



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO - QUÍMICA DE MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SILSESQUIOXANOS
ORGAFUNCIONALIZADOS: APLICAÇÕES EM ADSORÇÃO, PRÉ-
CONCENTRAÇÃO E CATÁLISE

ISAAC VAZ SOARES

Ilha Solteira-SP

Março/2013



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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SILSESQUIOXANOS
ORGAFUNCIONALIZADOS: APLICAÇÕES EM ADSORÇÃO, PRÉ-
CONCENTRAÇÃO E CATÁLISE

ISAAC VAZ SOARES

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

Março/2013

FICHA CATALOGRÁFICA

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

S676s

Soares, Isaac Vaz

Síntese e caracterização de silsesquioxanos organofuncionalizados: aplicações em adsorção, pré-concentração e catálise / Isaac Vaz Soares. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2013
111 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. Adsorção. 2. Metais. 3. Catálise. 4. Preconcentração. 5. Silsesquioxano.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese e caracterização de silsesquioxanos orgafuncionalizados: aplicações em adsorção, pré-concentração e catalise

AUTOR: ISAAC VAZ SOARES

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. FAUZE AHMAD AOUADA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. DOUGLAS CARDOSO DRAGUNSKI

Instituto de Ciências Exatas, Agrárias, Tecnológicas e Geociências / Universidade Paranaense

Data da realização: 06 de março de 2013.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Delman e Darci, por todo amor, incentivos e apoio em todos os sentidos durante toda minha vida. As minhas irmãs Michelle e Rebecca que sempre estiveram ao meu lado e aos meus tios Rinaldo e Patrícia pelo apoio no momento em que mais precisei, sou muito grato por tudo que vocês fizeram por mim.

AGRADECIMENTOS

Apesar das dificuldades de expressar em palavras a gratidão que sinto por todos que colaboraram com este projeto, gostaria de tentar registrar meus sinceros agradecimentos:

A Deus, por tanta graça concedida, presente em todos os momentos da minha vida. Dando oportunidade de trabalhar e crescer frente às dificuldades da vida.

À minha família, que tanto amo, agradeço muito pelo apoio, preocupação, força, e dedicação em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, por toda atenção dedicada, incentivo, ensinamentos, além de todo apoio e amizade com que sempre pude contar.

A todos os alunos do departamento de Física de Química em especial a Tayla, Daniele, e Gisele por todo apoio, incentivo e amizade desde o primeiro momento em que aqui cheguei.

Aos amigos do laboratório de nanocompósitos, Eduardo, Niléia, Edemir, Sergio, Tamires, Andrea e Vinicius por proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho,

Aos professores e funcionários do DFQ da UNESP Ilha Solteira em especial os professores Drs. Rosângela da Silva de Laurentiz e Fauze Ahmad Aouada por suas importantes contribuições através do meu Exame de Qualificação.

Aos professores Drs. Fauze Ahmad Aouada e Douglas Cardoso Dragunski por suas importantes contribuições e avaliação de minha defesa de dissertação de mestrado.

Ao professor Dr Vítor França Galvão por suas importantes contribuições através da revisão gramatical de minha defesa de dissertação de mestrado.

A Capes pelo apoio financeiro.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

1 - Trabalhos completos publicados em anais de congressos

SOARES, I. V.; VIEIRA, E. G.; DIAS FILHO, N. L.; SILVA, N. C. Síntese e caracterização da nanoplateforma de octa(3-propil)silsesquioxano quimicamente modificada com tiouréia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – CBCIMAT, 20., 2012, Joinville. *Anais...* São Paulo: Metallum, 2012.

2 - Resumos expandidos publicados em anais de congressos

SOARES, I. V.; VIEIRA, E. G.; DIAS FILHO, N. L. Estudos de adsorção de metais pesados usando um silsesquioxano organomodificado com grupos tiouréia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 52., 2012, Recife. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Química – ABQ, 2012.

SOARES, I. V.; VIEIRA, E. G.; SILVA, N. C.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, T. T.; DIAS FILHO, N. L. Studies of adsorption of metal ions in aqueous and nonaqueous using silsesquioxane organofunctionalized with thiourea. In: INTERNATIONAL IUPAC CONFERENCE ON GREEN CHEMISTRY, 4., 2012, Foz do Iguaçu. *Abstracts...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2012.

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. *Abstracts...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2012.

3 - Artigos publicados

SOARES, I. V.; VIEIRA, E. G.; DIAS FILHO, N. L.; BASTOS, A. C.; DA 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, Feb. 2013.

VIEIRA, E.G.; **SOARES, I.V.;** DIAS FILHO, N.L.; DA 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, Oct. 2012.

RESUMO

Este trabalho descreve as sínteses e caracterizações de silsesquioxanos organofuncionalizados com tiouréia (T₈-Pr-TU), 2,2'-dipiridilamina (T₈-Pr-DPA) e 2-Amino-1,3,4-Tiadiazol (T₈-Pr-ATD). Os materiais foram caracterizados por: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear ²⁹Si e ¹³C no estado sólido (RMN) e análise elementar. Nos estudos de batelada para os materiais, foram utilizados os íons metálicos de Cd (II), Cu (II), Ni (II) e Co (II) e os solventes foram água e etanol. Determinou-se a dose de adsorvente na solução e o tempo de equilíbrio, na qual, para o material T₈-Pr-TU em todos os meios e metais, a capacidade máxima de adsorção ocorreu em 50 mg de adsorvente, e o equilíbrio de adsorção foi de aproximadamente 9 minutos para todos os solventes e íons metálicos, enquanto que, para o T₈-Pr-DPA em todos os meios e metais, a capacidade máxima de adsorção ocorreu com 10 mg de adsorvente e tempo de equilíbrio de 10 minutos; já para o T₈-Pr-ATD, independentemente do solvente e dos metais, a capacidade máxima de adsorção foi em 50 mg de adsorvente e tempo de equilíbrio de 10 minutos. Estudou-se ainda a capacidade máxima de adsorção (N_f) para os solventes, na qual a capacidade máxima se deu em meio etanólico > aquoso. O efeito dos contra-íons Cl⁻, Br⁻ e ClO₄⁻ foi estudado para todos os materiais, na qual observou-se que para os três adsorventes a capacidade de adsorção seguiu a seguinte ordem: Cl⁻ > Br⁻ > ClO₄⁻. Em seguida, as isotermas de adsorção foram ajustadas pelos modelos Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R). Para cinética de adsorção dos metais, foram usados três modelos cinéticos como pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich. Os modelos de Langmuir e Elovich foram os mais apropriados para descrever os dados de adsorção e cinética, respectivamente, de todos materiais. A partir do modelo de isotérmica de D-R, pode-se calcular a energia livre (E), mostrando que a adsorção dos íons metálicos pelo material T₈-Pr-TU foi realizada por processo físico, enquanto que para os materiais T₈-Pr-DPA e T₈-Pr-ATD foram por processos químicos. Os parâmetros termodinâmicos ΔG^o, ΔH^o e ΔS^o foram avaliados para os materiais e observou-se que a adsorção de todos os metais, independentemente do adsorvente utilizado, foi um processo endotérmico e espontâneo, 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. Os resultados obtidos em batelada permitiram a otimização de parâmetros

para a máxima remoção via coluna cromatográfica dos metais pesados em amostras reais sobre os materiais. Na sequência, estes materiais adsorventes foram aplicados na pré-concentração e determinação dos íons de metais pesados por meio de coluna cromatográfica em amostras reais. Os resultados obtidos pelos três materiais apresentaram uma recuperação perto de 100 +/- 2% dos íons metálicos adsorvidos na coluna empacotada com cada material em solução aquosa. A atividade catalítica dos materiais suportados foram testados e comparados para epoxidação do cicloocteno e estireno usando como oxidante o hidroperóxido de terc-butil (TBHP), onde ambos os materiais possuem semelhantes conversões.

Palavras-chaves: Adsorção. Metais. Catalise. Pré-concentração. Silsesquioxano.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of silsesquioxanes organofuncionalizados with thiourea (T₈-Pr-TU), 2,2'-dipyridylamine (T₈-Pr-DPA) and 2-Amino-1,3,4-thiadiazole (T₈-Pr-ATD). The materials were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance ²⁹Si and ¹³C solid state (NMR) and elemental analysis. In studies to batch materials were used for metal ions of Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Co (II) and the solvents were water and ethanol. It was determined the dose of adsorbent in the solution and equilibrium time in which, for the material T₈-Pr-TU in all ways and metals, the maximum adsorption capacity observed in 50 mg of adsorbent, and adsorption equilibrium was about 9 minutes for all metal ions and solvents, whereas for T₈-Pr-DPA in all ways and metals, the maximum adsorption capacity was 10 mg of adsorbent and equilibration time of 10 minutes, whereas for T₈-Pr-ATD, regardless of solvent and metals, the maximum adsorption capacity was 50 mg of adsorbent and equilibration time of 10 minutes. It was also studied the maximum adsorption capacity (N_f) for solvents, in which the maximum capacity was in ethanolic > aqueous. The effect of the counter ions Cl⁻, Br⁻ and ClO₄⁻ was studied for all materials in which it was observed that the three adsorbents for the adsorption capacity followed the order: Cl⁻ > Br⁻ > ClO₄⁻. Then the adsorption isotherm models were fitted by Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich (DR). For adsorption kinetics of metals, three kinetic models were used as pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich. The Langmuir model and Elovich were most suitable to describe the data and kinetics of adsorption, respectively, of all materials. From the model isotherm DR, one can calculate the free energy (E), showing that the adsorption of metal ions by the material T₈-Pr-TU was performed by the physical process, whereas for materials T₈-Pr-DPA and T₈-Pr-ATD were by chemical processes. The thermodynamic parameters ΔG°, ΔH° e ΔS° thereof were evaluated for materials and found that the adsorption of all metals irrespective of the adsorbent used was an endothermic process and spontaneous due to positive values of enthalpy and negative Gibbs free energy, respectively. 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. The results batch allowed the optimization of parameters for maximum removal via column chromatography on heavy metals in samples of actual materials. Further, these adsorbent materials were used for preconcentration and

determination of heavy metal ions by column chromatography on actual samples. The results obtained for the three materials showed a recovery close to $100 \pm 2\%$ of metal ions adsorbed in each column packed with material in an aqueous solution. The catalytic activity of the supported materials were tested and compared for epoxidation of cyclooctene and styrene using as the oxidant tert-butyl hydroperoxide (TBHP), where both materials have similar conversions.

