



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NANOHÍBRIDOS DA REAÇÃO DE AMINAS
CÍCLICAS E SÍLICA GEL
ORGANOFUNCIONALIZADAS COMO
ADSORVENTES**

ANA FERNANDA DE SOUZA GERMANO

João Pessoa - PB – Brasil

Janeiro/2008



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NANOHÍBRIDOS DA REAÇÃO DE AMINAS
CÍCLICAS E SÍLICA GEL
ORGANOFUNCIONALIZADAS COMO
ADSORVENTES**

ANA FERNANDA DE SOUZA GERMANO*

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênia da Fonseca
2^a Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luiza Nobuko Hirota Arakaki
* Bolsista CNPq

João Pessoa - PB – Brasil

Janeiro/2008

G373n Germano, Ana Fernanda de Souza.
Nanohíbridos da reação de aminas cíclicas e sílica
gel organofuncionalizadas como adsorventes/ Ana
Fernanda de Souza Germano. – João Pessoa, 2008
74p.:il.
Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora: Luiza Nobuko Hirota Arakaki
Dissertação (mestrado) – UFPB/CCEN

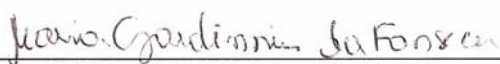
1. Nanohíbridos. 2. Sílica gel. 3. Adsorventes. 4. Metais pesados.

UFPB/BC

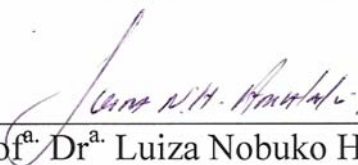
CDU: 546(043)

Nanohíbridos da Reação de Aminas Cíclicas e Sílica Gel Organofuncionalizadas como Adsorventes.

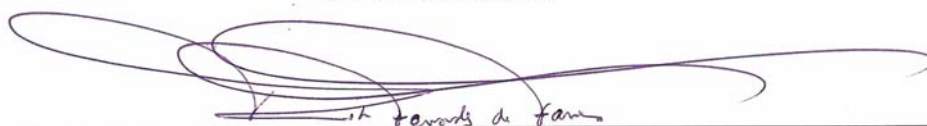
Aprovada pela banca examinadora:



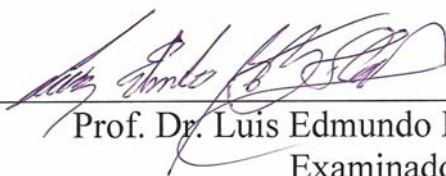
Prof.^a Dr.^a Maria Gardênia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof.^a Dr.^a Luiza Nobuko Hirota Arakaki
2.^a Orientadora



Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias
Examinador



Prof. Dr. Luis Edmundo Bastos Soledade
Examinador

"Dai-me Senhor, a perseverança das ondas do mar, que fazem de cada recuo, um ponto de partida para um novo avançar."

Cecília Meireles

A minha família por todo amor e apoio,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, por regar a minha fé e me manter firme em suas promessas, agradeço pelo dom da vida e pelas superações;
- ✓ A minha família pelo imenso amor, incentivo, confiança, compreensão e constante presença, embora apartada por alguns quilômetros.
- ✓ A professora Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca, pela oportunidade, orientação, respeito, sugestões, determinação e dedicação, meu muito obrigada;
- ✓ A professora Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki, pela grande contribuição, paciência, simplicidade, consideração e dedicação. Obrigada;
- ✓ Ao professor Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, pela paciência e por se mostrar sempre disposto para discutir e esclarecer dúvidas.
- ✓ A todos os professores do PPGQ que ministraram as disciplinas do mestrado, pelos conhecimentos transmitidos.
- ✓ Aos funcionários da coordenação, Marcos Pequeno e Glória, pela simpatia e prontidão em sempre atender;
- ✓ Ao Laboratório de Termoquímica de Materiais (LATMAT) do IQ/UNICAMP, na pessoa do professor Dr. Cláudio Airoidi;
- ✓ A Kaline e Ramon pelo encaminhamento de amostras ao IQ/UNICAMP.

- ✓ Aos amigos do LCCQS: Ane, Hundemberg e Vera pelas contribuições na edição deste trabalho.
- ✓ A todos os amigos e colegas do LCCQS: Albaneide, Ana Paula, André, Camila, Dariston, Edson, Evandro, Evelyne, Handerson, Hariane, Hugo, Josiane, Márcia, Michelle, Oberto, Ramon, Saloana, Ulysses, Vaeudo; pelas boas horas compartilhadas;
- ✓ Aos amigos Vinícius e Maria Fátima, pessoas de simpatia e simplicidade singular, minha sempre gratidão pela confiança e acolhida;
- ✓ A Vanessa, pela amizade, incentivo e compreensão quando eu não podia lhe dar atenção, por causa das coisas do mestrado... Obrigada pela companhia e pelos bons e engraçados momentos;
- ✓ Ao **CNPq** pela bolsa concedida.

RESUMO

Título: Nanohíbridos da reação de aminas cíclicas e sílica gel organofuncionalizadas como adsorventes.

Autora: Ana Fernanda de Souza Germano

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

2^a Orientadora: Prof^a Dr^a Luiza Nobuko Hirota Arakaki

Híbridos orgânico-inorgânicos podem ser obtidos através de reações de silanização, onde um organossilano é imobilizado na superfície de um suporte inorgânico conferindo-lhe novas propriedades e, desta maneira, um elevado potencial de aplicações. Nesta direção este trabalho teve por objetivo sintetizar e caracterizar moléculas que possam atuar com propriedades quelantes, e partindo destas, obter novas matrizes adsorventes derivadas de sílica gel. As matrizes foram modificadas organicamente através de reações de silanização com 3-cloropropiltrimetoxissilano, bem como reações subseqüentes envolvendo aminoetilpiperazina e ácido tioglicólico sendo denominadas de Sil-AP e Sil-APTio, respectivamente. Os sólidos foram aplicadas em processos de adsorção dos cátions divalentes Cu, Ni, Co em solução aquosa. As moléculas, as matrizes pura e modificadas foram caracterizadas através das técnicas de análise elementar, termogravimetria, determinação de área superficial - S_{BET} , espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si . Os dados de análise elementar de C, H, N e S determinaram $0,52 \text{ mmol.g}^{-1}$ de grupos contendo nitrogênio e $0,49 \text{ mmol g}^{-1}$ de tiol ancorados na superfície de sílica, sugerindo sucesso da imobilização dos ligantes aminoetilpiperazina e ácido tioglicólico na superfície da sílica. As matrizes Sil-AP e Sil-APTio demonstraram capacidade para adsorção dos cátions Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Os valores de cátions metálicos fixos adsorvidos nas matrizes Sil-AP foram: $0,30$, $0,27$ e $0,30 \text{ mmol g}^{-1}$ para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , respectivamente; para as matrizes Sil-APTio foram: $0,30$, $0,22$ e $0,21 \text{ mmol}$ por grama de sílica para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , respectivamente.

Palavras chave: Nanohíbridos, sílica gel, adsorventes, metais pesados.

ABSTRACT

Title: Nanohybrids of the reaction of cyclic amines with organofunctionalized silica gel as adsorbents

Author: Ana Fernanda de Souza Germano

Adviser: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Adviser: Prof^a Dr^a Luiza Nobuko Hirota Arakaki

Organic-inorganic hybrids can be obtained through silanization reactions, in which an organosilane is immobilized on the surface of an inorganic support, resulting in a material with new properties and, thus giving a high application potential. In this way, the objective of this work was the synthesis and characterization of molecules which could act as chelating agent and from these new molecules obtain new adsorbent matrices derived from silica gel. The matrices were organofunctionalized with 3-chloropropyltrimethoxysilane, as well as, by means of subsequent reactions with aminoethylpiperazine and thioglycolic acid, represented as Sil-AP and Sil-APTio, respectively. The solids were used in adsorption process for divalent Cu, Ni, Co cations in aqueous solutions. The molecules, pure and modified matrices, were characterized by elemental analysis, thermogravimetry, specific surface area - S_{BET} , infrared spectrophotometry, and C-13 and Si-29 nuclear magnetic resonance. The C, H, N, and S elemental analysis data showed 0.52 mmol g⁻¹ of nitrogen groups and 0.49 mmol g⁻¹ of thiol groups anchored on the silica surface, suggesting the success of the immobilization of aminoethylpiperazine and thioglycolic acid on the silica surface. The matrices Sil-AP and Sil-APTio showed an adsorption capacity for Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺. The number of metallic cations adsorbed on the Sil-AP matrix were: 0.30, 0.27, and 0.30 mmol g⁻¹ for Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, respectively; and for the Sil-APTio matrix were: 0.30, 0.22, and 0.21 mmol per gram of silica for Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, respectively.

Keywords: Nanohybrids, silica gel, adsorbents and heavy metals.

SUMÁRIO

1.0 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - REVISÃO DA LITERATURA	03
1.1.1 - Sílica gel.....	03
1.1.2 - Métodos de obtenção de sílica gel.....	04
1.1.2.1 - Silicatos inorgânicos.....	04
1.1.2.2 - Hidrólise e polimerização de alcoxissilanos.....	05
1.1.2.3 - Tetracloroeto de silício	06
1.1.3 - Estrutura e propriedades da sílica.....	06
1.1.4 - Reações de modificação química da superfície da sílica.....	09
1.1.5 - Adsorção.....	15
1.1.5.1 - Isoterma de Langmuir.....	17
1.1.5.2 - Modelos de isotermas para sistemas sólido/líquido.....	18
1.2 – OBJETIVOS.....	21
1.2.1 - Objetivo geral.....	21
1.2.2 - Objetivos específicos.....	21
2.0 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	22
2.1 - Reagentes e solventes.....	22
2.2 - Tratamento e ativação da sílica gel.....	22
2.3 - Reações de síntese.....	23
2.3.1 - Síntese da Etilenimina.....	23
2.3.2 - Síntese da Aminoetilpiperazina.....	24

2.4 - Reações de ancoramento de 3-Cloropropiltrimetoxissilano na sílica gel ativada ações.....	24
2.5 - Imobilização da substância aminoetilpiperazina na superfície Sil-Cl.....	26
2.6 - Imobilização do ácido tioglicólico na superfície Sil-AP.....	27
2.7 - Caracterizações dos materiais.....	28
2.7.1 - Análise elementar.....	28
2.7.2 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	28
2.7.3 - Área Superficial.....	28
2.7.4 - Termogravimetria.....	29
2.7.5 - Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C	29
2.7.6 - Isotermas de adsorção.....	30
3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
3.1 - Caracterização da molécula de etilenimina.....	31
3.1.1 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	31
3.1.2 - Ressonância magnética nuclear.....	33
3.2 - Caracterização de aminoetilpiperazina.....	34
3.2.1 - Análise elementar.....	34
3.2.2 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	34
3.2.3 - Ressonância magnética nuclear.....	36
3.3 - Caracterizações das sílicas funcionalizadas.....	37
3.3.1 - Análise elementar das sílicas funcionalizadas.....	37
3.3.2 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C	38
3.3.3 - Termogravimetria das matrizes modificadas.....	45

3.3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho das sílicas.....	48
3.3.5 - Área Superficial.....	51
3.3.6 - Adsorção de metais divalentes.....	52
4.0 - CONCLUSÕES.....	60
5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Modelo estrutural da sílica.....	07
Figura 1.2. Grupos de silanóis nas formas livre (a), vicinal (b) e geminal (c).....	07
Figura 1.3. Representação da remoção de água da superfície da sílica por aquecimento contínuo	09
Figura 1.4. Representação das formas de ancoramento (a) monodentado, (b) bidentado e (c) tridentados dos organossilanos na superfície da sílica gel.....	11
Figura 1.5. Representação das formas (A) heterogênea e (B) homogênea de imobilização do agente sililante sobre a superfície da sílica. Onde L representa o grupo substituinte de interesse e X representa a função orgânica pendente.....	12
Figura 1.6. Classificação das formas de isotermas	19
Figura 2.1 Esquema de síntese da etilenimina a partir de 2-aminoetilsulfúrico	23
Figura 2.2. Esquema de síntese da molécula aminoetilpiperazina	24
Figura 2.3. Representação esquemática da reação de ancoramento de 3-Cloropropiltrimetoxissilano na sílica gel ativada	25

Figura 2.4. Representação esquemática da reação de imobilização da molécula aminoetilpiperazina na superfície Sil-Cl.....	26
Figura 2.5. Representação esquemática da reação de imobilização do ácido tioglicólico na superfície Sil-AP	27
Figura 3.1. Espectro de infravermelho da molécula etilenimina.....	32
Figura 3.2. Espectro de RMN de ^1H da molécula etilenimina.....	33
Figura 3.3. Espectro de absorção na região do infravermelho do composto aminoetilpiperazina.....	35
Figura 3.4. Espectro de RMN de ^1H da molécula aminoetilpiperazina.....	37
Figura 3.5. Estruturas das espécies químicas do núcleo do silício na sílica gel: Q^4 (I), Q^3 (II) e Q^2 (III).....	39
Figura 3.6. Estruturas das espécies químicas do T: T^1 (I), T^2 (II) e T^3 (III).	39
Figura 3.7. Espectro de ^{29}Si de sílica gel ativada.....	40
Figura 3.8. Espectro de RMN ^{29}Si da superfície Sil-AP.....	41
Figura 3.9. Figura 3.9. Espectro de RMN de ^{13}C da matriz Sil-Cl.....	42
Figura 3.10. Espectro de RMN de ^{13}C da matriz Sil-AP.....	43
Figura 3.11. Esquema de reação de imobilização da molécula aminoetilpiperazina na superfície Sil-Cl.....	44
Figura 3.12. Esquema de reação de imobilização do ácido tioglicólico na superfície Sil-AP.....	44

Figura 3.13. Curvas termogravimétricas da sílica ativada (a), Sil-Cl (b), Sil-AP (c) e Sil-APtio (d).....	45
Figura 3.14. Relação entre a perda de massa total entre 300-1000 K obtidas pelas curvas termogravimétricas das sílicas e o número de carbonos das cadeias orgânicas imobilizadas.....	48
Figura 3.15. Espectro de absorção na região do infravermelho de sílica gel (a), sílica cloro (b), sílica aminoetilpiperazine (C) e sílica aminoetilpiperazina/ácido tioglicólico (d).....	50
Figura 3.16. Relação entre os dados de área superficial e o número de carbonos da cadeia orgânica ancorada nas sílicas.....	52
Figura 3.17. Isotermas de adsorção dos cátions divalentes cobre(---), níquel(---) e cobalto(---) na superfície de Sil-AP.....	53
Figura 3.18. Isotermas de adsorção dos cátions divalentes cobre(---), níquel(---) e cobalto(---) na superfície de Sil-APtio.....	54
Figura 3.19. Relação entre os N_{fs} determinados para a matriz Sil-APtio e σ	55
Figura 3.20. Possibilidades de interação dos metais na superfície Sil-AP.....	56
Figura 3.21. Possibilidades de interação dos metais na superfície Sil-APtio.....	57
Figura 3.22. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions divalentes cobre(---), níquel(---) e cobalto(---) na superfície de Sil-AP.....	58

Figura 3.23. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions divalentes cobre(---), níquel(---) e cobalto(---) na superfície de Sil-APtio.....58

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Principais bandas de absorção na região de infravermelho da etilenimina.....	32
Tabela 3.2. Percentagens (%) de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) contidos na molécula de aminoetilpiperazina.....	34
Tabela 3.3. Principais bandas de frequências na região do infravermelho de aminoetilpiperazina.....	36
Tabela 3.4. Dados de análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre das superfícies Sil-AP e Sil-APtio e relações CN e CS teóricas (experimentais).....	38
Tabela 3.5. Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica e das sílicas organofuncionalizadas.....	47
Tabela 3.6. Principais bandas de absorção na região do infravermelho das superfícies.....	51
Tabela 3.7. Valores de área superficial das matrizes.....	51
Tabela 3.8. Número de mols adsorvidos e parâmetros da equação modificada de Langmuir aplicada aos processos de adsorção dos cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto nas matrizes Sil-AP e Sil-APtio.....	59

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$	Grupos siloxanos
$\equiv \text{Si} - \text{OH}$	Grupos silanóis
TEOS	Tetraetilortosilicato
N_f	Quantidade de soluto adsorvido na matriz
C_i	Concentrações inicial dos cátions
C_s	Concentração dos cátions remanescentes em solução
M	Massa da matriz
V	Volume de solução
N_s	Quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama de matriz
B	Parâmetro associado ao equilíbrio da reação
CPTS	3-cloropropiltrimetoxisilano
TGA	Ácido tioglicólico
Sil-Cl	Sílica cloropropil
Sil-AP	Sílica cloropropil com aminoetilpiperazina
Sil-APTio	Sílica cloropropil com aminoetilpiperazina e ácido tioglicólico
CP	Técnicas de polarização cruzada
MAS	Rotação do ângulo mágico
EDTA	Etilenodiaminotetracetato dissódico
^1H -RMN	Ressonância magnética nuclear de próton
^{13}C -RMN	Ressonância Magnética Nuclear de carbono-13
^{29}Si -RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Silício-29
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
Δm	Percentuais das perdas de massa

1.0 - INTRODUÇÃO

Recentemente o desenvolvimento de compostos multifuncionais com ênfase no domínio nanométrico tem sido proposto, sendo caracterizado pelo elevado potencial de aplicação nos campos acadêmicos e tecnológicos.

A possibilidade de modificar a superfície de um polímero através da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos constitui uma alternativa para a produção de compostos multifuncionais, cujas propriedades complementares não são encontradas em materiais convencionais ¹⁻². A concepção e o direcionamento desses materiais quimicamente modificados, micro e mesoporosos, ditos híbridos orgânico-inorgânicos, são resultantes do desenvolvimento de novas rotas de síntese que visam a superação de procedimentos que empregam condições reacionais severas, no que se refere às circunstâncias de pressão e temperatura. O sucesso dessa nova geração de híbridos pode ser também atribuído ao desenvolvimento das diversas técnicas de caracterização, inclusive com destaque para aquelas que chegam a alcançar domínios nanométricos, as quais tem sido decisivas para o entendimento da estrutura e organização do sólido.

A versatilidade e diversidade de aplicações desses compostos organofuncionalizados têm despertado intenso interesse e levado pesquisadores à preparação e investigação de matrizes organicamente modificadas em várias áreas da ciência, dentre as quais, podem ser citadas a eletrônica, óptica, ambiental, medicina, catálise, sensores, adsorventes, cromatografia ¹.

Dentre os sólidos porosos de características poliméricas empregados no processo de modificação, a sílica gel revela-se como um suporte de grande utilização devido à elevada área superficial e conseqüente susceptibilidade a reações de funcionalização. Outro aspecto que merece destaque no que tange às propriedades da sílica é que esse sólido

inorgânico permite a imobilização de uma larga variedade de agentes sililantes, favorecendo a obtenção de diferentes grupos funcionais pendentes, de modo que estes poderão ser direcionados para fins específicos.

Nessa direção, este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de novos sólidos adsorventes derivados da sílica gel e o estudo da capacidade de adsorção de cátions metálicos divalentes em solução aquosa.

1.1 - REVISÃO DA LITERATURA

1.1.1 - Sílica gel

Dentre os elementos químicos, o silício aparece como um dos mais abundantes da crosta terrestre. Algo em torno de 60% do elemento silício presente na Terra ocorre naturalmente na forma de silicatos incluindo o quartzo, argilas entre outros minerais ³.

A sílica, ou dióxido de silício, compreende uma grande classe de compostos com fórmula geral SiO_2 , no qual cada átomo de silício é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio e pode ser cristalina ou amorfa. Naturalmente, a sílica ocorre principalmente na forma cristalina, porém, diferentes fases podem ser formadas de acordo com as condições do meio, sendo dependentes da temperatura, pressão e grau de hidratação ³⁻⁴.

Atualmente, muitos dos processos químicos, em atividades acadêmicas e tecnológicas, utilizam a sílica sintética devido às diversas vantagens apresentadas por essa matriz. O fato de ser termicamente, mecanicamente e quimicamente estável, mantendo sua estrutura mesmo quando submetida a altas condições de temperatura e pressão, além do fato de apresentar grande resistência ao meio reacional, podendo ser regenerada para uso posterior, torna a sílica gel um polímero inorgânico amplamente aplicado à química de superfície ⁵⁻⁶. Outra característica que concede à sílica largo emprego é a extensa área superficial dessa matriz inorgânica, sendo a porosidade uma propriedade fundamental nesses processos. Vale ressaltar também a possibilidade de síntese de estruturas de arquiteturas variadas através de um controle rigoroso das reações de hidrólise e condensação.

A sílica tem sido explorada como suporte para formação de novos materiais nanoestruturados ⁷⁻¹¹; fases estacionárias em cromatografia

líquida de alta eficiência (CLAE) ¹²⁻¹⁵; em reações de imobilização de grupos funcionais para fins específicos, como extração de cátions metálicos presentes em águas e efluentes ¹⁶⁻¹⁹, em tecnologias fotodinâmicas nas terapias do câncer ²⁰, em encapsulamento e liberação controlada de fármacos ²¹, aplicações catalíticas ^{22,23} entre outras. Também, há um amplo campo de pesquisa da sílica em associação com técnicas eletroanalíticas enfocando o desenvolvimento de sensores químicos de alta sensibilidade e seletividade ²⁴⁻³⁰. Desse modo, a sílica se sobressai como um sólido poroso dotado de propriedades químicas e físicas específicas para uma diversidade de aplicações tecnológicas.

1.1.2 - Métodos de obtenção de sílica gel

Dependendo do método de síntese utilizado, as sílicas amorfas podem ser produzidas com variados tamanhos de poros e características estruturais bem controladas como apresentado a seguir ³¹.

1.1.2.1 - Silicatos inorgânicos

Esse método consiste no tratamento ácido de soluções de silicatos de sódio originadas da dissolução de areia por hidróxido de sódio. O resultado desse processo é a formação de partículas de sílica de tamanhos irregulares. Logo, essa rota de obtenção gera um produto com alto grau de contaminação, visto que a fonte de obtenção desses silicatos apresenta constituintes como alumínio e ferro ³².

1.1.2.2 - Hidrólise e polimerização de alcoxissilanos

Esse método emprega como reagentes precursores alcoxissilanos, que são produzidos pela reação de esterificação do tetracloreto de silício (SiCl_4) e um álcool (R-OH). A purificação dos produtos da reação é realizada através de destilação fracionada. A síntese da sílica é iniciada através do processo sol-gel pela hidrólise do alcoxissilano, que é, geralmente, catalisada por meio ácido ou básico ³³.

