



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

**“Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-orgânicos
funcionalizados com tiouréia e 2,2’-dipiridilamina: aplicação em
adsorção de íons metálicos, pré-concentração e catálise”**

EDUARDO GUIMARÃES VIEIRA

Ilha Solteira-SP
Fevereiro/2013



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-orgânicos
funcionalizados com tiouréia e 2,2'-dipiridilamina: aplicação em
adsorção de íons metálicos, pré-concentração e catálise”**

EDUARDO GUIMARÃES VIEIRA

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
- UNESP - Campus de Ilha Solteira, para obtenção
do título de Mestre em Ciência dos Materiais.
Área de atuação: **Química dos Materiais**

Ilha Solteira-SP
Fevereiro/2013

FICHA CATALOGRÁFICA

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

V658s Vieira, Eduardo Guimarães.
Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-orgânicos funcionalizados com tiouréia e 2,2'-dipiridilamina : aplicação em adsorção de íons metálicos, pré-concentração e catálise / Eduardo Guimarães Vieira. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2013
151 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2013

Orientador: Newton Luiz Dias Filho
Inclui bibliografia

1. Híbridos. 2. Tiouréia. 3. 2,2'-dipiridilamina. 4. Adsorção. 5. Preconcentração.
6. Catálise.

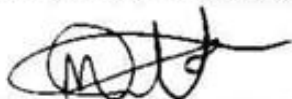
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-orgnânicos funcionalizados com tiouréia e 2,2'-dipiridilamina: Aplicação em adsorção de íons metálicos, preconcentração e catálise

AUTOR: EDUARDO GUIMARÃES VIEIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

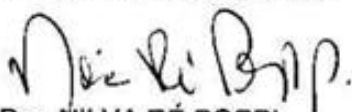
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ROBERTO DA SILVA
Departamento de Química e Ciências Ambientais / Instituto de Biociências, Letras e Ciências
Exatas de São José do Rio Preto



Prof. Dra. NILVA RÉ POPPI
Departamento de Ciências Exatas e Tecnologia / Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Data da realização: 28 de fevereiro de 2013.



AGRADECIMENTOS

- ✓ É com máxima consideração e sinceridade que aproveito esta oportunidade para expressar o meu profundo sentimento de gratidão a Deus, pois, me concedeu a alegria de realizar este sonho;
- ✓ A minha família pelo imenso amor, incentivo, confiança, compreensão e constante presença, embora apartado por alguns quilômetros;
- ✓ A minha namorada, Marina, por participar de todos meus momentos, pela paciência, carinho, dedicação, compreensão que todo esse tempo custou;
- ✓ Ao professor Dr. Newton Luiz Dias Filho, pela oportunidade, orientação, respeito, sugestões, determinação e dedicação, meu muito obrigado;
- ✓ Aos amigos do laboratório de nanocompósitos Isaac, Sérgio, Niléia e Andrea por proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho, pela amizade e por me ajudarem incansavelmente;
- ✓ Aos alunos do departamento de Física e Química, em especial a Tayla, Daniela e Gisele, pois, me ajudaram desde que aqui cheguei, pelas dúvidas tiradas e pelas ideias construtivas durante todo o processo;
- ✓ A todos os professores pelo conhecimento, atenção e amizade;
- ✓ A **CAPES** pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e caracterização da sílica gel 60 Å da Merck (SGP), com tamanho de partícula de 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM) funcionalizada com tiouréia-propil (SG-Pr-TIOU) e a síntese e caracterização da sílica gel e do silsesquioxano quimicamente modificados com 2,2'-dipiridilamina-propil grupos SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA respectivamente. Os materiais SG-Pr-TIOU e SG-Pr-DPA foram caracterizados por: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear ²⁹Si e ¹³C no estado sólido (RMN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise elementar e análise de textura, já o nanomaterial T₈-Pr-DPA foi caracterizado por: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear ²⁹Si e ¹³C no estado sólido (RMN) e análise elementar. Nos estudos de batelada determinou-se a dose de adsorvente na solução, efeito do pH e o tempo de equilíbrio, na qual para o material SG-Pr-TIOU a capacidade máxima de adsorção ocorreu em 60 mg de adsorvente em pH = 6 e o equilíbrio de adsorção foi alcançado em 30 minutos para todos os solventes e íons metálicos, enquanto que para o SG-Pr-DPA os resultados foram 10 mg, pH 5-6 e 14 minutos respectivamente, já para o T₈-Pr-DPA 10 mg, pH 6 e 10 minutos respectivamente. O efeito do solvente na capacidade de adsorção deve a seguinte ordem cetônico > etanólico > aquoso. O efeito dos contra-íons Cl⁻, Br⁻ e ClO₄⁻ foram estudados para os três materiais, na qual observou-se que para os três adsorventes a capacidade de adsorção seguiu a ordem: Cl⁻ > Br⁻ > ClO₄⁻. Os modelos de Langmuir e pseudo-segunda-ordem foram os mais apropriados para descrever os dados de adsorção e cinética respectivamente do material SG-Pr-TIOU, enquanto que para os materiais SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA os modelos de Langmuir e Elovich foram os mais adequados para descrever os dados de adsorção e cinética. Os valores da energia livre (E) do modelo de D-R, mostrando que a adsorção dos íons metálicos pelo material SG-Pr-TIOU foram realizadas por processo físico, enquanto que para os materiais SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA foram por processos químicos. Os parâmetros termodinâmicos ΔG, ΔH e ΔS foram avaliados para os materiais SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA e observou-se que a adsorção de todos os metais, independente do adsorvente utilizado foi um processo espontâneo e endotérmico, devido aos valores positivos de entalpia e negativo de energia livre de Gibbs, respectivamente. Os valores positivos da entropia indicam que o processo de adsorção é favorável e ocorre um aumento da

desordem na interface sólido-solução. Estes resultados mostraram que os três materiais possuem o mesmo comportamento termodinâmico. Nos estudos em coluna, os resultados obtidos pelos três materiais apresentaram uma recuperação perto de 100 % +/- 2 dos íons metálicos em solução aquosa e etanólica. O material T₈-Pr-DPA foi o que apresentou o menor e melhor limite de detecção (*LD*) em meio aquoso quanto em etanólico. A atividade catalítica dos catalisadores [Mo(η^3 -C₃H₅)Br-(CO)₂(TIOU)] e SG-Pr-TIOU-Mo foram testados e comparados para epoxidação do ciclo-octeno e estireno usando como oxidante o hidroperóxido de terc-butil (TBHP), ambos os materiais apresentaram boa atividade catalítica.

Palavras-chaves: Híbridos. Tiouréia. 2,2'-dipiridilamina. Adsorção. Preconcentração. Catálise.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of the silica gel 60 Å Merck (SGP), with particle size 0.063-0.200 mm (70-230 mesh ASTM) functionalized with thiourea-propyl (SG-Pr-THIO) and the synthesis and characterization of the silica gel and silsesquioxane chemically modified with 2,2'-dipyridylamine propyl groups SG-Pr-DPA and T₈-Pr-DPA respectively. The materials SG-Pr-THIO and SG-Pr-DPA were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance ²⁹Si and ¹³C solid state (NMR), scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis and texture analysis, whereas the T₈-Pr-DPA was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance ²⁹Si and ¹³C solid state (NMR) and elemental analysis. In the studies batch was determined dose of adsorbent in the solution, the effect of pH and time of equilibrium, in which for material to SG-Pr-THIO the maximum adsorption capacity was 60 mg of adsorbent at pH = 6 and the equilibrium adsorption was achieved in 30 minutes for all solvents and metal ions, while for the SG-Pr-DPA, results were 10 mg, pH 5-6 and 14 minutes respectively, while for T₈-Pr-DPA 10 mg, pH 6 and 10 minutes respectively. It were studied also the maximum adsorption capacity for the solvents, where the maximum capacity occurred in acetone > ethanol > water. The effect of the counter ions Cl⁻, Br⁻ and ClO₄⁻ were studied for the three materials, in which it was observed that for the three adsorbents for the adsorption capacity followed the order: Cl⁻ > Br⁻ > ClO₄⁻. The Langmuir and pseudo-second-order models were the most suitable to describe of adsorption and kinetic data respectively of the SG-Pr-THIO, whereas for materials SG-Pr-DPA and T₈-Pr-DPA Elovich and Langmuir models were the most suitable to describe the data of adsorption and kinetic. The values of free energy (E) of model DR, showing that the adsorptions of metal ions by material SG-Pr-THIO were performed by physical process, whereas for materials SG-Pr-DPA and T₈-Pr-DPA were by chemical processes. The thermodynamic parameters ΔG°, ΔH° and ΔS° were evaluated for the materials SG-Pr-THIO, SG-Pr-DPA and T₈-Pr-DPA and it was observed that the adsorption of all metals independent of the adsorbent used, it was a spontaneous and endothermic process, due to the positive and negative values of the enthalpy and Gibbs free energy, respectively. The positive values of entropy indicate that the adsorption process is favorable and there is an increase in disorder in the solid-solution interface. These results showed that all three materials possess the same

thermodynamic behavior. In the studies column, the results obtained by the three materials showed a recovery close to 100% +/- 2 of metal ions in aqueous and ethanol solution. The material T₈-Pr-DPA showed the best and the lowest limit of detection (LOD) in aqueous and ethanolic medium. The catalytic activity of the catalysts [Mo(η^3 -C₃H₅)Br-(CO)₂(THIO)] and SG-Pr-THIO-Mo were tested and compared in the epoxidation of cyclo-octene and styrene using tert-butyl hydroperoxide (*TBHP*) as oxidant, both materials showed good catalytic activity.

Keywords: Hybrid. Thiourea. 2,2'-dipiridilamine. Adsorption. Preconcentration. Catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque, os grupos silanóis livres (1), silanóis vicinais (1 e 2), silanóis geminais (2) e siloxano (3) 24
Figura 2.	Cubo de silsesquioxano 25
Figura 3.	Diferentes estruturas do silsesquioxanos: aleatórias, escada, gaiola ou gaiola aberta 26
Figura 4.	Formas tautoméricas da tiouréia 26
Figura 5.	Reação de obtenção da tiouréia 27
Figura 6.	Possível complexação do Cu (II) com tiouréia 28
Figura 7.	Estrutura do 2,2'-dipiridilamina 28
Figura 8.	Possível complexação do Cu (II) com 2,2'-dipiridilamina 29
Figura 9.	Tipos de isotermas de adsorção 36
Figura 10.	Distribuição de grupos silanóis na superfície de 1,0 nm ² da sílica 47
Figura 11.	Desidratação da superfície da sílica, na formação do grupo siloxano 48
Figura 12.	Diferentes formas de ancoramento dos grupos silanóis: monodentado, bidentado e tridentado 48
Figura 13.	Rotas heterogênea A e homogênea B utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica gel 49
Figura 14.	Ativação da superfície da sílica gel 52
Figura 15.	Reação de preparação da 3-cloropropil sílica gel 52
Figura 16.	Reação de síntese da 3-[(tiouréia)propil]-sílica gel 53
Figura 17.	Reação de síntese da [3-(2,2'-dipiridilamina)propil]-sílica gel 54
Figura 18.	Representação esquemática da preparação do T ₈ -PrCl 54
Figura 19.	Representação esquemática da preparação do T ₈ -Pr-DPA 55
Figura 20.	Tipos de isotermas de adsorção 58
Figura 21.	Tipos de histereses 59

Figura 22.	Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) SGP, (B) SG-PrCl, (C) TIOU e (D) SG-Pr-TIOU	61
Figura 23.	Espectros de RMN ¹³ C no estado sólido do SG-PrCl(A) e SG-Pr-TIOU(B).....	65
Figura 24.	Espectros de RMN ²⁹ Si no estado sólido do SGP (A), SG-PrCl (B) e SG-Pr-TIOU (C).....	66
Figura 25.	Representação das espécies T ¹ (A), T ² (B) e T ³ (C).....	67
Figura 26.	Micrografias da SGP 500X (A), SG-PrCl 1000X (B) e SG-Pr-TIOU 4000X e 10000X (C-D).	68
Figura 27.	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ da (A) SGP, (B) SG-PrCl, (C) SG-Pr-TIOU e distribuição do tamanho de poros da (D) SGP, SG-PrCl e SG-Pr-TIOU	70
Figura 28.	Espectros de FTIR da SGP (A), SG-PrCl (B) e SG-Pr-DPA (C).....	72
Figura 29.	Espectros de RMN ¹³ C dos materiais SG-PrCl (A) e SG-Pr-DPA (B)	73
Figura 30.	Espectros de RMN ²⁹ Si no estado sólido do SGP (A), SG-PrCl (B) e SG-Pr-TIOU (C).....	74
Figura 31.	Micrografias de MEV da sílica gel pura (A e B) e SG-Pr-DPA (C e D)	76
Figura 32.	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ da (A) SGP, (B) SG-Pr-DPA.....	78
Figura 33.	Distribuição do tamanho de poros da SGP, SG-PrCl e SG-Pr-DPA	79
Figura 34.	Espectros de FTIR do T ₈ -PrCl (A) e T ₈ -Pr-DPA (B).....	80
Figura 35.	Espectro RMN ¹³ C do T ₈ -PrCl.....	82
Figura 36.	Espectro RMN ¹³ C do T ₈ -Pr-DPA	83
Figura 37.	Espectro RMN ²⁹ Si do T ₈ -PrCl (A) e T ₈ -Pr-DPA (B).....	84
Figura 38.	Representação esquemática da metodologia para os testes de adsorção.....	93
Figura 39.	Efeito da dosagem de adsorvente em água, etanol e acetona para o SG-Pr-TIOU em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C	98
Figura 40.	Efeito da dosagem de adsorvente em água, etanol e acetona para o SG-Pr-DPA em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C	98
Figura 41.	Efeito da dosagem de adsorvente em água, etanol e acetona para o T ₈ -Pr-DPA em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C	99
Figura 42.	Efeito do tempo de contato em água, etanol e acetona para o SG-Pr-TIOU em uma temperatura de 25°C	100

Figura 43.	Efeito do tempo de contato em água, etanol e acetona para o SG-Pr-DPA em uma temperatura de 25°C	101
Figura 44.	Efeito do tempo de contato em água, etanol e acetona para o T ₈ -Pr-DPA em uma temperatura de 25°C	101
Figura 45.	Isotermas de adsorção em diferentes pH para cada íon metálico dos adsorventes SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T ₈ -Pr-DPA, utilizando 20 mL da solução padrão de concentração 5 x 10 ⁻³ mol/L a 25°C	103
Figura 46.	Isotermas de adsorção de íons metálicos do material SG-Pr-TIOU em meio aquoso, etanólico e cetônico, e efeito do contra-íons do Cu ²⁺ em meio aquoso, a 25°C.....	104
Figura 47.	Capacidade de adsorção de íons metálicos do material SG-Pr-DPA em meio aquoso, etanólico e cetônico, e efeito do contra-íons do Cu ²⁺ em meio aquoso, a 25°C.....	105
Figura 48.	Isotermas de adsorção de íons metálicos do material T ₈ -Pr-DPA em meio aquoso, etanólico e cetônico, e efeito do contra-íons do Cu ²⁺ em meio aquoso, a 25°C.....	106
Figura 49.	Ajuste ao modelo de difusão Intrapartícula em meio aquoso e etanólico para o adsorvente SG-Pr-TIOU.....	117
Figura 50.	Ajuste ao modelo de difusão Intrapartícula em meio aquoso e etanólico para o adsorvente SG-Pr-DPA	117
Figura 51.	Ajuste ao modelo de difusão Intrapartícula em meio aquoso e etanólico para o adsorvente T ₈ -Pr-DPA.....	117
Figura 52.	Efeito da temperatura na adsorção para os metais Fe, Cd, Cu e Ni em meio aquoso e etanólico para o SG-Pr-TIOU	118
Figura 53.	Efeito da temperatura na adsorção para os metais Fe, Cr, Cu, Cd, Pb e Ni em meio aquoso e Fe, Cr, Cu, Co, Cd e Ni em meio etanólico para o SG-Pr-DPA.....	118
Figura 54.	Efeito da temperatura na adsorção para os metais Fe, Cr, Cu, Cd, Pb e Ni em meio aquoso e Fe, Cr, Cu, Co, Cd e Ni em meio etanólico para o T ₈ -Pr-DPA.....	119
Figura 55.	Síntese do catalisador homogêneo [Mo(η ³ -C ₃ H ₅)Br-(CO) ₂ (TIOU)] (A), e o heterogêneo SG-Pr-TIOU-Mo (B)	143
Figura 56.	Espectro de FTIR do catalisador heterogêneo SG-Pr-TIOU-Mo.....	144
Figura 57.	Espectro de FTIR do catalisador homogêneo [Mo(η ³ -C ₃ H ₅)Br-(CO) ₂ (TIOU)]	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Solubilidade da tiouréia.....	27
Tabela 2.	Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho da sílica gel pura.....	62
Tabela 3.	Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do SG-PrCl.....	62
Tabela 4.	Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho da tiouréia pura.....	63
Tabela 5.	Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do SG-Pr-TIOU	64
Tabela 6.	Percentuais de carbono (C), enxofre (S), nitrogênio (N) e grau de funcionalização (G) para SG-Pr-TIOU	69
Tabela 7.	Parâmetros da estrutura porosa da SGP, SG-PrCl e do SG-Pr-TIOU	71
Tabela 8.	Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do SG-Pr-DPA	73
Tabela 9.	Parâmetros da estrutura porosa da SGP, SG-PrCl e do SG-Pr-DPA	78
Tabela 10.	Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) teórico/experimental e grau de funcionalização (G) para T ₈ -Pr-DPA	84
Tabela 11.	Equações dos modelos de isotermas, gráfico y e x, coeficiente angular e linear para cálculo dos parâmetros dos modelos de isoterma	94
Tabela 12.	Equações para a determinação de diferentes parâmetros de isoterma	95
Tabela 13.	Fator de separação adimensional e tipo de isoterma	95
Tabela 14.	Equações dos modelos cinéticos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, Elovich e difusão intrapartícula	96
Tabela 15.	Equações para a determinação dos parâmetros termodinâmicos	97
Tabela 16.	Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre SG-Pr-TIOU, em meio aquoso, etanólico e cetônico, 60 mg de adsorvente a 25°C.....	104
Tabela 17.	Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre SG-Pr-DPA, em meio aquoso, etanólico e cetônico, 10 mg de adsorvente a 25°C.....	105

Tabela 18.	Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre T8-Pr-DPA, em meio aquoso, etanólico e cetônico, 10 mg de adsorvente a 25°C.....	106
Tabela 19.	Valores da constante dielétrica de alguns solventes.....	107
Tabela 20.	Comparação da capacidade de adsorção do SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T ₈ -Pr-DPA em meio aquoso com diferentes adsorventes	108
Tabela 21.	Comparação da capacidade de adsorção do SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T ₈ -Pr-DPA em meio etanólico com diferentes adsorventes.....	108
Tabela 22.	Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cd, Cu, Ni, Zn e Co em meio aquoso para o SG-Pr-TIOU	109
Tabela 23.	Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cd, Cu, Ni, Zn e Co em meio etanólico para o SG-Pr-TIOU.....	110
Tabela 24.	Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cr, Cu, Cd, Pb e Ni em meio aquoso para o SG-Pr-DPA.....	110
Tabela 25.	Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cr, Cu, Co, Cd e Ni em meio etanólico para o SG-Pr-DPA	111
Tabela 26.	Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cr, Cu, Cd, Pb e Ni em meio aquoso para o T ₈ -Pr-DPA	111
Tabela 27.	Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cr, Cu, Co, Cd e Ni em meio etanólico para o T ₈ -Pr-DPA	112
Tabela 28.	Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para SG-Pr-TIOU	114
Tabela 29.	Parâmetros do modelo cinético de Elovich e difusão Intrapartícula em diferentes meios para SG-Pr-TIOU.....	114
Tabela 30.	Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para SG-Pr-DPA	115
Tabela 31.	Parâmetros do modelo cinético de Elovich e difusão Intrapartícula em diferentes meios para SG-Pr-DPA	115
Tabela 32.	Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para T ₈ -Pr-DPA.....	115
Tabela 33.	Parâmetros do modelo cinético de Elovich e difusão Intrapartícula em diferentes meios para T ₈ -Pr-DPA	116
Tabela 34.	Parâmetros termodinâmicos para Fe, Cd, Cu e Ni em solução aquosa e etanólica utilizando SG-Pr-TIOU	120

Tabela 35.	Parâmetros termodinâmicos para Fe, Cr, Cu e Cd em solução aquosa e etanólica utilizando SG-Pr-DPA.....	121
Tabela 36.	Parâmetros termodinâmicos para Fe, Cr, Cu e Cd em solução aquosa e etanólica utilizando T ₈ -Pr-DPA.....	122
Tabela 37.	Parâmetros analíticos do método proposto para cada adsorvente	130
Tabela 38.	Recuperação de íons metálicos pelos adsorventes SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T ₈ -Pr-DPA em solução aquosa sintética	131
Tabela 39.	Comparação entre a pré-concentração do SG-Pr-TIOU de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV)	132
Tabela 40.	Comparação entre a pré-concentração do SG-Pr-DPA de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV)	132
Tabela 41.	Comparação entre a pré-concentração do T ₈ -Pr-DPA de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV)	133
Tabela 42.	A quantidade (em µg L ⁻¹) de Cd, Ni e Cr (n = 3) das amostras certificadas (SRM1: 1640 - Trace Elements in Natural Water; SRM2: 1643d - Trace Elements in Water) após a aplicação do método proposto.....	134
Tabela 43.	Dados comparativos de alguns estudos recentes sobre extração em fase sólida	134
Tabela 44.	Parâmetros analíticos do método proposto para cada adsorvente	135
Tabela 45.	Experimentos “spike” para a recuperação de íons em solução de etanol usando SG-Pr-TIOU	136
Tabela 46.	Experimentos “spike” para a recuperação de íons em solução de etanol usando SG-Pr-DPA.....	136
Tabela 47.	Experimentos “spike” para a recuperação de íons em solução de etanol usando T ₈ -Pr-DPA.....	137
Tabela 48.	Determinação de íons metálicos em etanol combustível após a pré-concentração pelo método proposto e pelo método de pré-concentração convencional utilizando SG-Pr-TIOU	137
Tabela 49.	Determinação de íons metálicos em etanol combustível após a pré-concentração pelo método proposto e pelo método de pré-concentração convencional utilizando SG-Pr-DPA.....	138
Tabela 50.	Determinação de íons metálicos em etanol combustível após a pré-concentração pelo método proposto e pelo método de pré-concentração convencional utilizando T ₈ -Pr-DPA.....	138

Tabela 51. Conversões e frequências de rotação (TOF) para epoxidação do ciclo-octeno e estireno pelo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$ e SG-Pr-TIOU-Mo na presença de TBHP.....	146
--	-----

SIGLAS E SÍMBOLOS

Fe	Ferro
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Cd	Cádmio
Ni	Níquel
Zn	Zinco
Pb	Chumbo
Co	Cobalto
SGP	Sílica gel pura
TIOU	Tiouréia
DPA	2,2'-dipiridilamina
CPTS	3-Cloropropiltrimetoxisilano
SG-PrCl	3-[cloropropil]-sílica gel
SG-Pr-TIOU	3-[(tiouréia)propil]-sílica gel
SG-Pr-DPA	[3-(2,2-dipiridilamina)propil]-sílica gel
T₈-PrCl	octa-(3-cloropropil)-octasilsesquioxano
T₈-Pr-DPA	octa[3-(2,2-dipiridilamina)propil]-octasilsesquioxano
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
RMN	Ressonância magnética nuclear
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CSN	Análise elementar de carbono, enxofre e nitrogênio
(G)	Grau de funcionalização

BET	Modelo de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Modelo de Barrett, Joyner e Halenda
N_f	Número de moles fixados na matriz
R_L	Fator de separação adimensional
Å	Unidade Ångström
ΔH°	Entalpia molar
ΔG°	Energia livre de Gibbs molar
ΔS°	Entropia molar
R	Constante universal dos gases ideais com valor de $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
DMF	Dimetilformamida
KBr	Brometo de potássio
N_2	Nitrogênio
MPa	Mega Pascal
ppm	Parte por milhão
Solv	Solvente
b	Constante de equilíbrio
ϵ	potencial de Polanyi
E	energia livre média da adsorção (KJ/mol)
T	Temperatura (K)
K_e	Constante de equilíbrio termodinâmico
K_1	Constante do modelo cinético de Pseudo-primeira- ordem(L/min.)
b	Constante da isoterma de Langmuir
K_F	Constante da isoterma de Freundlich (mg/g)
A	Constante da isoterma de Temkin (L/mg)
B	Constante da isoterma de Temkin

B₁	Constante energética
Cl⁻	Cloreto
Br⁻	Brometo
ClO₄⁻	Perclorato
(UV)	amostra fotolizada
Mo (II)	Molibdênio
TBHP	Hidroperóxido de terc-butil
TOF	Frequência de rotação

SUMÁRIO

1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23-43
1.1	INTRODUÇÃO.....	23
1.2	SILÍCIO.....	23
1.2.1	Sílica gel	24
1.2.2	Silsesquioxano	25
1.3	TIOURÉIA	26
1.4	2,2'-DIPYRIDILAMINA	28
1.5	METAIS PESADOS	29
1.5.1	Ferro	30
1.5.2	Cromo	30
1.5.3	Cádmio	31
1.5.4	Cobre	31
1.5.5	Chumbo	32
1.5.6	Cobalto	32
1.5.7	Níquel	33
1.5.8	Zinco	33
1.6	ADSORÇÃO	34
1.6.1	Isotermas de adsorção	35
1.6.2	Cinética de adsorção	36
1.6.3	Termodinâmica de adsorção	37
1.7	PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE METAIS	37
1.8	PRECURSORES CATALÍTICOS PARA EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS	38
1.9	REFERÊNCIAS	39
2	OBJETIVOS	44-45
2.1	OBJETIVOS GERAIS	44
2.1.1	Objetivos específicos	44

3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES A BASE DE SILÍCIO: SÍLICA GEL E SILSESQUIOXANO	46-89
3.1	INTRODUÇÃO.....	46
3.1.1	Reatividade e organofuncionalização da sílica gel	47
3.1.2	Modo de preparo do silsesquioxano	49
3.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	50
3.2.1	Reagentes e solventes.....	50
3.2.2	Ativação da superfície da sílica gel	50
3.2.3	Síntese do 3-Cloropropil Sílica Gel.....	52
3.2.4	Síntese do 3-[(tiouréia)propil]-sílica Gel	53
3.2.5	Síntese do [3-(2,2'-dipiridilamina)propil]-sílica Gel	53
3.2.6	Síntese do POSS precursor octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano.....	54
3.2.7	Síntese do octa[3-(2,2'-dipiridilamina)propil]octasilsesquioxano.....	54
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	55
3.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	55
3.3.2	Ressonância magnética nuclear	56
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura	56
3.3.4	Análise elementar	56
3.3.5	Porosidade e área superficial.....	57
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.4.1	Preparação do 3-cloropropil sílica gel	59
3.4.1.1	Síntese do 3-[(tiouréia)propil]-sílica gel	60
3.5	CARACTERIZAÇÕES DO 3-[(TIOURÉIA)PROPIL]-SÍLICA GEL.....	60
3.5.1	Espectroscopia vibracional.....	60
3.5.2	Ressonância magnética nuclear do ¹³C e ²⁹Si.....	64
3.5.3	Microscopia eletrônica de varredura	67
3.5.4	Análise elementar	68
3.5.5	Porosidade e área superficial.....	69
3.6	SÍNTESE DO [3-(2,2'-DIPIRIDILAMINA)PROPIL]-SÍLICA GEL	71
3.6.1	Caracterizações do [3-(2,2'-dipiridilamina)propil]-sílica gel	72
3.6.1.1	Espectroscopia vibracional.....	72
3.6.1.2	Ressonância magnética nuclear do ¹³ C e ²⁹ Si.....	73
3.6.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	75

3.6.1.4	Análise elementar	76
3.6.1.5	Porosidade e área superficial	77
3.7	SÍNTESE DO OCTA[3-(2,2'-DIPIRIDILAMINA)PROPIL]-OCTASILSESQUIOXANO.....	79
3.7.1	Caracterizações do octa[3-(2,2'-dipiridilamina)propil]-silsesquioxano	80
3.7.1.1	Espectroscopia vibracional.....	80
3.7.1.2	Ressonância magnética nuclear do ¹³ C e ²⁹ Si.....	81
3.7.1.3	Análise elementar	84
3.8	REFERÊNCIAS	85
4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO E NÃO AQUOSO SOBRE A SUPERFÍCIE DE HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS FUNCIONALIZADOS COM TIOURÉIA E 2,2'-DIPIRIDILAMINA	90-126
4.1	INTRODUÇÃO.....	90
4.1.1	Estudos de adsorção de íons metálicos	91
4.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	91
4.2.1	Adsorção.....	91
4.2.1.1	Efeitos da dose de adsorvente	91
4.2.1.2	Estudos do tempo de equilíbrio	91
4.2.1.3	Estudos de concentrações.....	92
4.2.1.4	Aplicações dos modelos de isoterma.....	93
4.2.1.5	Aplicações dos modelos de cinética.....	95
4.2.1.6	Estudos termodinâmicos.....	96
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
4.3.1	Efeitos da dose de adsorvente.....	97
4.3.2	Estudos do tempo de equilíbrio.....	99
4.3.3	Otimização do pH.....	102
4.3.4	Estudos de concentrações	103
4.3.5	Aplicações dos modelos de isoterma	109
4.3.6	Aplicações dos modelos de cinética.....	113
4.3.7	Estudos termodinâmicos.....	118
4.4	REFERÊNCIAS	122

5	PRÉ-CONCENTRAÇÃO, DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE AMOSTRAS REAIS DE ÁGUA E ETANOL UTILIZANDO ADSORVENTES A BASE DE SILÍCIO.....	127-140
5.1	INTRODUÇÃO.....	127
5.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	128
5.2.1	Pré-concentração e recuperação de íons em águas	128
5.2.2	Determinação de íons metálicos em águas	128
5.2.3	Análise de metais em combustível.....	129
5.2.3.1	Pré-concentração, recuperação e determinação de íons em etanol	129
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	130
5.3.1	Limite de detecção e precisão, taxa de fluxo da amostra, volume máximo da amostra, pré-concentração, recuperação e determinação de íons metálicos em soluções aquosas	130
5.3.2	Limite de detecção e precisão, taxa de fluxo da amostra, volume máximo da amostra, pré-concentração, recuperação e determinação de íons metálicos em etanol combustível.....	134
5.4	REFERÊNCIAS	139
6	CATALISADORES ORGANOMETÁLICOS DE MOLIBDÊNIO (II) SUPTADO EM SÍLICA GEL: EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS.....	141-147
6.1	INTRODUÇÃO.....	141
6.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	142
6.2.1	Síntese do catalisador homogêneo [Mo(η^3-C₃H₅)Br-(CO)₂(TIOU)] e heterogêneo SG-Pr-TIOU-Mo	142
6.2.2	Testes catalíticos	143
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	144
6.3.1	Caracterização do catalisador homogêneo e heterogêneo	144
6.3.1.1	FTIR vibracional do [Mo(η^3 -C ₃ H ₅)Br-(CO) ₂ (TIOU)] e SG-Pr-TIOU-Mo.....	144
6.3.2	Conversões e frequências de rotação para epoxidação de olefinas.....	145
6.4	REFERÊNCIAS	146
7	CONCLUSÕES	148-149
	PUBLICAÇÕES/CONGRESSOS.....	150-151

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 INTRODUÇÃO

Materiais híbridos inorgânico-orgânicos são importantes, pois podem ser sintetizados para realização de vários processos, incluindo adsorção,¹⁻² separação³ e catálise.⁴ Devido a suas diferentes estruturas, bem como, inúmeras formas de combinação estrutural, esses materiais híbridos inorgânico-orgânicos continuarão tendo alta importância no futuro.

Este trabalho concentra-se na sílica gel e no silsesquioxano como material inorgânico sólido e na funcionalização da superfície destes materiais com compostos orgânicos que possuam átomos de nitrogênio e/ou enxofre para obtenção de materiais híbridos inorgânico-orgânicos, sua caracterização e aplicação em adsorção de íons metálicos, preconcentração e catálise.

1.2 SILÍCIO

O silício é um dos elementos químicos mais abundantes da crosta terrestre perde apenas para o oxigênio, sendo que 60% do silício presente na Terra é encontrado na forma de silicatos como quartzo, argila, entre outros minerais.⁵⁻⁶

A sílica ou dióxido de silício corresponde a uma imensa classe de compostos com fórmula geral SiO_2 , na qual o átomo de silício forma estruturas orientadas tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio.⁷

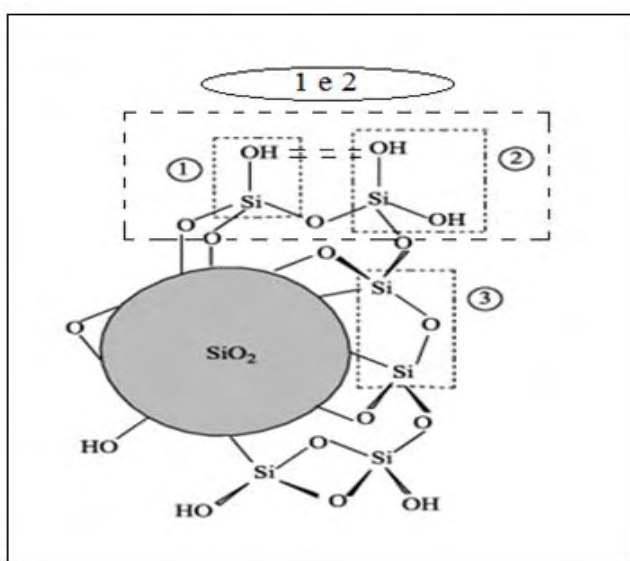
O silício possui ponto de fusão de 1420 °C na forma elementar, ponto de ebulição de 2600 °C e densidade de 2.2 ou 2.9, dependendo do seu estado alotrópico; o silício pode ser encontrado na forma cristalina ou amorfo. Quando cristalizado, o silício é um sólido cinza escuro; e um pó escuro quando amorfo.⁵ Assim diferentes fases podem ser formadas de acordo com as condições do meio, sendo dependentes da temperatura, pressão e grau de hidratação.⁷

1.2.1 Sílica gel

A matriz da sílica possui inúmeras vantagens por ser térmica, mecânica e quimicamente estável, mantendo sua estrutura mesmo ao ser submetida à alta temperatura e pressão. É muito empregada em atividades acadêmicas e tecnológicas, além de possuir uma grande resistência ao meio reacional, pode ser reutilizada, tornando-se altamente utilizada em química de superfície.^{6,8}

A sílica gel é um polímero inorgânico, amorfo, resistente e altamente poroso, que se apresenta em 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. A Figura 1 ilustra uma possível representação da estrutura da sílica.

Figura 1. Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque, os grupos silanóis livres (1), silanóis vicinais (1 e 2), silanóis geminais (2) e siloxano (3).



Fonte: (6)

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, 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. ⁵⁻⁶ A proximidade destes grupos favorece a formação da ligação de hidrogênio entre eles.

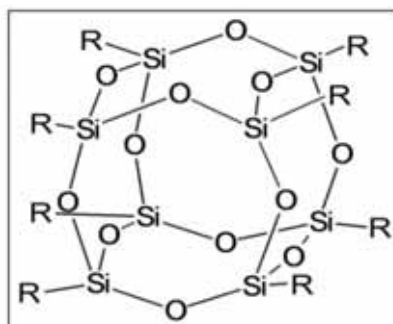
1.2.2 Silsesquioxano

Os silsesquioxanos são estruturas formadas por silício e oxigênio, de fórmula geral $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ onde n é um número par, ocasionalmente maior ou igual a quatro, por exemplo, $n = 4, 6, 8, 10, 12$, etc, e R pode ser os grupos (metil, halogênio, vinil ou fenil), os quais são de interesse prático e teórico devido ao seu potencial para um grande número aplicações. ⁹

Silsesquioxanos são uma classe de compostos oligoméricos de organo-silicatos tridimensionais. ¹⁰

Os termos “sil”, “sesqui” e “oxane” indicam que cada átomo de silício está ligado a 1,5 átomos de oxigênio. ¹¹ A Figura 2 ilustra um cubo de silsesquioxano.

Figura 2. Cubo de silsesquioxano.

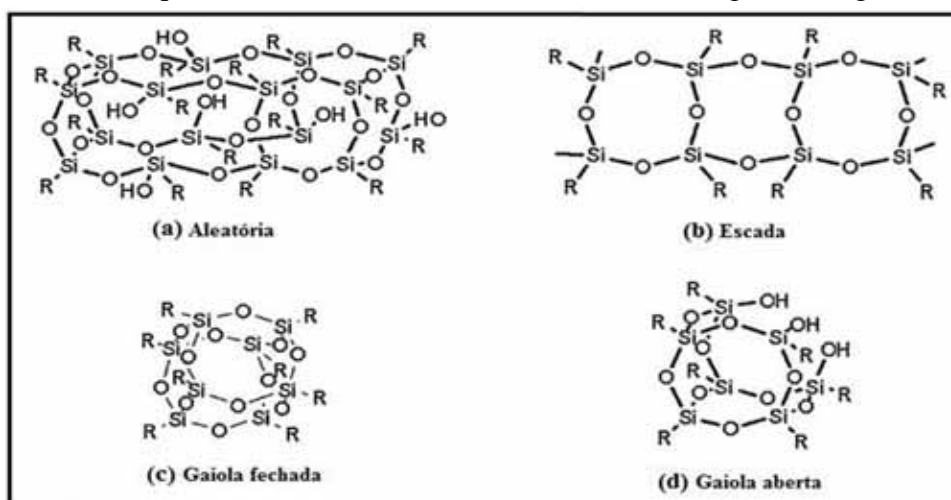


Fonte: (11)

Os oligômeros poliédricos de silsesquioxano representam uma grande classe de organo-silicatos oligoméricos tridimensionais, designados pela abreviatura POSS. Os POSS comportam-se como materiais híbridos, possuem uma estrutura inorgânica interna composta de silício e oxigênio $(\text{SiO}_{1.5})_x$, contendo externamente substituintes orgânicos. ¹²⁻¹⁴

O Poliedro de silício-oxigênio contém siloxanos em forma de caixa/gaiola (“cage”) com grupos orgânicos ou inorgânicos ligados aos átomos de silício. Os silicatos podem apresentar também outras estruturas diferentes tais como aleatório, escada, gaiola ou gaiola aberta ¹⁵ conforme Figura 3.

Figura 3. Silsesquioxanos com estruturas aleatórias, escada, gaiola ou gaiola aberta.

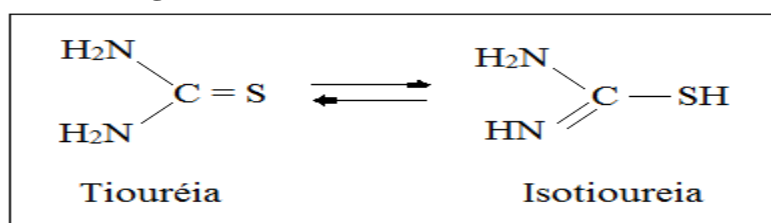


Fonte: (15)

1.3 TIOURÉIA

Tiouréia é um composto quimicamente interessante, que possui três grupos funcionais: amino, imino, e tiol. Isto é resultado do tautomerismo entre tiouréia e isotioureia.¹⁶

Figura 4. Formas tautoméricas da tiouréia.



Fonte: (16)

Em função desta polifuncionalidade e também por causa da formação de complexo, as propriedades da tiouréia têm sido bastante utilizadas por mais de 30 anos.¹⁶ Seu uso mais significativo são as matérias-primas para nitrogênio e enxofre contendo heterociclos e ácido formamidina sulfínico (dióxido de tiouréia), como um parceiro de reação para aldeídos, e como componente de compostos de adição e de complexos.¹⁶ Derivados de tioureia são compostos termicamente estáveis e cristalinos.

Tiouréia é um sólido branco, inodoro, e se cristaliza em uma estrutura rômica bipiramidal com quatro moléculas por célula unitária. Tiouréia é solúvel em solventes polares próticos e apróticos (*Tabela 1*) e insolúveis em apolares.¹⁶

Tabela 1: Solubilidade da tiouréia.

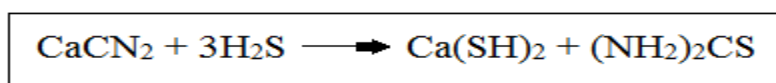
Água						
Temperatura °C	0	20	40	60	80	100
Solubilidade g/100g	4,9	13,7	30,7	70,9	138	233
Etanol						
Temperatura °C	-	20	31,9	45	58	64,7
Solubilidade g/100g	-	3,6	4,7	6,3	8,5	9,8

Fonte: (16)

O ponto de fusão da tioureia não é nítido, uma vez que se reorganiza relativamente rápido para tiocianato amônio (NH₄SCN) a 135 °C. Quando submetida a um breve aquecimento, o ponto de fusão ficou determinado em 180 °C. O calor de combustão a volume constante é 1482,2 KJ/mol (19,47 KJ/g) e em pressão constante 1485,6 KJ/mol (19,52 KJ/g).

¹⁶

A tiouréia foi preparada pela primeira vez por Reynolds por rearranjo térmico de tiocianato de amônio a 150 °C. Como esta reação de equilíbrio e separação de substâncias é bastante difícil, melhores métodos de preparação têm sido investigados, na qual a produção de tiouréia realizada no momento é através do tratamento técnico da cianamida de cálcio (CaCN₂) com sulfeto de hidrogênio. ¹⁶ Conforme a reação a seguir:

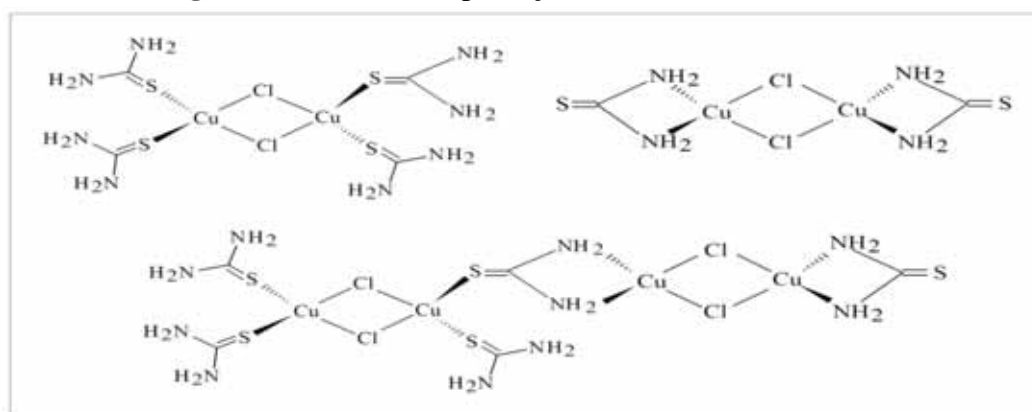
Figura 5. Reação de obtenção da tiouréia.

Fonte: (16)

A tiouréia tem uma vasta gama de utilizações, por exemplo, na produção e modificação de material têxtil e também de resinas sintéticas; na produção de produtos farmacêuticos; na produção de agentes de limpeza industrial (tanques de fotografia e superfícies de metal em geral); como um catalisador de isomerização na conversão do ácido fumárico para maleico; na eletrólise de refino de cobre; e como um antioxidante. Outros usos são como estabilizador de viscosidade para soluções poliméricas, remoção de metais a partir de águas residuais e industriais; e possui grande importância econômica. ¹⁶

Pouco se sabe quantitativamente das tendências de coordenação de enxofre e nitrogênio em ligantes, tal como tioamidas que contêm ambos os elementos, embora os complexos de tiouréia sejam conhecidos há muito tempo. ¹⁷ Na literatura há complexos de tiouréia com vários metais: níquel, cobre, chumbo, cádmio, zinco, mercúrio e outros. ¹⁸⁻¹⁹

Figura 6. Possível complexação do Cu (II) com tiouréia.

