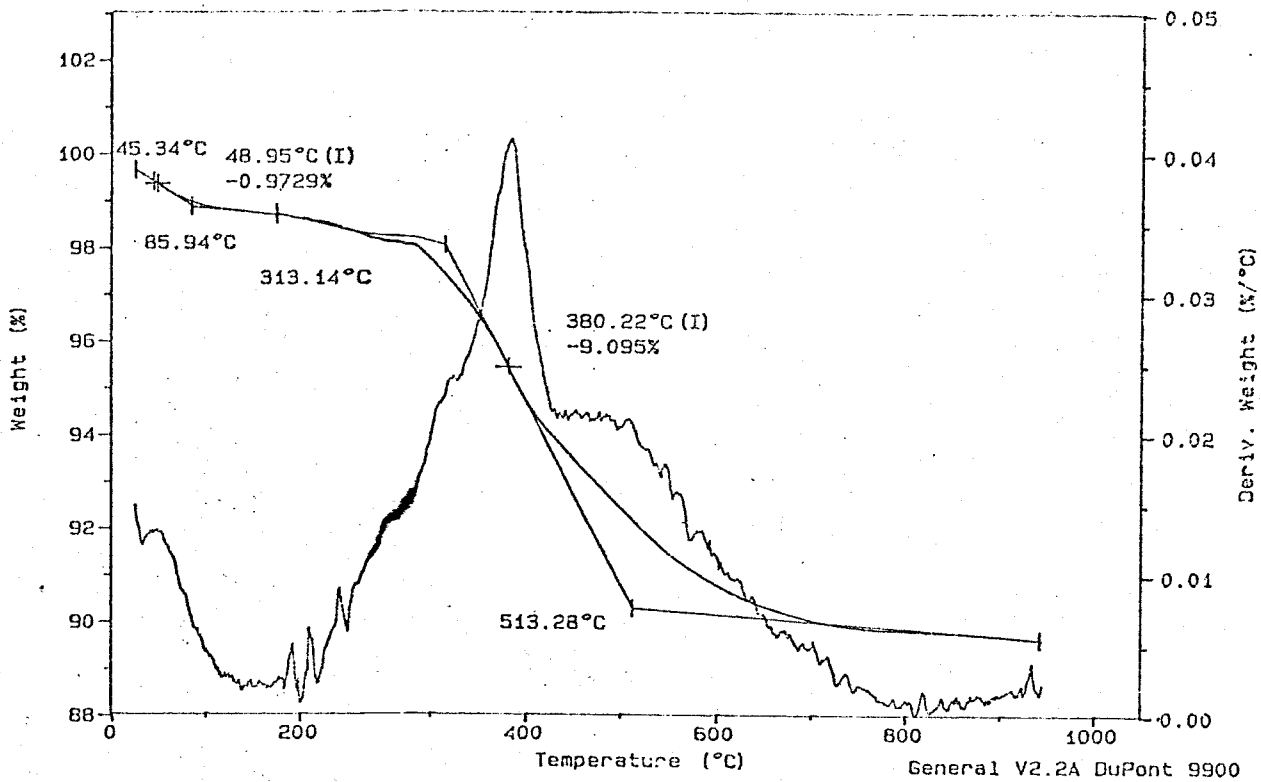


Figura 32 : Curva termogravimétrica da sílica Sil-SH-1.

Sample: Sil-S03-H+ -1
 Size: 21.1540 mg
 Method: TGA-10°C/min
 Comment: Fluxo de N2 -

TGA

File: E: SIL-S03-H.01
 Operator: Cassia
 Run Date: 20-Aug-91 11:17

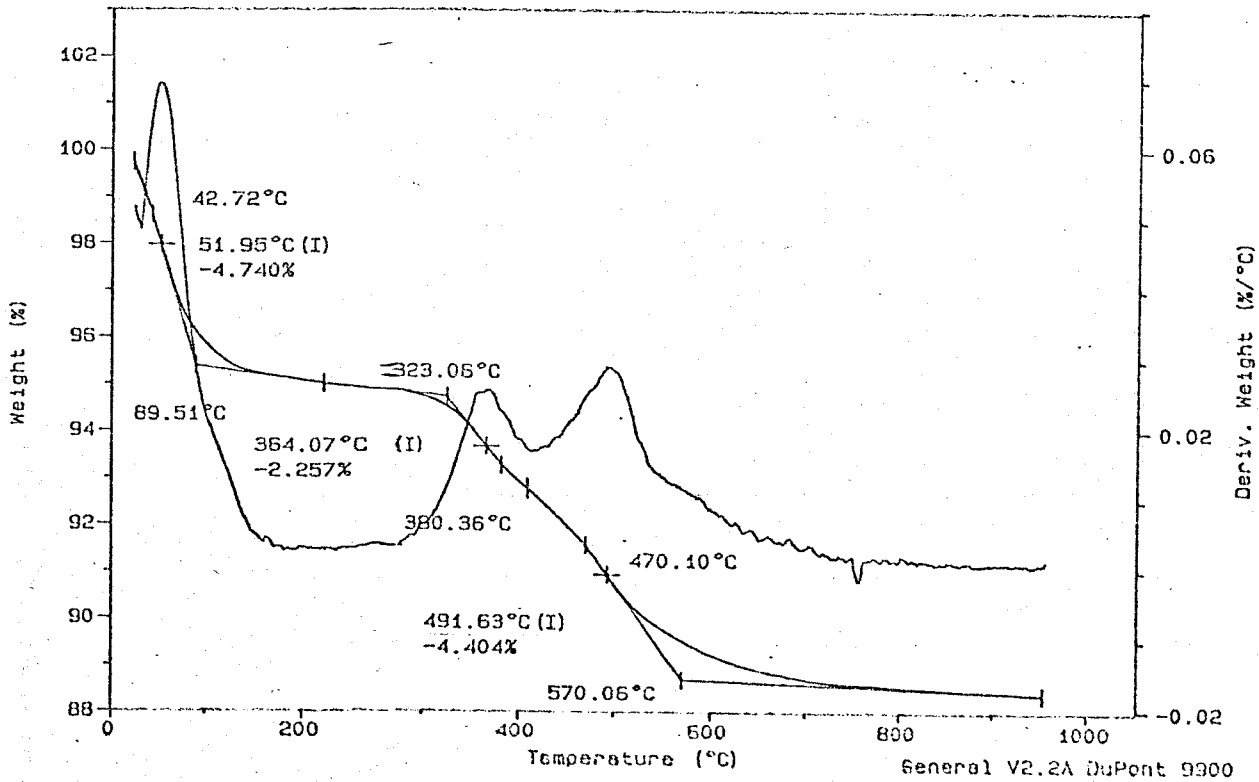


Figura 33 : Curva termogravimétrica da sílica Sil-SO₃H-1.

Sample: Sil-SH (2)
 Size: 13.8640 mg
 Method: tga 10°C/min
 Comment: fluxo de N2

TGA

File: E:SIL-SH-2.01
 Operator: Cassia
 Run Date: 1-Oct-91 09:01

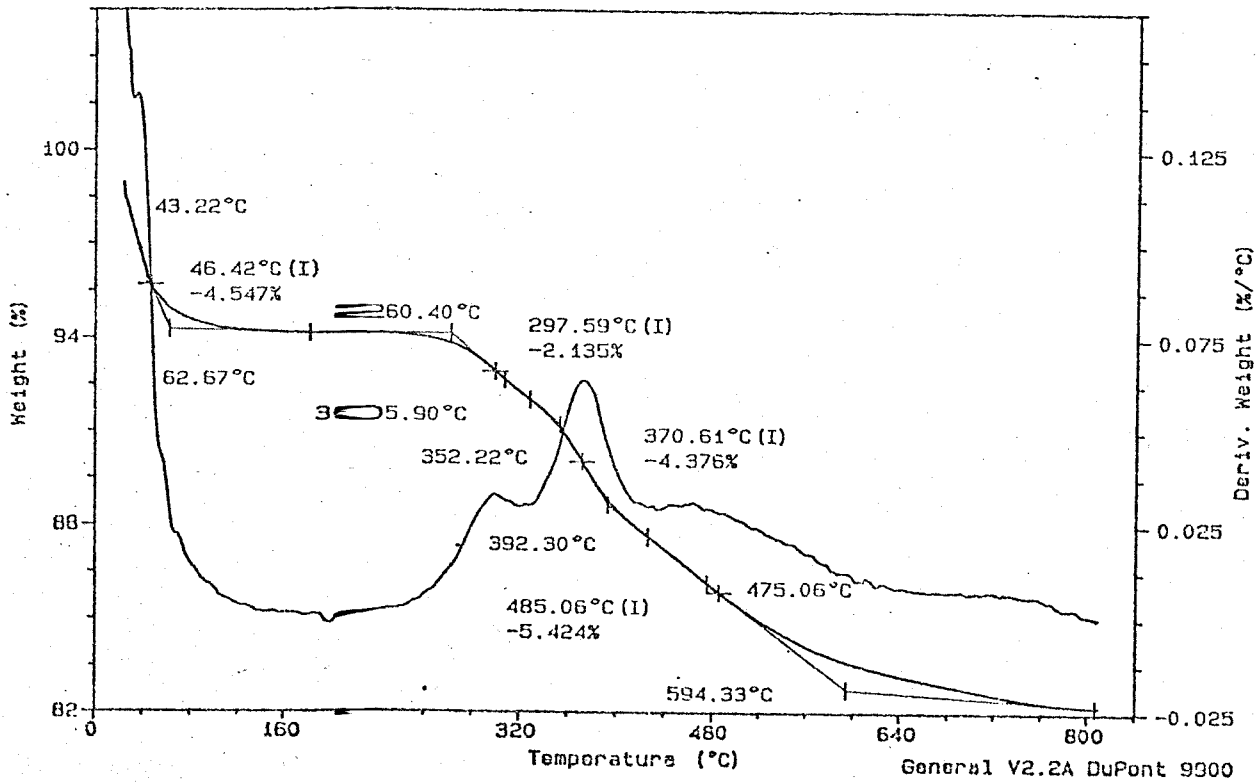


Figura 34 : Curva termogravimétrica da sílica Sil-SH-2.

Sample: S11-S03H(2)
 Size: 14.1010 mg
 Method: tga 10°C/min
 Comment: fluxo de N2

TGA

File: E: SIL-S03H-2.01
 Operator: Cassia
 Run Date: 30-Sep-91 13:47

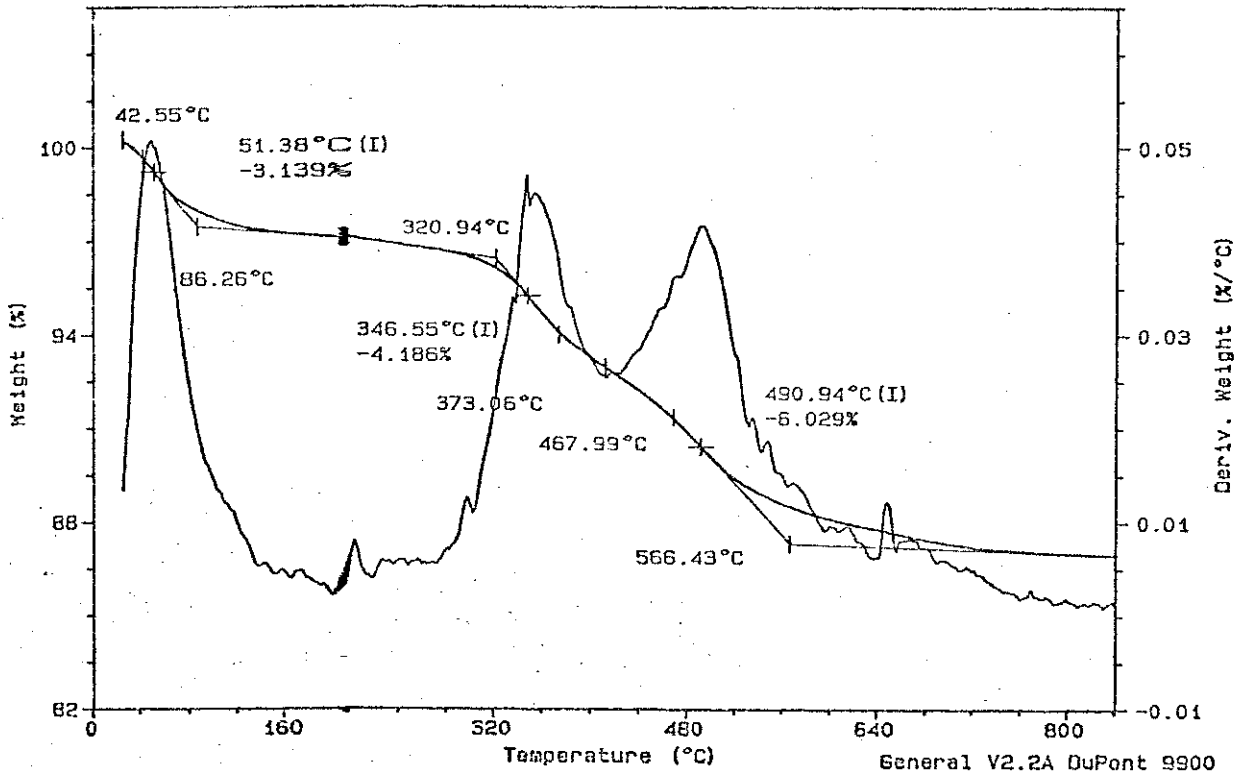


Figura 35 : Curva termogravimétrica da sílica Sil-SO₃H-2

Sample: Sil-SH-4
 Size: 24.2140 mg
 Method: tga-10°C/min
 Comment: Fluxo de N2

TGA

File: E: SIL-SH-4.01
 Operator: Cassie
 Run Date: 24-Jun-92 15:18

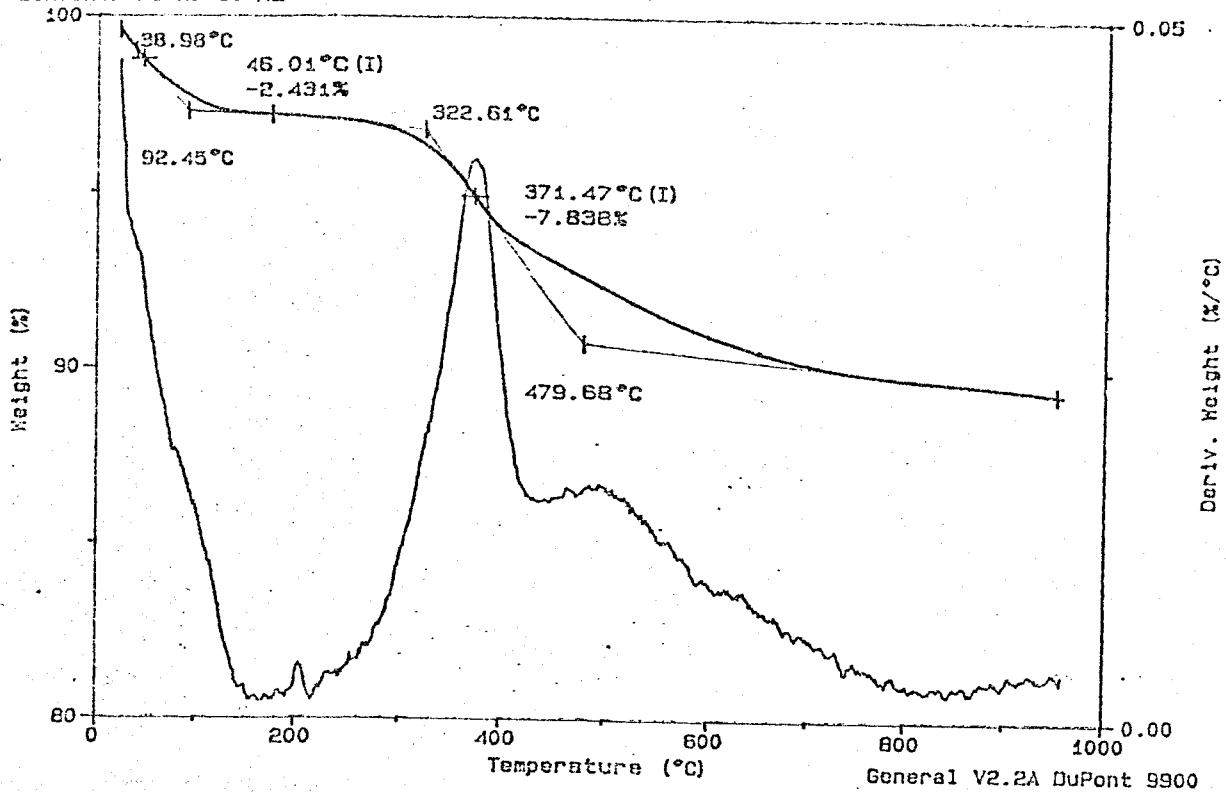


Figura 36 : Curva termogravimétrica da sílica Sil-SH-4

Sample: Silica pura II
 Size: 6.0000 mg
 Method: TGA-10°C/min
 Comment: Fluxo de N₂