Concomitantemente à reação de hidrólise, ocorre a condensação, ou polimerização, formando o produto na forma de gel. A suspensão é mantida sob envelhecimento até que se forme um sólido, que é triturado e calcinado, a fim de eliminar resíduos orgânicos eventualmente adsorvidos sobre o material formado ³³.

Para obter partículas em formas esféricas é necessário utilizar o método da emulsão, antes de o gel ser deixado sob envelhecimento. Para isso, se adiciona um surfactante ao meio reacional, para estabilizar o sistema coloidal formado. Através do controle da velocidade de agitação da mistura é possível controlar o tamanho das partículas, que ao se agregarem formam um sólido, o qual é aquecido para eliminar a parte orgânica e também o surfactante utilizado. Finalmente, são obtidas partículas uniformemente esféricas ³⁴.

De um modo geral, esse método conduz à preparação de polímeros que refletem satisfatoriamente propriedades como área superficial e porosidade. Abre-se ainda a possibilidade de boa reprodutibilidade do produto, desde que as condições de síntese sejam mantidas ³³.

1.1.2.3 - Tetracloroeto de silício

As sílicas mais comumente encontradas no mercado são Aerosil e Cabosil também denominadas de pirogênicas e podem ser obtidas através da hidrólise de tetracloroeto de silício a altas temperaturas. Propriedades como partículas esféricas extremamente pequenas, não-porosidade e baixa densidade caracterizam esse material e proporcionam largo emprego em cromatografia além de potencializar propriedades reológicas em formulação de tintas e cremes ³⁵.

1.1.3 - Estrutura e propriedades da sílica

A estrutura da sílica é constituída de unidades tetraédricas de SiO_4 , distribuídas aleatoriamente em seu interior e unidas por pontes de siloxanos ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). Os átomos de silício mais externos completam seu número de coordenação através da ligação com grupos hidroxilas, formando os chamados grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) que cobrem a superfície da sílica. Na superfície também podem existir grupos siloxanos expostos, que são relativamente estáveis, enquanto que os grupos silanóis são os responsáveis pela reatividade da sílica ^{3,35}. A Figura 1.1 ilustra uma possível representação da estrutura da sílica.

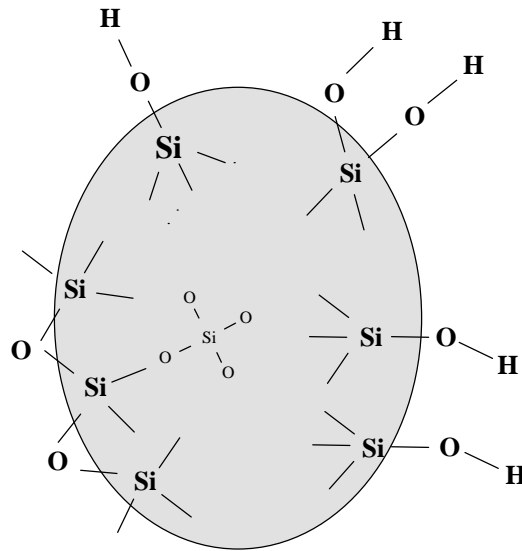


Figura 1.1. Modelo estrutural da sílica

Os grupos silanóis presentes na superfície da sílica se distribuem aleatoriamente e, dependendo da maneira como se encontram dispostos, podem ser denominados como: isolados ou livres, onde existe apenas um grupo OH ligado a um átomo de silício; vicinais ou em ponte, que caracterizam os dois grupos silanóis ligados a dois diferentes átomos de silício da rede inorgânica e um terceiro tipo denominado de geminais que consiste em dois grupos de hidroxilas ligados a um mesmo átomo de silício^{3,35}. A proximidade destes grupos favorece a formação da ligação de hidrogênio entre eles, conforme ilustrado na Figura 1.2.

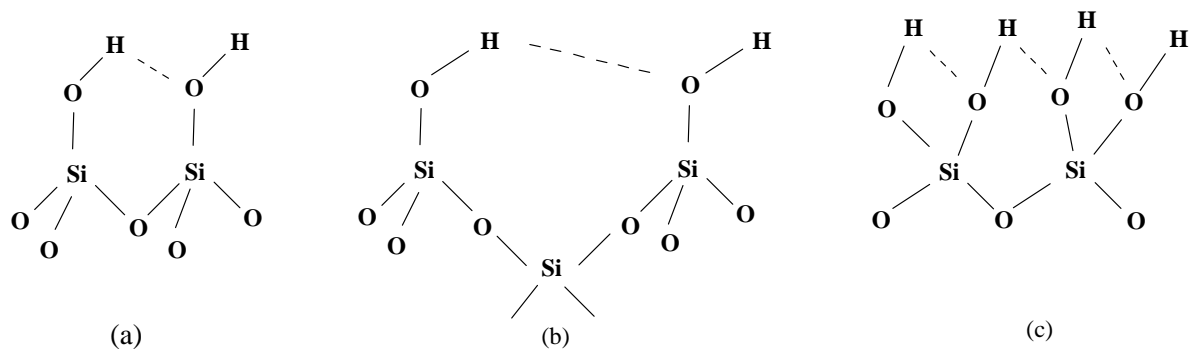


Figura 1.2. Grupos de silanóis nas formas livre (a), vicinal (b) e geminal (c).

A superfície da sílica exibe caráter ácido de Bronsted, esse comportamento resulta do fato dos grupos silanóis não apresentarem uma distribuição eletrônica regular, a desigual distribuição de densidade nesses grupos faz com que os mesmos manifestem tal comportamento ³.

Sendo os sítios ácidos de Bronsted responsáveis pela reatividade da sílica, é fundamental que os silanóis estejam livres de possíveis interações antes de se efetuar qualquer reação. Dessa forma, uma operação importante consiste no tratamento ácido da superfície que visa a eliminação de supostos metais adsorvidos, seguido de um tratamento térmico denominado de etapa de ativação, a fim de retirar as moléculas de água fisicamente adsorvidas à superfície. No entanto, o controle de temperatura é desejável neste processo, visto que temperaturas acima de 200°C acarretam na condensação dos grupos silanóis para formar ligações siloxano, conseqüentemente a superfície passa a não apresentar propriedades reativas e as características hidrofílicas são diminuídas ³⁶.

O aquecimento da sílica na faixa de 373-423 K é suficiente para obtenção de uma superfície anidra, conforme representado na Figura 1.3. O aumento da temperatura até 670 K resulta na desidroxilação reversível dos silanóis e aquecimento a 1070 K promove desidroxilação total e irreversível na superfície do óxido, em que o caráter amorfo do material é perdido ³.

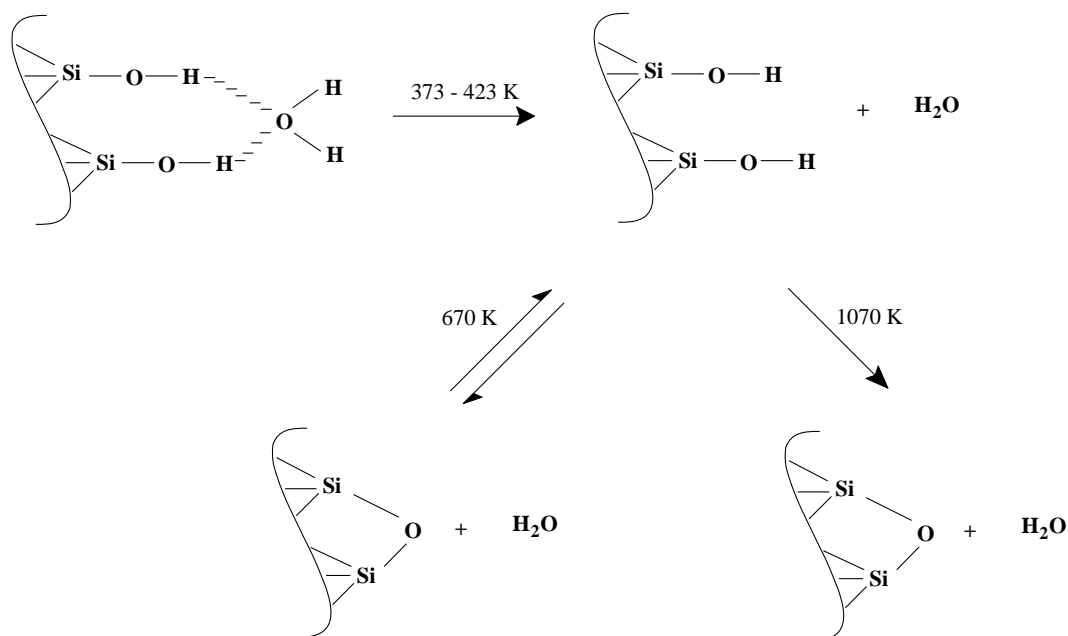


Figura 1.3. Representação da remoção de água da superfície da sílica por aquecimento contínuo.

1.1.4 - Reações de modificação química da superfície da sílica

A modificação da superfície de um polímero inorgânico por incorporação de um determinado agente modificador, através de reações simples ou complexas, é uma alternativa de tirar proveito das propriedades físicas e químicas das matrizes isoladas e produzir novos compostos com propriedades complementares ³⁷. No caso da sílica gel, a modificação da superfície ocorre, comumente, através de reações de agentes sililantes, também chamados de organossilanos, com o suporte inorgânico. Este processo denominado de sililação ou silanização refere-se à fixação do agente modificador ao suporte obtendo-se um composto organofuncionalizado também denominado de híbrido orgânico-inorgânico; e tem por finalidade unir em um só material as propriedades químicas do organossilano imobilizado covalentemente ao suporte, com a resistência mecânica e estabilidade térmica do óxido ^{38,39}. Além das

propriedades complementares oferecidas pelo agente sililante um aspecto importante a ser considerado, é o efeito de compatibilização de cargas promovido por ele nessa reação, visto que, a afinidade química entre cargas inorgânicas (natureza hidrofílica) e polímeros orgânicos (predominantemente hidrofóbico) é reduzida ⁴⁰.

Os agentes sililantes podem ser representados quimicamente por $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, onde R é um radical alquila e X representa uma função química do tipo haleto, cianeto, amina entre outras ³⁶. Considerando a alta sensibilidade dos grupos alcóxido à hidrólise, uma exigência que deve ser cumprida é a realização da reação de imobilização do agente sililante em atmosfera inerte e meio não aquoso.

Os grupos alcóxidos podem se ligar aos grupos silanóis de três diferentes formas, como ilustra a Figura 1.4. No entanto, as maneiras mais comuns de ligação são do tipo monodentado e bidentado ⁴¹. O processo de organofuncionalização conduz, de acordo com a função orgânica que substitui o X, à produção de novos materiais com propriedades específicas que podem ser empregados para diversos fins. Assim, uma utilização em destaque para a sílica organofuncionalizada, imobilizando grupos que contenham centros básicos de Lewis, é a pré-concentração de traços de metais poluentes em águas e efluentes ⁴²⁻⁴³.

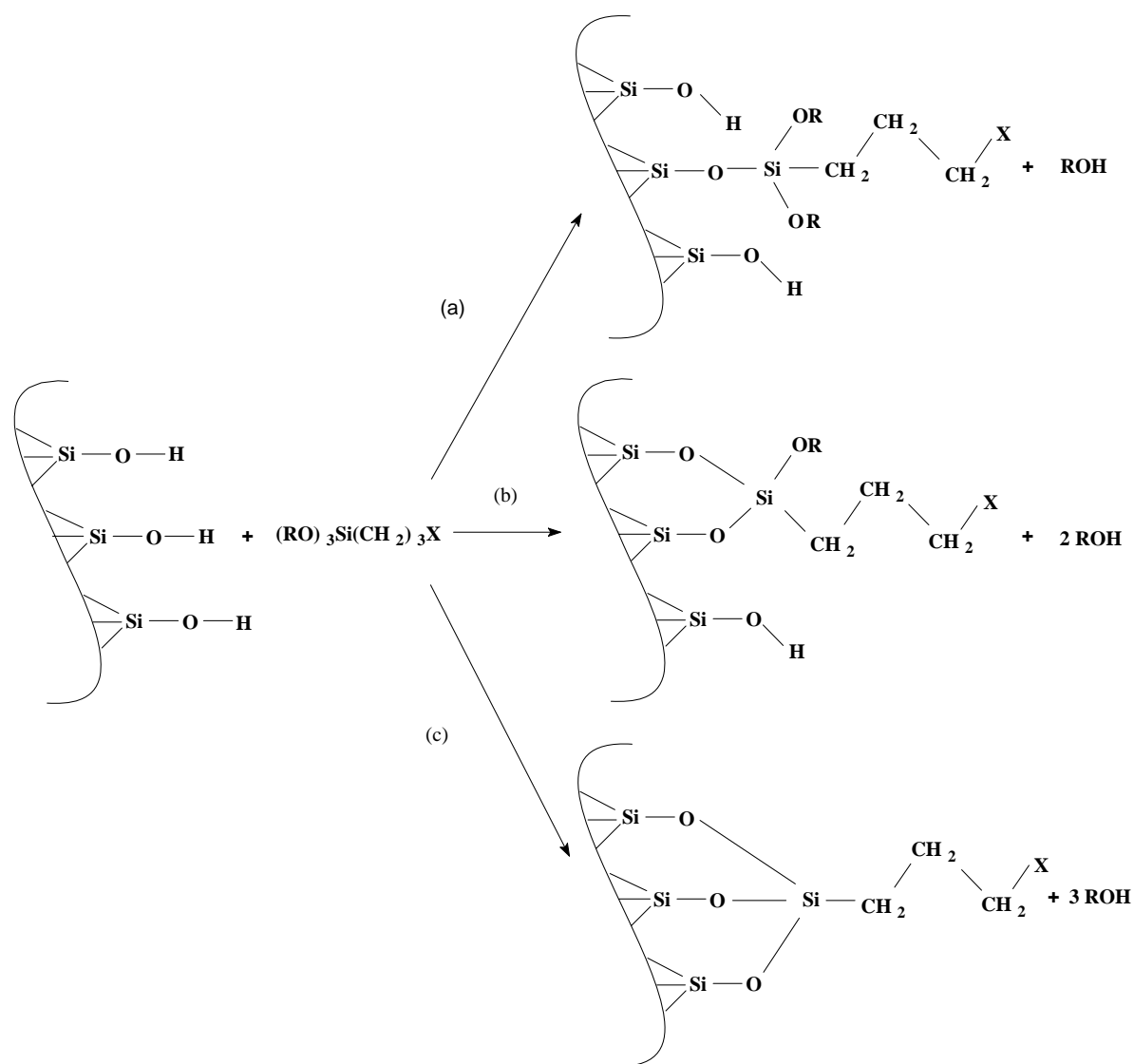


Figura 1.4. Representação das formas de ancoramento (a) monodentado, (b) bidentado e (c) tridentados dos organossilanos na superfície da sílica gel.

A organofuncionalização pela imobilização do agente sililante na sílica pode ser feita de variados modos, no entanto, os mais comumente empregados são realizados através de dois métodos: a rota heterogênea e a rota homogênea. Essas duas maneiras, no entanto, resultam num mesmo produto, conforme ilustra o esquema apresentado na Figura 1.5.

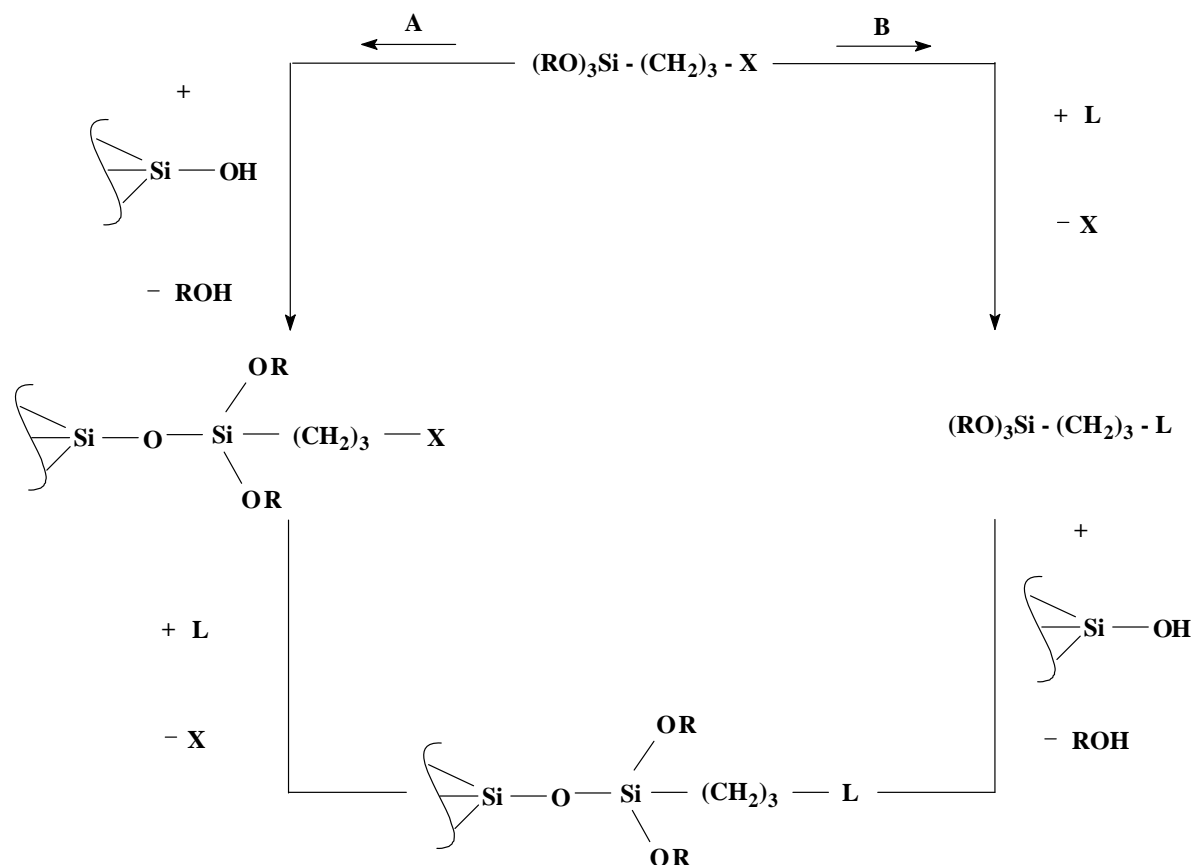


Figura 1.5. Representação das formas (A) heterogênea e (B) homogênea de imobilização do agente sililante sobre a superfície da sílica. Onde L representa o grupo substituinte de interesse e X representa a função orgânica pendente.

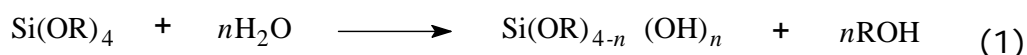
Seguindo o caminho ou rota A, ancora-se o organossilano à superfície da sílica e, finalmente, substitui-se o grupo pendente do agente sililante por uma molécula que contém a função orgânica de interesse. Pelo caminho B a síntese é realizada envolvendo o processo inverso, ou seja, modifica-se inicialmente o agente sililante com a molécula desejada e posteriormente imobiliza-se esse novo agente sililante na superfície da sílica ⁴⁴⁻⁴⁵.

Embora haja considerável divulgação das reações convencionais de silanização como rotas preferenciais na organofuncionalização de sílicas, outros métodos têm sido propostos. Entre eles destacam-se reações em temperatura ambiente e sob umidade controlada ⁴⁶; procedimentos de

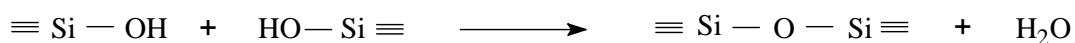
organofuncionalização na ausência de solventes ⁴⁷; uso de reagentes como compostos orgânicos do estanho, originando sólidos contendo grupos Si-O-Sn-O-C ⁴⁸, entre outros.

Outro processo que se sobressai como método de modificação de superfície é o sol-gel. Nesse método, a incorporação do agente sililante ocorre simultaneamente à formação da rede inorgânica da sílica utilizando reagentes como o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de silício. O processo consiste inicialmente em uma reação de hidrólise dos grupos alcóxidos em solvente orgânico e na presença da molécula desejada, seguida da reação de condensação que leva à formação de um gel, no qual a molécula orgânica de interesse está retida na rede inorgânica. As reações que se admite estarem envolvidas no processo sol-gel podem ser detalhadas nas seguintes etapas ⁴⁹⁻⁵⁰:

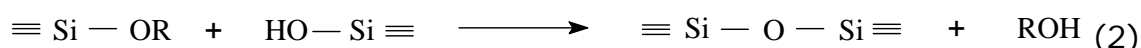
(1) a hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol



(2) a condensação do grupo silanol, a qual leva inicialmente à formação do sol e, eventualmente, ao gel



ou



Desse mecanismo apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e

envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo⁴⁹.

Uma das principais vantagens desse método é que o novo composto é em geral mais puro e homogêneo, devido à mistura dos componentes em nível molecular e as reações de obtenção ocorrem à temperatura ambiente, evitando a degradação da molécula orgânica⁴⁰. É importante destacar que ultimamente o processo sol-gel tem sido bastante reportado no desenvolvimento de sílicas mesoporosas, que constituem uma nova classe de sílicas, relacionada a sólidos porosos de estrutura controlada e tamanho de poros aumentados. Esses materiais são estruturalmente direcionados por tensoativos que têm por finalidade conduzir à hidrólise do agente formador do esqueleto inorgânico. Dependendo do controle de pH e concentração do tensoativo, é possível produzir formas estruturais variadas⁵¹. Embora as sílicas mesoporosas não tenham sido desenvolvidas nesse trabalho, vale ressaltar algumas investigações relacionadas à sua funcionalização visando à obtenção de morfologias de propriedades distintas para diversas áreas de aplicação.

Tem sido proposta a investigação de polímeros do tipo N-isopropilacrilamida no interior dos mesoporos de sílica com a finalidade de avaliar a vulnerabilidade desses compostos à mudança de conformação de cadeia mediante aquecimento, podendo assim provocar ordenamento nos tamanhos de poros e dessa forma facilitar o controle no transporte de moléculas⁵², haja vista a potencial influência das sílicas mesoporosas no desenvolvimento de biotecnologias terapêuticas e de diagnósticos⁵³⁻⁵⁹. Na área de separação tem sido investigada a afinidade de mesoporos funcionalizados para diferentes classes de pesticidas como forma de remediação ambiental⁶⁰.

Paralelamente, investiga-se a seletividade de matrizes funcionalizadas na deposição de metais para fins catalíticos⁶¹, em que a incorporação e atividade catalítica de cátions de vanádio em reações de oxidação em fase líquida de cicloexano foram avaliadas⁶².

