



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“NOVOS ADSORVENTES DERIVADOS DE SÍLICA GEL
MODIFICADA COM AMINAS E GLUTARALDEÍDO”.**

VAEUDO VALDIMIRO DE OLIVEIRA



João Pessoa - PB – Brasil

Julho/2008



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“NOVOS ADSORVENTES DERIVADOS DE SÍLICA GEL MODIFICADA COM AMINAS E GLUTARALDEÍDO”.

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título
de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênnia da Fonseca
Co-Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luiza Nobuko H. Arakaki

João Pessoa – PB – Brasil

Julho/2008

048n Oliveira, Vaeudo Valdimiro de.
Novos adsorventes derivados de sílica gel modificada
Com aminas e glutaraldeido/ Vaeudo Valdimiro de Oliveira-
João Pessoa, 2008.

68p: il.

Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca

Co-orientadora: Luiza Nobuko H. Arakaki

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

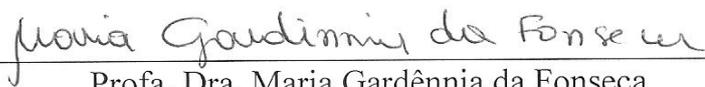
1. Sílica gel. 2. Imobilização. 3. Adsorção. 4. Sólidos
híbridos

UFPB/BC

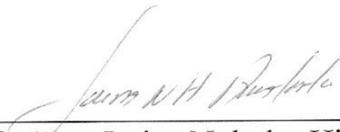
CDU:661.183.7(043)

Novos Adsorventes Derivados de Sílica Gel Modificadas com Aminas e Glutaraldeído.

Aprovada pela banca examinadora:



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Profa. Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki
2ª. Orientadora



Prof. Dr. Eduardo Aparecido Toledo
Examinador



Profa. Dra. Maria da Conceição Silva Barreto
Examinadora

“Os que confiam no Senhor serão como o Monte Sião, que não se abala, mas permanecem para sempre.”

(Salmo 125)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Valdimiro e Francisca, aos meus irmãos, cunhadas e sobrinhos, meus avós, minhas tias e tios, meus primos, pelo incentivo e pela compreensão. Dedico este trabalho com todo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus por ter me dado a vida, me iluminado e por ter me dado a oportunidade de conquistar esta grande vitória.
- ❖ A Prof. ^a Dr.^a Luiza pela orientação nestes dois anos, pela paciência, pelas sugestões e discussões e pela grande contribuição na realização deste trabalho.
- ❖ A Prof. ^a Dr.^a Gardênnia pela orientação e amizade, grande consideração e respeito que tenho pela sua pessoa, pelas sugestões e orientações que foram de grande contribuição para este trabalho. Obrigado!
- ❖ Aos amigos que fazem o grupo LCCQS: Albaneide, Ana Fernanda, Ana Paula, Ane Josana, André, Aline, Evandro, Handerson, Hudemberg, Hugo, Hulici, Israel, Jackeline, Josiane, Kátia, Márcia, Michelle, Oberto, Ramon, Verinha, Dariston, Haryane, Camyla, Saloana, Franklin, Édson e Evelyne.
- ❖ A todos os meus amigos da UEPB, em especial aos Professores Carlos Antônio, Pires, Arimatéia, Josué e a Vandeci.
- ❖ Aos amigos do LACOM, Renata, Nataly, Cristiano, André, Manoel, Gabriel e Fagner.
- ❖ Aos amigos de todas as horas: Vinicius, Moisés e George pelo apoio e pelo ombro amigo.
- ❖ A todos os professores do PPGQ, que ministraram as disciplinas do mestrado, pelos conhecimentos transferidos.

- ❖ Ao laboratório de termoquímica de materiais (LATMAT) do IQ/UNICAMP, na pessoa do professor Dr. Cláudio Airoidi;
- ❖ A Marcos Pequeno e a Glorinha secretários da Pós-Graduação pelo apoio e pela amizade.
- ❖ A Brígida Alice pela sua ajuda na correção gramatical desta dissertação
- ❖ A CAPES pela bolsa concedida.
- ❖ A todos que ajudaram na realização deste sonho seja direta ou indiretamente. Muito obrigado!

RESUMO

Título: NOVOS ADSORVENTES DERIVADOS DE SÍLICA GEL MODIFICADA COM AMINAS E GLUTARALDEÍDO.

Autor: Vaeudo Valdimiro de Oliveira

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

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki

Palavras-chave: sílica gel, imobilização, adsorção, sólidos híbridos.

Híbridos orgânico-inorgânicos derivados de sílica gel por reações de silanização tem sido amplamente investigados. Nesta direção, este trabalho teve por objetivo sintetizar e caracterizar sólidos modificados derivados de sílica gel que possam atuar com propriedades quelantes na interface sólido/líquido. A matriz precursora foi modificada organicamente por silanização com 3-aminopropiltrimetoxissilano seguido de reações subsequentes com glutaraldeído e piperazina, originando as matrizes denominadas Sil-AP, Sil-GLUT e Sil-PIPE, respectivamente. Os sólido puro e modificados foram caracterizados através das técnicas de análise elementar, termogravimetria, área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si . Os dados de análise elementar indicaram um total de 1,66; 1,38 e 1,84 mmol g⁻¹ de grupos contendo nitrogênio ancorado nas matrizes Sil-AP, Sil-GLUT e Sil-PIPE, respectivamente. Os espectros de infravermelho foram concordantes com as reações sugeridas. Os dados de RMN de Si^{29} indicaram a prevalência de grupos T² e T³ no sólido precursor Sil-AP. As matrizes Sil-GLUT e Sil-PIPE se comportaram como bons adsorventes para os cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto em soluções aquosa e etanólica.

ABSTRACT

Title: NEW ADSORBENTS DERIVED FROM MODIFIED SILICA GEL AMINES AND GLUTARALDEHYDE.

Author: Vaeudo Valdimiro de Oliveira

Adviser: Prof. Dr. Maria Gardênnia da Fonseca

Co-Adviser: Prof. Dr. Luiza Nobuko Hirota Arakaki

Keywords: silica gel, immobilization, adsorption, hybrid solids.

Organic-inorganic hybrids resulted from silica gel through silanization have been investigated. This work details about the synthesis and characterization of modified solids. In this direction, this work details the synthesis and characterization of modified solids derived from silica gel with chelating properties. The precursor silica gel was organically modified with 3-aminepropyltrimethoxy-silane and the subsequent reactions with glutaraldehyde and piperazine, resulting solids named as Sil-AP, Sil-GLUT e Sil-PIPE, respectively. The pure and modified matrices were characterized through elemental analysis, thermogravimetry, surface area, infrared spectroscopy and ^{29}Si nuclear magnetic resonance. Elemental analysis indicated 1.66; 1.38 and 1.84 mmol g^{-1} of organic groups containing nitrogen anchored onto matrices Sil-AP, Sil-GLUT and Sil-PIPE, respectively. Infrared spectra were in agreement with the suggested reactions. Si^{29}NMR data indicated the prevalence of T^2 and T^3 species in precursor solid Sil-AP. The matrices Sil-GLUT and Sil-PIPE were good adsorbents for divalent cations such as copper, nickel and cobalt in aqueous and ethalonic solutions.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	xv
1.0 INTRODUÇÃO	01
1.1 REVISÃO DA LITERATURA	03
1.1.1 Sílica gel-Estrutura e Propriedades.....	03
1.1.2 Reações de modificação química da superfície da sílica.....	07
1.1.3 Algumas aplicações da sílica funcionalizada.....	12
1.1.3.1 Adsorção de metais.....	12
1.1.3.1.1 Isotermas de adsorção.....	13
1.1.3.1.2 Modelo de adsorção para o sistema sólido/solução.....	14
1.1.3.2 Catálise.....	16
1.1.3.3 Trocadores de íons.....	17
1.1.3.4 Colunas Cromatográficas.....	18
1.1.3.5 Bioimolização-enzimas.....	19
1.1.3.6 Outras aplicações.....	21
1.2 OBJETIVOS	22
1.2.1 Objetivo geral.....	22
1.2.2 Objetivos específicos.....	22
2.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	23
2.1 Reagentes.....	23
2.2 Preparação e padronização de soluções.....	23
2.3 Limpeza e ativação da sílica gel.....	24
2.4.Funcionalização da superfície da sílica gel com 3-aminopropiltrimetóxisilano.....	25

2.5 Imobilização da molécula do glutaraldeído na superfície Sil-AP.....	26
2.6. Imobilização da molécula de piperazina na superfície Sil-GLUT.....	27
2.7Caracterizações.....	28
2.7.1 Análise elementar.....	28
2.7.2 Termogravimetria.....	29
2.7.3 Espectros na região do infravermelho.....	29
2.7.4 Determinação de área superficial.....	29
2.7.5 Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si para sólidos.....	30
2.7.6 Isotermas de adsorção.....	30
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
3.1Caracterização.....	33
3.1.2 Análise Elementar.....	33
3.1.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si para sólidos.....	35
3.1.4 Espectros na região do infravermelho.....	39
3.1.5 Termogravimetria.....	43
3.1.6 Área Superficial.....	45
3.1.7 Adsorção de metais divalentes em soluções aquosas.....	47
3.1.7.1 Ensaio adsorptivos.....	47
3.1.8 Adsorção de metais divalentes em soluções etanólicas.....	52
4.0 CONCLUSÕES.....	57
5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estrutura da sílica gel apresentando um possível poro da sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis germinais (e).....	05
Figura 1.2 Superfície simplificada da sílica gel, grupos silanóis geminais (a), grupos silanóis vicinais (b), um grupo siloxano (c) e um grupo silanol isolado (d).....	05
Figura 1.3 Diferentes formas de ligação entre moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica gel.....	06
Figura 1.4 Representação dos estágios de desidratação da sílica gel pelo tratamento térmico.....	07
Figura 1.5 Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado.....	08
Figura 1.6 Rotas heterogênea A e homogênea B utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica.....	10
Figura 1.7 Classificação das isotermas segundo Guilles.....	15
Figura 2.1 Fluxograma da reação de modificação da sílica gel com 3-APTS.....	25
Figura 2.2 Esquema do sistema operacional para modificação da sílica gel com 3-APTS.....	26

Figura 2.3 Esquema da reação de imobilização do glutaraldeído na superfície de Sil-AP.....	27
Figura 2.4 Esquema da reação de imobilização de piperazina na superfície Sil-GLUT.....	28
Figura 2.5 Relação entre a absorvância (abs) e a concentração do Cobre em solução aquosa.....	31
Figura 2.6 Relação entre a absorvância (abs) e a concentração do Níquel em solução aquosa.....	32
Figura 2.7 Relação entre a absorvância (abs) e a concentração do cobalto em solução aquosa.....	32
Figura 3.1 - Estruturas das espécies químicas do núcleo do silício na sílica gel: Q ⁴ (I), Q ³ (II) e Q ² (III).....	35
Figura 3.2 - Estruturas das espécies químicas do T: T ¹ (I), T ² (II) e T ³ (III).....	36
Figura 3.3 - Espectro de ²⁹ Si de sílica gel ativada.....	37
Figura 3.4 - Espectro de RMN ²⁹ Si da superfície Sil-AP.....	38
Figura 3.5 - Espectro de RMN ²⁹ Si da superfície Sil-GLUT.....	38
Figura 3.6 - Espectro de RMN ²⁹ Si da superfície Sil-PIPE.....	39
Figura 3.7-Espectros de IV para (a) Sílica gel; (b) Sil-AP; (c) Sil-GLUT e (d) Sil-PIPE.....	39
3.8 - Estruturas propostas para as superfícies na seqüência de reações a partir de sílica gel em meio anidro originando (a) Sil-AP; (b) Sil-GLUT e (c) Sil-PIPE.....	42

Figura 3.9 - Curva termogravimétrica da Sílica ativada (a), da matriz Sil-AP (b) da matriz Sil-GLUT (c) e da matriz Sil-PIPE (d).....	43
Figura 3.10 - Correlação entre a perda de massa obtida na termogravimetria e o numero de átomos de carbonos na cadeia orgânica imobilizada.....	45
Figura 3.11 - Relação entre os dados de área superficial e o número de carbonos da cadeia orgânica ancorada nas sílicas.....	46
3.12 - Isoterma de tempo da matriz Sil-PIPE a 298 K.....	48
Figura 3.13 - Isotermas de concentração para adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para a matriz Sil-GLUT em meio aquoso a 298 K.....	48
Figura 3.14 - Isotermas de concentração para adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para a matriz Sil-PIPE em meio aquoso a 298 K.....	50
Figura 3.15 - Forma de linearização das isotermas de concentração na adsorção de Cu^{2+} (▪), Co^{2+} (♦) e Ni^{2+} (Δ) na matriz Sil-GLUT em meio aquoso a 298 K	51
Figura 3.16 - Linearização das isotermas de concentração na adsorção de Cu^{2+} (▪), Co^{2+} (♦) e Ni^{2+} (Δ) na matriz Sil-PIPE em meio aquoso a 298 K.....	51
Figura 3.17 - Isotermas de concentração para adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para a superfície Sil-GLUT em meio etanólico a 298 K.....	52
Figura 3.18 - Isotermas de concentração para adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para a matriz Sil-PIPE em meio etanólico a 298 K.....	53
Figura 3.19 - Linearização das isotermas de concentração na adsorção de Cu^{2+} (▪), Co^{2+} (♦) e Ni^{2+} (Δ) da superfície Sil-GLUT em meio etanólico a 298 K.....	54
Figura 3.20 - Linearização das isotermas de concentração na adsorção de Cu^{2+} (▪), Co^{2+} (♦) e Ni^{2+} (Δ) da superfície Sil-PIPE em meio etanólico a 298 K.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Percentagem (%) e número de moles (mmol g^{-1}) para carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) contidos na superfície da sílica modificada obtidos através de análise elementar.....	33
Tabela 3.2 Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica e das sílicas organofuncionalizadas.....	44
Tabela 3.3 Valores de área superficial das matrizes.....	46
Tabela 3.4 Dados da adsorção da interação dos nitratos dos cátions divalentes em meio aquoso e em meio etanólico com as superfícies Sil-GLUT e Sil-PIPE.....	55

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

Sil	Sílica gel
≡Si-OH	Grupos silanóis
≡Si-O-Si≡	Grupos siloxanos
¹³C-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de carbono-13
MAS	Rotação do ângulo mágico
CP	Polarização cruzada
APTS	3-Aminopropiltrimetoxissilano
GLUT	Glutaraldeído
Torr	Torricelli
pKa	Anti-log da Constante de dissociação de um ácido fraco
EDTA	Etilenodiaminotetracetato de sódio bihidratado
Erio-T	Indicador negro de eriocromo-T
Sil-AP	Sílica funcionalizada com 3-Aminopropiltrimetoxissilano
Sil-GLUT	Sílica Sil-AP modificada com glutaraldeído
Sil-PIPE	Sílica Sil-GLUT modificada com piperazina
TG	Termogravimetria
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
C_i	Concentração inicial dos cátions
C_s	Concentração dos cátions remanescentes em solução
N^s	Quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama matriz
N_f	Quantidade de cátions fixos na matriz por grama
m	Massa da matriz
b	Constante relacionada com o equilíbrio das reações
h	Hora
T	Temperatura (K)
Δm	Perda de massa
ΔT	Intervalos de temperatura
abs	Absorção

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.0 - INTRODUÇÃO

Recentemente observa-se na literatura grande interesse na utilização de matrizes sólidas naturais ou sintéticas mecanicamente estáveis em muitas aplicações, tais como fases ligadas quimicamente em cromatografia, extração de cátions de soluções aquosas e não aquosas, reações de troca-iônica ou catalítica, eletrônica, cerâmica e também bioengenharia [1]

Nesta concepção, uma importante propriedade explorada está relacionada à adsorção de elementos-traço em superfícies sólidas, levando em consideração a separação e pré-concentração, onde um único elemento, ou uma série de elementos com características similares, pode ser separado de uma mistura complexa e determinado quantitativamente [1]. Dessa forma, a síntese de materiais multifuncionais com característica nanométrica tem sido proposta devido ao elevado potencial de aplicação nos campos acadêmicos e tecnológicos. Uma das formas de obtenção de sólidos com propriedades nanométricas é através da imobilização de moléculas orgânicas em polímeros inorgânicos, em especial a sílica gel, que surge como uma alternativa promissora neste campo. Nessa direção, sílicas organofuncionalizadas com essa característica são obtidas através do uso do método de síntese por enxertia, que permite imobilizar uma grande variedade de espécies orgânicas na superfície da matriz sílica [2].

A sílica gel amorfa é, sem dúvida, a mais estudada, com uma variedade incrível de utilidades. Um dos fatos da sílica gel ser a mais estudada está relacionado com a facilidade que esta apresenta em formar ligação covalente simples na superfície. Esta característica faz com que a sílica desperte enorme interesse em várias áreas de pesquisa, como adsorção, catálise, separação e sensores, além da possibilidade de formar híbridos inorgânico-orgânico. Em particular, o grande avanço nesse campo proveniente do método reformador resultante da formação de micelas, que possibilita a obtenção de sílicas mesoporosas. A reatividade tanto da

sílica gel amorfa propriamente dita, como de outros polímeros contendo sílica em suas superfícies, está associada à alta concentração de grupos silanóis Si-OH, os quais são centros reativos que possibilitam a imobilização de moléculas, com o objetivo de modificar a superfície e o interior dos poros [3].

1.1 - Revisão da Literatura

1.1.1 Sílica-gel – Estrutura e Propriedades

A sílica (SiO_2) pode ser natural ou sintética, cristalina ou amorfa. A sílica natural também pode ser encontrada na forma de silicatos incluindo o talco, vermiculita, montimorrilonita, caolinita, entre outros. A sílica cristalina apresenta polimorfos nas formas α e β do quartzo, a tridimita, coesita e cristobalita [4].

A sílica gel é um suporte inorgânico que contém disperso por toda sua superfície uma elevada quantidade de grupos silanóis (Si-OH), sensíveis a diversas reações, como por exemplo, agentes sililantes. Esses grupos silanóis se comportam como ácido fraco de Brønsted – Lowry, sendo responsáveis pela reatividade da sílica, e desempenhando um papel importante nos processos relacionados à sua superfície. Os grupos silanóis conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes, podendo ser hidratados através da adsorção de moléculas de água. A estrutura do suporte inorgânico é constituída por unidades tetraédricas de SiO_4 distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), como mostra a figura 1.1 [5].

A presença dos grupos silanóis foi detectada pela primeira vez em 1936 [6]. Vários estudos foram desenvolvidos no intuito de se verificar o número de grupos presentes na superfície da sílica gel, representado por α_{OH} , que normalmente é expresso por unidade de área superficial em nm^2 . Um estudo com amostras de sílica [7], utilizando o método de troca de deutério acoplado à espectrometria de massa, chegou a um valor aproximado de α_{OH} na ordem de $5,0 \text{ OH/nm}^2$. Este valor é considerado como uma constante físico-química da sílica, uma vez que este resultado independe da origem do material ou das suas características estruturais, como área superficial, tipos de poros, empacotamento das partículas e tamanho dos poros. Outros métodos confirmaram este mesmo valor para α_{OH} como, por exemplo, a termogravimetria [8]. No entanto os grupos

silanóis não apresentam uma distribuição regular, gerando dessa forma, uma irregularidade na densidade eletrônica que mostra o comportamento ácido de Brønsted - Lowry da superfície da sílica, cuja acidez exibe um pK_a próximo a 7 [5].