TGA

File: E:\SIL-PURAI.01
 Operator: Cassia
 Run Date: 2-Jul-92 14:23

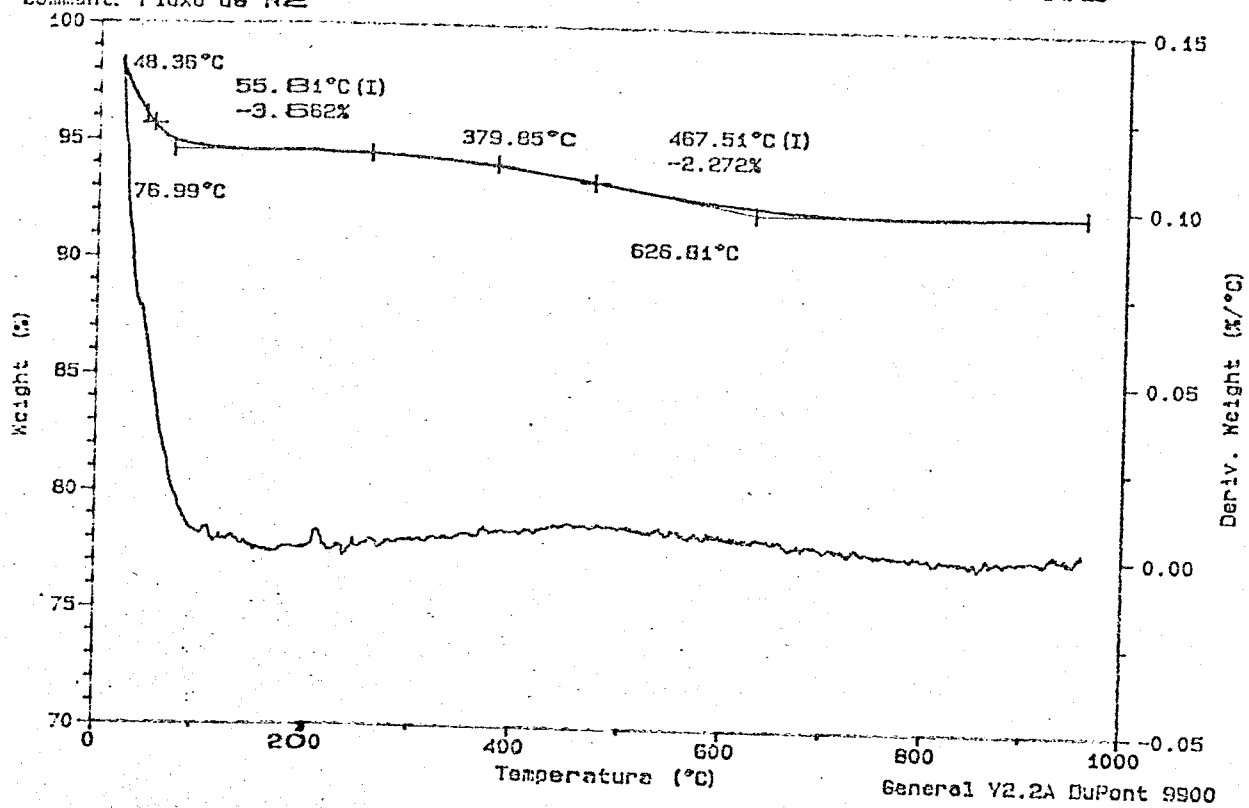


Figura 37 : Curva termogravimétrica da sílica pura (II).

Sample: SIL-SH-3
 Size: 18.0680 mg
 Method: TGA-10°C/min
 Comment: Fluxo de N₂

TGA

File: E: SIL-SH-3.02
 Operator: Cassia
 Run Date: 16-Jul-92 13:28

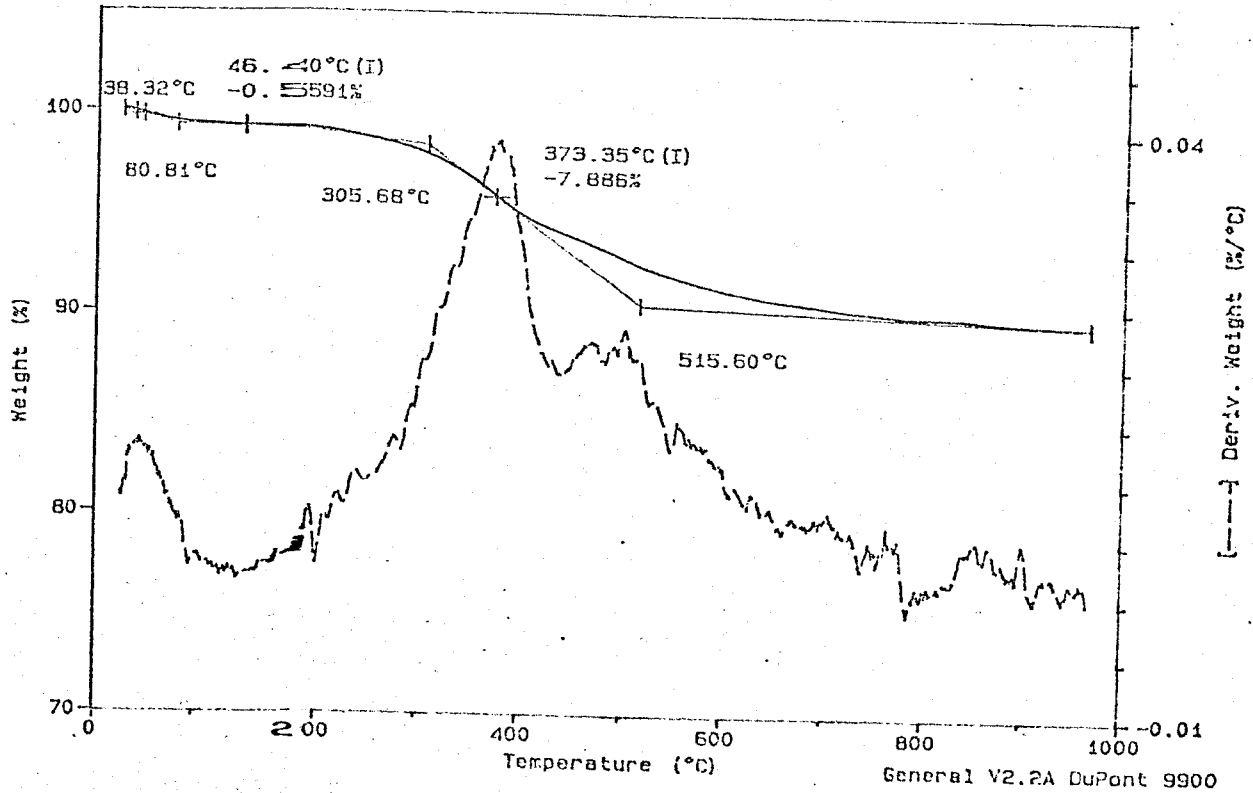


Figura 38 : Curva termogravimétrica da sílica Sil-SH-3

Sample: Sil-S03H-3
 Size: 20.9810 mg
 Method: tga-10°C/m in
 Comment: Fluxo de N2

TGA

File: A: SIL-S03H-3.01
 Operator: Cassia
 Run Date: 26-Jun-92 13:49

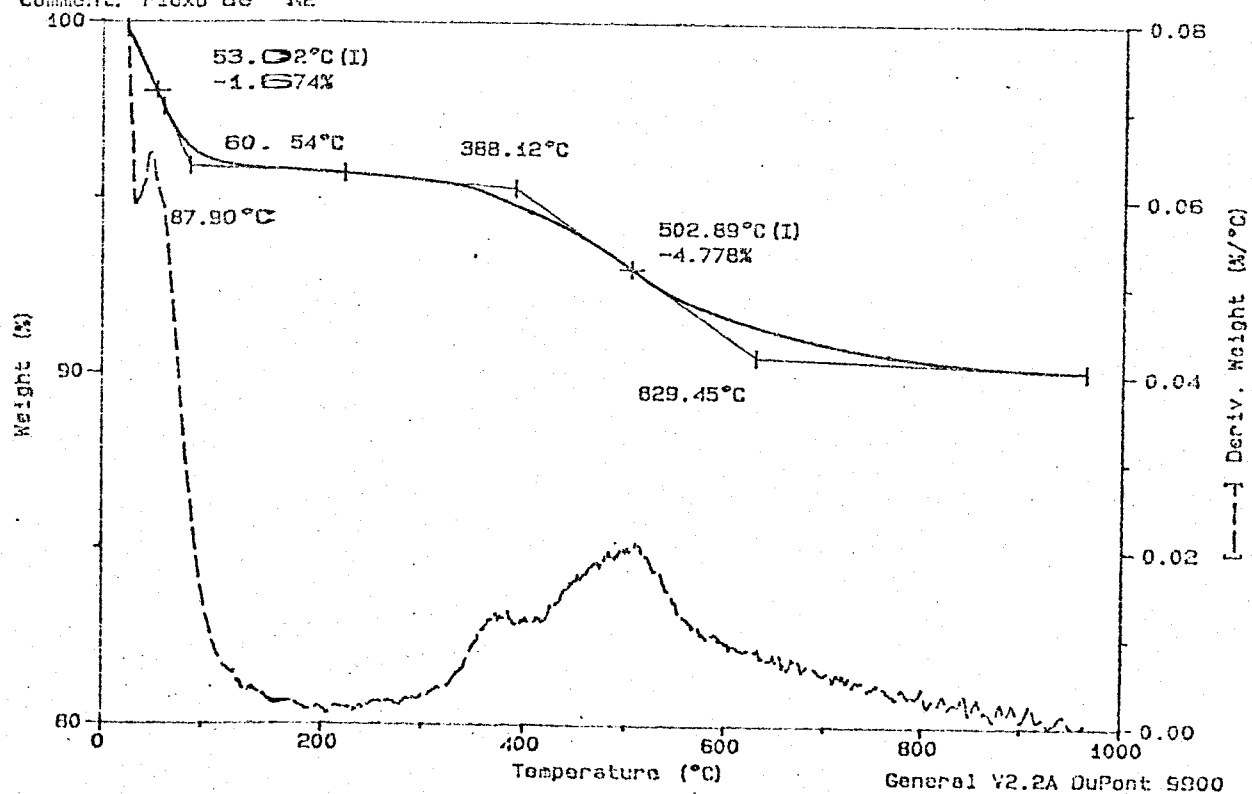


Figura 39 : Curva termogravimétrica da sílica Sil-SO₃H-3.

————— RESULTADOS E DISCUSSÕES —————

que as sílicas oxidadas são mais estáveis térmicamente do que suas precursoras.

A tabela 5, a seguir, apresenta as principais perdas de massa registradas nas sílicas puras, modificadas e oxidadas.

Tabela 5: Perda de massa das sílicas obtidas com o aquecimento progressivo.

Superfície	Massa inicial (mg)	Perda de massa (%)	Temperatura de perda de massa (K)
Sílica gel (I)	12,84	1,88	316,0 - 352,0
		1,84	393,0 - 1023,0
Sil-SH-1	20,34	0,97	318,3 - 390,0
		9,10	523,0 - 1023,0
Sil-SO ₂ H-1	21,16	4,74	316,3 - 423,0
		2,26	596,0 - 653,4
		4,40	653,4 - 1023,0
Sil-SH-2	13,86	4,55	316,3 - 393,0
		2,14	513,0 - 578,9
		4,38	578,9 - 665,3
		5,42	665,3 - 1023,0

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 5: Continuação.

Superfície	Massa inicial (mg)	Perda de massa (%)	Temperatura de perda de massa (K)
Sil-SO ₃ H-2	14,10	3,14	315,5 - 393,0
		4,19	593,9 - 646,0
		6,03	646,0 - 1023,0
Sil-SH-4	24,21	2,43	312,0 - 423,0
		7,84	573,0 - 1023,0
Sílica gel (II)	6,00	3,66	321,4 - 373,0
		2,27	652,9 - 1023,0
Sil-SH-3	18,07	0,56	311,3 - 373,0
		7,89	473,0 - 1023,0
Sil-SO ₃ H-3	20,98	1,67	326,0 - 423,0
		4,78	623,0 - 1023,0

4.5.1 - Determinação quantitativa de enxofre utilizando dados termogravimétricos.

Quando se consegue ancorar uma determinada molécula sobre uma superfície, é importante que se conheça o quão efetiva foi essa reação, pela análise elementar de determinados átomos que se ligaram a ela (18,24,25,48,53.59-61).

É desejável que essa superfície tenha um bom número de moléculas ligadas a ela, pois assim sendo, o material terá uma potencialidade maior nos possíveis usos que ele pode ter. Porém, em virtude do impedimento estérico que toda superfície apresenta, o número de moléculas que podem se ligar na superfície torna-se limitado. Esse valor é bastante variável, tendendo a ser maior para moléculas pequenas, como por exemplo, óxidos metálicos (35) e menor para moléculas maiores, como por exemplo, as que contêm anéis benzênicos em suas estruturas (27). Além disso, nem sempre é fácil realizar essas análises quantitativas, como neste trabalho, pelos motivos anteriormente explicados. Assim sendo, é proposta uma seqüência de cálculos para determinar a quantidade de enxofre das superfícies, constando dos seguintes itens:

1- Devemos conhecer a quantidade de grupos silanóis presentes por grama de sílica. Isso pode ser conseguido, utilizando-se a expressão a seguir (72) :

$$\alpha_{OH} = S_{BET} \beta_{OH} \quad (\text{Equação 7})$$

onde:

α_{OH} = número de grupos OH por grama de sílica.

S_{BET} = área superficial ($m^2 g^{-1}$).

β_{OH} = número de grupos OH por nm^2 .

O valor de β_{OH} , para sílicas com área superficial entre 300 a 500 $m^2 g^{-1}$ é de 4 a 5 grupos OH por nm^2 (32,33). Utilizando-se o valor médio de 4,5 para facilitar os cálculos, iremos empregar a equação 7 e fazer as seguintes considerações:

1 nm^2 corresponde a $1,0 \times 10^{18} m^2$. Portanto, em $321 m^2 g^{-1}$ de área da sílica pura (I), teremos:

$$\alpha_{OH} = 321 \times 10^{18} nm^2 g^{-1} \times 4,5 \text{ grupos OH } nm^{-2}$$

$$\alpha_{OH} = 1,44 \times 10^{21} \text{ grupos OH } g^{-1}$$

Dividindo-se esse valor pelo número de Avogadro, conseguiremos então a quantidade de moles de OH da sílica:

$$\alpha_{OH} = 1,44 \times 10^{21} / 6,023 \times 10^{23} = 2,39 \times 10^{-3} \text{ grupos OH mol}^{-1} g^{-1}$$

Este então é o número médio de grupos OH presentes por grama da sílica pura (I).

2- A segunda perda de massa observada nos materiais, se deve à cadeia carbônica que se ligou na sílica. Levando-se em consideração a Sil-SH-1, a porcentagem de perda de 9,10 %, se deve à perda do ligante e também à condensação dos grupos silanóis que ficaram sem reagir. Assim sendo, devemos conhecer a quantidade desses grupos OH que não reagiram.

Os dados de literatura indicam (73), que a porcentagem de grupos OH usados em reações de metoxi ou etoxissilanos de cadeia carbônica pequena, parecidos ao utilizado em nossas sínteses, em média é de 45 %. Portanto, 45 % dos grupos OH serão ocupados e 55% deles, ou seja, 55% de $2,39 \times 10^{-3}$, igual a $1,31 \times 10^{-3}$ moles de OH, sofrerão a condensação, com a respectiva perda de água.

Logo, se $2,39 \times 10^{-3}$ moles causam uma perda de 2,94 % (resultado normalizado com as respectivas massas de sílica pura e de Sil-SH-1, na região na qual a sílica está sem a água adsorvida), $1,31 \times 10^{-3}$ moles causarão uma perda de 1,61 % devido aos grupos OH remanescentes da Sil-SH-1.

Assim, para a superfície Sil-SH-1, devemos subtrair a perda registrada de 9,10 % pelo valor encontrado de 1,61 %, donde obtemos 7,47 % de perda de massa "anidra", ou seja, 7,47 % de 20,14 mg, que nos fornece 1,50 mg de massa perdida pela Sil-SH-1.