Um outro trabalho envolveu a introdução de componentes bimetálicos como Ti(IV)-O-Ce(III) em mesoporos para condução de processos de oxidação fotocatalítica em compostos orgânicos ⁶³.

A influência de dopantes na cristalização e nas propriedades luminescentes de sílica mesoporosa foi verificada ⁶⁴⁻⁶⁶.

1.1.5 - Adsorção

O fenômeno de adsorção está relacionado à incorporação de um ou mais componentes, denominados adsorbatos, a uma espécie que tem função de adsorvente. O enriquecimento da espécie adsorvente acontece na camada interfacial e pode ocorrer, de acordo com as interações que as unem, tanto na forma de fisissorção, de caráter físico, como na de quimissorção, de caráter químico. O processo de adsorção é geralmente classificado de acordo com as fases que constituem a interface, dessa forma, os sistemas se distribuem nas categorias líquido/gás, sólido/líquido e sólido/gás ⁶⁷.

As possíveis interações envolvidas no processo de adsorção são duas: as forças de ordem de grandeza semelhante às de van der Waals, que governam o efeito atrativo da fisissorção, em que não há mudanças na natureza química das espécies; e as interações de caráter iônico e/ou covalente que caracterizam a quimissorção, processo no qual a natureza química dos componentes é alterada para formação de uma única entidade ⁶⁷.

O processo de adsorção química em sistema sólido/líquido tem sido amplamente explorado por tirar proveito de matrizes inorgânicas, como a sílica gel, funcionalizadas com grupos que possuem átomos coordenantes de cátions metálicos em soluções aquosas e não aquosas. Desse modo, o material pode apresentar seletividade quanto ao metal a ser adsorvido de

acordo com os centros básicos utilizados na organofuncionalização da matriz ⁶⁸.

O estudo das propriedades de sorção de matrizes funcionalizadas com compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre tem sido bastante reportado pela comunidade científica. Recentemente foi feita a investigação de um composto derivado da pirimidina ancorado à sílica para incorporação de uma série de metais divalentes. Os dados de adsorção demonstram a ordem de seletividade da matriz para os cátions $\text{Cu(II)} > \text{Hg(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Pb(II)}$ ⁶⁹.

Em outro estudo, o comportamento de sílicas funcionalizadas com grupos mercapto, ciano e tiociano frente aos cátions Cu(II) e Pb(II) foi analisado. Nesse estudo, foi sugerido que o Cu(II) é melhor adsorvido pela superfície contendo o grupo amino, enquanto que o Pb(II) não é grandemente afetado pelo tipo de grupo empregado na funcionalização do suporte ⁷⁰.

Também já foi avaliado o emprego de sílicas contendo composto de terminações éster e outra de terminação amino para adsorção dos cátions Au^{3+} , Pb^{2+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} e Cd^{2+} . Ambas as superfícies exibiram seletividade para adsorção de Au^{3+} e Pd^{2+} ⁷¹.

A separação seletiva de íons dicromato e cobre(II) por sílicas mesoporosas contendo grupos amino e propionato foi desenvolvida com êxito ⁷².

Por outro lado, têm sido reportados também trabalhos que apontam os curtos tempos de equilíbrio na cinética de retenção de cátions metálicos por matrizes modificadas com grupos tio e amino. Foi sugerido que o tempo de contato de 10 min é suficiente para a máxima capacidade de adsorção dos cátions Pb(II) , Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Cd(II) ⁷³.

A capacidade de adsorção de uma superfície adsorvente pode ser quantificada através da obtenção de isotermas, que são modeladas matematicamente, a partir das condições de um modelo teórico. Essas expressões matemáticas exprimem a quantidade de adsorbato adsorvido pela matriz em função da sua concentração no equilíbrio. A determinação

da capacidade de sorção é dada pela diferença entre as concentrações inicial e final do adsorbato e reflete a capacidade máxima de adsorção da superfície, parâmetro importante nos cálculos das energias envolvidas no processo de interação ⁷⁴.

Dentre os vários modelos de equações desenvolvidas para descrever o fenômeno de adsorção em sistemas sólido/gás as isotermas de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller) são as principais. As mais comumente empregadas são as de Langmuir e BET ⁷⁴.

1.1.5.1 - Isotherma de Langmuir

A primeira teoria quantitativa gerada para explicar o comportamento adsorptivo em sistema sólido/gás foi desenvolvida por Langmuir em 1918. A isoterma do tipo Langmuir descreve processos de adsorção levando em consideração que tal fenômeno ocorre na interface em monocamada, ou seja, o número de moléculas adsorvidas não pode extrapolar a quantidade de sítios ativos mesmo em situações de completa cobertura da superfície. Esse fato ocorre devido a uma ação protetora da monocamada, inibindo a ação das forças de adsorção e assim da formação de uma outra camada ⁶⁷.

Embora as bases teóricas do modelo do Langmuir tenham aplicações limitadas e uma isoterma de aplicação geral ainda não esteja disponível para interfaces sólido/líquido, a equação modificada de Langmuir tem se adequado de modo satisfatório a sistemas desse tipo ⁷⁵⁻⁷⁷.

As isotermas de adsorção de metais em superfícies modificadas podem ser construídas partindo do cálculo da quantidade de íons metálicos adsorvidos. A equação pode ser escrita como:

$$N_f = \frac{V (C_i - C_s)}{m} \quad (4)$$

onde, N_f é a quantidade de íons metálicos adsorvido na matriz, C_i e C_s são as concentrações inicial e final do sobrenadante dos íons metálicos, m é a massa do sólido e V é o volume de solução utilizado no experimento. Nessa direção, um gráfico de N_f (mmol g^{-1}) em função de C_s (mmol L^{-1}) fornece a típica isoterma de adsorção. Uma forma de se obter mais informações a partir da isoterma é através do ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir.

A equação modificada de Langmuir é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{(N_s \times b)} \quad (5)$$

Nessa expressão, C_s corresponde à concentração dos cátions remanescentes em solução (mol L^{-1}) após 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^{-1}), que depende do número de centros básicos de adsorção e da intensidade do processo e b é um parâmetro associado ao equilíbrio da reação. Os valores desconhecidos da equação (N_s e b) podem ser determinados a partir dos coeficientes angulares e lineares obtidos a partir de linearização⁷⁸.

1.1.5.2 - Modelos de isotermas para sistemas sólido/líquido

Os modelos de isotermas de adsorção para sistemas sólido/líquido podem ser agrupados em quatro classes características, conforme a Figura 6, de modo que a identificação é feita com base no formato da

parte inicial da isoterma. Os subgrupos estão relacionados ao comportamento para concentrações superiores ⁷⁹.

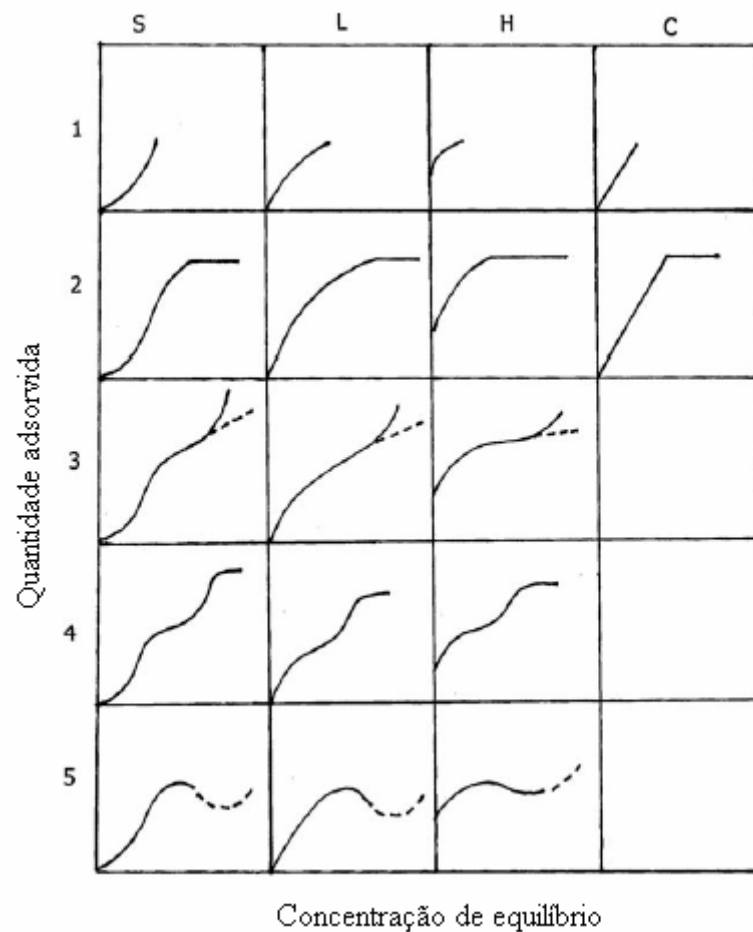


Figura 1.6. Classificação das formas de isotermas.

Considerando o formato da parte inicial da isoterma temos os seguintes tipos:

- L (Langmuir): Caracterizada por uma região inicial côncava ao eixo de concentração. Esse tipo é o mais comum e representa a adsorção em monocamada;
- S: A curva inicial é convexa ao eixo de concentração seguida, frequentemente, por um ponto de inflexão levando a uma isoterma na forma de 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 geralmente ocorre com adsorventes microporosos.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo geral

Este trabalho visa a síntese e caracterização de novos adsorventes de sílica modificada organicamente com grupos derivados de amina e enxofre.

1.2.2 - Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar e caracterizar moléculas que possam atuar com propriedades quelantes, como é o caso da aminoetilpiperazina;
- ✓ Modificar a superfície da sílica gel com aminoetilpiperazina partindo-se da sílica com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano para atuar como precursora para imobilização de ácido tioglicólico;
- ✓ Caracterizar as moléculas e os sólidos através das técnicas de análise elementar, termogravimetria, determinação de área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si .
- ✓ Estudar a capacidade de adsorção de cobre, níquel ou cobalto na superfície das sílicas quimicamente modificadas.

2.0 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes e Solventes

Utilizou-se sílica gel (Aldrich) de granulação entre 70-230 mesh, diâmetro médio de poros de 60 Å e volume de poros de 0,75 cm³ g⁻¹, a qual foi submetida a tratamento de remoção de impurezas e ativação.

O agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTS) (Aldrich) de pureza 97,0 % foi utilizado sem tratamento prévio e manuseado sob atmosfera de nitrogênio para evitar o contato com o ar e a consequente hidrólise dos grupos alcóxidos.

O ácido tioglicólico (TGA) (Fluka) de pureza 80,0% e o solvente xileno (Qeel) 98,0% também foram utilizados como recebidos do fabricante.

Os sais Cu(NO₃)₂.3H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O e Co(NO₃)₂.6H₂O (Vetec) de purezas 98,0, 97,0 e 98,0 %, respectivamente; destinados aos ensaios de adsorção foram utilizados sem purificação prévia. Todas as soluções dos cátions metálicos foram preparadas em água deionizada.

Os ácidos nítrico e sulfúrico (Synth) de purezas 64,0-66,0 % e 98,0 % foram utilizados na preparação das soluções de limpeza da sílica.

Nas etapas que sucedem a funcionalização da sílica foi utilizado álcool comum (92,8° INPM) para lavagem das superfícies produzidas.

2.2 - Tratamento e ativação da sílica gel

O tratamento da sílica foi realizado através da agitação de 60,0 g do sólido com uma solução HNO₃/H₂SO₄ (2,0 mol dm⁻³) na proporção 1/9. A suspensão foi deixada em repouso durante 24 h, repetindo-se mais

uma vez o procedimento. O material foi filtrado em placa porosa e lavado sucessivas vezes com água deionizada até a neutralização. Em seguida a sílica tratada foi ativada por aquecimento a 423 K por 10 h sob vácuo para eliminação da água fisicamente adsorvida ⁸⁰.

2.3 - Reações de síntese

2.3.1 - Síntese da Etilenimina

Esta substância foi preparada a partir da hidrólise em meio alcalino do ácido 2-aminoetilsulfúrico (Aldrich), conforme o esquema de reação representado na Figura 2.1 ⁸¹.

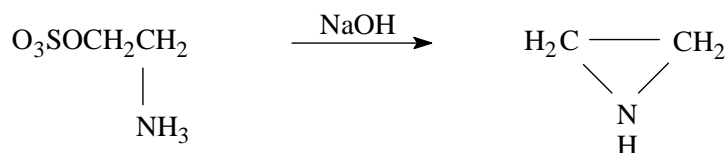


Figura 2.1. Esquema de síntese da etilenimina a partir de 2-aminoetilsulfúrico.

Assim, 0,5 g (3,52 mmol) do ácido 2-aminoetilsulfúrico foi misturado com 155,0 cm³ de uma solução a 40% em NaOH. A mistura foi aquecida até a iniciação de refluxo, onde foi suspenso o aquecimento. Após a diminuição de temperatura o aquecimento foi recomeçado até 373 K sendo obtido aproximadamente 25,0 cm³ do produto por destilação e coletado o mais rápido possível. Após frio, se adicionou aos poucos algumas pastilhas de KOH. Após 12 h no refrigerador formaram-se duas camadas, com a etilenimina na camada superior. Destilou-se novamente a solução na faixa de temperatura entre 323 a 373 K. Fez-se nova adição de pastilhas de KOH ao destilado. Repetiu-se a destilação até o

desaparecimento das duas fases. O líquido puro foi guardado em recipiente selado em refrigerador.

2.3.2 - Síntese da Aminoetilpiperazina

A molécula aminoetilpiperazina foi preparada pela reação da piperazina com a molécula de etilenimina como representa o esquema de reação da Figura 2.2.

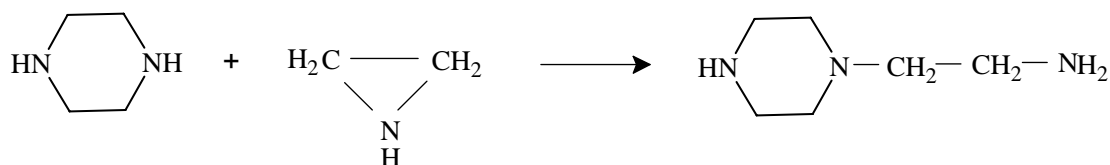


Figura 2.2. Esquema de síntese da molécula aminoetilpiperazina.

Assim, 2,0 cm³ (38,0 mmol) de etilenimina foram misturados a 4,0 g (45,4 mmol) de piperazina sob atmosfera de nitrogênio e sem solvente, a mistura permaneceu sob agitação constante e aquecimento a 313 K por 7 h. O produto da reação foi resfriado e guardado em refrigerador. Esse tipo de reação, utilizado o método exposto, não tem descrição precedente na literatura.

2.4 - Reações de ancoramento de 3-Cloropropiltrimetoxissilano na sílica gel ativada

Em um balão de três bocas com capacidade para 250,0 cm³ foram suspensas 30,0 g de sílica gel ativada em 100,0 cm³ de xileno. A esta suspensão foram adicionados 10,0 cm³ (54,8 mmol) de 3-

cloropropiltrimetoxisilano. A mistura foi mantida sob agitação mecânica e refluxo em atmosfera de nitrogênio a 373 K por 72 h. A mistura reacional foi filtrada e o sólido, em um primeiro momento, lavado com xileno e álcool comum. Finalmente o material foi conduzido a um extrator Soxhlet e lavado por 24 h com álcool. O produto obtido, denominado Sil-Cl, foi seco a vácuo por 8 h a temperatura de 323 K. As etapas de modificação da sílica são esquematizadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 2.3.

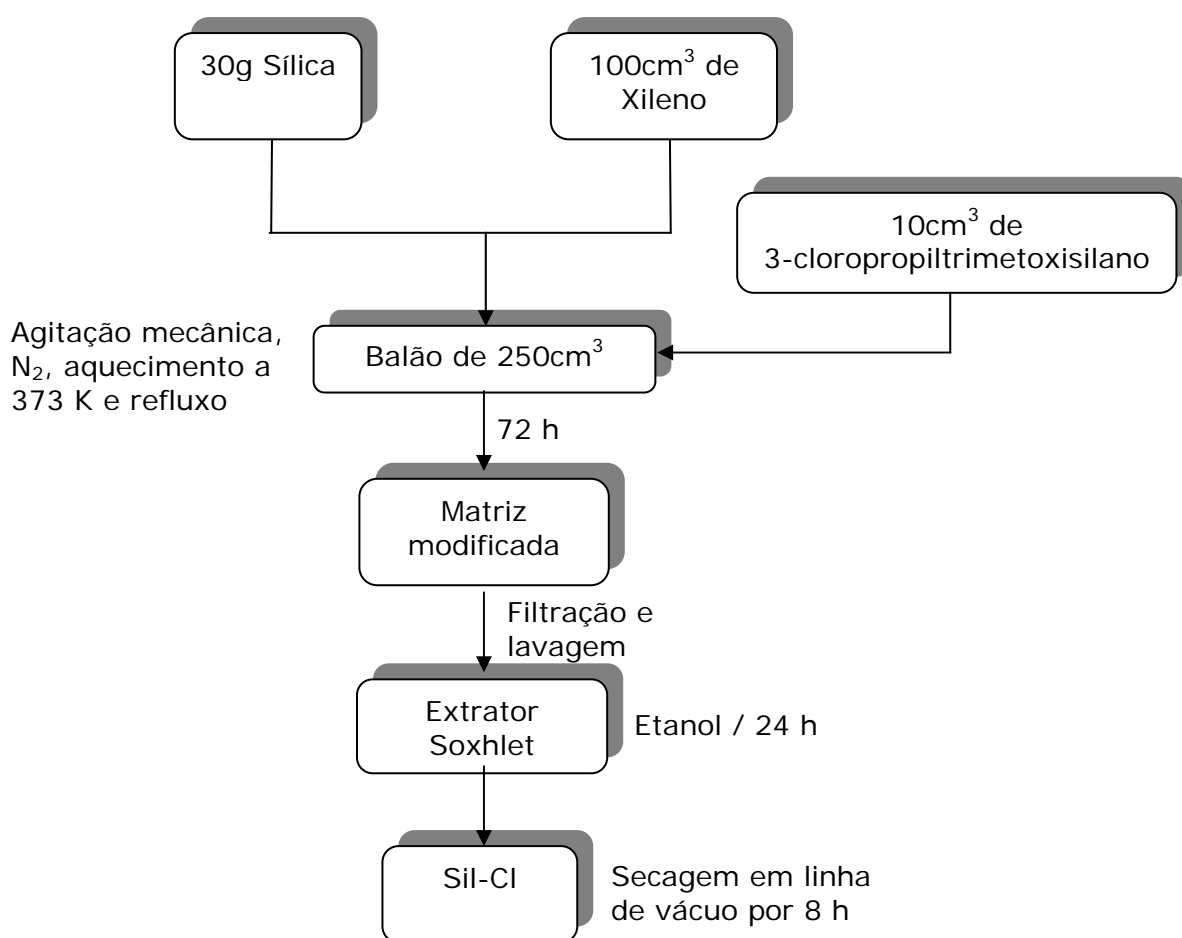


Figura 2.3. Representação esquemática da reação de ancoramento de 3-Cloropropiltrimetoxisilano na sílica gel ativada.

2.5 - Imobilização da substância aminoetilpiperazina na superfície Sil-Cl

Nessa etapa, uma amostra de 8,0 g da sílica Sil-Cl foi suspensa em 100,0 cm³ de xileno, seguindo-se da adição de 3,0 cm³ (23,0 mmol) de aminoetilpiperazina mantendo as mesmas condições e aparatos utilizados para a obtenção da superfície Sil-Cl. O sistema permaneceu sob refluxo por 24 h. Por fim, o material foi lavado seguindo o procedimento exposto para Sil-Cl. O produto da reação, denominado de Sil-AP, foi seco a vácuo por 8 h a temperatura de 323 K. As etapas de imobilização são esquematizadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 2.4.

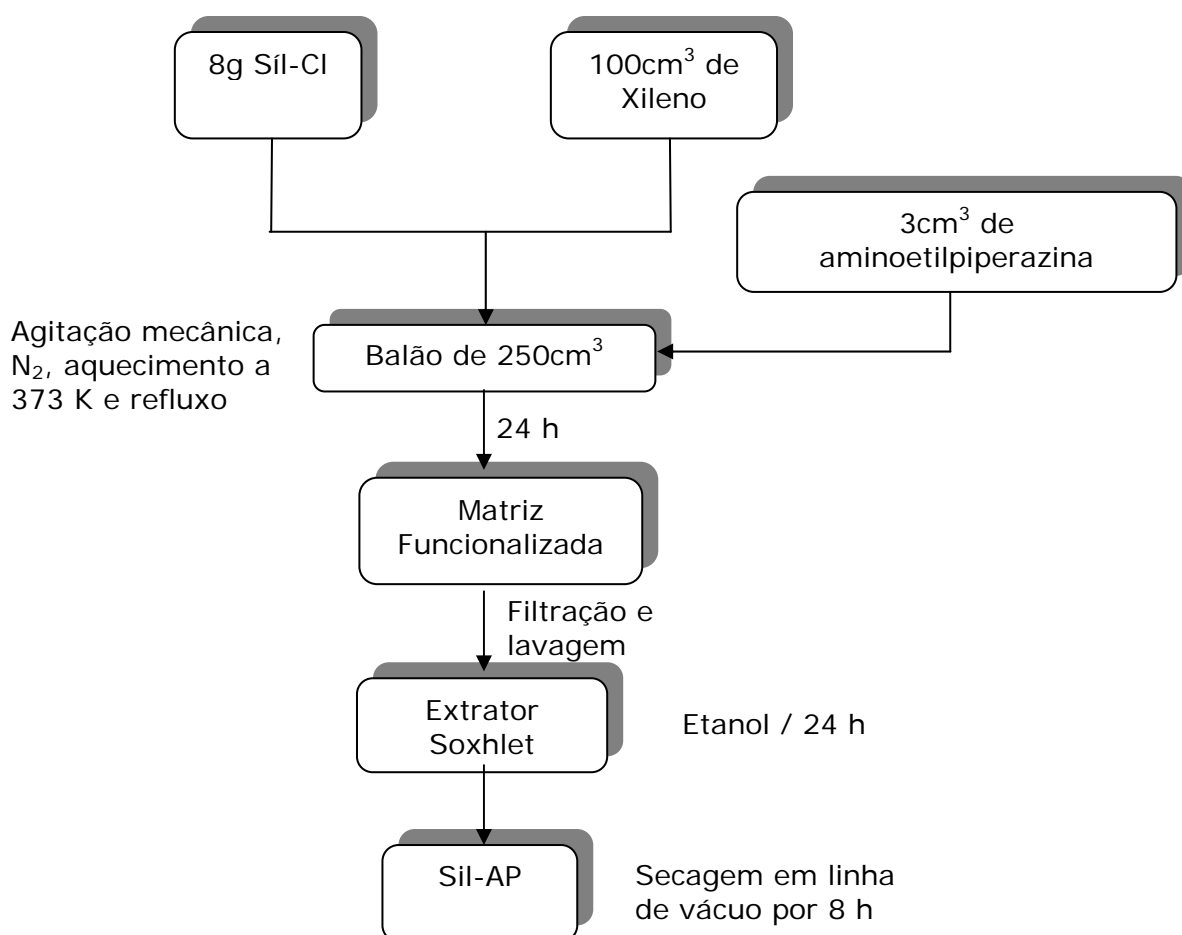


Figura 2.4. Representação esquemática da reação de imobilização da molécula aminoetilpiperazina na superfície Sil-Cl.