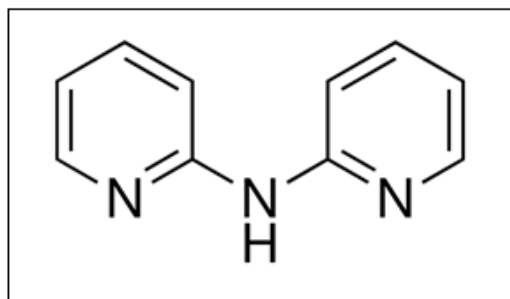


Fonte: (20)

1.4 2,2'-DIPYRIDILAMINA

O 2,2'-dipiridilamina (*DPA*) é um ligante de nitrogênio bidentado de fórmula molecular $C_{10}H_9N_3$, constituído por dois anéis de 6 membros com 5 átomos de carbono e 1 átomo de nitrogênio, que pode coordenar-se a íons metálicos (Fe, Cr, Cu, Ni, Zn, Co e Pb) ²¹ e a centros organometálicos de Molibdênio ²² e/ou outros, obtendo-se um complexo estável, tendo a mesmo tempo uma função amina (N-H) ²² conforme Figura 7.

Figura 7. Estrutura do 2,2'-dipiridilamina.

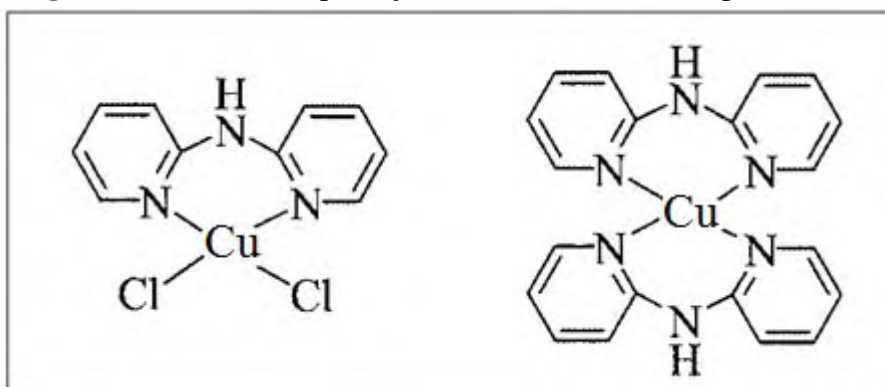


Fonte: (22)

O DPA, devido à presença de átomos de nitrogênio doadores dos grupos dipiridina e amina, podem coordenar-se com uma variedade de íons metálicos de transição. ²³ Assim, adsorventes confeccionados através de substratos à base de silício funcionalizados com 2,2'-

dipiridilamina são adequados para a sorção de metais pesados ou tóxicos, por exemplo, cobre e mercúrio. A vantagem do uso destes adsorventes modificados pela ligação covalente de grupos organofuncionais é a fácil preparação, a rápida cinética de adsorção e a boa estabilidade química.²⁴

Figura 8. Possível complexação do Cu (II) com 2,2'-dipiridilamina.



Fonte: (22)

1.5 METAIS PESADOS

Os metais pesados constituem um importante grupo de contaminantes que afeta as águas subterrâneas. Na literatura, o termo metal pesado é utilizado para designar um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, ametais e semi-metais. Esse termo foi registrado pela primeira vez em 1936, no livro de química inorgânica escrito pelo Dinamarquês Niels Bjerrum, cuja definição foi baseada na densidade da forma elementar de um metal, classificando como “metais pesados” aqueles elementos que possuíam densidade acima de 7 g.cm^{-3} .

Ao consultar a literatura, observa-se que determinados autores não definem o termo “metal pesado”, mas estabelecem uma classificação para o mesmo. Alloway,²⁵ por exemplo, classifica como metais pesados os elementos com densidades superiores a 6 g.cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20. Enquanto que, Garcia e colaboradores²⁶ consideram que $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$ é a densidade mínima para que um elemento seja considerado metal pesado.

Há também a tendência, não baseada em fatos, de assumir que todos os denominados “metais pesados” sejam altamente tóxicos ou que apresentam propriedades ecotóxicas.²⁷ Contudo, essa designação apresenta restrições, uma vez que alguns desses metais são imprescindíveis às plantas e aos animais, sendo tóxicos apenas em concentrações excessivas.

O termo “metal pesado”, embora nunca tenha sido definido por nenhum órgão competente, como a IUPAC, é ainda um dos mais utilizado em publicações científicas, principalmente nas que vincularam a esses elementos os conceitos de toxicidade e contaminação. Deste modo, no presente estudo foi dada preferência à utilização do termo para designar os elementos ferro, cromo, cádmio, cobre, chumbo, cobalto, níquel e zinco sob investigação.

1.5.1 Ferro

O ferro (*Fe*) é um dos elementos metálicos mais abundantes da crosta terrestre, representa 5 % e está presente na forma metálica ou de sais. ²⁸

O ferro e seus compostos são utilizados na indústria têxtil, eletrônica, em pigmentos, tintas e em sistemas de purificação de água. ²⁹

É um elemento essencial com funções importantes no organismo. Está presente na hemoglobina que transporta oxigênio e dióxido de carbono; sua deficiência pode causar anemia, ou outro lado, seu excesso ou a presença de íons livres no plasma tem efeito tóxico causando a deficiência na coagulação do sangue. ²⁸⁻²⁹

A máxima quantidade de ferro encontrada no corpo humano deve ser entre 4 e 5 g. A ingestão diária de ferro deve ser entre 10 e 12 mg para homens e entre 15 a 18 mg para mulheres e crianças. Pode ser encontrado no solo entre 7 e 550 mg g⁻¹, no ar entre 0,3 e 4,2 µg m⁻³ em áreas urbanas e na água potável entre 0,01 a 2,7 mg L⁻¹. ²⁹

1.5.2 Cromo

O cromo (*Cr*) ocorre na natureza em vários minerais, frequentemente associado a outros metais. O cromo pode alcançar valor médio de 456 µg g⁻¹ na crosta terrestre. ³⁰ Nas águas, assim como nos solos, encontra-se, predominantemente, em sua forma iônica reduzida (Cr⁺³), mais estável e menos tóxica, ou na forma mais oxidada (Cr⁺⁶), menos estável e mais tóxica aos organismos. ³¹

Sais de cromo têm amplo emprego em curtumes, laboratórios e na indústria química em geral. O metal é encontrado também em efluentes líquidos de siderúrgicas, refinarias, indústrias de fertilizantes e de celulose. ³¹

O valor limite de Cr para consumo humano é de $11 \mu\text{g g}^{-1}$.³² O limite máximo permitido em águas doces, salinas e estuarinas é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr.³³

1.5.3 Cádmi

O cádmio (Cd) está situado no grupo 12 (2B) da tabela periódica, apresenta número atômico 48, massa atômica 112,4 u e densidade $8,65 \text{ g cm}^3$. No meio ambiente apresenta estado de oxidação 2^+ . É um elemento encontrado em pequenas quantidades na natureza, geralmente, associado a outros minérios de zinco, como a esfarelita (ZnS), na qual se encontra na proporção de 0,1 a 0,5 %. Ocorre também na forma de sulfeto (CdS), formando a greenockita minério sem importância comercial. A quantidade de Cd em rochas magmáticas e sedimentares não excede 0,3 ppm e este metal é susceptível de ser concentrado em depósitos argilosos e folhelhos.³⁴

O cádmio em águas superficiais e subterrâneas pode existir como íon hidratado ou complexado com outras substâncias orgânicas. Enquanto as formas solúveis podem se mobilizar na água, as formas não solúveis ou adsorvidas aos sedimentos são relativamente imóveis. Nas águas subterrâneas, o metal apresenta uma boa mobilidade, principalmente na faixa de pH entre 4,5 e 5,5. Em pH acima de 7,5 sua mobilidade é reduzida. Por existir nas águas no estado de oxidação divalente sofre pouca influência do potencial de oxi-redução.³⁵

Para a saúde humana o cádmio apresenta toxicidade aguda, a dose letal é de aproximadamente um grama. Existem evidências de que a exposição crônica a esse elemento leva a um aumento na probabilidade de surgirem doenças renais. Episódios de contaminação por cádmio mostraram que a ingestão do elemento por parte da população ocasionou a contração de uma doença degenerativa nos ossos chamada de itai-itai ou ai-ai, assim denominado porque causa dor aguda nas articulações.

1.5.4 Cobre

O cobre (Cu) é um metal de ampla distribuição pela crosta terrestre, ocorrendo nas rochas e em solos em valores de até $80 \mu\text{g g}^{-1}$ e $20 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.³⁰

Por tratar-se de metal de amplo emprego industrial e doméstico, o cobre está presente no lixo doméstico e nos esgotos em geral. O metal também está presente no chorume de lixões e aterros sanitários e nos esgotos lançados no mar e nos estuários.³¹

O pH alcalino do ambiente estuarino favorece sua deposição no sedimento e biodisponibilidade para os organismos de fundo, entre eles os moluscos.³¹

O limite máximo estabelecido de Cu pela legislação brasileira em organismos aquáticos a serem utilizados para o consumo humano é de $30 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto em águas doces, salinas e estuarinas é de $0,009 \text{ mg L}^{-1}$ e de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu, respectivamente.³³

1.5.5 Chumbo

O chumbo (*Pb*) é o metal pesado mais abundante no ambiente. Ocorre na natureza na forma de quatro isótopos estáveis: ^{204}Pb 1,2-1,6 %; ^{206}Pb 20-28 %; ^{207}Pb 20-23 %; ^{208}Pb 50-54 %.²⁸

O chumbo pode ser utilizado na indústria de baterias, em aditivos de combustíveis, em revestimentos de cabos, em pigmentos, etc.²⁸⁻²⁹

É um elemento não-essencial, na maioria das vezes pode ser acumulado no organismo. Compostos inorgânicos de chumbo penetram no organismo através da inalação ou ingestão e compostos orgânicos podem penetrar também através da pele.²⁹

O excesso de chumbo no organismo pode causar efeitos neurológicos, hematológicos, renais e danos no trato gastrointestinal. A presença de chumbo causa alterações nos eletrólitos do sangue (*Na*, *K*, *Ca* e *P*), no metabolismo de carboidratos e de lipídeos, na síntese de proteínas e no metabolismo de DNA e RNA. O chumbo pode inibir o transporte intracelular.²⁸⁻²⁹

O nível máximo de chumbo permitido em água é de $300 \mu\text{g L}^{-1}$, principalmente para mulheres e crianças.⁽²⁹⁾ A quantidade de chumbo encontrada no ar é em média $0,04 \mu\text{g m}^{-3}$ em atmosfera rural e $0,27 \mu\text{g m}^{-3}$ em atmosfera urbana.²⁹

1.5.6 Cobalto

O cobalto (*Co*) não é um elemento muito abundante, mas está bastante distribuído nas rochas, no mar, em águas minerais, no carvão, nos meteoritos. Praticamente todo o cobalto que se produz no mundo provém do tratamento de minérios e complexos de outros elementos, nomeadamente de cobre e níquel.

O cobalto e os seus compostos possuem numerosas aplicações. São largamente usados em laboratório e na indústria como catalisadores. Os derivados do cobalto têm emprego em

cerâmica, vidraria, fábrica de esmaltes (sua mais antiga aplicação), na fabricação de ligas, de aços especiais, na preparação de sais para a agricultura.³⁶

A quantidade total de cobalto encontrada no corpo humano varia entre 0,7 e 1,1 mg. A ingestão diária desse metal deve ser entre 5 e 45 μg . Pode ser encontrado no solo entre 0,1 e 13 $\mu\text{g g}^{-1}$, no ar entre 0,3 e 23 ng m^{-3} e na água potável entre 0,1 a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$.²⁹

1.5.7 Níquel

O níquel (*Ni*) é o terceiro elemento do grupo VIII da tabela periódica, possui número atômico 28, massa atômica 58,69 u e densidade 8,9 g cm^3 . A utilização do níquel e de seus compostos na indústria é muito diversificada. O metal é usado como uma das camadas-base na galvanoplastia do cromo e serve também como catalizador em certas reações de hidrogenação, como na fabricação da margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas. Outras aplicações do níquel estão relacionadas a manufatura de baterias alcalinas (*Ni-Cd*), manufaturas de moedas, pigmentos inorgânicos, na eletrônica (*equipamentos de computador*) e próteses clínicas e dentárias.³⁷

Em águas naturais o níquel existe principalmente como hexahidratado. A solubilidade do elemento na água é afetada pelo pH, onde o decréscimo do pH geralmente mobiliza o metal.

Em seres humanos o efeito do níquel mais comum é uma reação alérgica. Aproximadamente 10-20% da população é sensível ao níquel, devido aos seus efeitos nocivos, como bronquite crônica, redução da função pulmonar e da cavidade nasal e câncer de pulmão, ocorreram com trabalhadores que respiraram poeira contendo certos compostos do elemento em refinarias de níquel, onde os teores do metal no ambiente eram maiores que o habitual.

1.5.8 Zinco

O zinco (*Zn*) é um metal amplamente distribuído na natureza, ocorrendo nos solos como nutriente essencial nas plantas em geral. Nos solos, os valores de zinco em áreas não poluídas variam de 10 a 50 $\mu\text{g g}^{-1}$. A concentração média natural deste metal na crosta terrestre é de 78 $\mu\text{g g}^{-1}$.³⁰

O zinco é um metal de cor branco-azulada, forma cristalina hexagonal compacta, número atômico 30, peso atômico: 65,38 u, densidade (a 25 °C): 7,14, dureza: 2,5 (escala de Mohs), ponto de fusão: 419 °C (à pressão de 760 mm de Hg) e ponto de ebulição: 920 °C.

O zinco é encontrado em todo o meio ambiente (ar, água e solo). No corpo humano, que contém de 2 a 3 gramas de zinco, ele é essencial para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, pelo crescimento, controle do diabetes e os sentidos do gosto e do olfato. Mais de 300 enzimas no corpo humano necessitam do zinco para o seu correto metabolismo. O zinco caracteriza-se pela sua alta resistência à corrosão, o que permite o seu emprego como revestimento protetor de vários produtos. Sua grande facilidade de combinação com outros metais permite o seu uso na fabricação de ligas, principalmente os latões e bronzes (ligas cobre-zinco) e as ligas zamac (zinco-alumínio-magnésio). Seu baixo ponto de fusão facilita a moldagem em peças injetadas e centrifugadas. Seu baixo ponto de ebulição facilita a sua extração e refino e, por ser bastante maleável entre 100 e 150°C, pode ser laminado em chapas e estirado em fios.³⁰

O limite máximo estabelecido pela legislação brasileira para consumo humano é de 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Zn, enquanto em águas doces, salinas e estuarinas é de 0,18 mg L^{-1} e de 0,09 mg L^{-1} de Zn, respectivamente.³³

1.6 ADSORÇÃO

A adsorção consiste na acumulação de uma substância em uma interface, ou seja, um enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial. Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução α - solução β .⁶

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física é não específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças de Van der Waals. Essas interações têm um longo alcance, mas são fracas, sendo que a entalpia de fisissorção apresenta valores típicos próximos de 20 kJ mol^{-1} . Esta pequena variação de entalpia é insuficiente para levar à quebra e à formação de ligações químicas, portanto, na fisissorção não ocorre alteração na natureza química das substâncias envolvidas.⁶

Por outro lado, a quimissorção é um fenômeno irreversível e ocorre quando as moléculas do adsorvato aderem à superfície do substrato formando uma substância química. Esse processo ocorre através de ligações químicas de natureza iônica e/ou covalente,⁽⁶⁾ tendo

valores entálpicos próximos de 200 kJ mol^{-1} . Exceto em casos especiais, a quimissorção é um processo exotérmico.⁶

A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato (em solução ou na fase gasosa), e a relação entre a quantidade adsorvida (x) e a concentração (c) é conhecida como a isoterma de adsorção.³⁸

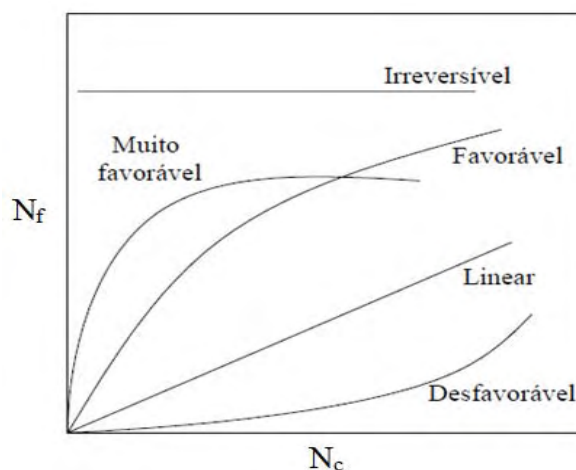
Somente a concentrações muito baixas é que x é proporcional a c . Geralmente a quantidade adsorvida aumenta menos do que proporcionalmente à concentração, devido à saturação gradual da superfície.³⁸ A quantidade de íons metálicos adsorvidos pode ser calculada utilizando-se a Equação 1:

$$N_f = [(C_0 - C)/m] \times V \quad (\text{Eq. 1})$$

Na qual N_f é o número de moles fixos na matriz, C_0 e C são as concentrações iniciais e sobrenadantes do material adsorvido, m é a massa de substrato e V é o volume de solução empregado no experimento.⁶

1.6.1 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção reflete basicamente a interação entre soluto e adsorvente até o ponto em que o estado de equilíbrio seja atingido.³⁹ Vários modelos de isoterma, ajustados aos dados de isoterma, têm sido relatados na literatura para verificar a eficácia dos adsorventes; como Langmuir e Freundlich,³⁹ Temkin e Dubinin - Radushkevich (D-R).⁴⁰ Uma das características mais importantes de um adsorvente refere-se à quantidade de substância que pode ser acumulada ou retirada da superfície deste.⁴¹ Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (N_f) em função da concentração de adsorvato (N_c) em solução a uma temperatura constante. A Figura 9 mostra algumas formas mais comuns de isotermas.⁴¹

Figura 9. Tipos de isotermas de adsorção.

Fonte (45)

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não demonstrando uma capacidade máxima para adsorção.⁴² As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis em virtude da baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são raras, mas significativamente relevantes para entender o processo de regeneração, isto é, a transferência da massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável.⁴²

1.6.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração).⁴³

O mecanismo de adsorção de um adsorvato em sólidos porosos pode ser descrito como:

1. Contato entre as moléculas do adsorvato e a superfície externa do adsorvente;
2. Adsorção nos sítios da superfície externa;
3. Difusão das moléculas do adsorvato nos poros;
4. Adsorção das moléculas do adsorvato nos sítios disponíveis na superfície interna.

Existem muitos modelos cinéticos que podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente, como os modelos Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-

segunda-ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Tais modelos foram escolhidos por apresentarem bons resultados de cinética de adsorção de íons metálicos após uma vasta revisão na literatura.^{40,44-46}

1.6.3 Termodinâmica de adsorção

O estudo termodinâmico consiste na determinação de parâmetros como entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), que indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química.⁴⁷

O valor de ΔG indica a espontaneidade e não-espontaneidade do processo de adsorção, se seu valor for negativo implica que a adsorção é espontânea, já se for positivo indica uma adsorção não espontânea. A entalpia descreve a natureza da adsorção como sendo endotérmica ou exotérmica. Valores positivos de $\Delta H > 0$ implicam em natureza endotérmica e valores de $\Delta H < 0$, indicam adsorção de natureza exotérmica. Em um processo exotérmico a adsorção do componente diminui com o aumento da temperatura, enquanto que no processo endotérmico ocorre o contrário.⁴⁸⁻⁵⁰ A entropia estuda a desorganização na interface adsorvente/adsorvato. Valores positivos de ΔS são interpretados como aumento na desorganização na interface.⁵¹

1.7 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE METAIS

A pré-concentração é um método onde se aumenta a razão entre a concentração ou a quantidade do elemento de interesse e a matriz. Pode ser aplicada em combinação com técnicas analíticas de determinação, tais como: Espectrometria de absorção atômica, Espectrometria de emissão atômica, Fluorescência de raio-X entre outros.^{52,53}

A pré-concentração aumenta as possibilidades das determinações analíticas, pois minimiza as interferências resultantes da matriz, melhora o limite de detecção relativo dos elementos traços e pode ser aplicada a diversos tipos de amostras.⁵² A escolha do método de pré-concentração é feita em função da natureza do material a ser analisado e dos elementos a serem determinados, do método analítico a ser utilizado, da simplicidade, do tempo gasto e principalmente do custo.

Há diversos métodos disponíveis de pré-concentração de elementos em amostras ambientais, entre eles precipitação e co-precipitação, complexação, adsorção, troca iônica, extração entre outros.

Dentre a grande variedade de métodos de pré-concentração disponíveis, foi escolhido um deles considerando a simplicidade do procedimento e a disponibilidade de materiais e reagentes: a adsorção.

A pré-concentração por adsorção dos metais de interesse, presentes na amostra em solução, seja, aquosa ou etanólica, pode ser feita pelo sistema em batelada, que consiste em agitar a amostra com material adsorvente, o qual irá sorver a espécie de interesse, separando-a da fase líquida,⁵⁴ ou pelo sistema de colunas, mais comumente usado, que consiste na passagem de fluxo de amostra em uma coluna preenchida com um material ativo, que é capaz de reter o analíto. A retenção seletiva do íon metálico pode ser obtida através de dois procedimentos diferentes. (I) Um ligante, que pode interagir com o analíto, é adicionado à amostra e o complexo resultante é retido por uma fase estacionária de uma coluna. (II) O ligante é adsorvido na superfície da fase estacionária que, então, sistematicamente retém os íons metálicos, conforme o fluxo de amostra passa através da coluna.⁵⁴

1.8 PRECURSORES CATALÍTICOS PARA EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS

A modificação química das olefinas é uma rota importante para obter produtos industriais usando matéria prima de origem renovável. Há ainda um grande potencial para desenvolver novos caminhos de reações eficientes e a favor do meio ambiente que conduzam a novos produtos ou encontrar novas aplicações para os já existentes.⁵⁵

Os métodos clássicos para a epoxidação de olefinas utilizam processos catalíticos que geram muitos resíduos, corrosão nos equipamentos e necessitam grandes volumes de reagentes. Neste sentido, este estudo visa à substituição de métodos clássicos de epoxidação de olefinas, na procura por tecnologias mais limpas.⁵⁵

Um das alternativas, em substituição aos catalisadores clássicos utilizados nas reações de epoxidação de olefinas, é o uso direto de complexos metálicos ligados a compostos orgânicos, chamados de catalisadores homogêneos ou catalisadores não-suportados ou o uso destes imobilizados em suportes sólidos, normalmente a base de silício como sílica gel e silsesquioxano, denominados de catalisadores heterogêneos ou catalisadores suportados.⁵⁵

A heterogeneização de catalisadores homogêneos é uma área interessante de pesquisa do ponto de vista industrial, pois tem o objetivo de reunir as vantagens dos catalisadores

homogêneos, tais como, alta atividade e seletividade, com as vantagens dos catalisadores heterogêneos como fácil separação do catalisador, longa vida catalítica, fácil regenerabilidade, estabilidade térmica e reciclo.⁵⁵

A inovação em catálise está associada à combinação dos suportes à base de silício com os ligantes apropriados e com os complexos organometálicos que serão introduzidos, por vários processos nesses materiais. Isto permitirá a formação de novos materiais com novas propriedades, visando a sua potencial aplicação como catalisadores mais ativos e seletivos em vários tipos de reações.⁵⁵

1.9 REFERÊNCIAS

- 1 KATZ, A.; DAVIS, M. E. Molecular imprinting of bulk, microporous silica. **Nature**, London, v. 403, p. 286-289, 2000.
- 2 BASS, J. D.; KATZ, A. Bifunctional surface imprinting of silica: thermolytic synthesis and characterization of discrete thiol-amine functional group pairs. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 18, p. 1611-1620, 2006.
- 3 MCKITTRICK, M. W.; JONES, C. W. Toward single-site functional materials preparation of amine-functionalized surfaces exhibiting site-isolated behavior. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 15, p. 1132-1139, 2003.
- 4 WULFF, G.; HEIDE, B.; HELFMEIER, G. Enzyme-analog built polymers. 20. Molecular recognition through the exact placement of functional groups on rigid matrixes via a template approach. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 108, p. 1089-1091, 1986.
- 5 ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- 6 PRADO, A. G. S.; FARIA E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 544-547, 2005.
- 7 MITCHELL, B. S. **An introduction to materials engineering and science**: for chemical and materials engineers. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.
- 8 DELLA, V. P.; HOTZA, D. 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**, São Paulo, v. 29, p. 1175-1179, 2006.
- 9 PROVATAS, A.; LUFT, M.; MU, J. C.; WHITE, A. H.; MATISONS, J. G.; SKELTON, B. W. Silsesquioxanes: Part I: a key intermediate in the building of molecular composite materials. **Journal of Organometallic Chemistry**, New York, v. 565, p. 159-164, 1998.

- 10 CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. Preparation, characterization and application of a nanostructure composite: Octakis(cyanopropyldimethylsiloxy) octa silsesquioxane. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, p. 3683-3689, 2007.
- 11 BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 95, p. 1409-1430, 1995.
- 12 LI, G.; WANG, L.; NI, H.; PITTMAN JUNIOR, C. U. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, Dordrecht, v. 11, p. 123-154, 2001.
- 13 PHILLIPS, S. H.; HADDAD, T. S. TOMCZAK, S. J. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Oxford, v. 8, p. 21-29, 2004.
- 14 SHENG, Y. J.; LIN, W. J.; CHEN, W. C.; Network structures of polyhedral oligomeric silsesquioxane based nanocomposites: A Monte Carlo study. **Journal of Chemistry Physics**, Cambridge, v. 121, p. 9693-9701, 2004.
- 15 KUO, S. W.; CHANG, F. C. POSS related polymer nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, New York, v. 36, p. 1649-1696, 2011.
- 16 MERTSCHENK, B.; BECK, F.; BAUER, W. Thiourea and thiourea derivatives. In: BOHNET, M. (Ed.). **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. v. 26.
- 17 SWAMINATHAN, K.; IRVING, H. M. N. H. Stability constants of complexes of thiourea with nickel, cobalt e bismuth. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, New York, v. 28, p. 171-175, 1966.
- 18 PEYRONEL, G.; MARCOTRIGIANO, G. O.; BATTISTUZZI, R. Thiourea complexes of zinc, cadmium and mercuric perchlorates, fluoborates and trifluoroacetates; their stability and composition studied by paper chromatography, using thiourea. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, New York, v. 35, p. 1117-1126, 1973.
- 19 GHERROU, A.; KERDJOUJ, H.; MOLINARI, R.; DRIOLI, E. Removal of silver and copper ions from acidic thiourea solutions with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 28, p. 235-244, 2002.
- 20 BADEA, M.; OLAR, R.; MARINESCU, D.; BREZEANU, M.; WINA-SORADI, C.; SEGAL, E. Thermal stability and non-isothermal decomposition kinetics of three coordination compounds of copper (II). **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 279, p. 183-190, 1996.
- 21 MARK, R. K.; DAVID G. H. Preparation of polymer-bound 2,2'-dipyridylamine and some of its transition metal complexes. **Polymer**, Guilford, v. 27, p. 1641-1643, 1986.

- 22 DIAS FILHO, N. L.; PORTUGAL, F. C. M.; NOGUEIRA, J. M. F.; BRANDÃO, P.; FÉLIX, V.; VAZ, P. D.; NUNES, C. D.; VEIROS, L. F.; DE BRITO, M. J. V.; CALHORDA, M. J. An oligosilsesquioxane cage functionalized with Molybdenum (II) organometallic fragments. **Organometallics**, Washington, DC, v. 31, p. 4495-4503, 2012.
- 23 YIN, P.; XU, Q.; QU, R.; ZHAO, G.; SUN, Y. Adsorption of transition metal ions from aqueous solutions onto a novel silica gel matrix inorganic–organic composite material. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 173, p. 710-716, 2010.
- 24 RAJEC, P.; HANZEL, R. Sorption of cobalt on modified silica gel materials. **Czechoslovak Journal of Physics**, Dordrecht, v. 53, p. 525-531, 2003.
- 25 ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- 26 GARCIA, C.; HERNANDEZ, T., COSTA, F. The influence of composting and maturation processes on the heavy-metal extractability from some organic wastes. **Biological Wastes**, London, v. 31, p. 291-301, 1990.
- 27 DUFFUS, J. H. Heavy metals: a meaningless term. **Pure and applied Chemistry**, London, v. 74, p. 793-807, 2002.
- 28 SEILER, H. G.; SIGEL, H.; SIGEL, A. **Handbook of toxicity of inorganic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988.
- 29 TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. **Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice**. Boca Raton: CRC Press, 1984.
- 30 ROHDE, M. G. **Geoquímica ambiental e estudo de impacto**. São Paulo: Signus, 2000.
- 31 COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO – CETESB. **Sistema estuarino de Santos e São Vicente**. São Paulo, 2001. (Relatório Técnico).
- 32 U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Office of Science and Technology. **The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States**. Washington, DC, 1997. v. 1: National Sediment Quality Survey. (EPA 823-R-97-006).
- 33 CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 357, 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, 18 mar. 2005.
- 34 KABATA, P. A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.
- 35 CALLAHAN, M. A.; SILMAK, M. W.; GABEL, N. W.; MAY, I. P.; FOWLER, C. F.; FREED, J. R.; JENNINGS, P.; DURFEE, R. L.; WHITMORE, F. C.; MAESTRI, B.; MABEY, W. R.; HOLT, B. R.; GOULD, C. **Water-related fate of 129 priority pollutants**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1979. (Report No. EPA-440/4-79-029a).

- 36 ZANINI, A. C.; OGA, S. **Farmacologia aplicada**. 5. ed. São Paulo: Atheneu, 1994.
- 37 OLIVEIRA, L. F. C.; CASTRO, M. L. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, p. 848-855, 2010.
- 38 SANTOS, M. A. S. **Isotermas de adsorção**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Física, 2003. Disponível em: < <http://w3.ufsm.br/juca/adsorcao.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2012.
- 39 ZHANGA, Z.; ZHANGA, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J. A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANGA, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 256, p. 2569-2576, 2010.
- 40 DEMIRBAS, E.; DIZGE, N.; SULAK, M. T.; KOBAYASHI, M. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 148, p. 480-487, 2009.
- 41 SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó produzido no Brasil**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2005.
- 42 SCHIMMEL, D. **Adsorção de corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- 43 SCHNEDER, E. L. **Adsorção de componentes fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- 44 SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 272, p. 89-104, 2005.
- 45 QU, R.; NIU, Y.; LIU, J.; SUN, C.; ZHANG, Y.; CHEN, H.; JI, C. Adsorption and desorption behaviors of Pd (II) on silica-gel functionalized with ester- and amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Reactive and Functional Polymers**, Amsterdam, v. 68, p. 1272-1280, 2008.
- 46 HU, X.; WANG, J.; LIU, Y.; LI, X.; ZENG, G.; BAO, Z.; ZENG, X.; CHEN, A.; LONG, F. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 185, p. 306-314, 2011.
- 47 ARAUJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia Plena**, São Cristóvão, v. 5, n. 12, 6 p., 2009.

48 CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações**. 2009. 137f. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

49 SHARMA, Y. C.; UPADHYAY, S. N. Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir. **Energy & Fuels**, Washington, DC, v. 23, p. 2983-2988, 2009.

50 GUBBUK, Í. H.; GUP, R.; KARA, H.; ERSOZ, M. Adsorption of Cu(II) onto silica gel-immobilized schiff base derivative. **Desalination**, Amsterdam, v. 249, p. 1243-1248, 2009.

51 CHAKRAVARTY, S.; PIMPLE, S.; CHATURVEDI, H. T.; SINGH, S.; GUPTA, K. K. Removal of copper from aqueous solution using newspaper. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 159, p. 396-403, 2008.

52 POURREZA, N.; MOUSAVI, H. Z. Determination of cadmium by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on naphthalene-methyltriocylammonium chloride adsorbent as tetraiodocadmiate (II) ions. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 503, p. 279-282, 2004.

53 NAGATA, N.; KUBOTA, L. T.; BUENO, M. I. M. S.; ZAMORA, P. G. P. Adsorption parameters Cd(II), Pb(II) and Hg(II) on zirconium (IV) phosphate chemically grafted onto silica gel surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 200, p. 121-125, 1998.

54 BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAN, J. **VOGEL: análise inorgânica quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

55 FARIAS, M. **Síntese, caracterização de catalisadores e estudo de suas atividades catalíticas na epoxidação de óleos vegetais**. 2010. 115 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

1. Síntese e caracterização de novos adsorventes a base de silício. Sílica gel funcionalizada com grupo 3-[(tiouréia)propil] e 2,2'-dipiridilamina-propil e silsesquioxano organomodificado com 2,2'-dipiridilamina-propil.
2. Aplicação dos materiais organofuncionalizados em testes de adsorção em banho finito (processo de batelada) em soluções sintéticas de íons metálicos em meio aquoso, etanólico e cetônico.
3. Aplicação dos adsorventes organofuncionalizados em pré-concentração e determinação de metais pesados em amostras reais (águas naturais e etanol combustível) por meio da técnica de coluna cromatográfica.
4. Testar e comparar as atividades catalíticas dos complexos organometálicos de Mo (II) ancorado na sílica funcionalizada com tiouréia em reações de oxidação das olefinas ciclo-octeno e estireno.

2.1.1 Objetivos específicos

1. Preparar e caracterizar os materiais adsorventes:

a-) **SG-Pr-TIOU e SG-Pr-DPA**

- Espectroscopia na região do infravermelho;
- Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si ;
- Microscopia eletrônica de varredura;
- Análise elementar;
- Porosidade e Área superficial.

b-) **Tg-Pr-DPA**

- Espectroscopia na região do infravermelho;
- Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si ;

- Análise elementar.
2. Aplicação em testes de adsorção em banho finito (processo de batelada) dos íons Fe (III), Cd (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) e Co (II) em água, etanol e acetona para o material SG-Pr-TIOU; Fe (III), Cr (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II) e Pb (II) em água e Fe (III), Cr (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Co (II) em etanol e acetona para os materiais SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA:
 - Adsorção expressa em isotermas de adsorção;
 - Efeito da dose de adsorvente na solução;
 - Tempo de equilíbrio de adsorção;
 - Efeito do pH;
 - Variação da concentração dos íons metálicos.
 - c) Aplicação de modelos teóricos de adsorção para os três adsorventes em água e etanol.
 - Langmuir;
 - Freundlich;
 - Temkin;
 - D-R.
 - d) Estudo de modelos cinéticos e de difusão em solução aquosa e etanólica para os três adsorventes:
 - pseudo-primeira-ordem;
 - pseudo-segunda-ordem;
 - Elovich;
 - Difusão intrapartícula.
 - e) Estudo dos parâmetros termodinâmicos do processo: ΔG , ΔS e ΔH em água e etanol para os materiais SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA.
3. Pré-concentração e determinação de metais pesados em amostras reais.
 - **Águas naturais** - Validação do método proposto
 - **Etanol combustível** - Validação do método proposto
 4. Testar e comparar as atividades catalíticas dos catalisadores:
 - % de Conversão

3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES À BASE DE SILÍCIO: SÍLICA GEL E SILSESQUIOXANO

3.1 INTRODUÇÃO

Adaptando a superfície dos materiais precursores derivados de silício, estes nos oferece uma ampla gama de aplicações. Compostos orgânicos funcionais (ex.: 3-cloropropiltrimetoxisilano, ^{1,2} 3-cloropropiltriétoxissilano, ³⁻⁵) e moléculas (ex.: etileno-bis-indenil, ⁶ 1-furoil-tiouréia, ⁷ e etc...) tem sido incorporadas em sílicas para aplicação que vão desde remoção de metais pesados ^{1,8} a catalisadores suportados. ⁹ Tais ligantes devem possuir preferencialmente átomos de N, O e S; pois íons metálicos tem grande afinidade por estes elementos. ¹

Ao longo das últimas duas décadas, novas classes de adsorventes sólidos têm sido desenvolvidos, como sílica gel e silsesquioxano, na qual este último também pode ser chamado de sílica, onde, materiais cuja composição química contém unicamente o silício como cátion, são denominados genericamente por sílica.

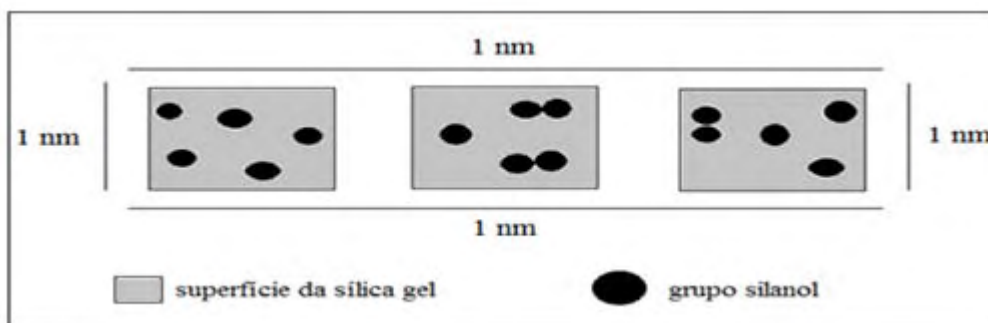
Materiais a base de silício possuem muitas vantagens como suportes, pois possibilitam a imobilização de uma grande variedade de agentes sililantes; as sílicas funcionalizadas são os adsorventes mais adequados, pois, suportes de sílicas possuem excelentes propriedades térmicas e mecânicas (ver subseção 1.2.1), não se dilata ou se contrai como resinas poliméricas. ¹⁰

A aplicação mais efetiva de sílicas imobilizadas consiste em explorar a capacidade dos átomos básicos ancorados em cadeias pendentes na adsorção e pré-concentração de cátions dispersos em solução. Um adsorvente ativo tem que atingir as seguintes características: boa capacidade de adsorção, estabilidade química sob condições empregadas e especialmente, uma elevada seletividade de íons metálicos. ¹¹ As vantagens da imobilização de um desejado composto orgânico sobre as sílicas (sílica gel e/ou silsesquioxano) é a grande versatilidade decorrente das várias funcionalidades dos grupos ligados, na qual deve ser resistente à remoção da superfície por solventes orgânicos ou água. ¹²

3.1.1 Reatividade e Organofuncionalização da sílica gel

Na superfície da sílica gel existem grupos siloxanos expostos, que são relativamente estáveis, enquanto que os grupos silanóis são os responsáveis pela reatividade da sílica.¹³ Tais grupos encontram-se de formas aleatórias como ilustrado na Figura 10.

Figura 10. Distribuição de grupos silanóis na superfície de 1,0 nm² da sílica.



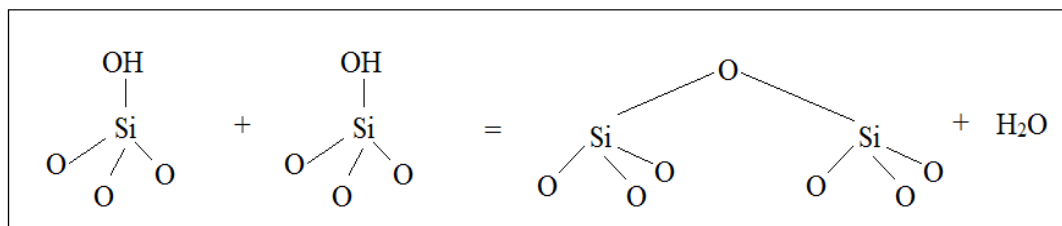
Fonte: (13)

Essas aleatoriedades geram irregularidades na densidade eletrônica e ocasionam um comportamento ácido conhecido como ácido de Bronsted, em que um ácido de Bronsted é uma substância que doa um próton (um íon de hidrogênio, H⁺) e uma base de Bronsted é uma substância que recebe esse próton.¹⁴ Assim os sítios ácidos de Bronsted da superfície da sílica são responsáveis pela modificação, doando prótons H⁺ para os agentes sililantes que se ligam em sua superfície.

São estes sítios ácidos que respondem pela reatividade na superfície da sílica gel, na qual o número de grupos silanóis ali distribuídos é representado por uma constante físico-química da sílica, α_{OH} , que é 5,0 OH/nm². Além disso, é desejável que os silanóis estejam isentos de possíveis interações antes de efetuar qualquer reação.¹³ Dentro desse contexto, para que a superfície da sílica gel seja ativa à adsorção, é preciso retirar as moléculas de água que foram fisissorvidas, mediante aquecimento.¹³ Alguns cuidados são necessários visto que, em temperaturas acima de 200 °C, os grupos silanóis são condensados produzindo água e, consequentemente, a desidratação da sílica, tornando-a pouco reativa.

O processo de desidratação da superfície da sílica resultando na formação de grupo siloxano está representado na Figura 11.

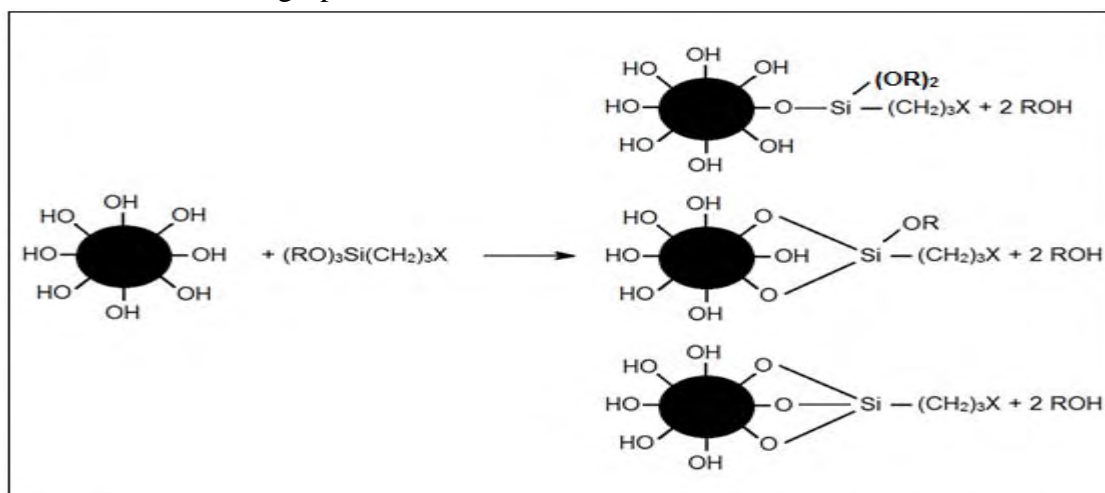
Figura 11. Desidratação da superfície da sílica, na formação do grupo siloxano.



Fonte: (13)

Através da reação de sililação é possível explorar a reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel, onde um alcoxissilano passa a se ligar quimicamente na superfície, cuja operação é denominada organofuncionalização,¹³ ou seja, é a modificação de superfícies de adsorventes porosos, por meio de ligação química com grupos organofuncionais, envolvendo uma reação entre o suporte e o agente modificador. Esse tipo de reação está ilustrado na Figura 12, no qual por motivos de natureza estérica, o átomo de silício do agente sililante pode ser encontrado ligado de maneira monodentada, bidentada e tridentada.^{13,15}

Figura 12. Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: monodentado, bidentado e tridentado.

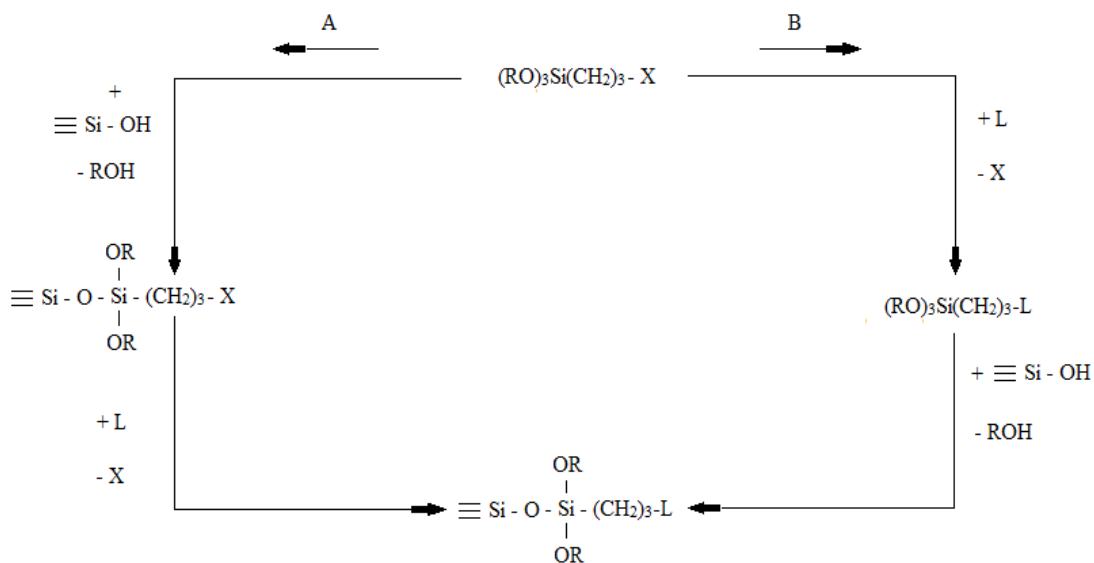


Fonte: (13)

No entanto, conforme a literatura, as formas mais comuns de serem encontradas são a mono e bidentadas.¹⁵

Quimicamente o agente sililante pode ser representado por (RO)₃Si(CH₂)₃X, sendo R um radical alquila e X representa uma função orgânica do tipo Cl, SH, NH₂, NCO, NH(CH₂)₂NH₂ etc. Para se ter a molécula desejada sobre a superfície do suporte, dois meios ou rotas são possíveis, como ilustrado a seguir:

Figura 13. Rotas heterogênea A e homogênea B utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica gel.