Keywords: Adsorption. Metals. Catalise. Pre-concentration. Silsesquioxano.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Estruturas de silsesquioxanos com $n = 4, 6, 8$ e 10 | 20 |
| Figura 2 - Mecanismo de formação do cubo simplificado..... | 21 |
| Figura 3 - Tipos de isotermas de adsorção..... | 23 |
| Figura 4 - Formas tautoméricas da TU. | 35 |
| Figura 5 - Possível complexação do cobre com TU | 36 |
| Figura 6 - Estrutura do DPA | 36 |
| Figura 7 - Possível complexação do cobre com DPA..... | 37 |
| Figura 8 - Fórmula estrutural do ATD | 38 |
| Figura 9 - Possível complexação do cobre com ATD. | 38 |
| Figura 10 - Representação esquemática da reação do T_8 -PrCl. | 51 |
| Figura 11 - Espectro vibracional na região do infravermelho do T_8 -PrCl..... | 52 |
| Figura 12 - Espectro RMN ^{13}C (A) e ^{29}Si (B) do T_8 -PrCl..... | 53 |
| Figura 13 - Representação esquemática da reação entre T_8 -PrCl e tiouréia | 54 |
| Figura 14 - Espectro vibracional na região do infravermelho do T_8 -Pr-TU. | 55 |
| Figura 15 - Espectro RMN ^{13}C do T_8 -Pr-TU | 56 |
| Figura 16 - Espectro RMN ^{29}Si do T_8 -PrCl (A) e T_8 -Pr-TU (B). | 57 |
| Figura 17 - Representação esquemática da reação entre T_8 -Pr-DPA..... | 58 |
| Figura 18 - Espectro vibracional na região do infravermelho do T_8 -Pr-DPA. | 59 |
| Figura 19 - Espectro RMN ^{13}C do T_8 -Pr-DPA..... | 60 |
| Figura 20 - Espectro RMN ^{29}Si do T_8 -Pr-DPA | 61 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 21 - Representação esquemática da reação entre T ₈ -Pr-DPA..... | 62 |
| Figura 22 - Espectro vibracional na região do infravermelho do T ₈ -Pr-ATD. | 63 |
| Figura 23 - Espectro RMN ¹³ C do T ₈ -Pr-ATD..... | 64 |
| Figura 24 - Espectro RMN ²⁹ Si do T ₈ -Pr-ATD..... | 65 |
| Figura 25 - Representação esquemática da metodologia para os testes de adsorção. | 72 |
| Figura 26 - Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção do Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ e Cd ²⁺ em água e etanol em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C – T ₈ -Pr-TU..... | 74 |
| Figura 27 - Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção do Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ e Cd ²⁺ em água e etanol em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C T ₈ -Pr-DPA..... | 74 |
| Figura 28 - Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção do Ni ²⁺ , Cu ²⁺ e Co ²⁺ em água e etanol em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C - T ₈ -Pr-ATD..... | 74 |
| Figura 29 - Efeito do tempo de contato do T ₈ -Pr-TU para os íons metálicos Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ e Cd ²⁺ , em água e etanol, em uma temperatura de 25°C..... | 76 |
| Figura 30 - Efeito do tempo de contato do T ₈ -Pr-DPA para os íons metálicos Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ e Co ²⁺ , em água e etanol, em uma temperatura de 25°C..... | 76 |
| Figura 31 - Efeito do tempo de contato do T ₈ -Pr-ATD para os íons metálicos Cu ²⁺ , Co ²⁺ e Ni ²⁺ , em água e etanol, em uma temperatura de 25°C. | 77 |
| Figura 32 - Isoterma A – Efeito do solvente, Isoterma B – Efeito do contra-íon e Isoterma C – Capacidade máxima de adsorção para o T ₈ -Pr-TU. | 78 |
| Figura 33 - Isoterma A – Efeito do solvente, Isoterma B – Efeito do contra-íon e Isoterma C – Capacidade máxima de adsorção para o T ₈ -Pr-DPA. | 79 |
| Figura 34 - Isoterma A – Efeito do solvente, Isoterma B – Efeito do contra-íon e Isoterma C – Capacidade máxima de adsorção para o T ₈ -Pr-ATD. | 80 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 35 - Efeito da temperatura na adsorção para o T ₈ -Pr-TU (A), T ₈ -Pr-DPA (B) e T ₈ -Pr-ATD (C) | 90 |
| Figura 36 - Possível complexação do Mo(II) sobre o T ₈ -Pr-ATD, formando T ₈ -Pr-ATD-Mo. | 104 |
| Figura 37 - Possível complexação do Mo(II) sobre o SG-Pr-ATD, formando SG-Pr-ATD-Mo. | 105 |
| Figura 38 - Possível complexação do Mo(II) sobre o T ₈ -Pr-TU, formando T ₈ -Pr-TU-Mo. | 105 |
| Figura 39 - Espectro de FTIR do catalisador heterogêneo T ₈ -Pr-TU-Mo | 106 |
| Figura 40 - Espectro de FTIR do catalisador heterogêneo T ₈ -Pr-ATD-Mo. | 107 |
| Figura 41 - Espectro de FTIR do catalisador heterogêneo SG-Pr-ATD-Mo. | 107 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - | Fator de separação adimensional e tipo de isoterma..... | 25 |
| Tabela 2 - | Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ | 52 |
| Tabela 3 - | Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$ | 55 |
| Tabela 4 - | Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ | 59 |
| Tabela 5 - | Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$ | 63 |
| Tabela 6 - | Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) calculado e encontrado e grau de funcionalização (G) para $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$, $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ e $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$ | 66 |
| Tabela 7 - | Valores da constante dielétrica de alguns solventes..... | 81 |
| Tabela 8 - | Comparação da capacidade de adsorção em meio aquoso com diferentes adsorventes..... | 82 |
| Tabela 9 - | Comparação da capacidade de adsorção em meio etanólico com diferentes adsorventes..... | 82 |
| Tabela 10 - | Parâmetros das isotermas de adsorção para o cloreto de Cd em meio aquoso e etanólico do $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$ | 83 |
| Tabela 11 - | Parâmetros das isotermas de adsorção de metais para o $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$ | 84 |
| Tabela 12 - | Parâmetros das isotermas de adsorção de metais para o $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ | 85 |
| Tabela 13 - | Parâmetros das isotermas de adsorção de metais para o $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$ | 86 |
| Tabela 14 - | Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para o $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$ | 88 |
| Tabela 15 - | Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para o $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ | 88 |
| Tabela 16 - | Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para o $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$ | 89 |
| Tabela 17 - | Parâmetros Termodinâmicos para o $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$ | 91 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 18 - Parâmetros Termodinâmicos para o T ₈ -Pr-DPA | 92 |
| Tabela 19 - Parâmetros Termodinâmicos para o T ₈ -Pr-ATD..... | 92 |
| Tabela 20 - Recuperações dos íons metálicos utilizando coluna a 25 °C, e 1,0 mol L ⁻¹ de HCl como eluente. | 99 |
| Tabela 21 - Comparação entre a pré-concentração do T ₈ -Pr-TU de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV). | 100 |
| Tabela 22 - Comparação entre a pré-concentração do T ₈ -Pr-DPA de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV). | 100 |
| Tabela 23 - Comparação entre a pré-concentração do T ₈ -Pr-ATD de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV) | 100 |
| Tabela 24 - A quantidade (em µg L ⁻¹) de Cd e Ni (n = 3) das amostras certificadas (SRM1: 1640 - Trace Elements in Natural Água ; SRM2: 1643d - Trace Elements in Água) após a aplicação do método proposto..... | 101 |
| Tabela 25 - Conversões e frequências de rotação (TOF) para epoxidação do cicloocteno e estireno na presença de TBHP. | 108 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| T₈-Pr-TU | Octa(tiouréiapropil)silsesquioxano |
| T₈-Pr-ATD | Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano |
| T₈-Pr-DPA | Octa[3-(2,2-dipiridilamina)propil]silsesquioxano |
| T₈-PrCl | Octa(Cloropropil)silsesquioxano |
| SG-Pr-ATD | [3-(2-amino-1,3,4-tiadiazol) propil] silica gel |
| TU | Tiouréia |
| ATD | 2-Amino-1,3,4-Tiadiazol |
| DPA | 2,2'-dipiridilamina |
| FTIR | Espectroscopia na região do infravermelho |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| CSN | Análise elementar de carbono, enxofre e nitrogênio |
| Cd | Cádmio |
| Ni | Níquel |
| Cu | Cobre |
| Co | Cobalto |
| 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 J K ⁻¹ mol ⁻¹ |
| DMF | Dimetilformamida |
| KBr | Brometo de potássio |
| N₂ | 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 |
| K₁ | Constante do modelo cinético de Pseudo-primeira- ordem(L/min.) |
| n | Constante da isoterma de Freundlich (g/L) |
| 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 |
| aq | Aquoso |
| et | Etanólico |
| Cl⁻ | Cloreto |
| Br⁻ | Brometo |
| ClO₄⁻ | Perclorato |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 1.1 | Introdução | 19 |
| 1.2 | Silsesquioxano | 19 |
| 1.2.1 | <i>Definição</i> | 19 |
| 1.2.2 | <i>Considerações</i> | 20 |
| 1.2.3 | <i>Mecanismo de Formação dos Octasilsesquioxanos</i> | 21 |
| 1.3 | Adsorção | 22 |
| 1.3.1 | <i>Isotermas de Adsorção</i> | 22 |
| 1.3.2 | <i>Cinética de Adsorção</i> | 27 |
| 1.3.3 | <i>Termodinâmica de Adsorção</i> | 30 |
| 1.4 | Metais | 31 |
| 1.4.1 | <i>Cobre</i> | 32 |
| 1.4.2 | <i>Cádmio</i> | 32 |
| 1.4.3 | <i>Níquel</i> | 33 |
| 1.4.4 | <i>Cobalto</i> | 33 |
| 1.5 | Complexos de Mo ^{II} | 33 |
| 1.6 | Pré-concentração | 34 |
| 1.7 | Considerações sobre a Tiouréia..... | 35 |
| 1.8 | Considerações sobre a 2,2'-dipiridilamina | 36 |
| 1.9 | Considerações sobre o 2-Amino-1,3,4-Tiadiazol..... | 37 |
| 1.10 | Referências | 38 |
| 2 | OBJETIVOS | 45 |
| 2.1 | Objetivos Gerais..... | 45 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 45 |