2.6 - Imobilização do ácido tioglicólico na superfície Sil-AP.

Em uma etapa subsequente, a matriz modificada quimicamente pela adição de aminoetilpiperazina reagiu com ácido tioglicólico. Assim, 5,0 g da Sil-AP foi suspensa em 100,0 cm³ de xileno. Esta suspensão foi mantida sob agitação mecânica e refluxo, onde se acrescentou 2,0 cm³ (29,0 mmol) de ácido tioglicólico. O sistema foi mantido por 24,0 h em atmosfera de nitrogênio. O produto foi separado por filtração e transferido para um sistema de extração (soxhlet) com álcool. Após 24,0 h, o sólido, denominado Sil-APTio, foi seco a vácuo por 8 h sob temperatura de 323 K. O esquema de reação é representado na Figura 2.5.

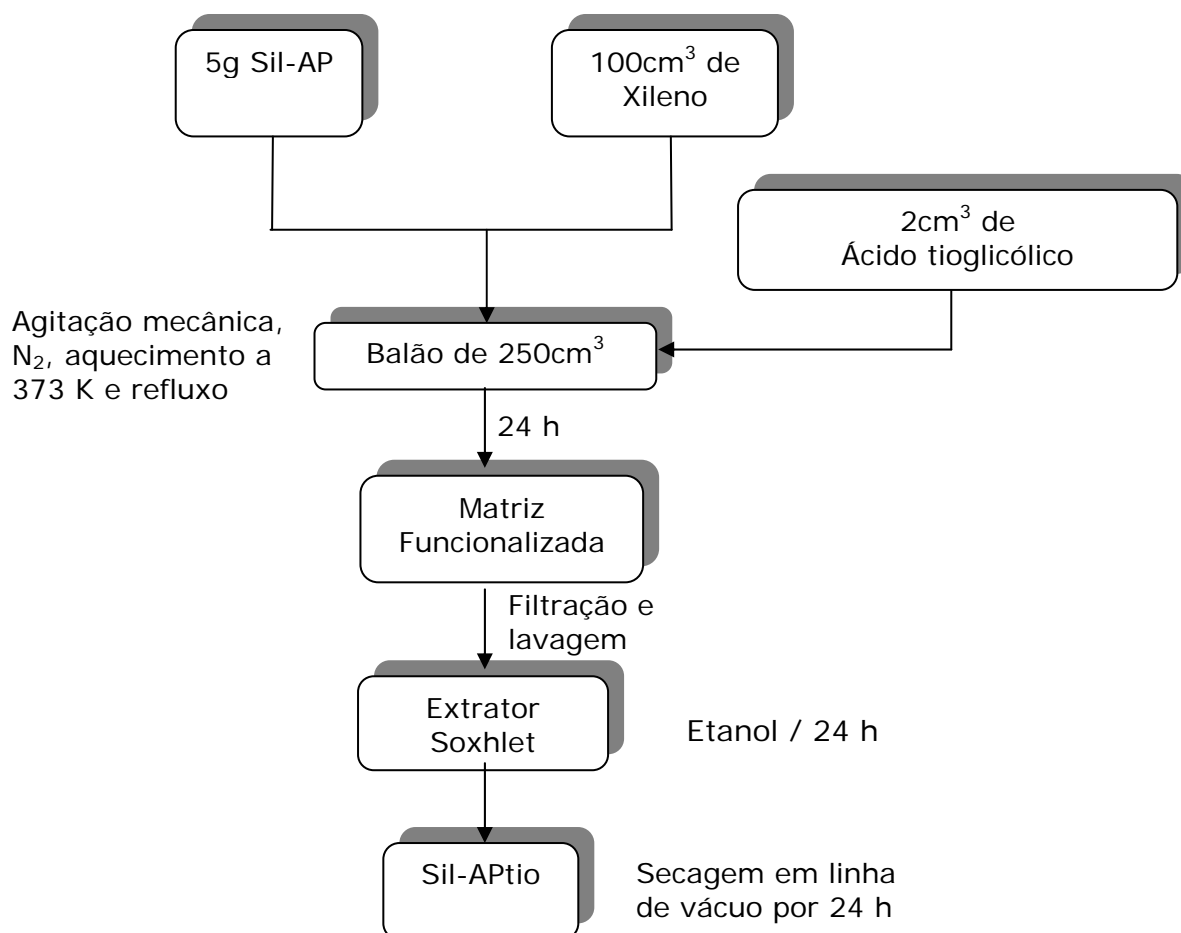


Figura 2.5. Representação esquemática da reação de imobilização do ácido tioglicólico na superfície Sil-AP.

2.7 - Caracterizações dos materiais

2.7.1 - Análise elementar

As amostras das matrizes funcionalizadas Sil-AP e Sil-APTio; e do ligante aminoetilpiperazina foram submetidas às análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio. As determinações foram realizadas em um aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400 (Instituto de Química - Unicamp). Para a análise de enxofre na matriz Sil-APTio utilizou-se um analisador elementar Fisons Instruments, modelo EA-1 110 CHNS-O (Central Analítica do Instituto de Química da USP).

2.7.2 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção de todos os compostos na região do infravermelho foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro FT-IR Bomem série MB com resolução de 4,0 cm^{-1} . Foi empregada a metodologia das pastilhas de KBr para análise de amostras sólidas com 30 acumulações e janelas de NaCl para as amostras líquidas.

2.7.3 - Área Superficial

As medidas de área superficial (S_{BET}) das sílicas gel e funcionalizadas foram realizadas através de um analisador Micrometrics ASAP 2010, onde se realizaram a adsorção e dessorção de nitrogênio a

77 K para cada superfície pelo método BET. Inicialmente as amostras sofreram tratamento térmico a 373 K.

2.7.4 - Termogravimetria

As curvas termogravimétricas, que relacionam perda de massa a um gradiente de temperatura, foram obtidas para as sílicas gel e funcionalizadas através de uma termobalança TGA-50 Shinadzu, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml min⁻¹. As massas das amostras utilizadas eram de aproximadamente 10 mg e foram analisadas em um intervalo de 25 a 900°C, com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

2.7.5 - Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si e ¹³C

Os espectros de ressonância magnética nuclear das amostras de sílica gel e funcionalizadas foram obtidos através de um espectrômetro AC 300/P Bruker a 121 MHz utilizando as técnicas de polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS). As condições experimentais empregadas foram as seguintes: tempo de aquisição de 45 ms, seqüência de pulso com tempo de contato de 100µs, intervalo de pulso de 10 s e 128 acumulações.

2.7.6 - Isotermas de adsorção

As isothermas de adsorção dos cátions metálicos foram obtidas utilizando o método de batelada, onde amostras de aproximadamente 50,0 mg de cada superfície funcionalizada, Sil-AP e Sil-APTil, foram suspensas separadamente em 20,0 cm³ de solução de metal com concentrações que variavam crescentemente de 1 a 10 mmol dm⁻³ ⁸¹. Assim as suspensões, contidas em erlenmeyers, foram agitadas por 30 min em um agitador orbital, termostaticado a 298 ± 1 K e em seguida separadas por centrifugação. A quantidade de metal remanescente nas alíquotas do sobrenadante foi determinada por titulação complexiométrica com EDTA.

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo está dividido nas seções 3.1 e 3.2 em que serão apresentadas as caracterizações realizadas para as moléculas orgânicas e, em seguida, para as superfícies funcionalizadas, na seção 3.3.

3.1 - Caracterização da molécula de etilenimina

3.1.1 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A molécula de etilenimina, caracterizada através de espectroscopia na região do infravermelho, apresentou uma banda larga localizada em 3327 cm^{-1} atribuída ao estiramento vibracional N-H de amina secundária, conforme o espectro apresentado na Figura 3.1. As duas bandas de alta intensidade em 3068 e 2995 cm^{-1} foram relacionadas aos estiramentos vibracionais de CH_2 . A banda fraca em 1457 cm^{-1} pode ser associada à deformação angular do grupo CH_2 . As bandas observadas em 1268 e 857 cm^{-1} caracterizam o estiramento vibracional do grupo C-N e deformação angular fora do plano do grupo N-H, respectivamente⁸². Essas bandas são características das funções esperadas nessa molécula, sugerindo que a síntese foi realizada eficientemente.

As principais bandas de absorção observadas no espectro desse composto encontram-se listadas na Tabela 3.1.

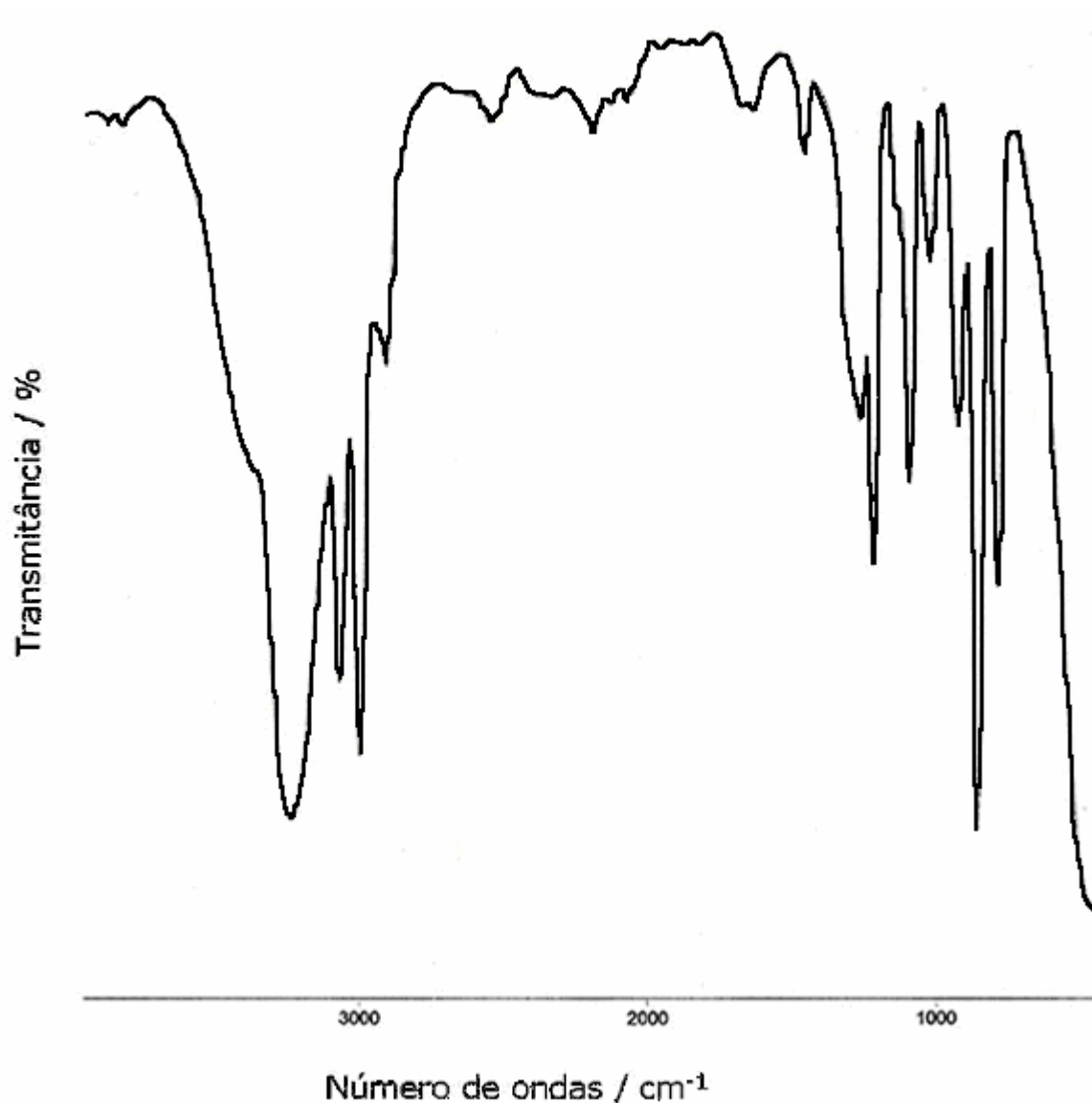


Figura 3.1. Espectro de infravermelho da molécula etilenimina

Tabela 3.1. Principais bandas de absorção na região de infravermelho da etilenimina.

Números de ondas (cm⁻¹)	Atribuições
857	δ angular fora do plano do grupo N-H
1268	v do grupo C-N
1457	δ angular do grupo CH ₂
2995	v do grupo C-H
3068	v do grupo C-H
3327	v do grupo N-H de amina secundária

3.1.2 - Ressonância magnética nuclear

No espectro de RMN de ^1H , diluído em tetracloreto de carbono, são observados dois deslocamentos químicos de prótons, um singlete bastante intenso relativo aos grupos metilenos equivalentes em 1,4 ppm e um pico largo de pequena intensidade atribuído ao próton do nitrogênio (NH) em 0,65 ppm ⁸², esses deslocamentos são coerentes com a estrutura esperada. O pico de baixa intensidade em 4,6 ppm é referente ao deslocamento químico da água deuterada usada como referência, como ilustra a Figura 3.2.

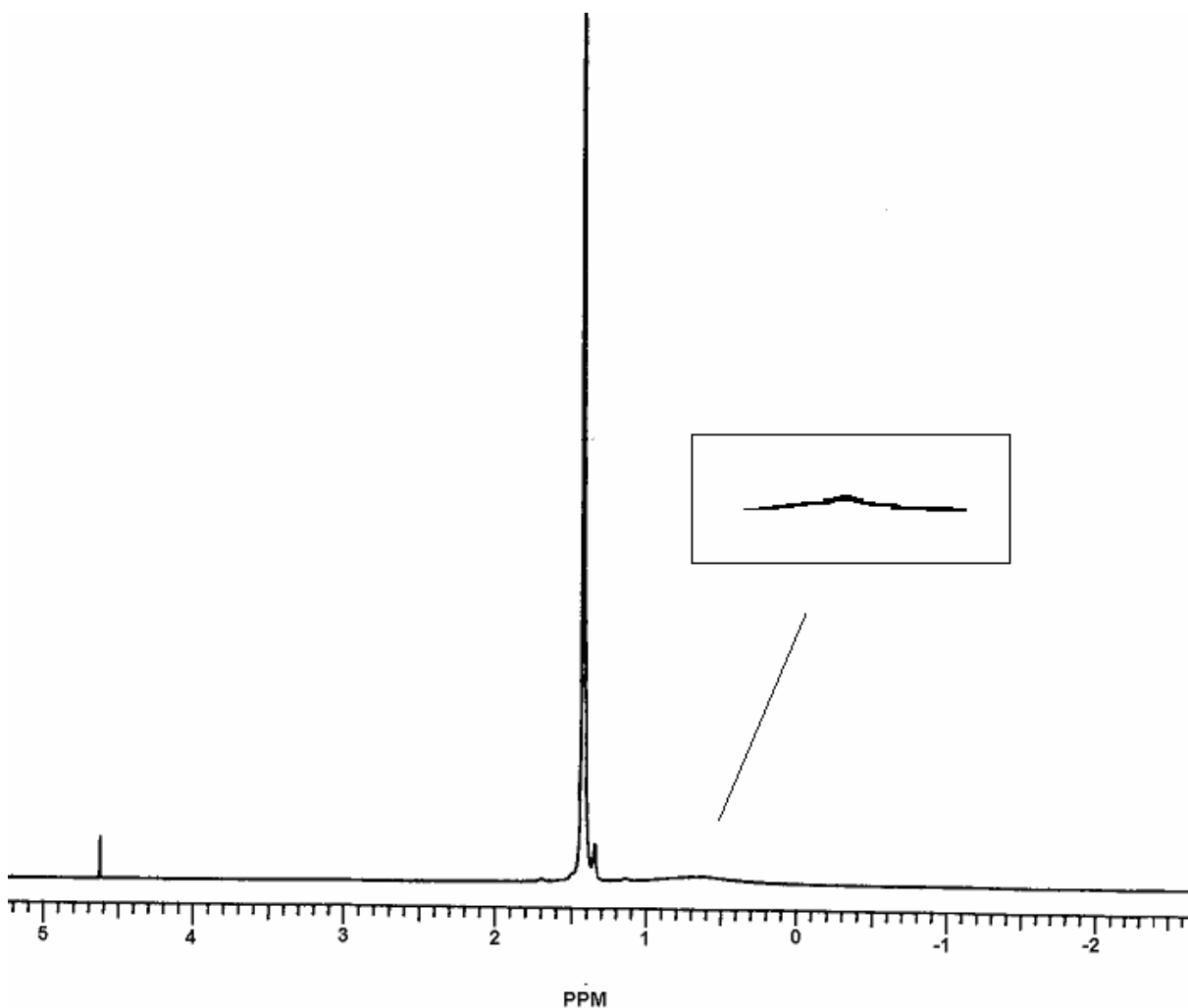


Figura 3.2. Espectro de RMN de ^1H da molécula etilenimina.

3.2 - Caracterização de aminoetilpiperazina

3.2.1 - Análise elementar

As percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes no ligante aminoetilpiperazina encontradas através de análise elementar são apresentadas na Tabela 3.2. A relação C/N experimental é coerente com a relação teórica, o que sugere o sucesso da síntese.

Tabela 3.2. Percentagens (%) de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) contidos na molécula de aminoetilpiperazina.

Ligante	C %	H %	N %	C/N _{exp} mmolg ⁻¹	C/N _{teo} mmolg ⁻¹
Aminoetilpiperazina	34,68	11,30	19,92	2,03	2,00

3.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho do ligante aminoetilpiperazina, conforme mostra a Figura 3.3, apresentou bandas que caracterizam esse composto. Apareceram bandas nas regiões de 3375 e 1600 cm⁻¹, referentes à deformação axial e deformação angular no plano da ligação N-H, respectivamente. As bandas fortes em 2958 e 2850 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos vibracionais do grupo C-H. A banda em 1460 cm⁻¹ pode ser associada à deformação angular do grupo CH₂. As bandas em 1125 e 850 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento vibracional do grupo C-N e deformação angular fora do plano do grupo N-H, respectivamente. O conjunto das principais bandas de absorção

observadas nos espectros na região do IV desse composto encontram-se listadas na Tabela 3.3.

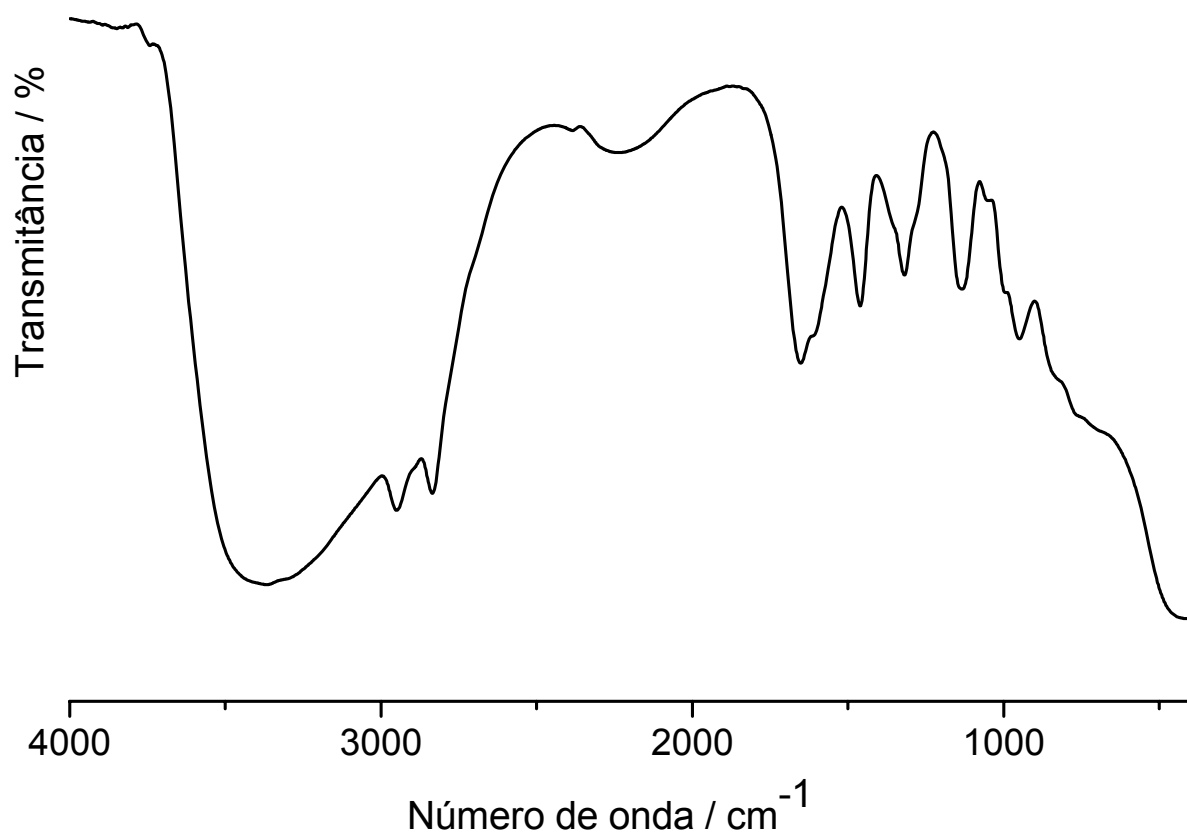


Figura 3.3. Espectro de absorção na região do infravermelho do composto aminoetilpiperazina.

Tabela 3.3. Principais bandas de frequências na região do infravermelho de aminoetilpiperazina.