Fonte: (13)

Denomina-se rota A (heterogênea) aquela que envolve primeiramente a reação da sílica gel com o agente sililante e, em seguida, a reação de tal superfície modificada com um grupo orgânico que tenha alta capacidade coordenante; e chama-se rota B (homogênea) aquela em que, inicialmente, ocorre a reação entre o composto orgânico coordenante e o agente sililante na qual a nova molécula é ancorada na superfície do suporte inorgânico.^{13,15}

3.1.2 Modo de preparação do Silsesquioxano

Silsesquioxanos são geralmente sintetizados por condensação hidrolítica do monômero $RSiX_3$ ¹⁶⁻¹⁹ onde R é um grupo orgânico e X é Cl^- , OH^- , OR^- (alcóxido) ou OAc^- (acetóxido). Os grupos X podem ser hidrolisados formando grupos Si-OH reativos, que pode posteriormente se condensar com a formação de pontes Si-O-Si¹⁹, conforme demonstrado na Figura 2. As moléculas utilizadas na preparação de um silsesquioxano são relativamente simples. As mais usadas, por exemplo, são tetraetoxissilano, trietoxissilano e dietoxissilano¹⁷, e o produto da reação é um polímero de alta massa molar.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

Nas sínteses dos materiais organofuncionalizado e nos estudos de adsorção de íons metálicos foram utilizados vários solventes e reagentes, os quais estão listados resumidamente a seguir:

3.2.1 Reagentes e Solventes

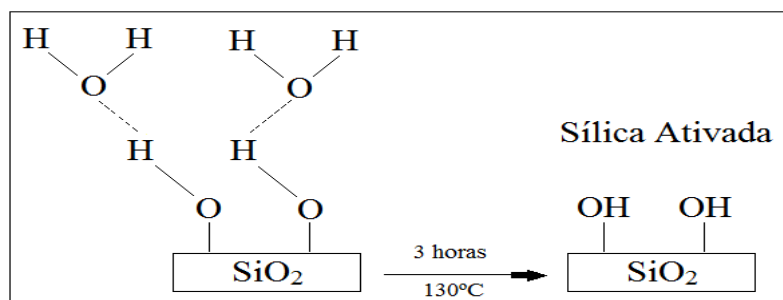
- a) Metanol anidro (Aldrich): foi utilizado o produto puro, sem tratamento adicional, com 99,8% de pureza;
- b) Ácido clorídrico (Aldrich): foi utilizado o produto puro, sem tratamento adicional, com 37% de pureza;
- c) 3-Cloropropiltriétoxissilano (Aldrich): o produto foi empregado puro, sem tratamento adicional, com 95% de pureza;
- d) Sílica gel (Merck): foi utilizadas amostras de sílica gel 60 Å, para cromatografia em coluna, com tamanho de partícula de 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASRM);
- e) Tolueno (Aldrich): usou-se o produto anidro puro, sem tratamento adicional, com 99,8% de pureza;
- f) 3-Cloropropiltrimetoxissilano (Aldrich): o produto foi empregado puro, sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- g) Tiouréia (Reagen): foi utilizado o produto puro sem tratamento adicional, com 99% de pureza;
- h) 2,2'-Dipiridilamina (Aldrich): foi utilizado o produto puro sem tratamento adicional, com 98% de pureza;
- i) Hidreto de sódio (Aldrich): foi utilizado o produto puro sem tratamento adicional, com 95% de pureza;
- j) N,N - Dimetilformamida (Vetec): utilizou-se o produto anidro, sem tratamento adicional, com 99% de pureza;
- k) Água destilada-deionizada: empregou-se na determinação dos íons Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , em solução;
- l) Etanol (Chemco): foi utilizado o produto puro, sem tratamento adicional, com 99,5% de pureza;

- m) Acetona (Dinâmica): foi empregado o produto puro, sem tratamento adicional, com 99,5% de pureza;
- n) Cloreto de ferro, FeCl_3 (Aldrich) com 99,99% de pureza; Cloreto de Cromo, CrCl_3 (Aldrich) com 99,8% de pureza; Cloreto de cobre dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) com 98% de pureza; Cloreto de Cadmio, CdCl_2 – anidro (Vetec) com 99% de pureza; Cloreto de Cobalto hexahidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) com 99% de pureza; Cloreto de Níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) com 97% de pureza; Cloreto de Chumbo, PbCl_2 (Vetec) com 97% de pureza; Cloreto de zinco, ZnCl_2 (Aldrich) com 98% de pureza; todos foram utilizados sem tratamento adicional;
- o) Brometo de cobre, CuBr_2 (Aldrich) com 99% de pureza; Brometo de Cobalto, CoBr_2 (Aldrich) com 99% de pureza; Brometo de Níquel, NiBr_2 (Aldrich) com 98% de pureza; todos foram utilizados sem tratamento adicional;
- p) Perclorato de cobre, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) com 98% de pureza; Perclorato de Cobalto, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) com 99% de pureza; Perclorato de Níquel, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) com 98% de pureza; todos foram utilizados sem tratamento adicional.

3.2.2 Ativação da superfície da sílica gel

A ativação da sílica gel foi realizada, pois em sua superfície existem grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) não ligados que exercem um papel decisivo no processo de adsorção.

Para que a sílica tenha uma superfície ativa à adsorção é necessário que ela esteja completamente isenta de moléculas de água, que foram ali adsorvidas fisicamente ou ligadas através de pontes de hidrogênio. Portanto, a sílica gel pura foi colocada em uma estufa a vácuo a uma temperatura de 130 °C, durante três horas sob uma pressão de 0,05 MPa, conforme ilustrado na Figura 14, visto que a sílica é higroscópica, ou seja, absorve com facilidade água do meio.

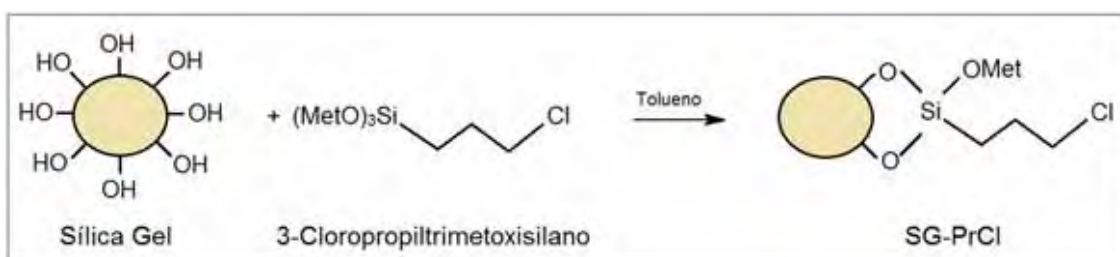
Figura 14. Ativação da superfície da sílica gel.

Fonte: Dados do autor.

3.2.3 Síntese do 3-[Cloropropil]-sílica gel (SG-PrCl)

Nesta etapa a superfície da sílica gel já ativada foi modificada quimicamente através da reação do 3-cloropropiltrimetoxissilano com os grupos silanóis presente na superfície da sílica gel.

Num balão de fundo chato (1000 ml), adicionou-se 35 mL (188,550 mmol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano, 100 g de sílica gel ativada e aproximadamente 330 mL de tolueno, quantidade suficiente para cobrir o sólido. A suspensão foi aquecida e mantida sob-refluxo em banho de óleo de silicone, com agitação mecânica por aproximadamente 48 horas. Separou-se o sólido formado por meio de filtração em funil de Buchner, a temperatura ambiente. Em seguida, a fim de eliminar algum excesso de alcóxissilano não ligado, o material foi transferido para um extrator Soxhlet e lavado com etanol sob-refluxo por aproximadamente 48 horas. O material final, 3-[cloropropil]-sílica gel (*SG-PrCl*), ilustrado na Figura 15, foi seco em estufa a 80 °C e mantido em dessecador, depois, foi pesado e obtido 96 g do material resultante.

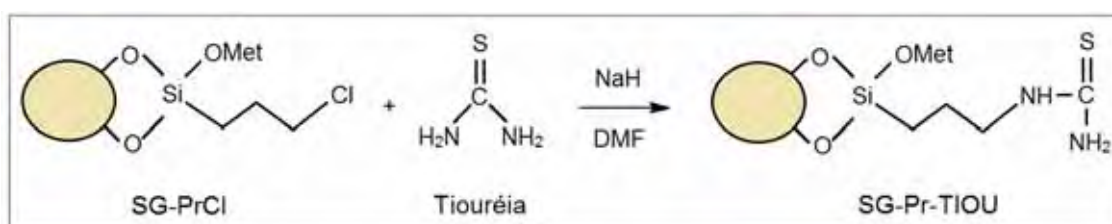
Figura 15. Reação de preparação da 3-cloropropil sílica gel.

Fonte: Dados do autor.

3.2.4 Síntese da 3-[(tiouréia)propil]-sílica gel

A uma suspensão de hidreto de sódio (“Sodium hydride, 60 % dispersion in mineral oil, Aldrich”) (4,07 g, 102 mmol), disperso em óleo mineral a 60 % em DMF anidro (100 mL) arrefecida a 0 °C, por meio de um banho de gelo, e sob uma corrente de nitrogênio adicionou-se, uma solução de tiouréia (“thiourea, 99%, F.W. 76,12, m.p. 170-176°, Reagen”) (7,0 g, 91,960 mmol) em 100 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Deixou-se reagir por 2 horas, ao fim das quais se adicionou 50,0 g de 3-[cloropropil]-sílica gel (*SG-PrCl*) em 300 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Após esta adição, retirou-se o banho de gelo e deixou-se reagir por mais 22 horas à temperatura de 80 °C. O material foi separado por filtração e lavado sucessivamente com água e etanol.

Figura 16. Reação de síntese do 3-[(tiouréia)propil]-sílica gel.

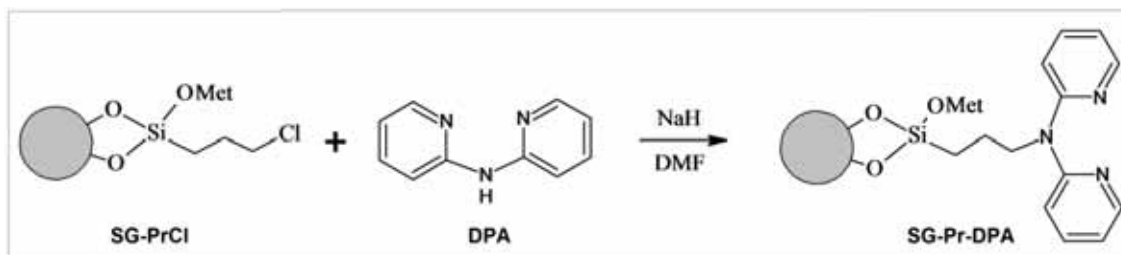


Fonte: Dados do autor.

3.2.5 Síntese do [3-(2,2'-dipiridilamina)propil]-sílica gel

A uma suspensão de hidreto de sódio (“Sodium hydride, 60 % dispersion in mineral oil, Aldrich”) (7,19 g, 180 mmol), disperso em óleo mineral a 60% em DMF anidro (100 mL) arrefecida a 0 °C, por meio de um banho de gelo, e sob uma corrente de nitrogênio adicionou-se, uma solução de 2,2-dipiridilamina (“2,2-dipyridylamine, 99%, F.W. 171,20, b.p. 222°/55mm, m.p. 95-97°, Aldrich”) (30,81 g, 180 mmol) em 200 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Deixou-se reagir por 2 horas, ao fim das quais se adicionou 45,0 g de 3-[cloropropil]-sílica gel em 300 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Após esta adição, retirou-se o banho de gelo e deixou-se reagir por mais 22 horas à temperatura ambiente. O material foi separado por filtração e lavado sucessivamente com dimetilformamida e etanol.

Figura 17. Reação de síntese da [3-(2,2'-dipiridilamina)propil]-sílica gel.

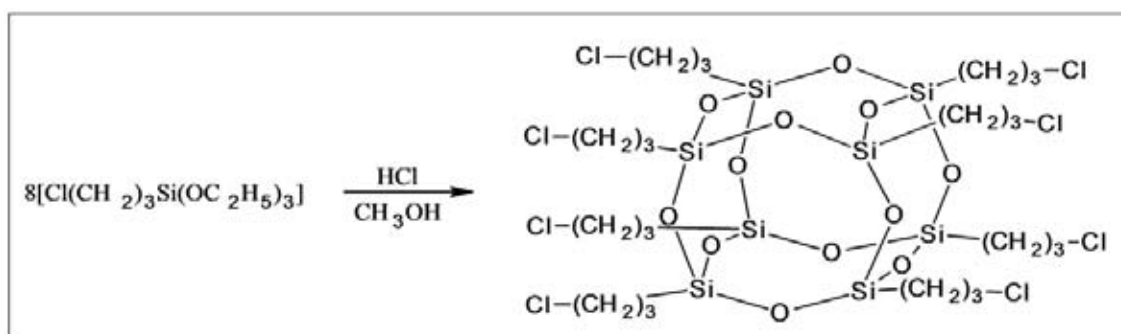


Fonte: Dados do autor.

3.2.6 Síntese do POSS precursor octa-(3-cloropropil)-silsesquioxano

Em um balão reacional de 5 L, foram adicionados 4 L de metanol, 135 mL de ácido clorídrico e 225 mL de 3-cloropropiltrietoxissilano. A solução foi mantida sob agitação constante durante 6 semanas, à temperatura ambiente. A fase sólida formada foi separada por filtração, obtendo-se um sólido branco, o octa(3-cloropropil)-silsesquioxano ($T_8\text{-PrCl}$).²¹

Figura 18. Representação esquemática da preparação do $T_8\text{-PrCl}$.



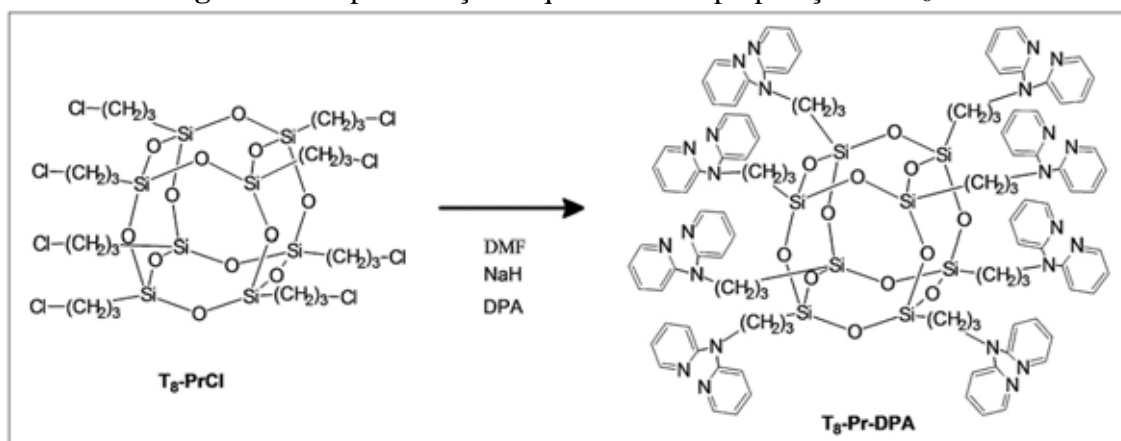
Fonte: Dados do autor.

3.2.7 Síntese do octa[3-(2,2-dipiridilamina)propil]-octasilsesquioxano

A uma suspensão de hidreto de sódio (“Sodium hydride, 60 % dispersion in mineral oil, Aldrich”) (15,4 g, 385 mmol), disperso em óleo mineral a 60% em DMF anidro (100 mL) arrefecida a 0 °C, por meio de um banho de gelo, e sob uma corrente de nitrogênio adicionou-se, lentamente uma solução de 2,2-dipiridilamina (“2,2-dipyridylamine, 99%, F.W. 171,20, b.p. 222°/55mm, m.p. 95-97°, Aldrich”) (65,5 g, 385 mmol) em 200 mL de DMF anidro por um período de 50 minutos. Deixou-se reagir por 2 horas, ao fim das quais se adicionou 50,0 g

de octa(3-cloropropil) silsesquioxano (48 mmol) em 300 mL de DMF anidro por um período de 50 minutos. Após esta adição, retirou-se o banho de gelo e deixou-se reagir por mais 22 horas à temperatura ambiente. À mistura reacional adicionou-se água para precipitar o octa[3-(2,2-dipiridilamina)propil]-octasilsesquioxano. O precipitado foi separado por filtração e lavado sucessivamente com água. O silsesquioxano modificado T₈-Pr-DPA obteve 74% de rendimento ou aproximadamente 37 g.

Figura 19. Representação esquemática da preparação do T₈-Pr-DPA.



Fonte: Dados do autor.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

As técnicas de caracterização a seguir fornecem informações sobre os efeitos do processo de síntese das sílicas organomodificadas.

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os materiais obtidos foram analisados em um espectrofotômetro NICOLET FTIR NEXUS TM670 usando o *software* OMNIC[®]. As pastilhas foram preparadas pesando 150 mg de KBr e 0,01 mg da amostra, numa proporção 15:1 respectivamente, onde nessa proporção obtivemos o espectro melhor definido. As amostras foram maceradas num gral com pistilo e, em seguida, o sólido foi prensado, resultando em uma pastilha, na qual foi registrado espectro no intervalo entre 4.000 a 400 cm⁻¹ para os materiais SG-Pr-TIOU e T₈-Pr-DPA e intervalo entre 1.800 a 1.300 cm⁻¹ para o material SG-Pr-DPA com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras.

3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear referem-se às amostras dos materiais sintetizados que foram obtidos através de um espectrômetro BRUKER DRX 400 à temperatura ambiente. O procedimento foi realizado compactando-se em torno de 1 grama de cada amostra em um rotor de óxido de zircônio de 7 mm. As medidas foram obtidas nas frequências de 100,6 e 79,48 MHz para carbono e silício, respectivamente, com velocidade de rotação de 4 kHz, utilizando a técnica de polarização cruzada (*CP*) com rotação do ângulo mágico (*MAS*), cujos pulsos de repetição são de 1 e 3 s e tempos de contato de 1 e 3 ms. Foram realizadas 22000 varreduras para o núcleo de silício e 19000 para o carbono.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta útil de investigação onde a superfície de cada amostra a ser analisada foi varrida com um feixe de elétrons e os feixes dos elétrons refletidos foram coletados e depois exibidos na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raio catódico (*similar a uma tela de TV*). A imagem que aparece na tela, e que pode ser fotografada, representa as características superficiais da amostra.²² A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é de fundamental importância por produzir imagens que passam informações da morfologia da superfície do material analisado. As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico EVO LS15 da marca Carl Zeiss.

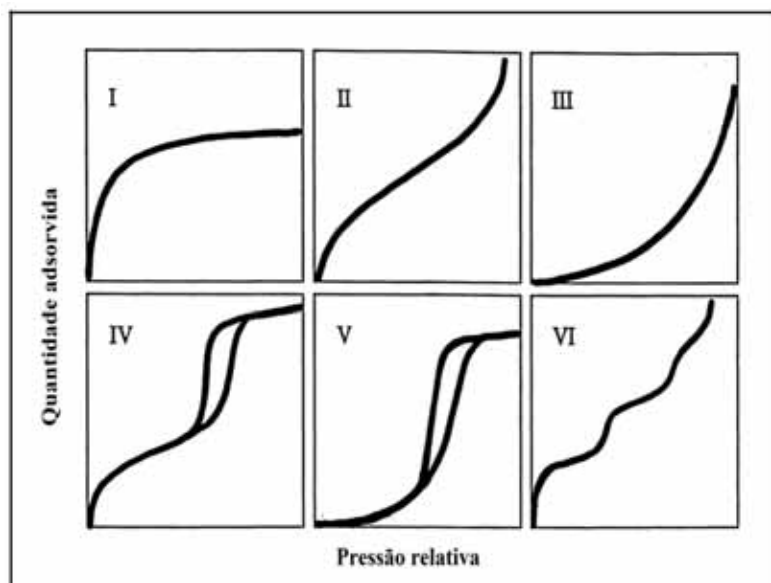
3.3.4 Análise elementar

As amostras de sílica e silsesquioxano funcionalizadas foram submetidas às análises para a determinação dos percentuais de carbono, enxofre e nitrogênio para o material SG-Pr-TIOU; nitrogênio para o SG-Pr-DPA; e carbono, hidrogênio e nitrogênio para o T₈-Pr-DPA. Através destas porcentagens foi possível determinar quantitativamente o grau de imobilização dos materiais sinalizados contendo a tiouréia e 2,2'-dipiridilamina incorporada.

3.3.5 Porosidade e Área superficial

As análises de porosidade e área superficial da sílica gel, 3-[cloropropil]-sílica gel (*SG-PrCl*), 3-[(tiouréia)propil]-sílica gel (*SG-Pr-TIOU*) e [3-(2,2-dipiridilamina)propil]-sílica gel (*SG-Pr-DPA*) foram analisadas através de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ pelo método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), que é o procedimento padrão mais utilizado para a determinação de tais características. A distribuição de poros foi determinada pelo método BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*). As análises foram feitas empregando-se um aparelho de sorção físico-química Micromeritics ASAP 2010. Este processo estuda as mudanças físicas na estrutura da superfície da sílica, bem como as modificações no volume e no tamanho dos poros.²³

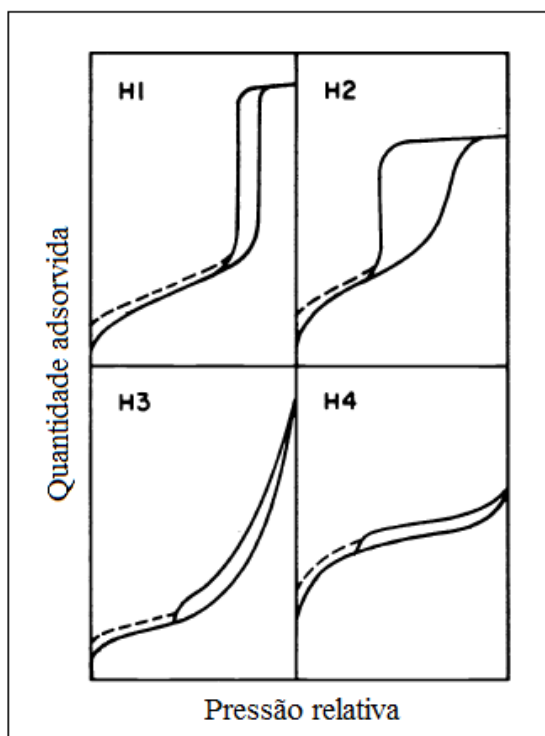
As isotermas de adsorção podem ser agrupadas em 6 tipos que são ilustrados na Figura 20.²³ A isoterma reversível do tipo I está relacionada a sólidos microporosos que apresentam superfícies relativamente pequenas, tais como carvão ativado e certos óxidos porosos. A reversível do tipo II é a forma normal de isoterma obtida com um adsorvente não poroso ou macroporoso e representa a adsorção monocamada-multicamada, o ponto B, no início da linearidade, indica o estágio no qual a adsorção da monocamada está completa e a adsorção em multicamada se inicia. A isoterma reversível do tipo III não é comum, no entanto há alguns sistemas, como por exemplo, nitrogênio em polietileno, que fornecem isotermas com curvatura gradual e indistinto ponto B. O tipo IV caracteriza-se por apresentar uma curva de histerese que esta associada com a condensação por capilaridade. Este tipo de isoterma é apresentado por muitos adsorventes industriais mesoporosos. O tipo V é incomum e está relacionado ao tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca, mas é obtida com certos adsorventes porosos. A isoterma do tipo VI, na qual a agudez das etapas depende do sistema e da temperatura, representa a adsorção em multicamada sobre uma superfície uniforme não porosa.²³⁻²⁵

Figura 20. Tipos de isotermas de adsorção.

Fonte: (24)

Diferentes tipos de histereses podem ser encontrados. Conforme ilustrado na Figura 21, dois tipos extremos são apresentados como H1 e H4. No primeiro as duas curvas são quase verticais e paralelas dentro de uma gama apreciável de captação de gás, enquanto que no segundo elas permanecem quase horizontais e paralelas ao longo de uma vasta faixa de pressão relativa. Em certos aspectos os tipos H2 e H3 podem ser considerados como intermediários entre estes dois extremos.²³⁻²⁵ A sílica gel não tratada apresenta uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H1. Este espectro é frequentemente obtido para sólidos mesoporosos compostos por aglomerados de partículas esféricas aproximadamente uniformes com ordem bastante regular, e que, portanto, têm distribuições estreitas de tamanho dos poros.

23-25

Figura 21. Tipos de histereses.

Fonte: (25)

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Preparação do 3-[cloropropil]- sílica gel (SG-PrCl)

A sílica gel foi organofuncionalizada seguindo a rota heterogênea, que consistiu em duas etapas de reação, na primeira ocorreu a reação entre o agente sililante e a sílica. Nesta reação ocorreu o ancoramento do agente sililante na superfície da sílica por ligações do tipo Si-O-Si do agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano com os grupos silanóis OH da superfície da sílica. Nesta etapa da reação foi obtida a sílica sililizada SG-PrCl, que após ser lavada com etanol para retirar as moléculas do agente sililante que não formaram ligações estáveis do tipo Si-O-Si, foi seca em estufa à 60 °C e posteriormente o material resultante SG-PrCl foi utilizada na segunda etapa da reação, ou seja, funcionalizada com tiouréia e 2,2'-dipiridilamina.

3.4.1.1 Síntese do 3-[(tiouréia)propil]-sílica gel

A tiouréia (*TIOU*) é um interessante composto químico, pois, possui grupos funcionais coordenantes como nitrogênio e enxofre.²⁶ Reynolds foi o primeiro a utilizar a tiouréia, ela foi utilizada devido à sua polifuncionalidade, e também por causa de suas propriedades de formação de complexo; a tiouréia tem sido amplamente utilizada há mais de 30 anos.²⁷

Na segunda etapa de reação da rota heterogênea, ocorreu a reação entre o ligante tiouréia e o SG-PrCl, dando origem ao material SG-Pr-TIOU que possui centros básicos de Lewis como o nitrogênio e o enxofre. Nesta reação, a presença do hidreto de sódio (NaH) permite que ocorra a desprotonação dos átomos de carbono halogênados do SG-PrCl por meio da substituição nucleofílica, onde uma base de Lewis desloca o átomo de cloro, permitindo que a haja a ligação da molécula de tiouréia sobre o suporte.

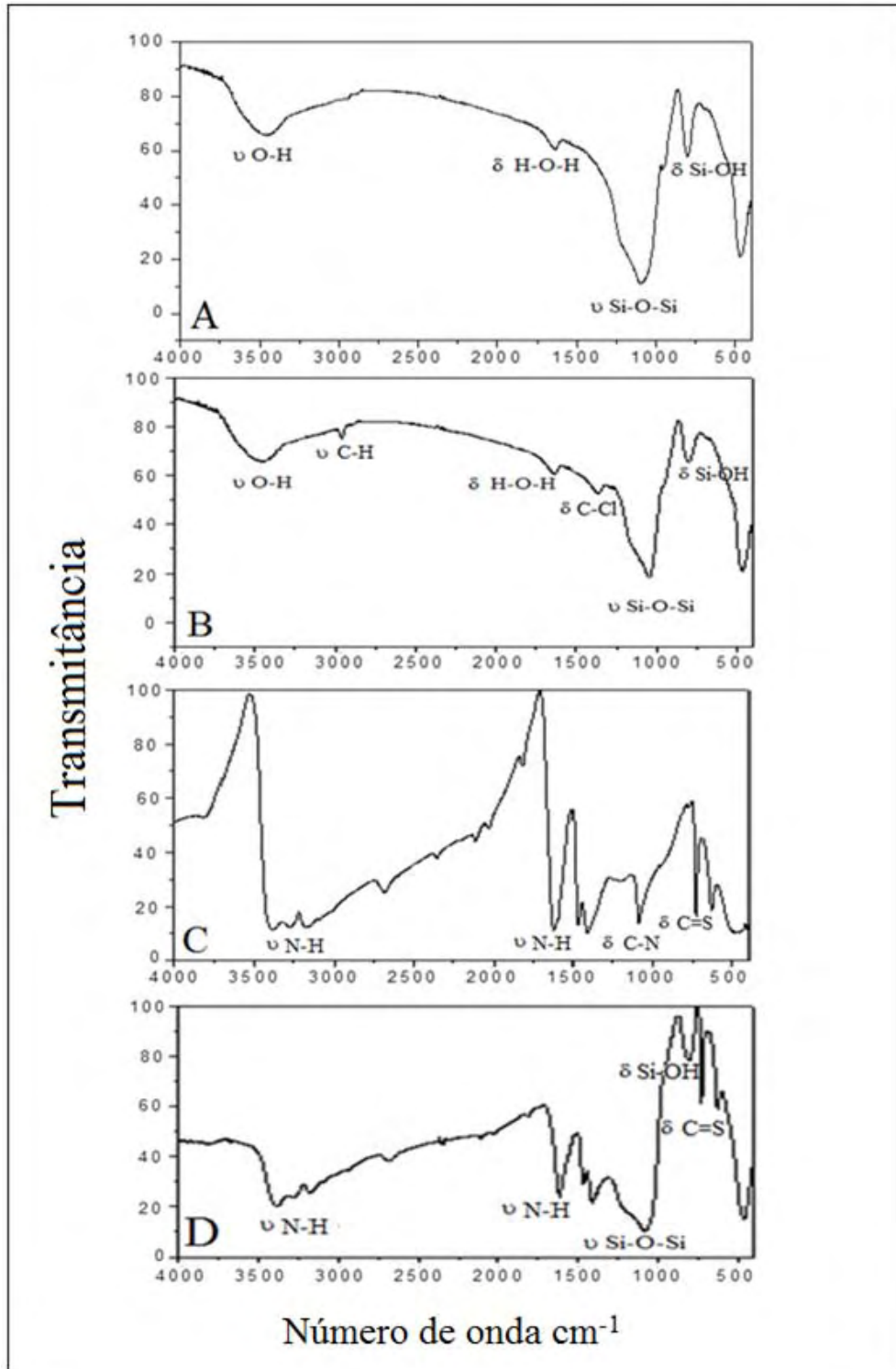
3.5 CARACTERIZAÇÕES DO 3-[(TIOURÉIA)PROPIL]-SÍLICA GEL

3.5.1 Espectroscopia vibracional

O espectro de FTIR da sílica gel pura pode ser observado na Figura 22 (A), onde se nota a existência de picos com diferentes intensidades indicando a existência de grupos superficiais.

O espectro da sílica gel pura apresenta bandas típicas dos grupos presentes na superfície, como também, grupos que se encontram no interior da sílica. Na região em torno 3459 cm^{-1} estão localizados os estiramentos $\text{O-H}_{(\nu\text{O-H})}$, dos silanóis e também de moléculas de água adsorvidas à superfície do óxido através de ligações de hidrogênio, pode-se confirmar a presença de água através da deformação angular (δ) da molécula de água ($\delta\text{H-O-H}$), correspondente à banda na região em torno de 1630 cm^{-1} . A banda de 1097 cm^{-1} é característica deste material, na qual se pode observar um intenso estiramento dos grupos siloxano $\text{Si-O-Si}_{(\nu\text{Si-O-Si})}$ internos presentes na sílica gel. Uma pequena banda é observada em 800 cm^{-1} referente à deformação dos grupos silanóis ($\delta\text{Si-OH}$) livres presentes na superfície do material.^{28,29}

Figura 22. Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) SGP, (B) SG-PrCl, (C) TIOU e (D) SG-Pr-TIOU.



Fonte: Dados do autor.

Tabela 2: Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho da sílica gel pura.

Frequências (cm^{-1}) Sílica gel pura (SGP)	ATRIBUIÇÕES
3600 - 300 (3459 - 1630)	Deformação angular O-H
1100 - 100 (1097)	Deformação axial Si-O-Si
910 - 800 (800)	Deformação axial Si-OH

(-) Observado no espectro
Fonte: Dados do autor.

A Figura 22 (B) refere-se ao espectro vibracional do 3-[cloropropil]-sílica gel (SG-PrCl), na qual é possível observar a presença de uma larga banda na região em torno de 3459 cm^{-1} . Essa banda é típica do estiramento O-H_(O-H) proveniente dos grupos silanóis livres na superfície e das moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais através de ligações de hidrogênio. A confirmação da água é dada pela deformação angular (δ) da molécula de água ($\delta\text{H-O-H}$) observada na região em 1641 cm^{-1} . Em 2958 cm^{-1} encontram-se as bandas que são ausentes à sílica pura, referentes aos estiramentos dos grupos C-H, que estão presentes na cadeia carbônica do agente sililante empregado.

Tabela 3: Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do SG-PrCl.

Frequências (cm^{-1}) - SG-PrCl	ATRIBUIÇÕES
(3459-1641)	Deformação angular O-H
(2958)	Deformação do grupo C-H
(1440)	Deformação angular assimétrica C-Cl
(1409)	Deformação angular Si-C
(1097)	Deformação axial Si-O-Si
(800)	Deformação axial Si-OH

(-) Observado no espectro
Fonte: Dados do autor.

A presença desses estiramentos indica que a reação de imobilização foi efetivamente consumada. Na região de 1440 cm^{-1} esta localizada a banda do grupo C-Cl, tal banda é proveniente da cadeia carbônica do agente sililante, comprovando assim que houve a incorporação do intermediário (agente sililante) sobre a sílica. A banda de 1097 cm^{-1} é característica deste material, na qual se pode observar o estiramento dos grupos siloxanos Si-O-Si(_υSi-O-Si) internos existentes no SG-PrCl ratificando que, após a incorporação do agente sililante 3-Cloropropiltrimetoxisilano, a sílica manteve suas propriedades. Em 805 cm^{-1} , verifica-se a deformação do grupo Si-OH.^{28,29}

Na Figura 22 (C), da tiouréia pura, notam-se pequenas bandas de pouca intensidade na região em torno de 3278 cm^{-1} , provenientes do grupo N-H(_υN-H). Na região de 1619 cm^{-1} observa-se uma banda de intensidade média a forte do grupo N-H(_υN-H). Em torno de 1083 cm^{-1} , encontra-se a banda referente ao estiramento $\delta\text{C-N}$ e em 730 cm^{-1} há a banda do grupo $\delta\text{C=S}$.^{28,29}

Os espectros dos compostos nos quais o grupo $\delta\text{C=S}$ está ligado a um átomo de nitrogênio mostram uma banda de absorção na região habitual de deformação axial de $\delta\text{C=S}$ e várias outras na região entre 1563 e 700 cm^{-1} que são atribuídas à interação entre a deformação axial do $\delta\text{C=S}$ e à deformação axial do $\delta\text{C-N}$.^{28,29}

Tabela 4: Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho da tiouréia pura.

Frequências (cm^{-1}) Tiouréia (TIOU)	ATRIBUIÇÕES
3450 - 3100 (3278)	Deformação axial assimétrica N-H
1650 - 1580 (1619)	Deformação angular simétrica N-H
1460 - 1430 (1440)	Deformação angular assimétrica C-Cl
1250 - 1020 (1083)	Deformação axial C-N
1563 - 700 (730)	Deformação axial C=S

(-) Observado no espectro
Fonte: Dados do autor.

Na Figura 22 (D), da SG-Pr-TIOU, observa-se que na região de 3274 cm^{-1} houve o aparecimento de pequenas bandas de deformação do grupo $\text{N-H}_{(\text{vN-H})}$, diminuindo de forma significativa a banda de deformação do grupo $\text{O-H}_{(\text{vO-H})}$. Isso ocorre devido tanto à banda do grupo $\text{O-H}_{(\text{vO-H})}$ quanto à do $\text{N-H}_{(\text{vN-H})}$ serem na mesma frequência, sendo muitas vezes uma sobreposta a outra e/ou que os grupos silanóis desta região possivelmente foram funcionalizados.^{29,30} Em torno de 1619 cm^{-1} percebe-se uma banda de média a forte intensidade do grupo $\text{N-H}_{(\text{vN-H})}$, provenientes da molécula de tiouréia. A região de 1083 cm^{-1} apresenta a deformação do grupo $\text{Si-O-Si}_{(\text{vSi-O-Si})}$ característico e oriundo da sílica, por ser uma banda de característica intensa e larga, esta se sobrepõe a banda de deformação axial do $\delta\text{C-N}$ que fica na mesma frequência.^{29,30} Em torno de 800 cm^{-1} nota-se a deformação do grupo $\delta\text{Si-OH}$, comprovando assim que nem todos os grupos silanóis da superfície da sílica foram funcionalizados e em 730 cm^{-1} observa-se o estiramento responsável pelo grupo $\delta\text{C=S}$ derivado da molécula da tiouréia.²⁹

Tabela 5: Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do SG-Pr-TIOU.

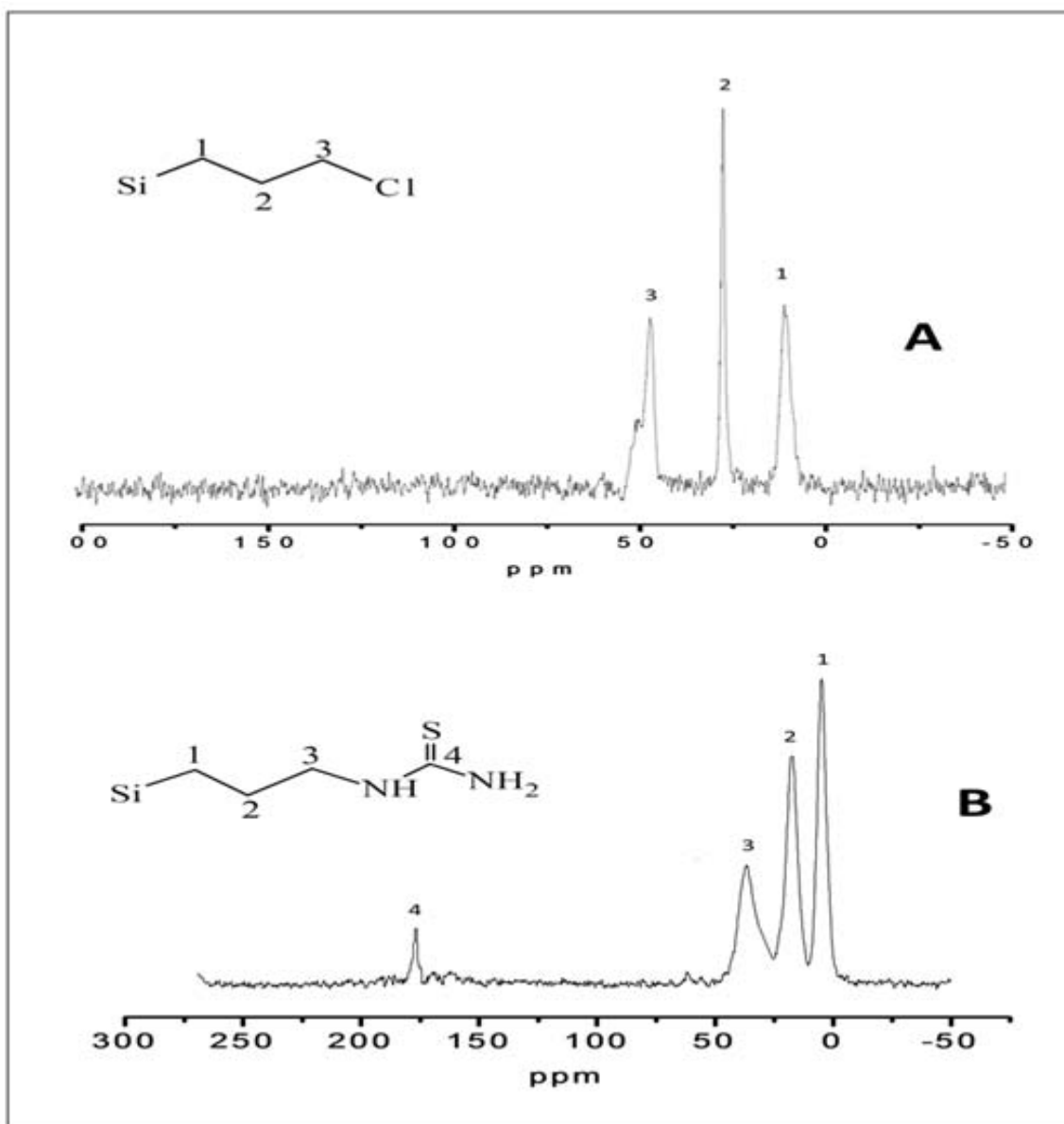
Frequências (cm^{-1})	ATRIBUIÇÕES
3450 - 3100 (3274- 1619)	Deformação axial assimétrica N-H
1100 - 1000 (1083)	Deformação axial Si-O-Si
910 - 800 (809)	Deformação axial Si-OH
1563 - 700 (730)	Deformação axial C=S

(-) Observado no espectro
Fonte: Dados do autor.

3.5.2 Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C e ^{29}Si

A Figura 23 (A) mostra três picos de ressonância de diferentes ambientes do carbono associado ao 3-[cloropropil]-sílica gel no espectro de RMN do ^{13}C no estado sólido, na região em torno de 9,31 ppm observa-se um pico correspondente a ligação CH_2Si . No pico em 25,98 ppm nota-se a ligação do grupo CH_2C e na região de 45,34 ppm corresponde à interação ClCH_2 .

Figura 23. Espectros de RMN ^{13}C no estado sólido do SG-PrCl (A) e SG-Pr-TIOU (B).



Fonte: Dados do autor.

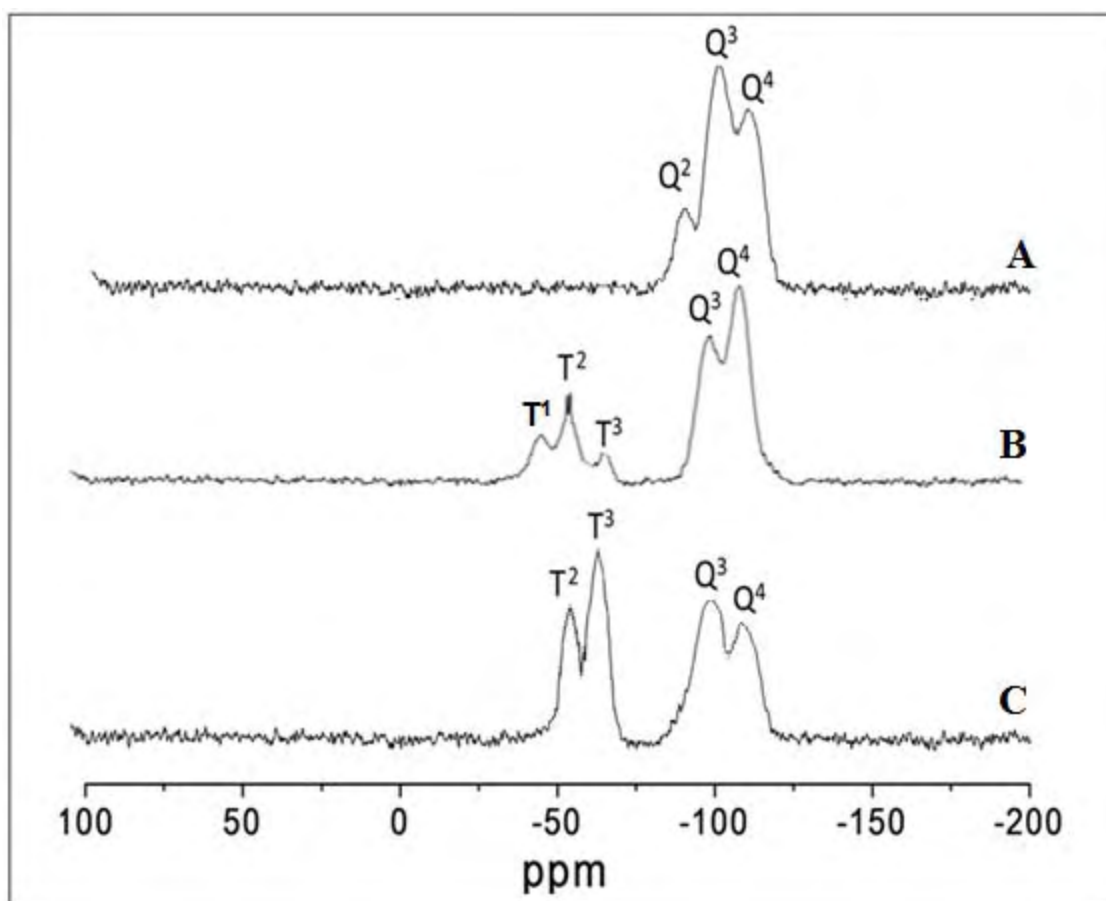
De acordo com a Figura 23 (B), observam-se os picos nas regiões de 41,9; 23,97 e 12,49 ppm, que podem ser atribuídos aos carbonos da cadeia propil do agente sililante, conforme numerado na estrutura. Esses sinais são esperados, pois mesmo após a imobilização na sílica gel, a integridade da cadeia orgânica dos agentes empregados deve ser preservada. O

pico na região de 171,85 ppm aparece devido à incorporação da molécula de tiouréia. Esse sinal é característico do carbono ligado ao enxofre, presente na estrutura da tiouréia.²⁸⁻²⁹

Contudo, a análise de RMN para o núcleo de carbono foi fundamental para verificar a modificação da sílica gel pelo agente sililante e tiouréia, graças às valiosas observações dos sinais dos átomos de carbono das cadeias pendentes e do carbono do ligante tiouréia.²⁸⁻²⁹

O espectro de RMN ²⁹Si da sílica gel ilustrado na Figura 24 (A) apresenta três picos de ressonância: - 110 ppm, referente ao Q⁴ Si(OSi≡)₄; -101 ppm, referente ao Q³ HO-Si-(OSi≡)₃ e -90 ppm, referente ao Q² (HO)₂Si(OSi≡)₂.