| | | |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3 | SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES | 47 |
| 3.1 | Introdução | 47 |
| 3.2 | Parte experimental | 47 |
| 3.3 | Resultados e discussões | 50 |
| 3.3.1 | <i>Síntese e caracterização do T₈-PrCl</i> | 50 |
| 3.3.2 | <i>Síntese e caracterização do T₈-Pr-TU</i> | 53 |
| 3.3.3 | <i>Síntese e caracterização do T₈-Pr-DPA</i> | 57 |
| 3.3.4 | <i>Síntese e caracterização do T₈-Pr-ATD</i> | 61 |
| 3.3.5 | <i>Análise Elementar CHN</i> | 65 |
| 3.4 | Referências | 66 |
| | | |
| 4 | ADSORÇÃO | 70 |
| 4.1 | Introdução | 70 |
| 4.2 | PARTE EXPERIMENTAL | 70 |
| 4.2.1 | <i>Reagentes e Solventes</i> | 70 |
| 4.2.2 | <i>Adsorção</i> | 71 |
| 4.3 | Resultados e discussão | 73 |
| 4.3.1 | <i>Adsorção</i> | 73 |
| 4.4 | Referências | 93 |
| | | |
| 5 | RECUPERAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS | 97 |
| 5.1 | Introdução | 97 |
| 5.2 | Parte experimental | 97 |
| 5.2.1 | <i>Pré-concentração e recuperação dos íons metálicos</i> | 97 |
| 5.2.2 | <i>Determinação de íons metálicos em águas naturais</i> | 98 |
| 5.3 | Resultados e discussões | 98 |
| 5.3.1 | <i>Recuperação e determinação dos íons metálicos: as taxas de fluxo, o volume máximo de amostra, fator de concentração, os limites de detecção e precisão.</i> | 98 |
| 5.4 | Referências | 101 |

| | | |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6 | CATÁLISE | 103 |
| 6.1 | Introdução | 103 |
| 6.2 | Parte experimental | 103 |
| 6.2.1 | <i>Síntese dos Complexos e Materiais</i> | 103 |
| 6.2 | Testes Catalíticos | 105 |
| 6.3 | Resultados e Discussões | 106 |
| 6.3.1 | <i>Caracterizações dos catalisadores</i> | 106 |
| 6.3.2 | <i>Conversões e frequências de rotação para epoxidação de olefinas</i> | 107 |
| 6.4 | Referências | 108 |
| 7 | CONCLUSÃO | 110 |

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Introdução

Vários metais pesados presentes em efluentes são tóxicos e podem causar sérios problemas ambientais^{1,2}. O tratamento do efluente contaminado é um processo que, por vezes, é mais complicado do que qualquer outro processo, porque as águas podem ter uma composição muito variável em termos de componentes orgânicos ou inorgânicos, acidez ou basicidade, presença de substâncias voláteis, e assim por diante. A adsorção é uma das poucas alternativas disponíveis para tais situações porque é de alta eficiência e de baixo custo. Uma grande variedade de adsorventes têm sido investigados para a remoção de metais pesados. Muita atenção tem sido dada recentemente para sínteses dos oligômeros poliedros silsesquioxano (POSS)³⁻⁶, POSS são nano plataformas com 1-8 reativos ou não reativos grupos organofuncionais.

Nos POSS, o núcleo de sílica cúbica são partículas rígidas "duras" com 0,53 nm de diâmetro e um raio esférico de 1-3 nm incluindo unidades orgânicas. Comentários sobre este campo foram publicadas por Baney et al., Li et al. e Calzaferri⁷⁻⁹. Matrizes modificadas com grupos amino têm atraído uma grande atenção para a adsorção de metal. O princípio da teoria de Pearson ácido-base Duro-Mole (HSAB) afirma que ácidos duros (Lewis) preferem se ligar a bases duras (Lewis) e ácidos moles (Lewis) preferem se ligar a bases moles (Lewis)¹⁰.

Os NH₂ são considerados uma base intermediária e, escolhendo NH₂ como grupo funcional, deve-se criar um adsorvente que apresenta afinidade para a adsorção de metais. Por esta razão, a superfície do POSS foi organofuncionalizado com grupo tiouréia. Tiouréia é um composto quimicamente interessante, que apresenta três grupos funcionais: amino, imino, e thiol¹¹. O objetivo principal da pesquisa foi a elaboração e aplicação do octa(tiouréiapropil)silsesquioxano (T₈-Pr-TU), na determinação de íons metálicos.

1.2 Silsesquioxano

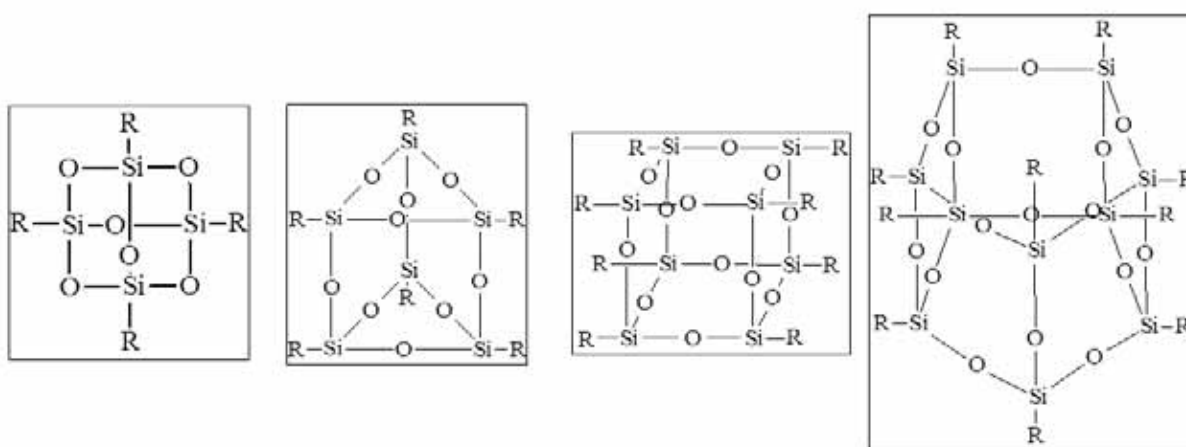
1.2.1 Definição

POSS representam uma classe dos silicatos com características muito versáteis, pois podem ser organofuncionalizados com diversos grupos e em diversas aplicações. Esta classe é

formada por silício-oxigênio, contendo extremidades de siloxano podendo suportar substituintes orgânicos e inorgânicos em seus átomos de silício.

Os POSS apresentam várias classes com variadas combinações apresentando fórmula geral $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, na qual n representa um número par ($n \geq 4$), mais especificamente, $n = 4, 6, 8, 10, 12$ etc., e R representando um grupo alquil, halogênio, hidrogênio, álcool, etc., como representado na Figura 1^{7, 12-15}.

Figura 1 - Estruturas de silsesquioxanos com $n = 4, 6, 8$ e 10 .



Fonte: Elaboração do autor.

O interesse pelos silsesquioxanos vem aumentando nas últimas décadas, principalmente nos últimos anos, com o grande interesse em estruturas que servem como plataforma a nanocompósitos.

Os POSS são estruturas cúbicas de sílica com diâmetro de 0,53 nm e raio esférico de 1-3 nm, incluindo as unidades orgânicas periféricas^{3-5,15-17}.

Este trabalho foi elaborado com o octasilsesquioxano com $n = 8$, escolhido para este trabalho em relação a seus análogos ($n = 6, 10$, etc.) devido a seu maior rendimento durante o processo de preparação e pelo fato de ter sido este mais estudado e reportado pela literatura.

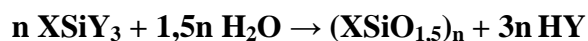
1.2.2 Considerações

Durante a síntese do cubo, um controle das condições reacionais deve ser feito a fim de evitar a formação de polisilsesquioxanos e propiciar a formação do cubo¹⁸⁻²⁴. As principais condições sintéticas para a preparação dos silsesquioxanos são: concentração inicial do

monômetro, natureza do solvente utilizado, caráter do substituinte “R” no monômetro inicial, temperatura, adição de água e solubilidade do oligômero poliédrico formado.