Frequência cm⁻¹	Atribuições
850	δ angular fora do plano do grupo N-H
1125	ν do grupo C-N
1460	δ angular do grupo CH ₂
1580	δ angular do grupo N-H de amina secundária
1640	δ angular do grupo N-H de amina primária
2850	ν do grupo C-H
2958	ν do grupo C-H
3375	ν do grupo N-H

3.2.3 - Ressonância magnética nuclear

No espectro de RMN de ¹H da molécula aminoetilpiperazina, ilustrado na Figura 3.4, são observados três deslocamentos químicos de prótons, um triplete bastante intenso relativo aos metilenos equivalentes ligados à amina terciária em 3,3 ppm, um quinteto em 2,7 ppm referente ao grupo metilenos ligados à amina primária e um multiplete em 2,3 relacionado aos metilenos equivalentes ligados à amina secundária; estes deslocamentos são coerentes com a estrutura da aminoetilpiperazina.

Os picos na região de 1 a 2 ppm estão relacionados aos hidrogênios de NH das aminas cíclicas, porém as atribuições destes picos não foram possíveis através da literatura.

O pico em 2,1 é relativo ao deslocamento químico do solvente.

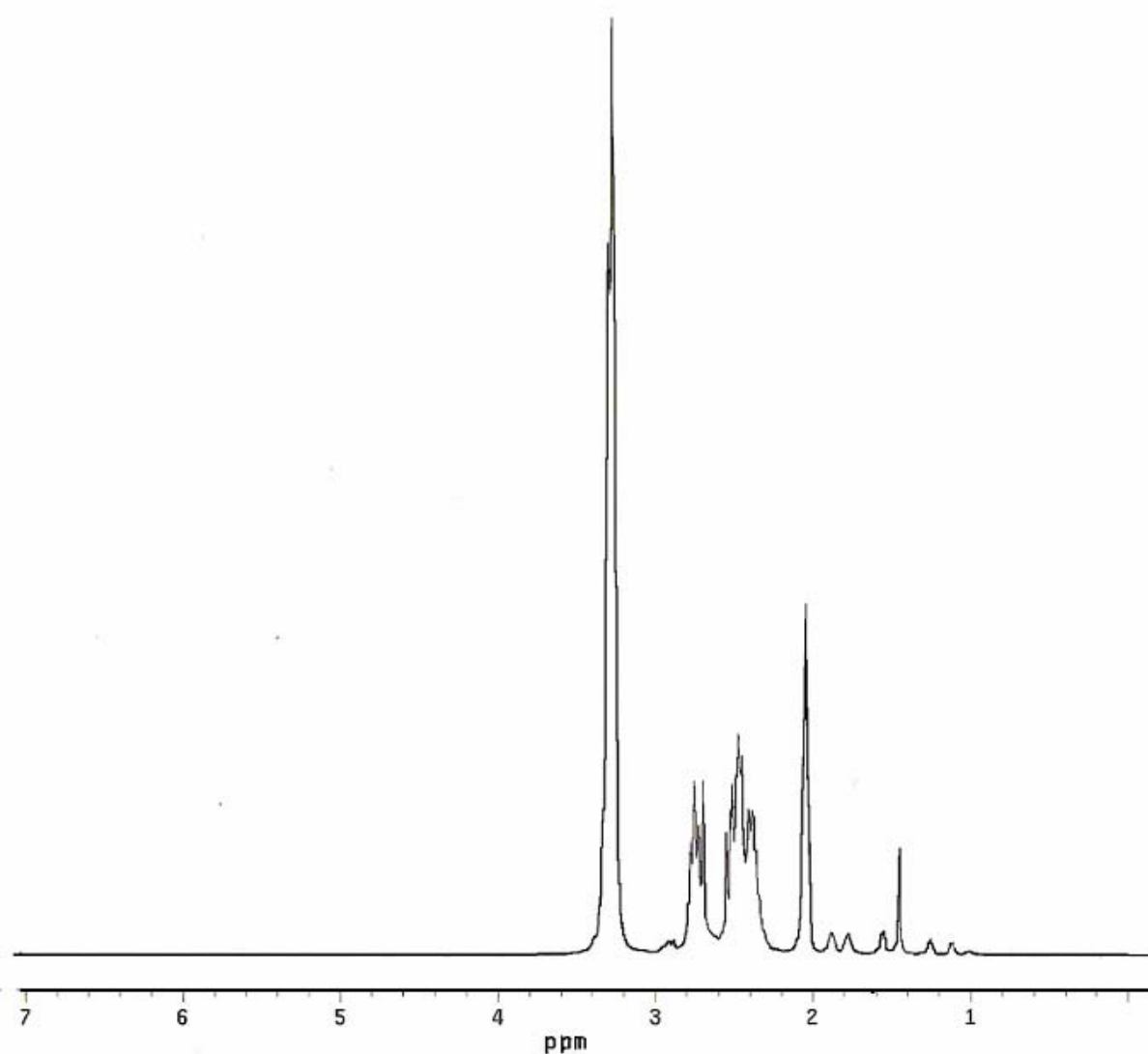


Figura 3.4. Espectro de RMN de ^1H da molécula aminoetilpiperazina.

3.3 – Caracterizações das sílicas funcionalizadas

3.3.1 - Análise elementar das sílicas funcionalizadas

A determinação do grau de imobilização do ligante aminoetilpiperazina à superfície da sílica modificada com 3-cloropropiltrimetossilano foi baseada na análise elementar de carbono,

hidrogênio e nitrogênio presentes na amostra organofuncionalizada. A Tabela 3.4 apresenta os dados de análise elementar.

Conforme a Tabela 3.4, pode-se observar uma quantidade de 1,57 mmol.g⁻¹ de nitrogênio de aminoetilpiperazina, ou seja, 0,52 mmol.g⁻¹ de grupos aminados ancorados na superfície da sílica.

Para a reação posterior com o ácido tioglicólico, observou-se um teor de 1,56% para amostra Sil-Aptio indicando a imobilização de 0,49 mmol g⁻¹ de grupos orgânicos ancorados. Este valor foi estabelecido através de análise elementar de enxofre na amostra Sil-Aptio. A relação teórica C/N e C/S foi feita considerando a reação do grupo amino (três nitrogênios) e tiol (um enxofre) com os carbonos presentes nas amostras Sil-AP e Sil-Aptio e são concordantes com a presença de uma metoxila.

A quantidade NS para matriz Sil-Aptio teórica foi 3,00 cujo valor é concordante o valor experimental de 2,7. Esse dado sugere o sucesso da imobilização do grupo tiol na matriz precursora.

Tabela 3.4. Dados de análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre das amostras Sil-AP e Sil-Aptio e relações C/N e C/S teóricas (experimentais).

Amostras	C		H		N		S		C/N	C/S
	%	mmol g ⁻¹	%	%	mmol. g ⁻¹	%	Mmol g ⁻¹	teo (exp)	teo (exp)	
Sil-AP	6,49	5,41	1,21	2,2	1,57	-	-	3,33 (3,44)	-	
Sil-Aptio	7,58	6,32	1,20	1,85	1,32	1,56	0,49	4,66 (4,78)	13,00 (12,90)	

3.3.2 - Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si e ¹³C

A análise de RMN de ²⁹Si informa sobre o ambiente em torno dos átomos de silício que compõem a matriz inorgânica, permitindo inferir

sobre a forma de ancoramento do agente sililante e moléculas orgânicas na superfície da sílica gel.

As espécies Q que o silício pode apresentar na estrutura da sílica, sem conter qualquer grupo orgânico imobilizado na superfície, estão apresentadas na Figura 3.5.

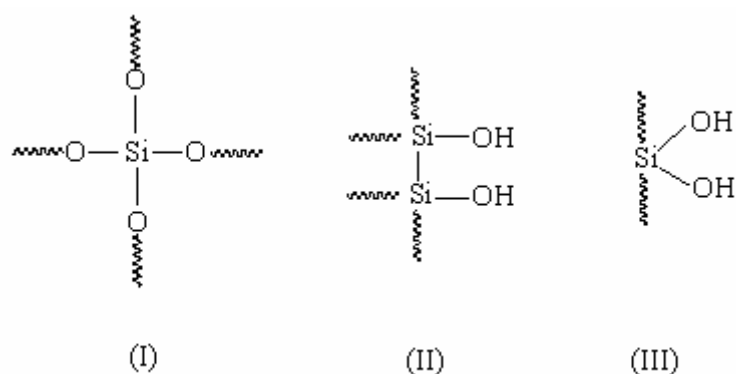


Figura 3.5. Estruturas das espécies químicas do núcleo do silício na sílica gel: Q^4 (I), Q^3 (II) e Q^2 (III).

Quando ocorre a imobilização de um silano na matriz da sílica verifica-se o aparecimento de mais espécies no espectro. Essas novas espécies mostram de que forma este silano está ligado covalentemente à matriz inorgânica. As formas de ligações são monodentadas, bidentadas e tridentadas e são representadas por T1, T2 e T3, respectivamente. A Figura 3.6 traz as conformações destas espécies chamadas de T.

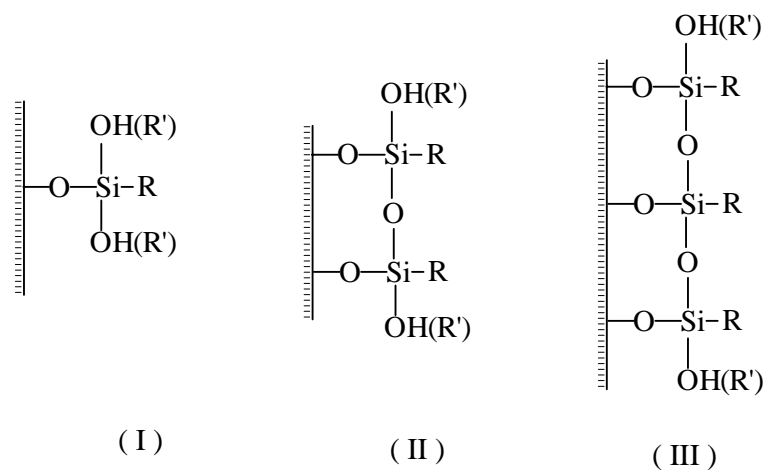


Figura 3.6. Estruturas das espécies químicas do T: T^1 (I), T^2 (II) e T^3 (III).

O espectro de RMN de ^{29}Si da matriz Sil-AP foi de grande valia por evidenciar o efetivo ancoramento do grupo orgânico na superfície da sílica. No espectro da sílica gel ativada, apresentado na Figura 3.7, foi detectado um sinal em -110,7 ppm atribuído ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos $\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_4$ (Q_4) os quais formam o esqueleto da sílica; o pico em -101,0 ppm indica a presença de silício ligado a um grupo hidroxila caracterizando assim um silanol livre e a outros três grupos siloxanos $\text{Si}^*(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_3$ (Q_3); o pico de baixa intensidade em -93,2 ppm pode ser relacionado ao átomo de silício ligado a dois grupos hidroxila chamados assim de grupos silanóis do tipo germinal $\text{Si}^*(\text{OH})_2(\text{OSi}\equiv)_2$ (Q_2)⁸⁵⁻⁸⁶.

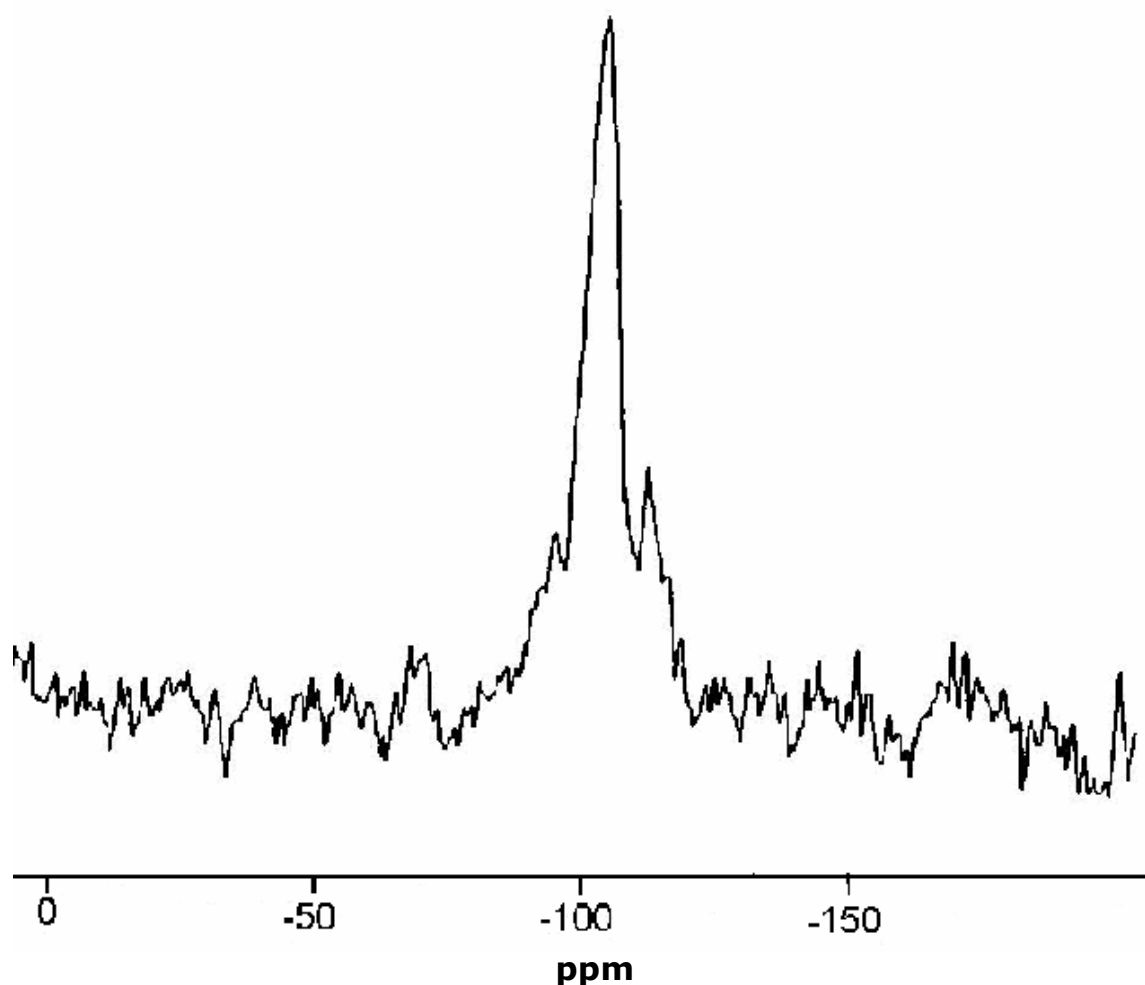


Figura 3.7. Espectro de ^{29}Si de sílica gel ativada

No espectro da superfície Sil-AP, apresentado na Figura 3.8, os picos referentes à matriz de sílica pura são conservados. Dois picos característicos de átomo de silício ligado à cadeia orgânica foram registrados no espectro. O sinal detectado em -58,0 ppm foi relacionado ao silício ligado a cadeia orgânica sob a forma $R-Si^*-(OSi\equiv)_2-X$ atribuído à espécie T^2 e um outro sinal em 65,0 ppm foi atribuído também ao silício ligado a cadeia orgânica, cuja estrutura pode ser representada pela forma $R-Si^*-(OSi\equiv)_3$ simbolizado por T^3 .

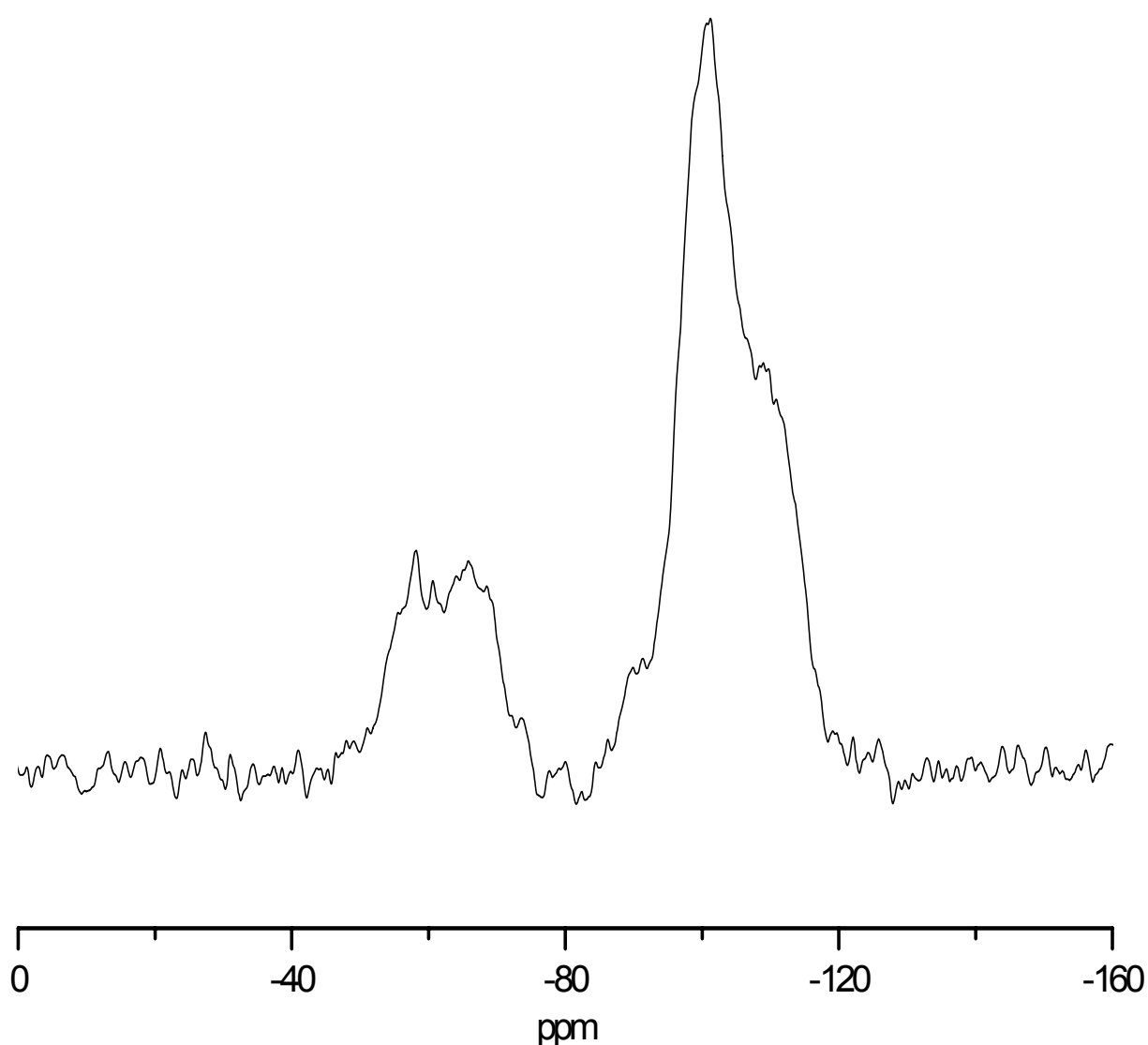


Figura 3.8. Espectro de RMN ^{29}Si da superfície Sil-AP

Os espectros de RMN de ^{13}C das matrizes Sil-Cl e Sil-AP estão apresentados nas Figuras 3.9 e 3.10, respectivamente. Para a sílica Sil-Cl foram registrados sinais de quatro carbonos quimicamente diferentes, conforme ilustra o esquema apresentado na Figura 3.9.

No espectro de ^{13}C da matriz Sil-AP detectou-se a presença de sete picos referentes aos carbonos quimicamente diferentes da estrutura. Os picos ocorrendo em 10, 21, 45, 52, 36, 27 e 60 ppm foram relacionados aos carbonos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, respectivamente, conforme ilustra o esquema apresentado na Figura 3.10.