3- Agora, devemos conhecer a quantidade de enxofre nessa massa encontrada. Para isso, devemos considerar que a quantidade de matéria perdida no aquecimento, se refere à seguinte estrutura, proposta como já mencionado, por estudos de ^{13}C e ^{29}Si (70) e que

chegamos aos mesmos resultados, como mostrado a seguir:

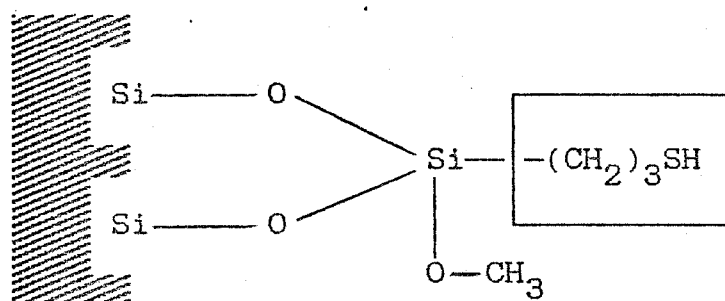


Figura 40 : Estrutura da Sil-SH-1, onde o retângulo mostra a parte da mesma, perdida durante o aquecimento contínuo.

Vamos supor que a quantidade de matéria orgânica que será perdida ao longo do aquecimento está indicada dentro do retângulo, pois, a ligação Si-O-Si é bastante estável termicamente (74). A metoxila presente na estrutura é perdida na região em torno de 373 K (75) e não entra em consideração na perda de massa do ligante.

Assim sendo, a estrutura que perde massa é composta por C_3H_7S , cuja massa molecular é igual a 75 g. Logo, se em 75 g de matéria orgânica perdida temos 32 g de enxofre, em 150 mg teremos então uma massa de $6,40 \times 10^{-4}$ g de S presentes na Sil-SH-1, que correspondem a $2,00 \times 10^{-5}$ moles. Obtemos então, a quantidade de enxofre contida na amostra, cuja normalização na unidade mmol g^{-1} nos fornece o valor de 0,98, o mesmo valor encontrado pela análise elementar.

Contudo, nas outras superfícies modificadas, os resultados obtidos por esse método não coincidiram com as análises elementares

de enxofre. A tabela 6 mostra os valores das quantidades de enxofre obtidas pelas análises elementares e pelo método proposto, nas superfícies modificadas.

Para facilitar nossos cálculos com as outras superfícies modificadas obtidas, fez-se um programa na linguagem BASIC (apêndice C). Para usá-lo, necessitamos digitar a área da sílica pura, a estimativa do número de OH por nm^2 (beta), as perdas das massas da sílica pura e da modificada (primeira perda de massa referente à perda de água e segunda perda relativa ao ligante, como já mencionado), a massa molecular da estrutura que é perdida pelo aquecimento, a massa atômica e a quantidade do elemento que se deseja analisar e o programa nos informará a quantidade do elemento de interesse em mmol g^{-1} ou a sua respectiva porcentagem.

A grande vantagem da utilização deste método de análise quantitativa, é que ele não se restringe somente às superfícies estudadas neste trabalho, mas também serve para qualquer outra sílica quimicamente modificada com outros silanos, que contém outros elementos ao invés do enxofre, como cloro, nitrogênio, fósforo e outros.

————— R E S U L T A D O S E D I S C U S S Õ E S —————

Tabela 6: Comparação da quantidade de enxofre das sílicas modificadas.

Superfície	S (mmol g ⁻¹) (análise elementar)	S (mmol g ⁻¹) (método proposto)
Sil-SH-1	0,98 ± 0,01	0,98 ± 0,05
Sil-SH-2	1,72 ± 0,01	1,38 ± 0,07
Sil-SH-3	0,98 ± 0,01	0,56 ± 0,05
Sil-SH-4	0,98 ± 0,01	0,77 ± 0,04

Notamos então que a quantidade de enxofre obtida para a superfície Sil-SH-1 é coincidente nos dois casos, porém nos outros casos isso não se verificou.

Para as superfícies Sil-SH-2 e 4, cujas reações de modificação foram realizadas em meio aquoso, sabemos que ocorre a formação de policamadas de silano sobre a superfície. Havendo isso, os dois resultados evidentemente irão ser discordantes, pois já sabemos que essa reação, em solvente orgânico, forma uma monocamada sobre a sílica gel. Podemos dizer então que, a diferença observada na quantidade de enxofre obtida pela análise elementar e pelo método proposto, se deve justamente às policamadas formadas. Desse modo, observamos também que elas se formaram em maior quantidade na superfície Sil-SH-2, devido à maior diferença observada, quando comparamos os dois métodos.

O fato dos dois métodos não serem coincidentes também

para a Sil-SH-3 nos pareceu estranho, pois não se usou água em sua preparação e, em princípio, não houve formação de policamadas, indicadas pelas superfícies 2 e 4.

Como esse método de análise de superfícies modificadas é inédito na literatura, vamos fazer algumas considerações. Iremos variar alguns dados utilizados para fazer o cálculo da quantidade de enxofre.

Para realizar os cálculos para as superfícies Sil-SH-2 e 4, foi suposto que a quantidade de grupos OH que iriam ser utilizados na reação seria de 45 %, como feito para a superfície de índice 1. Porém, como existe a reação de polimerização do silano, esse dado é duvidoso, pois existe a possibilidade da reação utilizar mais grupos OH do que esse número (63,64), o que tornaria questionável a afirmação sobre a formação das policamadas, utilizando-se esse novo método.

Deste modo, a tabela 7 mostra as quantidades de enxofre calculadas para as superfícies de índice 2 e 4 respectivamente, quando a quantidade de grupos silanóis é variável.

Tabela 7: Quantidade de enxofre calculado em função da porcentagem de grupos OH utilizados.

Superfície	Porcentagem de grupos OH ocupados	Quantidade de S (mmol g ⁻¹)
Sil-SH-2	45	1,38
	50	1,40
	55	1,41
	60	1,42
	65	1,43
	70	1,45
	75	1,46
	80	1,47
	85	1,48
	90	1,49
	95	1,51
	100	1,52

Tabela 7 : Continuação.

Superfície	Porcentagem de grupos OH ocupados	Quantidade de S (mmol g ⁻¹)
Sil-SH-4	45	0,77
	50	0,79
	55	0,82
	60	0,84
	65	0,86
	70	0,89
	75	0,91
	80	0,93
	85	0,95
	90	0,98
	95	1,00
	100	1,02

Concluimos assim, que mesmo que a Sil-SH-2 utilizasse todos os seus grupos OH disponíveis na reação de polimerização, a quantidade de 1,72 mmol g⁻¹ de enxofre não seria alcançada. No caso da Sil-SH-4, o valor de 0,98 mmol g⁻¹ é atingido somente se a sílica utiliza-se 90 % dos seus grupos OH, o que é totalmente inviável, devido ao impedimento estérico que a superfície apresenta, à medida que as moléculas de silano vão se ligando sobre a superfície (11,56). Desse modo, parece que a formação da policamada do silano também é confirmada pelo método proposto por nós.

Seguindo essa mesma linha de raciocínio, tivemos a curiosidade de obter mais uma curva termogravimétrica para as sílicas Sil-SH-1 e 2, pois foram essas as primeiras superfícies modificadas obtidas no início deste trabalho. Portanto, após se passar dez meses da obtenção da Sil-SH-1 e oito meses para a Sil-SH-2, as figuras 41 e 42 mostram as respectivas curvas TGA dessas sílicas.

Observamos que essas curvas não são iguais às apresentadas anteriormente. Os resultados obtidos para as porcentagens de enxofre, utilizando-se esse método proposto, são 0,66 mmol g⁻¹ para a Sil-SH-1 e 0,88 mmol g⁻¹ para a Sil-SH-2. Notamos então por esses resultados, que o novo método está indicando que houve perda de ligantes de ambas superfícies com o tempo decorrido, desde suas preparações.

Na verdade, nossos estudos sobre a análise quantitativa de ligantes sobre superfícies, utilizando as curvas termogravimétricas

Sample: Sil-SH-1
 Size: 21.6470 g
 Method: tga-10°C/min
 Comment: Fluxo de N2

TGA

File: A: SIL-SH-1.01
 Operator: Cassia
 Run Date: 25-Jun-92 14:15

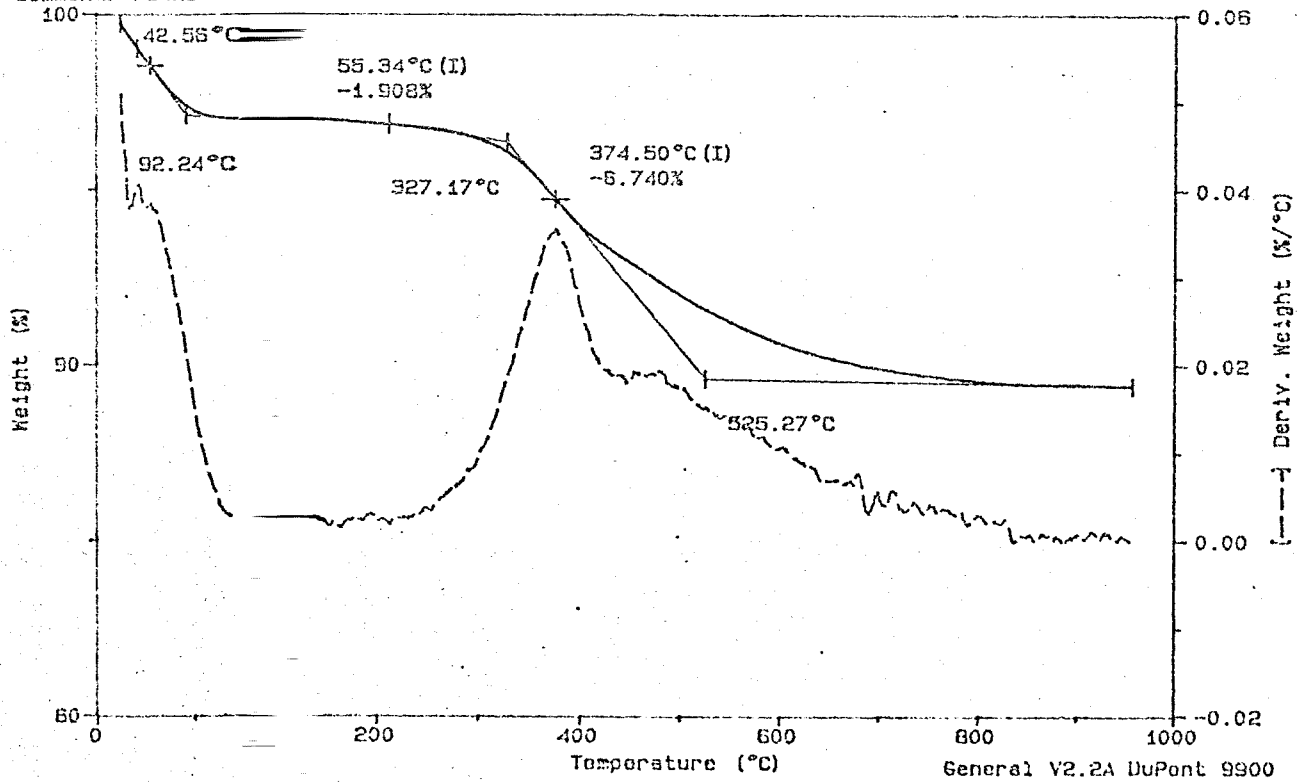


Figura 41 : Curva termogravimétrica da Sil-SH-1, após 10 meses de sua preparação

Sample: S11-SH-2
 Size: 23.7190 mg
 Method: tga-10°C/min
 Comment: Fluxo de N2

TGA

File: A: SIL-SH-2.03
 Operator: Cassia
 Run Date: 26-Jun-92 09:59

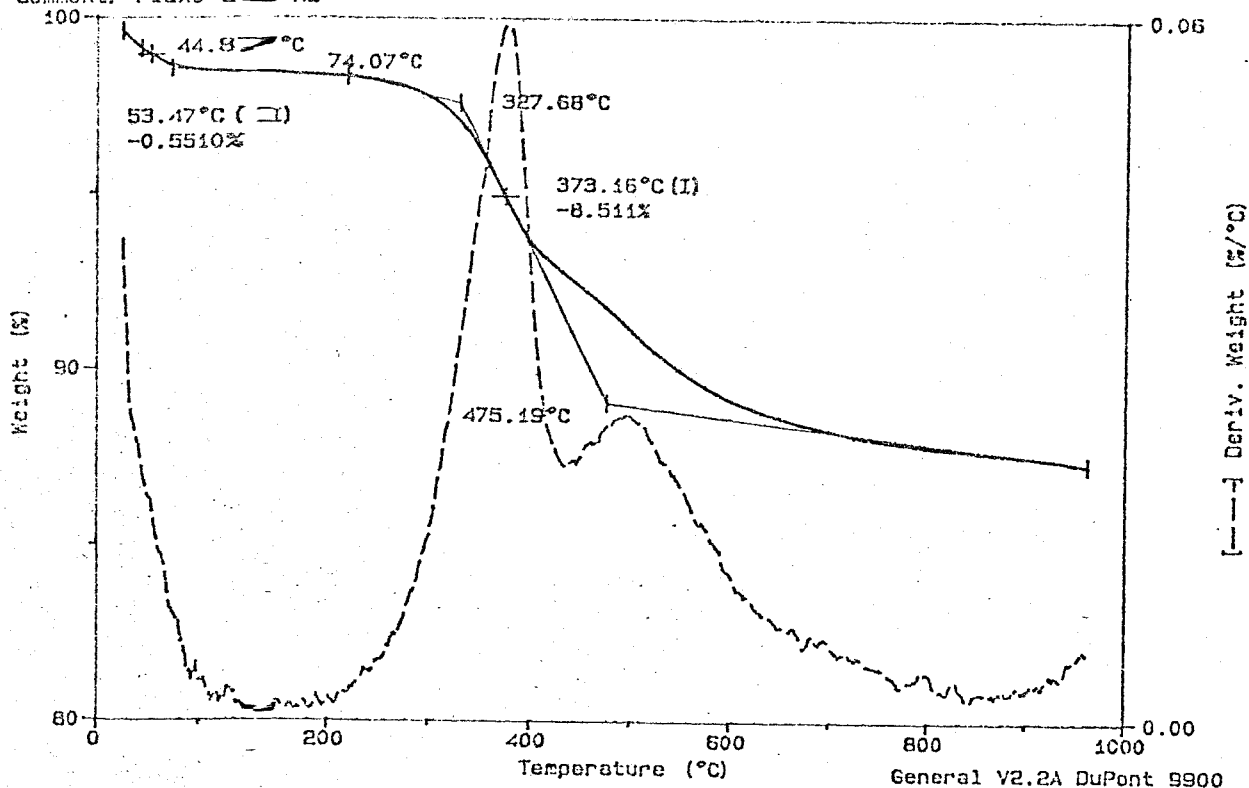


Figura 42 : Curva termogravimétrica da Sil-SH-2, após 8 meses de sua preparação.

está apenas iniciando. Contudo, sua potencialidade parece ser grande, pois é um método que pode ser usado para compararmos com os resultados das análises elementares dos agentes modificadores que se ligaram na superfície. Como já foi comentado, não somente as sílicas deste trabalho, mas também outras superfícies modificadas com outros ligantes podem ser analisadas.

Para o futuro, pretendemos determinar a quantidade de enxofre das sílicas oxidadas, neste trabalho, bem como de outras sílicas funcionalizadas. A dificuldade maior nesse caso, é que a determinação quantitativa deve ser feita em relação à superfície modificada e não em relação à sílica pura, como foi apresentado. Outro fator complicador está no fato de que nem todos os grupos SH se oxidam para SO_3H , o que dificulta a determinação da massa molecular da estrutura que perde massa com o aquecimento.

4.6 - Adsorção em solução

A adsorção de um soluto de uma determinada solução por uma superfície, constitui-se um importante fenômeno, no que diz respeito às aplicações que se pode ter a partir dele.

No entanto, adsorções em solução são um processo mais complexo, relativo à adsorção gasosa, pois neste caso temos interações adicionais entre os componentes do sistema, surgindo assim, competitividade entre soluto e a superfície e entre soluto e solvente (56).

Um modelo aplicável à adsorção é o de Langmuir, que considera a superfície composta por sítios de adsorção de área δ° , na qual a espécie adsorvida interage somente com um sítio, formando uma monocamada sobre a superfície (56).