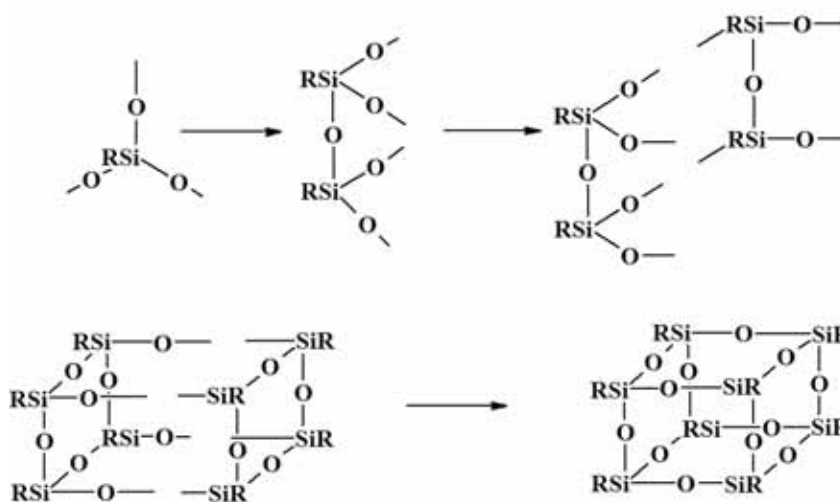
1.2.3 Mecanismo de Formação dos Octasilsesquioxanos

A formação dos oligosilsesquioxanos por condensação hidrolítica é uma poli condensação do monômero XSiY_3 que deverá ser efetuada em solvente diluído. A representação esquemática abaixo mostra a estequiometria da reação de condensação, que ocorre em várias etapas.



Sprung e Guenther¹⁸ foram os primeiros a relatar sobre a hidrólise dos monômeros trifuncionais XSiY_3 que ocorre com a formação consecutiva de siloxano linear, cíclico, policíclico, e finalmente poliédrico como representado pela Figura 2.

Figura 2 - Mecanismo de formação do cubo simplificado.



Fonte: Elaboração do autor.

Este trabalho foi efetuado com síntese de um silsesquioxano cúbico ($n = 8$) com grupo “alquil halogeno terminal”, que posteriormente foi funcionalizado com grupos tiouréia.

1.3 Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida^{25,26}.

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química^{25,27,28}. A adsorção física é rápida, não específica e reversível. O adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos)²⁶, cuja energia de ligação substrato-adsorvato apresenta um valor entálpico máximo de 20 KJ mol⁻¹. Já a quimissorção contrasta com o valor anterior, uma vez que as interações são de natureza iônica e/ou covalente entre o substrato e adsorvato, pode chegar a um valor entálpico que varia de 250 a 500 KJ mol⁻¹ sendo irreversível, instantâneo e específico^{25,26}.

A quantidade de substância adsorvida na superfície diminui com o aumento da temperatura, pois todos os processos de adsorção são exotérmicos. 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 adsorção²⁶.

Somente a concentrações muito baixas é que (x) é proporcional a (c)²⁶.

A quantidade de íons metálicos adsorvidos pode ser calculada utilizando-se a **Equação1:**

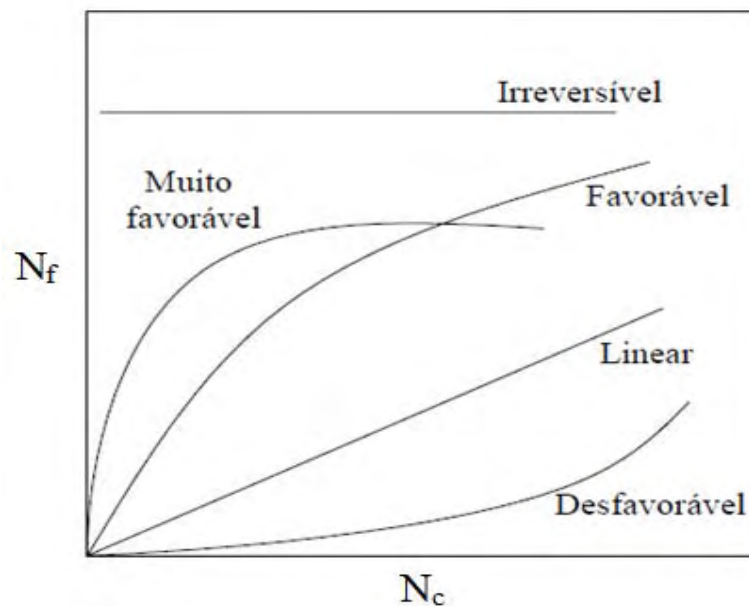
$$N_f = \left[\frac{(C_0 - C)}{m} \right] \times V \quad (1)$$

Na qual N_f é o número de mols fixos na matriz, C_0 e C são as concentrações iniciais e sobrenadantes dos íons metálicos, m é a massa de substrato e V é o volume de solução empregado no experimento²⁶.

1.3.1 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção reflete basicamente a interação entre solutos e adsorventes até o ponto em que o estado de equilíbrio seja atingido²⁹. Vários modelos de isoterma, ajustados aos dados de isoterma, têm sido relatados na literatura para verificar a eficácia de adsorventes, como Langmuir³⁰, Freundlich³¹, Temkin³² e Dubinin, Zaverina e Radushkevich (D-R)³³. Uma das características mais importantes de um adsorvente refere-se à quantidade de substância que pode ser acumulada ou retirada da superfície deste³⁴. 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 3 mostra algumas formas mais comuns de isotermas³⁴.

Figura 3 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Silva (2005)³⁴

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não demonstrando uma capacidade máxima para adsorção³⁴. 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 favorável³⁴.

1.3.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que ocorre a adsorção homogênea^{30,36}. Para que os dados se ajustem a esta isoterma, três condições básicas devem ser satisfeitas:

- (I) A adsorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada;
- (II) Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros em termos energéticos e a superfície de adsorção é perfeitamente uniforme, sendo que a capacidade de uma molécula ser adsorvida em certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos;
- (III) Pressupõe-se que não existam interações entre as moléculas adsorvidas³⁸.

A isoterma de adsorção de Langmuir pode ser definida a partir da seguinte expressão:

$$N_f = \frac{N_{f \max} \cdot b \cdot N_c}{1 + b \cdot N_c} \quad (2)$$

A isoterma de Langmuir, na sua forma linearizada, pode ser expressa pela **Equação 3**.

$$\frac{N_c}{N_f} = \frac{N_c}{N_{f \max}} + \frac{1}{N_{f \max} \cdot b} \quad (3)$$

Em que 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, na mesma condição, em mmol g^{-1} ; $N_{f \max}$ representa a capacidade máxima de adsorção na monocamada e b pode ser assumido como uma constante de equilíbrio aparente para o processo de adsorção³⁷. As constantes de Langmuir, $N_{f \max}$ e b são obtidas por meio da inclinação e interseção da reta gerada pelo gráfico (N_c / N_f) versus N_c .

Para prever a eficiência do processo de adsorção, o parâmetro adimensional (**Tabela 1**) de equilíbrio é determinado pela seguinte equação^{38,39}:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (4)$$

Na qual R_L é o fator de separação adimensional, C_0 é a concentração inicial (mmol L^{-1}) e b é a constante isoterma de Langmuir.

Tabela 1 - 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: Silva (2005)³⁴.

1.3.1.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve que ocorre adsorção em multicamada e tem sido empregada para estabelecer uma relação matemática entre as quantidades de soluto adsorvidas e as concentrações do mesmo em solução, no equilíbrio^{31,37}. A equação que representa a isoterma de Freundlich pode ser vista abaixo, na sua forma original (**Equação 5**) ou na sua forma linearizada (**Equação 6**).

$$N_f = K_F \cdot N_c^{1/n} \quad (5)$$

$$\ln N_f = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln N_c \quad (6)$$

Na qual N_f representa a concentração de soluto adsorvida (em mmol g^{-1}), N_c representa a concentração do soluto na solução após o equilíbrio ser atingido (mmol L^{-1}) e K_F (em mmol g^{-1}) e $1/n$ são parâmetros relacionados à capacidade máxima de adsorção na multicamada do adsorvente³⁷.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich, K_F e n são obtidos, respectivamente, da interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico $\ln N_f$ versus $\ln N_c$.

1.3.1.3 Modelo de Temkin

O modelo de Temkin considera os efeitos de algumas interações indiretas adsorvato – adsorvato em isotermas de adsorção^{32,40}. O modelo de Temkin também sugere que, por causa de algumas interações, os calores de adsorção, geralmente, diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. A isoterma Temkin tem sido normalmente aplicada na seguinte forma^{32,41}:

$$N_f = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln (AN_c) \quad (7)$$

Podendo ser reescrita como:

$$N_f = B \ln A + B \ln N_c \quad (8)$$

Na qual N_f é a quantidade de adsorvato adsorvido (mmol/g), N_c a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (mmol L⁻¹), A é a constante de equilíbrio da ligação (L/mmol) e B (adimensional) está relacionado com o calor de adsorção, na qual $B=RT/b$. As constantes de Temkin (A e B) podem ser calculadas por meio do gráfico N_f versus $\ln N_c$ ^{32,40}.

1.3.1.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) é essencial, pois através deste modelo torna-se possível determinar se a adsorção ocorre por quimissorção (química) ou por fisissorção (física)^{33,40}. A forma linear da D-R isoterma é apresentada como a seguinte equação:

$$\ln N_f = \ln N_{f \max} - B_1 \varepsilon^2 \quad (9)$$

$$\varepsilon^2 = RT \ln \left(1 + \frac{1}{N_c} \right) \quad (10)$$

Na qual N_f e $N_{f_{\max}}$ têm os mesmos significados já mencionados, B_1 é constante energética ($\text{mmol}^2 \text{J}^{-2}$) e 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 e N_c a concentração do adsorvato na solução^{33,40}.

Os valores de $N_{f_{\max}}$ e B_1 podem ser obtidos por meio dos coeficientes linear e angular do gráfico $\ln N_f$ versus ε^2 .

O valor médio da energia livre da adsorção, E (KJ mol^{-1}), pode ser calculada usando o parâmetro B_1 do modelo D-R obtido da **Equação 9** da seguinte forma^{33,40}:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot B_1} \quad (11)$$

O valor médio de energia livre da adsorção fornece informações sobre a adsorção ser química ou física. Se o valor variar de $1-8 \text{ KJ mol}^{-1}$ a adsorção pode ser considerada como física, se $8-16 \text{ KJ mol}^{-1}$ química⁴⁰.