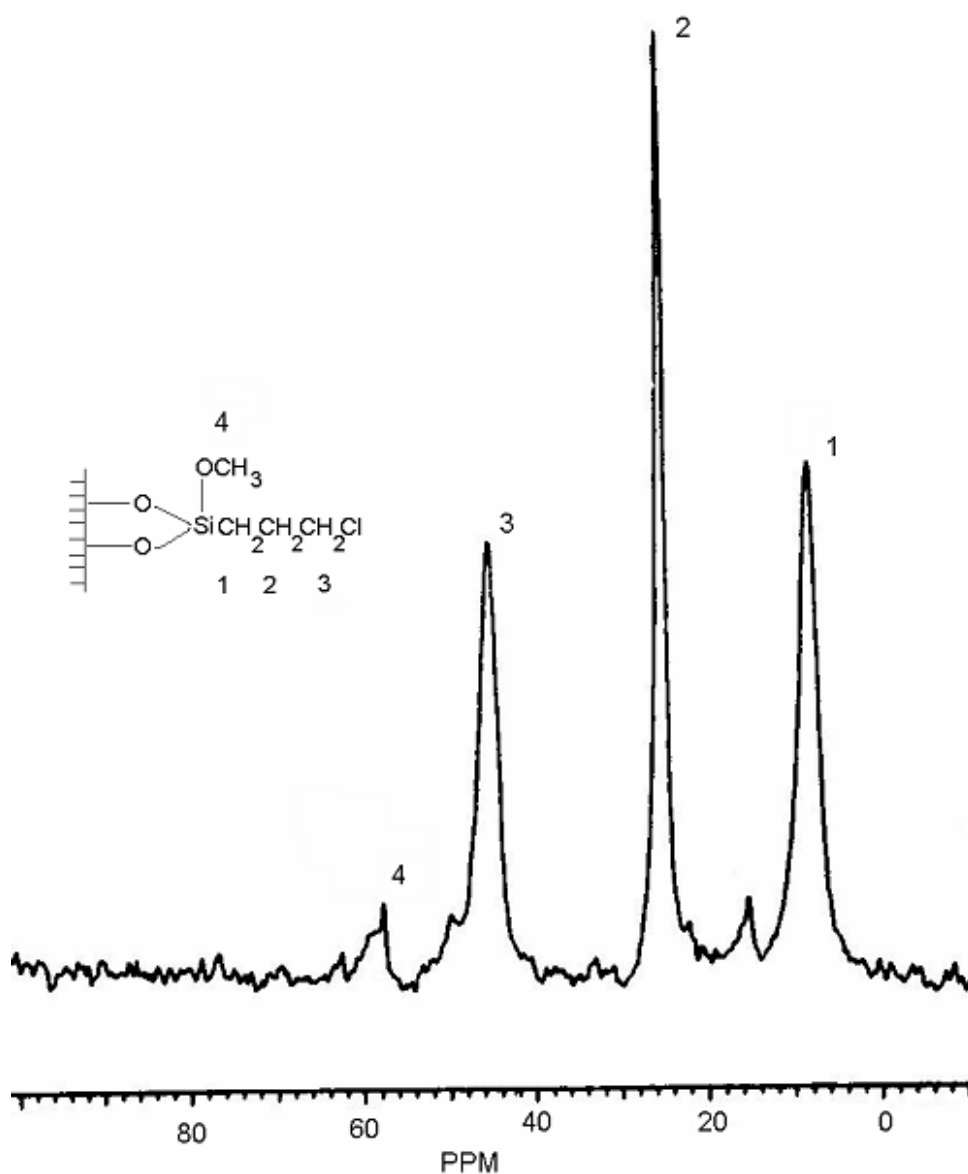


Figura 3.9. Espectro de RMN de ^{13}C da matriz Sil-Cl

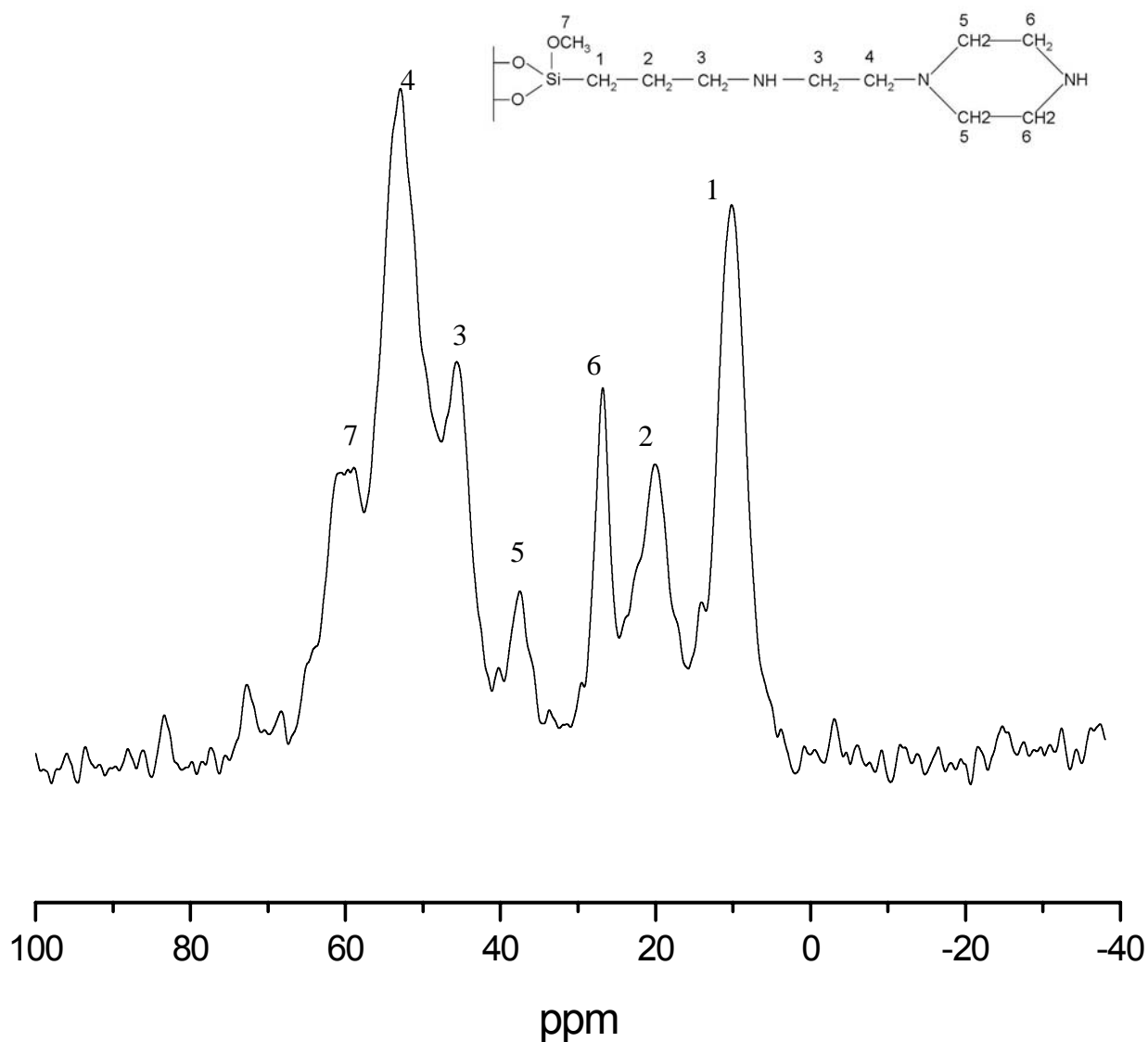


Figura 3.10. Espectro de RMN de ^{13}C da matriz Sil-AP

De acordo com as determinações feitas por análise elementar e ^{29}Si e ^{13}C , são propostas as seguintes sequências de reações, apresentadas nas Figura 3.11 e 3.12:

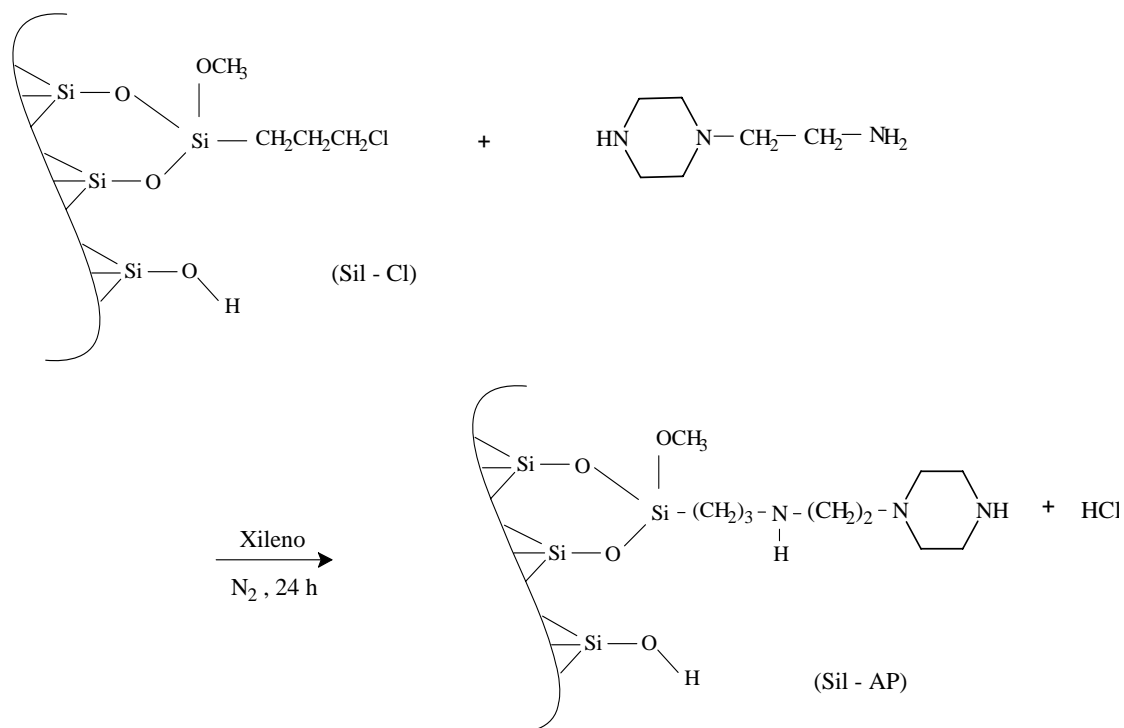


Figura 3.11. Esquema de reação de imobilização da molécula aminoetilpiperazina na superfície Sil-Cl.

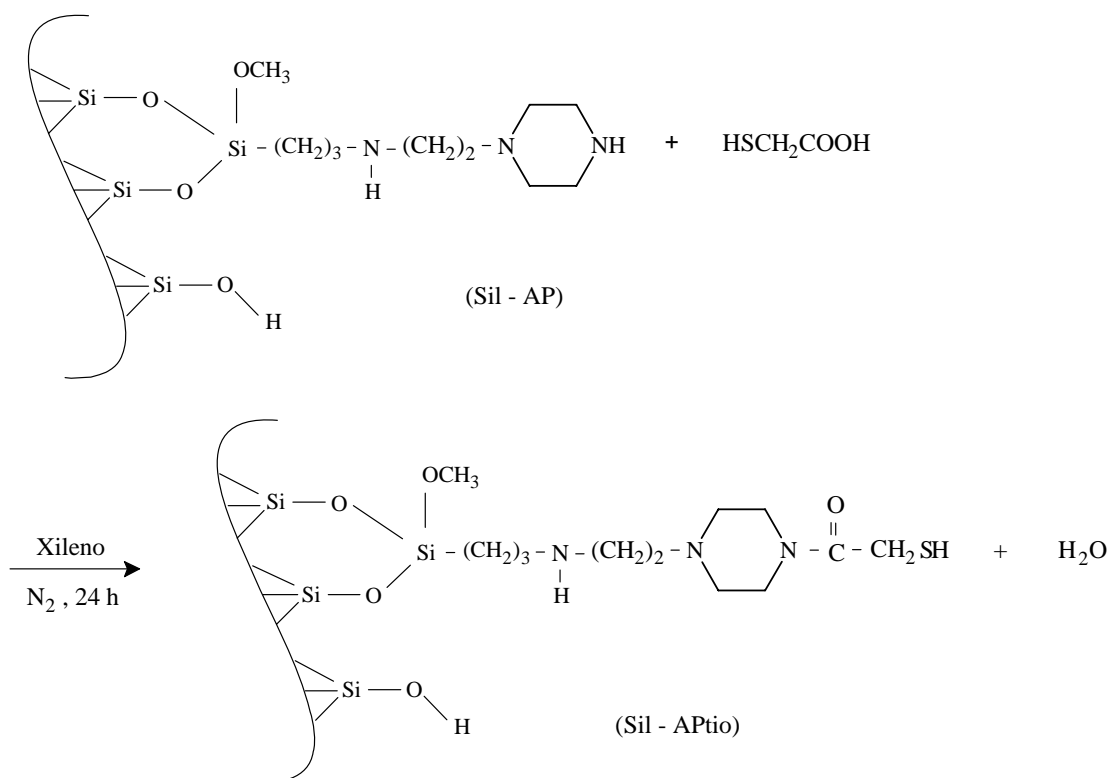


Figura 3.12. Esquema de reação de imobilização do ácido tioglicólico na superfície Sil-AP.

3.3.3 - Termogravimetria das matrizes modificadas

As curvas termogravimétricas da sílica gel e superfícies funcionalizadas são mostradas na Figura 3.13.

Conforme a Figura 3.13a, a sílica gel ativada mostra uma perda de massa inicial de 1,0 % na faixa de temperatura de 298 à 473 K, referente à saída da água fisicamente adsorvida na superfície. A partir de 600 K o material apresenta uma segunda perda de massa de 2,6 % devido à condensação dos grupos silanóis da superfície da sílica ⁸³.

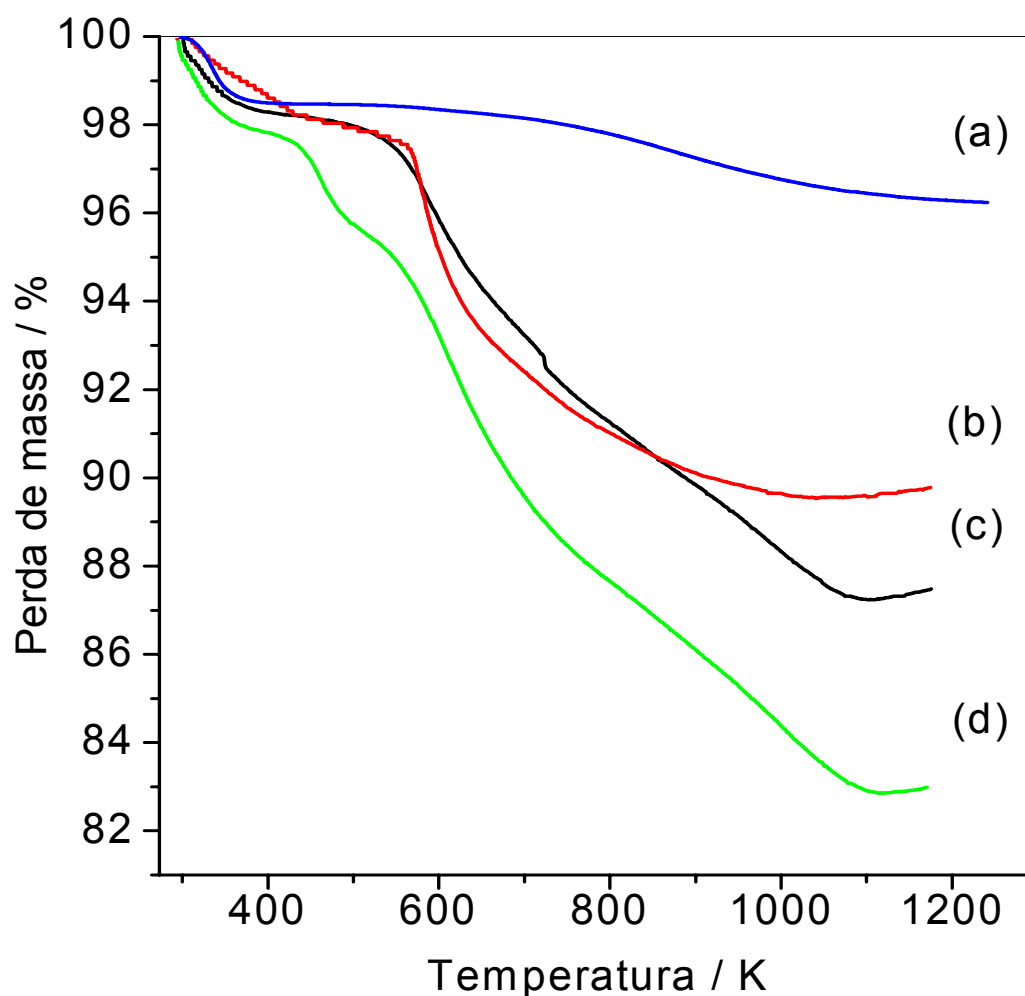


Figura 3.13. Curvas termogravimétricas da sílica ativada (a), Sil-Cl (b), Sil-AP (c) e Sil-APTio (d).

A termodecomposição da sílica modificada com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano está representada na Figura 3.13b. Na curva termogravimétrica desta matriz foi detectada uma primeira saída de 2,0 % referente à água fisicamente adsorvida, no intervalo de temperatura de 298 a 482 K e uma segunda perda de massa de 8,1 % no intervalo de 535 a 1000 K atribuída à decomposição dos grupos orgânicos ancorados e à condensação dos grupos silanóis remanescentes ⁸⁴.

A curva termogravimétrica da superfície Sil-AP apresentada na Figura 3.13c apresenta duas etapas de perda de massa. A primeira de 1,5 % foi atribuída à saída de água fisicamente adsorvida na faixa de temperatura de 300 a 423 K. A segunda perda de 10,8% no intervalo de 490 a 1090 K é relativa à decomposição do grupo orgânico ancorado à superfície da sílica juntamente com a condensação dos grupos silanóis ⁸⁴. Neste ponto é importante enfatizar que o aumento do percentual da segunda perda de massa desta matriz indica o ancoramento da nova cadeia orgânica sobre a anterior, demonstrando que a molécula aminoetilpiperazine foi imobilizada com sucesso na matriz funcionalizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano.

A curva de termodecomposição da superfície Sil-APTio, apresentada na Figura 3.13d, exibe uma perda de massa de 1,9 % entre 298 e 390 K relacionada à perda de água fisicamente adsorvida. A segunda perda correspondente a 9,8 % no intervalo de 415 a 780 K é devido à decomposição dos grupos tiol e amino pertencentes aos grupos orgânicos imobilizados na matriz precursora. A perda de massa na faixa de 800 a 1100 K equivalente a 4,7 % é relativa à condensação dos grupos silanóis ⁸⁵. Observa-se que o somatório das duas últimas perdas de massa fornece um valor superior ao percentual da segunda perda da superfície Sil-AP. Isso sugere que houve um acréscimo na cadeia orgânica que deve estar relacionada ao ancoramento do grupo tiol na matriz Sil-AP. Esses resultados estão resumidos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica e das sílicas organofuncionalizadas.

Superfície	Δm (%)	ΔT (K)
Sílica gel	1,0	298 – 473
	2,6	600-1170
Sil-Cl	2,0	298 – 470
	8,1	535 – 1000
Sil-AP	1,5	300 – 423
	10,8	490 – 1090
Sil-APTio	1,9	298 – 390
	9,8	415 – 780
	4,7	800 – 1100

Foi observada ainda uma boa correlação entre a perda de massa orgânica no intervalo de 400-1100 K e o teor de grupos orgânicos ancorados expressos em termos do número de átomos de carbono na cadeia orgânica, Figura 3.14. Esses dados sugerem a efetividade das reações e estão de acordo com os resultados obtidos pela análise elementar.

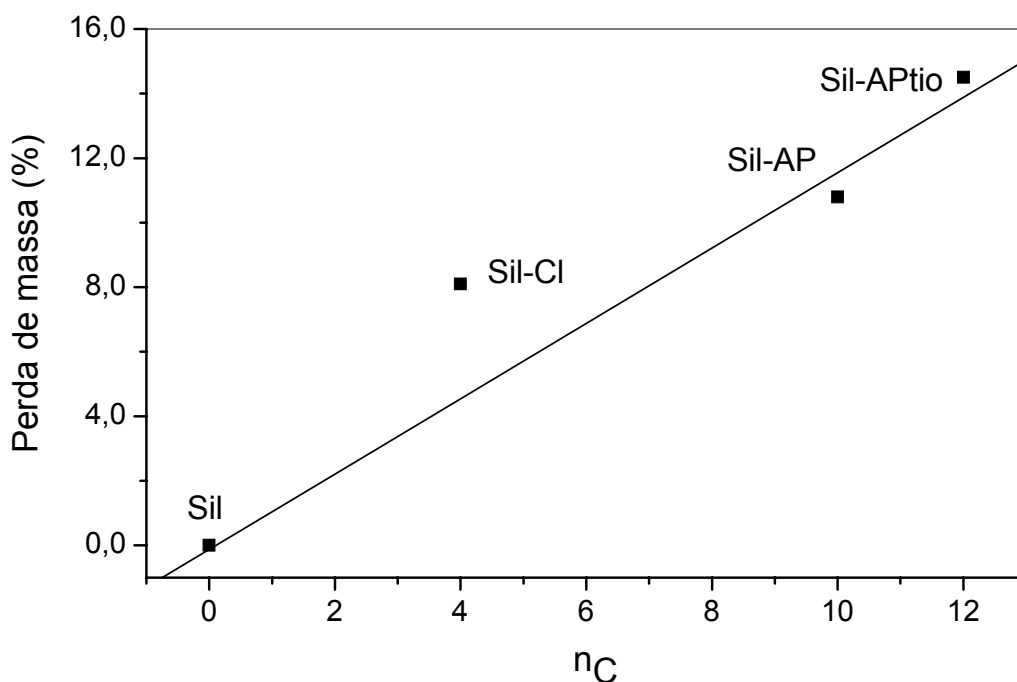


Figura 3.14. Relação entre a perda de massa orgânica entre 300-1000 K obtidas pelas curvas termogravimétricas das sílicas e o número de carbonos das cadeias orgânicas imobilizadas.

3.3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho das sílicas

Os espectros de absorção na região do infravermelho da sílica ativada e das matrizes funcionalizadas são apresentados na Figura 3.15.

Todos os espectros, tanto da sílica precursora como os das matrizes funcionalizadas, apresentam semelhança com relação à absorção relativa à estrutura inorgânica do sólido que ocorre em 1080 cm^{-1} e é atribuída ao estiramento simétrico do siloxano Si-O-Si da estrutura interna. No espectro da sílica ativada pode-se notar, conforme a Figura 3.15a, o aparecimento de uma banda larga na região de 3500 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo O-H, bem como outras duas bandas nas regiões de

1630 cm^{-1} e 965 cm^{-1} atribuídas à deformação angular dos grupos OH da água e deformação dos grupos silanóis livres, respectivamente ⁸³.

São notadas diferenças significativas entre o espectro da sílica ativada e o espectro da sílica modificada com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano, revelando que a presença do novo grupo provoca modificações relevantes no ambiente químico da sílica. O aparecimento da banda na região de 2950 cm^{-1} , conforme Figura 3.15b, atribuída ao estiramento do grupo C-H e a menor definição da banda na região de 965 cm^{-1} representam um forte indício de que houve sucesso na modificação da matriz. Podemos notar também a redução na intensidade da banda de OH na região de 3500 cm^{-1} e aparecimento de uma banda na região de 1465 cm^{-1} referente à deformação do grupo CH_2 ⁸⁴.

O espectro da matriz funcionalizada com o ligante aminoetilpiperazina é apresentado na Figura 3.15c. A banda característica do grupo N-H aparece na região de 3500 cm^{-1} e pode estar sobreposta pela banda dos grupos silanóis. O aparecimento da banda em 1200 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C-N ⁸⁴.

Para a superfície Sil-Aptio, Figura 3.15d, como resultado da reação subsequente do ácido tioglicólico com a matriz Sil-AP, a banda de estiramento SH, que se esperava encontrar por volta de 2560 cm^{-1} , não apareceu. Esse fato pode estar relacionado ao baixo teor de grupos SH ancorados conforme os dados de análise elementar. No entanto, esse fato não compromete a efetividade na modificação da superfície com enxofre, como demonstrado pelas análises anteriores.

As principais bandas observadas nos espectros das superfícies encontram-se listadas na Tabela 3.6.