Figura 24. Espectros de RMN ²⁹Si no estado sólido do SGP (A), SG-PrCl (B) e SG-Pr-TIOU (C).



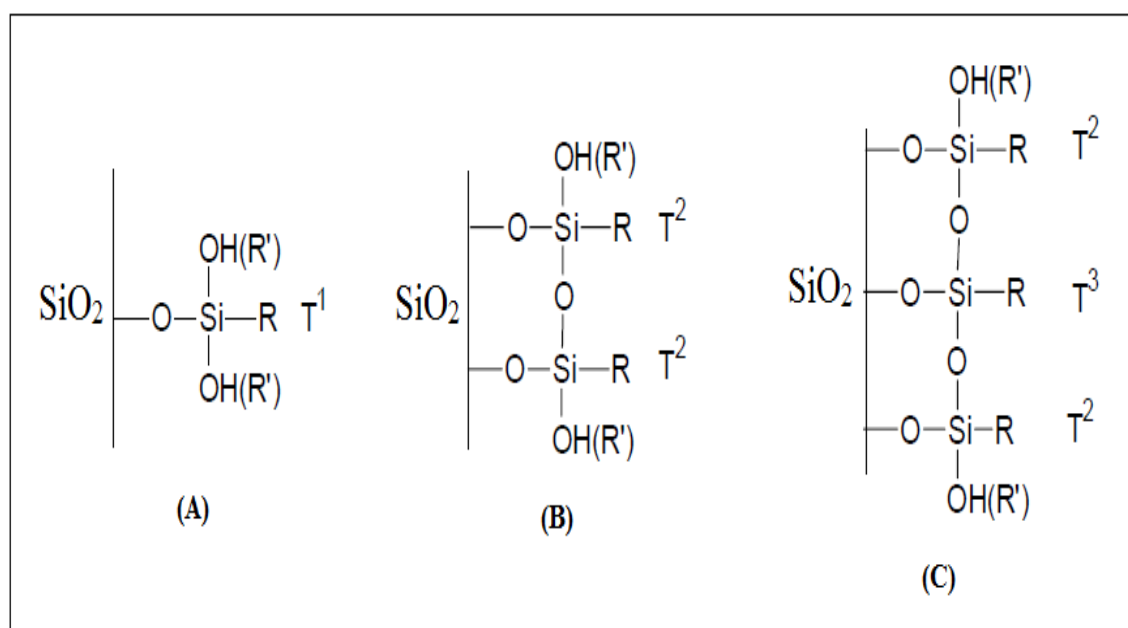
Fonte: Dados do autor.

Ancorando o grupo 3-cloropropil sobre a sílica, podemos observar que há uma alteração considerável no espectro de RMN de ²⁹Si, como é mostrado na Figura 24 (B). A intensidade de ressonância do pico - 101 ppm (Q³) diminui e há um pequeno deslocamento para - 98 ppm, a ressonância de - 90 ppm desaparece, as duas mudanças indicam que os grupos silanóis estão envolvidos na ligação do sililante a sílica.^{31,32} O primeiro pico em - 47 ppm refere-se ao

sinal T^1 , o segundo em - 58 corresponde ao sinal T^2 e o terceiro pico em - 68 é predito ao sinal T^3 .

O espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido do material SG-Pr-TIOU exibe quatro picos como ilustrado na Figura 24 (C). O primeiro em - 57 ppm pode ser atribuído ao átomo de silício do agente sililante ligado a um grupo hidroxila, formando a estrutura $\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OH})_2$.^{32,33} Este sinal é referido geralmente como o sinal T^2 , como ilustrado na Figura 25 (B).

Figura 25. Representação das espécies T^1 (A), T^2 (B) e T^3 (C).



Fonte: (34)

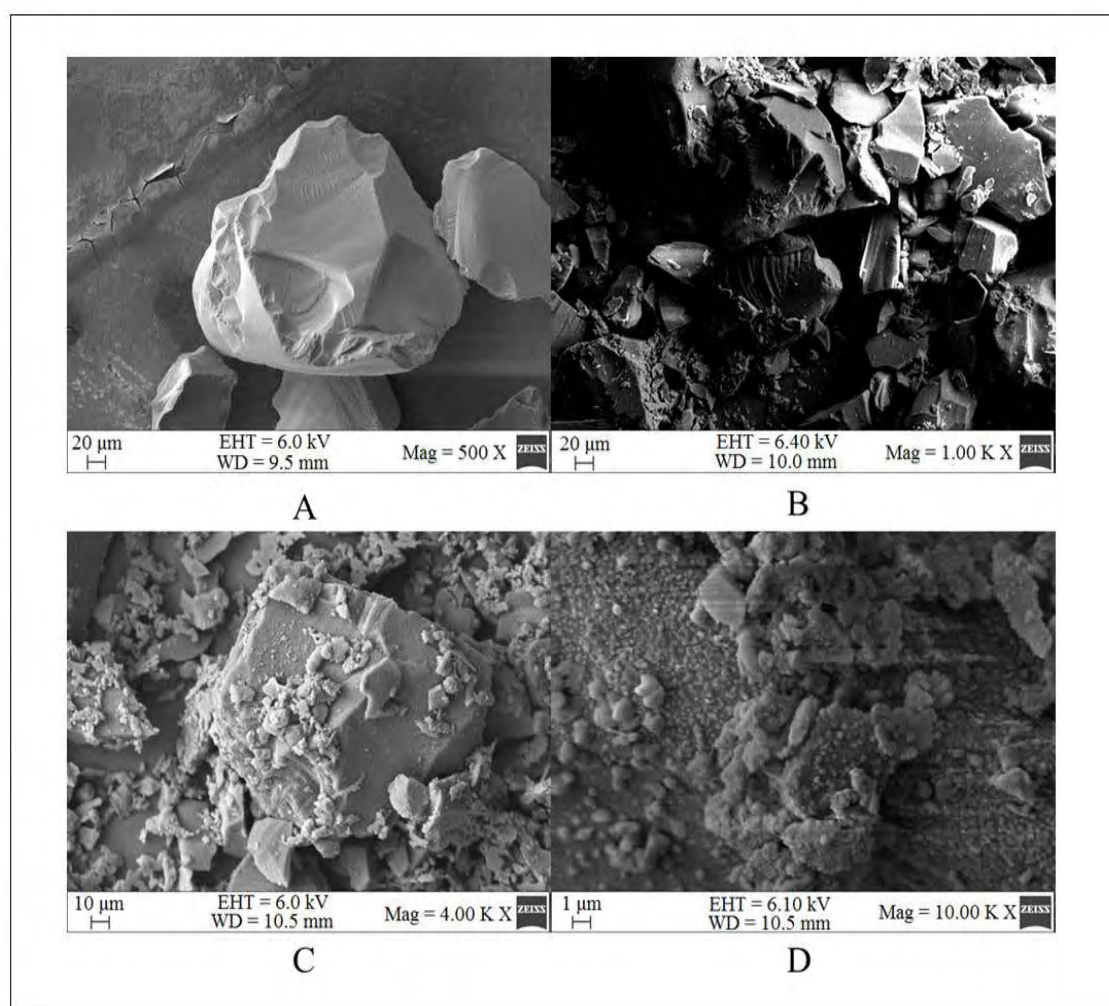
O segundo pico em - 65 ppm é predito ao $\text{RSi}(\text{OSi})_3$ e corresponde ao sinal T^3 , como mostra a Figura 25 (C). A presença dos sinais T^2 e T^3 confirmam que os grupos orgânicos estão ligados covalentemente a superfície da sílica. Os outros dois picos, em - 101 e - 110 ppm, são atribuídos aos sinais da superfície pura e são designados, respectivamente, para $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$, correspondente ao sinal de Q^3 , e $\text{Si}(\text{OSi})_4$, correspondente à sinal Q^4 .^{32,33}

3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas sobre a sílica pura e quimicamente modificada, de forma a detectar diferenças nas suas superfícies. As imagens de MEV de SGP, SG-PrCl e SG-Pr-TIOU são apresentadas na Figura 26, podemos observar que a aparência da esfera e o tamanho das três amostras foram similares, demonstrando que as

microesferas de sílica gel têm uma boa estabilidade mecânica e que não foram destruídos durante a reação.^{1,34} Podemos observar também que apareceram mais aglomerado sobre a superfície da amostra de SG-Pr-TIOU (C-D) em comparação com a da sílica gel pura (A), o que relativamente aumenta a área superficial específica, tornando-a propícia para uma rápida adsorção. Aparentemente, a superfície da sílica gel pura era lisa e tornou-se rugosa após as reações de modificação (Figura 26 A e D).

Figura 26. Micrografias da SGP 500X (A), SG-PrCl 1000X (B) e SG-Pr-TIOU 4000X e 10000X (C-D).



Fonte: Fonte: Dados do autor.

3.5.4 Análise elementar

Através dos percentuais de carbono, enxofre e nitrogênio, pode-se calcular o grau de funcionalização (G), que é geralmente encontrado em função dos sítios de enxofre e/ou nitrogênio na molécula de tiouréia, por massa de material. Esse cálculo também poderia ser

realizado utilizando os percentuais de carbono ou hidrogênio, porém, poderia ocorrer distorção de resultados. Para o carbono essa distorção pode ocorrer em função de grupos alcóxido remanescentes ou não hidrolisados, e para o hidrogênio é devido à influência da umidade, que interfere facilmente os valores encontrados de hidrogênio.³⁵

As porcentagens das análises elementares experimentais estão listadas na Tabela 6, bem como o grau de funcionalização do enxofre.

Tabela 6. Percentuais de carbono (C), enxofre (S), nitrogênio (N) e grau de funcionalização (G) para SG-Pr-TIOU.

SG-Pr-TIOU	C / %	S / %	N / %	G / mmol g ⁻¹
Experimental	17,25	6,85	6,05	2,14

Fonte: Dados do autor.

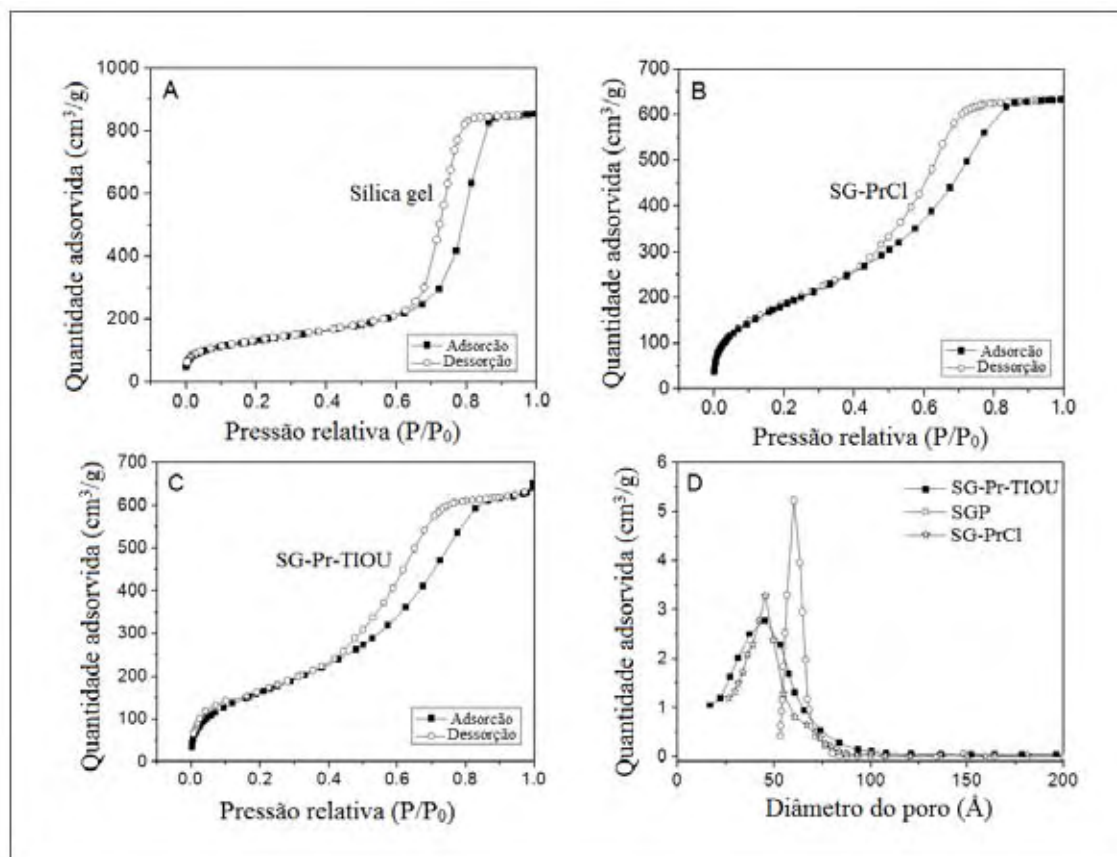
Com base na análise elementar do enxofre, a densidade de organofuncionalização (N_0) calculado foi de 2,14 mmol de 3-[(tiouréia)propil] grupos por grama de material SG-Pr-TIOU, um valor que é maior do que outros materiais semelhantes sintetizados na literatura,^{1,36} especialmente maior do que o obtido por Oliveira *et al.* (2009), tendo 130 % de grupos a mais imobilizados sobre a sílica 2,14 contra 0,93 mmol.²⁹ Vale ressaltar também que a SG-Pr-TIOU foi sintetizada pela rota heterogênea, na qual apresentou um grau de funcionalização e decorrente capacidade de adsorção maior do que a realizada por Oliveira *et al.* (2009), pela rota homogênea. Podemos dizer que tal diferença é resultado da rota sintética escolhida (*heterogênea*) bem como o uso de um desprotonante (NaH), que facilita a imobilização de compostos orgânicos sobre suportes inorgânicos. A quantidade de grupos orgânicos ligados à superfície da sílica por unidade de área (densidade superficial de moléculas) foi de $2,07 \times 10^{18}$ moléculas/m² ou 2,07 moléculas/nm², sabendo que a constante físico-química da sílica, α_{OH} , que é 5,0 OH/nm² (ver seção 3.1.1).

Qu *et al.*, (2013), funcionalizou a sílica gel com amidóxima e enxofre pela rota heterogênea e homogênea, os resultados apresentaram um grau de funcionalização e capacidade de adsorção maior para a rota heterogênea do que para homogênea 1,30 contra 0,88 respectivamente.³⁷

3.5.5 Porosidade e Área superficial

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos materiais SGP, SG-PrCl e SG-Pr-TIOU estão apresentadas na Figura 27 (A-C).

Figura 27. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da (A) SGP, (B) SG-PrCl, (C) SG-Pr-TIOU e distribuição do tamanho de poros da (D) SGP, SG-PrCl e SG-Pr-TIOU.



Fonte: Dados do autor.

Os três materiais são isotermas do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC com o tipo de histerese H1.³⁸⁻⁴⁰ Esta característica é muitas vezes obtida por sólidos mesoporosos contendo aglomerados de partículas esféricas de tamanho bastante uniforme e que é muito favorável para as reações realizadas na superfície da sílica gel.^{1,25} Após a reação com 3-cloropropiltrimetoxissilano e tiouréia, a histerese tornar-se característico do tipo H3 (ver Figura 21), indicando que a forma e a dimensão dos poros não estão bem definidos. Esta mudança na histerese faz com que fique evidente que as reações da sílica gel com 3-cloropropiltrimetoxissilano e tiouréia modificam a estrutura porosa, provocando uma ampliação da área superficial e uma diminuição do volume e do tamanho médio dos poros.³⁸⁻⁴⁰ A Tabela 7 apresenta a área superficial e o tamanho dos poros para os materiais SGP, SG-PrCl e SG-Pr-TIOU.

Tabela 7. Parâmetros da estrutura porosa da SGP, SG-PrCl e do SG-Pr-TIOU.

Amostras	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho médio dos poros (Å)
SPG ^a	466 +/- 1	0,61	60
SG-PrCl ^b	707 +/- 2	0,39	47
SG-Pr-TIOU ^c	658 +/- 2	0,34	45

^a Sílica gel pura; ^b Cloropropil-sílica gel; ^c 3-[tiouréiapropil]-sílica gel

Fonte: Dados do autor.

O aumento da área superficial indica que as moléculas funcionais ocupam parte do volume da parede dos poros, mas a disposição das moléculas dentro dos poros é irregular. Aparentemente, existem algumas regiões que apresentam uma densidade superficial elevada e baixa no mesmo material de grupos organofuncionais, causando a formação de protuberâncias sobre a superfície inicialmente lisa.

Além disso, a ligação de moléculas na interface causa a redução do volume total dos poros e do tamanho do núcleo no interior dos poros. A formação de superfície áspera dá origem a pequenos poros, que está em boa concordância com a ampliação da distribuição do tamanho do poro observado na Figura 27 (D) e com o aumento da área superficial (Tabela 7). É interessante observar que alguns artigos relatam uma redução da superfície da sílica gel após organofuncionalização. Este comportamento foi atribuído à obstrução dos poros devido à formação de uma camada de cobertura densa pelos grupos organofuncionais e/ou à coalescência de poros.³⁸⁻⁴⁰

Este conjunto de resultados fornece evidências de que as modificações na estrutura da superfície e na textura dos poros são determinados pela primeira etapa do processo de funcionalização, aparentemente como uma consequência da rota de imobilização em que as reações de acoplamento são empregados.³⁸⁻⁴⁰

3.6 SÍNTESE DO [3-(2,2-DIPYRIDILAMINA)PROPIL]-SÍLICA GEL

Na organofuncionalização do 3-[cloropropil]-sílica gel (*SG-PrCl*) com o composto 2,2'-dipiridilamina (*DPA*), o átomo de cloro (*Cl*) presente na estrutura e que está ligado covalentemente, por ser muito reativo, é facilmente substituído por bases mais fortes pela

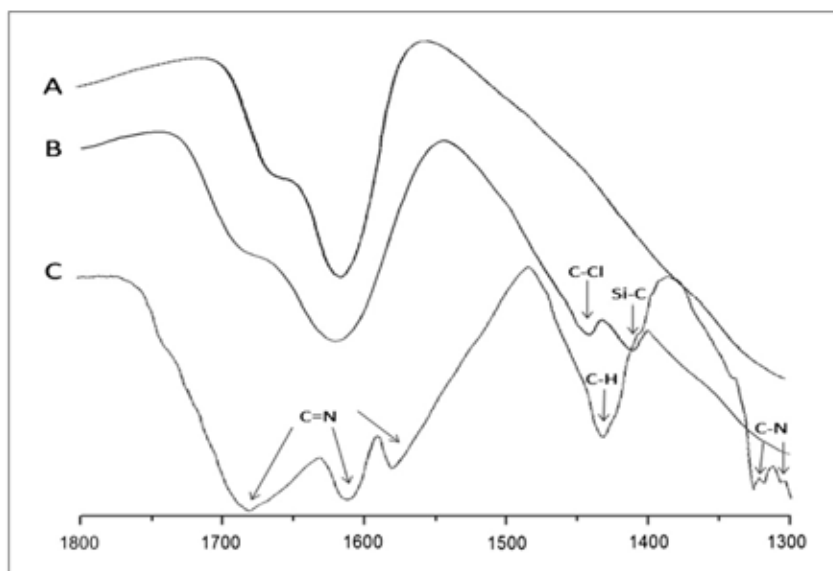
desprotonação causada pelo NaH, e representa um centro susceptível ao ataque nucleofílico.⁴¹ A ligação da molécula DPA, com a matriz, ocorre através do átomo de nitrogênio. A organofuncionalização resultou em um sólido de leve coloração amarela, descrito aqui como SG-Pr-DPA. O ligante DPA é um ligante bidentado de nitrogênio que pode coordenar-se ao SG-PrCl, obtendo um adsorvente de organosilicato estável, tendo ao mesmo tempo, três átomos de N doadores capazes de reagir com íons metálicos.

3.6.1 Caracterizações do [3-(2,2-dipiridilamina)propil]-sílica gel

3.6.1.1 Espectroscopia vibracional

A análise de infravermelho é uma tecnologia muito usada em processos de imobilização, para comparação entre o precursor e a superfície modificada, isso foi determinante para confirmar as características estruturais da sílica gel quimicamente modificada com 2,2'-dipiridilamina. Os espectros de FTIR de 1800 a 1300 cm^{-1} da sílica gel não modificada, SG-PrCl e SG-Pr-DPA estão demonstradas na Figura 28.

Figura 28. Espectros de FTIR da SGP (A), SG-PrCl (B) e SG-Pr-DPA (C).



Fonte: Dados do autor.

Na Figura 28 (B) o espectro de FTIR do SG-PrCl apresenta as bandas $\nu_{\text{C-Cl}}$ e $\nu_{\text{Si-C}}$ em 1440 cm^{-1} e 1409 cm^{-1} respectivamente, provenientes do agente sililante 3-

cloropropiltrimetoxisilano (*CPTS*), na qual, no espectro (A) da sílica gel pura estão ausentes. No espectro de FTIR da SG-Pr-DPA na Figura 28 (C) obtida após a reação com 2,2'-dipiridilamina, a banda $\nu\text{C}=\text{N}$ dos anéis da piridina são observados em 1681, 1617 e 1591 cm^{-1} , e a $\nu\text{C}-\text{N}$ aparece com duas bandas nítidas em 1316 e 1332 cm^{-1} , enquanto que a banda de deformação $\beta_{\text{C}-\text{H}}$ é observada em 1440 cm^{-1} ,^{42,43} que é uma prova clara de que o DPA, de fato, reagiu com a superfície de sílica inorgânica.

Tabela 8: Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do SG-Pr-DPA.

Frequências (cm^{-1}) SG-Pr-DPA	ATRIBUIÇÕES
1700 - 1550 (1681 - 1617 - 1591)	Deformação angular C=N
1460 - 1430 (1440)	Deformação axial C-H

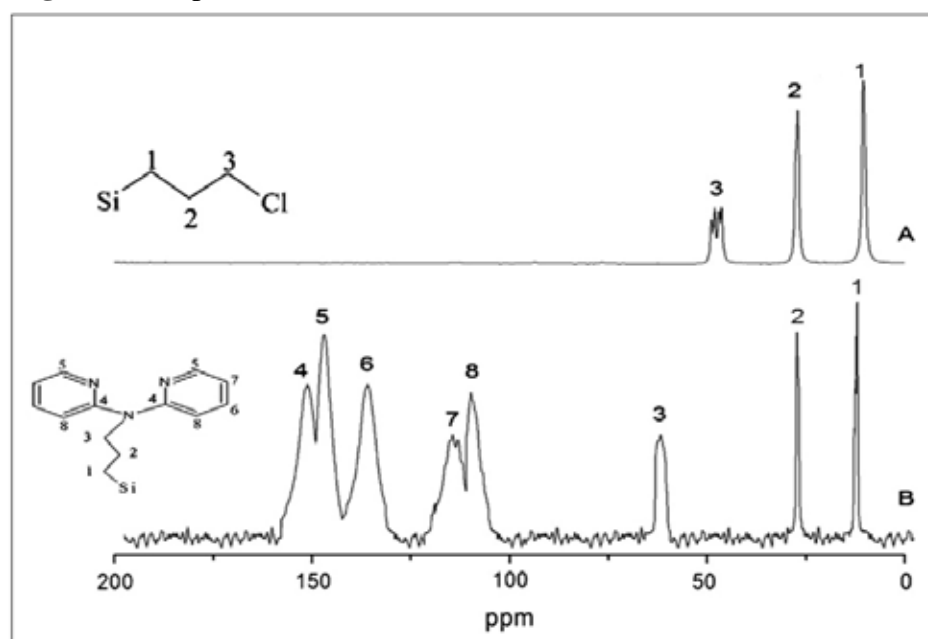
(-) Observado no espectro

Fonte: Dados do autor.

3.6.1.2 Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C e ^{29}Si

Na Figura 29 (A), o espectro de RMN ^{13}C do SG-PrCl mostra três picos da cadeia propil: em 10.4, 27 e 47 ppm referentes as ligações Si-C, -C- e C-Cl respectivamente.

Figura 29. Espectros de RMN ^{13}C dos materiais SG-PrCl (A) e SG-Pr-DPA (B).

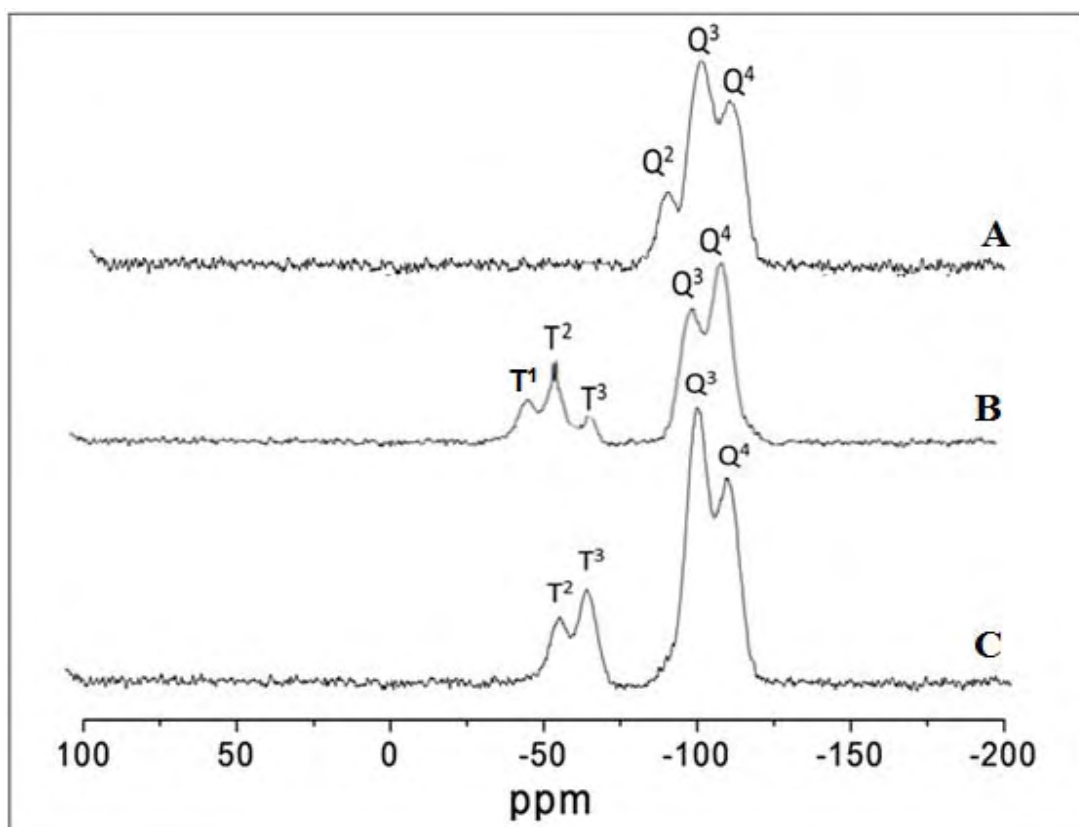


Fonte: Dados do autor.

No espectro (B) o material SG-Pr-DPA apresenta três picos nas regiões 14,4 ppm, 29,6 ppm e 64,6 ppm na qual são atribuídas aos carbonos da cadeia propil do agente sililante (CPTS). Esses sinais são esperados, uma vez que, mesmo após a imobilização sobre a sílica gel, a integridade da cadeia carbônica dos agentes foi preservada. Nos espectros de RMN ^{13}C da SG-Pr-DPA há um deslocamento dos três sinais de ressonância da cadeia propil do agente sililante, de 10,4 para 14,4 ppm; de 27 para 29,6 ppm e de 47 para 64,6 ppm referentes as ligações Si-C, -C- e C-Cl respectivamente. Os sinais nas regiões 112,4, 117, 138,7, 149,3 e 153,6 ppm aparecem devido a incorporação da 2,2'-dipiridilamina; esse sinal é característico dos grupos presentes na estrutura do DPA, comprovando a modificação da superfície do suporte.

O espectro de RMN ^{29}Si da sílica gel ilustrado na Figura 30 (A) apresenta três picos de ressonância: - 110 ppm, referente ao $\text{Q}^4 \text{Si}(\text{OSi}\equiv)_4$; -101 ppm, referente ao $\text{Q}^3 \text{HO-Si}(\text{OSi}\equiv)_3$ e -90 ppm, referente ao $\text{Q}^2 (\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_2$. Ancorando o grupo 3-cloropropil sobre a sílica, podemos observar que há uma alteração consideravelmente no espectro de RMN de ^{29}Si , como ilustrado na Figura 30 (B).

Figura 30. Espectros de RMN ^{29}Si no estado sólido do SGP (A), SG-PrCl (B) e SG-Pr-TIOU (C).



Fonte: Dados do autor.

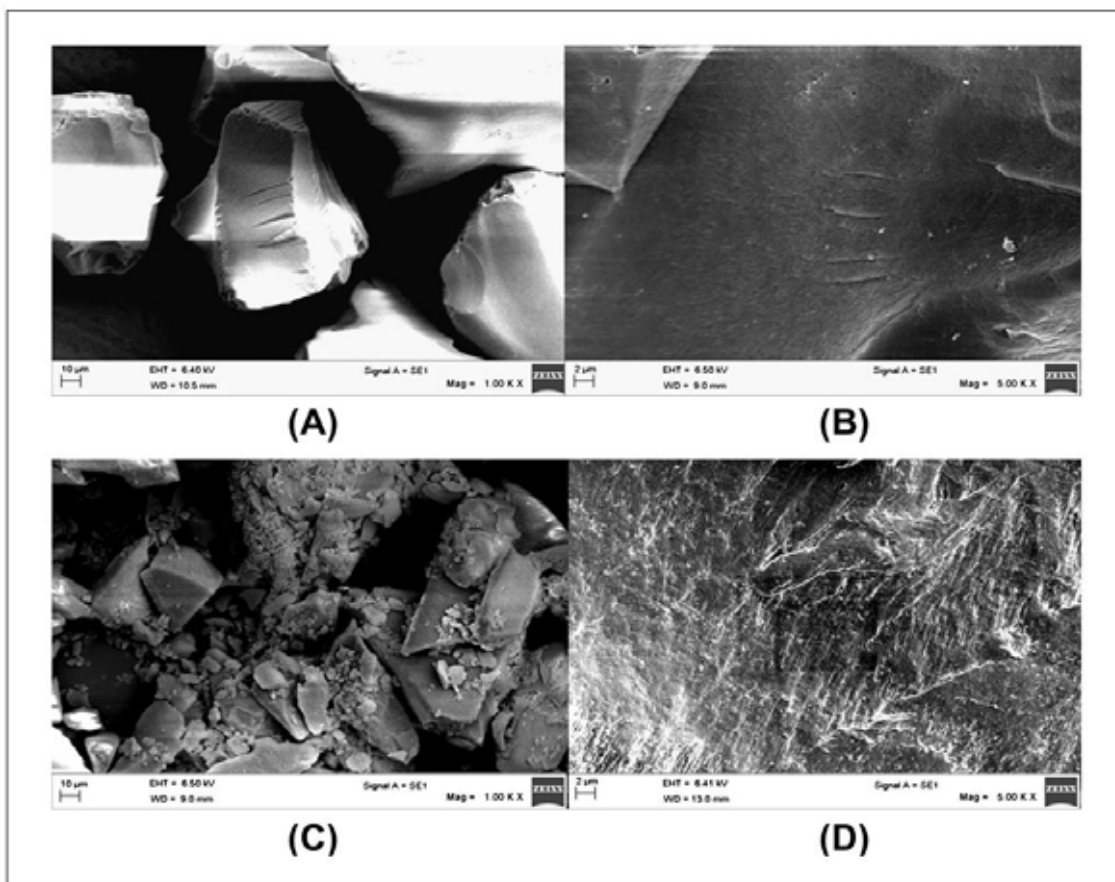
A intensidade de ressonância do pico - 101 ppm (Q^3) diminui e há um pequeno deslocamento para - 98 ppm, a ressonância de - 90 ppm desaparece, as duas mudanças indicam que os grupos silanóis estão envolvidos na ligação do sililante a sílica.^{31,32} Três novas ressonâncias aparecem no campo baixo, correspondente a três possíveis tipos de ligações da superfície.³² O primeiro pico em - 49 ppm refere-se ao sinal T^1 , o segundo em - 58 corresponde ao sinal T^2 e o terceiro pico em - 68 é predito ao sinal T^3 . O espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do material SG-Pr-DPA exibe quatro picos como demonstrado na Figura 30 (C). O primeiro em - 57 ppm pode ser atribuído ao átomo de silício do agente sililante ligado a um grupo hidroxila, formando a estrutura $RSi(OSi)(OH)_2$.^{32,33} Este sinal é referido geralmente como o sinal T^2 , como ilustrado na Figura 25 (B). O segundo pico em - 65 ppm é predito ao $RSi(OSi)_3$ e corresponde ao sinal T^3 , como mostra a Figura 25 (C). A presença dos sinais T^2 e T^3 confirmam que os grupos orgânicos estão ligados covalentemente a superfície da sílica. Os outros dois picos, em - 101 e - 110 ppm, são atribuídos aos sinais da superfície pura e são designados, respectivamente, para $Si(OSi)_3OH$, correspondente ao sinal de Q^3 , e $Si(OSi)_4$, correspondente à sinal Q^4 .^{32,33}

3.6.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas sobre a sílica pura e quimicamente modificada, de forma a detectar diferenças nas suas superfícies. As imagens de MEV de SGP e SG-Pr-DPA foram obtidas na ampliação de 1000X e 5000X. A baixa ampliação das imagens da sílica gel pura (SGP) e da [3-(2,2-dipiridilamina)propil]-sílica gel (SG-Pr-DPA) ilustradas na Figura 31 (A e C) foram apresentadas para esclarecer a não-aglomeração das partículas da sílica gel após o tratamento do suporte, reivindicando a distribuição regular dos grupos funcionais sobre toda superfície.

Aparentemente, a superfície da sílica gel pura era lisa e tornou-se áspera após as reações de modificação como demonstrado na Figura 31 (B e D). Pode-se observar que o tamanho e o aspecto das partículas destas duas amostras são semelhantes, mostrando que a sílica gel possui ótima estabilidade mecânica e que não foram destruídas durante toda reação.¹

Figura 31. Micrografias de MEV da sílica gel pura (A e B) e SG-Pr-DPA (C e D).



Fonte: Dados do autor.

3.6.1.4 Análise elementar

A análise elementar de nitrogênio (experimental 10,85%) foi de maior importância na caracterização do novo material SG-Pr-DPA.

Com os dados da análise elementar de nitrogênio foi possível calcular a quantidade de moléculas DPA ancoradas na superfície da sílica baseando-se na porcentagem de nitrogênio.

Como a análise elementar apresentou 10,85 % de nitrogênio. Sendo que o grupo orgânico DPA apresenta em sua composição três átomos de nitrogênio, foi possível calcular a quantidade de grupos orgânicos ligados na superfície do material, de acordo com a Equação 2.

$$\frac{\%N/100}{n \times A} = \text{mols ancorados} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde, % N é a porcentagem de nitrogênio encontrado na análise elementar, n o número de átomos de nitrogênio no ligante e A é a massa atômica do nitrogênio.

Portanto:

$$\frac{10,85/100}{3 \times 14 \text{ g mol}^{-1}} = 2,58 \times 10^{-3} \text{ mols g}^{-1} \text{ ou } 2,58 \text{ mmols}$$

A densidade de organofuncionalização (N_0) calculado foi de 2,58 mmol de [3-(2,2-dipiridilamina)propil] grupos por grama de material SG-Pr-DPA.

O grau de organofuncionalização da sílica pode ser calculado utilizando os valores da Área superficial específica (S_{BET}) e da análise elementar de nitrogênio. A quantidade de grupos orgânicos ligados à superfície da sílica por unidade de área (densidade superficial de moléculas) pode ser calculado pela Equação 3.

$$d = \frac{N_0 \times N}{S_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

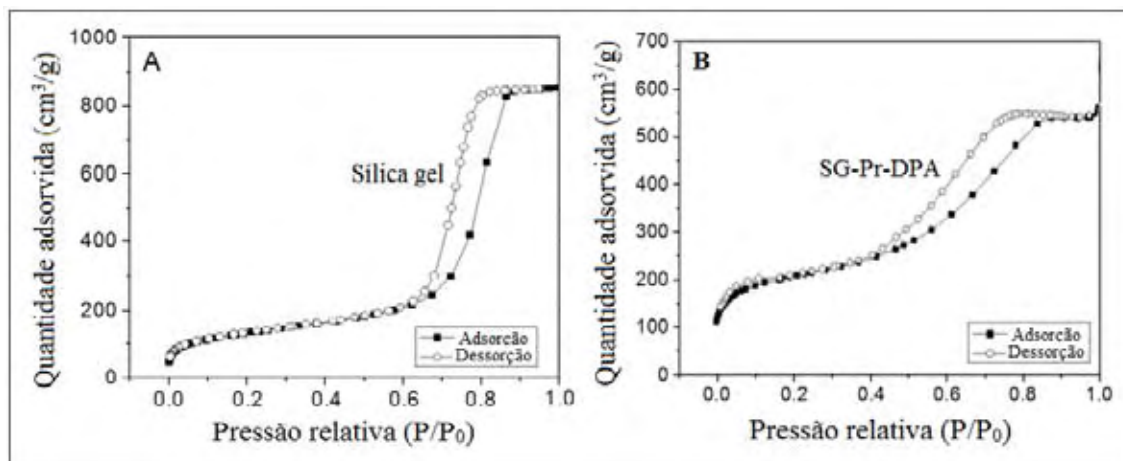
Onde d é densidade superficial de moléculas (moléculas/ nm^2), N_0 a quantidade de ligantes imobilizados (mol g^{-1}), N o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas) e S_0 a área superficial específica da sílica organofuncionalizada ($S_{\text{B.E.T.}} \cdot \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$). Portanto,

$$d = \frac{2,58 \times 10^{-3} \times 6,023 \times 10^{23}}{628} = 2,47 \times 10^{18} \text{ moléculas m}^{-2} \text{ ou } 2,470 \text{ moléculas nm}^{-2}$$

3.6.1.5 Porosidade e Área superficial

A partir das isotermas de adsorção-dessorção foi possível observar que o volume de N_2 adsorvido aumenta abruptamente a uma pressão média relativa (P/P_0), indicando a condensação capilar de nitrogênio dentro da estrutura mesoporosa, o que confirma a característica da sílica gel pura possuir uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H1, enquanto que o SG-Pr-DPA trás uma mudança de histerese do tipo H1 para o H3 como ilustrado na Figura 32.

A reação da sílica gel com 3-cloropropiltrimetoxisilano e 2,2'-dipiridilamina modificam a estrutura porosa, provocando uma ampliação da área superficial e uma diminuição do volume e do tamanho médio dos poros.³⁸⁻⁴⁰ A Tabela 9 apresenta a área superficial e o tamanho dos poros para os materiais SGP, SG-PrCl e SG-Pr-DPA.

Figura 32. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da (A) Sílica gel, (B) SG-Pr-DPA.

Fonte: Dados do autor.

Tabela 9. Parâmetros da estrutura porosa da SGP, SG-PrCl e do SG-Pr-DPA.

Amostras	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho médio dos poros (Å)
Sílica gel	469	0,62	60
+Cloropropil	702	0,36	54
+DPA	628	0,32	53

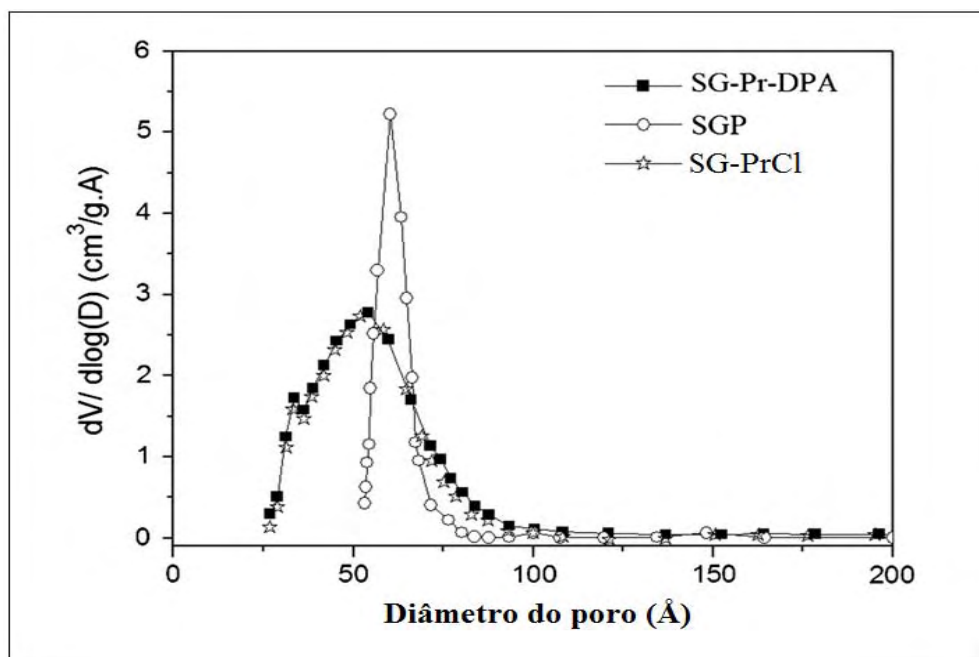
Fonte: Dados do autor.

O aumento da área superficial indica que as moléculas funcionais ocupam parte do volume da parede dos poros, mas a disposição das moléculas dentro dos poros não é regular. Aparentemente, existem algumas regiões que apresentam uma densidade superficial mais alta e outra mais baixa de grupos organofuncionais, causando a formação de protuberâncias sobre a superfície inicialmente lisa.³⁸⁻⁴⁰

Além disso, a ligação de moléculas na interface causa a redução do volume total de poros e do tamanho do núcleo no interior dos poros. A formação de superfície áspera dá origem a pequenos poros, que está em boa concordância com a ampliação da distribuição do tamanho do poro observado na Figura 33 e com o aumento da área superficial (Tabela 9). Apesar de alguns artigos⁴⁴⁻⁴⁶ relatarem uma redução da superfície da sílica gel após organofuncionalização, este trabalho mostra claramente que, após a organofuncionalização a interface dos poros da sílica torna-se mais áspero, o que provoca o aumento da área superficial, devido, a cobertura não uniforme da superfície dos poros com 3-

cloropropiltrimetoxissilano, resultado da diversidade dos grupos silanóis superficiais (vicinais, germinais, isolados). Esta interpretação está de acordo com a eliminação incompleta dos grupos silanóis superficiais, extensivamente relatados na literatura,⁴⁷ ou seja, a acessibilidade das moléculas reacionais para as pequenas cavidades (poros) é impedida, permitindo regiões de alta e baixa densidade superficial de moléculas de organofuncionais.