A sílica gel é um dos óxidos inorgânicos mais utilizados como matriz precursora para a síntese de novos materiais, através de reações simples, baseadas no ancoramento de agentes sililantes. Esta facilidade de ancoramento é possível porque a sílica é formada por unidades tetraédricas. Este polímero tem mostrado grandes aplicações na química de superfície como suporte [9]. Entre as suas diversas vantagens, destacam-se as características peculiares, como: o fato de ser termicamente estável, mantendo sua estrutura mesmo quando submetida a altas pressões. Além disso, apresenta grande estabilidade, inerte ao meio reacional, podendo ser regenerada para um posterior uso [9-12]. Essas características têm permitido a realização das reações de imobilização de moléculas orgânicas [13, 14, 15,16], ampliando seu uso como fase estacionária em cromatografia gasosa [13,17], catalisador [12], e sequestrante de metais tóxicos presentes em água e efluentes [18- 20]. Os grupos silanóis podem ser classificados em três categorias: silanóis livres (isolados), geminais e vicinais, sendo que estes últimos apresentam-se ligados através de ligações de hidrogênio conforme ilustrado na Figura 1.2.

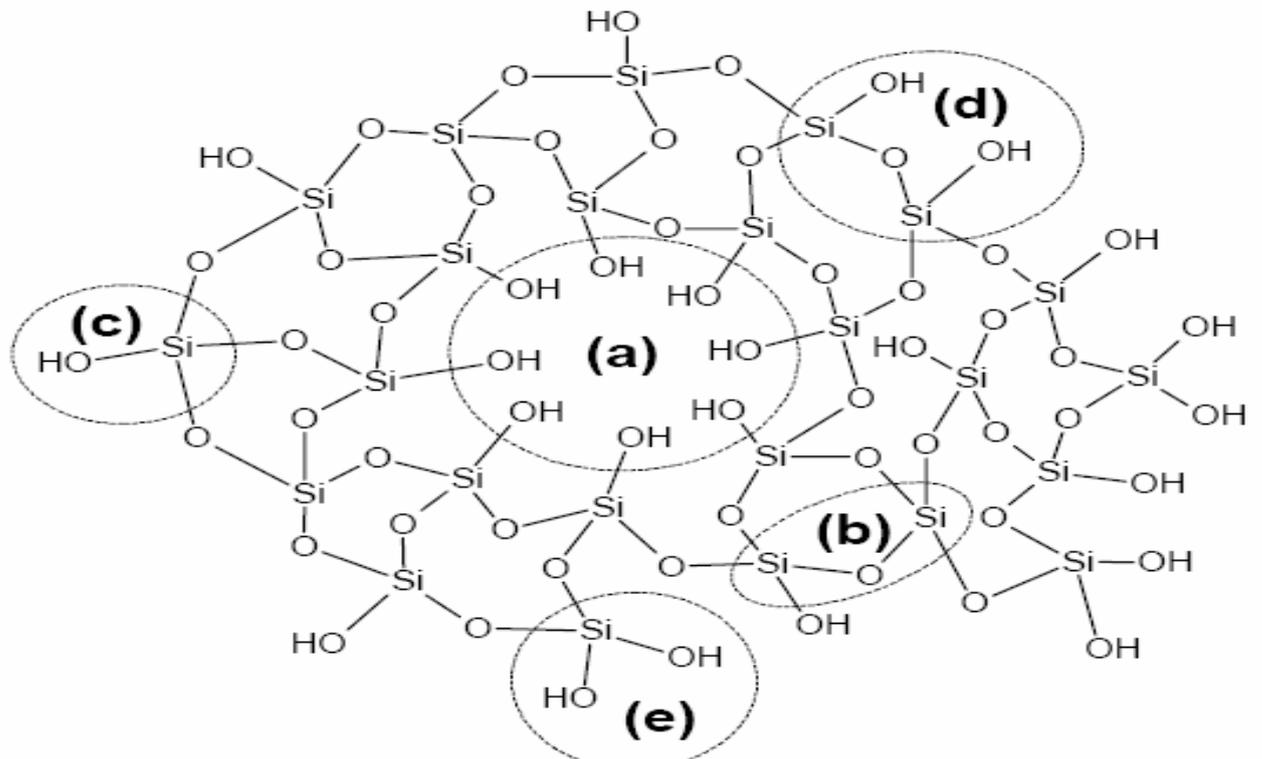


Figura 1.1 Estrutura da sílica gel mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e). *Costa, J.R. da, Dissertação de Mestrado, UFPB, 2007.*

A figura 1.2 mostra a superfície da sílica gel de forma simplificada.

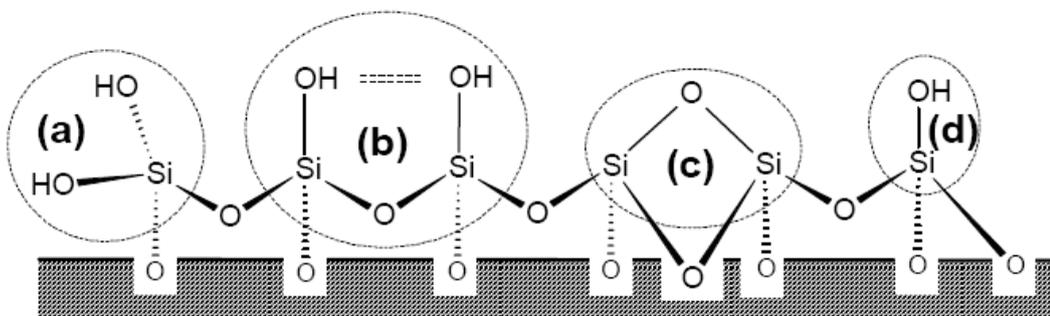


Figura 1.2 Superfície simplificada da sílica gel. O círculo (a) destaca grupos silanóis geminais, o (b) destaca grupos silanóis vicinais, o (c) um grupo siloxano e o (d) destaca um grupo silanol isolado. *Costa, J.R. da, Dissertação de Mestrado, UFPB, 2007.*

Na superfície da sílica gel pode existir, além dos grupos silanóis, moléculas de água fisissorvidas e ligadas por ligações de hidrogênio. Na figura 1.3 estão representadas moléculas de águas ligadas por ligações de hidrogênio.

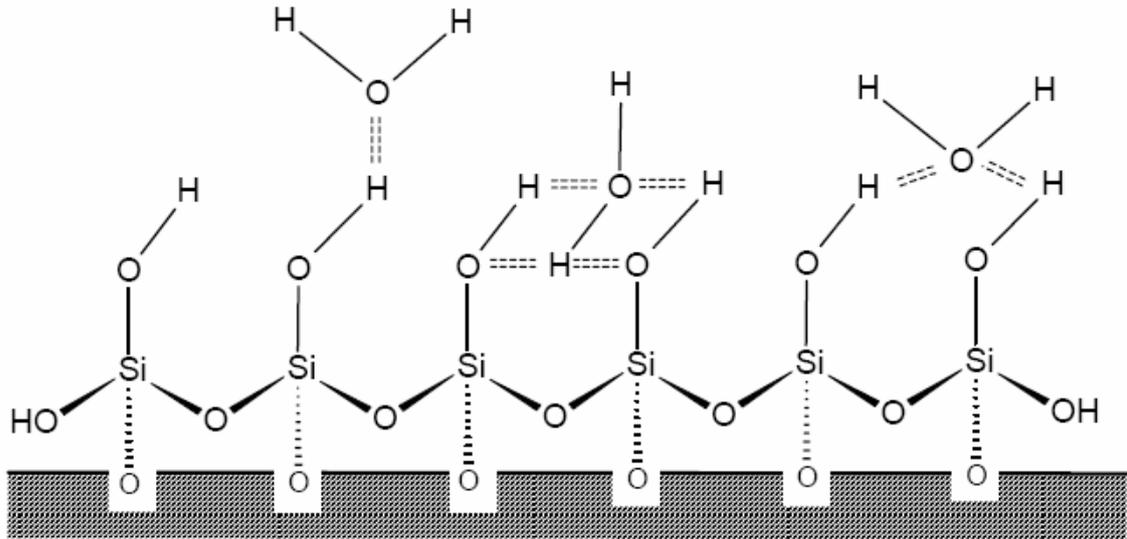


Figura 1.3 Diferentes formas de ligação entre moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica gel. *Costa, J.R. da, Dissertação de Mestrado, UFPB, 2007.*

A água adsorvida na superfície da sílica prejudica a reatividade desta superfície, porque cobre os grupos silanóis, dificultando dessa forma a aproximação dos grupos modificadores. Assim, uma maneira de se obter o maior número possível de grupos silanóis livres na superfície é submetendo a um tratamento com ácido seguido de aquecimento térmico. Estes dois procedimentos visam limpar a impurezas e remover moléculas de água fisissorvidas. Essa seqüência de processos constitui a ativação da sílica gel [8]. As moléculas fisicamente adsorvidas podem ser removidas numa temperatura de 373-423 K, neste caso o suporte é ativado sem prejudicar a estrutura e quantidades de grupos silanóis. A uma temperatura de 423 K e usando a linha de vácuo a (10^4 torr), apenas

moléculas de água ligadas aos grupos silanóis por ligações de hidrogênio são removidas [16].

Quando o sólido é submetido a uma temperatura superior a 423 K, os silanóis começam a se condensar formando os grupos siloxanos, com isto a quantidade de grupos silanóis diminui e, desta forma, reduz a reatividade da superfície. Um esquema representativo deste processo pode ser visto na Figura 1.4.

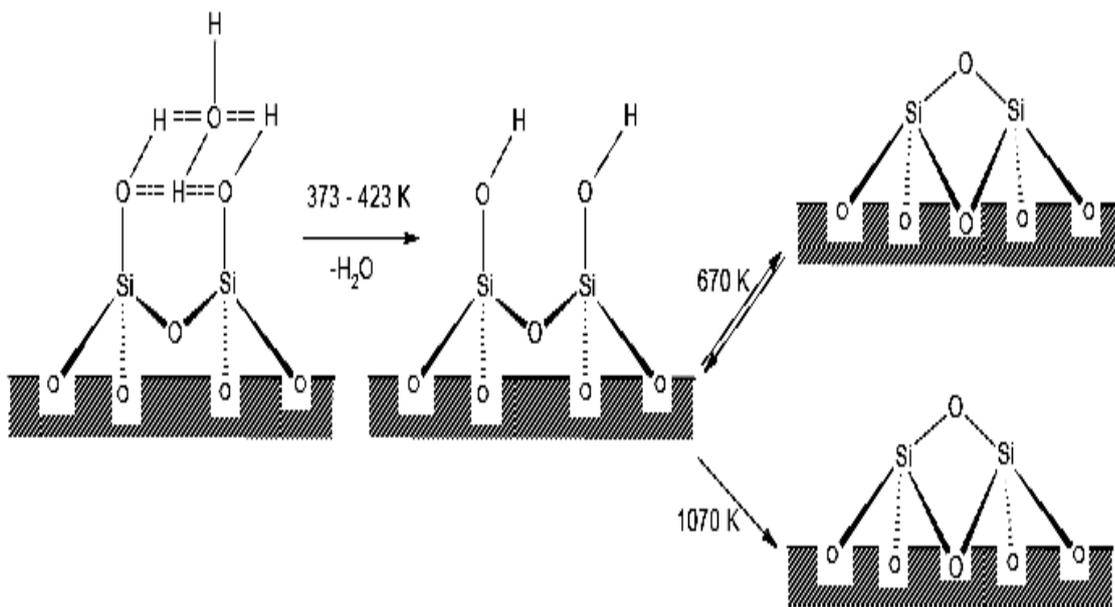


Figura 1.4 Representação dos estágios de desidratação da sílica gel pelo tratamento térmico. *Costa, J.R. da, Dissertação de Mestrado, UFPB, 2007.*

1.1.2 – Reações de modificação química da superfície da sílica

Os grupos silanóis quando reagem com os agentes sililantes, são representados pela seguinte forma genérica $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, onde $(RO)_3$ pode ser um grupo alcóxido, R é uma cadeia orgânica espaçadora como, por exemplo, grupos propil $CH_3(CH_2)_2$ e X representa o grupo funcional de

interesse. Neste caso o ancoramento pode ser de três maneiras distintas, monodentada, bidentada ou tridentada como mostra a figura 1.5 [21,22].

Observa-se que durante o processo de imobilização, esta nova superfície passa a ter propriedades diferentes, sendo denominada de organofuncionalizada. Para que ocorra a organofuncionalização é necessário haver a ativação dos grupos silanóis, facilitando desta forma, a ligação entre os compostos organossilanos, de fórmula estrutural $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, e a estrutura da sílica. Tendo em vista a extrema sensibilidade do grupo alcóxido à hidrólise, esta imobilização do agente deve ser feita em meio não aquoso e em atmosfera inerte.

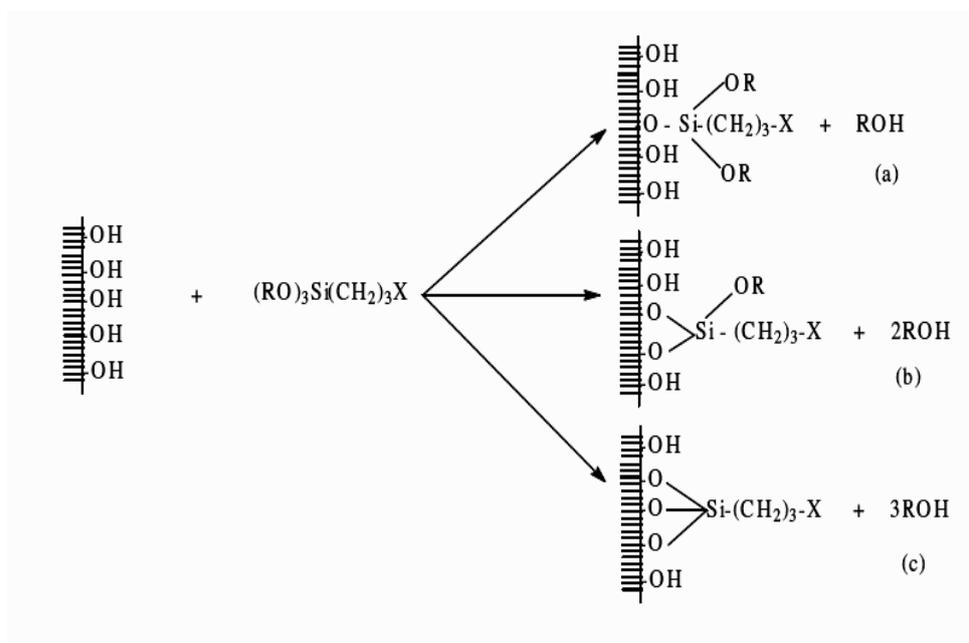


Figura 1.5 Mostra as diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado, onde X representa o grupo funcional da molécula orgânica (Cl, NH_2 , SH, etc) e R um grupo $(CH_2)_n$ com $n=1$ ou 2. Augusto Filha, V. L.S., *Dissertação de Mestrado, UFPB, 2007*.

Os agentes sililantes proporcionam uma série de diferentes reações de imobilização, originando compostos híbridos inorgânico-

orgânicos resultantes de vários tipos de materiais como sílicas modificadas, filossilicatos, sílica mesoporosa, entre outros. Esses agentes são bastante eficientes neste tipo de reação e a ligação formada entre o suporte e a parte orgânica é covalente, sendo esta possível devido à reatividade dos grupos alcóxidos com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel [13]. A presença deste componente orgânico constitui a fase quimicamente ancorada, que pode ser de natureza monomérica ou polimérica. Na estrutura monomérica, as moléculas orgânicas constituem uma camada monomolecular, ligada quimicamente à superfície. Já a estrutura polimérica é caracterizada pela formação de polímeros orgânicos, como acontece nas siliconas que são covalentemente ligadas à superfície [23,24].

Um agente sililante pode ser ancorado na superfície de um suporte inorgânico através de duas rotas ou de dois caminhos distintos. Ambas as rotas resultam em um mesmo produto de reação, no entanto há diferença no processamento da modificação do suporte e na quantidade de grupos imobilizados. Pela rota A, o organossilano é ancorado à superfície da sílica, que em seguida é modificado pelo substituinte nucleofílico de interesse. Na rota B ocorre primeiramente a substituição na molécula desejada, seguida do ancoramento do silano modificado na superfície do suporte. A rota A é mais utilizada devido às facilidades operacionais, apesar da rota B ser mais fácil de proporcionar melhores condições no processo de caracterização, levando inclusive, em muitos casos, à fixação de maior quantidade de agentes sililantes. É devido a estas propriedades que a sílica tem sido um dos materiais inorgânicos mais utilizados no processo de ancoramento envolvendo uma enorme variedade de agentes sililantes [5].

As duas rotas experimentais de imobilização de um agente na superfície de um suporte estão ilustradas na Figura 1.6.

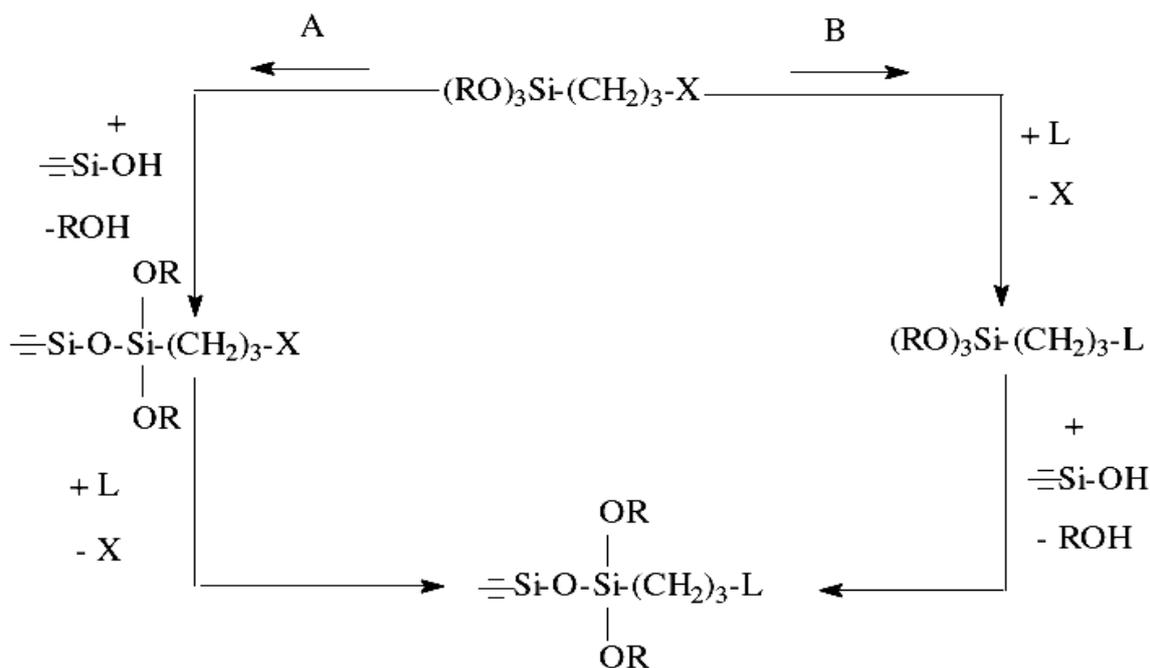


Figura 1.6 Rotas heterogênea (A) e homogênea (B) utilizada para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa um grupo metila ou etila e L um grupo substituinte nucleofílico. Augusto Filha, V. L.S., *Dissertação de Mestrado, UFPB, 2007.*

O uso de novos agentes sililantes tem sido constante na funcionalização da sílica gel. Um exemplo é o silano contendo epóxi cuja reatividade tem permitido a incorporação de aminas como etilenodiamina na reação do glicidoxipropiltrimetossilano com sílica. Uma outra possibilidade ainda foi a síntese de agentes sililantes sintetizados em laboratório [25]. Esses processos permitem a síntese dos nanocompósitos, que são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas [26]. Os nanocompósitos são materiais de natureza inorgânico/inorgânico, inorgânico/orgânico ou orgânico/inorgânico.