1.3.2 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, do adsorvente e da solução^{3,42,43}.

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

- ✓ Contato entre as moléculas do adsorvato e a superfície externa do adsorvente;
- ✓ Adsorção nos sítios da superfície externa;
- ✓ Difusão das moléculas do adsorvato nos poros;
- ✓ Adsorção das moléculas do adsorvato nos sítios disponíveis na superfície interna.

1.3.2.1 Modelos Cinéticos

Existem muitos modelos cinéticos que podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Abaixo, estão descritos os modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão de filme e intrapartícula. Tais modelos foram escolhidos por apresentarem bons resultados de cinética de adsorção de íons metálicos⁴⁴.

1.3.2.1.1 Modelo pseudo-primeira Ordem

O modelo pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren, em 1898, para a velocidade de adsorção de um sistema líquido/sólido, baseado na capacidade do sólido^{45,46} e é geralmente expresso por:

$$\frac{dn_t}{dt} = K_1 (n_e - n_t) \quad (12)$$

Ao integrar esta expressão entre os limites $t=0, n_t=0$ e $t=t, n_t=n_t$, a seguinte equação é obtida:

$$\ln (N_f - N_t) = \ln N_f - \frac{K_1}{2,303} t \quad (13)$$

Na qual 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 ($L \text{ min}^{-1}$) e t é o tempo da adsorção em minutos.

Na **Equação 13**, apresentada na forma linearizada, pode-se obter os valores de N_f e k_1 por meio do gráfico de $\ln (N_f - N_t)$ versus t .

1.3.2.1.2 Modelo Pseudo-segunda Ordem

A cinética de Pseudo-segunda ordem pode ser expressa através da **Equação 14**⁴⁷:

$$\frac{dn_t}{dt} = K_2 (n_f - n_t)^2 \quad (14)$$

Ao integrar esta equação entre os limites $t = 0, n_t = 0, t = t, n_t = n_t$, obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{t}{N_t} = \frac{1}{K_2 N_f^2} + \frac{1}{N_f} t \quad (15)$$

Na qual K_2 é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-segunda ordem ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$), N_f e N_t são as quantidades de adsorvato adsorvido no equilíbrio e no tempo dados em mg g^{-1} . Os valores de k_2 e N_f podem ser obtidos do gráfico de t/N_t versus t .

$$h = K \cdot N_f^2 \quad (16)$$

$$t^{1/2} = \frac{1}{K \cdot N_f} \quad (17)$$

Conforme as Equações 16 e 17, baseando-se no modelo cinético Pseudo-segunda ordem, é possível calcular a taxa inicial de adsorção (h) e o tempo da meia-adsorção ($t^{1/2}$)⁴⁸.

1.3.2.1.3 Modelo de Elovich

A equação de Elovich tem sido empregada para descrever o mecanismo de quimissorção do adsorvato em uma superfície sólida sem ocorrer a dessorção do produto, mas também para simulação da cinética de adsorção em líquidos⁴⁵. A equação de Elovich pode ser descrita como^{46,49-51}:

$$\frac{dn_t}{dt} = a \exp(-bn_t) \quad (18)$$

Na qual a e b são os parâmetros do modelo. O parâmetro (a) é a taxa inicial de adsorção, em $\text{mmol} / \text{g min}$, e o parâmetro (b) está relacionado com a superfície ocupada, em g / mmol .

Para simplificar a equação de Elovich, assume-se que $a \cdot b \cdot t \gg t$, e dado que $t = 0$, $n_t = 0$ e para $t = t$, $n_t = n_t$, a forma final da equação é^{46,49}:

$$N_t = \frac{1}{\beta \ln(\alpha\beta)} + \frac{1}{\beta \ln t} \quad (19)$$

Os coeficientes de Elovich podem ser obtidos plotando N_t versus $\ln t$.

1.3.3 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, o valor de ΔH° fornece não só informação sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente como também se o processo envolve adsorção física ou química⁴¹. A constante de equilíbrio de adsorção (K_e) pode ser definida pela seguinte expressão³⁶:

$$K_e = \frac{N_f}{N_c} \quad (23)$$

Na qual 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^{-1}), respectivamente³⁶.

A variação de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) de adsorção foi estimada a partir da seguinte equação³⁶.

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (24)$$

Em que R é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e T é a temperatura em Kelvin.

Plotando-se $\ln K_e$ em função de $1/T$ e linearizando a curva, obtém-se uma reta ($y = Ax + B$) onde A é o coeficiente angular que corresponde a $-\Delta H/R$ e B a interseção da reta que corresponde a $\Delta S/R$. Assim, os valores de ΔH° e ΔS° são obtidos conforme Equações 25 e 26.

$$\Delta H^\circ = -A.R \quad (25)$$

$$\Delta S^\circ = B.R \quad (26)$$

Com os valores de ΔH° e ΔS° calculados, pode-se obter o valor da energia livre de Gibbs (ΔG°) para uma dada temperatura, utilizando-se a seguinte equação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (27)$$

1.4 Metais

Uma das grandes preocupações ecológicas atuais refere-se aos impactos ambientais causados pela liberação de íons metálicos ao meio ambiente⁵².

Aproximadamente 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos são gerados anualmente no Brasil e somente 850 mil toneladas recebem tratamento adequado, conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE). O restante é depositado indevidamente em lixões ou descartado em cursos de água sem qualquer tipo de tratamento⁵³.

Uma grande quantidade de pessoas são expostas atualmente aos perigos de vários tipos de contaminação. Os problemas causados por metais são muito sérios porque seus índices na água excedem frequentemente os padrões sanitários admissíveis.

Consequentemente, a eliminação de metais do meio ambiente é importante para saúde pública. Vários métodos comumente empregados foram desenvolvidos para a remediação de águas naturais e industriais, tais como precipitação, filtração de membrana, troca iônica e a adsorção química.

Cada um destes métodos possuem méritos e limitações na prática. Os processos de adsorção têm sido muito usados nas indústrias da água e esgoto com objetivo de remover a cor, o odor e a poluição orgânica⁵⁴.

Metais em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano.

Dentre os metais podemos destacar:

- Cobre
- Cádmio
- Zinco
- Níquel
- Cobalto

1.4.1 Cobre

Do latim *cuprum*, acredita-se que a mineração do cobre começou há cerca de 5000 anos.

O cobre está distribuído por toda a Terra, sendo particularmente comum encontrá-lo combinado com ferro, carbono e oxigênio.

Os compostos cuprosos (Cu^+) e cúpricos (Cu^{++}) apresentam grande número de aplicações. O cloreto cuproso é usado como catalisador, como branqueador na indústria petrolífera. O cloreto cúprico usa-se como agente oxidante em corantes. Tem também aplicação como fungicida⁵⁵.

1.4.2 Cádmio

Do latim *cadmia* (antigo nome para o carbonato de zinco). Descoberto em 1817 por Stromeyer a partir de impurezas no carbonato de zinco.

O cádmio se encontra nos seres vivos, animais e vegetais, nos alimentos e na atmosfera de centros industrializados. A sua concentração na água, solo, ar e alimentos varia consideravelmente, dependendo dos depósitos naturais e poluição ambiental. Normalmente aparece na água em níveis de $1\mu\text{g/l}$.

O cádmio tem muitas aplicações na tecnologia moderna, sendo usado na fabricação de pigmentos, em baterias de níquel e cádmio, em lâmpadas a vapor de cádmio, etc.

O hábito de fumar pode aumentar consideravelmente a retenção e a assimilação pulmonar do cádmio. Um cigarro contém em média, $1,4\mu\text{g}$ de cádmio, sendo que desta

quantidade aproximadamente de 0,1 μ g pode ser inalado, representando para um fumante de 20 cigarros diários, entrada de 2 a 3 μ g/dia, além de uma assimilação adicional de 1 μ g/dia.

O limite de tolerância para o cádmio em ambiente de trabalho é de 0,05mg por metro cúbico de ar; apesar de ocorrer o comprometimento da função renal nas concentrações de apenas 0,003mg/m³.⁵⁵.

1.4.3 Níquel

Minerais contendo níquel eram usados para colorir vidros e, em alemão, chamados de kupfernickel (falso cobre). Foi descoberto por Cronstedt em 1751, que esperava obter cobre da hoje chamada nicolita, mas que obteve um metal claro, que batizou de níquel.

A maior parte da produção mundial de níquel é destinada à fabricação de ligas: aços inoxidáveis para a indústria, aços especiais para a indústria aeronáutica, cobre-níquel-zinco (prata alemã) para objetos decorativos e de uso doméstico, etc.⁵⁵.

1.4.4 Cobalto

Do alemão *kobalt* (duende das lendas germânicas). Descoberto por Brandt em 1735.

O cobalto 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 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, fabricação de esmaltes (sua mais antiga aplicação), na fabricação de ligas, de aços especiais, na preparação de sais para a agricultura⁵⁵.

1.5 Complexos de Mo^{II}

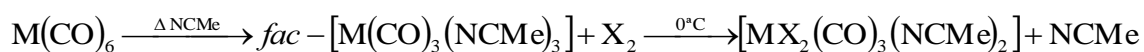
O hexacarbonilo de molibdênio Mo(CO)₆ é um precursor adequado para a síntese de novos complexos, pois a substituição de uma ou mais moléculas de CO pode ser feita na presença de bases de Lewis (acetonitrila e aminas) por meio de ativação térmica ou fotoquímica⁵⁶.

Os complexos de carbonilo metálicos podem sofrer adição oxidativa, aumentando as possibilidades sintéticas. Ligantes doadores, com átomos de nitrogênio estão descritos como tendo uma boa atividade catalítica para reações de epoxidação ou de polimerização de olefinas.