Figura 33. Distribuição do tamanho de poros da SGP, SG-PrCl e SG-Pr-DPA.



Fonte: Dados do autor.

3.7 SÍNTESE DO OCTA[3-(2,2'-DIPYRIDILAMINA)PROPIL]-OCTASILSESQUIOXANO

Os precursores oligoméricos poliédricos silsesquioxano (POSS) foram preparados a partir da hidrólise de 3-cloropropiltrióxissilano em metanol, sob condições ácidas. O T₈-PrCl reagiu com DPA em uma razão molar de 1:16, na presença de NaH, durante 22 h, permitindo que ocorra a desprotonação para realizar a substituição nucleofílica nos átomos de carbono halogenados do T₈-PrCl.²⁸ O material resultou em um sólido amarelado, denominado de T₈-Pr-DPA.

3.7.1 Caracterizações do T₈-Pr-DPA

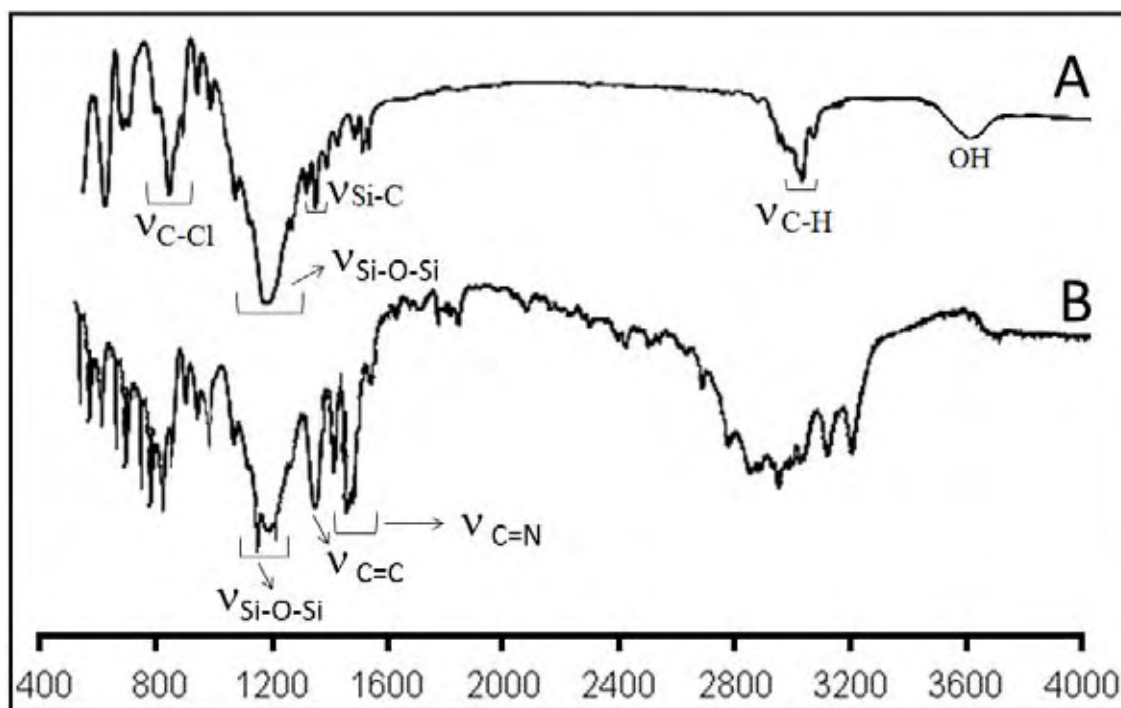
3.7.1.1 Espectroscopia vibracional

A radiação na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético, situado entre as regiões do visível e das microondas. A região de maior interesse para a avaliação da estrutura molecular do T₈-PrCl e T₈-Pr-DPA está entre 1000 e 1500 cm⁻¹, porém os espectros foram tirados de 400 a 4000 cm⁻¹.

A intensidade das bandas pode ser expressa como transmitância (*T*) ou absorbância (*A*). A radiação no infravermelho, quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de vibração e rotação molecular.

Existem dois tipos principais de vibrações moleculares: as deformações axiais e as angulares. Estas deformações absorvem radiações características para cada tipo de ligação em regiões específicas, dependendo das massas relativas dos átomos, das forças, das ligações e da geometria molecular. O espectro na região do infravermelho do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano está ilustrado na Figura 34 (A).

Figura 34. Espectros de FTIR do T₈-PrCl (A) e T₈-Pr-DPA (B).



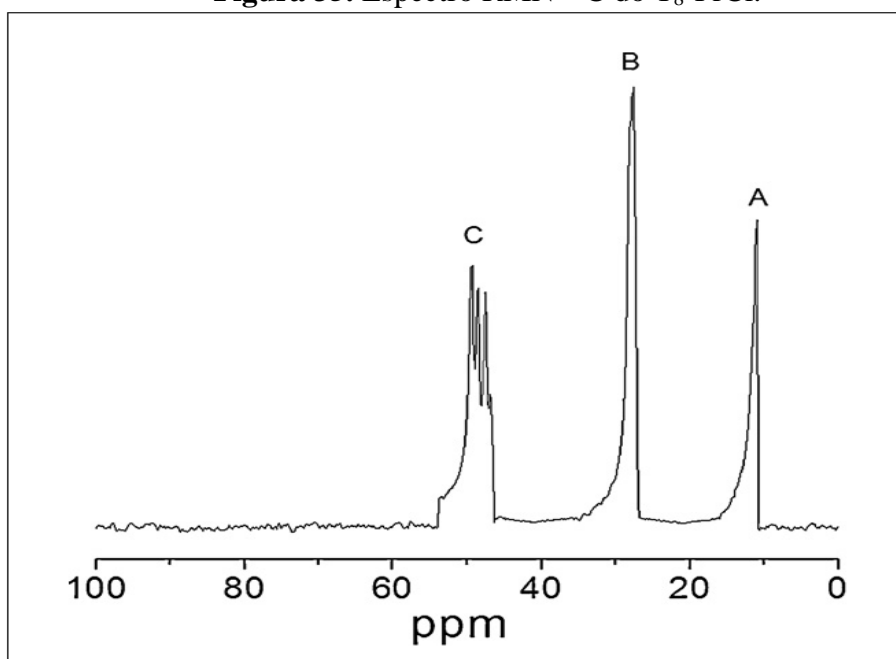
Fonte: Dados do autor.

A banda de absorção em aproximadamente 1100 cm^{-1} do espectro (A) corresponde ao estiramento simétrico $\nu\text{Si-O-Si}$, que é típica de um oligosilsesquioxano em forma de gaiola.⁴ Em uma região aproximadamente de 812 cm^{-1} aparece a banda correspondente às vibrações de deformação axial da ligação $\nu\text{C-Cl}$. A banda na região próxima a 1274 cm^{-1} é atribuída à deformação axial $\nu\text{Si-CH}_2$. A banda em aproximadamente 2955 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do $\nu\text{C-H}$. As bandas próximas às regiões de 3580 a 3650 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial do $\nu\text{O-H}$ devido a H_2O livre.⁴⁸⁻⁵⁰

No espectro de FTIR (B) do novo nanomaterial $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ obtido após a reação com DPA, a banda $\nu\text{C=N}$ do anel da piridina é observada em 1591 cm^{-1} , a banda $\nu\text{C-N}$ aparece em 1352 cm^{-1} , enquanto que as bandas típicas C-H do grupo aromático são observadas em 3052 , 3179 e 3253 cm^{-1} e as bandas dos hidrocarbonetos alifáticos CH_2 são observadas em 2868 e 2943 cm^{-1} . A banda característica $\nu\text{Si-O-Si}$ do POSS é ligeiramente deslocada de seu valor inicial de 1100 a 1095 cm^{-1} .

3.7.1.2 Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C e ^{29}Si

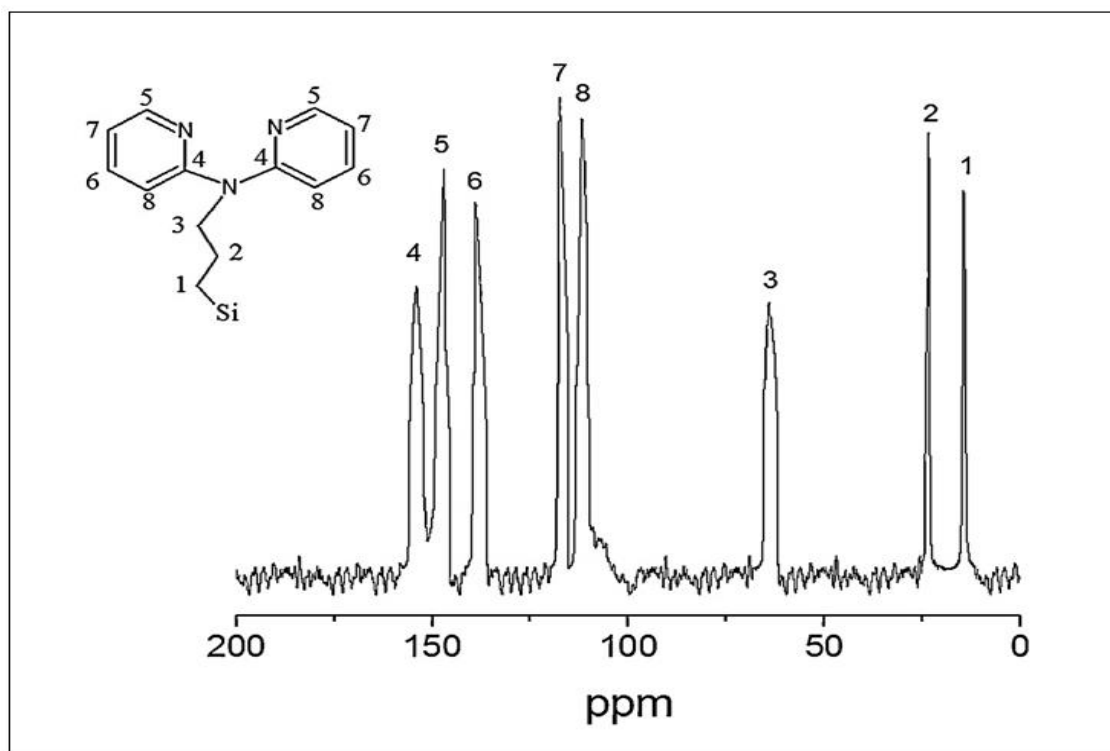
A ressonância magnética nuclear de carbono 13 permite analisar o ambiente químico das cadeias pendentes à superfície do silsesquioxano. A análise dessa vizinhança permite enriquecer aspectos estruturais dos materiais sintetizados. A Figura 35 apresenta o espectro de ressonância para o material $\text{T}_8\text{-PrCl}$.

Figura 35. Espectro RMN ^{13}C do $\text{T}_8\text{-PrCl}$.

Fonte: Dados do autor.

O espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do nanomaterial $\text{T}_8\text{-PrCl}$ exibe três sinais de carbono da cadeia propil do agente sililante em 9,6 (Si-CH_2) (A), 26,6 ($-\text{CH}_2-$) (B) e em 47,4 ppm ($\text{CH}_2\text{-Cl}$) (C). Os três sinais de carbono são deslocados para 14,4 (Si-CH_2), 23 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$) e 63,5 ppm ($\text{CH}_2\text{-N}$) no espectro do $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$, um deslocamento maior foi observado ao carbono que após a reação com DPA encontra-se ao lado do nitrogênio. Os sinais nas regiões 112.2, 116.8, 138.4, 148 e 154.5 ppm aparecem devido a incorporação da 2,2'-dipiridilamina; esse sinal é característico dos grupos presentes na estrutura do DPA, comprovando a modificação da superfície do suporte, como ilustrado na Figura 36.

Figura 36. Espectro RMN ^{13}C do $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$.

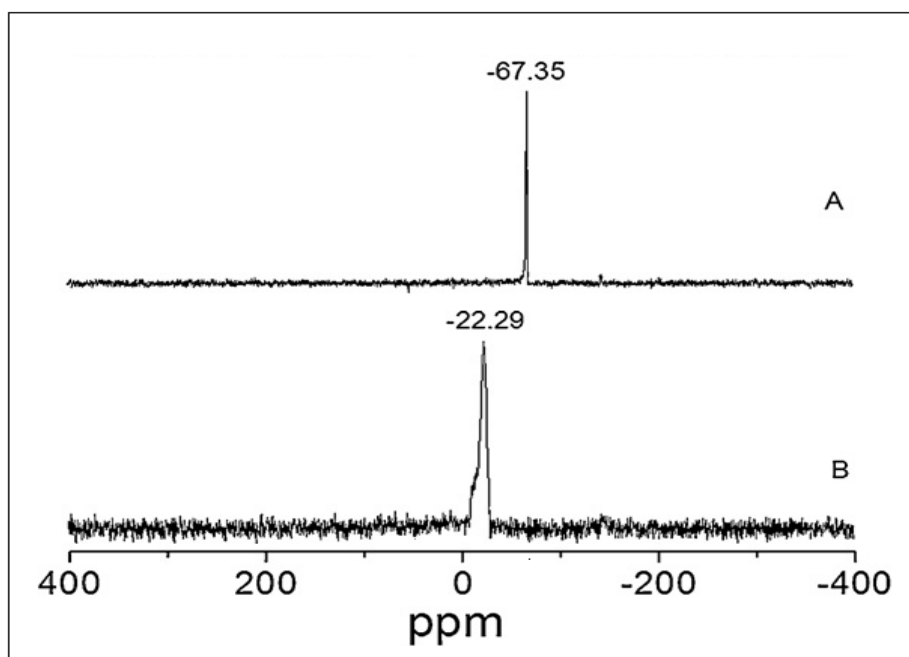


Fonte: Dados do autor.

A análise dos núcleos do isótopo 29 do silício desse tipo de material híbrido inorgânico-orgânico no estado sólido é de extrema importância com relação à imobilização da molécula orgânica no suporte inorgânico. Verificando os espectros de silício confirma-se a ligação entre o carbono do grupo propil e o silício da superfície.

O espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ na Figura 37 (A) mostra um único pico em - 67,35 ppm, que vem em um intervalo observado para o mesmo composto por outros autores (-66,2 a -68) e é típica de uma espécie de T_3 [$\text{T}^m = \text{RSi}(\text{OSi})_m(\text{OR}')_{3m}$].^{51,52}

No espectro de RMN ^{29}Si do $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ na Figura 37 (B) um único pico de ressonância tem sido observado, em -22,29 ppm, o que confirma que todos os átomos de Cl são substituídos por grupos de DPA, levando a uma mudança considerável no ambiente.

Figura 37. Espectro RMN ^{29}Si do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ (A) e $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ (B).

Fonte: Dados do autor.

3.7.1.3 Análise elementar

O nanomaterial $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ foi submetido à análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio e os percentuais estão demonstrado na Tabela 10.

Tabela 10. Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) teórico/experimental e grau de funcionalização (G) para $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$.

$\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$				
$\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$	C / %	H / %	N / %	G / mmol g ⁻¹
Teórico	59,06	5,34	15,90	-
Experimental	59,18	5,90	15,56	3,70

Fonte: Dados do autor.

Com base na análise de nitrogênio à organofuncionalização (G) foi calculada dando um valor de 3,70 mmol de grupos 2,2'-dipiridilamina por grama de material de $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$,

confirmando assim que ocorreu a incorporação do DPA nos oito braços ligados ao silsesquioxano.

3.8 REFERÊNCIAS

- 1 YIN, P.; TIAN, Y.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; TANG, Q. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 129, p. 168-175, 2011.
- 2 LESSI, P.; DIAS FILHO, N. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 327, p. 183-190, 1996.
- 3 DIAS FILHO, N. L.; MARANGONI, F.; COSTA, R. M. Preparation, characterization, and CuX_2 and CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , ClO_4^-) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 313, p. 34-40, 2007.
- 4 BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, Easton, v. 95, p. 1409-1430, 1995.
- 5 PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J.; JANOWSKI, B.; PIELICHOWSKI, J. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Containing Nanohybrid Polymers. **Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers Advances in Polymer Science**, Berlin, v. 201, p. 225-296, 2006.
- 6 SIMERLY, T.; MILLIGAN, T.; MOHSENI, R.; VASILIEV, A. Immobilization of ethylene bis-indenyl ligands on functionalized silica gel. **Tetrahedron Letters**, New York, v. 53, p. 5297-5301, 2012.
- 7 MURESEANU, M.; REISS, A.; CIOATERA, N.; TRANDAFIR, I.; HULEA, V. Mesoporous silica functionalized with 1-furoyl thiourea urea for Hg(II) adsorption from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 182, p. 197-203, 2010.
- 8 CHIRON, N.; GUILLET, R.; DEYDIER, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. **Water Research**, New York, v. 37, p. 3079-3086, 2003.
- 9 NUNES, C.D.; VALENTE, A.A.; PILLINGER, M.; ROCHA, J.; GONÇALVES, I.S. Molecular Structure-Activity Relationships for the Oxidation of Organic Compounds Using Mesoporous Silica Catalysts Derivatized with Bis(halogeno) dioxomolybdenum(VI) Complexes. **Chemistry a European Journal**, Weinheim, v. 9, p. 4380-4390, 2003.
- 10 JACQUES, R. A.; BENRNARDI, R.; CAOVILO, M; LIMA, E. C.; PAVAN, F. A.; VAGHETTI, J. C. P.; AIROLDI, C. Removal of Cu(II), Fe(III), and Cr(III) from aqueous solution by aniline grafted silica Gel. **Separation Science and Technology**, New York, v. 42, p. 591-609, 2007.

- 11 LEYDEN, D. E.; LUTTREL, G. H. Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 47, p. 1612-1617, 1975.
- 12 CESTARI, A. R.; AIROLDI, C. Diamine immobilization on silica gel through the sol-gel process and increase in the organic chain by using Glutaraldehyde followed by Ethylenediamine. **Langmuir**, Washington, DC, v. 13, p. 2681-2686, 1997.
- 13 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 496-503, 2000.
- 14 ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Atkins' physical chemistry**. 8. ed. New York: Oxford Press, 2006.
- 15 ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, 1999.
- 16 GNANASEKARAN, D.; MADHAVAN, K.; REDDY, B.S.R. Developments of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS), POSS nanocomposites and their applications: A review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, New Delhi, v. 68, p. 437-464, 2009.
- 17 QUADRELLI, E. A.; BASSET, J. M. On silsesquioxanes' accuracy as molecular models for silica-grafted complexes in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, New York, v. 254, p. 707-728, 2010.
- 18 ZHANG, X.; SUN, J.; FANG, S.; HAN, X.; LI, Y.; ZHANG, C. Thermal, crystalline, and mechanical properties of Octa(3-chloropropylsilsesquioxane) /Poly(L-lactic acid) Hybrid Films. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 122, p. 296-303, 2011.
- 19 HANDKE, M.; KOWALEWSKA, A. Siloxane and silsesquioxane molecules-precursors for silicate materials. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 79, p. 749-757, 2011.
- 20 CARMO, D.R.; CASTRO, G.R.; MARTINES, M.A.U.; DIAS FILHO, N.L.; STRADIOTTO, N.R. Adsorption and electropolymerization of toluidine blue on the nanostructured octakis(hydridodimethylsiloxo)-octasilsesquioxane surface. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 43, p. 3286-3296, 2008.
- 21 CHANGYOU, Y.; CHUNYE, H. Synthesis and characterization of cage-like octa(γ -chloropropyl) silsesquioxano. **National Natural Science Foundation of China**, Beijing, v. 2, p. 26, 200.
- 22 CALLISTER J. W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 2008.
- 23 SILVEIRA, T. F. S. da. **Potencialidade analítica de um silsesquioxano e uma sílica organofuncionalizados com imidazol**. 2012. 111 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2012.

- 24 DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 76-77, p. 137-152, 1998.
- 25 SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- 26 PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 85, p. 3533-3543, 1963.
- 27 MERTSCHENK, B.; BECK, F.; BAUER, W. Thiourea and thiourea derivatives. In: BOHNET, M. (Ed.). **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. v. 26.
- 28 SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G. C; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.
- 29 OLIVEIRA, F. J. V.; SILVA FILHO, E. C.; JR. MELO, M. A.; AIROLDI, C. Modified coupling agents based on thiourea, immobilized onto silica. Thermodynamics of copper adsorption. **Surface Science**, Amsterdam, v. 603, p. 2200-2206, 2009.
- 30 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**. Orlando: Saunders College, 1996.
- 31 PFLEIDERER, B.; ALBERT, K.; BAYER, E. Investigations by ²⁹Si cross-polarization magic angle spinning NMR spectroscopy of reaction pathways of silica gel polyfunctional modification. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 506, p. 343-355, 1990.
- 32 SUDHOLTER, E. J. R.; HUIS, R.; HAYS, G. R.; ALMA, N. C. M. Solid-state Silicon-29 and Carbon-13 NMR spectroscopy using Cross-Polarization and Magic-Angle-Spinning techniques to characterize 3-Chloropropyl and 3-Aminopropyl-Modified Silica Gels. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 103, p. 554-560, 1985.
- 33 BRAMBILLA, R.; PIRES, G. ; DOS SANTOS, J. H. Z.; MIRANDA, M. S. L. Octadecylsilane hybrid silicas prepared by the sol-gel method: Morphological and textural aspects. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 312, p. 326-332, 2007.
- 34 BABOORAM, K.; FRANCIS, B.; BISSESSUR, R.; NARAIN, R. Synthesis and characterization of novel (amide-imide)-silica composites by the sol-gel process. **Composites Science and Technology**, New York, v. 68, p. 617-624, 2008.
- 35 LOPES, E. C. N.; SOUSA, K. S.; AIROLDI, C. Chitosan-cyanuric chloride intermediary as a source to incorporate molecules- Thermodynamic data of copper/biopolymer interactions, **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 483, p. 21-28, 2009.
- 36 SALES, J. A. A.; FARIA, F. P.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations. **Polyhedron**, Oxford, v. 23, p. 719-725, 2004.

- 37 QU, R.; ZHANG, Y.; QU, W.; SUN, C.; CHEN, J.; PING, Y.; CHEN, H.; NIU, Y. Mercury adsorption by sulfur- and amidoxime-containing bifunctional silica gel based hybrid materials. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 219, 51-61, 2013.
- 38 SANTILLI, C. V.; DIAS FILHO, N. L.; PULCINELLI, S. H.; MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. N₂ adsorption isotherms study of the texture changes in silica gel modified by organofunctional groups. **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 15, p. 1450-1453, 1996.
- 39 AGUADO, J.; ARSUAGA, J. M.; ARENCIBIA, A.; LINDO, M.; GASCÓN, V. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, p. 213-221, 2009.
- 40 BLITZ, I. P.; BLITZ, J. P.; GUNKO, V. M.; SHEERAN, D. J. Functionalized silicas: Structural characteristics and adsorption of Cu (II) and Pb (II). **Colloids and surfaces A. Physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 307, p. 83-92, 2007.
- 41 ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C. de; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1976.
- 42 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**, Amsterdam, v. 52, p. 965-972, 2006.
- 43 DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. Adsorption at Silica, Alumina and related surfaces. In: SOMASUNDARAN, P. (Ed). . 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. v. 1, p. 209.
- 44 VOLLET, D. R.; MOREIRA, J. C.; KUBOTA, L. T.; VARELA, J. A.; GUSHIKEN, Y. Small angle X-ray scattering study of structural changes in silica gel modified with organofunctional groups. **Colloids and surfaces A. Physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 40, p. 1-8, 1989.
- 45 UNGER, K. K.; BECKER, N.; ROUMELIOTIS, P. Recent developments in the evaluation of chemically bonded silica packings for liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 125, p. 115-127, 1976.
- 46 MOREIRA, W. C.; GUSHIKEM, Y.; NASCIMENTO, O. R. Adsorption and structure of MCl₂ (M=CO²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺) complex species on a chemically modified silica gel surface with 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 150, p. 115-120, 1992.
- 47 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990.
- 48 LAURENT'EV, V. I.; VORONKOV, M. G.; KOVRIGIN, V. M. Substituted Perethylhomooligosquisiloxanes, studied By Chromatographic-Mass Spectrometry. **Zhurnal Obshchei Khimii**, Moskva, v. 50, p. 382-388, 1980.

49 JAFFRES, P. A.; MORRIS, R. E. Synthesis of highly functionalized dendrimers based on polyhedral silsesquioxane cores. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, London, v. 16, p. 2767-2770, 1998.

50 TOMALIA, D. A.; BAKER, H.; DEWALD, J. R.; HALL, M.; KALLOS, G.; MARTIN, S.; ROECK, J.; RYDER, J.; SMITH, P. A new class of polymers - starburst-dendritic macromolecules. **Polymer Journal**, Tokyo, v. 17, p. 117-132, 1985.

51 PROVATAS, A.; LUFT, M.; MU, J. C.; WHITE, A. H.; MATISONS, J. G.; SKELTON, B. W. Silsesquioxanes: Part I: a key intermediate in the building of molecular composite materials. **Journal of Organometallic Chemistry**, New York, v. 565, p. 159-164, 1998.

52 BROOKS, R. R.; PRESLEY, B. J.; KAPLAN, I. R. APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic-absorption spectrophotometry. **Talanta**, Amsterdam, v. 14, p. 809-816, 1967.

4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO E NÃO AQUOSO SOBRE A SUPERFÍCIE DE HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS FUNCIONALIZADOS COM TIOURÉIA E 2,2'-DIPYRIDILAMINA

4.1 INTRODUÇÃO

A importância da aplicação de novos adsorventes em processos de adsorção de íons metálicos reside no fato de que a poluição ambiental dos mananciais hídricos por íons metálicos, devido ao seu caráter de não degradabilidade e tendência de serem acumulativos no corpo humano, tornou-se assunto de interesse público e da comunidade científica em geral, incluindo os países desenvolvidos e em desenvolvimento. Esses metais pesados, não degradáveis, podem participar dos ciclos ecobiológicos globais nos quais as águas são os principais vetores de distribuição.

Portanto, continua a ser um tema atual a utilização de grupos imobilizados sobre suportes porosos para adsorção de íons metálicos em soluções aquosas e/ou não aquosas, e também como fases reversas em cromatografia líquida de alta eficiência. Portanto, superfícies contendo grupos funcionais específicos, sendo bem caracterizadas, permitem extensas aplicações em grande variedade de atividades tecnológicas.¹

Muitas técnicas têm sido usadas para reduzir a concentração de metais pesados presentes em soluções. Técnicas de precipitação química e filtração, oxidação e redução química, tratamento eletroquímico, osmose reversa, extração por solvente e evaporação, mostram diversas desvantagens, tais como, alto custo, remoção incompleta de metais, baixa seletividade, alta demanda de energia e geração de lamas (detritos) que são difíceis de eliminar. Por outro lado, a adsorção continua a ser uma técnica bem estabelecida e atual para reduzir a concentração de metais pesados de meio aquoso e não aquoso.

4.1.1 Estudos de adsorção de íons metálicos

Este capítulo discute a aplicação da sílica gel funcionalizada com tiouréia e 2,2'-dipiridilamina e do silsesquioxano modificado com 2,2'-dipiridilamina para a adsorção em batelada dos íons Fe (III), Cd (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) e Co (II) para o material SG-Pr-TIOU em meio aquoso e não aquoso, já para os materiais funcionalizados com 2,2'-dipiridilamina foram utilizados os íons de Fe (III), Cr (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II) e Pb (II) em meio aquoso e Fe (III), Cr (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Co (II) em solução etanólica e cetônica. O comportamento da adsorção frente aos efeitos da dose de adsorvente na solução, estudos do tempo de equilíbrio, estudos de concentrações, aplicações dos modelos de isotermas, aplicações dos modelos de cinética e estudos termodinâmicos foram estudados.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Adsorção

4.2.1.1 Efeitos da dose de adsorvente

Utilizou-se um balão de fundo chato de 250 mL para fazer a solução padrão para cada metal em meio aquoso e não aquoso, de concentração 5×10^{-3} mol/L. Em seguida, adicionou-se 20 mL da solução padrão em oito erlenmeyers e diluiu-se com o solvente desejado (água, etanol ou acetona) até completar 50 mL. Depois se pesou os adsorventes em uma balança analítica variando a dosagem de 10 a 100 mg para o SG-Pr-TIOU e de 3 a 40 mg para os materiais SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA adicionando-os nos respectivos erlenmeyers, sob agitação magnética em temperatura ambiente por duas horas.

4.2.1.2 Estudos do tempo de equilíbrio

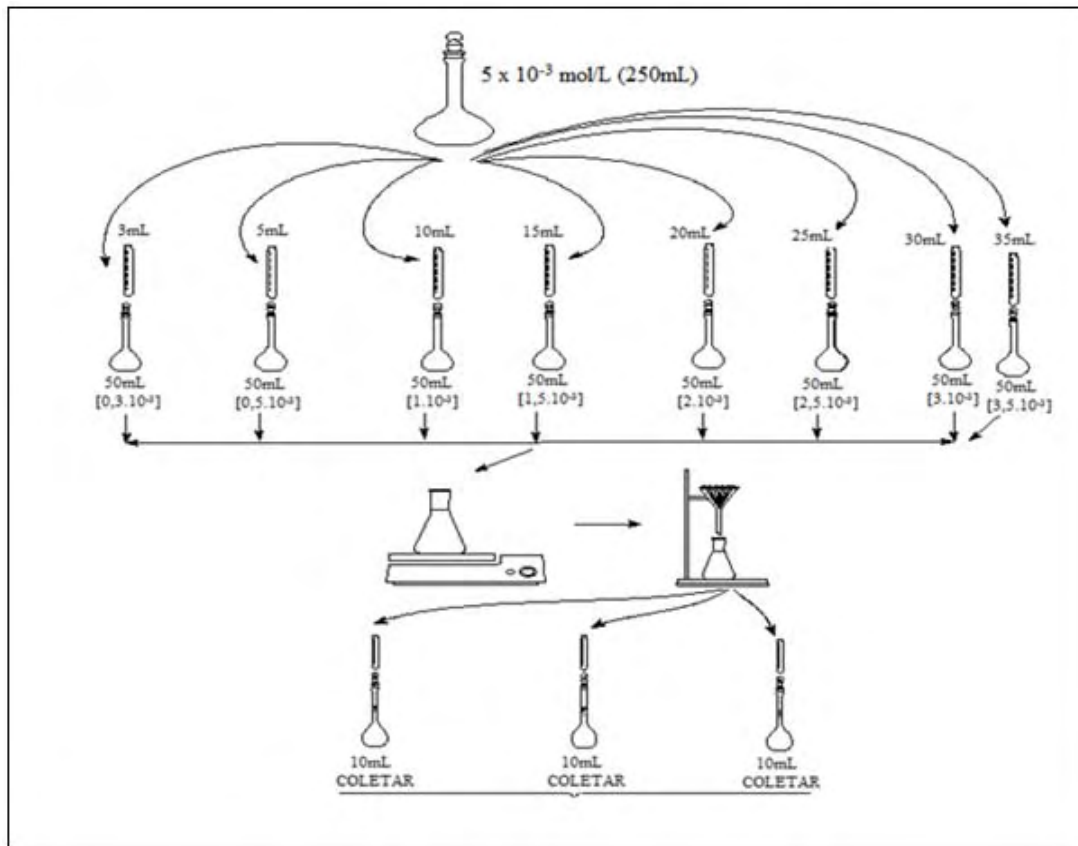
Os estudos do tempo de equilíbrio foram realizados utilizando 60 mg do adsorvente SG-Pr-TIOU e 10 mg do SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA em oito erlenmeyers em temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 20 mL da solução padrão de concentração 5×10^{-3} mol/L que foram diluídos até completar 50 mL, variando-se apenas o tempo de contato de 5 a 50

minutos para o material SG-Pr-TIOU, de 2 a 20 minutos para o SG-Pr-DPA e de 2 a 18 minutos para o T₈-Pr-DPA.

4.2.1.3 Estudos de concentrações

Em temperatura ambiente, os estudos das concentrações foram obtidos utilizando a dose certa de cada adsorvente obtida em estudo anterior 60, 10 e 10 mg para SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA respectivamente; variou-se apenas as concentrações de $0,3 \times 10^{-3}$ a $3,5 \times 10^{-3}$ mol/L para as sílicas e de $0,5 \times 10^{-3}$ a $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L para o silsesquioxano, para as soluções de íons em meio aquoso, etanólico e cetônico em um intervalo de tempo de 15 minutos para o nanomaterial T₈-Pr-DPA, 20 minutos para SG-Pr-DPA e 40 minutos para a sílica gel funcionalizada com tiouréia (SG-Pr-TIOU), tais tempos é baseado no estudo do tempo de equilíbrio anteriormente realizada. Após a agitação, as soluções foram filtradas em papel de filtro quantitativo. Em seguida, uma alíquota de 10 mL das soluções filtradas de cada adsorvente contendo os íons metálicos não adsorvidos forma transferidos para os erlenmeyers, na qual em meio etanólico e cetônico houve a evaporação do solvente por meio de aquecimento, em seguida adicionou-se 50 mL de água, as amostras foram quantificada por absorção atômica, a seguir encontra-se o esquema utilizado para os estudos de concentrações.

Figura 38. Representação esquemática da metodologia para os testes de adsorção.



Fonte: Dados do autor.

4.2.1.4 Aplicações dos modelos de isoterma

A aplicação dos modelos de isoterma foi possível através das curvas do estudo das concentrações, na qual dependendo do tipo de curva é possível saber qual modelo melhor atende aquele tipo de isoterma. Neste trabalho, os dados experimentais foram aplicados nos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R). A fim de avaliar a capacidade dos modelos de descreverem o processo de adsorção, os coeficientes de determinação (R^2) foram calculados. As equações dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R) estão na Tabela 11.

Tabela 11. Equações dos modelos de isotermas, gráfico y e x , coeficiente angular e linear para cálculo dos parâmetros dos modelos de isoterma.

Equação 4	Isoterma de Langmuir ^{2,3}	
$\frac{N_c}{N_f} = \frac{N_c}{N_f^{max}} + \frac{1}{N_f^{max} b}$	$y = \frac{N_c}{N_f}$	$N_f^{max} = \frac{1}{coef. angular}$
	$x = N_c$	$b = \frac{1}{coef. linear N_f^{max}}$
Equação 5	Isoterma de Freundlich ³	
$\ln N_f = \ln N_f + \frac{1}{n} \ln N_c$	$y = \ln N_f$	$n = \frac{1}{coef. angular}$
	$x = \ln N_c$	$K_F = e^{coef. linear}$
Equação 6	Isoterma de Temkin ⁴	
$N_f = B \ln A + B \ln N_c$	$y = N_f$	$B = coef. angular$
	$x = \ln N_c$	$A = e^{\frac{coef. linear}{B}}$
Equação 7	Isoterma de D-R ⁴	
$\ln N_f = \ln N_f^{max} - B_1 \varepsilon^2$	$y = \ln N_f$	$B_1 = coef. angular$
$\varepsilon = RT \ln 1 + \frac{1}{N_c}$	$x = \varepsilon^2$	$N_f^{max} = e^{coef. linear}$

N_c é a concentração de soluto remanescente na solução após o equilíbrio ser atingido em mmol L^{-1} ; N_f é a quantidade de soluto adsorvida em mmol g^{-1} ; N_f^{max} representa a capacidade máxima de adsorção na monocamada; b pode ser assumido como uma constante de equilíbrio aparente para o processo de adsorção; K_F (em mmol/g) e $1/n$ são parâmetros relacionados à capacidade máxima de adsorção na multicamada do adsorvente; A é a constante de equilíbrio da ligação (L/mmol); B (adimensional) está relacionado com o calor de adsorção; B_1 é constante energética ($\text{mmol}^2 \text{J}^{-2}$); ε é o potencial de Polanyi (sendo R a constante dos gases $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T é a temperatura em Kelvin.

Fonte: Dados do autor.

A partir da constante de Langmuir b foi possível prever a eficiência do processo de adsorção por meio do fator de separação adimensional (R_L), Equação 8 e verificar o tipo de isoterma, Tabela 13.

O modelo de Dubinin-Radushkevich ($D-R$) é importante, pois através deste modelo torna-se possível determinar se a adsorção ocorre por quimissorção (química) ou por fisissorção (física). O valor médio da energia livre de adsorção, ($E \text{ KJ/mol}$), pode ser calculada usando o parâmetro B_1 do modelo D-R obtido da Equação 7. O valor médio de energia livre da adsorção fornece informações sobre a adsorção ser química ou física. Se o valor variar de 1-8 KJ/mol a adsorção pode ser considerada como física, se 8-16 KJ/mol

química. O fator de separação adimensional (R_L) e a energia livre de adsorção (E) foram avaliadas usando as Equação 8 e Equação 9 mostradas na Tabela 12.

Tabela 12. Equações para a determinação de diferentes parâmetros de isoterma.

Nº das equações	Nome das equações	Modelo	Equação	Referência
8	Fator de separação adimensional (R_L)	Langmuir	$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}$	5
9	Energia livre de adsorção	D-R	$E = \frac{1}{\sqrt{2B_1}}$	4

R_L é o fator de separação adimensional; C_0 é a concentração inicial (mmol L^{-1}); b é a constante isoterma de Langmuir; E energia livre de adsorção em (kJ/mol); B_1 é constante energética ($\text{mmol}^2 \text{J}^{-2}$).

Fonte: Dados do autor.

Tabela 13. Fator de separação adimensional e tipo de isoterma.

Fator de Separação (R_L)	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Dados do autor.

4.2.1.5 Aplicações dos modelos de cinética

O efeito do tempo de contato entre a solução e o adsorvente foi investigado a fim de analisar a cinética de adsorção dos íons metálicos para os adsorventes SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA, onde os dados experimentais foram ajustados utilizando-se das isotermas de tempo de equilíbrio, nos quais foram usados 20 mL da solução padrão de cada metal, em temperatura ambiente, os modelos aplicados foram Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-segunda-ordem, Elovich e difusão intrapartícula. As equações dos modelos de Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-segunda-ordem, Elovich e difusão intrapartícula são dadas na Tabela 14.

Tabela 14. Equações dos modelos cinéticos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Equação 10	pseudo-primeira-ordem ^{6,7}	
$\ln(N_f - N_t) = \ln N_f - \frac{K_1}{2,303} t$	$y = \ln(N_f - N_t)$ $x = t$	$K_1 = \frac{\text{coef. angular}}{2,303}$ $N_f = e^{\text{coef. linear}}$
Equação 11	pseudo-segunda-ordem ⁸	
$\frac{t}{N_t} = \frac{1}{K_2 N_f^2} + \frac{1}{N_f} t$	$y = \frac{t}{N_t}$ $x = t$	$N_f = \frac{1}{\text{coef. angular}}$ $K_2 = \frac{1}{\text{coef. linear } N_f^2}$
Equação 12	Elovich ^{7,9-11}	
$N_t = \frac{1}{\beta \ln(\alpha\beta)} + \frac{1}{\beta \ln t}$	$y = N_t$ $x = \ln t$	$\beta = \frac{1}{\text{coef. angular } \ln t}$ $\alpha = \frac{1}{\beta \ln(\text{coef. linear } \beta)}$
Equação 13	Difusão intrapartícula ^{11,12}	
$N_t = K_d t^{1/2}$	$y = N_t$ $x = t^{1/2}$	$K_d = \text{coef. angular}$

N_f e N_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t dado em mmol/g; K_1 é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-primeira ordem (L/min); t é o tempo da adsorção em minutos; K_2 é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-segunda-ordem (g/mmol min⁻¹); α e β são os parâmetros do modelo. O parâmetro (α) é a taxa inicial de adsorção, em mmol / g min, e o parâmetro (β) está relacionado com a superfície ocupada, em g / mmol; K_d é coeficiente da difusão intrapartícula.

Fonte: Dados do autor.

4.2.1.6 Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico foi feito para todos os metais e materiais adsorventes mantendo-se constantes a concentração do metal, a dose de adsorvente e o tempo de contato, em 2×10^{-3} mol/L, 30 mg e 30 minutos para a sílica funcionalizada com tiouréia, 2×10^{-3} mol/L, 10 mg e 14 minutos para sílica modificada com 2,2'-dipiridilamina e em 2×10^{-3} mol/L, 10 mg e 10 minutos para o silsesquioxano organofuncionalizado com 2,2'-dipiridilamina; variando apenas a temperatura de 25 a 65 °C para as soluções aquosa e etanólica, utilizando o equipamento *TE-184 Banho Termostatizado*. Desse modo, foi possível

calcular os parâmetros termodinâmicos, como variação da entalpia (ΔH), variação da entropia (ΔS) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG) para cada adsorvente. A entalpia de adsorção (ΔH), entropia de adsorção (ΔS) e a energia livre de adsorção (ΔG) foram avaliadas usando a Equação 14, mostradas na Tabela 15.

Tabela 15. Equações para a determinação dos parâmetros termodinâmicos.

Equação 14	Equação de Van't Hoff ²	
$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$	$y = \ln K_e$	$\Delta H = -coef. angular R$
$K_e = \frac{N_f}{N_c}$	$x = \frac{1}{T}$	$\Delta S = coef. linear R$
		$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

N_f e N_c são as quantidades do adsorvato sobre o adsorvente no equilíbrio (mmol/g) e a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (mmol/L); R é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; T é a temperatura em Kelvin.

Fonte: Dados do autor.

Os valores negativos de ΔG indicam que o processo de adsorção é de natureza espontânea, enquanto que valores positivos indicam uma não espontaneidade. ¹³ Os valores positivos de ΔH mostram que a adsorção é de natureza endotérmica, enquanto que valores negativos, a natureza é exotérmica. ¹⁴

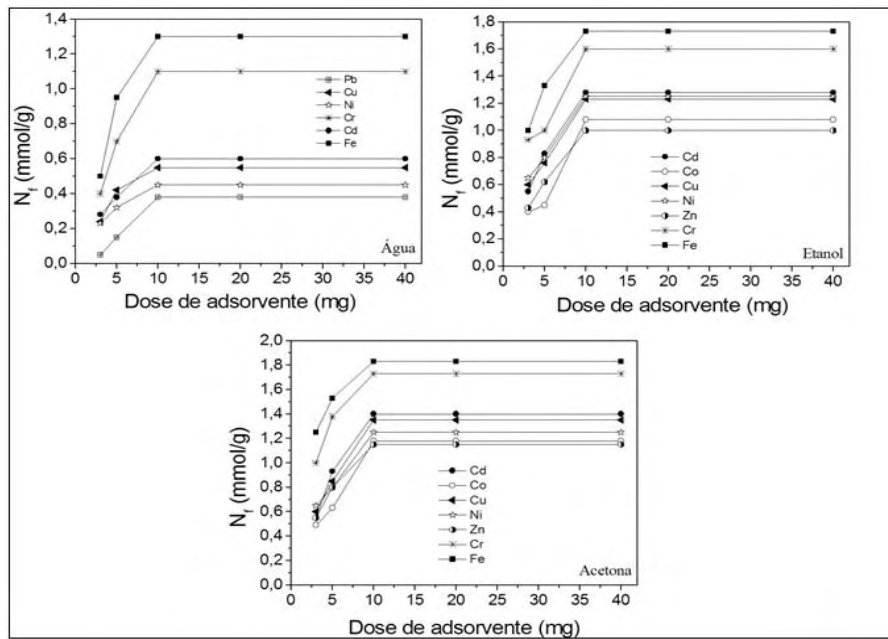
Para supor se o processo de adsorção obtido pela variação da entalpia é físico ou químico, há na literatura valores variados para tal determinação, para *Liu et al.*, *Gubbuk et al.*, *Brigante et al.*, *Hatay et al.* e *Bai et al.* indicam que valores $< 20,9$ e $> 20,9$ KJ/mol assinalam que a adsorção é por fisissorção e quimissorção, respectivamente ¹⁴⁻¹⁸ Para *Aroguz et al* e *Araújo et al.*, valores < 40 e > 40 KJ/mol indicam que a adsorção ocorre por forças físicas e químicas, respectivamente. ^{18,19} Para *Ahmad e Kumar* valores < 84 KJ/mol atestam que a adsorção é por fisissorção. ²⁰

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Efeitos da dose de adsorvente

O efeito da dose de adsorvente do material SG-Pr-TIOU nas soluções aquosa, etanólica e cetônica para os íons metálicos Fe (III), Cd (II), Zn (II), Ni (II), Cu (II) e Co (II) foram investigados e o resultado encontra-se na Figura 39.