Do ponto de vista tecnológico, essas nanoestruturas podem ser trabalhadas quimicamente através da modificação de suas superfícies com moléculas específicas ou polímeros, o que amplia enormemente suas aplicações. Deste modo, a síntese, a modificação e o controle da matéria em escala nanométrica representam o início de uma nova era, em que é possível ter acesso a novos materiais com propriedades e comportamento microestruturados, onde se evidencia o efeito do nano [27,28].

Nanopartículas magnéticas têm largas aplicações como, por exemplos, no armazenamento de dados, nos lubrificantes, nos absorventes de onda de ressonância magnética usada como agente terapêutico em tratamento de câncer (por exemplo, hipertermia), na separação de células e na imobilização de proteínas [29]. Um material superparamagnético que apresente propriedades de nanopartículas é de grande interesse para aplicações biomédicas [30].

Uma das formas de produzir materiais de tamanho nanométrico é através do processo sol-gel o qual envolve a transição de um sistema de um estado precursor molecular pela formação de tijolos nanométrico durante o sol da fase coloidal em um gel de fase sólida e finalmente transições em um material cerâmico seco. O processo sol-gel é o método preferido para cobrir sílica com nanopartículas magnética [31]. A sílica coberta por nanopartículas magnéticas são hidrófilas, e estáveis não biodegradação. Além disso, um ponto relevante é a ótima facilidade na modificação da superfície da sílica [31].

Portanto, matrizes de sílica sintetizada são relativamente baratas e têm propriedades interessantes que incluem transparência óptica, biocompatibilidade e inércia química. A flexibilidade da técnica sol-gel e a facilidade de fabricação possibilitam criar superfícies com características estruturais e químicas que podem ser compatíveis com biomateriais [32].

Outro método para preparar materiais de nanocompósitos baseados em polímeros é a dispersão densa e uniforme de partículas de sílica em matriz polimérica por um solvente. Então estas sílicas são modificadas com agente sililante previamente para controlar a estabilidade da

dispersão. Pode-se empregar, por exemplo, uma suspensão de sílica em metiletilcetona para controlar a viscosidade [33].

1.1.3 - Algumas aplicações da sílica funcionalizada

1.1.3.1 - Adsorção de metais

A adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial, através da fisissorção (onde não há formação da ligação química) ou da quimissorção (onde há formação da ligação química), isto pode ocorrer de acordo com as forças que unem as espécies envolvidas nessa camada. Assim esse processo ocorre quando o adsorbato se fixa a uma superfície com função adsorvente. Diferentes tipos de interações são responsáveis pelas ligações que mantém juntos o adsorvente e o adsorbato [34].

Na fisissorção, o adsorbato é adsorvido sem haver mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é ligado (a) à superfície de um sólido adsorvente por forças de Van der Waals e ligações de 'hidrogênio. Já no caso da quimissorção ou adsorção química o adsorbato sofre mudanças químicas, pois há formação de ligação iônica ou covalente. Neste caso, o adsorvente e o adsorbato devem ser vistos juntos como uma nova entidade única [35]. Este tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou molécula é ligado (b) à superfície de um sólido adsorvente através de recobrimento, envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas.

A sílica gel modificada geralmente exhibe capacidade de sorção mais alta que de resinas orgânicas baseada em polímeros. Como a sílica gel, apresenta um grande número de centros reativos, isto possibilita um

grande número de moléculas orgânicas a serem imobilizadas, o que resulta em uma boa capacidade de sorção para íons metálicos [36].

A capacidade de adsorção química de metais tóxicos por suportes inorgânicos organofuncionalizados (contendo sítios ativos), apresenta uma boa seletividade quanto ao metal que será adsorvido, isto está relacionado à moleza e dureza de ácidos e bases [37]. No entanto, esta capacidade pode ser afetada por fatores como a força iônica e o pH do meio reacional [38].

1.1.3.1.1 - Isotermas de adsorção

Existem vários modelos para descrever os fenômenos de adsorção de um gás sobre uma superfície. Estes modelos são representados por expressões matemáticas distintas. A mais antiga das equações de isotermas para o sistema sólido/gás é a isoterma de Freundlich. Porém, as mais populares e de grande aceitação até os dias atuais são as isotermas de Langmuir e BET (Brunauer, Emmett e Teller) [34].

O modelo original de Langmuir está baseado na adsorção em monocamada (a adsorção ocorre na superfície do sólido), dessa forma, mesmo que a superfície esteja totalmente coberta, o número de moléculas adsorvidas não pode exceder o número de sítios ativos presente na superfície do sólido. A monocamada de adsorção protege completamente a ação das forças de adsorção e assim inibe a formação de uma outra camada. Além disso, este modelo mostra que o efeito de adsorção pode produzir um efeito térmico independente da extensão da superfície, onde a intensidade é semelhante às interações entre átomos e moléculas no estado sólido. Acontece que este modelo original já sofreu muitas adaptações, entre elas têm-se o caso da teoria de Brunauer, Emmett e Teller, que é uma ampliação do modelo original para englobar também adsorção gasosa em multicamada [39]. A adsorção em solução é de grande importância prática e o modelo monomolecular de Langmuir é

bastante utilizado para esse propósito. A adsorção em solução é um processo mais complexo que uma adsorção gás-sólido, devido às interações adicionais envolvidas no sistema, como interações adsorvente/solvente, solvente/solvente e solvente/adsorbato, as quais devem ser consideradas, ao se analisar cuidadosamente sistemas desse tipo.

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

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

Onde C_s é a concentração dos cátions remanescentes em solução (mol/dm^3) após o equilíbrio da reação, N_f é a quantidade adsorvida pela matriz, N^s é a quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama de matriz (mol/g), que depende do número de centros básicos de adsorção e da intensidade do processo e b é um parâmetro associado ao equilíbrio da reação. Os valores desconhecidos da equação (N^s e b) podem ser determinados a partir de coeficientes angulares e lineares seguido da linearização das isotermas [40].

No entanto este modelo não se emprega a todos os tipos de materiais desenvolvidos, pois este não leva em consideração alguns fatores importantes como tipos de centros básicos, energias de solvatação, entre outros. Porém, a equação modificada de Langmuir tem sido usado e dado resultado satisfatório em diversos sistemas [20,40].

1.1.3.1.2 - Modelos de adsorção para o sistema sólido/solução

Usando-se a forma inicial das isotermas, GILLES [40] classificou as isotermas de adsorção sólido-líquido em quatro tipos: S, L, H e C. Estas

por sua vez apresentam subclasses, dependendo do comportamento em concentração mais alta, como mostra a Figura 1.7.

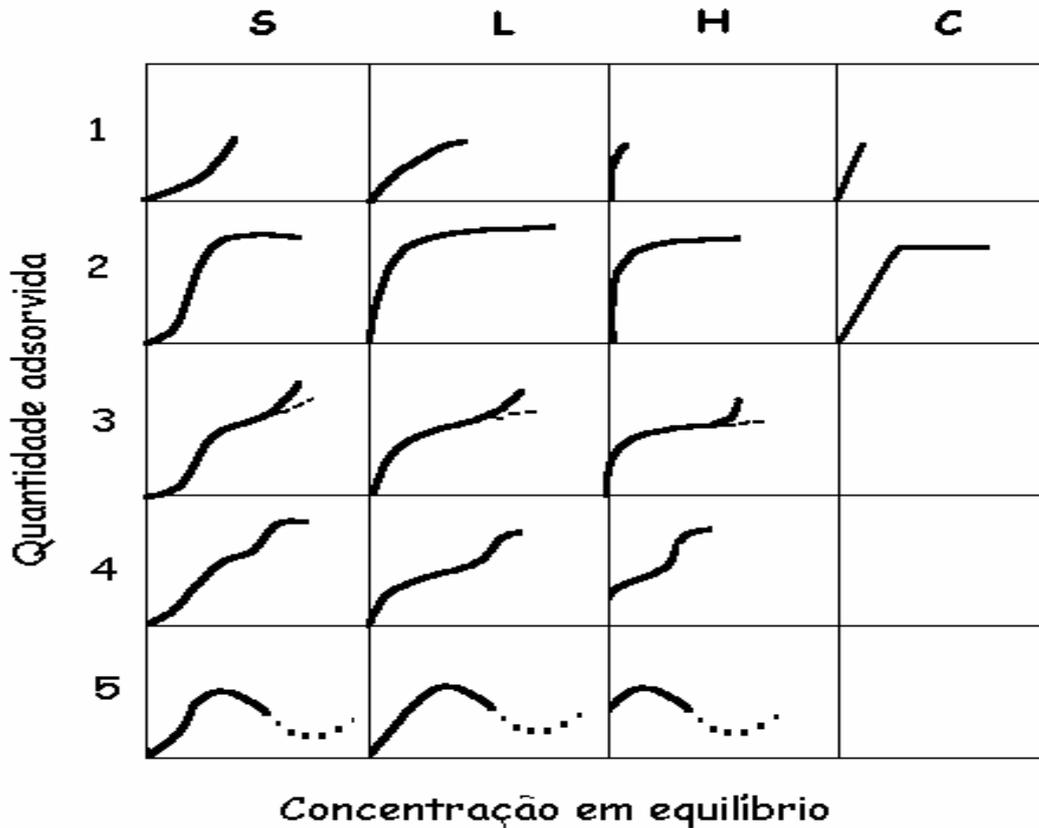


Figura 1.7 Classificação das isotermas segundo Gilles.

A caracterização das classes é a seguinte:

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

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

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

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

1.1.3.2 - Catálise

Sólidos mesoporosos assim como a sílica gel do tipo cromatográfica são utilizados em catálise heterogênea. Normalmente estes suportes são funcionalizados com organossilanos que são baratos e fáceis de serem incorporados nas superfícies, os quais desempenham propriedades complexantes para metais de transição. Estes sólidos quando suportados com metais de transição funcionam como catalisadores [41].

Há um interesse ambiental renovador em desenvolver catalisadores de metal com ligantes multidentados ancorados em polímeros [42-44]. Catalisadores de metais suportados em polímero insolúveis mostram vida mais longa e eficiência mais alta comparadas com catalisadores homogêneos devido ao fato que eles são facilmente separados dos reagentes e produtos. Estes catalisadores aumentam o tamanho da área de contato e a seletividade posicional comparado a catalisadores homogêneos. O uso de polímero inorgânico como suporte impõe um ambiente projetado especialmente ao redor do local catalítico [45]. Além disso, a imobilização pode prevenir agregação molecular ou a própria destruição de reações bimoleculares das quais conduzem a desativação dos sítios catalíticos [46].

Os catalisadores ancorados na superfície da sílica apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, tais como:

- a) Atua como agente quelante na remoção de íons metálicos;
- b) é usado na extração, separação e preconcentração de diferentes matrizes [36];
- c) apresenta boa estabilidade mecânica e térmica, menos suscetibilidade para se expandir, e decadência de radiação [93].

1.1.3.3 - Trocadores de íons

A aplicação de materiais no processo de troca iônica surgiu com o uso de produtos naturais como argilas, zeólitas e ácidos húmicos no tratamento de água. O primeiro trocador iônico utilizado comercialmente foi o gel aluminossilicato amorfo, muito embora o mesmo apresente instabilidade química diante de soluções ácidas. O primeiro trocador sintético de íon foi obtido a partir da síntese de um material poroso com uma mistura de fenol e formaldeído, este material atualmente é denominado de resina de troca iônica [47].

Os trocadores de íons quimicamente ancorados na superfície da sílica gel, e em outros suportes minerais, são produzidos em escala semi-industrial [34]. Em troca iônica, as cargas dos íons positivos ou negativos presentes na estrutura do mineral são compensada pelas cargas dos metais em solução que passam para fase sólida [48].

A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por conseqüência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material [48].

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal. Entretanto, o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, da temperatura, da presença de interferentes e de vários outros fatores, podendo ter um valor variável em função de determinada aplicação [46].

Os trocadores iônicos mais eficientes podem ser obtidos através da policondensação de silanos bifuncionais. Estes tipos de materiais possuem

vários grupos funcionais na sua superfície, os quais estão ligados diretamente a matrizes via carbono-silício, o que os torna resistentes à hidrólise. A maior vantagem é que esse tipo de trocador iônico é também estável a altas temperaturas. Como exemplo tem a policondensação do agente organofuncionalizado nanométrico contendo amina terciária [34].

1.1.3.4 - Colunas cromatográficas

Cromatografia é um termo genérico, aplicado a um processo de separação físico-químico, o qual é baseado principalmente nos fenômenos de adsorção e partição. Este termo foi escolhido porque as primeiras separações foram realizadas em substâncias coloridas. Um processo cromatográfico envolve uma fase móvel (que pode ser um líquido ou um gás) e uma fase estacionária. A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido. Na fase móvel (o líquido ou o gás) fica impregnado em um sólido (suporte) e o fenômeno mais atuante é a partição. No primeiro caso, tem predominância da adsorção. Assim podemos classificar a cromatografia em dois tipos gerais: Cromatografia de adsorção e cromatografia de partição [49].

O suporte tem a função de fixar dentro da coluna a fase estacionária. É necessário que o suporte seja quimicamente inerte e também cataliticamente inerte. E o material a ser empregado também não pode exibir área superficial maior que 50 m²/g, alta porosidade, nem grande poder de adsorção [49].

O uso de fase estacionária, formadas por sílicas imobilizadas com os mais diferentes ligantes, como etilenimina, etilenossulfeto, presos à estrutura polimérica inorgânica da sílica, pode-se comparar aos efeitos de separação de um conjunto de moléculas de mesma fase contendo um cátion metálico complexado com os centros básicos. Em determinados casos, a formação de um complexo pode permitir a esperada seletividade na separação [49].

Uma das recentes tendências prevaletentes de estudos cromatográficos é procurar fases estacionárias novas chamadas de monólitos [50–52]. A coluna monolítica é preenchida com um corpo sólido poroso com poros internos de tamanho nanométrico e por canais de tamanho micrométrico. Particularmente, coluna de monólito é empregada em eletrocromatografia capilar (CEC) [53].

As propriedades essenciais da fase estacionária de uma coluna cromatográfica são: Estabilidade hidrolítica e térmica, não expandem e apresentam uma rápida cinética de troca, todas essas propriedades são encontradas nas sílicas quimicamente modificadas [54].

1.1.3.5 - Bioimobilização - enzimas

As enzimas são catalisadores que podem executar a função de induzir, governar e melhorar o rendimento das reações.

Apesar dessas vantagens, a aplicação industrial de enzimas tem sido limitada por vários fatores; principalmente pelo alto custo das enzimas, da instabilidade e disponível em pequenas quantidades. Além disso, as enzimas são solúveis em solução aquosa e é muito difícil recupera-las dos efluentes dos reatores no final do processo catalítico, tornando-a muito onerosa a sua recuperação. Mas a estabilidade das enzimas pode ser melhorada se uma técnica adequada de imobilização for empregada. Por exemplo, as β -galactosidases. Existem vários procedimentos para imobilização: fixação ou união a suportes porosos por adsorção, interação iônica, afinidade, formação de complexos com metais (quelação) e formação de ligações covalentes [55].

Cristais de sílica derivados do processo sol-gel são popularmente usados para a imobilização de biomoléculas devido à sua porosidade, transparência, estabilidade química e preparação conveniente [56]. Um número muito grande de enzimas foi imobilizado dentro de cristais pelo processo sol-gel. Embora enzimas imobilizadas através de sol-gel

normalmente exibam atividade e estabilidade melhor que enzimas livres [57,58], algumas desvantagens têm sido observadas nesse tipo de metodologia. Um ponto observado é o encolhimento do gel durante condensação e no processo de secagem, que pode causar desnaturação de enzimas. Um modo de superar estas desvantagens seria o uso de aditivo para estabilizar enzimas dentro de matrizes de sol-gel [59].

Outro fator que dificulta o uso de enzimas é seu alto custo, principalmente quando usada na forma solúvel [60]. Mas a imobilização, por outro lado, assegura o reuso de enzimas e minimiza o custo de isolamento de produto, superando assim essa desvantagem econômica. A imobilização de enzimas também prevê a flexibilidade operacional e melhora a estabilidade térmica e química [61]. Entre as várias técnicas de imobilização empregadas, a adsorção é o método mais simples e de custo-efetivo baixo. Diferentes suportes já têm sido explorados para a imobilização de enzima por adsorção como sílica, vidro poroso [3], alumínio e resina de troca iônica [61].

Portanto, cada vez mais são informados resultados de imobilização de enzimas sobre micropartículas, as quais possuem alta área de superfície específica e numerosos sítios ativos disponíveis para as moléculas de enzima a serem fixadas [62,63]. Além disso, o uso de enzimas imobilizadas em suporte inorgânico/orgânico como a sílica gel, apresenta boa estabilidade operacional, a possibilidade de uso sucessivo, à habilidade em parar rapidamente a reação para remoção da enzima, à não contaminação do meio reacional e alta resistência ao ataque de microorganismos bacterianos, quando comparadas com polímeros orgânicos [63].

1.1.3.6 - Outras aplicações

A sílica gel é extensamente usada em laboratórios de pesquisa, especialmente para a purificação de combinações orgânicas. Também é aplicada como dispositivos ópticos e sensores [64,65].

Recentemente, híbridos obtidos pelo processo sol-gel se tornaram um assunto de grande interesse em eletroquímica porque eles combinam as vantagens da interseção entre química de sol-gel e eletroquímica. Assim este material é adequado para modificação de eletrodos. Esses materiais de sol-gel apresentam características boas, tais como morfologia altamente porosa, alta áreas de superfície específica, mecanicamente e termicamente estável, acessibilidade para reagentes externos ou analitos e o fluido começando pelo caráter do sol que habilita testemunho de filme por spin-carga, banho de carga [66].

Um conjunto de sílicas modificadas com cinco polímeros derivados do metacrilato, amida, e estireno foi utilizado como absorvente para proteína albumina, indicando que a quantidade de proteína imobilizada é reduzida pela quantidade de polímero na superfície [67].

A sílica pode ser usada como suporte a fim de reforçar a estrutura de materiais com luzes coloridas. Isto se deve principalmente a sua cor branca, e também por seu pequeno tamanho primário de partícula dando origem notoriamente a um material de alta eficiência comparado com outros enxertos brancos [68].

1.2 – OBJETIVOS

1.2.1 – Objetivo geral

Nessa perspectiva, o presente trabalho tem como objetivo principal a síntese e caracterização de novos adsorventes derivados da sílica gel contendo centros coordenantes de nitrogênio e oxigênio.

1.2.2 - Objetivos específicos

- ✓ Modificar quimicamente a superfície da sílica gel com o agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano, seguido das imobilizações das moléculas de glutaraldeído (Sil-GLUT) e piperazina (Sil-PIPE) respectivamente.
- ✓ Caracterizar os sólidos obtidos através das técnicas de análise elementar, termogravimetria, área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si .
- ✓ Determinar a capacidade máxima de adsorção das superfícies Sil-GLUT e Sil-PIPE pelos íons de metais de transição Cu(II), Co(II) e Ni(II) em meio aquoso e etanólico.
- ✓ Ajustar os dados de adsorção em monocamada ao modelo de Langmuir.