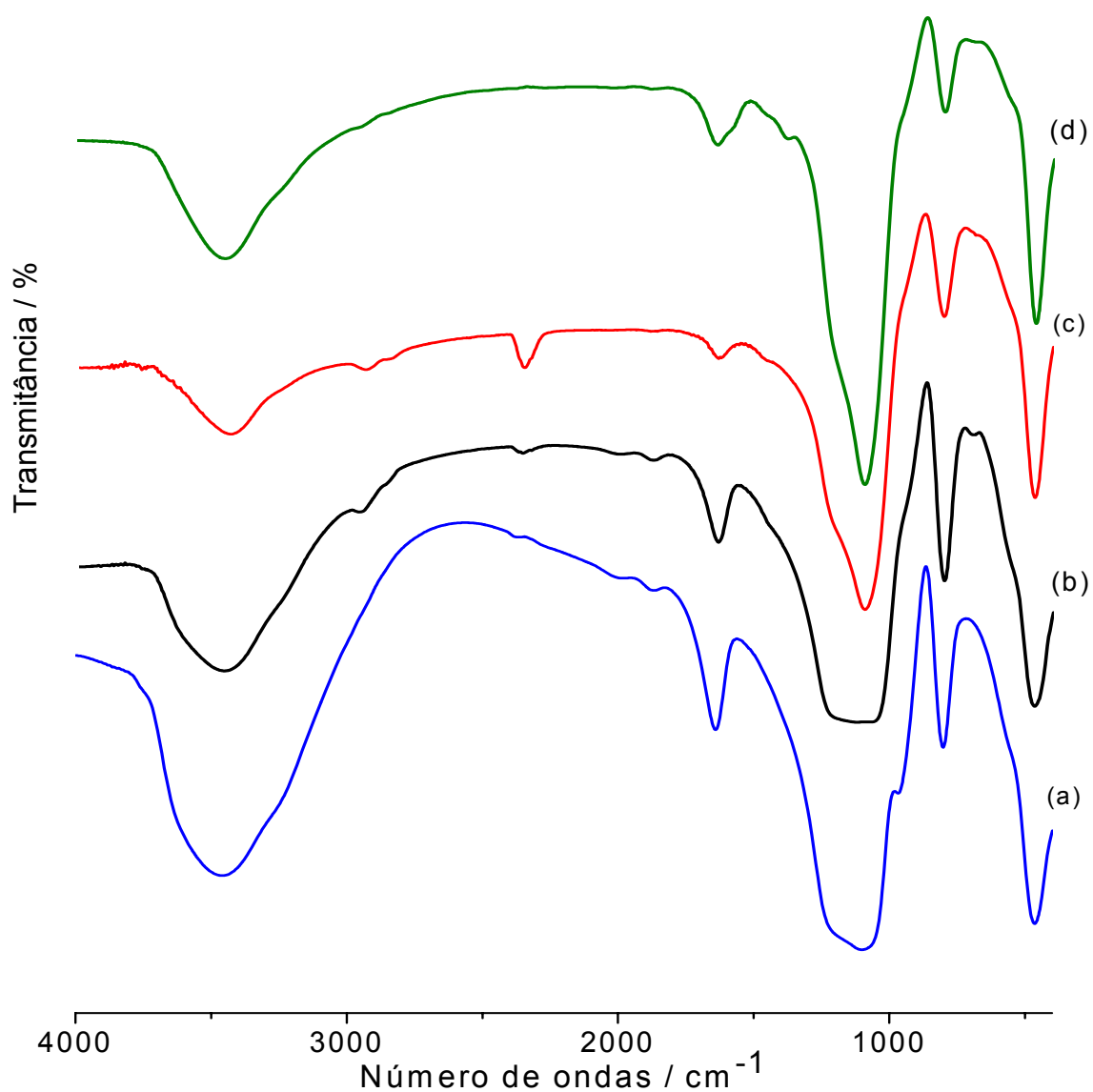


Figura 3.15. Espectro de absorção na região do infravermelho de sílica gel (a), sílica cloro (b), sílica aminoetilpiperazine (C) e sílica aminoetilpiperazina/ácido tioglicólico (d).

Tabela 3.6. Principais bandas de absorção na região do infravermelho das superfícies.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
965	δ angular do grupo OH
1080	ν simétrico do grupo Si-O-Si
1200	ν do grupo C-N
1465	δ angular do grupo CH ₂
1550	δ angular do grupo N-H
1630	δ angular do grupo OH
2950	ν do grupo C-H
3300	ν do grupo N-H de amina secundária (sobreposta pela banda de OH)

3.3.5 - Área Superficial

As áreas superficiais das matrizes foram determinadas através do método BET e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.7. Os resultados de área superficial indicam que ocorreu uma diminuição na área superficial específica, à medida que as sílicas foram modificadas, conforme ilustra a Figura 3.16.

Tabela 3.7. Valores de área superficial das matrizes.

Matriz	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
Sílica ativada	484
Sil-Cl	357
Sil-AP	215
Sil-APTio	201

Observa-se que houve um decaimento exponencial da área superficial, à medida que aumenta a imobilização, comparando com a sílica gel ativada cuja área foi $484 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Este fato pode ser explicado pela substituição dos grupos silanóis pelos grupos organosilinos na superfície da matriz da sílica, o que provoca um impedimento ao acesso das moléculas de nitrogênio nos poros da sílica durante a medida.

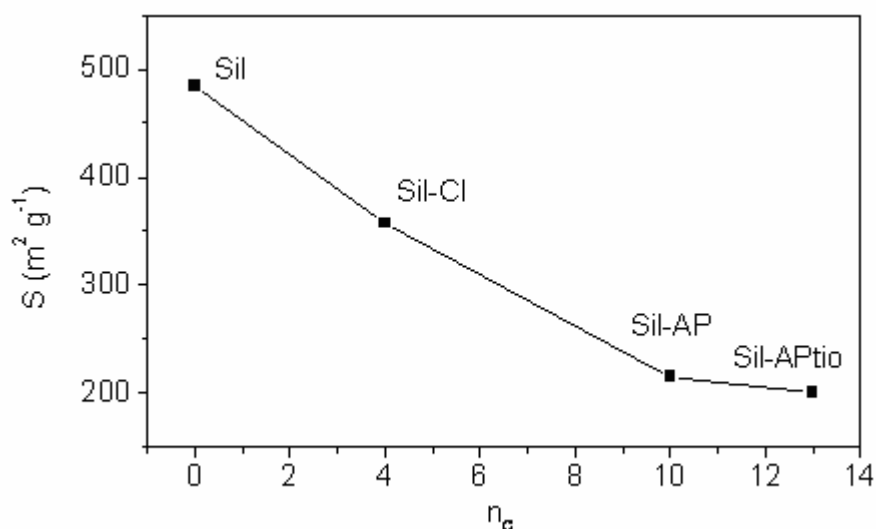


Figura 3.16. Relação entre os dados de área superficial e o número de carbonos da cadeia orgânica ancorada nas sílicas.

3.3.6 – Adsorção de metais divalentes

As superfícies modificadas com moléculas contendo sítios ativos básicos de nitrogênio e enxofre são potencialmente favoráveis para utilização como quelantes na adsorção de cátions metálicos. A habilidade dessas matrizes em extrair cátions divalentes como cobre, níquel e cobalto de soluções aquosas foi avaliada através de isotermas de adsorção.

As isotermas que envolvem a adsorção desses cátions nas matrizes Sil-AP estão apresentadas na Figura 3.17. A interação dos cátions

divalentes nesta matriz seguiu basicamente o mesmo tipo de perfil para os três cátions estudados. Os números de cátions metálicos fixos adsorvidos nessa superfície foram: 0,30, 0,27 e 0,30 mmol g⁻¹ para Cu⁺⁺, Ni⁺⁺ e Co⁺⁺, respectivamente. Esse comportamento de adsorção pode ser correlacionado ao sistema proposto por Pearson, em 1968, que estabelece empiricamente que ácidos duros coordenam-se preferencialmente a bases duras e ácidos macios, a bases macias ⁸⁸. Dessa maneira íons metálicos mais macios, como o Ni⁺⁺ seguido de Co⁺⁺, liga-se preferencialmente a S>N, visto que o centro básico de nitrogênio é uma base dura.

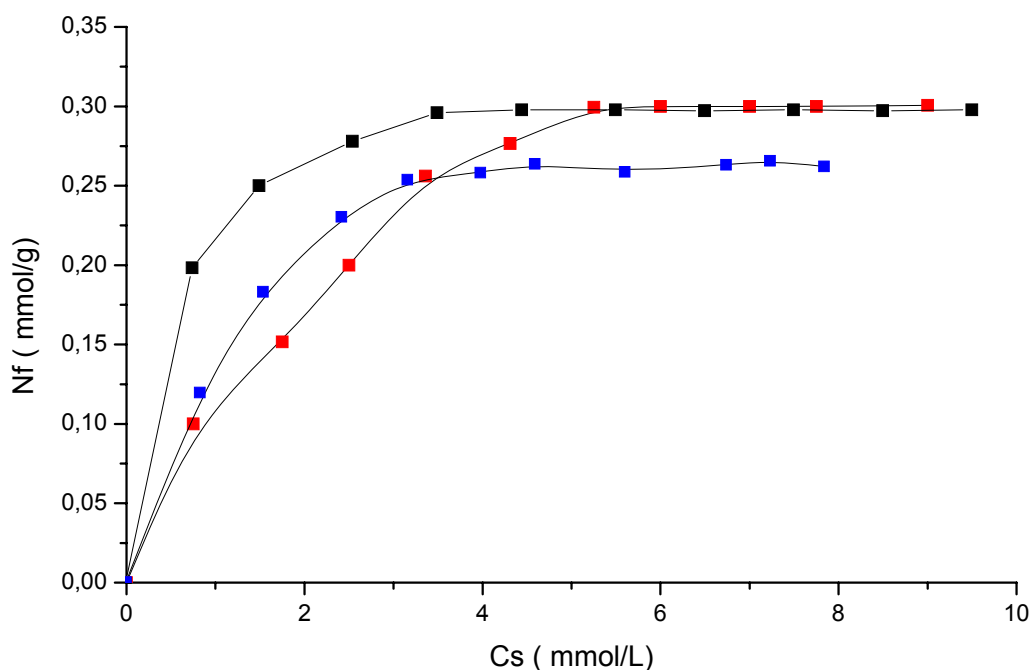


Figura 3.17. Isotermas de adsorção dos cátions divalentes cobre(---), níquel(---) e cobalto(---) na superfície de Sil-AP.

A matriz Sil-APTio interagiu com os sais de cobre, níquel e cobalto em solução aquosa conforme a Figura 3.18. Os números de mols fixos, Nf, adsorvidos nessa superfície foram: 0,30, 0,22 e 0,21 mmol por grama de sílica para Cu⁺⁺, Ni⁺⁺ e Co⁺⁺, respectivamente. Conforme se observa não há uma variação significativa nos valores de adsorção possivelmente

associados à baixa capacidade de interação do enxofre com esses íons. Porém a generalização estabelecida por Pearson foi seguida.

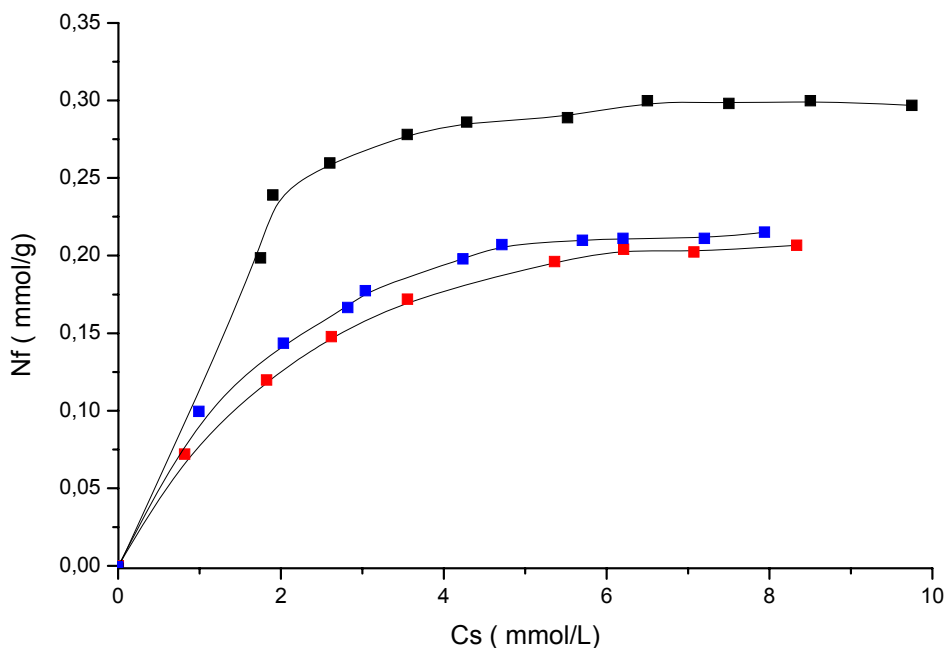


Figura 3.18. Isothermas de adsorção dos cátions divalentes cobre(---), níquel(---) e cobalto(---) na superfície de Sil-APtio.

Conforme a Figura 3.19, que relaciona os números de mols fixos determinados para a matriz Sil-APtio e σ (parâmetro de Pearson), considerando que, quanto menor o valor de σ maior é a moleza da espécie metálica⁸⁹ pode-se confirmar que, a tendência à interação ocorre em maior extensão quando as espécies são semelhantes.

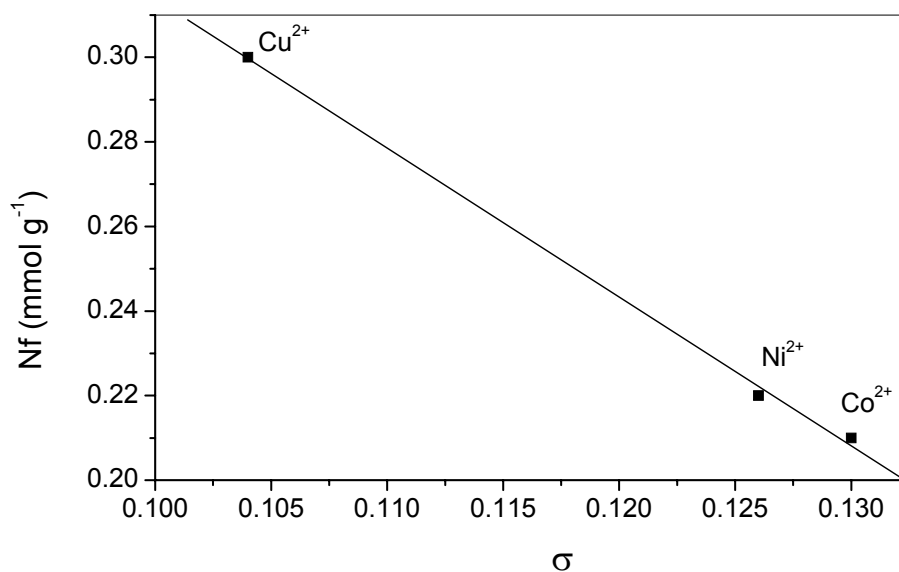


Figura 3.19. Relação entre os N_{fs} determinados para a matriz Sil-APTio e σ .

Essa seqüência de adsorção pode estar, dentre outros, associado ao volume de hidratação desses cátions, que apresentam os seguintes valores: 147,8 para o cobre e níquel e 169,6 cm³ mol⁻¹ para o cobalto. A baixa capacidade de adsorção do cobalto pode estar relacionada com o grande volume de hidratação, que diminui a sua interação com os centros básicos da matriz e, conseqüentemente, diminuindo a quantidade de cátions adsorvidos⁹⁰.

Além disso, a estabilidade dos complexos formados na superfície do material no instante em que o cátion metálico é adsorvido deve ser também considerada como um dos fatores responsáveis pela maior ou menor cobertura da matriz. Para a estabilidade de complexos formados, esses cátions poderão interagir simultaneamente com todos os centros básicos pendentes na superfície da sílica, como proposto nas Figura 3.20 e 3.21, para as superfícies Sil-AP e Sil-APTio, respectivamente.

Quanto aos valores similares de adsorção para os cátions Cu²⁺ frente as matrizes Sil-AP e Sil-APTio, pode-se sugerir que esse comportamento resulta da permanência de conformação destes cátions numa coordenação análoga a esperada para a superfície Sil-AP.

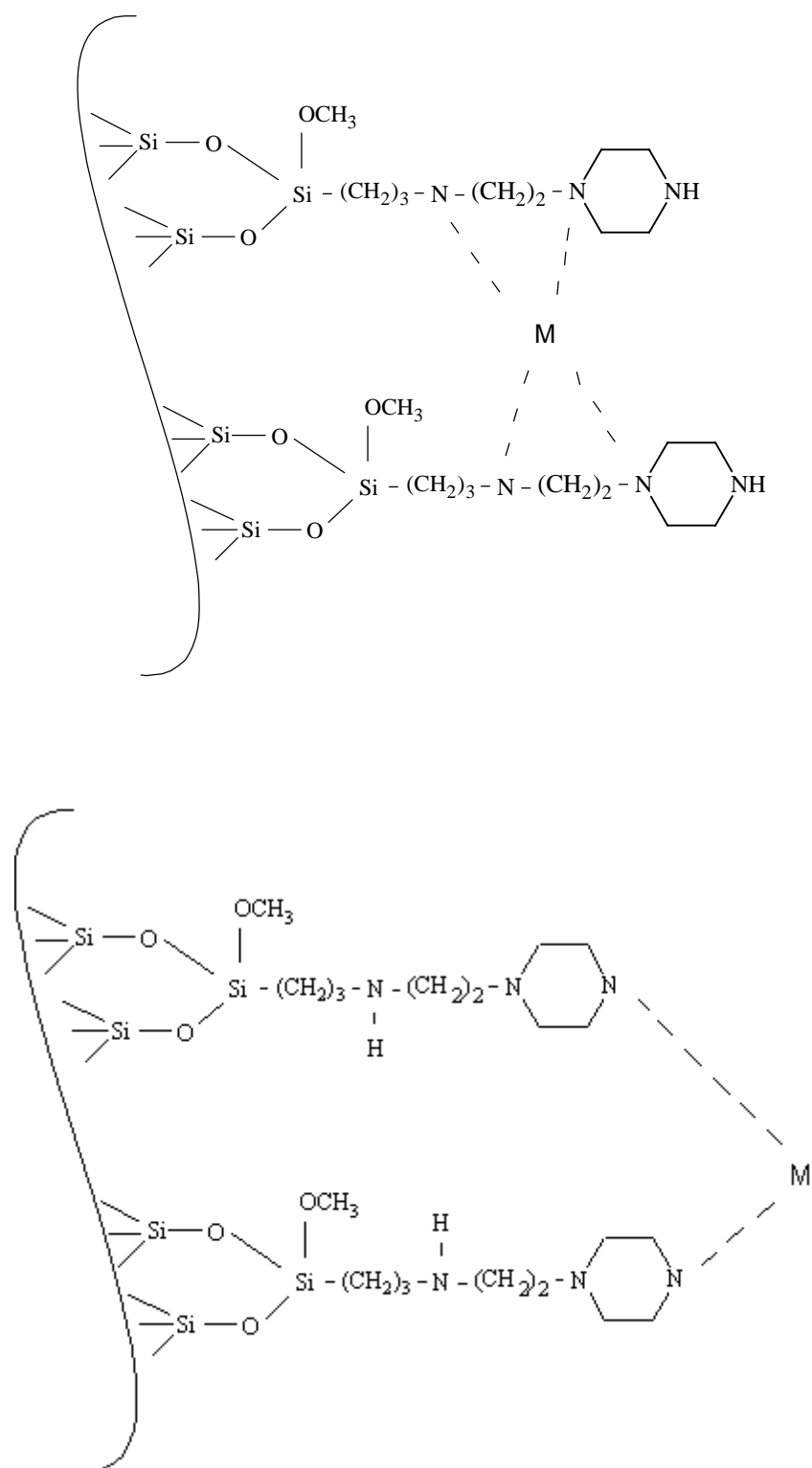


Figura 3.20. Possibilidades de interação dos metais na superfície Sil-AP.

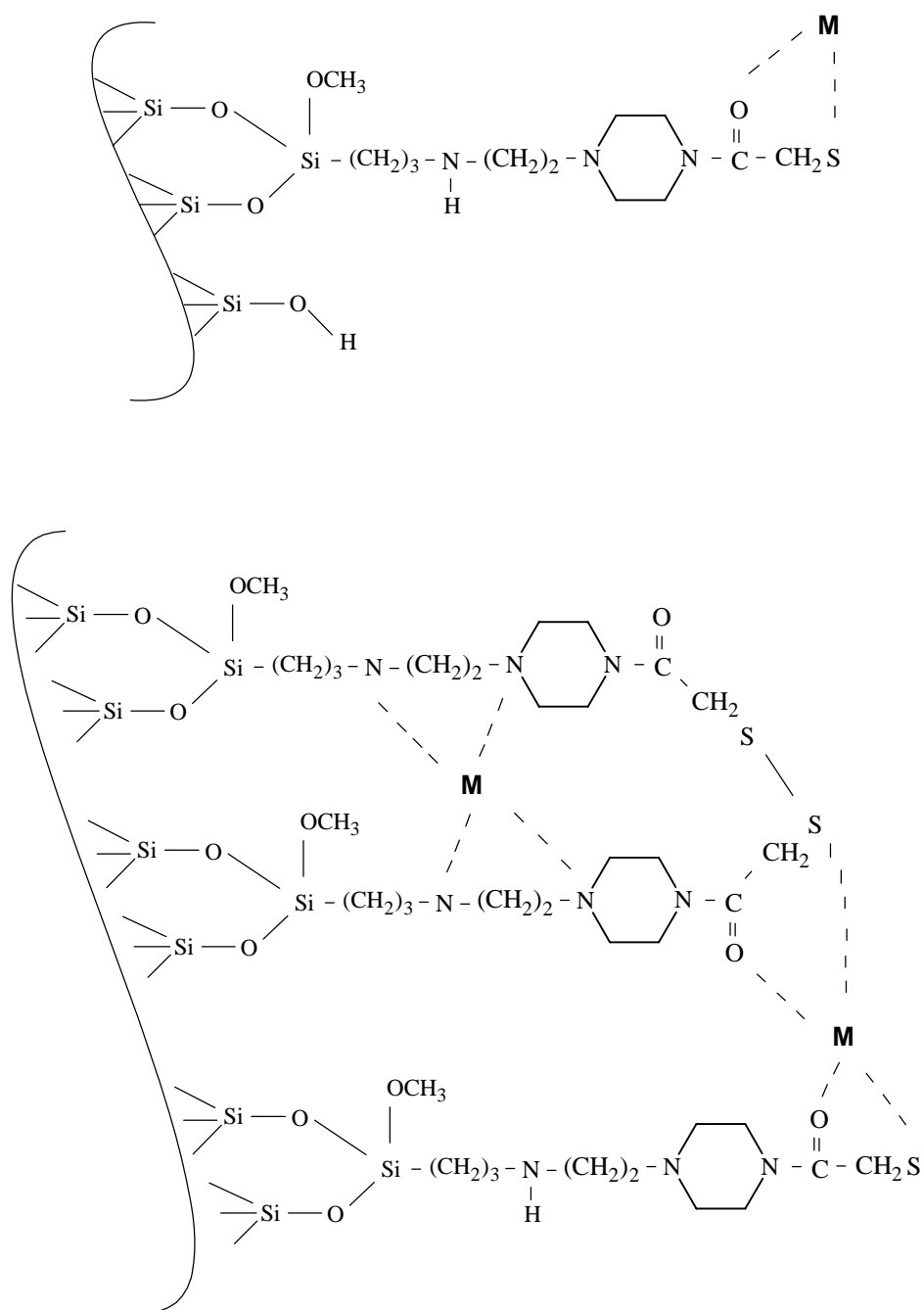


Figura 3.21. Possibilidades de interação dos metais na superfície Sil-APTio.