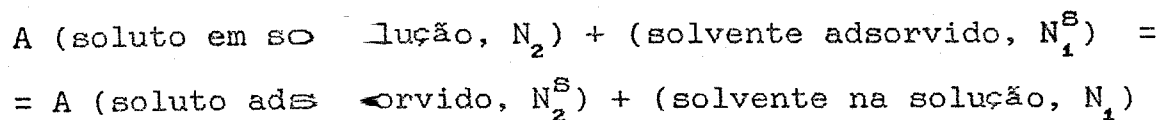
A solução de um componente em contato com a superfície de um adsorvente compõe um sistema que pode ser definido da seguinte relação:

$$N^S = V_t \Delta C_s / m \quad (\text{Equação 8})$$

onde N^S é a quantidade máxima de moles do soluto adsorvido pela massa do adsorvente, ΔC_s é a variação na concentração antes e após o equilíbrio de adsorção, V_t é o volume total da solução e m é a massa. Se trabalharmos em temperatura constante, o valor de N^S é função somente da concentração da solução, $N^S = f_t(C_s)$.

A adsorção em solução é expressa como uma isoterma de adsorção, obtida pelo gráfico N^S versus variação da concentração no

sobrenadante, quando o sistema se encontra no equilíbrio. O sistema de adsorção, desenvolvido a 298 K e a volume constante, é representado pelo seguinte equilíbrio:



A constante de equilíbrio K é dada por:

$$K = \frac{N_2^S \cdot N_1}{N_1^S \cdot N_2} \quad (\text{Equação 9})$$

onde N_2 e N_1 são as frações molares do soluto e solvente na solução, N_2^S e N_1^S do soluto e solvente na superfície do adsorvente. Essa equação, substituída em termos de atividade do solvente e soluto é igual a:

$$K = \frac{N_2^S \cdot a_1}{N_1^S \cdot a_2} \quad (\text{Equação 10})$$

Como se trabalha geralmente com soluções diluídas, o termo a_1 é constante, $N_2^S + N_1^S = 1$ e $b = K / a_1$ e a equação 10 torna-se:

$$N_2^S = \frac{b a_2}{1 + b a_2} \quad (\text{Equação 11})$$

Substituindo-se N_2^S por N_f / N_B , onde N_f é a quantidade de

moles do soluto adsorvido por massa do adsorvente em grama e N^S é o número de sítios de máxima adsorção por grama de adsorvente. Esse valor corresponde ao número máximo de moles de soluto adsorvido por grama de adsorvente (56).

A equação 11 pode ser então escrita:

$$N_f = \frac{N^S b a_2}{1 + b a_2} \quad (\text{Equação 12})$$

Por outro lado, em solução diluída, o efeito da atividade se anula e a_2 é substituída por C_s (concentração do soluto). O que se observa, é que com o aumento da concentração (C_s), N_f tende ao valor limite da capacidade do adsorvente (N^S). A intensidade de adsorção é dada por b , que é relacionada diretamente com o valor de K .

Dessa maneira, encontramos a expressão final para a adsorção em solução diluída, bastante parecido com o sistema de adsorção sólido—gás de Langmuir:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^S} + \frac{1}{N^S b} \quad (\text{equação 13})$$

Quando se constrói o gráfico C_s / N_f em função de C_s , os valores de N^S e b podem ser obtidos. A reta encontrada tem coeficiente angular (α) igual a $1 / N^S$ e coeficiente linear (β) é $1 / N^S b$.

Neste trabalho, utilizou-se o sistema de batelada para se

verificar a adsorção dos cátions divalentes Co, Cu, Ni e Hg, nos solventes água, acetona e etanol, com as superfícies Sil-SH-1 e Sil-SO₃H-1, e em meio aquoso, variando o pH para as superfícies Sil-SH-1 e Sil-SH-2.

Os dados obtidos para a Sil-SH-1 com NiCl₂ e HgCl₂, ambos em água, são mostrados nas tabelas 9 e 10. As figuras 43 e 44 mostram as respectivas isotermas, correspondentes aos dados dessas tabelas, com a linearização $C_s / N_f \times C_s$.

As tabelas referentes aos dados dos demais sistemas de adsorção são mostrados no Apêndice A. Essas tabelas compõem-se dos seguintes parâmetros: m representa a massa do adsorvente em grama, N_a representa o número de moles do haleto adicionados, N_s o número de moles do haleto no sobrenadante, N_f / g é a quantidade de moles do soluto adsorvido por grama de adsorvente, obtida pela relação $N_f = N_a - N_s / m$.

Nas figuras 45, 46 e 47, são mostradas as isotermas de quimissorção dos quatro cátions divalentes sobre a superfície Sil-SH-1, em água, etanol e acetona, respectivamente e as figuras 48, 49 e 50 mostram essas mesmas isotermas para a superfície Sil-SO₃H-1 em água, etanol e acetona, respectivamente.

Os valores de N^S x 10⁻⁴ (mol g⁻¹), b x 10⁻³ (dm³ mol⁻¹) e das correlações obtidas, estão mostradas na tabela 8. Pela aplicação da equação 13, obteve-se os valores de N^S a partir dos coeficientes angulares das retas de linearização C_s / N_f versus C_s e os valores de b, que indica a intensidade da adsorção, pelos coeficientes lineares, igual a 1 / N^S b.

————— RESULTADOS E DISCUSSÕES —————

Dos dados da tabela 8, a seguir, pode-se fazer as seguintes observações:

Tabela 8 : Dado de adsorção dos íons metálicos sobre Sil-SH-1 e Sil-SO₃H-1, a 298 K.

Superfície	M(II)	Solvente	N ^B	b	r
Sil-SH-	Co	etanol	0,23	—	0,9434
		acetona	0,24	—	0,8838
		água	0,66	—	0,9129
	Cu	etanol	0,40	—	0,9235
		acetona	0,41	—	0,9135
		água	0,30	—	0,9831
	Ni	etanol	0,51	—	0,9499
		água	0,49	—	0,9499
	Hg	etanol	7,46	17,9	0,9905
água		8,55	13,4	0,9994	
Sil-SO ₃ H-1	Co	etanol	1,30	1,00	0,9503
		acetona	1,38	0,66	0,9468
		água	1,65	1,50	0,9473

Tabela 8: Continuação.

Superfície	M(II)	Solvente	N ^B	b	r
	Cu	etanol	0,30	—	0,9503
		acetona	0,31	—	0,9978
		água	1,65	7,13	0,9995
	Ni	etanol	0,12	—	0,7973
		água	1,62	1,86	0,9831
	Hg	etanol	4,15	3,58	0,9905
		água	5,21	9,71	0,9980

— Os valores obtidos para o coeficiente de correlação das retas (r), demonstrou boa adequação ao modelo de Langmuir somente para o Hg⁺² para a superfície Sil-SH-1. Os valores muito próximos do número de moles adicionados (N_a) e o número de moles encontrados no sobrenadante (N_s), faz com que seja muito difícil obter o valor de b, a partir do valor do coeficiente linear (β).

Obteve-se valores negativos para β , quando a linearização foi feita. Porém, como um valor negativo de b também é encontrado, e isso não tem sentido, os traços colocados abaixo para os valores de b para algumas quimissorções realizadas, não significam que esse valor seja zero. Com certeza, existe alguma interação de todos

————— R E S U L T A D O S E D I S C U S S Õ E S —————

os cátions estudados pelas duas superfícies. Isso também foi demonstrado em trabalhos publicados sobre quimissorção de cátions divalentes sobre a superfície SH (47,53,60,61). Porém, esse valor é muito pequeno e não conseguimos medi-lo convenientemente.

Tabela 9: Quimissorção de NiCl_2 sobre Sil-SH-1 em água, a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^5$	C_s / N_f
g	mol	mol	mol g ⁻¹	g dm ⁻³
102,9	0,20	0,20	0,00	—
105,3	0,40	0,37	0,24	0,32
104,2	0,80	0,73	0,72	1,88
101,2	1,60	1,55	0,50	3,03
104,6	1,80	1,77	0,30	1,24
105,1	2,00	1,87	0,70	3,02

Tabela 10: Quimissorção de HgCl_2 sobre Sil-SH-1 em água, a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	C_s / N_f
g	mol	mol	mol g ⁻¹	g dm ⁻³
102,3	0,25	—	2,46	—
102,1	0,50	0,07	4,27	0,31
102,7	1,01	0,25	7,45	0,66
101,3	1,51	0,70	7,99	1,72

Tabela 10: Continuação.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	C_s / N_f
g	mol	mol	mol g ⁻¹	dm ³ g ⁻¹
102,1	2,01	1,17	8,22	2,85
104,6	2,52	1,64	8,42	3,90

- Para a superfície Sil-SO₃H-1, tanto o valor de r, como o de b, se mostraram maiores do que a superfície SH-1, o que demonstra que ~~e~~ esses cátions tem um pouco mais de afinidade pela superfície oxidada.

- Em outros estudos realizados em nosso laboratório (18,21,25), sobre quimissorção de cátions divalentes sobre sílicas funcionalizadas, observou-se que o solvente que produzia melhores adsorções foi a acetona. Sabe-se que existe competitividade entre o solvente e os sítios de adsorção da superfície pelo soluto (56). O etanol e a água são mais interagentes com a superfície e com o soluto do que a acetona.

No nosso caso, esses efeitos são difíceis de serem visualizados e analisados, devido à grande incerteza que os valores apresentam. Contudo, para a Sil-SO₃H-1, observa-se que a adsorção é sempre maior em meio aquoso. Essa superfície atua como um trocador catiônico e para que haja a troca do H⁺ pelo cátion metálico, é necessário que o grupo SO₃H se ionize e esse processo é favorecido em meio aquoso.

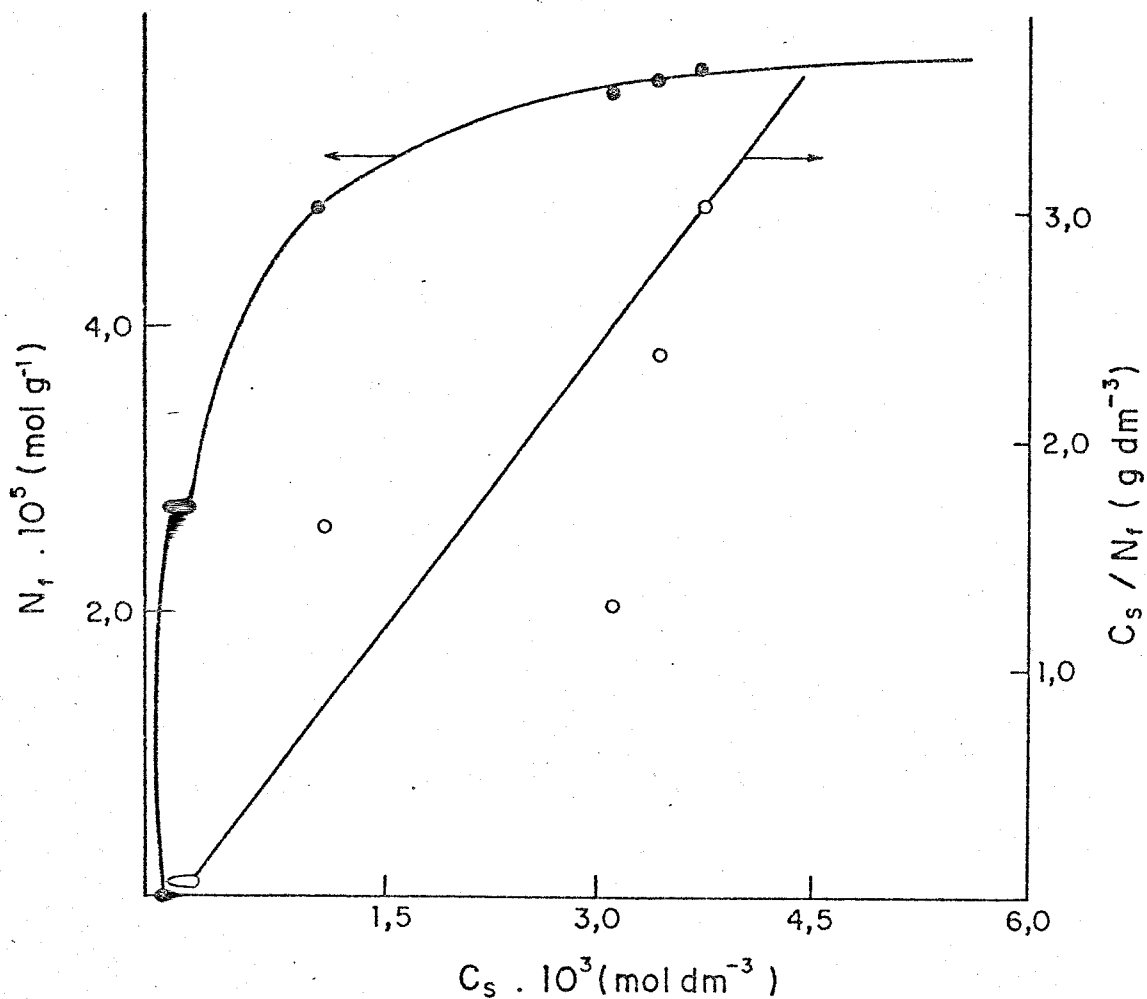


Figura 43: Iso-terma de quimissorção do número de moles fixos (N_f) de NiCl_2 sobre Sil-SH-1 em água versus a concentração de equilíbrio do soluto a $29\text{ }^\circ\text{K}$. A reta representa a linearização da isoterma de adsorção (C_s / N_f versus C_s).

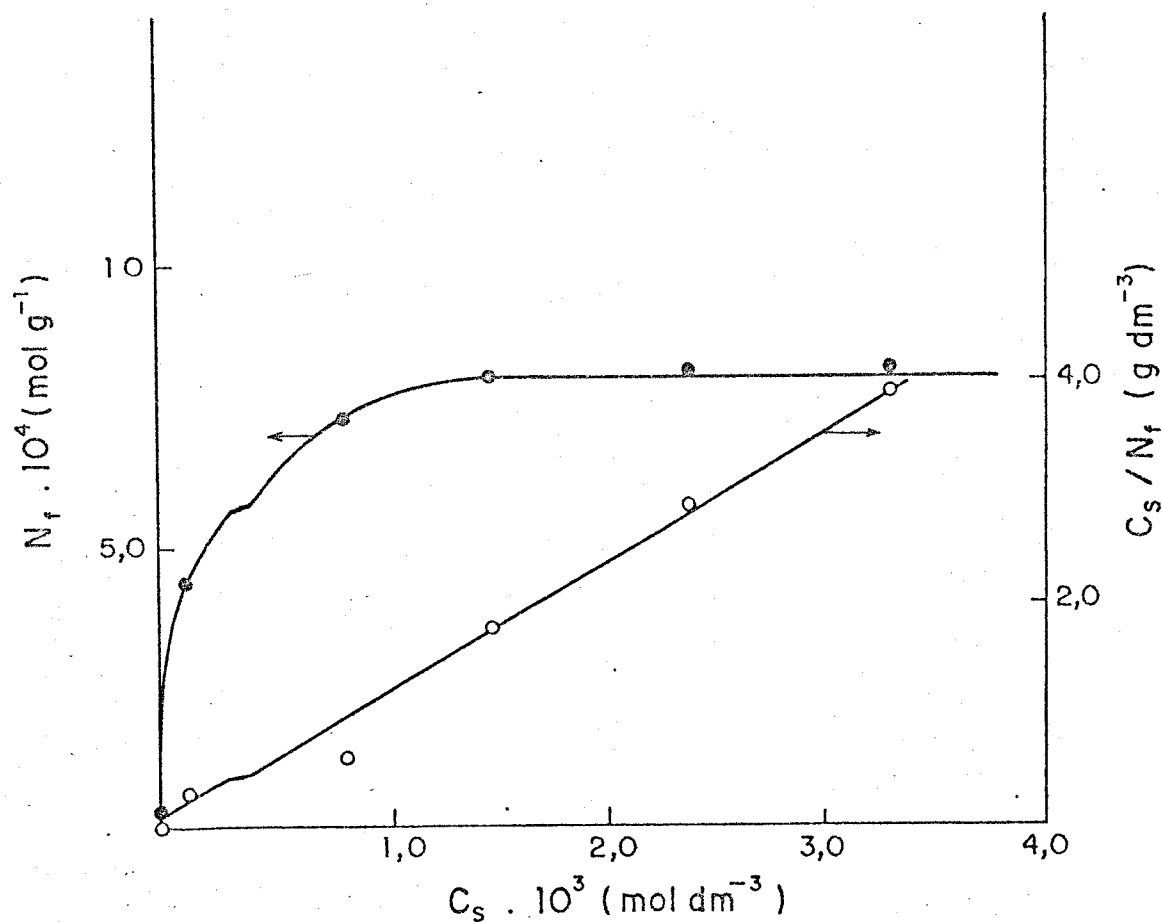


Figura 44: Iso-terma de quimissorção do número de moles fixos (N_f) de HgCl_2 sobre Sil-SH-1 em água a 298 K. A reta representa a linearização da isoterma de adsorção (C_s / N_f versus C_s).