CAPÍTULO II
PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL

2.0 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes, sem prévia purificação:

◇ Sais de nitratos

- a) Nitrato de cobre (PA) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
- b) Nitrato de níquel (PA) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- c) Nitrato de cobalto (PA) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Os sais foram utilizados na forma de soluções aquosa preparadas com água deionizada, obtida através do deionizador Permutation. Também estes sais foram utilizados na forma de soluções etanólica.

◇ Agente sililante

- a) 3-aminopropiltrimetoxissilano $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (Aldrich)

◇ Outros reagentes orgânicos

- a) Glutaraldeído (ACRÕS ORGANICS) $\text{CHO}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$
- b) Piperazina (RIEDEL-DEHAËN) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$

◇ Solventes

- a) Xileno (P.A-ACS) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$
- b) Álcool etílico (P.A-ACS) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - Foi utilizado sem purificação, na lavagem da sílica funcionalizada e na preparação das soluções etanólicas.

2.2 - Preparação e padronização de soluções estoque de metais

Preparou-se uma solução de EDTA $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pela dissolução de 37,22g do sal etilenodiaminotetracetato dissódico (Aldrich) em 1,0 L de

água deionizada. O sal foi previamente seco na estufa a 473 K durante 2,0 h. Padronizou-se a solução de EDTA com uma solução padrão de zinco $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando negro de eriocromo-T (Erio-T) como indicador [69]. A solução de EDTA foi acondicionada em recipiente de polietileno.

a) As soluções estoque aquosas de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} foram preparadas partindo-se dos seus respectivos sais de grau analítico $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), dissolvendo-se suas massas apropriadas em 1,0 L de água deionizada. Essas soluções foram padronizadas por titulação complexométrica com EDTA [48]. Para o cobre e o níquel utilizou-se o indicador murexida, e para cobalto utilizou-se o indicador alaranjado de xilenol. As soluções de concentrações inferiores na faixa de $1,0 \times 10^{-3}$ a $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foram obtidas a partir de diluição das soluções estoque.

b) As soluções estoque etanólicas de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} foram preparadas com concentração em torno de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Estas soluções foram padronizadas com uma solução padrão de EDTA a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ [48].

2.3 - Limpeza e ativação da sílica gel

Inicialmente, 50,0 g de sílica gel (Merck) com dimensões de partícula entre 0,063 – 0,200 mm, diâmetro de poro 60 Å, foram tratadas para remover algumas impurezas em suspensão e metais em traços. A sílica foi colocada em um becker de um litro e tratada com $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação durante 48 h. Após este procedimento, a sílica foi filtrada e em seguida lavada sucessivas vezes com água deionizada até a sua neutralização. A sílica gel tratada foi ativada por aquecimento em estufa a uma temperatura de 353 K por 12 h e, por mais 24 h a uma temperatura de 393 K sob a linha de vácuo, com a finalidade de remover a água fisissorvida.

2.4 - Funcionalização da superfície da sílica gel com 3-aminopropiltrimetoxissilano

A funcionalização foi realizada misturando-se uma quantidade de 15,0 g de sílica gel ativada suspensa em 60,0 cm³ de xileno em um balão de vidro de fundo redondo de 250,0 ml com três bocas para conexão de condensador de refluxo, entrada de N₂ e agitador mecânico, este sistema reacional está representado na figura 2.2. A esta suspensão foram adicionados 6,0 cm³ do agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS) conforme ilustrado na figura 2.1, mantendo-se o refluxo sob atmosfera de nitrogênio a 393 K por 48 h. A mistura reacional, depois de resfriada, foi separada por filtração em funil de placa porosa. Em seguida o sólido foi primeiramente lavado com xileno e etanol. O material foi transferido para um Soxhlet e lavado por 24 h em etanol. O produto obtido, a sílica propilamina (Sil-AP), foi seca em estufa a 353 K por 24 h e no vácuo a 353 K por mais 24 h.

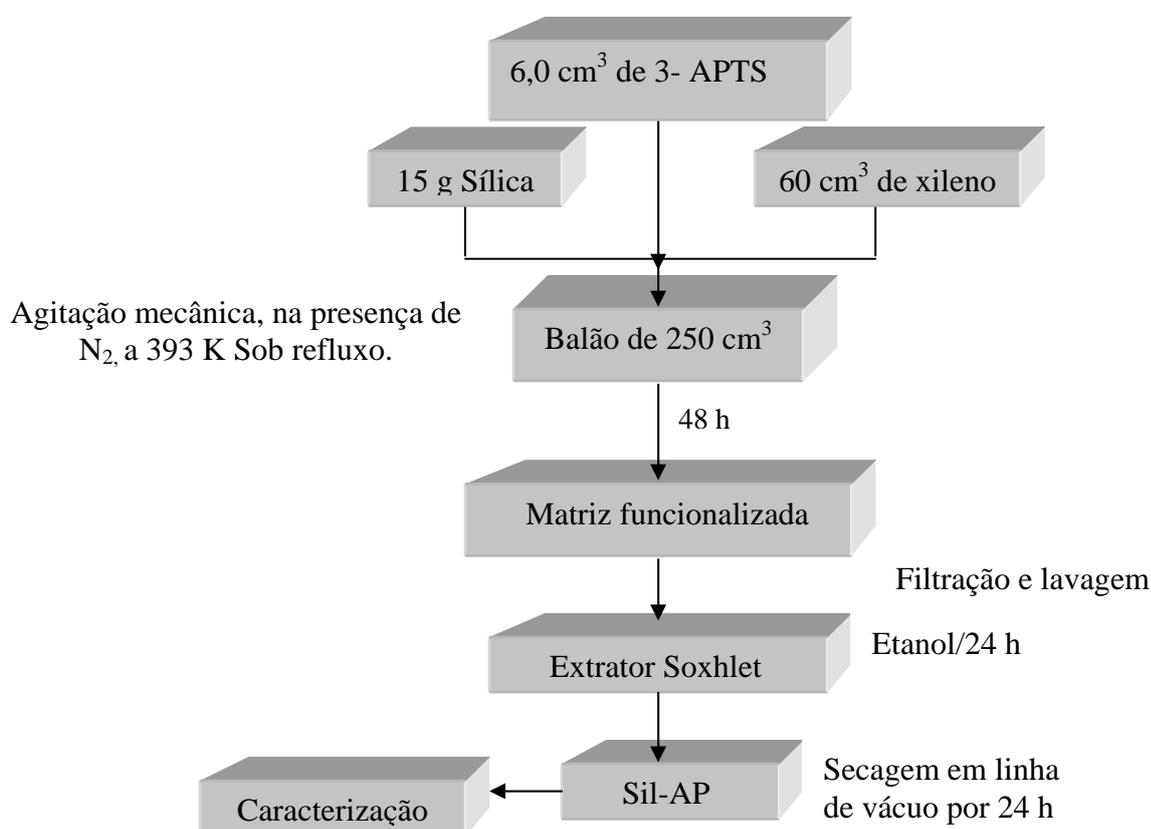


Figura 2.1 - Fluxograma da reação da modificação da Sílica com 3-APTS.



Figura 2.2 - Esquema do sistema reacional para modificação da sílica gel com 3-APTS.

2.5-1 mobilização da molécula de glutaraldeído na superfície Sil-AP

Nesta etapa 10,0 g da sílica propilamina (Sil-AP), suspensos em 60,0 cm³ de xileno como solvente reagiu com 5,0 cm³ de glutaraldeído, conforme ilustrado na figura 2.3 Manteve-se o sistema reacional sob atmosfera de nitrogênio a 353 K durante 24 h. O sólido formado foi denominado de (Sil-GLUT). Após resfriamento da suspensão, separou-se o sólido (Sil-GLUT) por filtração a vácuo. Em seguida o material (Sil-GLUT) foi lavado três vezes com xileno e etanol, respectivamente. Depois o sólido (Sil-GLUT) foi seco na estufa a 353 K por 24 h e sob vácuo por 12 h à temperatura de 353 K.

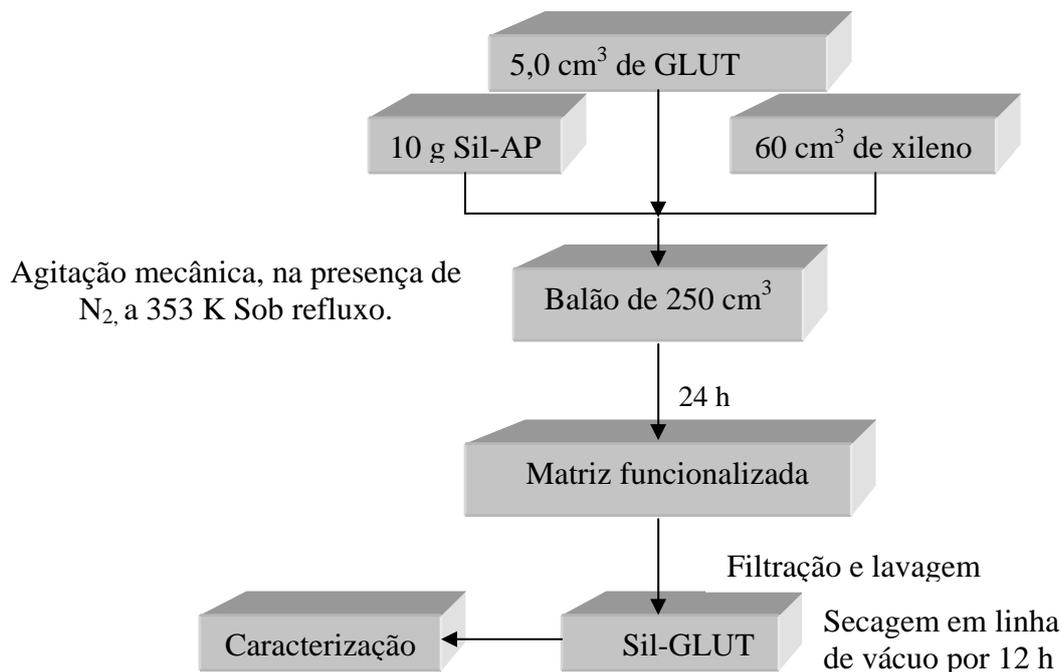


Figura 2.3 - Esquema da reação de imobilização do GLUT na superfície de Sil-AP

2.6 - Imobilização da molécula de piperazina na superfície Sil-GLUT

Esta última etapa consistiu na reação de 7,0 g do sólido (Sil-GLUT) com 2,70 g de piperazina, suspensos em 50,0 cm³ de xileno como solvente, conforme ilustrado na figura 2.4. O sistema reacional foi mantido sob atmosfera de nitrogênio a 383 K durante 24 h. Logo após a suspensão ser resfriada, separou-se o sólido (Sil-PIPE) por filtração a vácuo, o mesmo foi lavado três vezes com xileno e etanol, respectivamente. Finalmente, o sólido foi seco sob aquecimento na estufa a 353 K por 24 h e na linha de vácuo sob aquecimento a 353 K por mais 24 h.

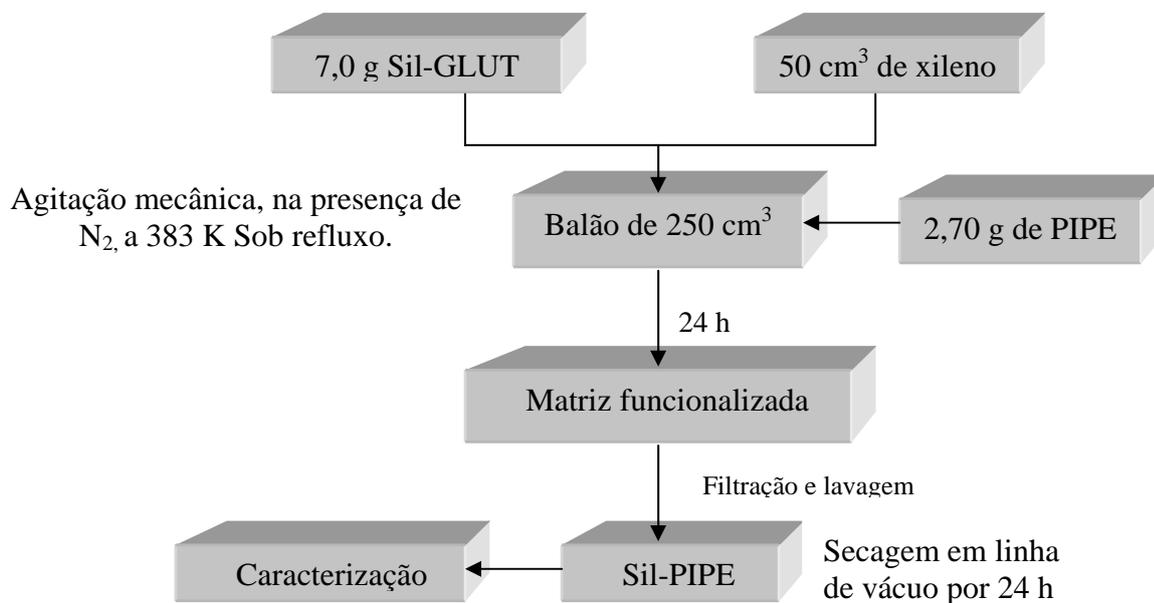


Figura 2.4 - Esquema da reação de imobilização de piperazina na superfície Sil-GLUT

2.7 – Caracterizações

2.7.1 - Análise elementar

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram realizados num analisador elementar da Perkin Elmer modelo PE-2400, no Instituto de Química da Unicamp.

2.7.2 - Termogravimetria

Foram obtidos curvas termogravimétricas da sílica gel e sílicas modificadas em uma termobalança, marca DuPont, modelo 1090, com a velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

Esta técnica foi útil para a avaliação da perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, verificando assim a estabilidade térmica das sílicas funcionalizadas.

2.7.3 - Espectros na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} dos compostos foram obtidos no espectrofotômetro Bomem – Hartmann & Braun, Série MB, com transformada de Fourier. Foram utilizados janelas de KBr para as amostras em fase líquida e na forma de pastilha em KBr para amostras sólidas. Os espectros foram coletados com resolução de 4 cm^{-1} e número de acumulações 30.

A análise dos espectros na região do infravermelho é uma importante técnica de caracterização, pois fornece uma avaliação qualitativa da presença de grupos funcionais próprias da sílica, ou na identificação de grupos funcionais estranhos.

2.7.4 - Determinação de área superficial

As medidas de áreas superficiais específicas (S_{BET}) da sílica gel e sílicas modificadas foram determinadas através do modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como modelo de BET [70], em um analisador Flowsorb II 300 da Micromeritics. Inicialmente, todas as superfícies foram dessecadas a 373 K. Nessas medidas, um volume de gás

nitrogênio é adsorvido a diversas pressões, recobrando inteiramente a superfície do sólido a 77 K.

2.7.5 - Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para sólidos

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN) foram obtidos nos espectrômetros Gemini-300 Varian e AC 300/P Bruker. Os parâmetros utilizados para amostras sólidas foram 59,63 MHz de frequência com um tempo de aquisição variando entre 0,11 a 0,17 s, com intervalo entre pulso de 4 s e tempo de contato entre 1 a 2 ms com número de varredura oscilando entre 1500 a 3500.

Os espectros de RMN foram úteis para avaliação dos grupos orgânicos ancorados nos materiais após a reação de organofuncionalização.

2.7.6 - Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção de cátions foram obtidas a partir do método de batelada, onde uma série de frascos de polietileno, contendo a sílica modificada suspensa nas soluções dos respectivos cátions metálicos (Cu^{+2} , Ni^{+2} e Co^{+2}) de concentrações conhecidas.

As isotermas de adsorção com variação da concentração da solução metálica foram obtidas utilizando-se uma amostra de 50 mg de cada uma das sílicas Sil-GLUT e Sil-PIPE que foram suspensas em 20,0 cm³ de solução de nitratos metálicos. As suspensões foram agitadas por 40 minutos em um agitador orbital modelo TE-420 (Tecnal), a temperatura ambiente. Este tempo foi obtido previamente em uma experiência de adsorção onde o tempo da reação foi variado sem que houvesse variação

da concentração dos cátions na solução. Em seguida, as suspensões foram separadas por filtração. Os cátions metálicos presentes na solução sobrenadante (N_s) foram quantificados por absorção atômica. A quantidade de íons retidos no sólido (N_f) foi dada por:

$$N_f = \frac{(N_i - N_s)}{m}$$

Em que N_i é a quantidade de íons inicial e m é a massa do sólido.

A quantificação foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica da GBC, modelo 908 AA, cujas faixas de operação foram 1 a 5 ppm, 1,8 a 8 ppm e 2,5 a 9 ppm para cobre, níquel e cobalto, respectivamente, ilustradas pelas Figuras 2.5; 2.6 e 2.7. As determinações foram feitas em triplicata.

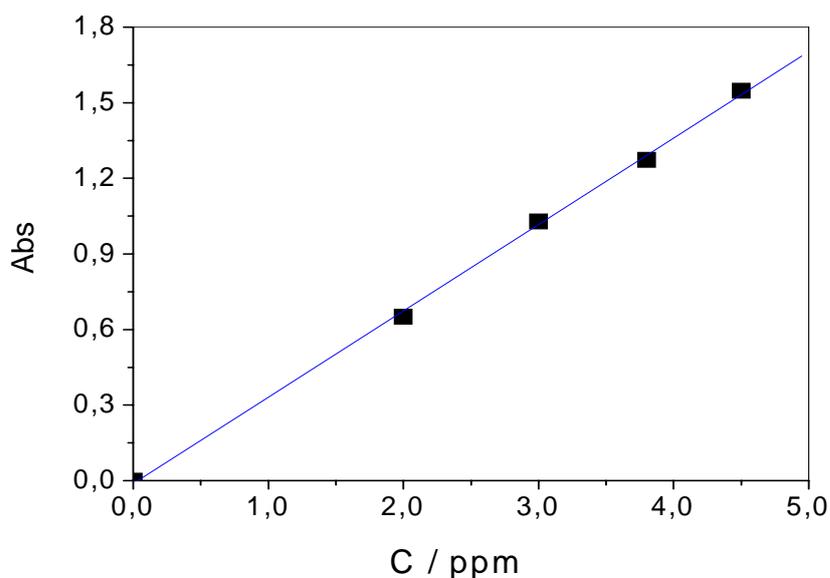


Figura 2.5 - Relação entre a absorbância (Abs) e a concentração do Cobre em solução aquosa.