Nos anos de 1960-1970, foram sintetizados complexos de Mo^{II} com sete ligantes na sua esfera de coordenação. Esses trabalhos foram o início de um novo campo de estudo desde que os complexos do tipo $[MX_2(CO)_3L_2]$ foram testados e deram bons resultados como catalisadores para a polimerização de olefinas cíclicas⁵⁷.

O primeiro complexo de ligantes halocarbonilos doadores de Mo^{II} foi o $[MoI_2(CO)_2(diars)]$ {diars = C₆H₄(AsMe₂)₂-1,2} sintetizado por Nigam e Nyholm⁵⁸ em 1957. Desde então este tipo de complexos têm sido alvo de grande atenção⁵⁹.

Em meados de 80 Baker e seus colaboradores⁶⁰ deram especial atenção à preparação dos complexos hepta-coordenados $[M(CO)_3X_2(NCMe)_2]$. Desta forma, utilizaram complexos do tipo $[M(CO)_3(NCMe)_3]$ (M= Mo, W) que, após reação de adição oxidativa com os halogêneos Br₂ e I₂, utilizando como solvente acetonitrila, permitiram obter complexos organometálicos $[M(CO)_3X_2(NCMe)_2]$. O procedimento descrito por Baker pode ser resumido da seguinte forma⁶⁰:



1.6 Pré-concentração

A pré-concentração é o método na qual 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, entre outros^{61,62}.

A pré-concentração aumenta as possibilidades das determinações analíticas, pois minimiza as interferências resultantes da matriz, melhora o limite de detecção relativos dos elementos traços e pode ser aplicada a diversos tipos de amostras.

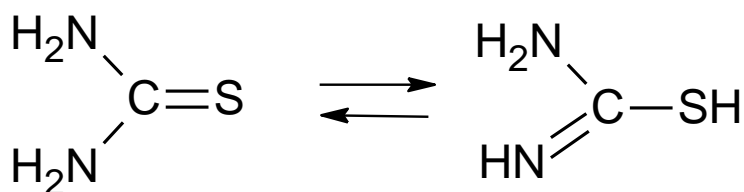
Substâncias que apresentam em sua estrutura bases de Lewis são amplamente empregadas na determinação de metais. A metodologia consiste na pré-concentração dos metais na superfície do sólido, causada pela adsorção, seguida pela eluição e determinação dos íons em espectrômetros de absorção atômica. A presença de grupos contendo enxofre,

nitrogênio e oxigênio em sua estrutura tornam as substâncias eficientes para a adsorção de espécies metálicas, podendo também tornar-se específica para alguns elementos e/ou estados de oxidação⁶³⁻⁶⁵.

1.7 Considerações sobre a Tiouréia

Tiouréia (TU) é um composto quimicamente interessante constituído por C (carbono), S (enxofre), H (hidrogênio) e N (nitrogênio), que possui três grupos funcionais: amino, imino e tiol. Isto é resultado do tautomerismo entre tiouréia e isotiouréia conforme Figura 4¹¹.

Figura 4 - Formas tautoméricas da TU.



Fonte: Elaboração do autor.

Em função desta polifuncionalidade e também por causa da formação de complexo, as propriedades da tiouréia têm sido bastante utilizadas por mais de 30 anos¹¹. 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 complexos¹¹.

Derivados de tiouréia são compostos termicamente estáveis. Podendo obter bons rendimentos a partir de matérias-primas disponíveis por simples sínteses, estas classes de compostos ganharam importância no setor farmacêutico, na proteção de plantas, em diversas aplicações técnicas e na síntese de heterociclos¹¹.

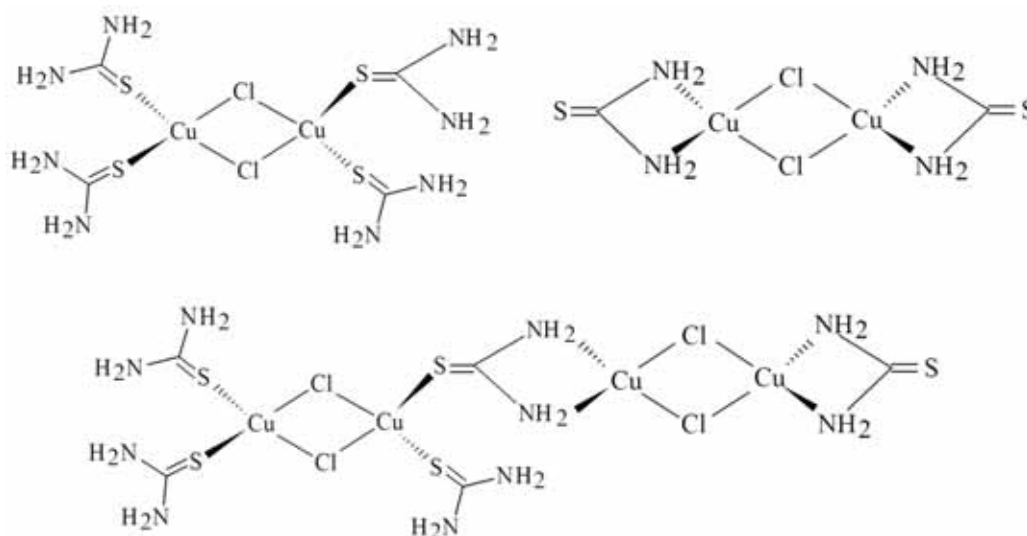
Tiouréia é um sólido branco, inodoro, e se cristaliza em uma estrutura rômica bipiramidal com quatro moléculas por célula unitária; durante a síntese a tiouréia exala um cheiro muito forte.

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; possui, também, grande importância econômica¹¹.

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 tempo⁶⁶. Na literatura, há complexos de tiouréia com vários metais: níquel, cobre, cobalto, chumbo, cádmio, zinco, mercúrio e outros^{67,68}.

Figura 5 - Possível complexação do cobre com TU

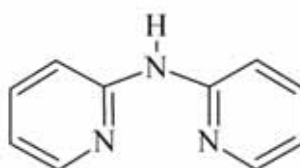


Fonte: Adaptado de Badea et al. (1996)⁶⁹

1.8 Considerações sobre a 2,2'-dipiridilamina

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)⁷⁰ e a centros organometálicos de Molibdênio⁷¹ e/ou outros, obtendo-se um complexo estável, tendo a mesmo tempo uma função amina (N-H)⁷¹ conforme Figura 6.

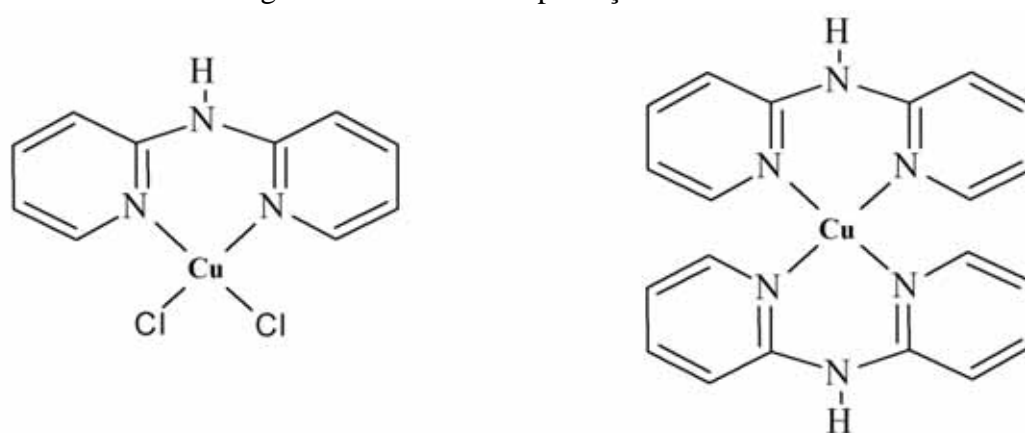
Figura 6 - Estrutura do DPA



Fonte: Elaboração do autor.

O DPA, devido à presença de átomos de nitrogênio doadores dos grupos dipiridina e amina, pode coordenar-se com uma variedade de íons metálicos de transição⁷². 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, mercúrio e cobre. 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.

Figura 7 - Possível complexação do cobre com DPA



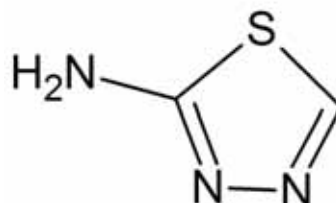
Fonte: Dias Filho et al. (2012)⁷¹

1.9 Considerações sobre o 2-Amino-1,3,4-Tiadiazol

2-Amino-1,3,4-Tiadiazol (ATD) é um composto orgânico heterocíclico que tem um anel com cinco átomos, de estrutura molecular $C_2H_3N_3S$, contendo dois átomos de carbono, um átomo de enxofre, e três átomos de nitrogênio. É um sólido levemente amarelado com odor semelhante da piridina. É solúvel em álcool e éter e pouco solúvel em água. É material de potencial para diversas combinações químicas inclusive drogas de enxofre, fungicidas, tinturas, aceleradores de reação química. O ATD contém coloração característica das ligações, $=C=N$ e $-S-C=$. Derivados de benzotiadiazol são importantes na indústria de tinturas, substâncias químicas fotográficas, drogas de sulfato e borracha. Tiabendazol, um derivado substituído do benzimidazol, é usado como antihelmíntico de largo-espectro. Alguns derivados do tiadiazol pertencem a uma classe de produtos orgânicos de enxofre cíclicos que contêm átomo de enxofre (S) e freqüentemente oxigênio (O), nitrogênio (N), hidrogênio (H), também como outros elementos. Muitas vezes usado como agentes de ativos biológicos como

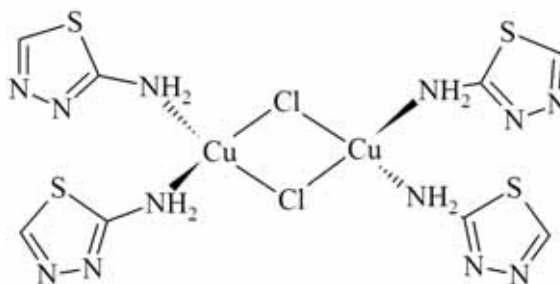
antiviral, antibactericida, antifúngico e agentes antituberculose. Sua fórmula estrutural pode ser representada conforme Figura 8.