As formas linearizadas das isotermas de adsorção dos cátions nas matrizes Sil-AP e Sil-APTio são apresentadas na Figura 3.22 e 3.23, respectivamente.

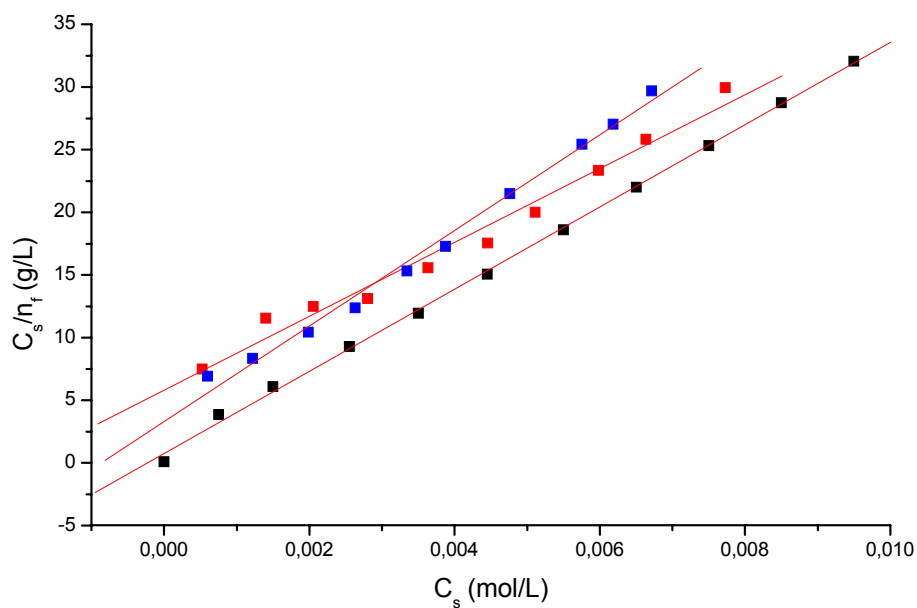


Figura 3.22. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions divalentes cobre(--), níquel(-- --) e cobalto(-.-) na superfície de Sil-AP.

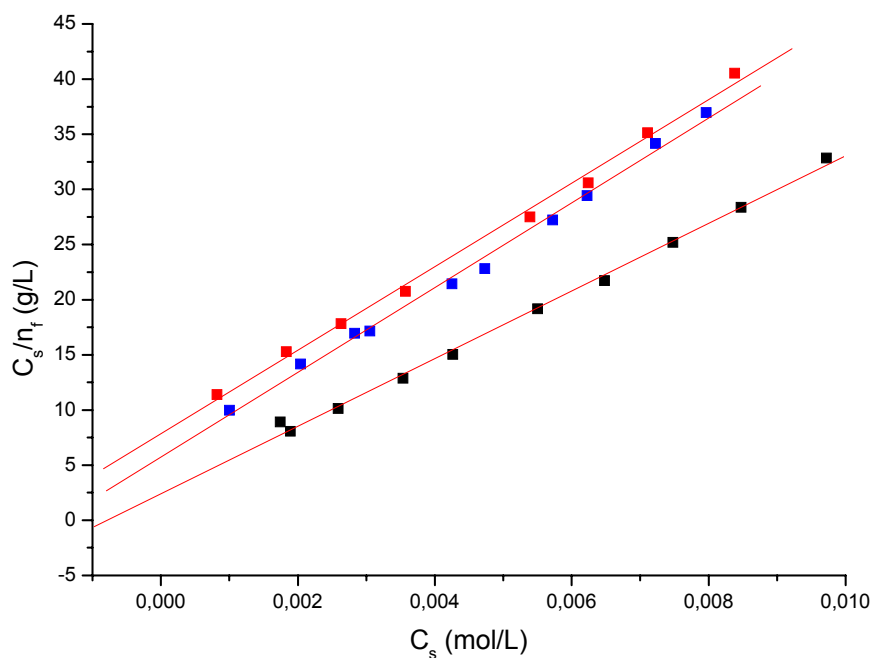


Figura 3.23. Forma linearizada das isotermas de adsorção dos cátions divalentes cobre(--), níquel(-- --) e cobalto(-.-) na superfície de Sil-APTio.

Os resultados de adsorção dos cátions nas matrizes Sil-AP e Sil-APTio e a adequação dos dados à equação modificada de Langmuir estão resumidos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Número de mols adsorvidos e parâmetros da equação modificada de Langmuir aplicada aos processos de adsorção dos cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto nas matrizes Sil-AP e Sil-APTio.

Matriz	Metal (M^{2+})	N_f (mmol/g)	N_s (mmol/g)	R
Sil-AP	Cu	0,30	0,31	0,9994
	Ni	0,27	0,30	0,9959
	Co	0,30	0,39	0,9893
Sil-APTio	Cu	0,30	0,32	0,9982
	Ni	0,22	0,26	0,9975
	Co	0,21	0,26	0,9978

Os dados de N_f apresentados na Tabela 3.8 estão em concordância com resultados reportados na literatura que envolve emprego de centros básicos e ácidos semelhantes ^{84, 91}.

4.0 - CONCLUSÕES

No presente trabalho foram imobilizadas moléculas orgânicos contendo nitrogênio e enxofre em sílica gel organofuncionalizada. Os novos sólidos foram aplicados como adsorventes para cátions metálicos em solução aquosa.

As diversas reações foram realizadas em condição anidra pela rota heterogênea e o conjunto de caracterizações efetuadas permitiu concluir que:

- ✓ A síntese da molécula aminoetilpiperazina partindo das moléculas etilenimina e piperazina foi realizada e caracterizada com sucesso;
- ✓ A modificação da superfície da sílica gel com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano e a posterior imobilização da molécula de aminoetilpiperazina foi efetuada de forma positiva, como sugeriram os dados de análise elementar;
- ✓ A matriz contendo grupos aminados se mostrou eficiente para atuar como precursora na reação subsequente de imobilização de ácido tioglicólico. A imobilização dos agentes nitrogenados e tiol foram similares, resultando na incorporação de $0,52 \text{ mmol.g}^{-1}$ e $0,49 \text{ mmol.g}^{-1}$, respectivamente;
- ✓ As caracterizações das moléculas orgânicas e dos sólidos através das técnicas de análise elementar, termogravimetria, determinação de área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho,

ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si indicaram a imobilização covalente das espécies químicas na superfície da sílica;

- ✓ O estudo de adsorção dos cátions divalentes cobre, níquel e cobalto em meio aquoso nas matrizes Sil-AP e Sil-APtio demonstrou que ambas as superfícies são capazes de atuar com propriedades quelantes;
- ✓ Os novos sólidos mostraram habilidade na adsorção dos cátions Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , de modo que a maior intensidade de adsorção foi apresentada para o metal cobre em ambas as superfícies. As capacidades máximas de adsorção na superfície Sil-AP foram 0,30; 0,27 e 0,30 mmol g^{-1} para os metais Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , respectivamente. Na matriz Sil-APtio as capacidades máximas de adsorção, para a mesma ordem de metais, foram de 0,30, 0,22 e 0,21 mmol g^{-1} , respectivamente. Estas ordens de adsorção podem estar, dentre outros, correlacionadas às proposições de Pearson, ao volume de hidratação destes cátions e a estabilidade do complexo formado no momento que o metal é adsorvido a superfície.
- ✓ O conjunto de caracterizações sugere que a síntese de sílica nanohíbridas por reações de silanização seguida por reações subsequentes com moléculas contendo grupos coordenantes contendo nitrogênio e enxofre se mostrou como uma rota efetiva na obtenção de sólidos nanoestruturados com funcionalidades intencionalmente escolhidas.

5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] SANCHEZ, C., et al., Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, **15**: 3559, 2005.
- [2] JOSE, N. M.; PRADO, L. A. S. A., Materiais híbridos orgânico-inorgânicos preparação e algumas aplicações, *Química Nova*, **28**: 281, 2005.
- [3] ILER, R. K., *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [4] MITCHELL, B. S., *An introduction to materials engineering and science: For chemical and materials engineers*, Wiley & Sons, New York, 2004.
- [5] PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M., Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia, *Química Nova*, **28**: 544, 2005.
- [6] DELLA, V. P., et al., Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz, *Química Nova*, **29**: 1175, 2006.
- [7] SARGSYAN, A., et al., The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data, *European Polymer Journal*, **43**: 3113, 2007.
- [8] TAKAI, C.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M., A novel surface designed technique to disperse silica nano particle into polymer, *Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **292**: 79, 2007.

[9] GOUVEIA, P. S., et al., Síntese e caracterização de nanocompósitos Ni: SiO₂ processados na forma de filmes finos, *Química Nova*, **26: 842, 2005**.

[10] ZHOU, W. M., et al., Synthesis and characterization of Si-SiO₂ nanocomposites, *Physica E*, **36: 128, 2007**.

[11] ASO, O.; EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J., The influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer, *Composites science and technology*, **67: 2854, 2007**.

[12] FARIA, A. M., et al., Poly (methyltetradecylsiloxane) immobilized onto silica for extraction of multiclass pesticides from surface waters, *Analytica Chimica Acta*, **582: 34, 2007**.

[13] AULER, L. M. L. A., et al., New stationary phase for anion-exchange chromatography, *Journal of Chromatography A*, **1073: 147, 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 of Chromatography A*, **1114: 45, 2006**.

[15] SILVA, R. B., et al., Preparation and characterization of a new HPLC C18 reversed phase containing thiocarbamate groups, *Microchemical Journal*, **82: 150, 2006**.

[16] SOMEDA, H. H., Influence of the support base on the sorption of Co(II) with mixed solvents, *Journal of Hazardous Materials*, **2007, in press: 10.1016/i.ihazmat.2007.03.068**.

[17] WINGENFELDER, U., et al., Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite, *Water research*, **39: 3287, 2005.**

[18] ARAKAKI, L. N. H., et al., Sequestration of Cu(II), Ni (II), And Co (II) by ethyleneimine immobilized on silica, *Thermochimica Acta*, **453: 72, 2007.**

[19] NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T., Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II), *Talanta*, **71: 1075, 2007.**

[20] OHULCHANSKY, T. Y., et al., Organically modified silica nanoparticles with covalently incorporated photosensitizer for photodynamic therapy of cancer, *Nano Letters*, **7: 2835, 2007.**

[21] ZHOU, J., et al., Synthesis of porous magnetic hollow silica nanospheres for nanomedicine application, *American Chemical Society*, **2007, in press: Doi:10.1021/jp074123i**

[22] McDONAGH, C., et al., Electrostatic immobilization of copper (I) and Copper (II) bis (oxazoliny) pyridine catalysts on silica: application to the synthesis of propargylamines via direct addition of terminal alkynes to imines, *Tetrahedron Letters*, **48: 4387, 2007.**

[23] FAN, G., et al., Palladium complexes anchored on silica functionalized by 1,2-diaminocyclohexane: Preparation and catalytic application, *Journal of Molecular Catalysis: Chemical*, **267: 34, 2007.**

[24] YANG, H.; ZHU, Y., A high performance glucose biosensor enhanced via nanosized SiO₂, *Analytica Chemica Acta*, **554: 92, 2005.**

[25] KURIHARA, L. A., et al., Copper (II) adsorbed on SiO₂/SnO₂ obtained by the sol-gel processing method: application as electrochemical sensor for ascorbic acid, *Journal of Colloid and Interface Science*, **274: 579, 2004.**

[26] SU, Y., Preparation of polydiacetylene/silica nanocomposite for use as a chemosensor, *Reactive & Functional Polymers*, **66: 967, 2006.**

[27] WANG, C., et al., Humidity sensors based on silica nanoparticle aerogel thin films, *Sensors and actuators B*, **107: 402, 2005.**

[28] TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T., Polímeros biomimétricos em química analítica. Parte 1: Preparo e aplicação de MIP (Molecularly Imprinted Polymers) em técnicas de extração e separação, *Química Nova*, **28: 1076, 2005.**

[29] TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T., Polímeros biomimétricos em química analítica. Parte 2: Aplicação de MIP (Molecularly Imprinted Polymers) no desenvolvimento de sensores químicos, *Química Nova*, **28: 1087, 2005.**

[30] DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R.; ROSA, A. H., An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg (II) from heavy metals in aqueous solution, *Electrochimica Acta*, **52: 965, 2006.**

- [31] GOWOREK, J., Silica gel characterization by physical methods, *Encyclopedia of surface and colloid science*, Taylor & Fracis, second edtion, **2006**.
- [32] ALKAN, M.; DOGAN, M., Surface chemistry of silica gels, *Encyclopedia of surface and colloid science*, Taylor & Fracis, second edtion, **2006**
- [33] AIROLDI, C.; FARIAS, R. F., Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel, *Química Nova*, **27: 84, 2004**.
- [34] BEAUDET, L.; HOSSAIN, K.; MERCIER, L., Direct synthesis of hybrid organic-inorganic nanoporous silica microspheres: 1. Effect of temperature and organosilane loading on the nano and micro-structure of mercaptopropyl-funcionalized MSU silica, *Chemistry of Materials*, **15: 327, 2003**.
- [35] VANSANT, E. F.; VOORT, V. D.; VRANCKEN, K.C.; *Characterization and chemical modification of the silica surface*, Elsevier Science, **93: 59, 1995**.
- [36] AIROLDI, C.; FARIAS, R. F., O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais, *Química Nova*, **23: 496, 2000**.
- [37] TORRES, J. D.; FARIA, E. A.; PRADO, A. G. S., Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine, *Journal of Hazardous Materials B*, **129: 239, 2006**.
- [38] MOHMOUD, M. E.; HAGGAG, S. S.; ABDEL-FATTAH, T. M., Synthesis, characterization and metal chelating properties of silica-physisorbed and chemisorbed-2,5-dioxypiperazine, *Polyhedron*, **26: 3956, 2007**.

[39] ALCÂNTARA, E. F. C., et al., Modification of silica gel by attachment of 2-mercaptobenzimidazole for use in removing Hg(II) from aqueous media: A thermodynamic approach, *Journal of Colloid and Interface Science*, **311: 1, 2007**.

[40] ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T., Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos, *Química Nova*, **27: 798, 2004**.

[41] ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C., O relevante papel do agente sililante na modificação de superfície de polímeros, *Química Nova*, **22: 246, 1999**.

[42] ZHU, X., et al., Solid-phase extraction of trace Cu(II), Fe(III) and Zn(II) with silica gel modified with curcumin from biological and natural water samples by ICP-OES, *Microchemical Journal*, **86: 189, 2007**.

[43] SALES, J. A. A., et al., Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations C., *Polyhedron*, **23: 719, 2004**.

[44] MACHADO JUNIOR., R. S. A., Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions, *Talanta*, **63: 317, 2004**.

[45] PRADO, A. G. S., et al., Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **333: 61, 2004**.

[46] PÉREZ, E., et al., Low-temperature reaction of trialkoxysilanes on silica gel: a mild and controlled method for modifying silica surfaces, *Journal of colloid and interface science*, **281: 410, 2005**.

[47] LI, F., et al., Preparation of silica-supported porous sorbent for heavy metal ions removal in wastewater treatment by organic-inorganic hybridization combined with sucrose and polyethylene glycol imprinting, *Analytica Chimica Acta*, **585: 211, 2007**.

[48] BOUTET, S., et al., Functionalization of silica gel with organotrialkynyltins: new method of covalent attachment of organic groups on silica gel, *Chemistry of Materials*, **17: 1803, 2005**.

[49] ALFAYA, A. A S.; KUBOTA, L. T., A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores, *Química Nova*, **25: 835, 2002**.

[50] LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, W. L., Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e N,N-dimetilformamida, *Química Nova*, **25: 893, 2002**.

[51] NAIK, S. P., et al., Morphology control of mesoporous silica particles, *Journal of Physical Chemistry C*, **111: 11168, 2007**.

[52] FU, Q., et al., Thermoresponsive transport through ordered mesoporous silica/PNIPAAm copolymer membranes and microspheres, *Langmuir*, **23: 170, 2007**.

[53] TREWYN, B. G., et al., Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release, *Accounts of Chemical Research*, **40: 846, 2007.**

[54] MASSARI, A., M.; FINKELSTEIN, I. J.; FAYER, M. D., Dynamics of proteins encapsulated in silica sol-gel glasses studied with IR vibrational echo spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society*, **128: 3990, 2006.**

[55] SLOWING, I. I.; TREWYN, B. G.; LIN, V. S.-Y., Mesoporous silica nanoparticles for intracellular delivery of membrane-impermeable proteins, *Journal of the American Chemical Society*, **129: 8845, 2007.**

[56] SLOWING, I.; TREWYN, B. G.; LIN, V. S.-Y., Effect of surface functionalization of MCM14-type mesoporous silica nanoparticles on the endocytosis by human cancer cells, *Journal of the American Chemical Society*, **128: 14792, 2006.**

[57] SEN, T.; SEBASTIANELLI, A.; BRUCE, I. J., Mesoporous silica-magnetite nanocomposite: Fabrication and Applications in Magnetic bioseparations, *Journal of the American Chemical Society*, **128: 7130, 2006.**

[58] WANG, G.-H.; ZHANG, L.-M., Manipulating formation and drug-release behavior of new sol-gel silica matrix by hydroxypropyl guar gum, *Journal of Physical Chemistry B*, **111: 10665, 2007.**

[59] WU, Q., et al., Microchip-based macroporous silica sol-gel monolith for efficient isolation of DNA from clinical sample, *Analytical Chemistry*, **78: 5704, 2006.**

[60] SAWICKI, R.; MERCIER, L., Evaluation of mesoporous cyclodextrin-silica nanocomposites for the removal of pesticides from aqueous media, *Environmental Science & Technology*, **40**: **1978**, **2006**.

[61] YANG, C.-M., et al., Selective surface functionalization and metal deposition in the micropores of mesoporous silica SBA-15, *Chemistry of Materials*, **19**: **3205**, **2007**.

[62] SHYLES, S.; SINGH, A. P., Heterogenized vanadyl cations over modified silica surfaces: A comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous and amorphous silica supports, *Journal of Catalysis*, **244**: **52**, **2006**.

[63] NAKAMURA, R., et al., Design of all-inorganic molecular-based photocatalysts sensitive to visible light: Ti(IV)-O-Ce(III) bimetallic assemblies on mesoporous silica, *Journal of the American Chemical Society*, **129**: **9596**, **2007**.

[64] WU, X., et al., A Novel route for synthesizing silica nanotubes with chiral mesoporous wall structures, *Chemistry of Materials*, **19**: **1577**, **2007**.

[65] VEDDA, A., et al., Insights into microstructural features governing Ce³⁺ luminescence efficiency in sol-gel silica glasses, *Chemistry of Materials*, **18**: **6178**, **2006**.

[66] LI, H.; QU, F., Synthesis of CdTe quantum dots in sol-gel-derived composite silica spheres coated with calyx[4]arene as luminescent probes for pesticides, *Chemistry of Materials*, **19**: **4148**, **2007**.

- [67] ADAMSON, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, **1990**.
- [68] QUINTANILLA, D. P., et al., Cr(IV) adsorption on functionalized amorphous and mesoporous silica from aqueous media, *Materials Research Bulletin*, **42: 1581, 2007**.
- [69] MOHMOUD, M. E.; HAGGAG, S. S.; HEGAZI, A. H., Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized pyrimidine derivative, *Journal of Colloid and Interface Science*, **300: 94, 2006**.
- [70] BLITZ, I. P., et al., Functionalized silicas: structural characteristics and adsorption of Cu(II) and Pb(II), *Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **307: 83, 2007**.
- [71] QU, R., et al., Synthesis, characterization, and adsorption properties for metal ions silica-gel functionalized by ester- and amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymer, *Microporous and Mesoporous Materials*, **97: 58, 2006**.
- [72] LAM, K. F.; YEUNG, K. L.; MCKAY, G., Selective mesoporous adsorbents for $\text{Cr}_2\text{O}_2^{-7}$ and Cu^{2+} separation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **100: 196, 2007**.
- [73] NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T., Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), and Cd(II), *Talanta*, **71: 1075, 2007**.

[74] OZKAYA, B., Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, *Journal of Hazardous Materials B*, **129: 158, 2006.**

[75] SALES, J. A. A., et al., Some feature associated with organosilane groups grafted by the sol-gel process onto synthetic talc-like phyllosilicate, *Journal of Colloid and Interface Science*, **297: 95, 2006.**

[76] GAO, B.; AN, F.; LIU, K., Studies on chelating adsorption properties of novel composite material polyethyleneimine/silica gel for heavy-metal ions, *Applied Surface Science*, **253: 1946, 2006.**

[77] LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C., O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno, *Química Nova*, **29: 501, 2006.**

[78] FONSECA, M. G.; OLIVEIRA, M. M.; ARAKAKI, L. N. H., Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, *Journal of Hazardous Materials B*, **137: 288, 2006.**

[79] PARIDA, S. K., et al., Adsorption of organic molecules on silica surface, *Advances in colloid and Interface Science*, **121: 77, 2006.**

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

[81] WENKER, H., The preparation of ethylene imine from monoethanolamine, *Journal of the American Chemical Society*, **57: 2328, 1935.**

[82] ARAKAKI, L. N. H., et al., Silica gel ethyleneimine and its adsorption capacity for divalent Pb, Cd, And Hg, *Thermochimica Acta*, **440: 176, 2006**.

[83] 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**

[84] Espínola, J. G. P., et al., Some thermodynamic data of the energetic of the interaction cation-piperazine immobilized on silica gel, *Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **221: 101, 2003**.

[85] SOUSA, K. S., et al., Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico - a influência do pH e força iônica, *Química Nova*, **30: 528, 2007**.

[86] SIOUFFI, A-M., ZIARELLI, F., CALDARELLI, S., Early steps of silica-based monolith fabrication as monitored by ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Journal of Chromatography A*, **1109: 26, 2006**.

[87] EL-NAHHAL, I. M., EL-ASHGAR, N., A review on polysiloxane immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications, *Journal of Organometallic Chemistry*, **692: 2861, 2007**.

[88] FARIAS, R. F., *Química de coordenação-fundamentos e atualidades*. São Paulo: Átomo, **2005**.

[89] BEN-NAIM, A., *Solvation Thermodynamics*, Plenum Press, New York, **1987**.

[90] MARCUS, Y., *Ion Solvation*, John Wiley; Great Britan, **1985**.

[91] Silva, A. L. P., New organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated for divalent cations removal – a thermodynamic cation/basic center interaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, Artigo submetido, **2008**.