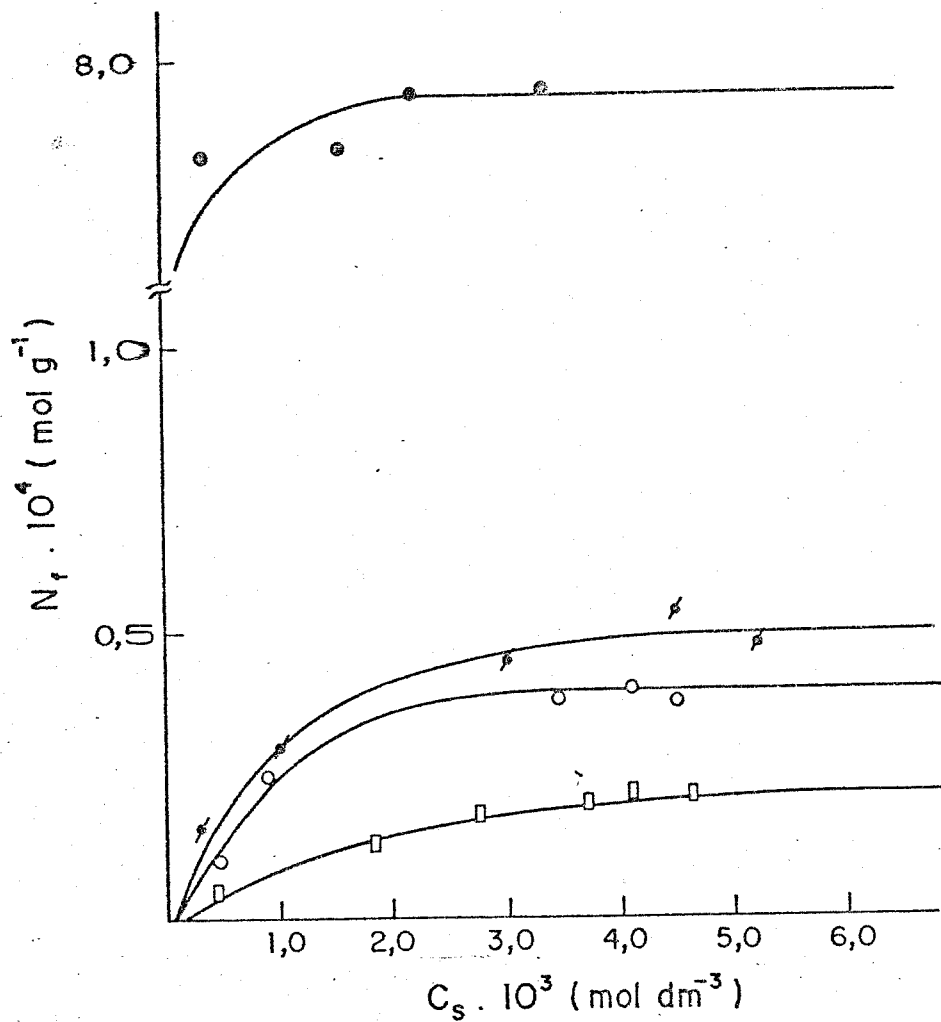


Figura 45: Isotermas de quimissorção dos íons divalentes Co (□), Cu (○), Ni (▴) e Hg (●) sobre Sil-SH-1 em etanol a 298 K.

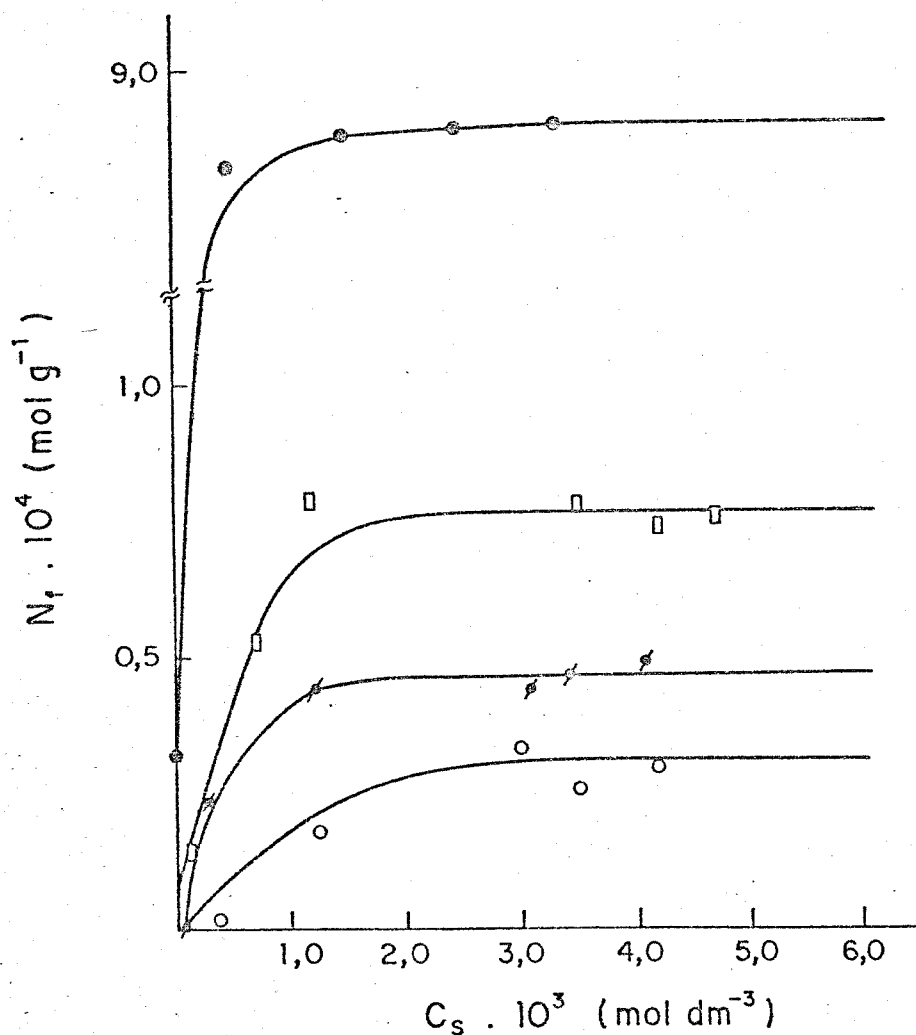


Figura 46: Isotermas de quimissorção dos íons divalentes Co (\square), Cu (\circ), Ni (ϕ) e Hg (\bullet) sobre Sil-SH-1 em água a 298 K.

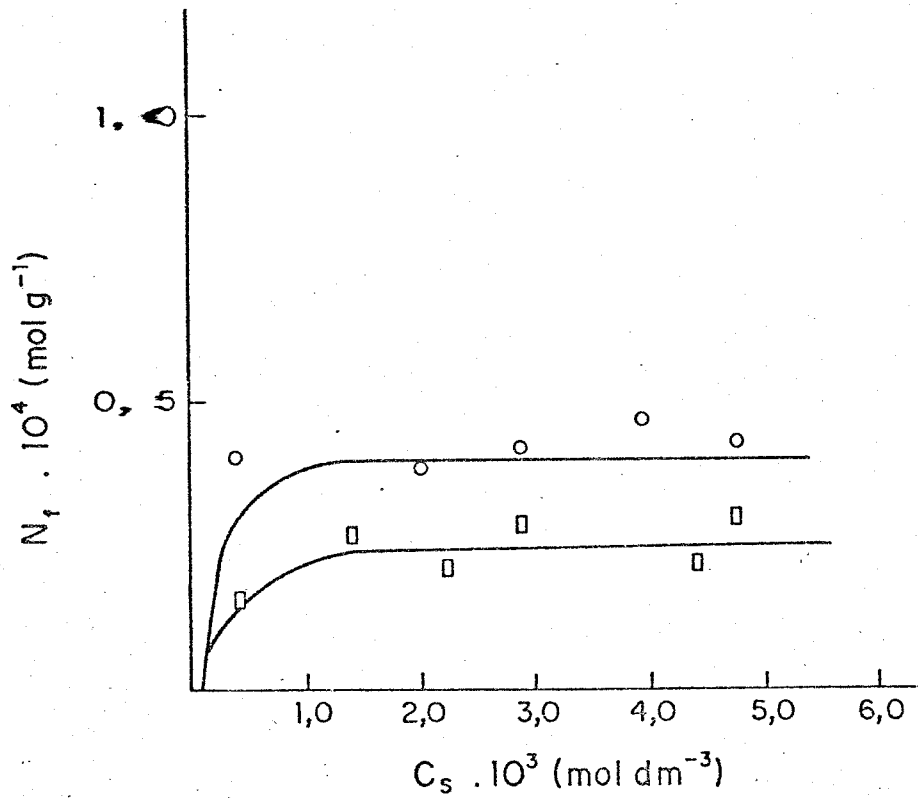


Figura 47: Isothermas de quimissorção dos íons divalentes Co (□), Cu (○) sobre Sil-SH-1 em acetona a 298 K.

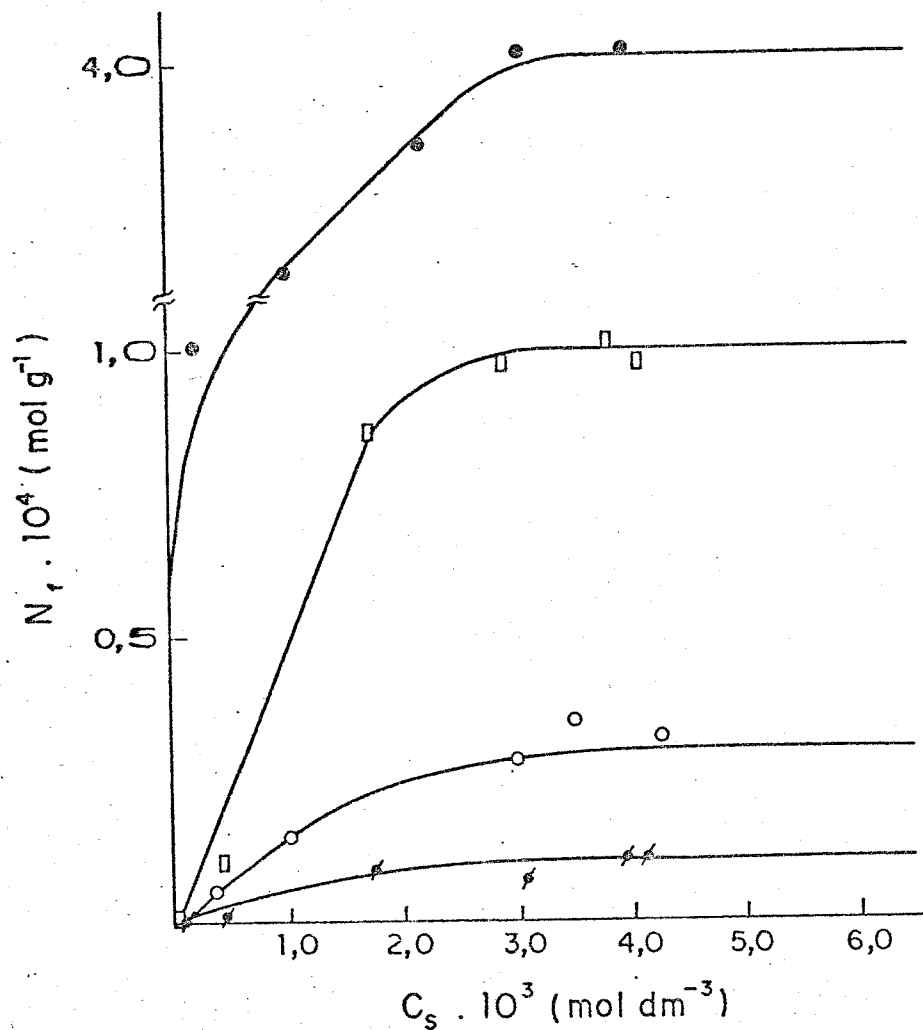


Figura 4B: Isothermas de quimissorção dos íons divalentes Co (□), Cu (○), Ni (◻) e Hg (●) sobre Sil-SO₃H-1 em etanol a 298 K.

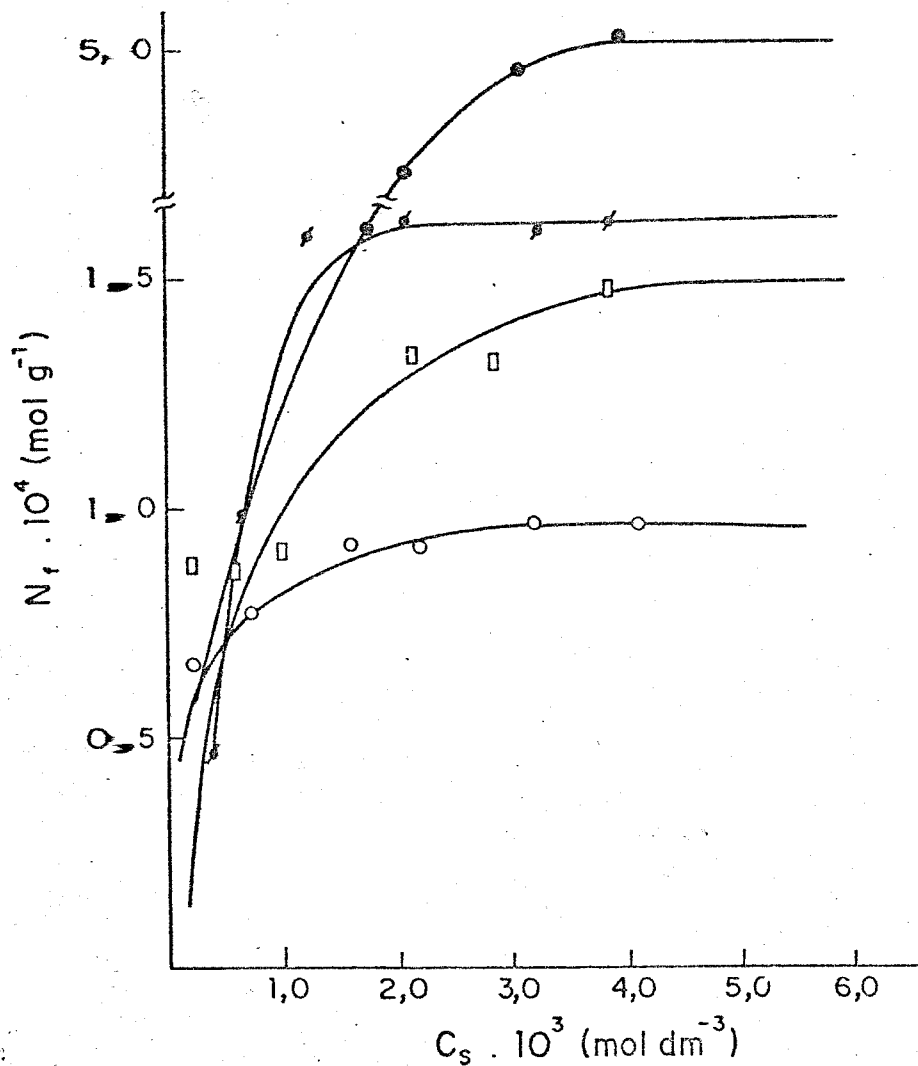


Figura 49: Isotermas de quimissorção dos ions divalentes Co (\square), Cu (\circ), Ni (\blacktriangle) e Hg (\bullet) sobre Sil-SO₃H-1 em água a 298 K.