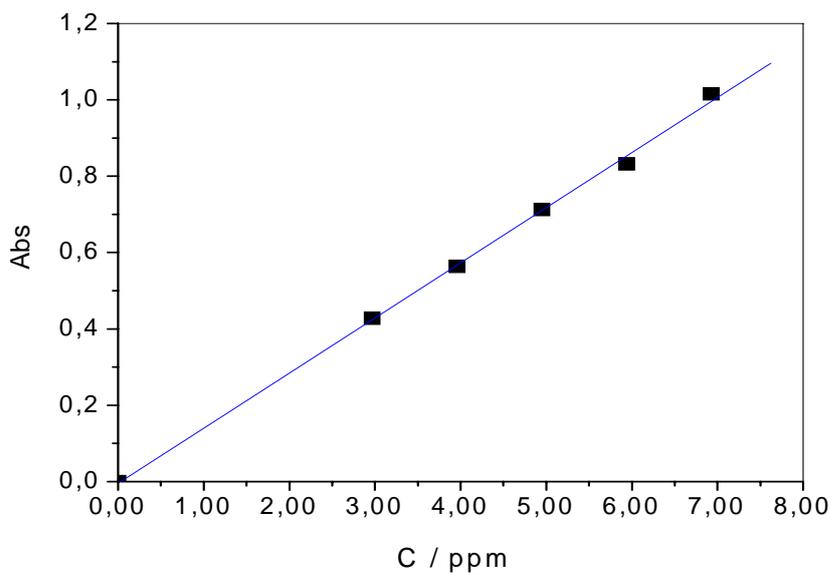


Figura 2.6 - Relação entre a absorvância (Abs) e a concentração de Níquel em solução aquosa.

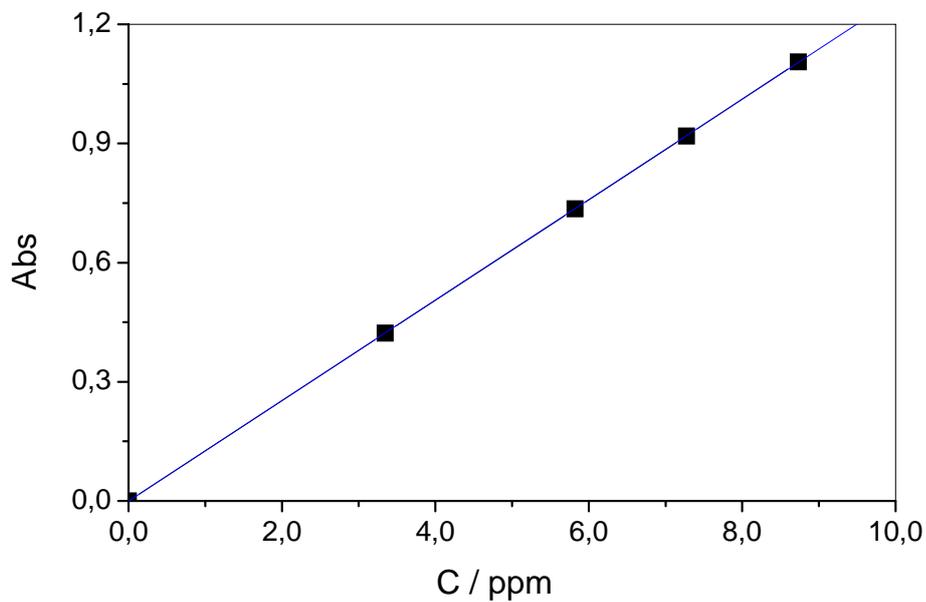


Figura 2.7 - Relação entre a absorvância (Abs) e a concentração de cobalto em solução aquosa.

CAPÍTULO III
RESULTADOS
E
DISCUSSÃO

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

3.1 - Caracterização

3.1.2 Análise Elementar

O grau de funcionalização das superfícies Sil-AP, Sil-GLUT e Sil-PIPE foi determinado partindo-se dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas superfícies sintetizadas. Com isto é possível determinar a quantidade de moléculas orgânicas ancoradas e estabelecer a densidade dessas entidades imobilizadas. Estes valores encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Percentagens (%) e número de milimoles fixos ($N_f = \text{mmol g}^{-1}$) para carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) contidos na superfície da sílica modificada e relação C/N teórica e experimental obtida através de análise elementar.

Superfície	(C)		(H)	(N)		C/N	
	%	mmol g ⁻¹	%	%	mmol g ⁻¹	exp	teo
Sil-AP	6,65	5,53	1,60	2,33	1,66	3,34	3,0
Sil-GLUT	13,24	11,03	2,05	1,94	1,38	7,99	8,0
Sil-PIPE	13,48	11,23	2,03	2,58	1,84	6,10	6,10

De acordo com a tabela 3.1 observa-se que as quantidades de C e H para as superfícies Sil-AP e Sil-GLUT aumentaram conforme a cadeia orgânica do silano e das moléculas imobilizadas. No entanto observa-se que o teor de nitrogênio para a superfície Sil-GLUT diminuiu comparado com a Sil-AP. Esta diminuição pode estar relacionada com o centro básico de oxigênio incorporado à matriz pelo ancoramento da molécula de glutaraldeído na reação subsequente.

Para a superfície Sil-PIPE, observa-se que o aumento do teor de nitrogênio não foi proporcional ao número de átomos presentes na molécula. Isto significa que deve existir ainda uma quantidade do grupo glutaraldeído fisicamente ligado à superfície remanescente, sendo este átomo de oxigênio mais competitivo que os nitrogênios da piperazina.

Para a superfície Sil-AP, a relação **C/N** experimental foi de 3,34 que é próxima à relação teórica de **3C** para **1N**. Considerando a presença de metoxila não hidrolisável, a relação C/N teórica seria 3,5, portanto, mais razoável e indicando que o silício foi imobilizado de forma bidentada, conforme ilustrado na (figura 3.8a). Na etapa consecutiva com o glutaraldeído, a reação ocorre entre uma carbonila e o nitrogênio do grupo aminopropil cuja relação experimental **C/N** 7,99 é concordante com a relação teórica de **8C** para **1N**. Isso sugere que todos os átomos de nitrogênio em Sil-AP reagiram com a carbonila.

Para a superfície Sil-PIPE o valor experimental **C/N** foi 6,10 concordante com dois terço de grupos carbonila que não reagiu com a amina incorporada. Desse modo considerando que a superfície Sil-PIPE possui 66,67% de grupos derivados do glutaraldeído remanescentes sem reagir com a amina. A estrutura sugerida será apresentada adiante após as determinações espectroscópicas.

3.1.3 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de silício ^{29}Si no estado sólido

A análise de RMN de ^{29}Si informa sobre o ambiente em torno dos átomos de silício que compõem a matriz inorgânica permitindo obter resultados importantes como a imobilização dos grupos orgânicos na superfície da sílica gel e de que forma ocorreu esta imobilização e a confirmação da ligação covalente entre o agente sililante e os grupos silanóis dispersos na superfície da sílica gel.

Através da técnica de rotação do ângulo mágico com polarização cruzada (cross-polarization and magic-angle spinning - CP/MAS) utilizada para obter os espectros de RMN de ^{29}Si , obtém-se a proporção relativa destas diferentes vizinhanças do átomo de silício, que caracteriza os silanóis livres, geminais e vicinais, presentes em grupos siloxanos.

A figura 3.1 mostra as espécies Q que o silício pode apresentar na estrutura da sílica sem conter qualquer grupo orgânico imobilizado.

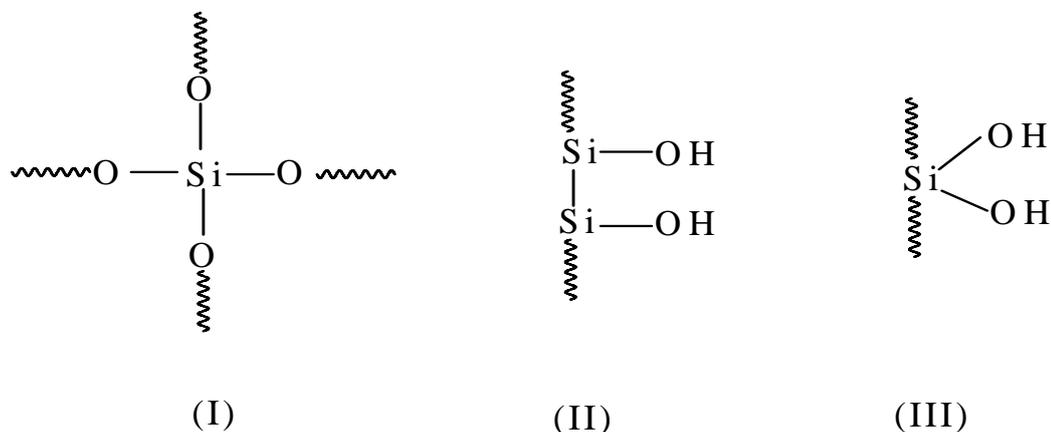


Figura 3.1 - Estruturas das espécies químicas do núcleo do silício na sílica gel: Q^4 (I), Q^3 (II) e Q^2 (III).

Quando ocorre a imobilização de um silano na matriz da sílica observa-se aparecimento de mais espécies no espectro que irão mostrar de que forma este silano está ligado covalentemente à matriz inorgânica.

As formas de ligações são monodentadas, bidentadas e tridentadas e são representadas por T^1 , T^2 e T^3 , respectivamente. A Figura 3.2 traz as conformações destas espécies chamadas de T.

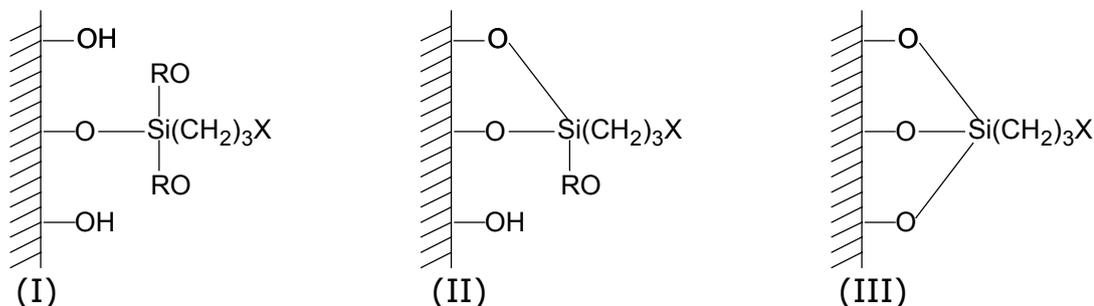


Figura 3.2 - Estruturas das espécies químicas do T: T^1 (I), T^2 (II) e T^3 (III).

Os espectros de RMN de ^{29}Si das matrizes Sil-AP, Sil-GLUT e Sil-PIPE foram bastante significativos para evidenciar o efetivo ancoramento do agente sililante e das moléculas orgânicas na superfície da sílica gel.

No espectro da sílica gel, apresentado na figura 3.3, observa-se um sinal em -110,7 ppm. Este sinal foi atribuído ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos $Si^*(OSi\equiv)_4$ (Q^4) os quais formam o esqueleto da sílica gel. O pico detectado em -101,0 ppm indica a presença de silício ligado a um grupo hidroxila, o qual caracteriza um silanol livre, e a outros três grupos siloxanos $Si^*(OH)(OSi\equiv)_3$ (Q^3). Já o pico de baixa intensidade em -93,2 ppm pode ser relacionado aos átomos de silício ligados a dois grupos hidroxila, chamados assim de grupos silanóis do tipo geminal $Si^*(OH)_2(OSi\equiv)_2$ (Q^2).

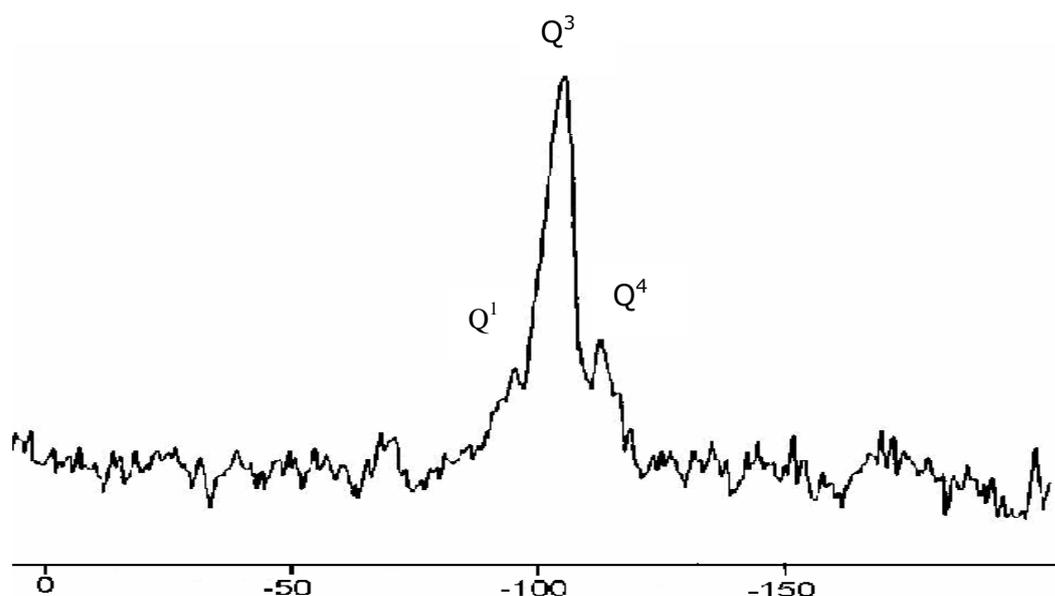


Figura 3.3 - Espectro de ^{29}Si de sílica gel ativada

O espectro da sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano denominada de Sil-AP está representado na figura 3.4. Para os picos da sílica ativada não houve deslocamento. Neste espectro foram detectados dois novos picos característicos de átomo de silício ligados à cadeia orgânica. Um pico em -58,0 ppm foi atribuído ao átomo de silício ligado à cadeia orgânica sob a forma $\text{R-Si}^*-(\text{OSi}\equiv)_2\text{-X}$ relacionado a espécie T^2 (bidentado) e, finalmente o pico em -50,3 ppm mostra que o átomo de silício do agente sililante ligou-se ao grupo OH, $\text{R-Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})$, denominado de T^3 (tridentado).

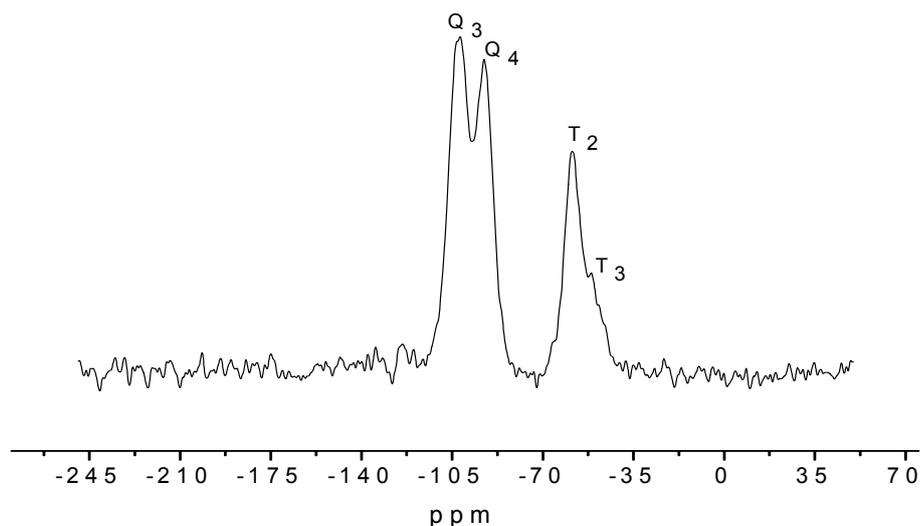


Figura 3.4 - Espectro de RMN ^{29}Si da superfície Sil-AP

Os espectros de RMN ^{29}Si das superfícies Sil-GLUT e Sil-PIPE estão representados nas figuras 3.5 e 3.6, respectivamente. A seqüência de sinais observados para as duas superfícies modificadas são praticamente as mesmas da superfície Sil-AP. Mas, no entanto observa-se que a intensidade do pico Q⁴ referente aos grupos siloxanos aumentou. Este aumento de intensidade significa que a população de grupos siloxanos é maior que a população de grupos silanóis livres, como pode ser observado nas figuras abaixo.

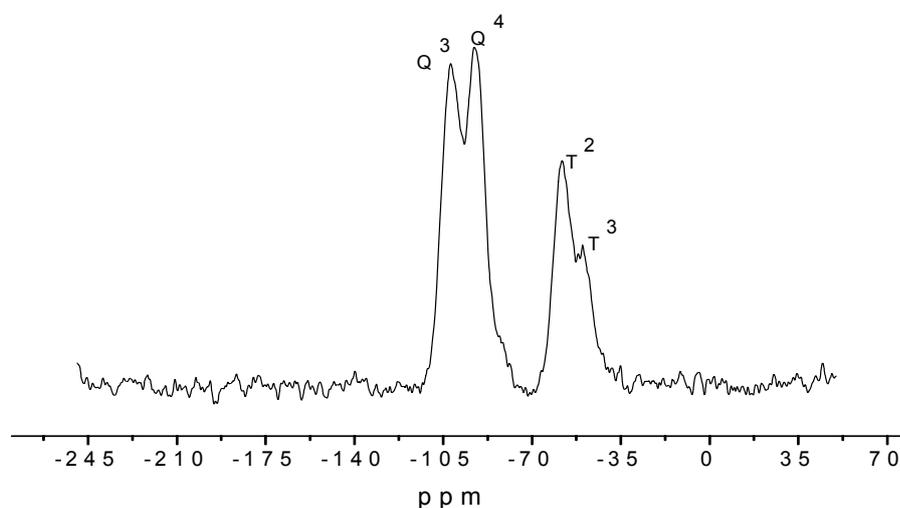


Figura 3.5 - Espectro de RMN ^{29}Si da superfície Sil-GLUT

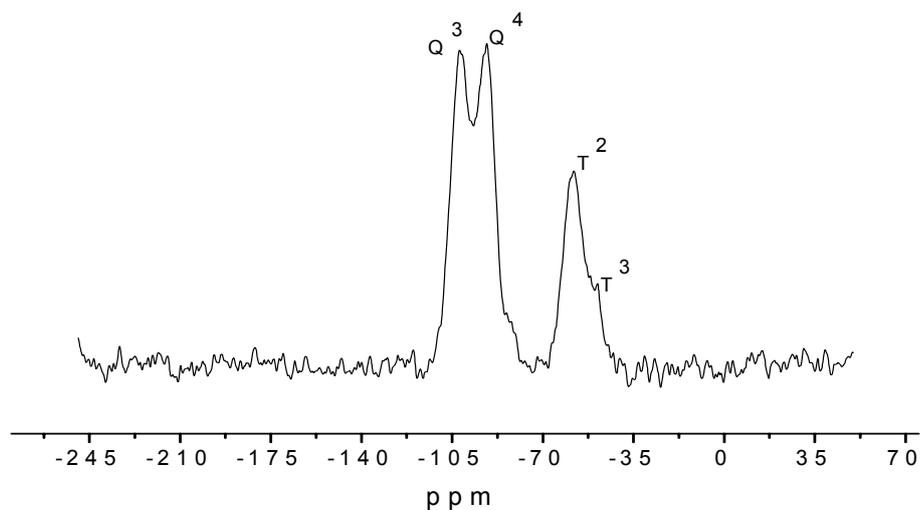


Figura 3.6 - Espectro de RMN ^{29}Si da superfície Sil-PIPE

3.1.4 - Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 3.7, temos os espectros de absorção na região do infravermelho para as superfícies obtidas cujas atribuições são discutidas a seguir.