Figura 8 - Fórmula estrutural do ATD



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 9 - Possível complexação do cobre com ATD.



Fonte: Adaptada de Badea et al. (1996)⁶⁹

1.10 Referências

1 LI, X. G.; MA, X. L.; SUN, J.; HUANG, M. R. Powerful reactive sorption of Silver (I) and Mercury(II) onto Poly(o-phenylenediamine) microparticles. **Langmuir**, Washington-DC, v. 25, p. 1675-1684, 2009.

2 KIM, I. B.; BUNZ, U. H. F. Modulating the sensory response of a conjugated polymer by proteins: an agglutination assay for mercury ions in água. **Journal of the American Chemical Society**, Washington-DC, v. 128, p. 2818-2819, 2006.

3 DIAS FILHO, N. L.; MARANGONI, F.; COSTA, R. M. Preparation, characterization, and CuX₂ and CoX₂ (X = Cl⁻, Br⁻, ClO⁻⁴) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 313, p. 34-40, 2007.

4 FEHER, F. J.; NEWMAN, D. A.; WALZER, J. F. Silsesquioxanes as models for silica surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, Washington-DC, v. 111, p. 1741-1948, 1989.

5 PROVATAS, A.; LUFT, M.; MU, J. C.; WHITE, A. L.; MATISONS, J.G.; SKELTON, B. W. Silsesquioxanes: Part I: a key intermediate in the building of molecular composite materials. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 565, n. 1-2, p. 159-164, 1998.

6 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, n. 12, p. 4495-4503, 2012.

7 BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, Washington-DC, v. 95, n. 5, p. 1409-1430, 1995.

8 LI, G. Z.; WANG, L.; NI, H.; PITTMAN, C. U. Jr. Polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) polymers and copolymers: a review. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, New York, v. 11, p. 123-153, 2001.

9 CORRIU, R.; JUTZI, P. (Eds.). Tailor-made silicon-oxygen compounds. **Braunschweig: Vieweg, 1996. Cap. 12.**

10 PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, Washington-DC, v. 85, p. 3533-3543, 1963.

11 MERTSCHENK, B.; BECK, F.; BAUER, W. Thiourea and thiourea derivatives. In: ULLMANN, F. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim: VCH, 2000.

12 VORONKOV, M. G.; MILESHKEVICH, V. P.; YUZHELEVSKII, Y. U. A. **The siloxane bond: physical properties and chemical transformations**. New York: Consultants Bureau, 1978.

13 LAURENT'EV, V. I.; VORONKOV, M. G.; KOVRIGIN, V. M. Substituted Perethylhomooligosiloxanes studied by chromatographic-mass spectrometry. **Zhurnal Obshchei Khimii**, St. Petersburg, v. 50, p. 382-388, 1980.

14 PROVATAS, A.; MATISONS, J. G. Silsesquioxanes: synthesis and applications. **Trends in Polymer Science**, Kidlington, v. 5, n. 10, p. 327-332, 1997.

15 KJELL, O. An improved method to prepare octa(alkilsilsesquioxanes) (RSi)₈O₁₂. **Arkiv för Kemi**, Stockholm, v. 37, p. 367-377, 1958.

16 WADDON, A. J. ; COUGHLIN, E. B. Crystal structure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nano-materials: a study by X-ray diffraction and electron microscopy. **Chemistry of Materials**, Columbus, v. 15, p. 4555, 2003.

- 17 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**, Kidlington, v. 8, n. 1, p. 21-29, 2004.
- 18 SPRUNG, M. M.; GUENTHER, F.O. The partial hydrolysis of methyltriethoxysilane. **Journal of the American Chemical Society**, Washington-DC, v. 77, n. 15, p. 3990-3996, 1955.
- 19 KORSHAK, V. V.; ANDRIANOV, K. A. The methods of elementorganic chemistry. **Uspekhi Khimii**, Moscow, v. 44, p. 468, 1975.
- 20 ANDRIANOV, K. A. **Metody elementoorganicheskoi khimii: kremnii** (methods of organoelement chemistry. Silicon). Moscow: Nauka, 1968.
- 21 LICKISS, P. D.; RATABOUL, F. Fully condensed polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS): from synthesis to application. **Advances in Organometallic Chemistry**, Philadelphia, v. 57, p. 1-16, 2008.
- 22 OLSSON, K. Crystalline organosilsesquioxanes. **Arkiv för Kemi**, Stockholm, v. 13, p. 367-378, 1958.
- 23 ANDRIANOV, K. A.; IZMAILOV, B. A. Hydrolytic poly-condensation of higher alkyltrichlorosilanes. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 3, p. 435-441, 1967.
- 24 LAVRENT'YEV, V. I. Tezisy dokl. In: MOLODYKH UCHENYKH KHIMIKOV, 3., 1979, Tallin. **Konferents...** Tallin: [s.n.], 1979. p. 87.
- 25 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.
- 26 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.
- 27 SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 57, p. 603-619, 1985.
- 28 ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins' physical chemistry**. 8. ed. New York: Oxford Press, 2006.
- 29 ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J. A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, 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. 25, p. 2569-2576, 2010.
- 30 LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Washington-DC, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

- 31 FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, Munich, v. 57, p. 384-410, 1906.
- 32 TEMPKIN, M. J.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. **Acta Physiochimica URSS**, [s.l.], v. 12, 217-222, 1940.
- 33 DUBININ, M. M.; ZAVERINA, E. D.; RADUSHKEVICH, L. V. Sorption and structure of active carbons I. Adsorption of organic vapors. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, Moscow, v. 21, p. 1351-1362, 1947.
- 34 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 em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2005.
- 35 SCHIMMEL, D. **Adsorção de corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- 36 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.
- 37 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.
- 38 SINGH, T. S.; PANT, K. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina. **Separation and Purification Technology**, Kidlington, v. 36, p. 139-147, 2004.
- 39 DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. Adsorption at silica, alumina, and related surfaces. In: SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. v. 1, p. 209-228.
- 40 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.
- 41 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**, Aracaju, v. 5, p. 12, 2009.
- 42 OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 98, p. 211-224, 2003.
- 43 HO, Y. S.; MCKAY, G. Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. **Adsorption Science & Technology**, Brentwood, v. 20, p. 795-817, 2002.

- 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 Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 272, p. 89-104, 2005.
- 45 MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M.; 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**, Amsterdam, v. 100, n. 5, p. 1720-1726, 2009.
- 46 CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; MARTÍN-LARA, M. A.; TENÓRIO, G. Biosorption Kinetics of Cd (II), Cr (III) and Pb(II) in aqueous Solução by olive stone. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 26, p. 265-273, 2009.
- 47 HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, London, v. 34, n. 2, p. 735-742, 2000.
- 48 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 Etanol fuel on silica-gel functionalized with amino terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**, Houston, v. 92, n. 1, p. 204-210, 2012.
- 49 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.
- 50 HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, p. 681-689, 2006.
- 51 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, n. 1-2, p. 194-203, 2007.
- 52 JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 378, 2004.
- 53 JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita–influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares). **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734, 2004.
- 54 HANZLÍK, J.; JEHLICKA, J.; SEBEK, O.; WEISHAUPTOVÁ, Z.; MACHOVIC, V. Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. **Water Research**, London, v. 38, p. 2178-2184, 2004.
- 55 ZANINI, A. C.; OGA, S. **Farmacologia aplicada**. 5. ed. São Paulo: Atheneu, 1994.

- 56 BAKER, P. K.; HURSTHOUSE, M. B.; KARAULOV, A. I.; LAVERY, A. J.; MALIK, K. M. A.; MULDOON, D. J.; SHAWCROSS, A. Seven-coordinate 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**, Cambridge, n. 23, p. 3493-3498, 1994.
- 57 BAKER, P. K.; COLES, S. J.; DURRANT, M. C.; HARRIS, S. D.; HUGHES, D. L.; HURSTHOUSE, M. B.; RICHARDS, R. L. 1,4,7-Trithiacyclononane ([9]aneS₃) and 2,5,8-trithia[9]orthocyclophane complexes of molybdenum(II) and tungsten(II): crystal structures of $[\text{WI}(\text{CO})_3([\text{9}]\text{aneS}_3)][\text{BPh}_4]$ and $[\text{WI}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)]$. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, Cambridge, n. 20, p. 4003-4010, 1996.
- 58 NIGAM, H. L.; NYLOM, R. S. Diteritary arsine-metal carbonyl complexes of groups VI and VIII. **Proceedings of the Chemical Society**, Cambridge, p. 321-322, Nov. 1957.
- 59 BAKER, P. K. The organometallic chemistry of halocarbonyl complexes of molybdenum(II) and tungsten(II). **Advances in Organometallic Chemistry**, Philadelphia, v. 40, p. 45-115, 1996 .
- 60 BAKER, P. K. Seven-coordinate halocarbonyl complexes of the type $[\text{MXY}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ (M = Mo, W; X, Y = halide, pseudo halide) as highly versatile starting materials. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 27, n. 2, p. 125-132, 1998.
- 61 VAN GRIEKEN, R. Preconcentration methods for the analysis of Água by x-ray spectrometric techniques. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 143, p. 3-34, Nov. 1982.
- 62 BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFER, G. H. **VOGEL**: análise inorgânica quantitativa. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- 63 TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R. A solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica for differential pulse adsorptive stripping analysis of nickel in ethanol fuel. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 584, n. 2, p. 295-301, 2007.
- 64 TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, Amsterdam, v. 71, n. 2, p. 771-777, 2007.
- 65 ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M. Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminothiazole groups. **Fuel**, Oxford, v. 84, n. 2-3, p. 305-, 2005.
- 66 SWAMINATHAN, K.; IRVING, H. M. N. H. Stability constants of complexes of thiourea with nickel, cobalt e bismuth. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Amsterdam, v. 28, n. 1, p. 171-175, 1966.
- 67 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**, Amsterdam, v. 35, p. 1117-1126, 1973.