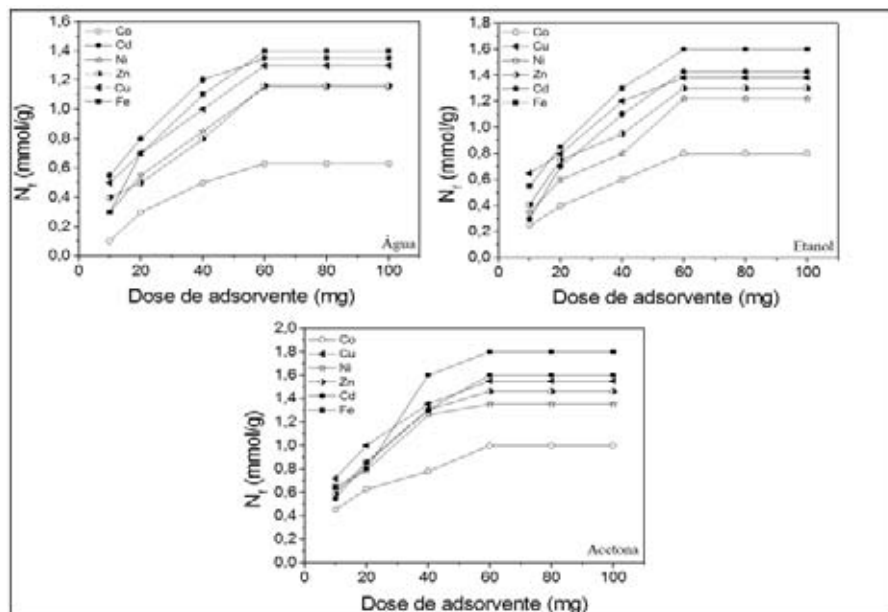
Figura 39. Efeito da dosagem de adsorvente em água, etanol e acetona para o SG-Pr-TIOU em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C.



Fonte: Dados do autor.

O efeito da dose de adsorvente do material SG-Pr-DPA para os íons Fe (III), Cr (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II) e Pb (II) em meio aquoso e Fe (III), Cr (III), Cu (II), Ni (II), Zn (II), Co (II) e Cd (II) em solução etanólica e cetônica foram investigados e o resultado encontra-se na Figura 40.

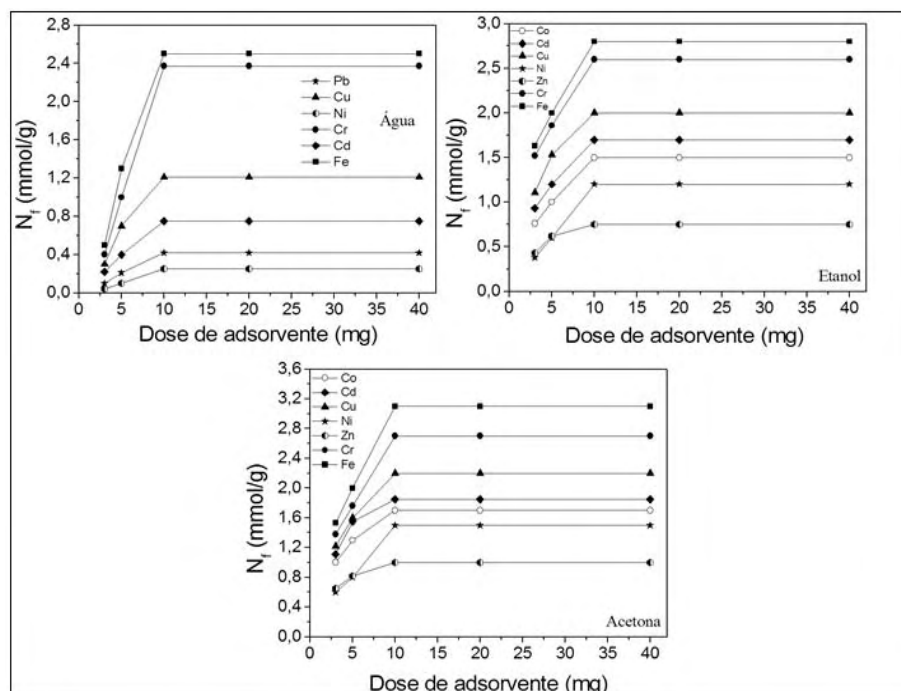
Figura 40. Efeito da dosagem de adsorvente em água, etanol e acetona para o SG-Pr-DPA em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C.



Fonte: Dados do autor.

O efeito da dose de adsorvente do material T₈-Pr-DPA para os íons Fe (III), Cr (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II) e Pb (II) em meio aquoso e Fe (III), Cr (III), Cu (II), Ni (II), Zn (II), Co (II) e Cd (II) em solução etanólica e cetônica foram investigados e o resultado encontra-se na Figura 41.

Figura 41. Efeito da dosagem de adsorvente em água, etanol e acetona para o T₈-Pr-DPA em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C.



Fonte: Dados do autor.

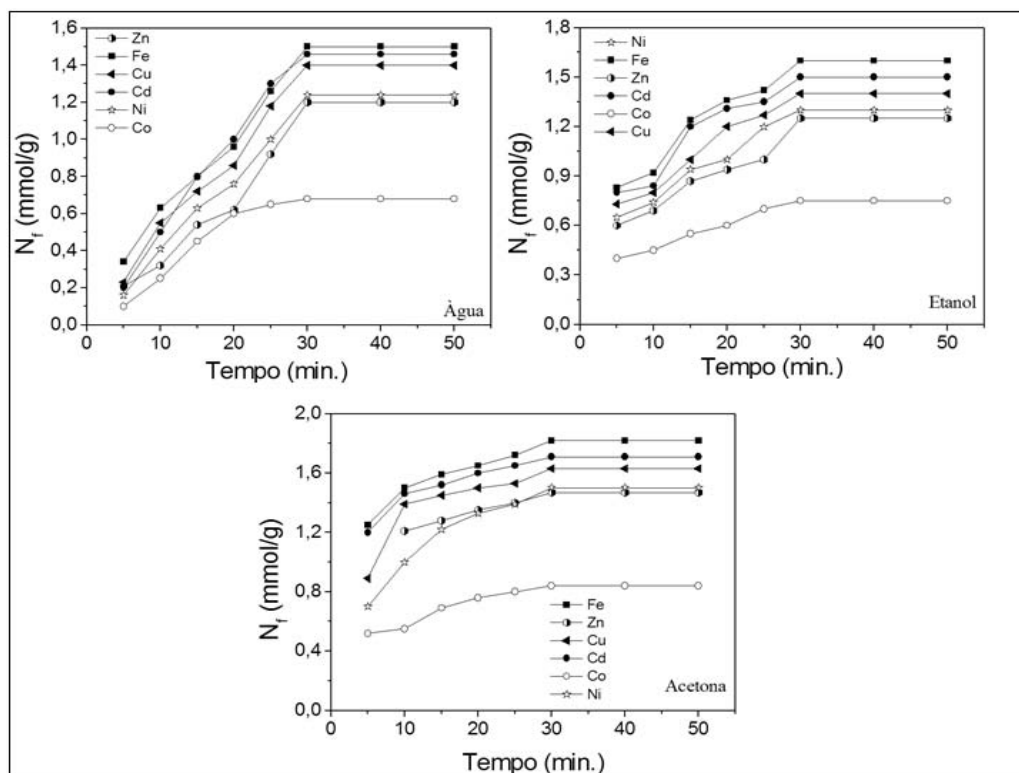
Como observado nas Figuras 39, 40 e 41, a quantidade de íons metálicos em meio aquoso, etanólico e cetônico fixada na superfície dos materiais SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA quimicamente organomodificados, cresce com o aumento da dose de adsorvente. Isso se deve ao fato de que à medida que se aumenta a quantidade de adsorvente, há consequentemente uma elevação da área superficial ou sítios de adsorção até que a quantidade adsorvida seja equivalente ao número de sítios vagos, ocasionando assim o equilíbrio do material, na qual, quantidade de adsorvente necessária para se atingir o equilíbrio foi 60, 10, 10 mg, para o SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA respectivamente.^{3,6,21}

4.3.2 Estudos do tempo de equilíbrio

O tempo de contato possui importância significativa nos estudos de adsorção. A rápida adsorção de íons metálicos e o estabelecimento do equilíbrio em um curto período de tempo

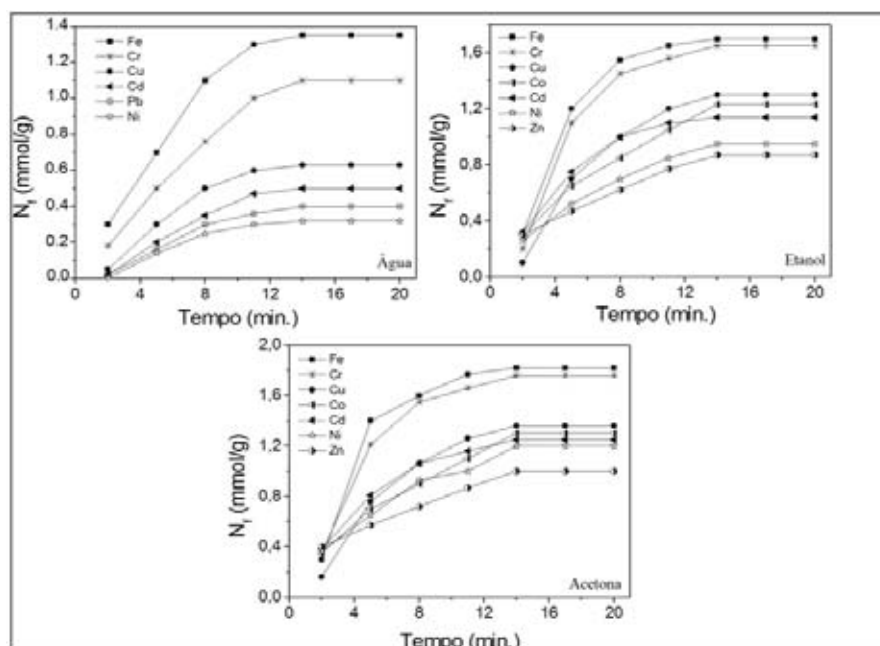
significa a eficácia do adsorvente para a sua utilização em meio aquoso e não aquoso. Estudos de adsorção disponíveis na literatura revelam que a captação do adsorvato embora seja rápido na fase inicial, posteriormente, torna-se mais lento perto do equilíbrio.²¹ Isso é devido a um grande número de sítios vagos estarem espalhado na superfície e, assim, disponível para adsorção durante a fase inicial. Após certo tempo, os sítios vagos restantes da superfície são mais difíceis de serem ocupados devido a forças de repulsão entre as moléculas do soluto sobre as fases sólidas.^{22,23} O resultado do tempo de equilíbrio para os materiais SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA e seus respectivos íons metálicos estão representados nas Figuras 42, 43 e 44.

Figura 42. Efeito do tempo de contato em água, etanol e acetona para o SG-Pr-TIOU em uma temperatura de 25°C.



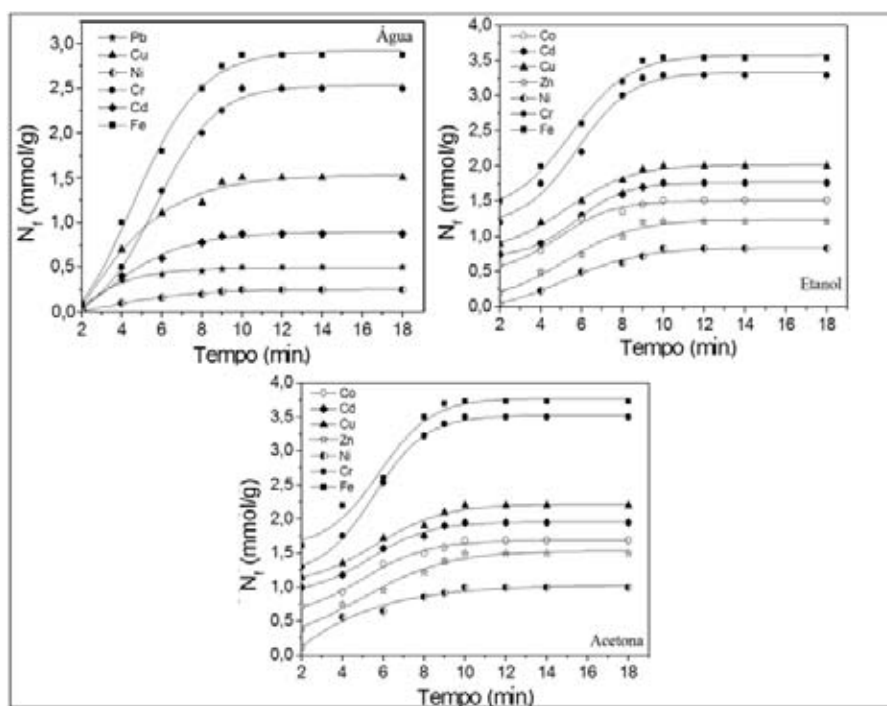
Fonte: Dados do autor.

Figura 43. Efeito do tempo de contato em água, etanol e acetona para o SG-Pr-DPA em uma temperatura de 25°C.



Fonte: Dados do autor.

Figura 44. Efeito do tempo de contato em água, etanol e acetona para o T₈-Pr-DPA em uma temperatura de 25°C.



Fonte: Dados do autor.

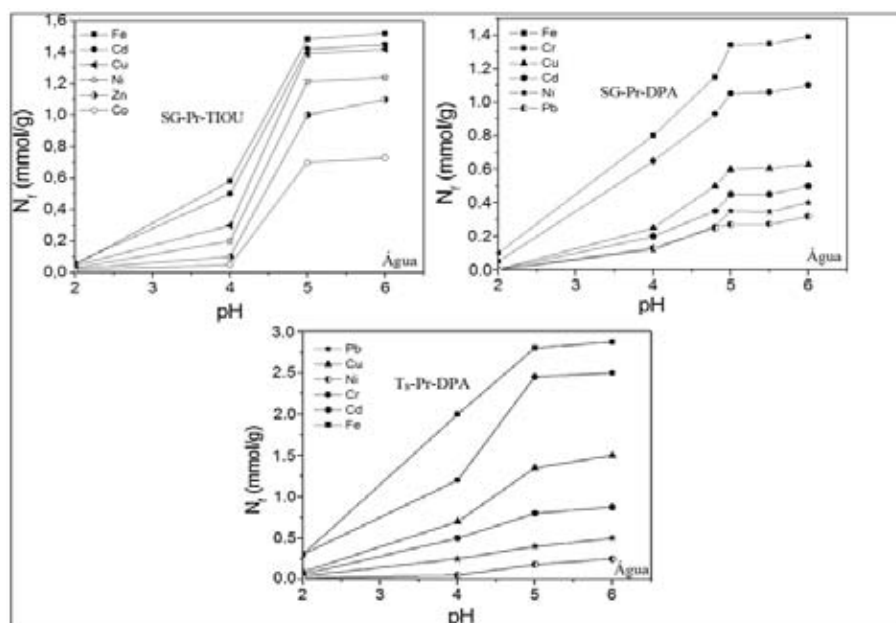
O efeito do tempo de contato foi estudado por um período de 50 minutos para o SG-Pr-TIOU, 20 minutos para o SG-Pr-DPA e 18 minutos para o nanomaterial T₈-Pr-DPA. Como observado nas Figuras 42, 43 e 44 de cada adsorvente, a captação do adsorvato é rápida nos primeiros 25 minutos para a sílica funcionalizada com tiouréia, nos primeiros 12 minutos para a sílica modificada com 2,2'-dipiridilamina e nos primeiros 9 minutos para silsesquioxano organofuncionalizado com 2,2'-dipiridilamina, tornando-se mais lenta perto do equilíbrio.²² Nota-se também que é necessário um tempo de contato de aproximadamente 30 minutos para que o equilíbrio seja alcançado para o SG-Pr-TIOU, 14 minutos para o SG-Pr-DPA e 10 minutos para o T₈-Pr-DPA.

4.3.3 Otimização do pH

O pH da solução é um dos fatores que mais influencia na adsorção de íons metálicos pelos adsorventes a base de silício SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA. Isso ocorre devido ao deslocamento do equilíbrio na coordenação entre íons metálicos e sítios de coordenação pela presença da espécie H⁺ que realizam a protonação dos sítios de coordenação, ocasionando uma menor adsorção dos íons. Para otimização dos estudos de concentrações e pré-concentração foram realizados experimentos em soluções aquosa de Fe (III), Cd (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) e Co (II) em pH 2, 4, 5 e 6 para o material SG-Pr-TIOU; Fe (III), Cr (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II) e Pb (II) em pH 2, 4, 4.8, 5, 5.5 e 6 para o material SG-Pr-DPA e Fe (III), Cr (III), Cu (II), Cd (II), Pb (II) e Ni (II) em pH 2, 4, 5 e 6 para o material T₈-Pr-DPA.

A influência do valor de pH sobre os adsorventes esta resumida na Figura 45. Isto mostra que a adsorção de íons metálicos diminui fortemente com a acidez da solução. A variação do pH entre 5,0-6,0 foi ótima para a coleta dos íons metálicos. Experimentos de adsorção com valores de pH superiores a 6,0 não foram realizadas devido ao risco de hidrólise.²⁴ Todos os trabalhos subsequentes foram realizados em pH 6 para o SG-Pr-TIOU e T₈-Pr-DPA, e pH 5 para o SG-Pr-DPA.

Figura 45. Isotermas de adsorção em diferentes pH para cada íon metálico dos adsorventes SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA, utilizando 20 mL da solução padrão de concentração 5×10^{-3} mol/L a 25°C.



Fonte: Dados do autor.

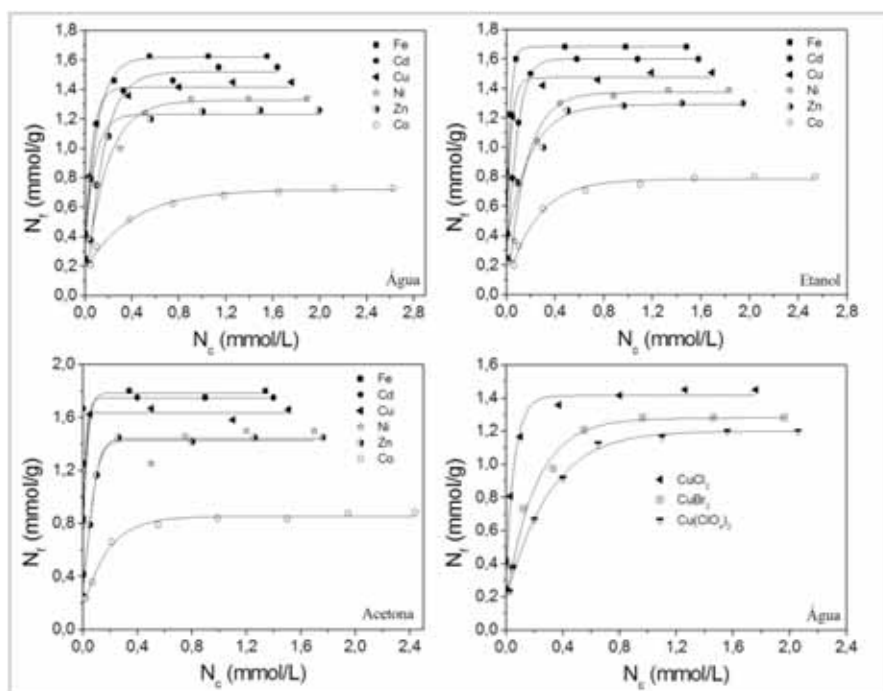
4.3.4 Estudos de concentrações

Os resultados dos estudos de concentrações dos materiais foram também expressos por isotermas de adsorção, N_f em função da concentração do íon metálico analisado. Estes estudos foram realizados com o objetivo de avaliar a capacidade de pré-concentração dos íons metálicos pelo SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA.

Através destas isotermas observou-se que os valores de N_f aumentaram em função da concentração do íon metálico e que em certo momento os valores de N_f tornaram-se constantes, devido à saturação dos sítios ativos do ligante. Os materiais estudados neste trabalho funcionam como agentes complexantes, devido estes possuírem sítios ativos de S e N doadores em sua estrutura.²⁵⁻²⁷

A Figura 46 ilustra as isotermas de adsorção do Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+} em meio aquoso, etanólico e cetônico respectivamente, e os contraíons Cl^- , Br^- e ClO_4^- do Cu^{2+} em meio aquoso, para a sílica funcionalizada com tiouréia, pH = 6 e temperatura de 25 °C.

Figura 46. Isotermas de adsorção de íons metálicos do material SG-Pr-TIOU em meio aquoso, etanólico e cetônico, e efeito do contraíons do Cu^{2+} em meio aquoso, a 25°C.



Fonte: Dados do autor.

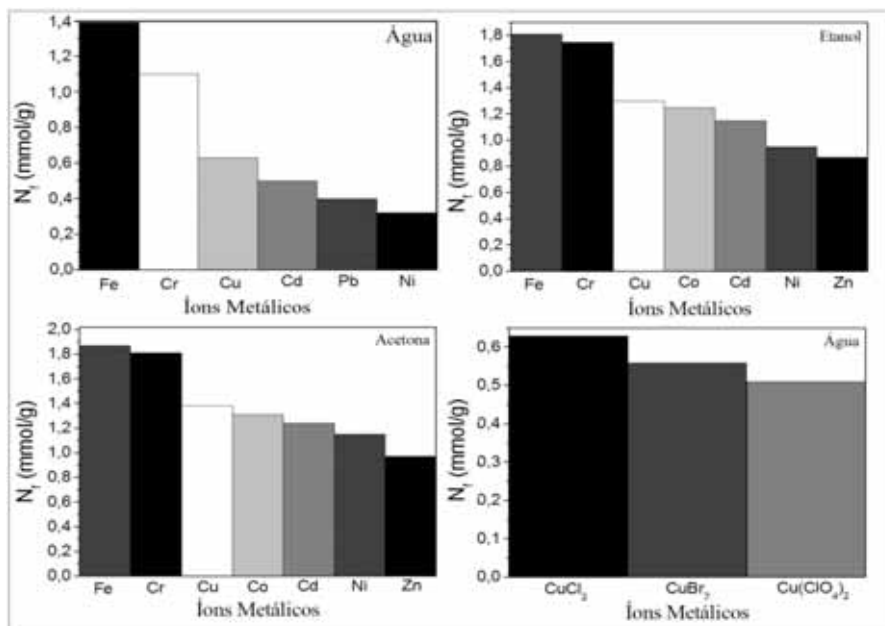
Tabela 16. Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre SG-Pr-TIOU, em meio aquoso, etanólico e cetônico, 60 mg de adsorvente a 25°C.

SG-Pr-TIOU Metais	Água N_f (mmol) Cl^-	Etanol N_f (mmol) Cl^-	Acetona N_f (mmol) Cl^-	Água N_f (mmol) $\text{Br}^-/\text{ClO}_4^-$
Fe (III)	1,62	1,68	1,80	-
Cd (II)	1,55	1,60	1,75	1,36 / 1,28
Cu (II)	1,45	1,51	1,66	1,28 / 1,20
Ni (II)	1,34	1,40	1,50	1,15 / 0,74
Zn (II)	1,26	1,30	1,45	-
Co (II)	0,73	0,80	0,88	0,60 / 0,50

Fonte: Dados do autor.

A Figura 47 ilustra a capacidade de adsorção do Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} e Co^{2+} em meio aquoso e Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} em meio etanólico e cetônico respectivamente, e os contraíons Cl^- , Br^- e ClO_4^- do Cu^{2+} em meio aquoso, para o material SG-Pr-DPA, pH = 5 a 25 °C.

Figura 47. Capacidade de adsorção de íons metálicos do material SG-Pr-DPA em meio aquoso, etanólico e cetônico, e efeito do contra-íons do Cu^{2+} em meio aquoso, a 25°C.



Fonte: Dados do autor.

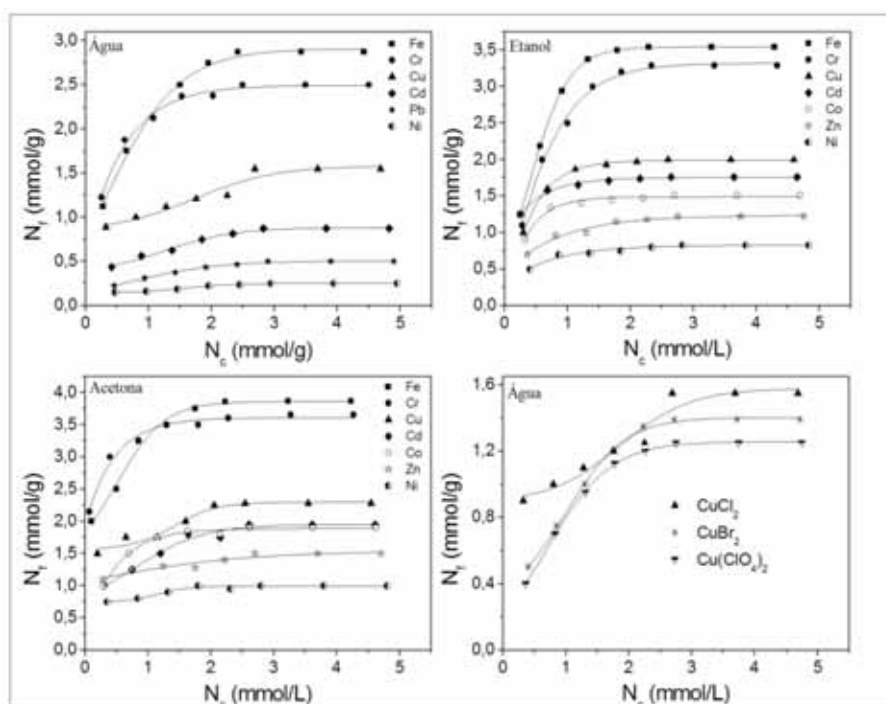
Tabela 17. Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre SG-Pr-DPA, em meio aquoso, etanólico e cetônico, 10 mg de adsorvente a 25°C.

SG-Pr-DPA Metais	Água N_f (mmol) Cl^-	Etanol N_f (mmol) Cl^-	Acetona N_f (mmol) Cl^-	Água N_f (mmol) $\text{Br}^-/\text{ClO}_4^-$
Fe (III)	1,39	1,80	1,87	-
Cr (III)	1,10	1,75	1,81	-
Cu (II)	0,63	1,30	1,38	0,56 / 0,51
Cd (II)	0,50	1,15	1,25	0,45 / 0,38
Pb (II)	0,40	-	-	-
Co (II)	-	1,25	1,31	-
Zn (II)	-	0,95	1,15	-
Ni (II)	0,32	0,87	1,00	0,27 / 0,21

Fonte: Dados do autor.

A Figura 48 ilustra as isotermas de adsorção do Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} e Co^{2+} em meio aquoso e Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} em meio etanólico e cetônico respectivamente, e os contra-íons Cl^- , Br^- e ClO_4^- do Cu^{2+} em meio aquoso, para o nanomaterial T₈-Pr-DPA, pH = 6 a 25 °C.

Figura 48. Isotermas de adsorção de íons metálicos do material T₈-Pr-DPA em meio aquoso, etanólico e cetônico, e efeito do contra-íons do Cu²⁺ em meio aquoso, a 25°C.



Fonte: Dados do autor.

Tabela 18. Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre T₈-Pr-DPA, em meio aquoso, etanólico e cetônico, 10 mg de adsorvente a 25°C.

T ₈ -Pr-DPA Metais	Água N _f (mmol) Cl ⁻	Etanol N _f (mmol) Cl ⁻	Acetona N _f (mmol) Cl ⁻	Água N _f (mmol) Br ⁻ /ClO ₄ ⁻
Fe (III)	2,87	3,54	3,87	-
Cr (III)	2,50	3,29	3,65	-
Cu (II)	1,55	2,00	2,28	1,39 / 1,25
Cd (II)	0,87	1,76	1,95	0,65 / 0,56
Pb (II)	0,50	-	-	-
Co (II)	-	1,51	1,90	-
Zn (II)	-	1,22	1,50	-
Ni (II)	0,25	0,83	1,00	0,20 / 0,13

Fonte: Dados do autor.

Como observado nas Figuras 46 a 48 e nas Tabelas 16 a 18, nota-se que para todos os materiais (SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA, T₈-Pr-DPA) e seus respectivos íons metálicos, a capacidade de adsorção seguiu a seguinte ordem: meio cetônico > etanólico > água. Isto se deve ao fato de que num determinado solvente são considerados os efeitos de solubilidade e

de solvatação do íon metálico, resultantes das interações soluto-solvente. No processo de adsorção, ocorre ainda uma competição entre os íons metálicos e as moléculas do solvente pelos grupos ligantes imobilizados nos materiais, numa interação solvente-adsorvente.²⁸⁻³⁰

O efeito da solvatação pode ser explicado por intermédio da constante dielétrica e polaridade do solvente ($K_{solv.}$). Como a acetona tem a menor constante dielétrica, é menos polar e deve ser menos solvatante do que o etanol e a água, portanto, deve interagir mais fracamente com a superfície dos adsorventes funcionalizados e seus grupos polares. Como consequência, o meio cetônico permite uma interação maior dos íons metálicos com o ligante imobilizado na superfície. Por outro lado, o etanol e a água por possuir uma constante dielétrica maior, solvatam melhor os íons metálicos em solução, fazendo com que ocorra uma diminuição no grau de adsorção, ou seja, na formação dos complexos.²⁸⁻³⁰ Na Tabela 19 constam os valores da constante dielétrica para alguns solventes utilizados neste trabalho.

Tabela 19. Valores da constante dielétrica de alguns solventes.

SOLVENTES	CONSTANTE DIELETRICA (K)
Água	80,4
Etanol	24,0
Acetona	21,0

Fonte: (31)

O efeito dos contraíons (Cl^- , Br^- , ClO_4^-) para os metais Cd, Cu, Ni e Co utilizando o adsorvente SG-Pr-TIOU e para os metais Cu, Cd e Ni utilizando os adsorventes SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA também foram estudados e observou-se que a capacidade de adsorção seguiu a ordem: $Cl^- > Br^- > ClO_4^-$.

A substituição dos ânions dos sais de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} afetam as capacidades de adsorção do íon metálico. O ânion cloreto é mais eletronegativo e é menos polarizável do que o brometo, portanto, adsorvem mais se comparados aos sais de brometo.²⁸⁻³⁰ Já o ânion perclorato apresenta propriedades coordenantes menos intensas, restringindo a possibilidade de sua participação na formação de complexos metálicos (fora da esfera de coordenação), possui menor adsorção quando comparado aos outros sais estudados: cloreto e brometo.²⁸⁻³⁰

Na Tabela 20 e 21 encontram-se a comparação da capacidade de adsorção entre os adsorventes estudados neste trabalho com diferentes adsorventes da literatura.

Tabela 20. Comparação da capacidade de adsorção do SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA em meio aquoso com diferentes adsorventes.

ADSORVENTES	SOLVENTES	METAIS	N _F (mmol/g)	REF.
TCM	Água	Ag(I)	4,93	(32)
S-NT; S-3NT	Água	Cu(II)	1,10 - 1,25	(33)
NANOSILICATO	Água	Pb(II); Cu(II)	1,31 - 2,29	(34)
SG-Pr-TIOU	Água	Co(II); Zn(II); Ni(II); Cu(II); Cd(II); Fe(III)	0,73 - 1,62	Presente estudo
SG-Pr-DPA	Água	Ni(II); Pb(II); Cd(II); Cu(II); Cr(III); Fe(III)	0,32 - 1,39	Presente estudo
T₈-Pr-DPA	Água	Ni(II); Pb(II); Cd(II); Cu(II); Cr(III); Fe(III)	0,25 - 2,88	Presente estudo

Fonte: Dados do autor.

Tabela 21. Comparação da capacidade de adsorção do SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA em meio etanólico com diferentes adsorventes.

ADSORVENTES	SOLVENTES	METAIS	N _F (mmol/g)	REF.
SiO ₂ -G3.0	Etanol	Cu(II)	0,97	(35)
SBA-15/DbCl	Etanol	Cu(II)	0,80	(36)
ATZ-SSQ	Etanol	Ni(II); Co(II); Fe(III); Zn(II); Cu(II)	0,09 - 0,86	(37)
PDMS	Etanol	Ni(II); Cu(II); Fe(III)	0,52 - 1,45	(38)
SG-Pr-TIOU	Etanol	Co(II); Zn(II); Ni(II); Cu(II); Cd(II); Fe(III)	0,80 - 1,68	Presente estudo
SG-Pr-DPA	Etanol	Ni(II); Zn(II); Co(II); Cd(II); Cu(II); Cr(III); Fe(III)	0,87 - 1,81	Presente estudo
T₈-Pr-DPA	Etanol	Ni(II); Zn(II); Co(II); Cd(II); Cu(II); Cr(III); Fe(III)	0,83 - 3,54	Presente estudo

Fonte: Dados do autor.

4.3.5 Aplicações dos modelos de isotermas

A aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushchevich (D-R) foi possível utilizando-se das isotermas de cada metal representado nas Figuras 46 a 48. O modelo de Langmuir³⁹ proposto em 1918 foi a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses desse modelo são:

40

1. Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
2. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
3. A energia de adsorção de cada sítio é igual;
4. Quando as moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

Usando as Equações 4 a 9 é possível obtermos os parâmetros de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushchevich (D-R) utilizando os dados experimentais, ou seja, as isotermas de adsorção de cada material como ilustrado nas Figuras 46 a 48, por meio de regressão linear em meio aquoso e etanólico, na qual estão dispostos nas tabelas a seguir:

Tabela 22. Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cd, Cu, Ni, Zn e Co em meio aquoso para o SG-Pr-TIOU.

Modelos	Parâmetros SG-Pr-TIOU	Solv.	Fe	Cd	Cu	Ni	Zn	Co
<i>Langmuir</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Água	1,65	1,75	1,46	1,45	1,26	0,77
	b (L/mmol)		43,29	5,80	64,61	7,80	58,36	6,43
	R_L		0,004	0,033	0,003	0,025	0,003	0,030
	R^2		0,998	0,991	0,998	0,995	0,998	0,999
<i>Freundlich</i>	n (mol/L)	Água	16,37	2,67	18,76	1,30	16,36	4,11
	K_F (mmol/g)		1,20	1,56	1,12	1,30	1,01	1,60
	R^2		0,836	0,861	0,785	0,883	0,900	0,957
<i>Temkin</i>	A (L/mmol)	Água	10,37	6,12	1,82	16,04	3,54	7,36
	B		0,117	0,338	0,085	0,254	0,079	0,126
	R^2		0,922	0,954	0,915	0,946	0,902	0,982
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Água	1,21	1,66	1,12	1,39	1,01	0,59
	B_1		0,121	0,153	0,254	0,120	0,302	0,137
	E (Kj/mol)		4,13	4,62	2,78	5,89	2,34	5,16
	R^2		0,975	0,988	0,963	0,990	0,968	0,970

Fonte: Dados do autor.

Tabela 23. Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cd, Cu, Ni, Zn e Co em meio etanólico para o SG-Pr-TIOU.

Modelos	Parâmetros SG-Pr-TIOU	Solv.	Fe	Cd	Cu	Ni	Zn	Co
<i>Langmuir</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Etanol	1,68	1,63	1,51	1,51	1,32	0,85
	b (L/mmol)		350	38,5	132	7,69	29,53	6,36
	R_L		0,005	0,005	0,001	0,025	0,006	0,030
	R^2		1,000	0,999	0,999	0,996	0,998	0,999
<i>Freundlich</i>	n (mol/L)	Etanol	13,36	3,77	19,68	10,20	16,36	3,86
	K_F (mmol/g)		1,10	1,74	1,07	1,02	1,01	1,43
	R^2		0,825	0,856	0,888	0,765	0,900	0,886
<i>Temkin</i>	A (L/mmol)	Etanol	15,22	7,38	4,73	9,93	3,54	9,47
	B		0,045	0,249	0,020	0,120	0,079	0,143
	R^2		0,932	0,902	0,935	0,895	0,902	0,939
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Etanol	1,10	1,68	1,05	1,52	1,02	1,22
	B_1		0,125	0,285	0,159	0,155	0,369	0,155
	E (Kj/mol)		5,65	2,48	4,44	4,55	1,91	4,55
	R^2		0,952	0,911	0,943	0,925	0,908	0,948

Fonte: Dados do autor.

Tabela 24. Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cr, Cu, Cd, Pb e Ni em meio aquoso para o SG-Pr-DPA.

Modelos	Parâmetros SG-Pr-DPA	Solv.	Fe	Cr	Cu	Cd	Pb	Ni
<i>Langmuir</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Água	1,45	1,13	0,65	0,53	0,47	0,41
	b (L/mmol)		$6,5 \times 10^3$	$9,5 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$	$3,8 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	$3,8 \times 10^3$
	R_L		0,262	0,236	0,158	0,005	0,533	0,122
	R^2		0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
<i>Freundlich</i>	n (mol/L)	Água	6,62	5,52	3,69	4,39	6,87	8,52
	K_F (mmol/g)		2,29	2,33	2,01	2,38	3,01	3,35
	R^2		0,942	0,961	0,955	0,933	0,957	0,968
<i>Temkin</i>	A (L/mmol)	Água	10,66	10,32	11,28	9,88	9,63	10,16
	B		1,332	1,245	1,033	1,254	1,638	1,026
	R^2		0,951	0,972	0,965	0,946	0,969	0,982
<i>D-R</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Água	1,02	0,86	0,36	0,23	0,18	0,09
	B_1		0,045	0,051	0,056	0,043	0,049	0,062
	E (Kj/mol)		15,71	13,86	12,62	16,44	14,43	11,40
	R^2		0,962	0,988	0,971	0,955	0,978	0,989

Fonte: Dados do autor.

Tabela 25. Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cr, Cu, Co, Cd e Ni em meio etanólico para o SG-Pr-DPA.

Modelos	Parâmetros SG-Pr-DPA	Solv.	Fe	Cr	Cu	Co	Cd	Ni
<i>Langmuir</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Etanol	1,85	1,79	1,35	1,28	1,22	1,01
	b (L/mmol)		$5,6 \times 10^3$	12×10^3	$5,6 \times 10^3$	$5,1 \times 10^3$	$8,7 \times 10^3$	$1,7 \times 10^3$
	R_L		0,122	0,187	0,200	0,048	0,396	0,265
	R^2		0,993	0,998	0,994	0,998	0,995	0,992
<i>Freundlich</i>	n (mol/L)	Etanol	5,95	4,25	3,86	3,55	4,03	4,12
	K_F (mmol/g)		3,03	2,96	2,52	1,85	3,01	3,48
	R^2		0,943	0,915	0,923	0,968	0,967	0,958
<i>Temkin</i>	A (L/mmol)	Etanol	12,69	12,32	12,05	10,96	9,95	11,16
	B		1,896	1,825	1,763	2,021	1,289	1,756
	R^2		0,951	0,971	0,947	0,978	0,969	0,962
<i>D-R</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Etanol	1,28	0,98	0,76	0,46	0,32	0,11
	B_1		0,055	0,066	0,062	0,052	0,050	0,071
	E (Kj/mol)		12,85	10,71	11,40	13,59	14,00	9,95
	R^2		0,987	0,995	0,980	0,979	0,982	0,977

Fonte: Dados do autor.

Tabela 26. Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cr, Cu, Cd, Pb e Ni em meio aquoso para o T₈-Pr-DPA.

Modelos	Parâmetros T ₈ -Pr-DPA	Solv.	Fe	Cr	Cu	Cd	Pb	Ni
<i>Langmuir</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Água	3,09	2,56	1,62	1,03	0,61	0,29
	b (L/mmol)		$2,5 \times 10^3$	$6,3 \times 10^3$	$1,4 \times 10^3$	$0,8 \times 10^3$	$0,6 \times 10^3$	$0,8 \times 10^3$
	R_L		0,124	0,149	0,158	0,028	0,333	0,086
	R^2		0,995	0,998	0,989	0,990	0,995	0,989
<i>Freundlich</i>	n (mol/L)	Água	8,88	7,85	6,85	7,39	8,97	6,52
	K_F (mmol/g)		4,68	5,53	4,87	5,12	6,42	6,35
	R^2		0,942	0,951	0,962	0,948	0,951	0,958
<i>Temkin</i>	A (L/mmol)	Água	15,36	16,10	16,66	15,88	17,99	16,16
	B		3,632	3,245	4,033	3,154	5,038	2,995
	R^2		0,967	0,965	0,964	0,970	0,963	0,975
<i>D-R</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Água	1,86	1,55	1,00	0,46	0,28	0,11
	B_1		0,056	0,061	0,059	0,043	0,065	0,062
	E (Kj/mol)		12,62	11,59	11,98	13,44	10,87	11,40
	R^2		0,983	0,979	0,976	0,982	0,978	0,978

Fonte: Dados do autor.

Tabela 27. Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para o cloreto de Fe, Cr, Cu, Cd, Co e Ni em meio etanólico para o T₈-Pr-DPA.

Modelos	Parâmetros T ₈ -Pr-DPA	Solv.	Fe	Cr	Cu	Cd	Co	Ni
<i>Langmuir</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Etanol	3,55	3,30	2,05	1,80	1,55	0,85
	b (L/mmol)		$6,7 \times 10^3$	$8,4 \times 10^3$	12×10^3	$4,2 \times 10^3$	$3,9 \times 10^3$	$3,8 \times 10^3$
	R_L		0,082	0,077	0,126	0,058	0,214	0,147
	R^2		0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
<i>Freundlich</i>	n (mol/L)	Etanol	6,85	6,66	5,25	4,55	7,03	4,56
	K_F (mmol/g)		4,08	4,00	3,56	2,99	2,65	3,11
	R^2		0,953	0,955	0,933	0,962	0,968	0,951
<i>Temkin</i>	A (L/mmol)	Etanol	16,70	16,52	15,87	15,36	14,96	13,99
	B		4,895	4,822	3,769	3,921	4,022	4,356
	R^2		0,982	0,968	0,957	0,978	0,975	0,962
<i>D-R</i>	N_f^{\max} (mmol/g)	Etanol	2,68	2,31	1,42	1,12	0,86	0,41
	B_1		0,055	0,062	0,058	0,052	0,063	0,065
	E (Kj/mol)		12,85	11,40	12,19	13,59	11,22	10,87
	R^2		0,989	0,995	0,979	0,989	0,982	0,973

Fonte: Dados do autor.

Analisando os dados das Tabelas 22 a 27, para os materiais SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA em solução aquosa e etanólica respectivamente, é possível notar que houve um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, uma vez que os coeficientes de determinação (R^2) para os todos metais e adsorventes estudados foram acima de 0,989.

Por meio da constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (b) é possível calcular o fator de separação adimensional (R_L). Utilizando a Equação 8, podemos prever se a adsorção dos componentes em solução (aquosa e/ou etanólica) será favorável ou não. Quando R_L é menor do que 1 a isoterma é classificada como favorável. Analisando os valores obtidos de R_L , verifica-se que todos são menores do que 1, desta forma, podemos dizer que a isoterma de adsorção de todos os metais estudados e em qualquer meio é do tipo favorável para os três adsorventes utilizados.

O parâmetro n obtido do modelo de Freundlich também indica a favorabilidade ou não do processo de adsorção, se n é maior do que 1, como é o caso para os materiais e metais nos dois meios aqui aplicados, é uma indicação de que a adsorção é favorável, corroborando com o fator de separação adimensional R_L do modelo de Langmuir.¹⁹

Com o intuito de estimar se a natureza do processo de adsorção é física ou química, aplicou-se o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) para cada material e seus íons metálicos nos dois meios (aquoso e etanólico).¹⁹

A Equação 7 representa a isoterma de D-R. Se a adsorção ocorre, implica que os sítios ativos da superfície dos materiais modificados devem estar livres para aceitar o adsorvato (íons metálicos). Existem dois tipos de interação que podem ocorrer entre o suporte e o

adsorvato: interações físicas ou químicas, a distinção entre ambas se dá pela energia de adsorção. Após obter o valor de B_1 através da regressão linear dos dados experimentais de cada material e íons, a energia livre de adsorção (E) foi calculada de acordo com a Equação 9. Valores de E menores que 8 KJ/mol indicam que o processo de adsorção predominante é físico e maiores do que 8 KJ/mol a adsorção química predomina.^{3,32,41} Como observado nas Tabelas 25 e 26, os valores de E obtidos para o SG-Pr-TIOU e seus íons metálicos foram todos menores que 8 KJ/mol, na qual se pode dizer que a adsorção destes íons metálicos são obtidas por forças físicas; enquanto que para os materiais SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA como observado nas Tabelas 22 a 27 respectivamente, foram valores de (E) maiores que 8 KJ/mol, indicando que o processo de adsorção para estes materiais funcionalizados com 2,2'-dipiridilamina é por quimissorção.