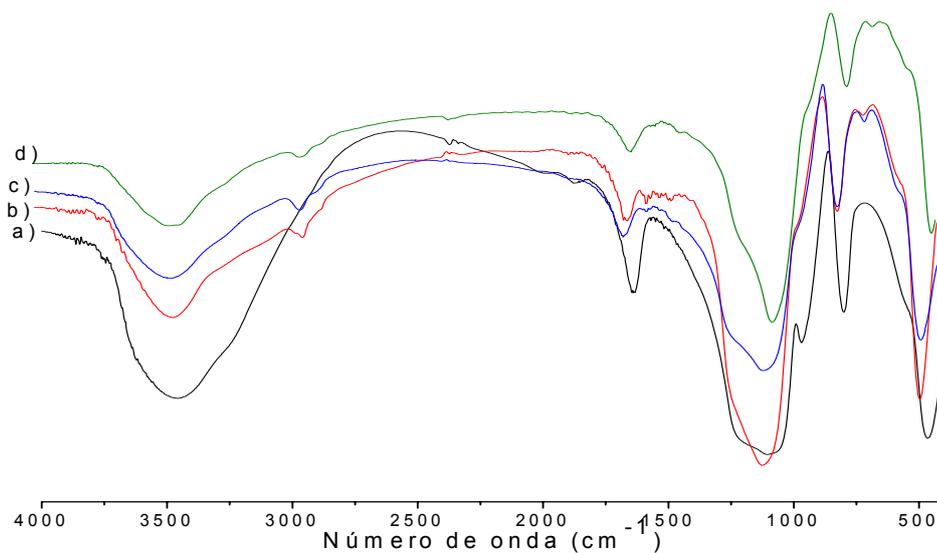


Figura 3.7 - Espectros de IV para (a) Sílica gel; (b) Sil-AP; (c) Sil-GLUT e (d) Sil-PIPE.

No espectro da sílica pura foi detectada a banda larga na região de 3500 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento dos grupos OH presentes na superfície da matriz, além de moléculas de água adsorvida [22]. Uma outra banda em 1630 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular dos grupos OH da água. A banda na região de 1050 cm^{-1} é característica do estiramento dos grupos siloxanos (Si-O-Si), os quais formam o esqueleto inorgânico. A banda em 965 cm^{-1} é referente à deformação dos grupos silanóis livres, sendo estes bastante sensíveis à imobilização [26]. Após a imobilização do agente sililante 3-APTS e em seguida reações para imobilização das moléculas de glutaraldeído e piperazina, respectivamente, novas bandas foram detectadas.

De acordo com o espectro da superfície Sil-AP, observa-se que houve mudança significativa na intensidade da banda na região de 3500 cm^{-1} , e isto caracteriza o estiramento N-H do APTS ancorado na superfície da sílica. A banda na região de 2934 cm^{-1} é característica do estiramento assimétrico do C-H dos grupos metilênicos (CH_2) do agente sililante ancorado. As duas bandas fracas entre 1450 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} foram atribuídas à deformação angular simétrica no plano N-H. A banda de deformação axial da ligação C-N na região de 1069 cm^{-1} não aparece, pois a mesma pode estar coberta pela banda dos grupos siloxanos (Si-O-Si). A banda média que aparece na região de 790 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular simétrica fora do plano do grupamento N-H de amina líquida. Sendo esta banda bastante sensível a formação da ligação de hidrogênio.

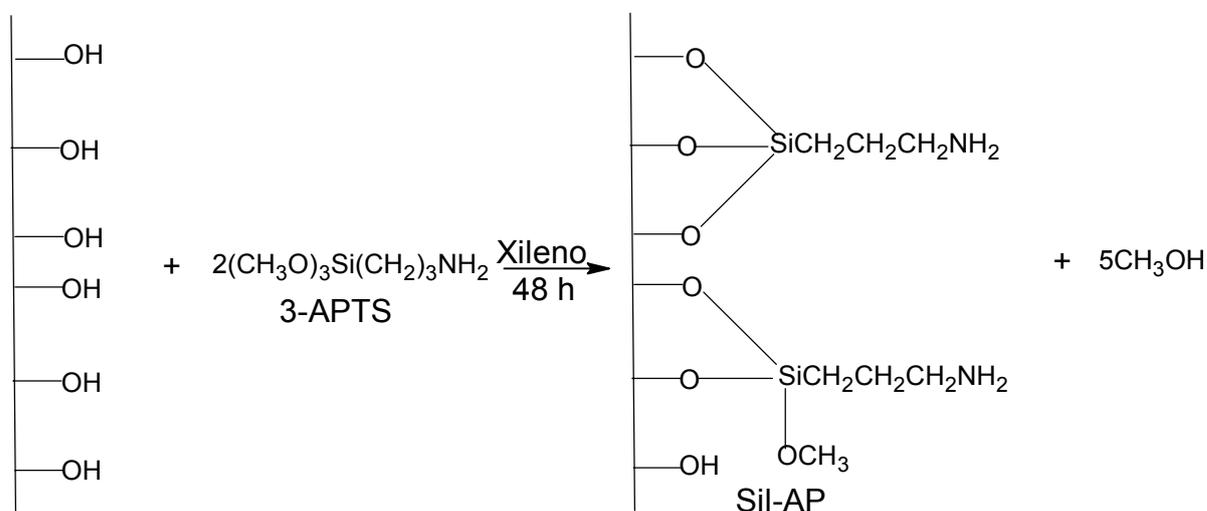
Após a imobilização do glutaraldeído GLUT na superfície Sil-AP, observa-se que as absorções praticamente foram as mesmas, havendo apenas mudanças na intensidade. No espectro da superfície Sil-GLUT, observa-se que a banda na região de 1450 cm^{-1} atribuída à deformação angular simétrica no plano N-H desapareceu. Esta ausência confirma a formação da base de Schiff (C=N) da matriz formada (Sil-GLUT). A banda de deformação axial da carbonila (C=O) do glutaraldeído que normalmente é localizada na região de 1725 cm^{-1} foi coberta pela banda

em 1650 cm^{-1} atribuída à deformação angular dos grupos OH da água. Já a banda do estiramento C=N que normalmente aparece na região de $1690\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ está coberta pela banda da deformação angular dos grupos OH da água que também ocorre em 1640 cm^{-1} . A banda de deformação angular C-H do grupo aldeído está coberta pela banda de formação dos grupos siloxanos (Si-O-Si).

Para a superfície Sil-PIPE, praticamente não houve mudança. Foi observada a ausência da pequena banda na região de 1560 cm^{-1} . Isto vem confirmar a presença da base de Schiff (C=N) na matriz formada (Sil-PIPE). A deformação axial assimétrica da ligação R_3N que normalmente aparece na região de 1660 cm^{-1} , provavelmente está coberta pela banda de deformação angular dos grupos OH da água adsorvida.

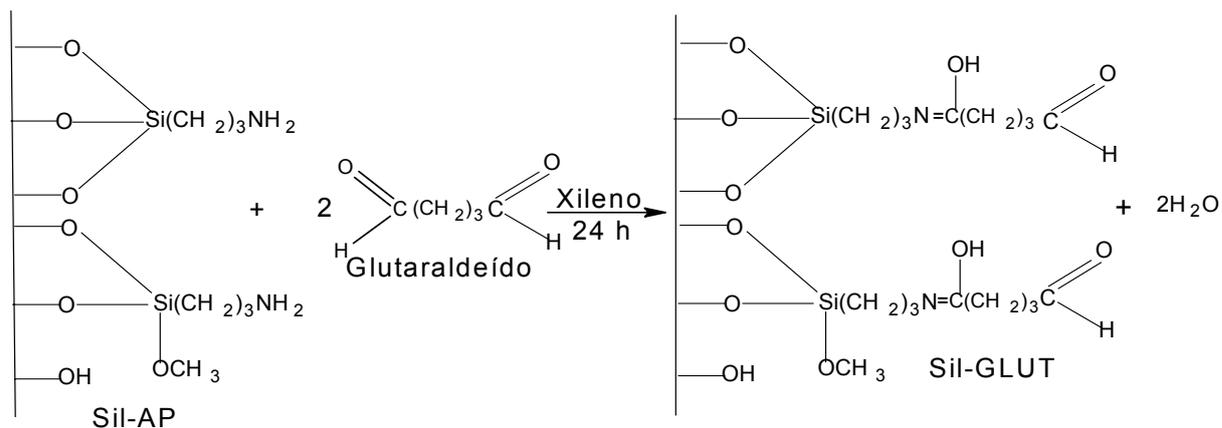
O conjunto de caracterizações permitiu sugerir a seqüência de reações apresentadas na Figura 3.8.

a)



De acordo com a (figura 3.8a), observa-se que o agente sililante 3-APTS ligou-se a superfície da sílica gel de forma bidentada (T^2) e tridentada (T^3), dado confirmado pela análise de RMN de ^{29}Si .

b)



c)

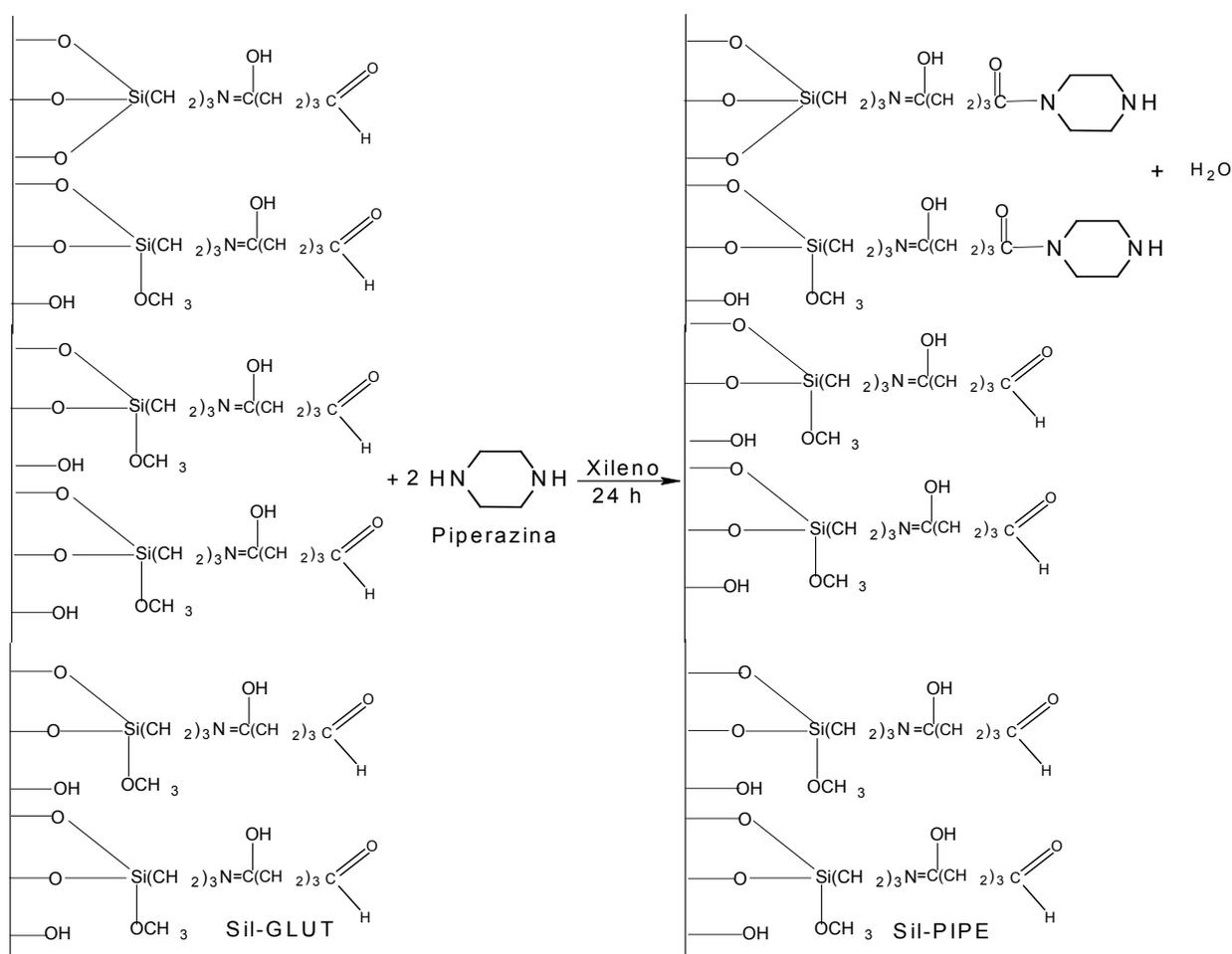


Figura 3.8 - Estruturas propostas para as superfícies na seqüência de reações a partir de sílica gel em meio anidro originando (a) sílica aminopropil (Sil-AP), b) Sil-GLUT e (c) Sil-PIPE.

3.1.5 – Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos materiais, assim como quantificar as moléculas imobilizadas conjuntamente com os dados de análise elementar. Na figura 3.9 estão apresentadas às curvas da sílica pura, das matrizes Sil-AP, Sil-GLUT e Sil-PIPE.

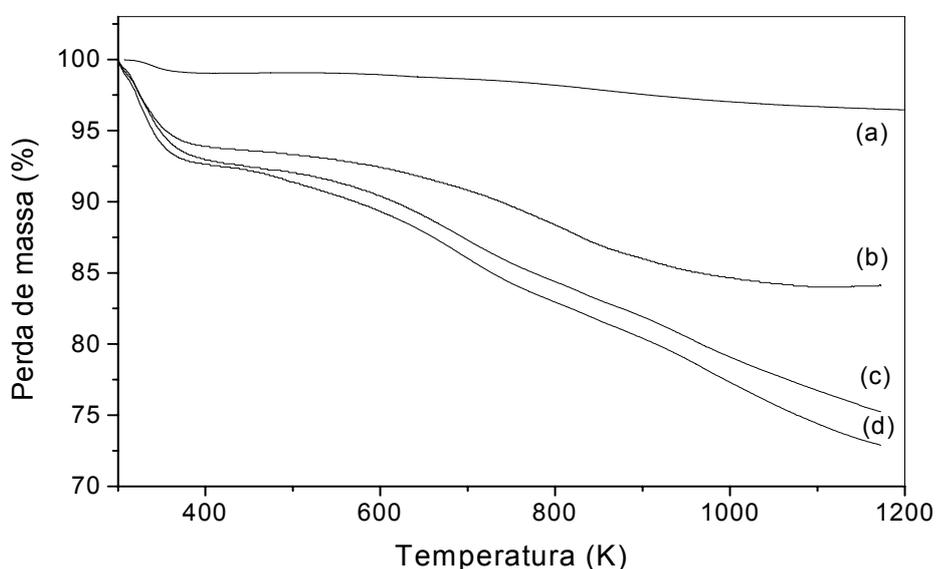


Figura 3.9 - Curvas termogravimétricas da sílica ativada (a) e dos sólidos modificados Sil-AP (b), Sil-GLUT (c) e Sil-PIPE (d).

A curva termogravimétrica da sílica ativada apresentou uma perda de massa inicial de 1,0% entre 315-540 K referente à água fisicamente adsorvida na sua superfície como ilustra a (figura 3.9a). A matriz Sil-AP mostrou uma primeira perda de 6,0 % na faixa de 315-392 K, referente à saída da água fisicamente adsorvida na superfície (figura 3.9b). Com o aumento da temperatura o material apresentou uma segunda perda de massa de 9,71% entre 581- 1050 K foi atribuído à saída concomitante dos grupos orgânicos do APTS e água pela condensação dos grupos silanóis, conforme ilustrado na figura 3.9a. Na superfície Sil-GLUT houve duas perdas de massa, a primeira de 7,0 % entre 304 e 413 K foi atribuída à

saída da água fisicamente adsorvida e de grupo amino ainda remanescente na superfície, conforme a figura 3.9b. A segunda perda de 16% entre 540-1200 K foi relativa à decomposição dos grupos orgânicos ligado covalentemente a superfície Sil-GLUT e condensação dos grupos silanóis, resultando na formação dos grupos siloxanos. O aumento de massa desta segunda perda reforça a comprovação da imobilização da molécula de glutaraldeído de acordo com a análise elementar de CHN.

Para a superfície Sil-PIPE, a curva termogravimétrica apresentou uma primeira perda de massa de 7,4 % entre 311K e 402K, a qual está relacionada à saída de água e dos grupos orgânicos remanescentes na superfície. Uma segunda perda de 19,36 % na faixa de temperatura de 444-1200 K foi atribuída à decomposição das moléculas orgânicas, além da condensação dos grupos silanóis. Conforme se observa, esta segunda perda de massa foi maior que a primeira perda, isto comprova que uma maior quantidade de grupos orgânicos ancorados resulta numa maior degradação térmica. Um resumo dos resultados das perdas de massa nos processos de decomposição das sílicas imobilizadas está apresentado na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) das sílicas organofuncionalizadas.

Superfície	Perda de massa (%)	Faixa de T (K)
Sílica gel	1,0	315-540
Sil-AP	6,0	315-392
	9,71	581-1050
Sil-GLUT	7,0	304-413
	16,0	540-1200
Sil-PIPE	7,4	313-402
	19,36	444-1200

A perda de massa total obtida na termogravimetria no intervalo entre 300-1200 K foi correlacionada ao número de átomos de carbono da cadeia orgânica imobilizada conforme mostra a Figura 3.10. Os dados sugerem que à medida que a cadeia orgânica aumenta há um crescimento exponencial na perda de massa, cujo comportamento é razoável, levando em conta os dados de CHN.

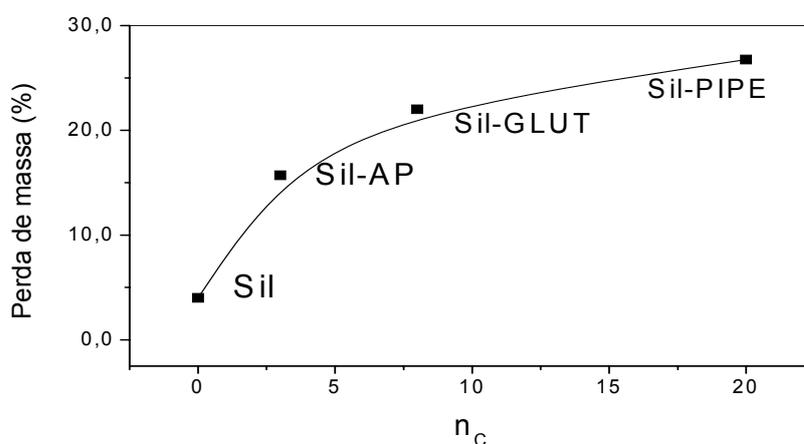


Figura 3.10 - Correlação entre a perda de massa obtida na termogravimetria e o número de átomos de carbono na cadeia orgânica imobilizada.

3.1.6 - Área superficial

A determinação da área superficial específica, S_{BET} [81] está baseada na determinação do volume de nitrogênio gasoso adsorvido, a pressões variadas a 77 K. Os resultados obtidos da medida de área para a sílica ativada e para as matrizes Sil-AP, Sil-GLUT e Sil-PIPE são apresentados na tabela 3.3. Os resultados de área superficial indicam que ocorreu uma diminuição na área à medida que as sílicas foram modificadas, como mostra a figura 3.11.

Tabela 3.3. Valores de área superficial das matrizes.

Matriz	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
Sílica ativada	427
Sil-AP	353
Sil-GLUT	251
Sil-PIPE	243

De acordo com a figura 3.11 observou-se que houve uma diminuição da área superficial das matrizes em função do grau de funcionalização em relação à sílica ativada, o que pode evidenciar que houve um recobrimento de parte dos poros da superfície pelos grupos organossilanos, impedindo o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso aos mesmos.