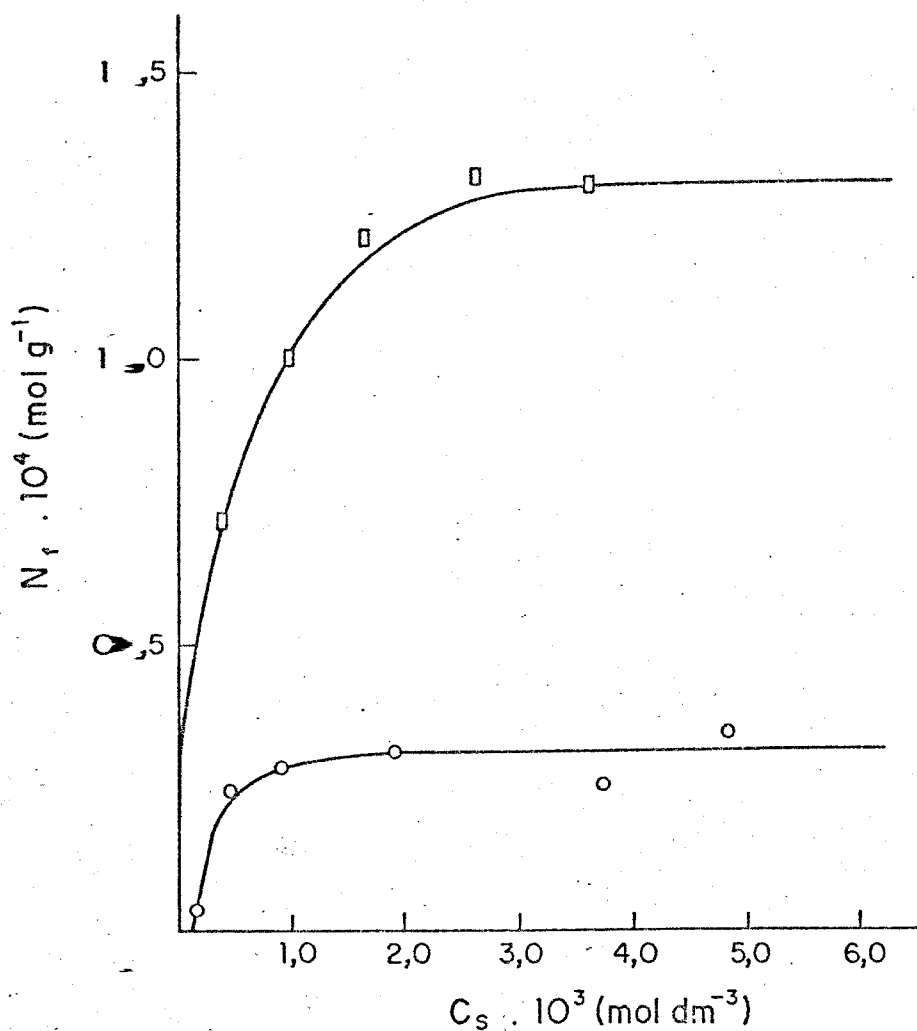


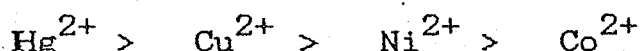
Figura 50: Isotermas de quimissorção dos íons divalentes Co (□), Cu (○) sobre Sil-SO₃H-1 em acetona a 298 K.

4.6.1 - Adsorção em função do pH

A adsorção com variação do pH foi feita para as superfícies Sil-SH-1 e Sil-SH-2.

As curvas de adsorção da quantidade de moles fixos por grama de sílica versus pH são mostrados nas figuras 51 e 52. Notamos que para a superfície Sil-SH-1, somente o cátion Hg^{2+} mostrou uma boa adsorção em todos os pHs estudados. Para os demais cátions, a adsorção foi quase nula do pH 1 até 5, sofrendo um pequeno aumento em pH 6.

Para a Sil-SH-2, notamos um comportamento diferente do apresentado pela superfície de índice 1. Observa-se que o Hg^{2+} continua sendo o cátion que mais adsorve, em todos os valores de pH. Porém, os demais apresentam valores de N_f bem maiores do que no caso da Sil-SH-1, na seguinte sequência:



A grande diferença nos valores de N_f para as duas superfícies nos parece muito estranha e é difícil explicá-la convincentemente. O fato da superfície Sil-SH-2 apresentar mais átomos de enxofre, isto é, mais sítios de adsorção, parece que não justifica isso. A Sil-SH-1 também apresenta um bom número de sítios por grama de material, e no entanto observamos uma baixa adsorção de quase todos os íons metálicos, cujos valores estão concordantes com as isotermas realizadas anteriormente.

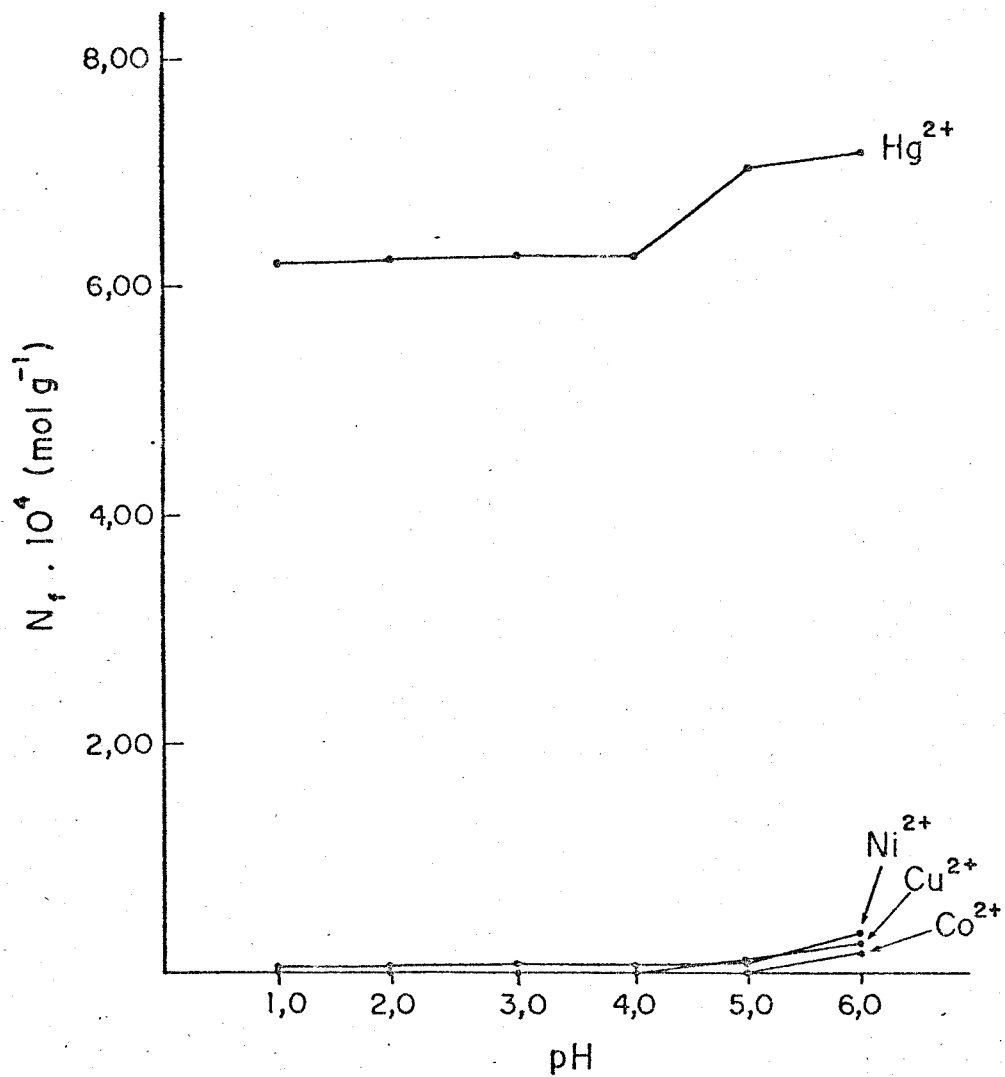


Figura 51: Curvas de adsorção em função do pH dos cátions divalentes sobre Sil-SH-1 a 298 K.

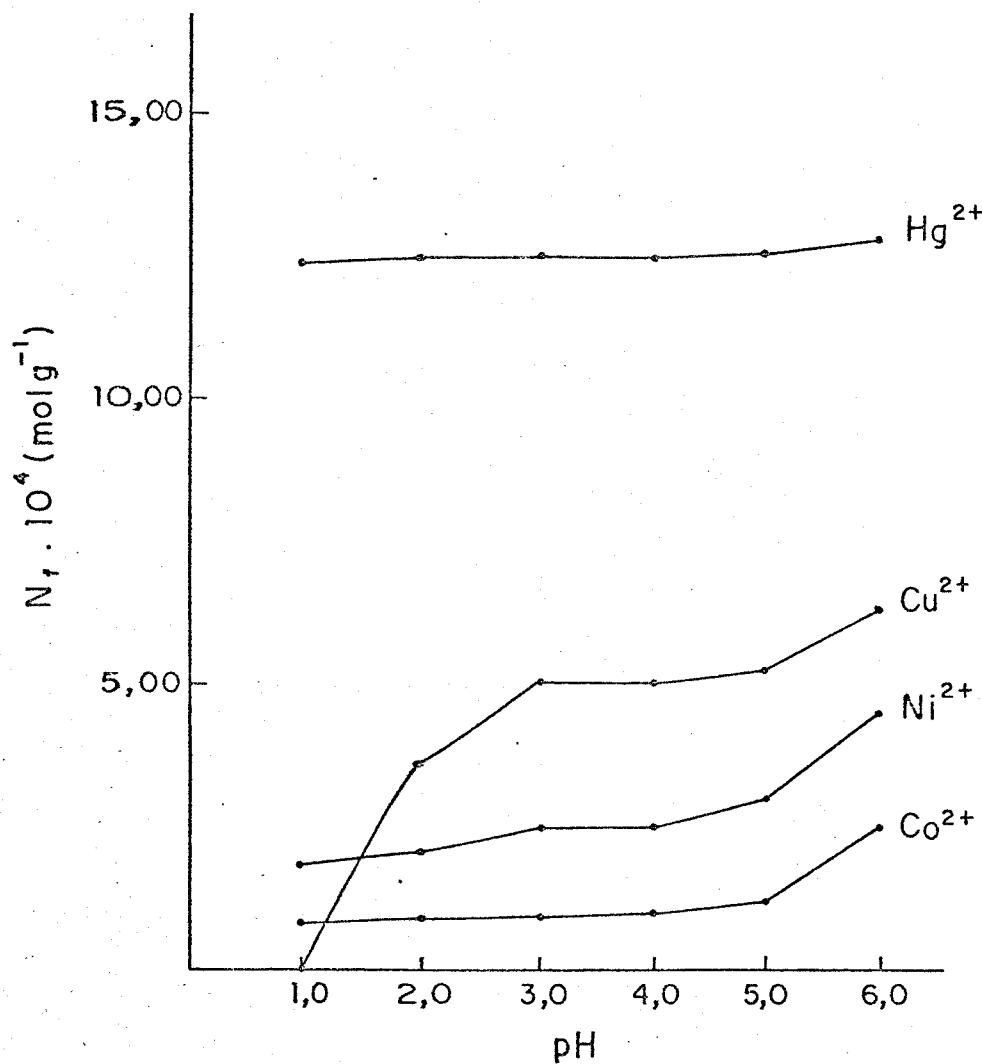


Figura 52: Curvas de adsorção em função do pH dos cátions divalentes sobre Sil-SH-2 a 298 K.

O que pode estar acontecendo no caso da Sil-SH-2, é que os cátions metálicos não estão somente usando os átomos de enxofre como doadores de elétrons, como acontece para a Sil-SH-1, mas também ficam ocluídos na rede polimérica formada sobre essa superfície, como já foi visto e comentado. Isso provoca um aumento no valor de N_f , porém isso não é devido à uma adsorção química metal-superfície.

Isso vem mostrar que não podemos realizar os estudos de adsorção química de espécies em qualquer superfície. No nosso caso, somente as superfícies de índice 1 apresentam resultados confiáveis com respeito à interação química real dos sítios de adsorção com os cátions metálicos estudados.

O fato das adsorções dos cátions metálicos estudados terem sido baixas, em relação ao número de sítios de adsorção de que se dispunha, é normal e esperado. O que ocorre é que existe mais afinidade de certos cátions metálicos por determinadas superfícies, isto é, por determinados ligantes.

Uma recente revisão publicada por Terada (76), apresenta diversos tipos de ligantes que podem se ligar na superfície da sílica gel, e alguns cátions metálicos que apresentam mais afinidade por elas, em termos de adsorção química. Assim sendo, os cátions metálicos avaliados neste trabalho, apresentam maior adsorção com ligantes nitrogenados. Ligantes que contém átomos de enxofre adsorvem mais fortemente outros cátions metálicos, como Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{2+} e também Hg^{2+} , como foi por nós constatado (76).

4.6.2 - Adsorção de aminas primárias

Foram realizadas adsorções, em meio aquoso, das aminas primárias metilamina, etilamina, n-butilamina e benzilamina sobre a Sil-SH-1 e desta superfície com mercúrio (II) adsorvido, que iremos chamá-la de Sil-SH-Hg.

A tabela 11, a seguir, apresenta os valores de N^S , b e r, como feito anteriormente para os haletos metálicos.

Tabela 11: Adsorção de aminas primárias nas superfícies Sil-SH-Hg e Sil-SH-1.

Superfície	Amina	$N^S \cdot 10^4$	$b \cdot 10^3$	r
		mol g^{-1}	mol dm^{-3}	
Sil-SH-Hg	metilamina	4,60	0,50	0,9984
	etilamina	6,40	1,70	0,9925
	n-butilamina	5,80	3,22	0,9923
	benzilamina	3,20	0,50	0,9980
Sil-SH-1	metilamina	5,50	0,80	0,9993
	etilamina	5,30	0,90	0,9943
	n-butilamina	2,50	1,39	0,9976
	benzilamina	2,60	1,50	0,9990

As análises quantitativas das aminas foram feitas por titulação potenciométrica, utilizando uma solução de HCl $1,0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} . Após se obter as respectivas curvas de titulação, foi feita a derivada de cada uma delas, para se saber com mais precisão o ponto final da titulação.

Observou-se que as titulações sempre produziram curvas com dois pontos de inflexões, onde o segundo ponto sempre foi tomado como referência para calcularmos o valor de N_f . As figuras de 53 a 56, mostram as curvas de adsorção de cada amina nas duas superfícies e a respectiva curva resultante.

Observamos que a presença de mercúrio promove um aumento na capacidade de adsorção das aminas estudadas sobre a Sil-SH-1.

As aminas apresentam maior adsorção do que a maioria dos cátions metálicos estudados. A sequência de adsorção observada para a superfície Sil-SH-Hg é:

Etilamina > n-butilamina > benzilamina > metilamina,

e a obtida para a Sil-SH-1:

Etilamina > metilamina > n-butilamina > benzilamina.

Com exceção da metilamina, a adsorção sobre a Sil-SH-Hg foi sempre maior do que a Sil-SH-1.

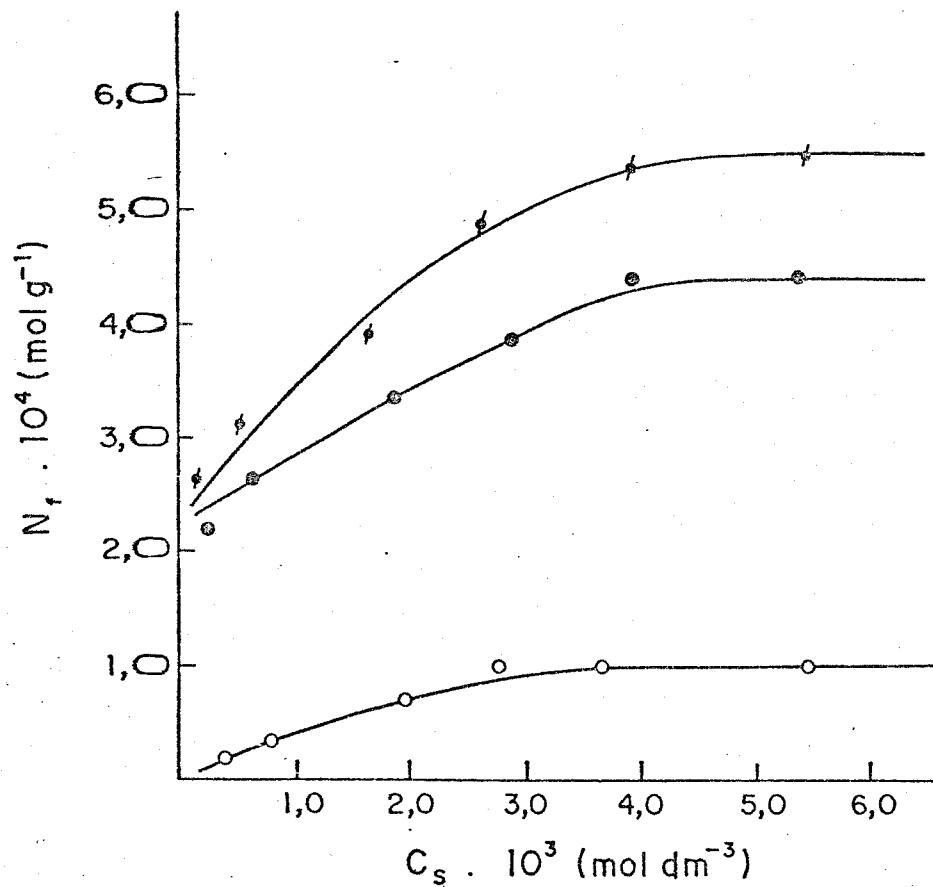


Figura 53: Curvas de adsorção de metilamina sobre Sil-SH-1(∇) e Sil-SH-Hg(\bullet) e a respectiva resultante(\circ).