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 22 e 27 e levando-se em conta apenas o valor do coeficiente de determinação (R^2), fica evidente que para os três adsorventes e seus respectivos metais a ordem das isotermas em relação a melhor descrição dos dados experimentais foi a seguinte: Langmuir > D-R > Temkin > Freundlich em meio aquoso e etanólico.

4.3.6 Aplicação dos modelos cinéticos

Os modelos cinéticos foram ajustados utilizando-se das isotermas de tempo de equilíbrio, nas quais foram aplicadas os modelos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, Elovich e difusão Intrapartícula.

Tabela 28. Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para SG-Pr-TIOU.

Modelos	Solv.	Parâmetros	Fe	Cd	Cu	Ni	Zn	Co
	Água	N_f (mmol/g) experimental	1,50	1,46	1,40	1,24	1,20	0,68
	Etanol	N_f (mmol/g) experimental	1,60	1,50	1,42	1,30	1,25	0,75
Pseudo-primeira-ordem	Água	N_f^{\max} (mmol/g)	0,76	0,69	0,63	0,58	0,55	0,43
		K_1 (1. min ⁻¹)	12×10^{-2}	$9,9 \times 10^{-2}$	$8,4 \times 10^{-2}$	$6,8 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-2}$
		R^2	0,9785	0,9612	0,9599	0,9486	0,9495	0,9138
	Etanol	N_f^{\max} (mmol/g)	0,95	0,89	1,02	0,82	0,52	0,38
K_1 (1. min ⁻¹)		$9,9 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$	
		R^2	0,9236	0,8975	0,9732	0,9777	0,9523	0,9436
Pseudo-segunda-ordem	Água	N_f^{\max} (mmol/g)	1,53	1,49	1,45	1,25	1,25	0,70
		K_2 (1. min ⁻¹)	7,546	6,699	8,332	7,621	5,497	4,999
		R^2	0,9979	0,999	0,997	0,996	0,994	0,999
	Etanol	N_f (mmol/g)	1,58	1,50	1,45	1,32	1,25	0,80
K_2 (1. min ⁻¹)		7,106	6,406	7,969	7,227	3,623	4,568	
		R^2	0,999	0,995	0,999	0,995	0,993	0,996

Fonte: Dados do autor.

Tabela 29. Parâmetros do modelo cinético de Elovich e difusão Intrapartícula em diferentes meios para SG-Pr-TIOU.

Modelos	Solv.	Parâmetros	Fe	Cd	Cu	Ni	Zn	Co
Elovich	Água	α (mmol/g min)	14,236	12,258	10,632	11,369	10,688	10,180
		β (g/mmol)	5,236	4,369	3,263	3,895	3,232	2,695
		R^2	0,9992	0,989	0,932	0,966	0,9981	0,963
	Etanol	α (mmol/g min)	13,236	16,236	10,329	11,002	10,321	9,781
		β (g/mmol)	6,258	8,258	2,861	3,521	2,852	2,562
		R^2	0,966	0,972	0,975	0,975	0,959	0,971
Difusão Intrapartícula	Água	K_d (mmol/g.min ^{1/2})	0,313	0,391	0,320	0,294	0,245	0,212
		R^2	0,969	0,988	0,965	0,987	0,905	0,978
	Etanol	K_d (mmol/g.min ^{1/2})	0,236	0,228	0,212	0,195	0,153	0,107
		R^2	0,926	0,871	0,934	0,936	0,965	0,948

Fonte: Dados do autor.

Tabela 30. Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para SG-Pr-DPA.

Modelos	Solv.	Parâmetros	Fe	Cr	Cu	Co	Cd	Ni
	Água	N_f (mmol/g) experimental	1,35	1,10	0,63	-	0,50	0,40
	Etanol	N_f (mmol/g) experimental	1,70	1,65	1,30	1,23	1,14	0,95
Pseudo-primeira-ordem	Água	N_f^{\max} (mmol/g)	0,89	0,53	0,22	-	0,19	0,06
		K_1 (1. min ⁻¹)	$5,6 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	-	$4,1 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$
		R^2	0,952	0,936	0,978	-	0,949	0,918
	Etanol	N_f^{\max} (mmol/g)	1,02	1,32	0,66	0,68	0,52	0,35
		K_1 (1. min ⁻¹)	$4,2 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$
		R^2	0,945	0,963	0,952	0,966	0,9523	0,9436
Pseudo-segunda-ordem	Água	N_f^{\max} (mmol/g)	1,32	1,05	0,61	-	0,43	0,70
		K_2 (1. min ⁻¹)	5,333	6,875	2,995	-	4,497	3,829
		R^2	0,989	0,985	0,990	-	0,988	0,991
	Etanol	N_f (mmol/g)	1,65	1,60	1,27	1,22	1,11	0,92
		K_2 (1. min ⁻¹)	3,62	5,21	1,38	3,87	3,923	3,525
		R^2	0,983	0,990	0,985	0,989	0,980	0,983

Fonte: Dados do autor.

Tabela 31. Parâmetros do modelo cinético de Elovich e difusão Intrapartícula em diferentes meios para SG-Pr-DPA.

Modelos	Solv.	Parâmetros	Fe	Cr	Cu	Co	Cd	Ni
Elovich	Água	α (mmol/g min)	10,66	12,65	8,66	-	9,548	11,180
		β (g/mmol)	3,55	5,22	2,66	-	4,432	3,595
		R^2	0,998	0,990	0,999	-	0,998	0,999
	Etanol	α (mmol/g min)	10,02	11,65	8,22	10,85	9,147	10,781
		β (g/mmol)	3,25	4,88	1,99	4,28	3,952	3,062
		R^2	0,999	0,997	0,991	0,996	0,997	0,999
Difusão Intrapartícula	Água	K_d (mmol/g.min ^{1/2})	0,313	0,391	0,320	0,294	0,245	0,212
		R^2	0,969	0,988	0,965	0,987	0,905	0,978
	Etanol	K_d (mmol/g.min ^{1/2})	0,722	0,727	0,580	0,390	0,419	0,309
		R^2	0,892	0,897	0,974	0,997	0,962	0,999

Fonte: Dados do autor.

Tabela 32. Parâmetros dos modelos cinéticos Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para T₈-Pr-DPA.

Modelos	Solv.	Parâmetros	Fe	Cr	Cu	Co	Cd	Ni
	Água	N_f (mmol/g) experimental	2,84	2,50	1,50	-	0,90	0,25
	Etanol	N_f (mmol/g) experimental	3,54	3,29	2,00	1,51	1,76	0,83
Pseudo-primeira-ordem	Água	N_f^{\max} (mmol/g)	1,32	1,92	0,81	-	0,66	0,11
		K_1 (1. min ⁻¹)	$10,2 \times 10^{-3}$	$14,8 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-3}$	-	$5,5 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$
		R^2	0,962	0,945	0,965	-	0,955	0,918
	Etanol	N_f^{\max} (mmol/g)	2,23	2,41	1,66	1,11	0,96	0,32
		K_1 (1. min ⁻¹)	$8,4 \times 10^{-3}$	$11,0 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$
		R^2	0,965	0,973	0,969	0,976	0,963	0,9436
Pseudo-segunda-ordem	Água	N_f^{\max} (mmol/g)	2,81	2,45	1,45	-	0,85	0,20
		K_2 (1. min ⁻¹)	10,33	0,975	6,03	-	5,59	4,52
		R^2	0,983	0,985	0,993	-	0,988	0,991
	Etanol	N_f (mmol/g)	3,50	3,27	1,95	1,46	1,71	0,80
		K_2 (1. min ⁻¹)	6,62	10,42	2,56	7,56	3,82	3,52
		R^2	0,987	0,989	0,989	0,983	0,980	0,983

Fonte: Dados do autor.

Tabela 33. Parâmetros do modelo cinético de Elovich e difusão Intrapartícula em diferentes meios para T₈-Pr-DPA.

Modelos	Solv.	Parâmetros	Fe	Cr	Cu	Co	Cd	Ni
Elovich	Água	α (mmol/g min)	20.66	24.96	16.33	-	18,548	15,180
		β (g/mmol)	6.55	10.62	4.98	-	5,23	4,96
		R²	0,995	0,986	0,999	-	0,998	0,999
	Etanol	α (mmol/g min)	20.02	22.65	16.12	20.69	17,147	14,781
		β (g/mmol)	6.25	8.96	4.59	8.56	4,32	3,66
		R²	0,992	0,996	0,996	0,992	0,997	0,999
Difusão Intrapartícula	Água	K_d (mmol/g.min ^{1/2})	1,547	1,447	0,799	0,425	0,172	0,088
		R²	0,827	0,964	0,970	0,990	0,925	0,831
	Etanol	K_d (mmol/g.min ^{1/2})	1,271	1,304	0,663	0,563	0,636	0,431
		R²	0,975	0,957	0,986	0,949	0,945	0,983

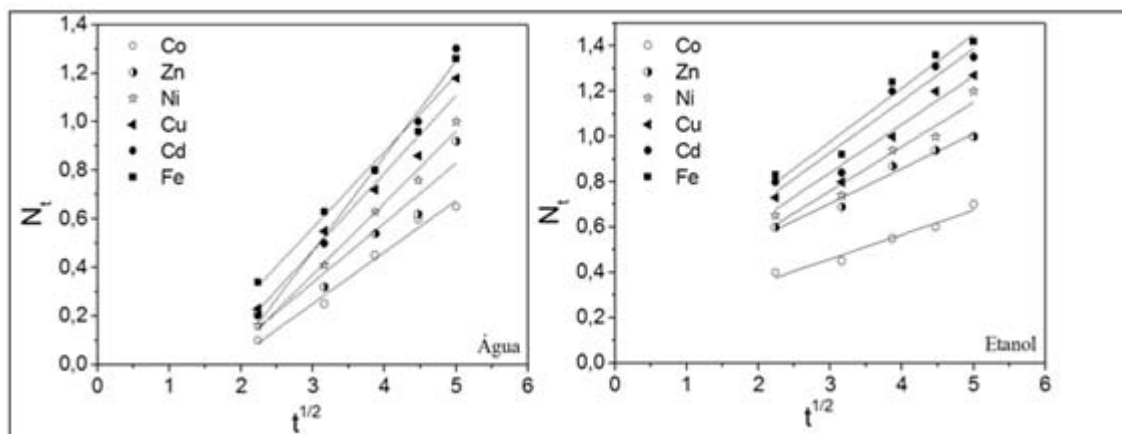
Fonte: Dados do autor.

Como pode ser observado nas Tabelas 28 a 33, quanto mais próximo o fator de determinação (R^2) estiver de 1, mais adequado é o modelo para descrever a cinética de reação para determinado material e seus respectivos metais.

Para o SG-Pr-TIOU e seus íons Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+} em meio aquoso e etanólico, o modelo pseudo-segunda-ordem é que melhor descreve a cinética de adsorção com fator de determinação (R^2) $\geq 0,993$, enquanto que para a sílica e o silsesquioxano funcionalizados com 2,2'-dipiridilamina para os metais Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em meio aquoso e Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em solução etanólica e cetônica, o modelo de Elovich é que melhor descreve a cinética de adsorção. O modelo de Elovich tem sido empregado para descrever o mecanismo de quimissorção do adsorvato em uma superfície sólida sem ocorrer a dessorção do produto, estes resultados apresentados pelos materiais funcionalizados com DPA estão de acordo com a energia livre de adsorção (E) onde valores acima de 8 KJ/mol também indicam adsorção química.

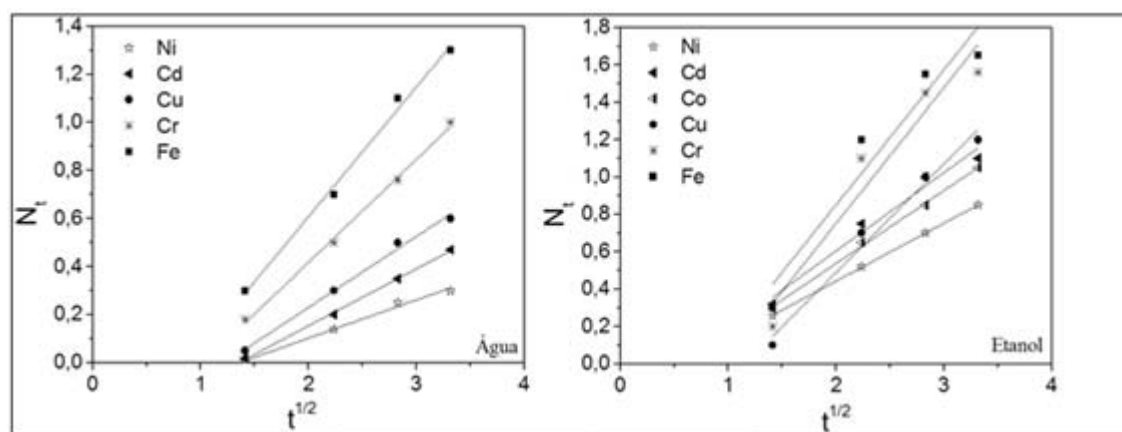
A constante de difusão intrapartícula (K_d) foi obtida por meio do gráfico N_t versus $t^{1/2}$. Os gráficos para os três adsorventes e seus íons metálicos em água e etanol, estão ilustrados nas Figuras 49 a 51, para os materiais SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA respectivamente.

Figura 49. Ajuste ao modelo de difusão Intrapartícula em meio aquoso e etanólico para o adsorvente SG-Pr-TIOU.



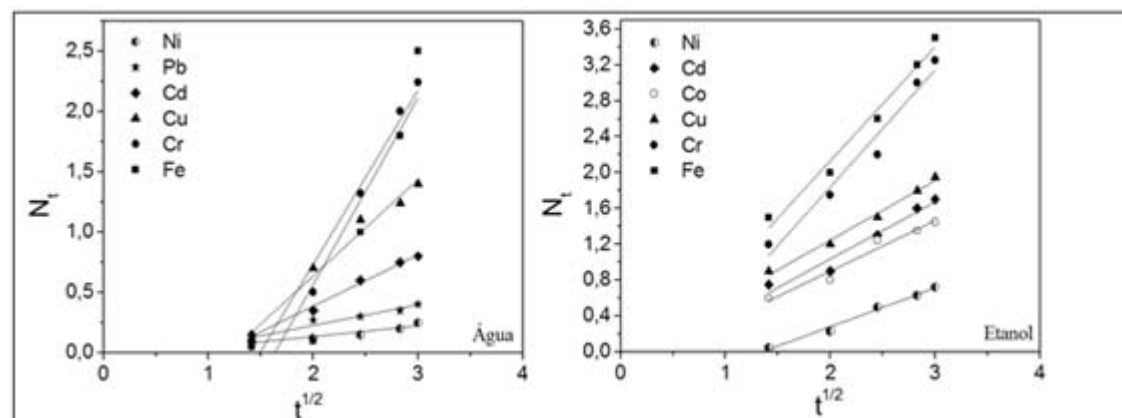
Fonte: Dados do autor.

Figura 50. Ajuste ao modelo de difusão Intrapartícula em meio aquoso e etanólico para o adsorvente SG-Pr-DPA.



Fonte: Dados do autor.

Figura 51. Ajuste ao modelo de difusão Intrapartícula em meio aquoso e etanólico para o adsorvente T₈-Pr-DPA.



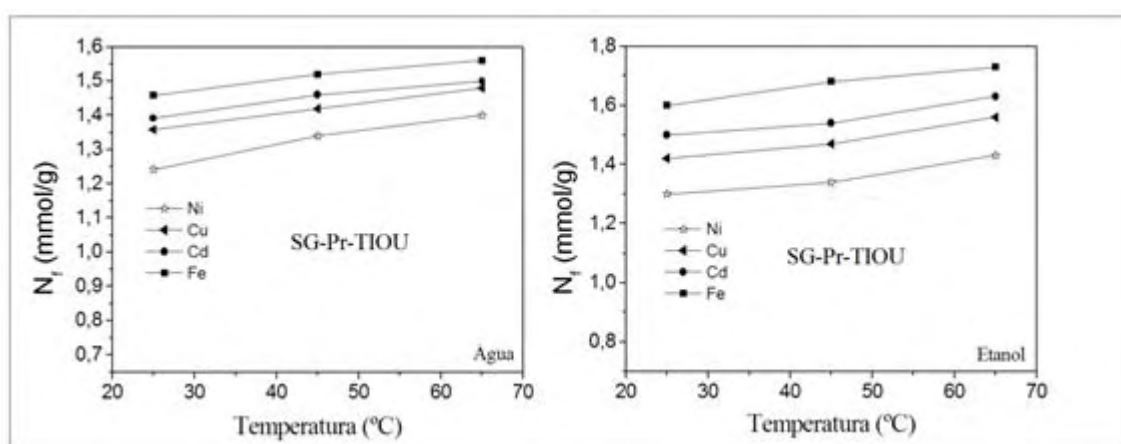
Fonte: Dados do autor.

Como podem ser observados, as curvas lineares de cada metal não passaram pela origem. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade da adsorção, então outros mecanismos de interação devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.^{20,42}

4.3.7 Estudo termodinâmico

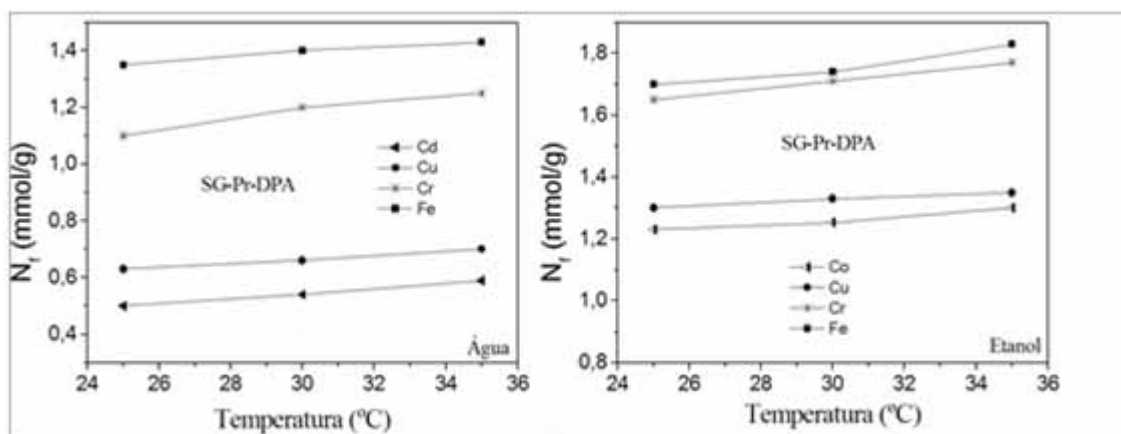
Para avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção dos três materiais a base de silício, foram realizados experimentos em três temperaturas distintas (25, 45, e 65 °C) para meio aquoso e etanólico como observado nas Figuras a seguir:

Figura 52. Efeito da temperatura na adsorção para os metais Fe, Cd, Cu e Ni em meio aquoso e etanólico para o SG-Pr-TIOU.



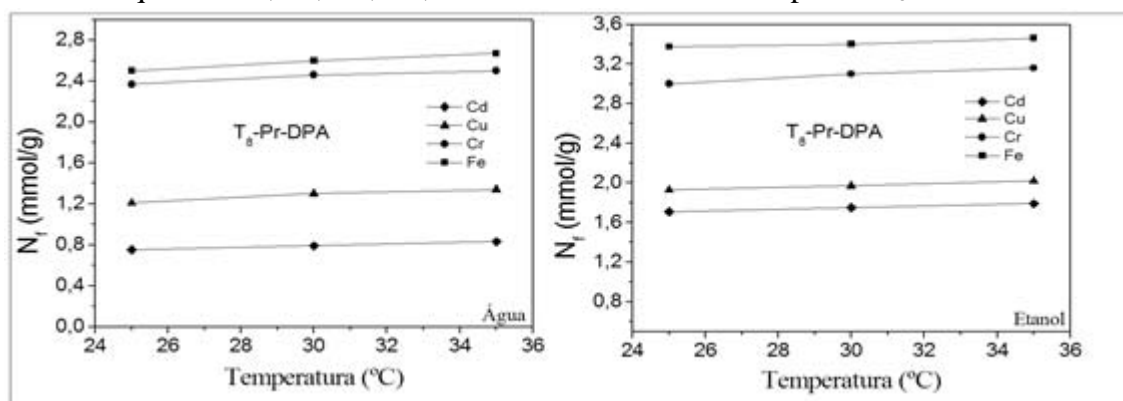
Fonte: Dados do autor.

Figura 53. Efeito da temperatura na adsorção para os metais Fe, Cr, Cu, Cd, Pb e Ni em meio aquoso e Fe, Cr, Cu, Co, Cd e Ni em meio etanólico para o SG-Pr-DPA.



Fonte: Dados do autor.

Figura 54. Efeito da temperatura na adsorção para os metais Fe, Cr, Cu, Cd, Pb e Ni em meio aquoso e Fe, Cr, Cu, Co, Cd e Ni em meio etanólico para o T₈-Pr-DPA.



Fonte: Dados do autor.

Como podemos observar nas Figuras 52 a 54 dos materiais SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA respectivamente, nota-se que o processo de adsorção é favorecido com o aumento da temperatura, o que demonstra que a adsorção dos íons metálicos para os três adsorventes funcionalizados com composto orgânico é um processo endotérmico. O aumento da temperatura pode aumentar a taxa de difusão das moléculas de adsorvato através da camada limite externa e interna nos poros da partícula adsorvente e pode diminuir a viscosidade da solução,²⁰ assim elevando a adsorção.

De acordo com os resultados das Tabelas 34 a 36, é observado que os três adsorventes apresentaram o mesmo comportamento termodinâmico. Os valores negativos de ΔG para os três adsorventes indicam que o processo de adsorção é de natureza espontânea e tornando-se ainda mais com o aumento da temperatura.

Tabela 34. Parâmetros termodinâmicos para Fe, Cd, Cu e Ni em solução aquosa e etanólica utilizando SG-Pr-TIOU.

<i>Metais/ Soluções</i>	<i>t*</i> (°C)	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol k ⁻¹)	ΔH° (KJ/mol)
<i>FeCl₃</i> Água	25	-14,790	49,632	5,6 x 10 ⁻³
	45	-15,782		
	65	-16,775		
Etanol	25	-12,951	43,463	2,3 x 10 ⁻³
	45	-13,821		
	65	-14,690		
<i>CdCl₂</i> Água	25	-12,909	43,321	5,1 x 10 ⁻³
	45	-13,776		
	65	-14,642		
Etanol	25	-11,703	39,272	1,8 x 10 ⁻³
	45	-12,488		
	65	-13,272		
<i>CuCl₂</i> Água	25	-12,117	40,662	4,8 x 10 ⁻³
	45	-12,930		
	65	-13,743		
Etanol	25	-11,721	39,341	2,7 x 10 ⁻³
	45	-12,507		
	65	-13,294		
<i>NiCl₂</i> Água	25	-11,075	37,165	4,3 x 10 ⁻³
	45	-11,818		
	65	-12,561		
Etanol	25	-10,496	35,222	3,3 x 10 ⁻³
	45	-11,200		
	65	-11,905		

Fonte: Dados do autor.

Os valores positivos de ΔH para todos os materiais e metais utilizados mostram que a adsorção é de natureza endotérmica, ^{41,43,44} enquanto que o valor positivo dos ΔS sugerem uma favorabilidade e um aumento da aleatoriedade (desordem) na interface sólido-solução durante a adsorção dos metais sobre os materiais a base de silício, ^{15,43} Tabelas 34-36.

Tabela 35. Parâmetros termodinâmicos para Fe, Cr, Cu e Cd em solução aquosa e etanólica utilizando SG-Pr-DPA.

<i>Metais/ Soluções</i>	t^* (°C)	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol k ⁻¹)	ΔH° (KJ/mol)
<i>FeCl₃</i> Água	25	-28,449	95,636	49,653
	45	-30,362		
	65	-32,275		
Etanol	25	-24,592	82,699	43,287
	45	-26,252		
	65	-27,904		
<i>CrCl₃</i> Água	25	-23,576	79,256	41,298
	45	-25,162		
	65	-26,747		
Etanol	25	-19,894	66,898	35,224
	45	-21,232		
	65	-22,577		
<i>CuCl₂</i> Água	25	-27,285	91,721	47,002
	45	-29,120		
	65	-30,954		
Etanol	25	-22,990	77,295	40,661
	45	-24,531		
	65	-26,087		
<i>CdCl₂</i> Água	25	-26,469	88,969	43,213
	45	-28,248		
	65	-30,028		
Etanol	25	-22,420	75,362	36,550
	45	-23,920		
	65	-25,433		

Fonte: Dados do autor.

Para *Liu et al.*, *Gubbuk et al.*, *Brigante et al.*, *Hatay et al.* e *Bai et al.* valores < 20,9 e > 20,9 KJ/mol assinalam que a adsorção é por fisissorção e quimissorção, respectivamente.¹⁴⁻¹⁸

Neste estudo, os valores de ΔH são muito baixos para o material SG-Pr-TIOU de $1,8 \times 10^{-3}$ a $5,6 \times 10^{-3}$ KJ/mol, indicando que a natureza da adsorção é física, envolvendo forças fracas de atração entre o adsorvente-adsorvato. Há outros trabalhos que obtiveram esse mesmo resultado.^{17,35,45-47} Para os adsorventes funcionalizados com 2,2'-dipiridilamina (SG-Pr-DPA, T₈-Pr-DPA) foram obtidos valores de ΔH maiores que 20,9 KJ/mol, indicando que o processo de adsorção segundo *Liu et al.*, *Gubbuk et al.*, *Brigante et al.*, *Hatay et al.* e *Bai et al.* é por quimissorção para ambos adsorventes, como podemos observar pelas Tabelas 35 e 36.

Tabela 36. Parâmetros termodinâmicos para Fe, Cr, Cu e Cd em solução aquosa e etanólica utilizando T₈-Pr-DPA.

<i>Metais/ Soluções</i>	<i>t*</i> (°C)	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol k ⁻¹)	ΔH° (KJ/mol)	
<i>FeCl₃</i> Água	25	-39,727	133,636	95,653	
	45	-42,400			
	65	-45,073			
	Etanol	25	-38,802	130,522	92,812
		45	-41,410		
		65	-44,023		
	<i>CrCl₃</i> Água	25	-35,767	120,326	89,968
		45	-38,173		
		65	-40,580		
Etanol		25	-34,607	116,422	86,001
		45	-36,936		
		65	-39,264		
<i>CuCl₂</i> Água		25	-38,910	130,888	94,302
		45	-41,528		
		65	-44,145		
	Etanol	25	-37,862	127,363	91,377
		45	-40,410		
		65	-42,957		
	<i>CdCl₂</i> Água	25	-37,823	127,229	90,613
		45	-40,368		
		65	-42,912		
Etanol		25	-37,422	125,865	85,156
		45	-39,939		
		65	-42,457		

Fonte: Dados do autor.

4.4 REFERÊNCIAS

1 DIAS FILHO, N.L.; MARANGONI, F.; COSTA, R.M. Preparation, characterization, and CuX₂ and CoX₂ (X = Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 313, p. 34-40, 2007.

2 SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 148, p. 387-394, 2007.

3 MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 2039-2045, 2009.

- 4 ZHENG, H.; LIU, D.; ZHENG, Y.; LIANG, S.; LIU, Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, p. 141-147, 2009.
- 5 SINGH, T. S.; PANT, K. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 36, p. 139-147, 2004.
- 6 MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; PARRA, J. B.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C. O. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, New York, v. 100, p. 1720-1726, 2009.
- 7 CALERO, M.; HERNÁNDEZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; MARTÍN-LARA, M. A.; TENÓRIO, G. Biosorption Kinetics of Cd (II), Cr (III) and Pb(II) in aqueous solutions by olive stone. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 26, p. 265-273, 2009.
- 8 HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, New York, v. 34, p. 735-742, 2000.
- 9 GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, İ. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, p. 362-371, 2007.
- 10 HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, p. 681-689, 2006.
- 11 ONAL, Y.; BASAR, C. A.; OZDEMIR, C. S. Investigation Kinetics Mechanisms of Adsorption Malachite Green onto Activated Carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, p. 194-203, 2007.
- 12 AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption of Amaranth Dye onto Alumina Reinforced Polystyrene. **CLEAN - Soil, Air, Water**, New York, v. 39, p. 74-82, 2011.
- 13 LIU, Q. S.; ZHENG, T.; WANG, P.; JIANG, J. P.; LI, N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 157, p. 348-356, 2010.
- 14 GANDHI, M. R.; MEENAKSHI, S. Preparation and characterization of La(III) encapsulated silica gel/chitosan composite and its metal uptake studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 203, p. 29-37, 2012.
- 15 GUBBUK, İ. H.; GUP, R.; KARA, H.; ERSOZ, M. Adsorption of Cu(II) onto silica gel-immobilized Schiff base derivative. **Desalination**, Amsterdam, v. 249, p. 1243-1248, 2009.
- 16 BRIGANTE, M.; SCHULZ, P. C. Adsorption of paraquat on mesoporous silica modified with titania: Effects of pH, ionic strength and temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 363, p. 355-361, 2011.

- 17 HATAY, I.; GUP, R.; ERSÖZ, M. Silica gel functionalized with 4-phenylacetophynone 4-aminobenzoylhydrazone: Synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 150, p. 546-553, 2008.
- 18 BAI, L.; HU, H.; FU, W.; WAN, J.; CHENG, X.; ZHUGE, L.; XIONG, L.; CHEN, Q. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 195, p. 261-275, 2011.
- 19 AROGUZ, A. Z. Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600 C) ocean peat moss (*Sphagnum sp.*). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 135, p. 100-105, 2006.
- 20 AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, p. 1628-1633, 2010.
- 21 RENGARAJ, S.; SIVABALAN, R.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Adsorption kinetics of cresol on activated carbon from palm seed coat. **Indian Journal of Chemical Technology**, New Delhi, v. 7, p. 127-131, 2000.
- 22 MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, Amsterdam, v. 69, p. 210-223, 2006.
- 23 SUN, X. F.; WANG, S. G.; LIU, X. W.; GONG, W. X.; BAO, N.; GAO, B. Y.; ZHANG, H. Y. Biosorption of Malachite Green from aqueous solutions onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies. **Bioresource Technology**, New York, v. 99, p. 3475-3483, 2008.
- 24 BAESTER, C. F., MESMER, R. E. **The hydrolysis of cations**. New York: John Wiley, 1976. p. 267-274.
- 25 YIN, P.; TIAN, Y.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; TANG, Q. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions. **Materials Chemistry and Physics**, New York, v. 129, p. 168-175, 2011.
- 26 CAI, S. L.; ZHENG, S. R.; FAN, J.; TAN, J. B.; XIAO, T. T.; ZHANG, W. G. A series of 2D lanthanide (III) coordination polymers constructed from 2-(pyridin-3-yl)-1H imidazole-4,5-dicarboxylate. **Journal of Solid State Chemistry**, Amsterdam, v. 184, p. 3172-3178, 2011.
- 27 YIN, P.; WANG, C.; YANG, Y.; TIAN, Y.; YU, Z. Thermodynamics and kinetics of Au(III) adsorption on silica gel chemically modified by diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid). **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 56, p. 450-457, 2011.
- 28 DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; FRANCO, D. W.; SCHULTZ, M. S.; VASCONCELLOS, L. C. G. Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 141, p. 181-187, 1998.

- 29 GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C. Adsorption of MX_2 (M= Mn, Ni, Cu, Zn and Cd; X= Cl, Br) and FeCl_3 by modified silica surface with imidazolyl propyl group. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 107, p. 70-74, 1985.
- 30 SANTOS, E. A.; PAGANO, R. L.; SIMONI, J. A.; AIROLDI, C.; CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S. The influence of the counter ion competition and nature of solvent on the adsorption of mercury halides on SH-modified silica gel. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 201, p. 275-282, 2002.
- 31 MARCOS, P. J. B.; CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Estudo de suspensões de zircônia e magnésia em etanol. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 304, p. 187-192, 2001.
- 32 FAN, L.; LUO, C.; LV, Z.; LU, F.; QIU, H. Removal of Ag^+ from water environment using a novel magnetic thiourea-chitosan imprinted Ag^+ . **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 194, p. 193-201, 2011.
- 33 OLIVEIRA, F. J. V.; SILVA FILHO, E. C.; JR. MELO, M. A.; AIROLDI, C. Modified coupling agents based on thiourea, immobilized onto silica. Thermodynamics of copper adsorption. **Surface Science**, Amsterdam, v. 603, p. 2200-2206, 2009..
- 34 LU, X.; YIN, Q. F.; XIN, Z.; LI, Y.; HAN, T. Synthesis of poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane particles as effective Cu(II) and Pb(II) adsorbents, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 196, p. 234-241, 2011.
- 35 QU, R.; SUN, C.; MA, F.; CUI, Z.; ZHANG, Y.; SUN, X.; JI, C.; WANG, C.; YIN, P. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**, London, v. 92, p. 204-210, 2012.
- 36 MARONEZE, C. M.; MAGOSSO, H. A.; PANTELEIMONOV, A. V.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Surface functionalization of SBA-15 and a nonordered mesoporous silica with a 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivative: Study of CuCl_2 adsorption from ethanol solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 356, p. 248-256, 2011.
- 37 DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F. Adsorption of transition-metal ions in ethanol solution by a nanomaterial based on modified silsesquioxane. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 317, p. 625-635, 2008.
- 38 PISSETTI, F. L.; YOSHIDA, I. V. P.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V. Metal ions adsorption from ethanol solutions on ethylenediamine-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 328, p. 21-27, 2008.
- 39 LANGMUIR, J. The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, New York v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- 40 DEMIRBAS, E.; DIZGE, N.; SULAK, M.T.; KOBYA, M. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 148, p. 480-487, 2009.

- 41 OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H. B. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. **Journal of Environmental Management**, London, v. 92, p. 3082-3090, 2011.
- 42 ALZAYDIEN, A. S.; MANASREH, W. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto activated phosphate rock. **International Journal of Physical Sciences**, Kenya, v. 4, p. 172-181, 2009.
- 43 MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 2039-2045, 2009.
- 44 GANDHI, M. R.; MEENAKSHI, S. Preparation and characterization of La(III) encapsulated silica gel/chitosan composite and its metal uptake studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 203, p. 29-37, 2012.
- 45 ARAUJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia Plena**, São Cristóvão, v. 5, p. 1-6, 2009.
- 46 GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A. S. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 37, p. 174-185, 2008.
- 47 YU, Y.; ZHUANG, Y. Y.; WANG, Z. H. Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 242, p. 288-293, 2001.

5 PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE AMOSTRAS REAIS DE ÁGUA E ETANOL UTILIZANDO ADSORVENTES A BASE DE SILÍCIO

5.1 INTRODUÇÃO

Problemas ecológicos, incluindo a remoção de metais pesados de soluções aquosas tem sido objeto de preocupação permanente de cientistas em muitos países. Os metais pesados presentes em águas residuais são tóxicos e podem causar sérios problemas para as populações rurais e urbanas. ¹ Uma vez que as principais fontes destes metais para os seres humanos são a água e comida.

É de extrema importância controlar os teores de metais em amostras reais. Para a determinação de metais pesados em amostras reais são necessários métodos instrumentais de alta precisão (sensíveis) como, por exemplo, o espectrômetro de absorção atômica, o qual, ainda, pode sofrer interferências sistemáticas por compostos orgânicos presentes nas águas. Por este motivo, uma etapa de pré-concentração é frequentemente necessária, antes da quantificação desses analitos. ²

Outra causa de muita preocupação no mundo é o esgotamento do petróleo, na qual pode ser representado como um dos desafios mais importantes a ser enfrentado pela humanidade no sentido de cumprir as metas definidas pelo Protocolo de Kyoto e interesses em segurança energética; isto levou o mundo a olhar para a produção de biocombustíveis, em especial o etanol, como uma potencial solução na diminuição da emissão de gases causadores do efeito estufa. Apesar de o etanol possuir inúmeras vantagens sobre a gasolina, estudos indicaram que o etanol combustível pode corroer mais rápido os motores e escapamentos do que a gasolina, devido à grande inclusão de íons metálicos como Fe, Cr, Cd, Cu, Zn e Pb introduzidos durante o processo de destilação e refinamento do etanol. ^{3,4}

Nos últimos anos, o uso de sílicas quimicamente modificadas com vários grupos quelantes organofuncionais destinadas à adsorção e pré-concentração de íons metálicos em soluções, têm sido descritas. ¹⁻³ Particularmente, uma coluna carregada com o material e em sintonia com os sistemas de análise de fluxo tem sido apontado como um processo eficaz e de confiança para a pré-concentração dos íons metálicos antes da análise pelo método de espectrometria de absorção atômica.

Este capítulo descreve o uso de adsorventes derivados de sílica gel e silsesquioxano com o objetivo de encontrar um material eficiente para separação de íons metálicos presentes em amostras reais. Primeiramente os adsorventes foram testados com uma solução sintética contendo alguns metais e posteriormente usados para analisar amostras reais.

5.2 PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1 Pré-concentração e recuperação de íons em águas

Os estudos de pré-concentração e recuperação dos íons metálicos foram realizados para os três adsorventes previamente mencionados neste trabalho SG-Pr-TIOU, SG-Pr-PDA e T₈-Pr-DPA, utilizando uma coluna de vidro com 15 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro, equipada com válvula dupla e uma bomba peristáltica. A coluna foi carregada individualmente com 3 g do adsorvente SG-Pr-TIOU e SG-Pr-DPA, e com 2 g de T₈-Pr-DPA. Antes da pré-concentração, a coluna foi lavada com 3 mL de HCl (1,0 mol/L) e em seguida com 10 mL de água bidestilada. Para o estudo de pré-concentração 250 mL da solução aquosa contendo 25 µg/L de Fe(III), Cr(III), Cu(II), Cd(II), e Ni(II) foram percoladas na coluna preenchida com SG-Pr-TIOU (pH 6), SG-Pr-DPA (pH 5) e 400 mL de solução aquosa contendo 25 µg/L de Fe(III), Cr(III), Cu(II), Cd(II), e Ni(II) foram percoladas na coluna preenchida com T₈-Pr-DPA (pH 6), a um fluxo de 6 mL/min. Em seguida a coluna foi lavada com 10 mL de água bidestilada, seguido de 3 mL de HCl (1,0 mol/L). Todas as frações obtidas durante a fase de eluição foram reunidas separadamente e analisadas por Perkin Elmer Analyst 700 espectrômetro de absorção atômica (AAS).

Finalmente as colunas com os adsorventes SG-Pr-TIOU, SG-Pr-PDA e T₈-Pr-DPA foram regeneradas passando 10 ml de HCl (1,0 mol/L), em seguida, água bidestilada até completa eluição dos íons metálicos.

5.2.2 Determinação de íons metálicos em águas

As amostras coletadas de águas naturais foram filtradas por meio de filtração por membrana (45 µm). Em seguida estas amostras foram acidificadas (pH < 2,0) com 6,0 mol/L de HNO₃ e armazenadas em recipientes purificados.

Cerca de 250 mL de amostras de águas para os materiais SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e 400 mL de amostras de águas para o T₈-Pr-DPA foram percoladas através da coluna de vidro de 15 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro interno, preenchida individualmente com 3 g do adsorvente SG-Pr-TIOU e SG-Pr-DPA, e com 2 g de T₈-Pr-DPA. Os íons metálicos adsorvidos foram eluídos com 3 mL de HCl (1,0 mol/L) e os íons de metais foram analisados por AAS. A obtenção da concentração dos íons metálicos para cada adsorvente utilizado na coluna foi determinada por ASS de acordo com a norma e diretrizes do fabricante (Espectrômetro: Perkin Elmer Analyst 700).

5.2.3 Análise de metais em combustível

Atualmente se encontram trabalhos que sugerem metodologias alternativas distintas para a determinação de espécies metálicas em combustível.

A determinação de metais em combustível não é uma tarefa fácil, pois a concentração destes elementos neste tipo de amostra é baixa, sendo então necessária a utilização metodologias de alta sensibilidade. Para a quantificação de metais nos combustíveis, uma das técnicas mais utilizadas é a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS).

A baixa concentração destes metais em etanol combustível permite o emprego de um pré-tratamento da amostra como artifício para um aumento do sinal analítico.

Devido à falta de materiais de referência certificados para amostras de combustível, uma alternativa muito utilizada para determinar a exatidão das metodologias propostas é o teste de recuperação por meio de dopagem da amostra (spikes) com o analito desejado.

5.2.3.1 Pré-concentração, recuperação e determinação de íons em etanol

O mesmo procedimento empregado nas análises de amostras de águas (ver 5.2.1 e 5.2.2), também foram feitas para o estudo em etanol combustível.

A obtenção da concentração dos íons metálicos para cada adsorvente utilizado na coluna foi determinada por ASS de acordo com a norma e diretrizes do fabricante (Espectrômetro: Perkin Elmer Analyst 700).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Limite de detecção e precisão, taxa de fluxo da amostra, volume máximo da amostra, pré-concentração, recuperação e determinação de íons metálicos em soluções aquosas

Os limites de detecção (LD) do método proposto para os três adsorventes e seus respectivos desvios padrões são dados na Tabela 37.

Tabela 37. Parâmetros analíticos do método proposto para cada adsorvente.

ADSORVENTES	ÍONS	LD ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD ^b (%)
SG-Pr-TIOU	Fe (III)	0,30	3,86
	Cr (III)	0,35	3,99
	Cu (II)	0,41	3,03
	Cd (II)	0,46	2,89
	Ni (II)	0,52	2,60
SG-Pr-DPA	Fe (III)	0,33	3,61
	Cr (III)	0,38	3,05
	Cu (II)	0,45	1,93
	Cd (II)	0,49	2,76
	Ni (II)	0,56	2,53
T₈-Pr-DPA	Fe (III)	0,26	4,82
	Cr (III)	0,33	4,12
	Cu (II)	0,38	3,79
	Cd (II)	0,41	3,03
	Ni (II)	0,47	2,65

^a Limite de detecção;

^b Desvio padrão.

Fonte: Dados do autor.

Os limites de detecção (LD) foram obtidos, com a realização de três vezes o desvio padrão do branco, indicando que o método teve uma boa precisão para a análise dos metais nas amostras.

O efeito da taxa de fluxo da amostra e da solução eluente, diante das recuperações dos analitos sobre os três adsorventes, foram estudadas variando o fluxo de 1-10 mL/min em pH 5 para o SG-Pr-DPA e pH 6 para a SG-Pr-TIOU e T₈-Pr-DPA (ver item 4.3.3). As recuperações dos analitos foram quantitativos, com fluxo de 6,0 mL/min ou menos, para as soluções das

amostras e da solução eluente. Todos os trabalhos subsequentes foram realizados a um fluxo de 6,0 mL/min.

O fator de enriquecimento foi estudado, aumentando o volume das soluções dos íons metálicos e mantendo constante a quantidade total desses íons a 1,0 µg. Para isso 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mL das soluções contendo 1,0 µg de cada metal (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em meio aquoso) foram passados através da coluna preenchida individualmente com SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA a um fluxo de 6,0 mL/min. Os resultados mostraram que o volume máximo das amostras pode ser de até 250 mL para as sílicas funcionalizadas com tiouréia e 2,2'-respectivamente com recuperação $\geq 99\%$ e de até 400 mL para o silsesquioxano modificado com 2,2'-dipiridilamina com recuperação também $\geq 99\%$. Portanto, 250 mL para as sílicas e 400 mL para o silsesquioxano para cada amostra foram adotadas para a pré-concentração dos analítos, e o fator de concentração de 133 foi obtida para os três materiais, pois, 3 mL de uma solução de HCl (1,0 mol/L) foi utilizado como eluente.

A Tabelas 38 mostra as porcentagens de recuperação de cada íon a partir de uma coluna preenchida com os materiais SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA, T₈-Pr-DPA utilizando HCl como eluente.

Tabela 38. Recuperação de íons metálicos pelos adsorventes SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA em solução aquosa sintética.