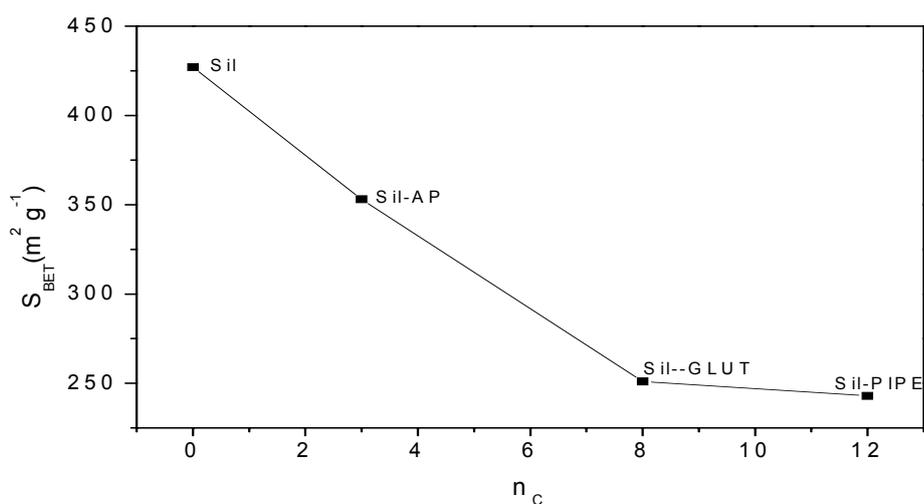


Figura 3.11 - Relação entre os dados de área superficial e o número de carbonos da cadeia orgânica ancorada nas sílicas.

3.1.7 - Adsorção de metais divalentes em soluções aquosas

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

Uma característica comum no processo de adsorção com estas espécies é a forte coloração das matrizes quando em contato com soluções aquosas dos sais em estudo no processo de batelada, evidenciando a capacidade complexante das matrizes obtidas devido aos sítios ativos, foram desde o verde intenso no caso do níquel e rosa forte para o cobalto.

3.1.7.1 – Ensaio adsorptivos

A capacidade de extração de cátions de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em soluções aquosas foi determinada levando-se em consideração o efeito do tempo de contato em cujos ensaios, a concentração inicial dos metais foi fixada em $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ e o tempo da reação foi variado em intervalos pré-estabelecidos. Na isoterma da Figura 3.12, podemos observar que o equilíbrio cinético ocorreu após meia hora para a matriz Sil-PIPE. As capacidades máximas de adsorção foram $0,988$; $0,838$ e $0,538 \text{ mmol g}^{-1}$ para Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente.

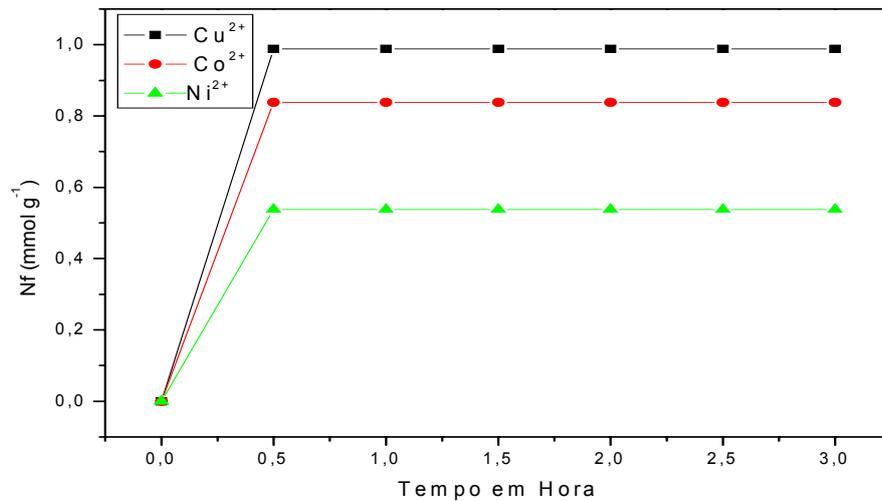


Figura 3.12 - Isoterma de tempo para adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} da matriz Sil-PIPE a 298 K.

As isotermas seguiram o mesmo tipo de perfil, com um tempo de saturação igual a 30 minutos para os cátions estudados.

As isotermas de concentração da matriz Sil-GLUT em meio aquoso estão visualizadas na figura 3.13. Estas isotermas foram classificadas como sendo do tipo L1 para o íon Cu^{2+} , S2 para o íon Co^{2+} e L2 para o íon Ni^{2+} , de acordo com a classificação de Gilles.

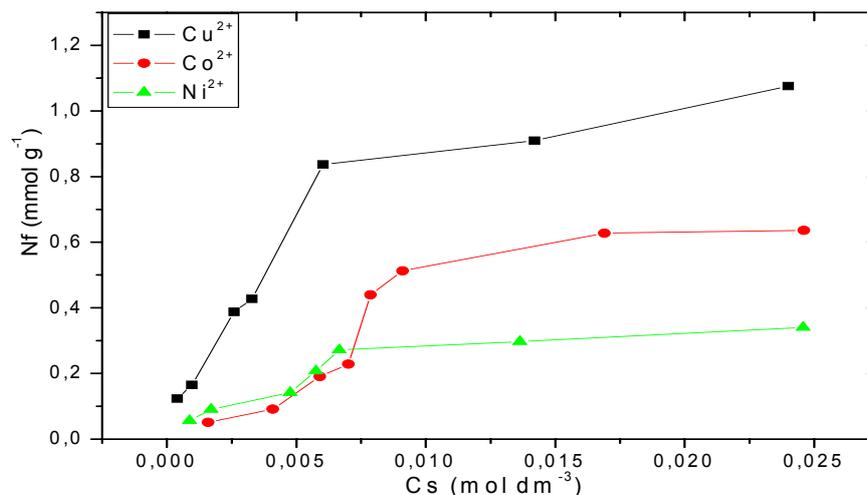


Figura 3.13 - Isotermas de concentração para adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para a matriz Sil-GLUT em meio aquoso a 298 K.

A interação dos cátions divalentes com a matriz Sil-GLUT, conforme se observa, a maior adsorção ocorre com o íon cobre(II) com uma adsorção de $1,08 \text{ mmol g}^{-1}$ da sílica Sil-GLUT, seguido de $0,64$ e $0,34 \text{ mmol g}^{-1}$ para cobalto(II) e níquel(II), respectivamente. Esse comportamento de adsorção é explicado pelo volume de hidratação dos cátions, que mostra que quanto menor o volume de hidratação, maior será a adsorção do íon. O volume de hidratação do Cu^{2+} e Ni^{2+} são de $147,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e do Co^{2+} é $169,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [22]. Estes valores sugerem que quanto maior o volume de hidratação, maior será a quantidade de moléculas de água aglomeradas ao redor dos cátions, dificultando assim o acesso dos mesmos aos centros básicos, para coordenar-se com os grupos ancorados na superfície do suporte [34]. O fato do íon níquel(II) ser o menos adsorvido pelas superfícies estar relacionado ao tamanho do seu raio iônico. O níquel(II) possui raio iônico maior que cobre(II) e cobalto(II), este seu tamanho dificulta seu acesso aos centros básicos das superfícies.

As isotermas de concentração para adsorção de cobre(II), cobalto(II) e níquel(II) envolvendo a matriz Sil-PIPE em meio aquoso estão sobrepostas na Figura 3.14 e foram classificadas como sendo do tipo L1 para o íon Cu^{2+} , S2 para Co^{2+} e L2 para Ni^{2+} , conforme a classificação de Gilles. As capacidades de extração de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para Sil-PIPE foram $1,14$; $1,09$ e $0,68 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente.

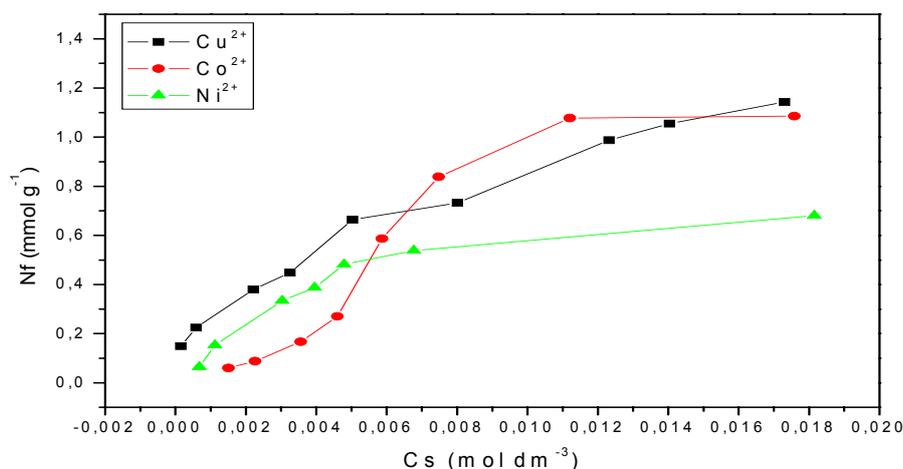


Figura 3.14 - Isotermas de concentração para adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para a matriz Sil-PIPE em meio aquoso a 298 K.

A matriz modificada Sil-PIPE contém três átomos de nitrogênio e dois de oxigênio os quais apresentam alta capacidade em adsorver cátions, por serem considerados sítios básicos de Lewis. Durante este processo ocorre a formação de complexos com os metais de transição divalentes, onde as coordenações ocorrem através dos pares de elétrons disponíveis nas cadeias orgânicas ligadas covalentemente ao esqueleto inorgânico.

A interação dos cátions divalentes nesta matriz mostrou que a sílica Sil-PIPE adsorve facilmente, seguindo a ordem cobre(II), cobalto(II) e finalmente o níquel(II).

De acordo com as figuras 3.13 e 3.14 observa-se que a superfície Sil-PIPE apresentou maior seletividade para todos os cátions comparada com a superfície Sil-GLUT. Esta alta capacidade de adsorção da superfície Sil-PIPE está relacionados ao maior número de centros básicos presentes na superfície.

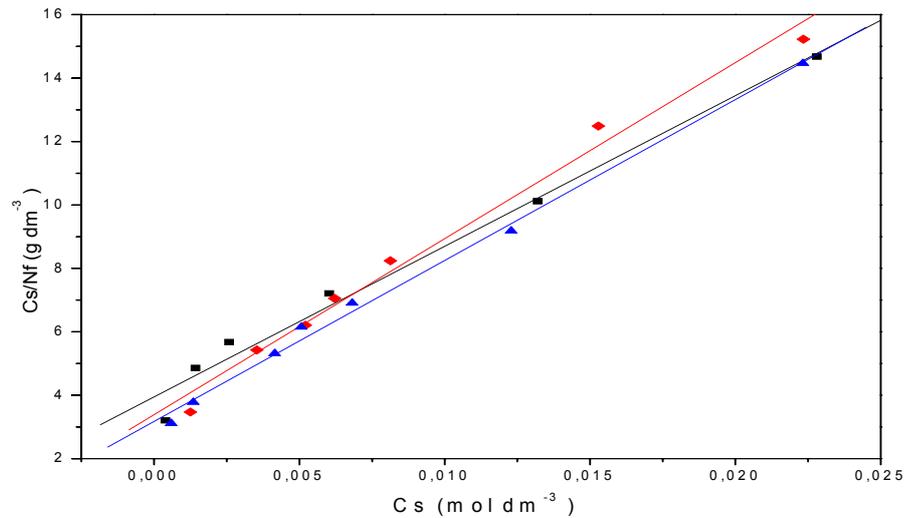


Figura 3.15 - Forma de linearização das isothermas de concentração na adsorção de Cu^{2+} (▪), Co^{2+} (♦) e Ni^{2+} (Δ) da superfície Sil-GLUT em meio aquoso a 298 K.

As capacidades máximas de adsorção (n^s) para os cátions Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} da superfície Sil-GLUT, foram obtidas a partir dos gráficos de Cs/Nf em função de Cs apresentados na figura 3.15, as quais foram 1,30; 0,467 e 0,424 mmol g^{-1} para Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} respectivamente.

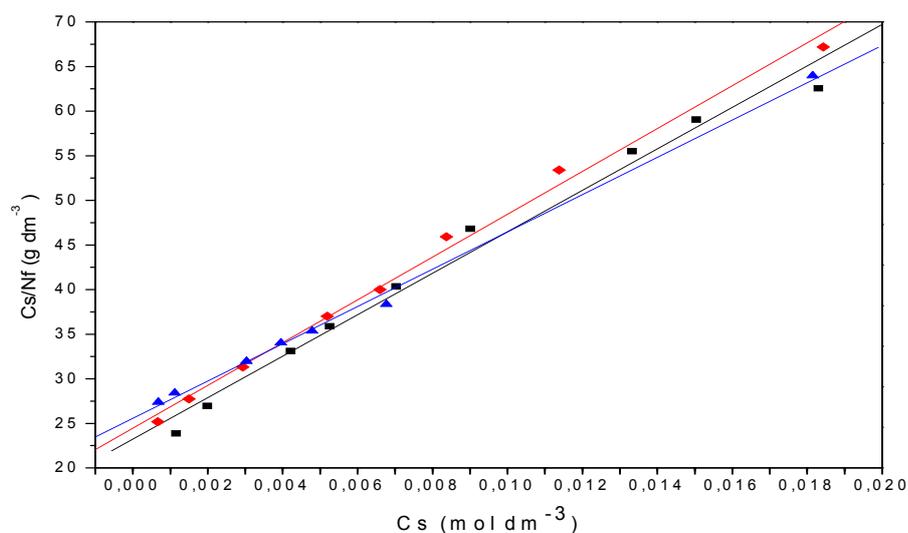


Figura 3.16 - Linearização das isothermas de concentração na adsorção de Cu^{2+} (▪), Co^{2+} (♦) e Ni^{2+} (Δ) da superfície Sil-PIPE em meio aquoso a 298 K.

Os valores de capacidades máximas de adsorção (n^s) para os cátions Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para a superfície Sil-PIPE foram obtidos a partir dos gráficos de Cs/Nf em função de Cs apresentados na figura 3.16, as quais resultaram em 1,351; 0,447 e 0,870 mmol g^{-1} para Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} respectivamente.

3.1.8 Adsorção de metais divalentes em soluções etanólicas

A capacidade de extração de cátions de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} de soluções etanólicas foi determinada, de acordo com a metodologia usada nas isotermas de soluções aquosas. O tempo de equilíbrio cinético também foi 30 minutos.

Os dados de adsorção dos cátions divalentes Cu(II) , Co(II) e Ni(II) pela superfície Sil-GLUT em meio etanólico estão representados na figura 3.17, cujas capacidades de retenção seguiu a ordem $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$.

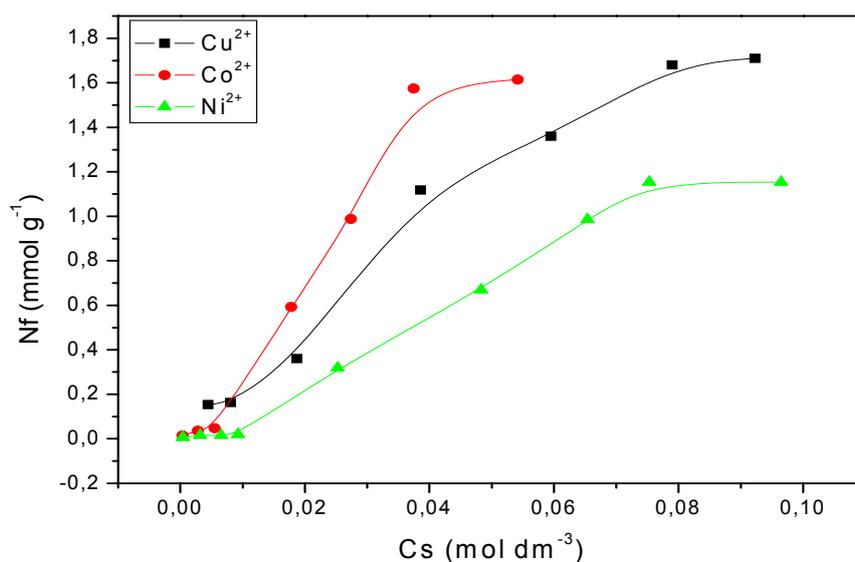


Figura 3.17 - Isotermas de concentração para adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para a superfície Sil-GLUT em meio etanólico a 298 K.

A figura 3.18, representa as isotermas de adsorção dos cátions divalentes Cu(II), Co(II) e Ni(II) pela superfície Sil-PIPE e de acordo com a figura, observa-se que a superfície Sil-PIPE apresentou maior interação com o íon Cu(II), seguido de Co(II) e Ni(II). A quantidade de cátions adsorvido (Nf) pela superfície foram 1,615 mmol g⁻¹, 0,945 mmol g⁻¹ e 0,556 mmol g⁻¹ para Cu(II), Co(II) e Ni(II), respectivamente.

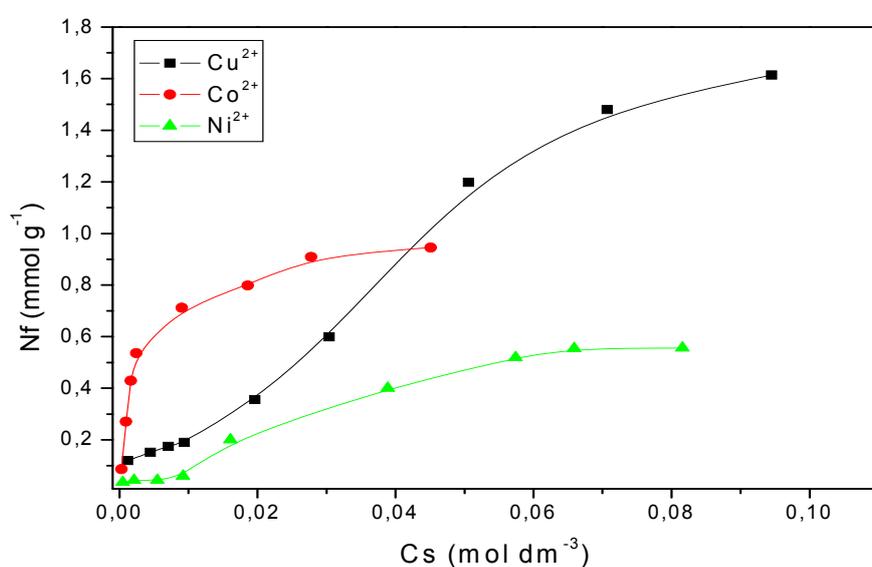


Figura 3.18 - Isotermas de concentração para adsorção de Cu²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺ para a matriz Sil-PIPE em meio etanólico a 298 K.

De acordo com as duas figuras acima, verificou-se que a superfície Sil-GLUT apresentou maior capacidade de adsorção para todos os metais estudados.