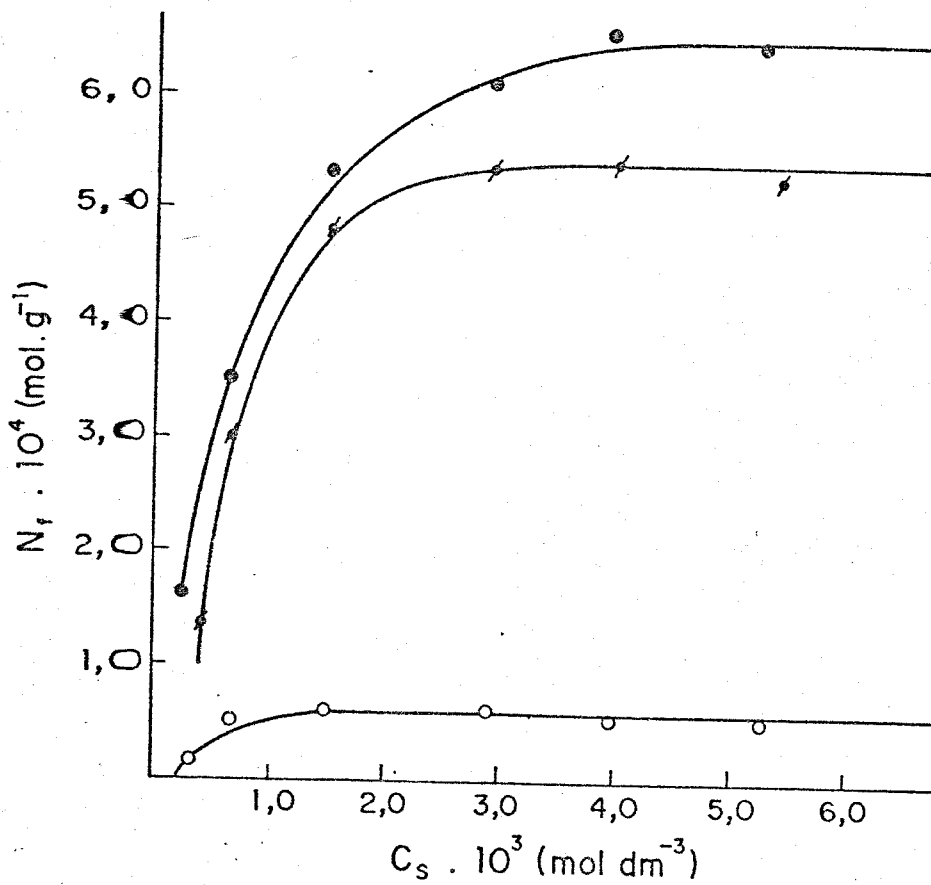


Figura 54: Curvas de adsorção de etilamina sobre Sil-SH-1(♦) e Sil-SH-Hg(●) e a respectiva resultante(o).

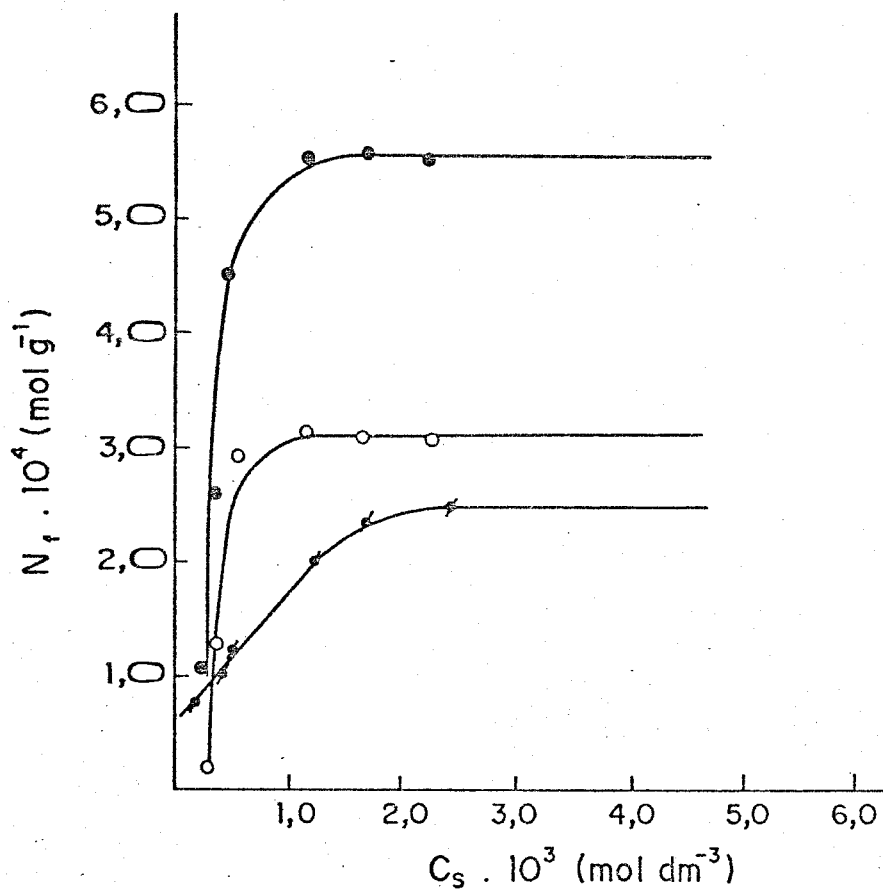


Figura 55: Curvas de adsorção de n-butilamina sobre Sil-SH-1(▲) e Sil-SH-Hg(●) e a respectiva resultante(○).

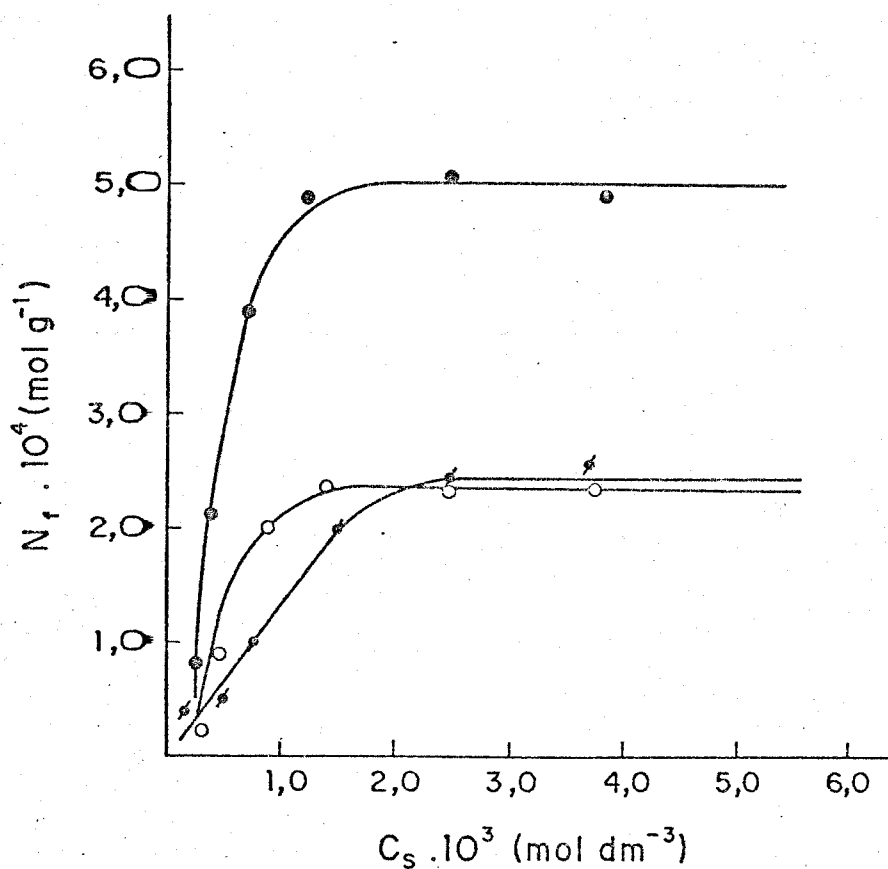


Figura 56: Curvas de adsorção de benzilamina sobre Sil-SH-1(⊘) e Sil-SH-Hg(●) e a respectiva resultante(○).

5 - CONCLUSÕES

Sílicas gel, de área superficial 321 ± 1 e 270 ± 1 $m^2 g^{-1}$, sofreram o ancoramento do ligante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, em xileno (Sil-SH-1 e SH-3) e em meio aquoso (Sil-SH-2 e SH-4). As análises elementares sempre indicaram maior quantidade de enxofre quando a água era colocada no meio reacional. Posteriormente, essas superfícies foram oxidadas com solução de $KMnO_4$ (Sil- SO_3H -1, SO_3H -2 e SO_3H -3), onde os grupos SO_3H formados, se mostraram em maior número para a superfície de índice 3. Todas as sílicas obtidas se apresentaram com coloração branca.

Além da análise elementar, as superfícies foram caracterizadas por IV, RMN $^{13}C/MAS$ e TG. Estas técnicas confirmaram a presença das moléculas ancoradas na superfície, inclusive quando a reação de oxidação foi realizada. Utilizando a técnica de TG, foi proposto um método alternativo de análise quantitativa para algumas superfícies obtidas. O método mostrou-se mais preciso para a superfície modificada em xileno. Porém, parece que a formação de policamadas também pode ser identificada por ele.

Foram feitas adsorções dos cátions divalentes Co, Ni, Cu e Hg sobre as superfícies Sil-SH-1 e Sil- SO_3H -1, em água, acetona e etanol. Sempre pode-se observar uma rápida adsorção (meia hora) catiônica sobre as superfícies.

O mercúrio (II) foi o cátion que apresentou maior adsorção em ambas as sílicas estudadas. Para a superfície Sil-SH-1, não foi possível estabelecer efetivamente em qual solvente se dava as

maiores adsorções, devido aos altos desvios dos resultados obtidos, consequência dos graus de adsorção muito baixos para quase todos os cátions estudados. Porém, notou-se que para a superfície oxidada, as adsorções sempre foram maiores em meio aquoso. O modelo de adsorção de Langmuir apresentou boa adequação para a adsorção de Hg^{2+} sobre a Sil-SH-1 e para os demais cátions na superfície oxidada em meio aquoso. Os valores de b (ordem de 10^3), mostraram que a maioria dos cátions estudados tem mais afinidade de adsorção pela Sil-SO₃H-1.

As aminas primárias metilamina, etilamina, n-butilamina e benzilamina foram adsorvidas sobre a Sil-SH-1 e desta com mercúrio (II) adsorvido (Sil-SH-Hg). A ordem observada mostrou que a etilamina e a n-butilamina são as aminas que mais adsorveram na Sil-SH-Hg. Porém, as aminas de cadeia menor (metilamina e etilamina), apresentaram maior adsorção sobre a Sil-SH-1.

Essas aminas mostraram maior adsorção e também maior afinidade (valor de b), do que a maioria dos cátions metálicos estudados.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M.L. Bruening, D.M. Mitchell and R.M. Izatt, *Sep. Sci. Technol.*, 26 (1991) 763.
2. A. Tong, Y. Akama and S. Tanaka, *Anal. Chim. Acta*, 230 (1990) 179.
3. P. Tundo, P. Venturello and E. Angeletti, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6551.
4. D. Berek and I. Novák, *Chromatogr.*, 30 (1990) 582.
5. M.J.J. Hetema, J.W. de Haan, H.A. Claessens, A.A. Cramers, A. Deege and G. Schomburg, *J. Chromatogr.*, 540 (1991) 53.
6. R. Kocjan and S. Przeizlakowski, *Talanta*, 39 (1992) 63.
7. F. Ortega, *Anal. Chim. Acta*, 257 (1992) 79.
8. D.G. Kurth, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 336.
9. T. Nishiguchi and M. Bougauchi, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 5609.
10. Y. Kurusu and D.C. Neckers, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 1981.

— REF ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS —

11. R.K. Iler, "The chemistry of silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
12. V.A. Tertykh and L.A. Belyakova, *Mendeleev Chem J.*, 34 (1989) 159.
13. J. Oscik, "Adsorption", John Wiley & Sons, New York, 1982.
14. I. Gillis-D'Hamers, J. Philippaerts, P. Van der Voort and E. Vasant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 (1990) 3747.
15. J.P. Blitz, *Colloids Surfaces*, 63 (1992) 11.
16. B.A. Morrow and A.J. McFarlan, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1395.
17. A. Yamasaki, *Coord. Chem.*, 109 (1991) 107.
18. M.R.M.C. Santos "Imobilização de uréia, metiluréia e 1,3-Dimetiluréia sobre sílica gel - síntese, caracterização, quimissorção de cátions divalentes e termoquímica" - Tese de Doutorado - UNICAMP - Campinas 1992.
19. I.N. Polonskaya, L.A. Belyakova and V.A. Tertykh, *Soviet Progr. Chem.*, 55 (1989) 25.

20. E.M. Pakhl'ov, E.F. Voronin and A.A. Chiko, *Kinet. Catal.*, 31 (1990) 671.
21. C. Airoidi and E.F.C. Alcântara, *Colloids Surfaces*, 39 (1989) 291.
22. J.C. Moreira, L.C. Pavan and Y. Gushikem, *Mikrochim. Acta*, III (1990) 107.
23. J.G.P. Espínola, S.F. de Oliveira and C. Airoidi, *Colloids Surfaces*, no prelo.
24. A.S. Gonçalves and C. Airoidi, *Polyhedron*, 8 (1989) 2901.
25. E.I.S. Andreotti and Y. Gushikem, *J. Coll. Interf. Sci.*, 142 (1991) 97.
26. C. Airoidi, Y. Gushikem and J.G.P. Espínola, *Colloids Surfaces*, 17 (1986) 317.
27. E.F.C. Alcântara, C. Airoidi, O. Nakamura, H. Vargas and F. Paixão, *Polyhedron*, 11 (1992) 1701.
28. R.M. Silverstein, G.C. Bassler and T.C. Morrill, "Spectrometric identification of organic compounds", 4^o Ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.

29. V.M.S. Gil and C.F.G.C. Geraldaes, "Ressonância Magnética Nuclear", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
30. G.E. Maciel and D.W. Sindorf, *Colloids Surfaces*, 102 (1980) 7607.
31. A.P. Legend, H. Hommel, H. Taibi, J.L. Miquel and P. Tugre, *Colloids Surfaces*, 45 (1990) 391.
32. L.T. Zhuravlev, *Langmuir*, 3 (1987) 316.
33. P. Van der Voort, I. Gillis-D'Hamers and E. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 (1990) 3751.
34. U. Deschler, P. Kleinschmitt and P. Panster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 236.
35. L.T. Kubota, Y. Gushikem, S. Castro and J.C. Moreira, *Colloids Surfaces*, 57 (1991) 11.
36. J.W. de Haan, H.M. van der Bogaert, J.J. Ponjeé and L.J.M. van de Ven, *J. Coll. Interf. Sci.*, 110 (1986) 591.
37. R.M. Izatt, R.L. Bruening, J.S. Bradshaw, J.D. Lamb and J.J. Christensen, *Pure Appl. Chem.*, 60 (1988) 453.

— REF ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS —

38. M. Kato and H. Shimofuruya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 1592.
39. R.A. Bulman, A.J. Wedgwood and G. Szabo, *Sci. Tot. Envir.*, 114 (1992) 215.
40. G.V. Myasodova, N.I. Shcherbinina and S.B. Savvin, *J. Anal. Chem. USSR*, 38 (1983) 1148.
41. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361.
42. A.M.G. da Silva, V.A.M. Svaes and J.C.G. Calado, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 755.
43. R.M.V. Assunção and T. Morita, "Manual de solução, reagentes e solventes", 1^a Ed., Editora E. Blücher LTDA, São Paulo, 1968.
44. N. Baccan, J.C. de Andrade, O.E.S. Godinho and J.S. Barone, "Química Analítica Quantitativa Elementar", 2^a Ed., Editora da Unicamp, Campinas, 1979.
45. B.B. Wheals, *J. Chromatogr.*, 177 (1979) 263.
46. G. V. Lisichkin, G.V. Kudryavtsev and P.N. Nesterenko, *J. Anal. Chem. USSR*, 38 (1984) 1288.