ADSORVENTE	ÍONS	RECUPERAÇÃO %
SG-Pr-TIOU	Fe (III)	99,22 ± 4,12
	Cr (III)	99,12 ± 3,55
	Cu (II)	99,35 ± 3,23
	Cd (II)	99,78 ± 3,56
	Ni (II)	99,24 ± 2,78
SG-Pr-DPA	Fe (III)	99,00 ± 4,00
	Cr (III)	100,00 ± 3,00
	Cu (II)	99,00 ± 3,00
	Cd (II)	99,00 ± 2,00
	Ni (II)	100,00 ± 1,00
T ₈ -Pr-DPA	Fe (III)	99,51 ± 4,82
	Cr (III)	99,53 ± 4,12
	Cu (II)	99,62 ± 3,03
	Cd (II)	99,46 ± 3,79
	Ni (II)	99,57 ± 2,65

Fonte: Dados do autor.

A recuperação de cada íon metálico a partir de uma solução sintética serviu como base para a pré-concentração e determinação de íons metálicos em amostras reais.

As Tabelas 39 a 41 mostram as determinações dos íons metálicos em amostras de águas naturais fotolizadas e não fotolizadas, que foram analisadas através da combinação entre pré-concentração e o sistema de fluxo dos adsorventes SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA com FAAS. A pré-concentração foi aplicada para a determinação de traços de metais presente em alguns ambientes aquáticos. Assim, as amostras aquosas de rio e água do mar determinadas por FAAS mostram concentrações de metais de 10-20% menor em comparação com as amostras fotolizadas.^{1,3}

Tabela 39. Comparação entre a pré-concentração do SG-Pr-TIOU de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV).

		Fe (III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr (III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Rio	UV ^a	651 ± 13	13 ± 0,1	60 ± 2	9 ± 0,1	7 ± 0,16
	- ^b	546 ± 15	11 ± 0,3	51 ± 1	7 ± 0,1	5 ± 0,11
Água do mar	UV ^a	444 ± 13	4 ± 0,2	42 ± 0,5	2,5 ± 0,1	6 ± 0,1
	- ^b	356 ± 10	3 ± 0,4	37 ± 0,2	2 ± 0,1	5 ± 0,3

^a UV, amostra fotolizada;

^b - Sem UV.

Fonte: Dados do autor.

Tabela 40. Comparação entre a pré-concentração do SG-Pr-DPA de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV).

		Fe (III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr (III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Rio	UV ^a	698 ± 15	16 ± 0,2	66 ± 0,9	11 ± 0,1	9 ± 0,24
	- ^b	563 ± 13	14 ± 0,4	55 ± 0,3	8 ± 0,1	7 ± 0,15
Água do mar	UV ^a	502 ± 10	6 ± 0,3	53 ± 1,1	3 ± 0,5	7 ± 0,1
	- ^b	369 ± 16	5 ± 0,2	46 ± 0,6	2,2 ± 0,3	6 ± 0,1

^a UV, amostra fotolizada;

^b - Sem UV.

Fonte: Dados do autor.

Tabela 41. Comparação entre a pré-concentração do T₈-Pr-DPA de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV).

		Fe (III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr (III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Rio	UV ^a	876 ± 12	21 ± 0,3	87 ± 1,2	13 ± 0,13	14 ± 0,34
	- ^b	701 ± 11	19 ± 0,6	73 ± 0,4	11 ± 0,2	12 ± 0,25
Água do mar	UV ^a	547 ± 11	10 ± 0,1	67 ± 0,6	5 ± 0,3	12 ± 0,2
	- ^b	454 ± 13	9 ± 0,1	55 ± 0,8	4,1 ± 0,2	10 ± 0,1

^a UV, amostra fotolizada;

^b - Sem UV.

Fonte: Dados do autor.

A maior determinação de um mesmo íon foi observada para as amostras fotolizadas, esta diferença entre as amostras fotolizadas e não fotolizadas são atribuídas à formação de complexos inertes de íons metálicos com as substâncias húmicas aquáticas (SH), sendo estas menos acessíveis aos grupos funcionais do material adsorvente. Após a fotólise as substâncias húmicas que estavam ligados por complexos inertes com os íons metálicos foram degradadas, deixando assim, os íons livres para reagir quantitativamente com os grupos funcionais dos adsorventes ^{4,5} em estudo neste trabalho.

A precisão do método foi testada em duas amostras certificadas (SRM1: 1640 - Trace Elements in Natural Water; SRM2: 1643d - Trace Elements in Water). Os dados obtidos na Tabela 45 utilizando o método proposto estão em boa concordância com os valores das amostras certificadas, comprovando assim a exatidão e validação do método proposto.

Tabela 42. A quantidade (em $\mu\text{g L}^{-1}$) de Cd, Ni e Cr (n = 3) das amostras certificadas (SRM1: 1640 - Trace Elements in Natural Water; SRM2: 1643d - Trace Elements in Water) após a aplicação do método proposto.

Íons	SRM1: 1640		SRM2: 1643d	
	Avaliada	Certificada	Avaliada	Certificada
Cd	22,32 ± 0.11	22,79 ± 0,96	6,30 ± 0,06	6,47 ± 0,30
Ni	27,98 ± 0.2	27,47 ± 0,8	57,65 ± 0,8	58,16 ± 2,7
Cr	38,16 ± 0,35	38,69 ± 1,6	18,65 ± 0,22	18,53 ± 0,20

Fonte: (1)

A Tabela 43 apresenta uma comparação do sistema proposto com outros de pré-concentração, usando diferentes adsorventes. Os fatores de concentração e os desvios padrão obtidos para os elementos estudados são comparáveis aos apresentados por outros métodos descritos na literatura.⁶⁻¹³ Os limites de detecção são semelhantes ou menores do que os obtidos por outros adsorventes.^{6,7,13-16}

Tabela 43. Dados comparativos de alguns estudos recentes sobre extração em fase sólida.

ÍONS	AGENTE COMPLEXANTE	ADSORVENTE	DL ^a	REF. ^b
Pb, Cd	Na-dibenzilditiocarbamato	Dowex Optipore V-493	0,43 - 0,65	(6)
Zn, Pb, Cd, Hg	4- hidroxitolueno ou 4- hidroxiacetofenona	Espuma de poliuretano	≥ 0,46	(7)
Cr(III), Cr(VI)	azopenolcarboxilato	Poliestireno	0,6 - 0,9	(14)
Cu, Fe, Pb	Azul de Metiltimol	Naftaleno	0,54 - 4,5	(15)
Cd, Cu	2-Aminotiopenol	Amberlite XAD-2	0,14 - 0,54	(16)
Pb, Ni	EDTA	Ambersorb-572	1,42 - 3,65	(13)
Fe(III), Cr(III), Cd, Cu, Ni	2,2'-dipiridilamina	Nanosilicato	0,26 - 0,47	Presente estudo
Fe(III), Cr(III), Cd, Cu, Ni	2,2'-dipiridilamina	Sílica gel	0,33 - 0,56	Presente estudo
Fe(III), Cr(III), Cd, Cu, Ni	Tiouréia	Sílica gel	0,30 - 0,52	Presente estudo

^a Limite de detecção; ^b Referências

Fonte: (1)

5.3.2. Limite de detecção e precisão, taxa de fluxo da amostra, volume máximo da amostra, pré-concentração, recuperação e determinação de íons metálicos em etanol combustível

Os limites de detecção (LD) do método proposto para os íons Fe³⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ utilizando os adsorventes SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA em meio etanólico, bem como os desvios padrões (RSD) estão apresentados na Tabela 44.

Tabela 44. Parâmetros analíticos do método proposto para cada adsorvente.

ADSORVENTES	ÍONS	LD^a (µg L⁻¹)	RSD^b (%)
SG-Pr-TIOU	Fe (III)	0,25	1,98
	Cu (II)	0,34	2,19
	Ni (II)	0,49	2,33
SG-Pr-DPA	Fe (III)	0,28	2,88
	Cu (II)	0,40	1,90
	Ni (II)	0,51	1,99
T₈-Pr-DPA	Fe (III)	0,20	1,56
	Cu (II)	0,26	2,13
	Ni (II)	0,46	2,21

^a Limite de detecção; ^b Desvio padrão.

Fonte: Dados do autor.

O efeito da taxa de fluxo da amostra e da solução eluente, diante das recuperações dos analitos sobre os três adsorventes, foram estudadas variando o fluxo de 1-10 mL/min. As recuperações dos analitos foram quantitativas, com fluxo de 6,5 mL/min ou menos, para as soluções das amostras e da solução eluente. Todos os trabalhos subsequentes foram realizados a um fluxo de 6,0 mL/min.

O fator de enriquecimento foi estudado, aumentando o volume das soluções dos íons metálicos e mantendo constante a quantidade total desses íons a 1,0 µg. Para isso 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mL das soluções contendo 1,0 µg de cada metal (Fe³⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ em meio etanólico) foram passados através da coluna preenchida individualmente com SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA a um fluxo de 6,0 mL/min. Os resultados mostraram que o volume máximo das amostras pode ser de até 250 mL para as sílicas funcionalizadas com tiouréia e 2,2'-respectivamente com recuperação > 98% e de até 400 mL para o silsesquioxano modificado com 2,2'-dipiridilamina com recuperação também > 98%. Portanto, 250 mL para as sílicas e 400 mL para o silsesquioxano para cada amostra foram adotadas para a pré-concentração dos analitos, e o fator de concentração de 80 foi obtida para os três materiais, pois, 3 mL de uma solução de HCl (1,0 mol/L) foi utilizado como eluente.

Os testes de recuperação foram realizados com o objetivo de avaliar a precisão do método proposto devido à inexistência de material certificado. Para avaliar a precisão das análises das amostras de etanol combustível, foram realizados experimentos conhecidos como “spike”, com três concentrações diferentes de cada analito adicionado a solução da amostra.

Tabela 45. Experimentos “spike” para a recuperação de íons em solução de etanol usando SG-Pr-TIOU.

Elemento	Adicionado (μgL^{-1})	Encontrado (μgL^{-1})	Recuperação (%)
Fe (III)	25	$25,20 \pm 1,2$	100,81
	100	$99,80 \pm 2,2$	99,82
	500	$502,00 \pm 13$	100,44
Ni (II)	25	$24,50 \pm 0,7$	98,00
	100	$99,90 \pm 1,6$	99,94
	500	$494,00 \pm 10,0$	98,80
Cu (II)	25	$25,10 \pm 0,8$	100,40
	100	$98,40 \pm 1,4$	98,44
	500	$490,00 \pm 14,0$	98,02

Fonte: Dados do autor.

Tabela 46. Experimentos “spike” para a recuperação de íons em solução de etanol usando SG-Pr-DPA.

Elemento	Adicionado (μgL^{-1})	Encontrado (μgL^{-1})	Recuperação (%)
Fe (III)	25	$24,90 \pm 2,32$	$99,60 \pm 4,80$
	100	$98,60 \pm 2,05$	$98,60 \pm 3,88$
	500	493 ± 18	$98,60 \pm 5,02$
Ni (II)	25	$24,87 \pm 2,12$	$99,50 \pm 2,60$
	100	$99,3 \pm 1,72$	$99,30 \pm 1,86$
	500	$497 \pm 11,30$	$99,43 \pm 3,66$
Cu (II)	25	$24,78 \pm 1,11$	$99,10 \pm 3,70$
	100	$99,42 \pm 1,4$	$99,42 \pm 4,22$
	500	$493,20 \pm 14,0$	$98,64 \pm 4,82$

Fonte: Dados do autor.

Tabela 47. Experimentos “spike” para a recuperação de íons em solução de etanol usando T₈-Pr-DPA.

Elemento	Adicionado (μgL^{-1})	Encontrado (μgL^{-1})	Recuperação (%)
Fe (III)	25	25,60 \pm 1,2	102,40 \pm 1,22
	100	98,10 \pm 2,2	98,11 \pm 1,86
	500	491,00 \pm 15	98,23 \pm 2,85
Ni (II)	25	25,40 \pm 0,7	101,65 \pm 1,12
	100	98,90 \pm 1,6	98,95 \pm 2,22
	500	495,00 \pm 10,0	99,08 \pm 3,66
Cu (II)	25	24,80 \pm 0,8	99,20 \pm 1,85
	100	98,40 \pm 1,4	98,44 \pm 2,52
	500	490,00 \pm 14,0	98,03 \pm 2,89

Fonte: Dados do autor.

Os resultados apresentados nas Tabelas 45 a 47 mostram que para todos os analitos avaliados a recuperação foi de 98 a 100,81 % para o SG-Pr-TIOU; de 98,6 a 99,6 % para o SG-Pr-DPA e de 98,03 a 102,4 % para o T₈-Pr-DPA.

Os resultados de recuperação mostraram que em todos os casos, a coluna reteve os cátions e que eles só foram liberados pela passagem de 3 mL de HCl (1,0 mol/L), dando uma recuperação perto de 100 %. O mesmo procedimento com o 3-cloropropil sílica gel e com o 3-cloropropil silsesquioxano mostraram que nenhum cátions foi adsorvido.

A recuperação de cada íon metálico a partir de uma solução sintética serviu como base para a pré-concentração e determinação de íons metálicos em etanol combustível.

Tabela 48. Determinação de íons metálicos em etanol combustível após a pré-concentração pelo método proposto e pelo método de pré-concentração convencional utilizando SG-Pr-TIOU.

Amostras	SG-Pr-TIOU					
	Concentração Encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	Cu		Fe		Ni	
	Proposto	Convencional	Proposto	Convencional	Proposto	Convencional
1	46 \pm 4	43 \pm 2	19 \pm 4	16 \pm 3	8 \pm 1	9 \pm 2
2	62 \pm 2	54 \pm 5	11 \pm 1	9 \pm 4	9 \pm 2	10 \pm 2
3	50 \pm 1	53 \pm 3	9 \pm 1	10 \pm 3	13 \pm 3	11 \pm 2

1. Usina da Barra; 2. Usina Barra Grande; 3. Usina São Manoel.

Fonte: Dados do autor.

Tabela 49. Determinação de íons metálicos em etanol combustível após a pré-concentração pelo método proposto e pelo método de pré-concentração convencional utilizando SG-Pr-DPA.

Amostras	SG-Pr-DPA					
	Concentração Encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	Cu		Fe		Ni	
	Proposto	Convencional	Proposto	Convencional	Proposto	Convencional
1	51 \pm 3	49 \pm 8	25 \pm 2	21 \pm 5	9 \pm 2	10 \pm 3
2	66 \pm 2	57 \pm 6	15 \pm 2	14 \pm 3	10 \pm 2	11 \pm 2
3	55 \pm 3	56 \pm 9	10 \pm 1	11 \pm 4	15 \pm 2	13 \pm 3

1. Usina da Barra; 2. Usina Barra Grande; 3. Usina São Manoel.

Fonte: Dados do autor.

Tabela 50. Determinação de íons metálicos em etanol combustível após a pré-concentração pelo método proposto e pelo método de pré-concentração convencional utilizando T₈-Pr-DPA.

Amostras	T ₈ -Pr-DPA					
	Concentração Encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	Cu		Fe		Ni	
	Proposto	Convencional	Proposto	Convencional	Proposto	Convencional
1	86 \pm 3	82 \pm 6	36 \pm 4	31 \pm 3	16 \pm 2	18 \pm 3
2	81 \pm 2	72 \pm 6	24 \pm 3	22 \pm 2	18 \pm 2	17 \pm 2
3	70 \pm 4	56 \pm 8	20 \pm 1	20 \pm 2	26 \pm 3	24 \pm 3

1. Usina da Barra; 2. Usina Barra Grande; 3. Usina São Manoel.

Fonte: Dados do autor.

As Tabelas 48 a 50 mostram as concentrações de íons metálicos em amostras de etanol combustível produzidos em três diferentes usinas situadas no estado de São Paulo, usando colunas preenchidas com 3 g de SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e com 2 g de T₈-Pr-DPA. As amostras foram previamente filtradas e as análises foram realizadas em triplicata, usando os parâmetros otimizados nos procedimentos de sorção-dessorção. Como podem ser observados nas Tabelas acima, os valores obtidos pelo método proposto, utilizando os adsorventes SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA são muito próximos daqueles determinados usando o método de pré-concentração convencional,¹⁷ esses valores similares são adequados para justificar a metodologia utilizada. O método proposto melhora o processo da análise, em

comparação com o método convencional, na qual para esse tem sido feito a evaporação do etanol por aquecimento, o que o torna demorado.¹⁷ Outra vantagem do presente método em comparação com outros métodos de pré-concentração e determinação de íons metálicos em etanol combustível, é o alto grau de organofuncionalização associado com uma elevada capacidade de adsorção dos materiais em destaque neste trabalho.

5.4 REFERÊNCIAS

1 VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; DIAS FILHO, N. L.; SILVA, N. C.; PERUJO, S. D.; BASTOS, A. C.; GARCIA, E. F.; FERREIRA, T. T.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 237-238, p. 215-222, 2012.

2 PADILHA, P. M.; GOMES, L. A. M.; PADILHA, C. C. F.; MOREIRA, J. C.; FILHO, N. L. D. Determination of Metal Ions in natural waters by Flame-AAS after preconcentration on a 5-Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiol Modified Silica Gel. **Analytical Letters**, Philadelphia, v. 32, p. 1807-1999.

3 VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; DIAS FILHO, N. L.; SILVA, N. C.; GARCIA, E. F.; BASTOS, A. C.; PERUJO, S. D.; FERREIRA, T. T.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Preconcentration and determination of metal ions from fuel ethanol with a new 2,2'-dipyridylamine bonded silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 391, p. 116-124, 2013.

4 QU, R.; SUN, C.; MA, F.; CUI, Z.; ZHANG, Y.; SUN, X.; JI, C.; WANG, C.; YIN, P. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**, London, v. 92, p. 204-210, 2012.

5 GHAEDI, M.; AHMADI, F.; SHOKROLLAHI, A. Simultaneous preconcentration and determination of copper nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 142, p. 272-278, 2007.

6 MELEK, E.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzylidithiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 578, p. 213-229, 2006.

7 MOAWED, E.A. Preparation of novel ion exchange polyurethane foam and its application for separation and determination of palladium in environmental samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 580, p. 263-270, 2006.

- 8 PRAMANIK, S.; DEY, S.; CHATTOPADHYAY, P. A new chelating resin containing azophenolcarboxylate functionality: synthesis, characterization and application to chromium speciation in wastewater. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 584, p. 469-476, 2007.
- 9 BAKIRCIOGLU, Y.; BAKIRCIOGLU, D.; TOKMAN, N. A novel preconcentration method for determination of iron and lead using Chromosorb-103 and flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 547, p. 26-30, 2005.
- 10 POURREZA, N.; HOVEIZAVI, R. Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 549, p. 124-128, 2005.
- 11 LEMOS, V. A.; BALIZA, P. X. Amberlite XAD-2 functionalized with 2- aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper. **Talanta**, Amsterdam, v. 67, p. 564-570, 2005.
- 12 BAYTAK, S.; TURKER, A. R. Determination of iron (III), cobalt (II) and chromium (III) in various water samples by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by means of *saccharomyces carlsbergensis* immobilized on amberlite XAD-4. **Microchimica Acta**, Berlin, v. 149, p. 109-116, 2005.
- 13 BAYTAK, S.; TURKER, A.R. Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Amborsorb-572 with EDTA. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 129, p. 130-136, 2006.
- 14 ROCHA, J. C.; TOSCANO, I. A. S.; BURBA, P. Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by ion exchange with cellulose phosphate. **Talanta**, Amsterdam, v. 44, p. 69-74, 1997.
- 15 PRAMANIK, S.; DEY, S.; CHATTOPADHYAY, P. A new chelating resin containing azophenolcarboxylate functionality: synthesis, characterization and application to chromium speciation in wastewater. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 584, p. 469-476, 2007.
- 16 LEMOS, V. A.; BALIZA, P. X. Amberlite XAD-2 functionalized with 2- aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper, **Talanta**, Amsterdam, v. 67, p. 564-570, 2005.
- 17 BRUNING, I. M. R. A.; MALM, E. B. **Boletim Técnico da Petrobrás**. Rio de janeiro: PETROBRÁS, 1982.

6 CATALISADORES ORGANOMETÁLICOS DE MOLIBDÊNIO (II) SUPORTADO EM SÍLICA GEL: EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS

6.1 INTRODUÇÃO

Catalisadores homogêneos têm vantagens sobre os heterogêneos, nomeadamente maior seletividade e rendimento. No entanto, a facilidade com que nos processos heterogêneos os produtos são separados e os catalisadores reciclados, tornam estes mais preferidos pela indústria. A maioria dos processos industriais baseia-se em catalisadores heterogêneos. Por isso, a procura de catalisadores heterogêneos que aliem as vantagens dos dois tipos de catalisadores continua a ser um tema da maior atualidade. Para conseguir melhorar processos catalíticos de importância industrial, como a oxidação de olefinas, é necessário atuar ao nível dos suportes e dos catalisadores propriamente ditos, às moléculas organometálicas, assim como do seu processo de ancoragem à superfície, para obter catalisadores robustos que não sejam facilmente lixiviados.

Deste modo, este capítulo alia os aspectos de investigação fundamental em Química Organometálica e Química de materiais, com potencial aplicação na indústria química e/ou farmacêutica.

A inovação em catálise está associada à combinação dos suportes à base de silício com os ligantes apropriados e com os complexos organometálicos que serão introduzidos, por vários processos nesses materiais. Isto permitirá a formação de novos materiais com novas propriedades, visando a sua potencial aplicação como catalisadores mais ativos e seletivos em vários tipos de reações.

O hexacarbonil de molibdênio $\text{Mo}(\text{CO})_6$ é um precursor adequado para a síntese de novos complexos, pois a substituição de um ou mais ligantes CO pode ser feita na presença de bases de Lewis (acetonitrila e aminas) por meio de ativação térmica ou fotoquímica.¹ A família de complexos do tipo $\text{Mo}(\text{alil})(\text{CO})_2\text{X}(\text{L-L})$, onde X é um halogeneto e L-L um ligante mono e/ou bidentado, podem sofrer muitas variações (trocar o X ou o L-L ou o alil), tem sido objeto de estudo do grupo de diversos pesquisadores.^{2,3} Ligantes doadores com átomos de nitrogênio são descritos como tendo uma boa atividade catalítica para reações de epoxidação ou de polimerização de olefinas.

Portanto, neste trabalho foram preparados os catalisadores utilizando ligantes com átomos de nitrogênio, os catalisadores foram caracterizados por FTIR, análise elementar e aplicados em teste catalítico de epoxidação do ciclo-octeno e estireno.

6.2 PARTE EXPERIMENTAL

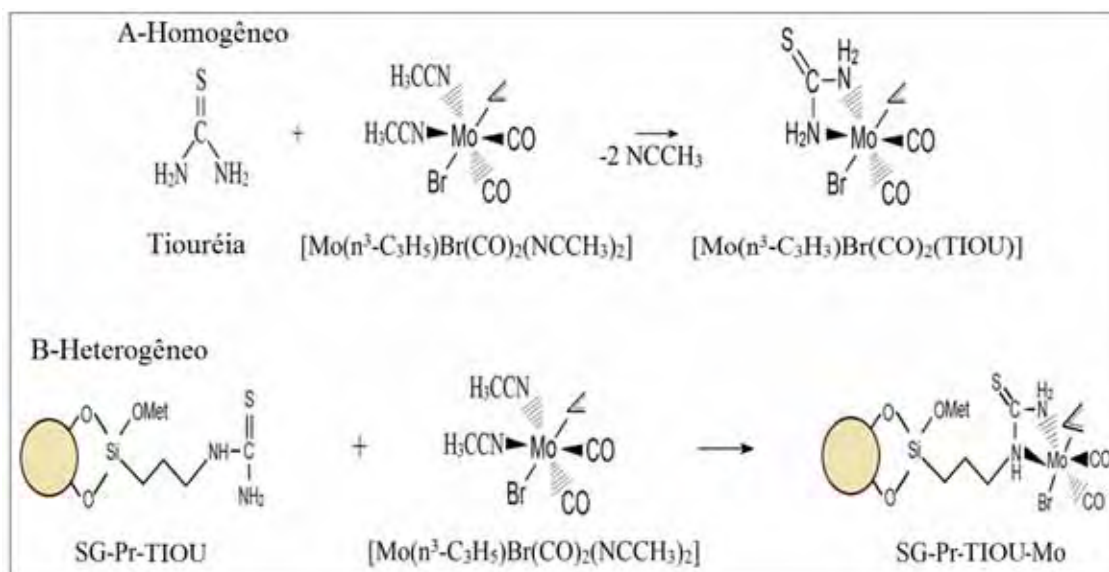
6.2.1 Síntese do catalisador homogêneo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$ e heterogêneo SG-Pr-TIOU-Mo

O complexo organometálico proposto, do tipo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}(\text{NCMe})_2]$, onde $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ = alil e NCMe = acetonitrila, é produto da reação de uma suspensão de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ em CH_3CN com brometo de alil, que é então refluxado, precipitado, lavado e seco, até obtenção de um sólido.⁴

O catalisador homogêneo foi sintetizado à uma suspensão de $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{NCMe})_2]$ (1,0 g, 2,87 mmol) em 25 mL acetonitrila seco, sob agitação e atmosfera de nitrogênio, tiouréia (0,66 g, 8,65 mmol) foi adicionado. A mistura incolor foi submetida a refluxo durante 2 h à temperatura ambiente, originando uma solução de cor alaranjada. Depois da reação foi deixada a precipitar-se o sólido, filtrou-se e lavou-se com diclorometano, o material foi armazenado sob atmosfera de nitrogênio, resultando no material $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$ como ilustrado na Figura 55 A.

A síntese do complexo organometálico suportado ocorrerá por etapas partindo do precursor preparado inicialmente, representado por SG-Pr-TIOU (ver subitens 3.2.4). O material [3-(tiouréia)propil]-sílica gel (0,66 g, 8,64 mmol) foi adicionado a uma solução de $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{NCMe})_2]$ (1,0 g, 2,87 mmol) em 25 mL de etanol. A solução foi mantida em agitação sob atmosfera inerte.⁴⁻⁶ A solução foi então filtrada e lavada com etanol, o material resultante SG-Pr-TIOU-Mo está ilustrado na Figura 55 B.

Figura 55. Síntese do catalisador homogêneo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$ (A), e o heterogêneo SG-Pr-TIOU-Mo (B).



Fonte: Dados do autor.

6.2.2 Testes Catalíticos

A epoxidação em fase líquida das olefinas foi realizada, em um frasco de micro reação (reator) equipado com um agitador magnético. O reator foi carregado com o catalisador de Mo(II) suportado, com o substrato de olefina (ciclo-octeno ou estireno) e com o hidroperóxido de terc-butil (TBHP) como oxidante. Amostras foram retiradas e analisadas usando um cromatógrafo a gás, para a epoxidação das olefinas. Os produtos foram quantificados usando curvas de calibração e n-nonano ou undecano como padrão interno (adicionado após a reação).

As reações catalíticas foram monitoradas por meio da coleta de amostras nos tempos de 15 (correspondente à conversão inicial, em $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}_{[\text{Mo}]}\cdot\text{h}^{-1}$), 30, 45, e 60 min, e posteriormente em 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, ...24 h.⁴⁻⁶ As amostras foram analisadas num cromatógrafo e calculadas as conversões das reações de oxidação de olefinas.

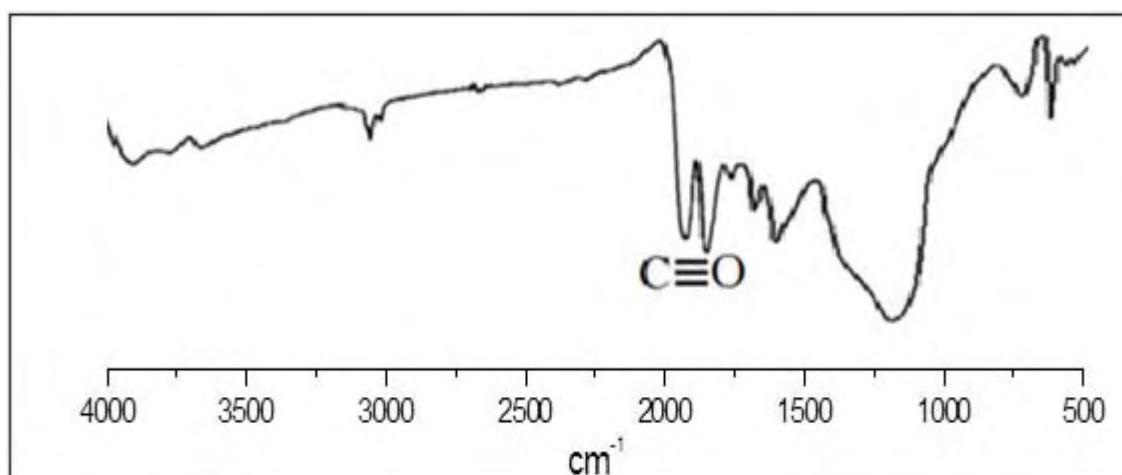
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Caracterização do catalisador homogêneo e heterogêneo

6.3.1.1. FTIR vibracional do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$ e SG-Pr-TIOU-Mo

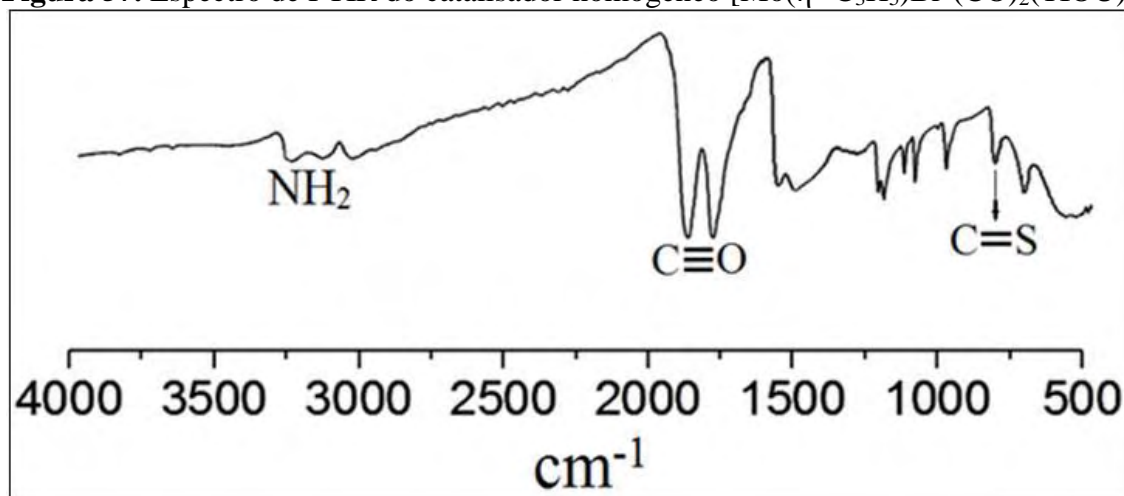
Os espectros de FTIR dos materiais precursores SG-PrCl e SG-Pr-TIOU, foram dados e discutidos anteriormente (ver subitens 3.5.1). Na Figura 56 da SG-Pr-TIOU-Mo e na Figura 57 do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$, nota-se o aparecimento de um longo estiramento na região de 1927 e 1844 cm^{-1} proveniente das vibrações $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ do complexo de molibdênio, refletindo a coordenação do $\text{Mo}(\text{CO})_2$ sobre os catalisadores SG-Pr-TIOU-Mo e $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$.

Figura 56. Espectro de FTIR do catalisador heterogêneo SG-Pr-TIOU-Mo.



Fonte: Dados do autor.

Figura 57. Espectro de FTIR do catalisador homogêneo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$.



Fonte: Dados do autor.

A análise elementar de molibdênio (II) apresentou 4,37 % de molibdênio sobre o SG-Pr-TIOU-Mo, este resultado indica que o complexo de molibdênio foi ancorado com sucesso no suporte.

6.3.2 Conversões e frequências de rotação para epoxidação de olefinas

As atividades dos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$ e SG-Pr-TIOU-Mo como precursores catalíticos para a epoxidação de olefinas foram investigadas para o ciclo-octeno e estireno, com o TBHP como fonte de oxigênio, a 328 K, com diclorometano como solvente. Os resultados apresentados na Tabela 51 mostram que ambos precursores catalíticos alcançam uma conversão catalítica similar na oxidação do ciclo-octeno e estireno; entretanto a atividade inicial de 143 mols $(\text{mol de Mo})^{-1} \text{ h}^{-1}$ (TOF) para o SG-Pr-TIOU-Mo na epoxidação do ciclo-octeno excede o do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$ (125 mols $(\text{mol de Mo})^{-1} \text{ h}^{-1}$). O TOF do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$ para oxidação do estireno é mais elevada do que para o complexo SG-Pr-TIOU-Mo (125 x 98 mols $(\text{mol de Mo})^{-1} \text{ h}^{-1}$). Este tipo de inversão no TOF do ciclo-octeno e estireno após a imobilização pode surgir do fato de que a epoxidação do ciclo-octeno e estireno necessitarem de diferentes propriedades ácido-base do catalisador. ^{6,7}

Tabela 51. Conversões e frequências de rotação (TOF) para epoxidação do ciclo-octeno e estireno pelo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$ e SG-Pr-TIOU-Mo na presença de TBHP.

Precursor catalítico	Olefinas	Converção ^a (%)	TOF ^b
SG-Pr-TIOU-Mo	Ciclo-octeno	69	143
	Estireno	46	98
$[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$	Ciclo-octeno	80	86
	Estireno	55	125

^aConverção em 24 h. ^bEm unidade de mol (mol de Mo)⁻¹ h⁻¹.

Fonte: Dados do autor.

6.4 REFERÊNCIAS

- 1 BAKER, P. K.; HURSTHOUSE, M. B.; KARAULOV, A. I.; LAVERY, A. J.; MALIK, K. M. A.; MULDOON, D. J.; SHAWCROSS, A. Seven-co-ordinate dibromo complexes of molybdenum (II) and tungsten (II) derived from $[\text{MBr}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$. Crystal structures of the isostructural complexes $[\text{WX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})(\text{SbPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (X= Br or I). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, London, v. 23, p. 3493-3498, 1994.
- 2 HANG, H.; CALHORDA, M. J.; FELIX, V.; DREW, M. G. B. Heptacoordinate dithiophosphate Mo(II) and W(II) complexes: molecular structures of mono and binuclear phosphine complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 632, p. 175-187, 2001.
- 3 ALONSO, J. C.; NEVES, P.; SILVA, C.; VALENTE, A. A.; BRANDÃO, P.; QUINTAL, S.; VILLA DE BRITO, M. J.; PINTO, P.; FÉLIX, V.; DREW, M. G. B.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; CALHORDA, M. J.; FERREIRA, P. Immobilisation of η^3 -Allyldicarbonyl Complexes of MoII with Bidentate Nitrogen Ligands within Aluminium-Pillared Clays. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 7, p.1147-1156, 2008.
- 4 SARAIVA, M. S.; DIAS FILHO, N. L.; NUNES, C. D.; VAZ, P. D.; NUNES, T. G.; CALHORDA, M. J. Activity of Mo(II) allylic complexes supported in MCM-41 as oxidation catalysts precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**, New York, v. 117, p. 670-677, 2009.
- 5 DIAS FILHO, N. L.; PORTUGAL, F. C. M.; NOGUEIRA, J. M. F.; BRANDÃO, P.; FÉLIX, V.; VAZ, P. D.; NUNES, C. D.; VEIROS, L. F.; BRITO, M. J. V.; CALHORDA, M. J. An Oligosilsesquioxane cage functionalized with Molybdenum (II) Organometallic Fragments. **Organometallics**, Washington, DC, v. 31, p. 4495-4503, 2012.
- 6 SOARES, I. V.; VIEIRA, E. G.; DIAS FILHO, N. L.; BASTOS, A. C.; SILVA, N. C.; GARCIA, E. F.; LIMA, L. J. A. Adsorption of heavy metal ions and epoxidation catalysis using a new polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 218, p. 405-414, 2013.

7 ALONSO, J. C. NEVES, P.; PIRES DA SILVA, M. J.; QUINTAL, S.; VAZ, P. D.; SILVA, C.; VALENTE, A. A.; FERREIRA, P.; CALHORDA, M. J.; FÉLIX, V.; DREW, M. G. B. Molybdenum η^3 -Allyl dicarbonyl complexes as a new class of precursors for highly reactive epoxidation catalysts with tert-butyl hydroperoxide. **Organometallics**, Washington, DC, v. 26, p. 5548-5557, 2007.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterizações dos materiais SG-PrCl, SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-PrCl, T₈-Pr-DPA permitiram comprovar que a síntese foi realizada com sucesso, na qual o uso do hidreto de sódio (NaH) foi de suma importância para um elevado grau de funcionalização (G) e conseqüentemente uma alta capacidade de adsorção dos adsorventes em estudo.

O efeito da dose de adsorvente foi testado e observou-se que em 60 mg a capacidade máxima de adsorção foi atingida para o SG-Pr-TIOU, enquanto que para os materiais SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA capacidade máxima de adsorção foi atingida usando 10 mg de adsorvente, para todos os metais em qualquer meio.

As propriedades de adsorção das sílicas funcionalizada com tiouréia e 2,2'-dipiridilamina e do silsesquioxano modificado com 2,2'-dipiridilamina nos meios aquoso, etanólico e cetônico foram investigados, onde foi concluído que a adsorção dos íons metálicos é dependente da dose de adsorvente, tempo de contato, concentração e temperatura.

O tempo de contato necessário para que se atinja o equilíbrio do SG-Pr-TIOU foi de aproximadamente 30 minutos, já para o SG-Pr-DPA foi de 14 minutos, enquanto que para o nanomaterial T₈-Pr-DPA foi de 10 minutos para todos os seus respectivos metais e meios.

As isotermas de adsorção dos íons Fe (III), Cd (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) e Co (II) em água, etanol e acetona para o material SG-Pr-TIOU; Fe (III), Cr (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II) e Pb (II) em água e Fe (III), Cr (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Co (II) em etanol e acetona para os materiais SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA sobre a superfície funcionalizada dos seus respectivos adsorventes nos solventes água, etanol e acetona, permitiram as seguintes conclusões:

- Os valores da capacidade máxima de adsorção (N_f^{\max}) para os três materiais nos solventes estudados segue a ordem: acetona > etanol > água.
- Os três adsorventes mostraram uma maior adsorção para o ferro.
- O efeito dos contraíons (Cl^- , Br^- , ClO_4^-) para os metais Cd, Cu, Ni e Co utilizando o adsorvente SG-Pr-TIOU e para os metais Cu, Cd e Ni utilizando os adsorventes SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA também foram estudados e observou-se que a capacidade de adsorção seguiu a ordem: $Cl^- > Br^- > ClO_4^-$.

Ao ajustar os dados de equilíbrio aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R, notou-se que o modelo de Langmuir foi a que melhor representou a adsorção para os três materiais adsorventes.

O estudo cinético revelou que os dados experimentais do SG-Pr-TIOU nos meios aquoso e etanólico e seus respectivos íons metálicos podem ser descritos pelo modelo pseudo-segunda-ordem, enquanto que para os materiais SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA pelo modelo de Elovich.

As linearizações do modelo difusão intrapartícula para os adsorventes e íons metálicos não passaram na origem, portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade da adsorção, então outros mecanismos de interação devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Foi também analisado o efeito da temperatura para os materiais em estudo, verificando-se que a adsorção de seus íons não aumentou significativamente com a elevação da temperatura. Os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG e ΔS foram avaliados e mostraram os três adsorventes possuem o mesmo comportamento termodinâmico e que a adsorção dos metais é um processo endotérmico e espontâneo devido aos valores positivo de entalpia e negativos energia livre de Gibbs, respectivamente. Os valores positivos de entropia confirmam o aumento da aleatoriedade na interface sólido/fluido. Os valores de $\Delta H < 20$ KJ/mol para o SG-Pr-TIOU, obtidos, apontam para adsorção física, enquanto que para os materiais SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA os valores de $\Delta H > 20$ KJ/mol indicam uma adsorção química, assim como os resultados conseguidos por intermédio da energia de adsorção (E) do modelo de isoterma de D-R, que também demonstrou que a adsorção dos íons metálicos do SG-Pr-TIOU é influenciada por forças físicas e dos materiais SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA por forças químicas.

Os materiais SG-Pr-TIOU, SG-Pr-DPA e T₈-Pr-DPA mostraram ser um eficiente adsorventes de fase sólida para traços de metais pesados em soluções aquosas e etanólicos.

A síntese de materiais de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{TIOU})]$ E SG-Pr-TIOU-Mo foram realizados com sucesso e ambos complexos organometálicos mostraram boa atividade catalítica na epoxidação do ciclo-octeno e estireno, na presença de hidroperóxido de terc-butil (TBHP) como oxidante.

ARTIGOS

Publicações

1. **VIEIRA, E. G.**; SOARES, I. V.; DIAS FILHO, N. L.; SILVA, N. C.; GARCIA, E. F.; BASTOS, A. C.; PERUJO, S. D.; FERREIRA, T. T.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Preconcentration and determination of metal ions from fuel ethanol with a new 2,2'-dipyridylamine bonded silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 391, p. 116-124, 2013.
2. **VIEIRA, E. G.**; SOARES, I. V.; DIAS FILHO, N. L.; SILVA, N. C.; PERUJO, S. D.; BASTOS, A. C.; GARCIA, E. F.; FERREIRA, T. T.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 237-238, p. 215-222, 2012.
3. SOARES, I. V.; **VIEIRA, E. G.**; DIAS FILHO, N. L.; SILVA, N. C.; BASTOS, A. C.; LIMA, L. J. A.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Study of adsorption and preconcentration by using a new silica organomodified with [3-(2,2'-dipyridylamine)propyl] groups. **Journal Separation Science**, Weinheim, v. 36, p. 817-825, 2013.

Artigos aceitos para publicação

4. **VIEIRA, E. G.**; SOARES, I. V.; SILVA, N. C.; PERUJO, S. D.; CARMO, D. R.; DIAS FILHO, N. L. Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl]-functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis. **New Journal of Chemistry**, Cambridge.
5. **VIEIRA, E. G.**; SOARES, I. V.; CARMO, D. R.; DIAS FILHO, N. L. Solid-phase extraction of metal ions from fuel ethanol with a 3-(2,2'-dipyridylamine)propyl bonded silsesquioxane. **Microchemical Journal**, Philadelphia.

Artigos em preparação

6. **VIEIRA, E. G.**; DIAS FILHO, N. L. Preparation and characterization of an amorphous silica gel functionalized with propyl-thiourea and its application in removal of heavy metals from fuel ethanol.
7. **VIEIRA, E. G.**; DIAS FILHO, N. L. Detection and removal of heavy metals in aqueous solutions by silica modified with thiourea.

CONGRESSOS

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. **VIEIRA, E. G.**; SOARES, I. V.; SILVA, N. C.; DIAS FILHO, N. L. Síntese e caracterização de um adsorvente de sílica organofuncionalizada pela molécula de tiouréia e sua aplicação em processo de adsorção de íons metálicos em solução aquosa e não aquosa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – CBECimat, 20., 2012, Joinville-SC. **Anais...** São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, 2012.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

2. **VIEIRA, E. G.**; SOARES, I. V.; DIAS FILHO, N. L. Estudos de adsorção de metais pesados em solução aquosa sobre a superfície da sílica-gel funcionalizada com o composto orgânico propil-tiourea. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 52, 2012, Recife-PE. **Anais.** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Química, 2012.
3. DIAS FILHO, N. L.; **VIEIRA, E. G.**; SOARES, I. V. Estudo de adsorção e pré-concentração usando uma sílica organomodificada com grupos [3 - (2,2'-dipiridilamina) propil]. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 52., 2012, Recife-PE. **Anais.** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Química, 2012.
4. DIAS FILHO, N. L.; **VIEIRA, E. G.**; SOARES, I. V.; SILVA, N. C.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, T. T.; PERUJO, S. D.; GARCIA, E. F. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using new modified oligosilsesquioxane sorbent. In: INTERNATIONAL IUPAC CONFERENCE ON GREEN CHEMISTRY, 4., 2012, Foz do Iguaçu-PR. **Proceedings.** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2012.
5. **VIEIRA, E. G.**; SOARES, I. V.; SILVA, N. C.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, T. T.; DIAS FILHO, N. L. Adsorption studies of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) in aqueous and non-aqueous solutions on the surface of silica gel functionalized with thiourea. In: INTERNATIONAL IUPAC CONFERENCE ON GREEN CHEMISTRY, 4., 2012, Foz do Iguaçu-PR. **Proceedings.** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2012.