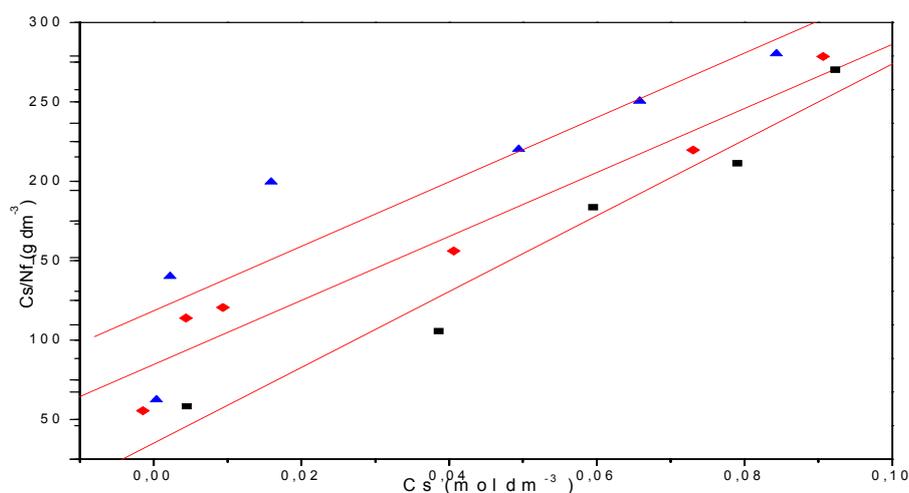


Figura 3.19 - Linearização das isotermas de concentração na adsorção de Cu^{2+} (▪), Co^{2+} (♦) e Ni^{2+} (Δ) da superfície Sil-GLUT em meio etanólico a 298 K.

As capacidades máximas de adsorção (n^s) para os cátions Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} da superfície Sil-GLUT em meio etanólico, foram obtidas a partir dos gráficos de C_s/N_f em função de C_s apresentados na figuras 3.19. Os valores obtidos foram 3,399, 1,671 e 0,493 mmol g^{-1} para Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente.

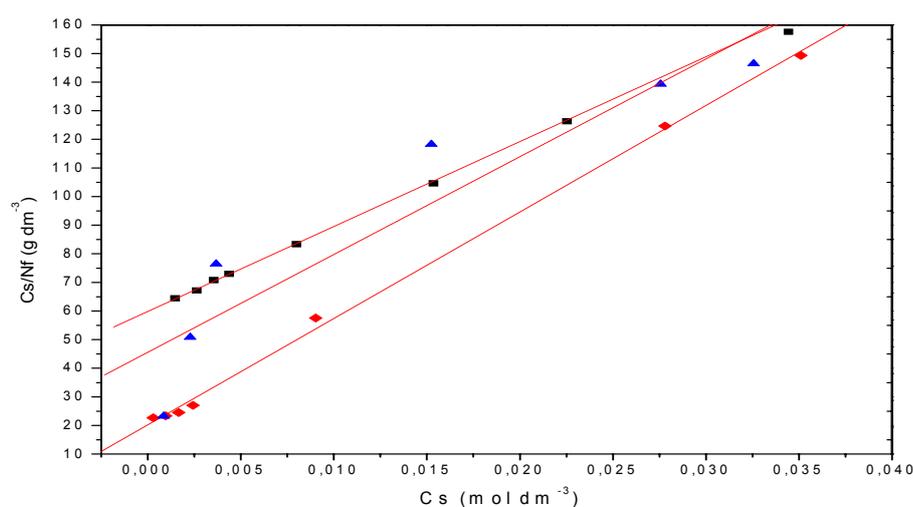


Figura 3.20 - Linearização das isotermas de concentração na adsorção de Cu^{2+} (▪), Co^{2+} (♦) e Ni^{2+} (Δ) da superfície Sil-PIPE em meio etanólico a 298 K.

As capacidades máximas de adsorção (n^s) para os cátions Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} da superfície Sil-PIPE em meio etanólico, foram obtidas a partir dos gráficos de Cs/Nf em função de Cs apresentados na figura 3.20, resultando em 2,06; 0,992 e 0,665 mmol g^{-1} para Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente.

Os dados de adsorção para as duas matrizes e sua adequação à equação modificada de Langmuir se encontram resumidos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Número de mol fixo (Nf) e os valores de máximo de mols adsorvidos (n^s) obtidas segundo o modelo de Langmuir para interação dos nitratos dos cátions divalentes em meio aquoso e etanólico nas superfícies Sil-GLUT e Sil-PIPE.

Superfície (solvente)	Metal (M^{2+})	Nf (mmol g^{-1})	n^s (mmol g^{-1})	r
Sil-GLUT (água)	Cu	1,076	1,30	0,99351
	Co	0,636	0,467	0,9892
	Ni	0,34	0,424	0,9946
Sil-GLUT (etanol)	Cu	1,710	3,399	0,99792
	Co	1,614	1,671	0,9994
	Ni	1,153	0,493	0,95458
Sil-PIPE (água)	Cu	1,143	1,351	0,95513
	Co	1,086	0,447	0,96662
	Ni	0,680	0,870	0,9986
Sil-PIPE (etanol)	Cu	1,614	2,06	0,97676
	Co	0,945	0,992	0,99845
	Ni	0,555	0,665	0,97724

De acordo com os valores mostrados na tabela 3.4, verificou-se que a superfície Sil-GLUT em meio etanólico apresentou maior seletividade para os três cátions estudados, que pode estar relacionado a dois fatores:

- i) O primeiro fator é a diferença de polaridade entre os solventes, em que o etanol por ser menos polar, irá solvatar menos que a água, permitindo assim uma interação maior dos íons metálicos com os ligantes da superfície. Além disso, o solvente mais polar além de solvatar melhor os íons metálicos, interage com a superfície bloqueando seus sítios ligantes, provocando desta forma, uma considerável diminuição no grau de adsorção dos íons metálicos pela superfície.
- ii) O segundo fator a ser considerado é o fato de que as duas superfícies estudadas apresentam propriedades hidrofóbicas e como o etanol é menos hidrofílico que a água, logo a interação superfície/etanol será mais eficaz.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

4.0 - CONCLUSÕES

- ◆ A superfície da sílica gel organofuncionalizada contendo aminas e aldeído foi preparada e caracterizada com sucesso.
- ◆ A imobilização do agente sililante APTS e a posterior imobilização da molécula de glutaraldeído sobre a superfície da sílica gel foi obtida com sucesso, como mostrou as análises de caracterização da mesma, no intuito de aumentar os centros básicos da matriz Sil-GLUT.
- ◆ As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio permitiram estimar o grau de funcionalização dessas superfícies, obtendo-se 1,66; 1,38 e 1,84 mmol de nitrogênio por grama de sílica para as matrizes Sil-AP, Sil-GLUT e Sil-PIPE, respectivamente.
- ◆ Além das análises elementares, as superfícies funcionalizadas foram caracterizadas por IV e RMN – ^{29}Si . Estas técnicas confirmaram a presença das moléculas ancoradas na superfície da sílica.
- ◆ O estudo de adsorção de cátions divalentes em meio aquoso sob a superfície Sil-GLUT e Sil-PIPE teve a seguinte seqüência de seletividade: $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$.
- ◆ O estudo da adsorção de cátions divalentes em meio etanólico para a superfície Sil-GLUT e Sil-PIPE apresentaram a seguinte seqüência de interação: $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$.
- ◆ Todas as superfícies sintetizadas neste trabalho mostraram capacidade de adsorção de metais de transição conforme foi demonstrado pelo estudo através das isotermas de adsorção. Mas a superfície Sil-GLUT em meio etanólico foi a que apresentou maior capacidade de adsorção. Esta maior

capacidade pode ser explicada levando-se em consideração a diferença de polaridade dos solventes e as propriedades hidrofóbicas que as duas superfícies apresentam, o etanol por ser menos hidrofílico que a água, logo a interação superfície/etanol será mais eficaz.

◆ Com base nestas características citadas acima, sugere-se que estes materiais possam ser usados em amostras reais para a remoção de contaminantes como é o caso da água de efluentes industriais.

CAPÍTULO V
REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VILAR, R. B. C., et al., Sílica quimicamente modificada com os grupos *P*-anisidina, *P*-fenitidina e *P*-fenilenodiamina usada como adsorvente para Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em soluções aquosa e etanólica, *Química Nova* **31**: **285**, **2008**.
- [2] Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K.; Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta* **62**: **1005**, **2004**.
- [3] Airoidi, C., A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica, *Química Nova* **31**: **144**, **2008**.
- [4] DEGENS, E. D., *In topics in current chemistry Inorganic Biochemistry*, Vol. 64, New York: Springer-Verlag, 1976.
- [5] UNGER, K.K.; BECKER, N.; ROUMELIOTIS, P., Recent developments in the evaluation of chemically bonded silica packings for liquid chromatography, *Journal Chromatography*, **125**, **1976**.
- [6] CHRISTY, A. A.; EGEBERG, P. K., Quantitative determination of surface silanol groups in silicagel by deuterium exchange combined with infrared spectroscopy and chemometrics, *The Analyst*, **130**: **738**, **2005**.
- [7] ZHURAVLEV, L. T., The surface chemistry of amorphous silica: Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces A*, **17310**: **1**, **2000**.

- [8] FARIAS, R.F.; AIROLDI, C., Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **53: 751, 1998**.
- [9] PRICE, P. M.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J.; Modified silicas for clean technology, *Journal of Chemistry Society, Dalton Transactions*, **2000,101**.
DOI: 10.1039/a905457j
- [10] MACQUARRIE, D. J., Chemistry on the inside: green chemistry in mesoporous materials, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **358: 419, 2000**.
- [11] MACQUARRIE, D. J., et al., Understanding the influence of the immobilization procedure on the catalytic activity of aminopropylsilicas in C–C forming reactions, *Applied Catalysis A: General*. **246: 183, 2003**.
- [12] ARAKAKI, L. N. H., et al., Thioglycolic acid grafted onto silica gel and its properties in relation to extracting cations from ethanolic solution determined by calorimetric technique, *Journal of Colloid and Interface Science*, **273: 211, 2004**.
- [13] MORAIS, L. S. R.; JARDIM, I. C.S. F., Characterization of a new stationary phase based on microwave immobilized polybutadiene on titanium oxide-modified silica, *Journal of Chromatography A*, **1073: 127, 2005**.
- [14] SILVA, C. R., et al., Influence of the TiO₂ content on the chromatographic performance and high pH stability of C₁₈ titanized phases, *Journal Chromatography A*, **1114: 45, 2006**.

- [15] ARAKAKI, L. N. H., et al., Ethyleneimine Anchored on Thiol- Modified Sílica Gel Surface- Adsorption of Divalent Cations and Calorimetric Data, *Journal of Colloid and Interface Science*, **228: 46, 2000.**
- [16] ZHANG, L. et al., Preparation of multi-amine-grafted mesoporous silicas and their application to heavy metal ions adsorption, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353: 4055, 2007.**
- [17] BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H., Poly(alkylmethylsiloxanes) thermally immobilized on silica as stationary phases for high-performance liquid chromatography, *Journal Chromatography A*, **948: 121, 2002.**
- [18] ARAKAKI, L. N. H., et al., New thiol adsorbent grafted on silica gel: synthesis, characterization and employment for heavy metal adsorptions, *Journal Environmental Monitoring*, **5: 366, 2003.**
- [19] SALES, J. A. A.; AIROLDI, C., Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel, *Thermochimica Acta*, **427: 77, 2005.**
- [20] SALES, J. A. A.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C., Thermodynamic data for divalent cations onto new modified glycidoxy silica surface at solid/liquid interface, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **70:135, 2002.**
- [21] LIU, Z.; LINDNER, E.; MAYER, H. A., Applications of sol-gel-processed interphase catalysts, *Chemical Reviews*, **102: 3543, 2002.**
- [22] AIROLDI, C.; FARIAS, R. F., O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente seqüestrante para metais. *Química Nova*, **23: 496, 2000.**

[23] SALES, J. A. A.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C., The incorporation of propane-1,3-diamine into silylant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes, *Polyhedron*, **21: 2647, 2002.**

[24] JAL, P.K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K., Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, **62: 1005, 2004.**

[25] SALES, J. A. A.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C., Interaction of divalent copper with two diaminealkyl hexagonal mesoporous silicas evaluated by adsorption and thermochemical data, *Surface Science*, **590:51, 2005.**

[26] AUGUSTO FILHA, V. L.S., *Sílicas modificadas com centros básicos de nitrogênio, enxofre e oxigênio como adsorventes para cátions metálicos. João Pessoa*, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2007. Dissertação de Mestrado, 53p.

[27] DURAN, N.; MATTOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C., *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*, Editora Artliber: São Paulo, 2006.

[28] TOMA, H. E., Research organization in Brazil: From chemistry to nanotechnology, *Química Nova*, **2005, 28. DOI: ISSN/ISBN: 0100042.**

[29] Ross, C. *Annu.*, Patterned Magnetic Recording Media, *Rev. Mater. Res.*, **31: 203, 2001.**

[30] YI, D. K., et al., Nanoparticle Architectures Templated by SiO₂/Fe₂O₃ Nanocomposites, *Chemical of Materials*, **18: 614, 2006.**

[31] VESTAL, C. R.; ZHANG, Z., Synthesis and magnetic characterization of mn and co spinel ferrite-silica nanoparticles with tunable magnetic core, *Nano Letters*, **3: 1739, 2003**.

[32] NGUYEN-NGOC , H.; TRAN-MINH, C., Sol-gel process for vegetal cell encapsulation, *Materials Science and Engineering C*, **27: 607, 2007**.

[33] IIJIMA, M.; TSUKADA, M.; KAMIYA, H., Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspension, *Journal of Colloid And Interface Science*, **305: 315, 2007**.

[34] ARAKAKI, L. N. H. *Imobilização de Etilenimina, Etilenossulfeto, 2-Aminoetanotol em Sílica Gel-Termodinâmica das Interações dos Centros Básicos Nitrogênio e Enxofre Com Cátions em Solução Aquosa*. Campinas Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, Unicamp, 2000 Dissertação de Doutorado, 117p.

[35] BALLINI, R., et al., Acyclic α -nitro ketones: a versatile class of α -functionalized ketones in organic synthesis, *Tetrahedron*, **61: 8971, 2005**.

[36] CUI, Y., et al., Chemically modified silica gel with p-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II)..., *Microchemical Journal*, **87: 20, 2007**.

[37] AUGUSTO FILHA, V. L. S., et al., Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, **279: 64, 2006**.

- [38] SOUSA, K. S., et al., Quimissorção dos cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico – A influência do pH e força iônica, *Química Nova*, **2006**, aceito para publicação.
- [39] OZKAYA, B., Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, *Journal of Hazardous Materials*, **129: 158, 2006**.
- [40] AIROLDI, C.; ARAKAKI, L. N. H., Immobilization of ethylenesulfide on silica surface through sol-gel process and some thermodynamic data of divalent cation interactions, *Polyhedron*, **20: 929, 2001**.
- [41] DAS, B.K.; CLARK, J.H., A novel immobilised cobalt (III) oxidation catalyst, *Chemical Communications*, **605, 2000**.
- [42] LEADBEATER, N.E.; MARCO, M., Preparation of polymer-supported ligands and metal complexes for use in catalysis, *Chemical Review*, **102: 3217, 2002**.
- [43] MCNAMARA, C.A.; DIXON, M.J.; BRADLEY, M., Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports, *Chemical Review*, **102: 3275, 2002**.
- [44] FAN, Q. H.; LI, Y. M.; CHAN, A.S.C., Recoverable catalysts for asymmetric organic synthesis, *Chemical Review*, **102: 3385, 2002**.
- [45] BENEDITO, F. L., et al., Study of metalloporphyrin covalently bound to silica as catalyst in the ortho-dianisidine oxidation, *Applied Catalysis A: General*, **250: 1, 2003**.

- [46] Amarasekara, A.S.; Oki, A.R.; MCNEAL, I.; UZOEZIE, U., synthesis of cobalt-salen catalyst immobilized in sílica by sol-gel process and applications in selective oxidations of alkanes and alkenes, *Catalysis Communications*, **8: 1132, 2007.**
- [47] POOLE, C. F., New trends in solid-phase extraction, *Trends in Analytical Chemistry*, **22: 362, 2003.**
- [48] AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C., Remoção de Metais Pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, *Química Nova*, **25: 1145, 2002.**
- [49] SCHULER. A., Cromatografia- A Gás e a Líquido, 10ª edição, 2007.
- [50] ZOU, H., et al. Monolithic stationary phases for liquid chromatography and capillary electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, **945: 5, 2002.**
- [51] SIOUFFI, A. M., Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures, *Journal of Chromatography A*, **1000: 801, 2003.**
- [52] CABRERA, K., Applications of silica-based monolithic HPLC columns, *Journal of Separation Science*, **27: 843, 2004.**
- [53] LI, W.; FRIES, D. P.; MALIK, A., Sol-gel stationary phases for capillary electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, **1044: 23, 2004.**
- [54] COSTA, J. R., Novos agentes sililantes contendo nitrogênio e enxofre como precursores para a síntese de sílica gel e de sílicas mesoporosas modificadas. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2007. Dissertação de Mestrado, 21p.

- [55] LADERO, M.; SANTOS, A.; GARCÍA-OCHOA, F., Kinetic Modeling of Lactose Hydrolysis with an Immobilized β -Galactosidase from *Kluyveromyces fragilis*, *Enzyme and Microbial technology*, **27**: 583, 2000.
- [56] LIU, Y., et al., Highly active horseradish peroxidase immobilized in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room-temperature ionic liquid based sol-gel host materials, *Chemical Communications*, (2005) 1778. DOI: 10.1039/b417680d.
- [57] VIDINHA, P., et al., Sol-gel encapsulation: An efficient and versatile immobilization technique for cutinase in non-aqueous media, *Journal of Biotechnology*, **121**: 23, 2006.
- [58] PIERRE, A. C., The sol-gel encapsulation of enzymes, *Biocatal. Biotransform.* **22**: 145, 2004.
- [59] LEE, S.H., et al., Influence of ionic liquids as additives on sol-gel immobilized lipase, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **47**: 129, 2007.
- [60] YADAV, G. D.; JADHAV, S. R., Synthesis of reusable lipases by immobilization on hexagonal mesoporous silica and encapsulation in calcium alginate: Transesterification in non-aqueous medium, *Microporous and Mesoporous Materials*, **86**: 215, 2005.
- [61] Costa, S. A., et al., Immobilization of catalases from *Bacillus SF* on alumina for the treatment of textile bleaching effluents, *Enzyme and Microbial Technology*, **28**: 815, 2001.

- [62] GUO, Z.; BAI, S.; SUN, Y., Preparation and characterization of immobilized lipase on magnetic hydrophobic microspheres, *Enzyme and Microbial Technology*, **32: 776, 2003**.
- [63] BUDRIENE, S., et al., β -Galactosidase for *Penicillium canescens*. Properties and immobilization, *Central European Journal Chemistry*, **3: 95, 2005**.
- [64] CHAUMEL, F.; JIANG, H.; KAKKAR, A., Sol-Gel materials for second-order nonlinear optics, *Chemical Materials*, **13: 3389, 2001**.
- [65] GOMEZ-ROMERO, P., Hybrid organic-inorganic materials - in search of synergic activity, *Advanced Materials*, **13: 163, 2001**.
- [66] ZHANG, L.; ZHANG; LI, J., Electrochemical behaviors and spectral studies of ionic liquid (1-butyl-3-ethylimidazolium tetrafluoroborate) based sol-gel electrode; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **603: 243, 2007**.
- [67] TSUKAGOSHI, T.; KONDO, Y.; YOSHINO, N., Protein adsorption on polymer-modified silica particle surface, *Colloids and surfaces B*, **54: 101, 2007**.
- [68] SAE-OUI, P., et al., Dependence of mechanical and aging properties of chloroprene rubber on silica and ethylene thiourea loadings, *European Polymer Journal*, **43: 185, 2007**.
- [69] SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J., "*Fundamentals of Analytical Chemistry*", 7 ed., Philadelphia: Saunders College Publishing **1996**.

[70] BRUNAUER, S.; EMMET, P.; TELLER, E., Adsorption of gases in multicomponent layers, *Journal of The American Chemical Society*, **60: 309, 1938.**