— REF E R Ê N C I A S B I B L I O G R Á F I C A S —

47. A.G. Howard, M. Volkan and Y. Ataman, *Analyst*, 112 (1987) 159.
48. R.G. Bowman and R.L. Burwell Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 159.
49. Mei-Yu Huang, R. Wu and Li-Ren Jiang, *Polym. Bull.*, 9 (1983) 5.
50. B.A. Morrow and A.J. McFarlan, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1395.
51. S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
52. Manual de instruções do aparelho Flowsorb II 2300 da Micromeritics (1987).
53. U. Koklu and S. Tascioglu, *Chim. Acta Turc.*, 16 (1988) 283.
54. H.A. Flaschka, "EDTA titration, an Introduction to theory and practice", Pergamon Press, Oxford, 2nd Ed., New York (1967).
55. E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of traces of metals", 2nd Ed., Interscience Publishers, New York, 1954.
56. A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5th Ed., John Wiley & Sons, New York (1990).

— REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS —

57. S. Kitahara, K. Takada, T. Sakata and H. Muraishi, *J. Coll. Interf. Sci.*, 84 (1981) 519.
58. A. Campiglião, *Microchem. J.*, 41 (1990) 132.
59. W. Wasiak, *Chromatogr.*, 23 (1987) 423.
60. A. Aydin, U. Koklu and S. Tascioglu, *Chim. Acta Turc.*, 15 (1984) 91.
61. Ü. Köklü, *Chim. Acta Turc.*, 12 (1984) 265.
62. R.C. Retamero, "Extração de ions lantanídeos (III) de solução aquosa pelo sal de sódio da N (4-aminobenzoato)-propil-silica gel", Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 1991.
63. L.C. Sander and S.A. Wise, *CRC Crit. Rev. Analyt. Chem.*, 18 (1987) 299.
64. P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserré and J.J. Benattar, *Langmuir*, 7 (1991) 1647.
65. H. Engelhardt, H. Low and W. Gotzinger, *J. Chromatogr.*, 544 (1991) 371.

— REF E R Ê N C I A S B I B L I O G R Á F I C A S —

66. G. Cote, F. M. Chen and D. Bauer, *Solv Extrac. Ion Exch.*, 9 (1991) 289.
67. G.V. Kudryavtsev, S.Z. Bernadyuk and G.V. Lisichkin, *Russ. Chem. Rev.*, 58 (1989) 406.
68. D.I. Gisch- and D.A. Nelson, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 12 (1989) 478.
69. Y. Wang, H. Liu and Y. Jiang, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, (1989) 1878 .
70. G.E. Maciel, D.W. Sindorf and V.J. Bartuska, *J. Chromatogr.*, 205 (1981) 438.
71. S. Patay, "The Chemistry of thiol group", John Wiley & Sons, New York, 1974.
72. E. Grushka and E.J. Kikta Jr., *Anal. Chem.*, 99 (1977) 1004 A
73. D.W., Sindorf and G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 5516.
74. G.V. Lisichkin and G.V. Kudryavtsev, *Dokl. Chem.*, 247 (1979) 335.

— REF ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS —

75. E. Bayer, K. Albert, J. Reiners, M. Nieder and D. Muller, *J. Chromatogr.* **264** (1983) 197.

76. K. Terada, *Anal. Sci.*, **7** (1991) 187.

APÊNDICE A

Quimissorção dos cloretos metálicos sobre a Sil-SH-1 e Sil-SO₃H-1.

Tabela 1. Quimissorção de CoCl_2 sobre Sil-SH-1 em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
104,87	0,24	0,23	0,12	0,45	36,3
104,27	0,47	0,47	0,09	0,93	194,2
105,82	0,94	0,93	0,14	1,85	130,3
102,45	1,88	1,85	0,29	3,70	126,3
101,88	2,12	2,08	0,32	4,15	105,6
101,23	2,35	2,32	0,30	4,60	155,4

Tabela 2. Quimissorção de CoCl_2 sobre Sil-SH-1 em água a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
101,47	0,24	0,20	0,40	0,04	1,02
103,31	0,48	0,37	1,02	0,75	7,35
101,39	0,72	0,58	1,43	1,15	8,04
99,79	0,96	0,85	1,10	1,70	15,45
99,51	2,16	2,10	0,60	4,20	69,65
108,07	2,40	2,33	0,65	4,65	71,76

Tabela 3. Quimissorção de CoCl_2 sobre $\text{Sil-SO}_3\text{H-1}$ em água a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
101,47	0,20	0,10	0,97	0,20	2,07
103,31	0,39	0,31	0,82	0,62	7,53
101,39	0,59	0,50	0,87	1,01	11,67
99,79	0,79	0,71	0,80	1,44	17,95
98,09	1,19	1,03	1,43	2,05	14,33
108,07	1,98	1,82	1,48	3,65	24,66

Tabela 4. Quimissorção de CoCl_2 sobre Sil-SH-1 em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
100,83	0,24	0,23	0,16	0,45	28,30
112,50	0,48	0,42	0,50	0,85	16,77
101,35	0,72	0,70	0,30	1,40	61,67
101,34	0,96	0,95	0,20	1,90	137,68
100,55	2,17	2,15	0,25	4,30	216,08
99,87	2,41	2,38	0,30	4,75	158,33

Tabela 5. Quimissorção de CoCl_2 sobre $\text{Sil-SO}_3\text{H-1}$ em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
101,58	0,24	0,17	0,72	0,34	4,73
100,98	0,49	0,39	0,94	0,78	8,29
102,60	0,73	0,63	0,96	1,26	13,19
102,15	1,45	1,28	1,66	2,55	15,36
101,96	2,18	1,98	1,96	3,95	20,15
100,98	2,43	2,22	2,08	4,45	21,39

Tabela 6. Quimissorção de CoCl_2 sobre $\text{Sil-SO}_3\text{H-1}$ em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
101,48	0,23	0,15	0,95	0,25	2,74
103,46	0,39	0,37	0,70	0,59	7,53
101,55	0,59	0,56	0,87	1,26	11,67
99,79	0,79	0,89	0,95	1,62	12,97
105,09	1,29	1,03	1,17	1,95	17,45

Tabela 7. Quimissorção de CuCl_2 sobre Sil-SH-1 em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
104,72	0,24	0,19	0,50	0,38	7,66
101,89	0,48	0,39	0,97	0,77	1,79
105,02	0,97	0,85	1,12	1,70	15,18
108,12	1,45	1,39	0,60	2,77	49,91
111,56	1,94	1,86	0,77	3,72	51,88
103,90	2,42	2,38	0,40	4,75	123,38

Tabela 8. Quimissorção de CuCl_2 sobre Sil-SO₃H-1 em acetona a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
106,14	0,24	0,20	0,35	0,41	1,01
102,65	0,48	0,45	0,38	0,89	2,34
103,07	0,97	0,93	0,42	1,87	4,44
102,07	1,45	1,41	0,23	2,93	32,78
101,68	1,94	1,92	0,20	3,84	194,92
103,28	2,42	2,40	0,25	4,80	247,42

Tabela 9. Quimissorção de CuCl_2 sobre $\text{Sil-SO}_3\text{H-1}$ em água a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
107,77	0, 22	0,15	0,63	0,30	4,75
105,16	0, 44	0,36	0,76	0,71	9,33
106,33	0, 86	0,77	0,89	1,53	17,13
109,66	1, 29	1,16	1,16	2,32	20,00
111,34	1, 72	1,62	8,98	3,23	35,97
102,73	2, 15	2,04	1,07	4,09	38,22

Tabela 10. Quimissorção de CuCl_2 sobre Sil-SH-1 em água a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
102,01	0, 22	0,19	0,22	0,39	18,05
103,86	0, 44	0,41	0,24	0,82	34,17
120,87	0, 87	0,80	0,29	1,65	56,90
102,96	1, 31	1,28	0,30	2,50	85,62
105,96	1, 74	1,70	0,38	3,40	90,43
105,13	2, 17	2,13	0,38	4,25	111,84

Tabela 11. Quimissorção de HgCl_2 sobre Sil-SH-1 em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
100,25	0,25	—	2,44	—	—
100,49	0,49	0,01	4,77	0,02	0,04
102,84	0,98	0,33	6,32	0,66	1,04
100,35	1,47	0,79	6,72	1,59	2,37
101,11	2,45	1,70	7,42	3,40	4,58

Tabela 12. Quimissorção de HgCl_2 sobre Sil-SO₃H-1 em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
107,68	0,25	0,13	1,07	0,26	2,43
100,79	0,49	0,20	2,83	0,41	1,51
101,90	0,98	0,61	3,63	1,22	3,36
101,04	1,47	1,08	3,86	2,15	5,57
104,02	1,96	1,53	4,13	3,05	7,38
107,63	2,45	2,00	4,18	4,00	9,57

Tabela 13. Quimissorção de HgCl_2 sobre $\text{Sil-SO}_3\text{H-1}$ em água a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
102,66	0,25	0,02	2,26	0,04	0,18
119,36	0,50	0,07	3,60	0,15	0,40
102,24	1,01	0,08	4,00	1,40	1,25
101,66	1,51	1,04	4,62	2,07	4,48
101,65	2,01	1,51	4,92	3,02	6,14
103,45	2,52	1,98	5,22	3,95	7,57

Tabela 14. Quimissorção de NiCl_2 sobre $\text{Sil-SO}_3\text{H-1}$ em água a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
101,82	0,20	0,15	0,49	0,30	6,11
101,20	0,40	0,30	0,99	0,60	6,07
102,58	0,80	0,63	1,69	1,25	7,40
103,02	1,20	1,03	1,65	2,05	12,42
105,18	1,80	1,63	1,62	3,25	20,00
105,86	2,00	1,83	1,60	3,65	22,81

Tabela 15. Quimissorção de NiCl_2 sobre Sil-SH-1 em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
101,89	0,26	0,25	0,88	0,50	5,66
103,60	0,52	0,44	0,80	0,87	10,99
102,55	1,03	0,93	0,93	1,85	19,98
101,19	1,55	1,44	0,55	3,01	76,20
105,98	2,58	2,53	0,65	5,28	93,27

Tabela 16. Quimissorção de NiCl_2 sobre Sil-SO₃H-1 em etanol a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
103,49	0,26	0,25	0,08	0,50	57,47
104,49	0,52	0,50	0,16	1,00	61,73
100,81	1,03	1,02	0,30	2,00	67,11
105,45	1,55	1,50	0,45	3,01	63,50
109,01	2,07	2,03	0,37	4,06	110,63
101,79	2,59	2,57	0,25	5,17	526,48

A P Ê N D I C E B

Quimissorção das aminas primárias sobre a Sil-SH-1 e Sil-SH-Hg.

Tabela 1. Quimi ssorção de metilamina sobre Sil-SH-1 a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
102,20	0, 31	0,10	2,00	0,33	1,05
110,10	0, 62	0,31	2,77	0,61	3,00
120,01	1, 24	0,91	3,42	1,45	6,00
100,30	1, 80	1,30	3,93	3,72	9,25
110,10	2, 43	2,00	4,90	4,92	12,50

Tabela 2. Quimi ssorção de metilamina sobre Sil-SH-Hg a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
109,26	0, 31	0,10	1,92	0,21	1,08
118,34	0, 63	0,31	2,64	0,63	2,38
103,17	1, 25	0,91	3,29	1,82	5,53
119,39	1, 88	1,42	3,85	2,84	7,38
122,61	2, 51	1,98	4,32	3,96	9,17
104,22	3, 14	2,68	4,40	5,36	12,20

Tabela 3. Quimi-ssorção de etilamina sobre Sil-SH-1 a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_{\infty} \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
100,32	0,35	0,13	1,30	0,34	1,48
110,47	0,69	0,32	3,00	0,69	1,79
115,20	1,40	0,75	4,84	1,53	2,63
117,00	2,10	1,47	5,32	2,92	4,60
105,12	2,79	2,03	5,40	4,00	5,93
101,21	3,50	2,75	5,21	5,33	8,00

Tabela 4. Quimi-ssorção de etilamina sobre Sil-SH-Hg a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_{\infty} \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
105,02	0,34	0,13	1,52	0,32	1,50
105,89	0,69	0,32	3,51	0,64	1,82
117,40	1,38	0,75	5,37	1,50	2,79
103,63	2,08	1,45	6,08	2,89	4,75
117,47	2,77	2,00	6,55	3,97	6,06
105,70	3,46	2,72	6,49	5,30	8,17

Tabela 5. Quimi-ssorção de n-butilamina sobre Sil-SH-1 a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
100,35	0,19	0,07	0,75	0,14	1,31
103,50	0,39	0,28	1,00	0,24	0,98
120,60	0,78	0,24	1,30	0,67	1,10
105,40	1,12	0,39	1,90	1,25	2,53
127,90	1,50	0,87	2,30	1,73	2,98
112,53	1,83	1,22	2,50	2,47	3,42

Tabela 6. Quimi-ssorção de n-butilamina sobre Sil-SH-Hg a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
112,21	0,19	0,07	1,13	0,13	1,27
103,42	0,39	0,23	2,57	0,23	0,89
120,48	0,77	0,26	4,52	0,46	1,02
105,28	1,16	0,58	5,51	1,16	2,11
127,79	1,55	0,80	5,55	1,68	2,73
112,15	2,00	1,10	5,50	2,25	3,03

Tabela 7. Quimissorção de benzilamina sobre Sil-SH-1 a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
100,10	0,19	0,08	0,70	0,32	3,42
119,32	0,39	0,29	0,50	0,51	2,25
100,24	0,89	0,28	1,05	0,77	3,52
101,46	1,07	0,40	2,00	1,16	4,39
122,70	1,70	0,88	2,47	2,47	5,32
100,25	2,12	1,31	2,53	3,75	5,10

Tabela 8. Quimissorção de benzilamina sobre Sil-SH-Hg a 298 K.

$m \cdot 10^3$	$N_a \cdot 10^4$	$N_s \cdot 10^4$	$N_f \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^3$	C_s/N_f
g	mmol	mol	mol g ⁻¹	mol dm ⁻³	g dm ⁻³
101,12	0,19	0,07	1,02	0,12	2,34
112,13	0,39	0,25	2,12	0,44	1,95
124,70	0,78	0,34	3,90	0,75	2,12
102,25	1,16	0,60	4,91	1,13	3,03
112,53	1,65	0,90	5,03	2,50	3,74
127,70	2,03	1,30	4,89	3,85	4,27

APÊNDICE C

Listagem do programa escrito na linguagem BASIC, usado para o cálculo das porcentagens de enxofre nas sílicas modificadas, utilizando os dados termogravimétricos.

```

5 REM programa para analises quantitativas de silicas
30 INPUT "Entre com o valor da area = ";A
35 PRINT
40 INPUT "Entre com o valor de beta = ";B
50 C=(B*A*1E+18)
60 D=(C/6.023E+23)
65 PRINT
70 INPUT "Massa da silica pura (mg) = ";E
75 PRINT
80 INPUT "Primeira perda de massa (%) = ";F
85 PRINT
90 INPUT "Proxima(s) perda(s) de massa (%) = ";G
95 PRINT
100 INPUT "Massa da silica modificada (mg) = ";H
105 PRINT
110 INPUT "Primeira perda de massa (%) = ";I
115 PRINT
120 INPUT "Proxima(s) perda(s) de massa (%) = ";J
130 L=E-(F*.01)*E
140 M=H-(I*.01)*H
145 PRINT
150 INPUT "Quantidade de silanois ocupados (%) = ";O
155 PRINT
160 P=100-O

```

```

170 Q=(P*.01)*D
180 R=(M*G)/L
190 T=(Q*R)/D
200 U=J-T
210 V=M*U*.01
220 INPUT "Entre com PM da estrutura de perda (g) = ";X
230 Y=V*.001/X
235 PRINT
240 INPUT "Entre com o PA do elemento desejado (g) = ";W
245 PRINT
250 INPUT "Entre com o número de átomos do elemento = ";N
260 Z=Y*N
270 S=Z*1000/H
271 K=S*W*100
275 CLS
280 PRINT "Valor de alfa = ";D;" moles por grama de silica"
290 PRINT "nao reagiram = ";Q;" moles de OH por grama de silica"
295 PRINT
300 PRINT "Massa anidra de silica pura = ";L;"mg"
310 PRINT "Massa anidra de silica modificada = ";M;"mg"
320 PRINT
330 PRINT "Perda de silanois sem reagir = ";T;"%"
340 PRINT "Massa perdida no aquecimento = ";V;"mg"
350 PRINT "Esse valor corresponde a = ";Y;" moles"
360 PRINT
370 PRINT

```

```

380 PRINT "Quantidade do elemento = ";S; "moles / grama de silica"
390 PRINT
395 PRINT "Porcentagem do elemento na amostra = ";K
400 PRINT
401 PRINT
402 PRINT
403 PRINT
410 INPUT "Quer fazer novo sistema? (S/N) = ";A$
411 PRINT
412 PRINT
420 IF A$= "S" GOTO 30
421 IF A$= "s" GOTO 30
430 STOP

```