68 GHERROU, A.; KERDJOU DJ, H.; MOLINARI, R.; DRIOLI, E. Removal of silver and copper ions from acidic thiourea solution with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier. **Separation and Purification Technology**, Kidlington, v. 28, p. 235-244, 2002.

69 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.

70 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.

71 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.

72 YIN, P.; XU, Q.; QU, R.; ZHAO, G.; SUN, Y. Adsorption of transition metal ions from aqueous Solução onto a novel silica gel matrix inorganic-organic composite material. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 173, p. 710-716, 2010.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- Sintetizar e caracterizar novos adsorventes a base de silício. Silsesquioxano funcionalizado com tiouréia, 2,2'-dipiridilamina e 2-Amino-1,3,4-Tiadiazol.
- Aplicação dos materiais organofuncionalizados em testes de adsorção em banho finito (processo de batelada) em soluções sintéticas de íons metálicos em meio aquoso e etanólico.
- Aplicação dos adsorventes organofuncionalizados em pré-concentração e determinação de metais pesados em águas naturais por meio da técnica de coluna cromatográfica.
- Testar e comparar as atividades catalíticas dos complexos organometálicos de Mo (II) ancorados nas sílicas funcionalizadas com compostos orgânicos em reações de oxidação das olefinas cicloocteno e estireno.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste projeto podem ser resumidos da seguinte maneira:

1. Preparar e caracterizar os materiais adsorventes:

- **T₈-Pr-TU, T₈-Pr-DPA e T₈-Pr-ATD**
 - Espectroscopia na região do infravermelho;
 - Ressonância magnética nuclear de ¹³C e ²⁹Si;
 - Análise elementar;

2. Aplicação dos adsorventes em testes de adsorção em banho finito (processo de batelada) dos íons Cd (II), Cu (II), Ni (II), e Co (II) em água e etanol:

- Adsorção expressa em isotermas de adsorção;
- Efeito da dose de adsorvente na solução;
- Tempo de equilíbrio de adsorção;
- Variação da concentração dos íons metálicos.

- Aplicação de modelos teóricos de adsorção para os três adsorventes em água e etanol.
 - Langmuir;
 - Freundlich;
 - Temkin;
 - D-R.

 - Estudo de modelos cinéticos e de difusão em solução aquosa e etanólica para os três adsorventes:
 - Pseudo-primeira-ordem;
 - Pseudo-segunda-ordem;
 - Elovich;

 - Estudo dos parâmetros termodinâmicos do processo: ΔG , ΔS e ΔH em etanol para os materiais T₈-Pr-TU, T₈-Pr-DPA e T₈-Pr-ATD
- 3.** Pré-concentração e determinação de metais pesados em amostras reais.
- Águas naturais - Validação do método proposto
- 4.** Testar e comparar as atividades catalíticas dos catalisadores:
- % de Conversão

3 SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES

3.1 Introdução

Funcionalizando a superfície dos materiais precursores derivados de silício, estes nos oferece uma ampla gama de aplicações. Compostos orgânicos funcionais e diferentes moléculas têm sido incorporadas em sílicas para aplicação que vão desde remoção de metais pesados^{1,8} a catalisadores suportados⁹. Tais ligantes devem possuir preferencialmente átomos de N, O e S, pois íons metálicos têm grande afinidade por estes elementos¹.

Ao longo das últimas duas décadas, novas classes de adsorventes têm sido desenvolvidas, como carvão, sílica gel, silsesquioxano, materiais cuja composição química contém unicamente o silício como cátion, são denominados genericamente por sílica.

Silsesquioxanos são geralmente sintetizados por condensação hidrolítica do monômero RSiX_3 ¹⁰⁻¹³ 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-Si.¹³ As moléculas utilizadas na preparação de um silsesquioxano são relativamente simples. As mais usadas, por exemplo, são tetraetoxissilano, trietoxissilano e dietoxissilano¹¹, e o produto da reação é um polímero de alta massa molar.

3.2 Parte experimental

Nas sínteses dos materiais organofuncionalizados 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);
- b) Ácido clorídrico (Aldrich);
- c) 3-Cloropropiltrietoxissilano (Aldrich);
- d) Tiouréia (Reagen);
- e) 2,2'-Dipiridilamina (Aldrich);

- f) 2- amino- 1,3,4- triadiazol produto P.A. (Aldrich);
- g) Hidreto de sódio (Aldrich);
- h) N,N - Dimetilformamida anidro (Vetec);

Todos os materiais foram utilizados sem tratamento adicional.

3.2.2 Sínteses

3.2.2.1 Síntese do Octa(γ -cloropropil)silsesquioxano T_8 -PrCl

Em um balão reacional de 5 L, foram adicionados 4 L de metanol, 135,0 mL de ácido clorídrico e 225 mL de 3-cloropropiltriétoxissilano. O sistema foi mantido sob agitação constante¹⁴.

Com a adição do 3-cloropropiltriétoxissilano, a solução turvou-se como já era esperado e, assim, foi mantida sob agitação durante 6 semanas, à temperatura ambiente. O sistema foi filtrado e obtido um sólido branco, o Octa(γ -cloropropil) silsesquioxano com rendimento de 35%.

3.2.2.2 Síntese do Octa(tiouréiapropil)silsesquioxano T_8 -Pr-TU

A uma suspensão de hidreto de sódio (6,85 g, 171 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 (29,12 g, 382 mmol) em 200 mL de DMF anidro. Deixou-se reagir por 2 horas, ao fim das quais adicionou-se 50g de octa(3-cloropropil) silsesquioxano em 200 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 80 °C. O produto resultante T_8 -Pr-TU, foi precipitado em etanol, depois de o processo de precipitação, o material é filtrado, lavado com etanol para remover as impurezas, seco e armazenado num dessecador. O silsesquioxano modificado T_8 -Pr-TU obteve 78% de rendimento.

3.2.2.3 Síntese do octa[3-(2,2-dipiridilamina)propil]silsesquioxano] T₈-Pr-DPA

A uma suspensão de hidreto de sódio (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, uma solução de 2,2-dipiridilamina (65,5 g, 385 mmol) em 200 mL de DMF anidro. Deixou-se reagir por 2 horas, ao fim das quais adicionou-se 50g (48.22 mmol) de octa(3-cloropropil) silsesquioxano em 200 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 em temperatura ambiente (25°C). O produto resultante, T₈-Pr-DPA, foi precipitado em água; depois do processo de precipitação, o material é filtrado, lavado com água para remover as impurezas, seco e armazenado num dessecador. O silsesquioxano modificado T₈-Pr-DPA obteve 76% de rendimento¹⁵.

3.2.2.4 Síntese do Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano T₈-Pr-ATD

A uma suspensão de hidreto de sódio (11.6 g, 297 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-amino⁻¹,3,4-tiadiazol (30.0 g, 297 mmol) em 200 mL de DMF anidro. Deixou-se reagir por 2 horas, ao fim das quais adicionou-se 50g (48.22 mmol) de octa(3-cloropropil) silsesquioxano em 200 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 em temperatura ambiente (25°C). O produto resultante, T₈-Pr-ATD, foi precipitado em etanol; depois do processo de precipitação, o material é filtrado, lavado com metanol para remover as impurezas, seco e armazenado num dessecador. O silsesquioxano modificado T₈-Pr-ATD, obteve 74% de rendimento¹⁶.

3.2.3 Técnicas de Caracterizações dos Materiais

3.2.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho FTIR

Para análise de FTIR, as pastilhas foram preparadas pesando 150 mg de KBr e 0,01 mg da amostra. A amostra foi macerada 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} , com resolução de 4 cm^{-1} , a 64 varreduras, em um espectrofotômetro NICOLET FTIR NEXUS TM670 usando o *software* OMNIC®.

3.2.3.2 Ressonância Magnética Nuclear RMN

Os espectros de ressonância magnética nuclear referentes às amostras dos materiais sintetizados 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.

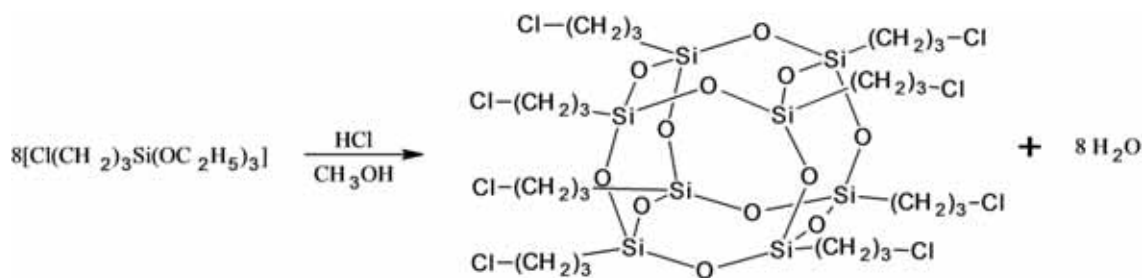
3.2.3.3 Análise Elementar CHN

Os dados de C, H e N foram obtidos em Elementar Analysis Perkin Elmer modelo 2400 série 2. Com a análise elementar, é possível determinar organofuncionalização da matriz, e determinar a porcentagem de C, H, e N e determinar quantitativamente o grau de imobilização dos materiais silanizados contendo a tiouréia incorporada.

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Síntese e caracterização do T_8 -PrCl

A síntese do octa(γ -cloropropil)silsesquioxano (OCS) foi efetuada por meio de condensação hidrolítica do 3-cloropropiltriatoxisilano em meio aquoso, ácido (HCl) e metanólico. A representação esquemática desta reação é mostrada na Figura 10.

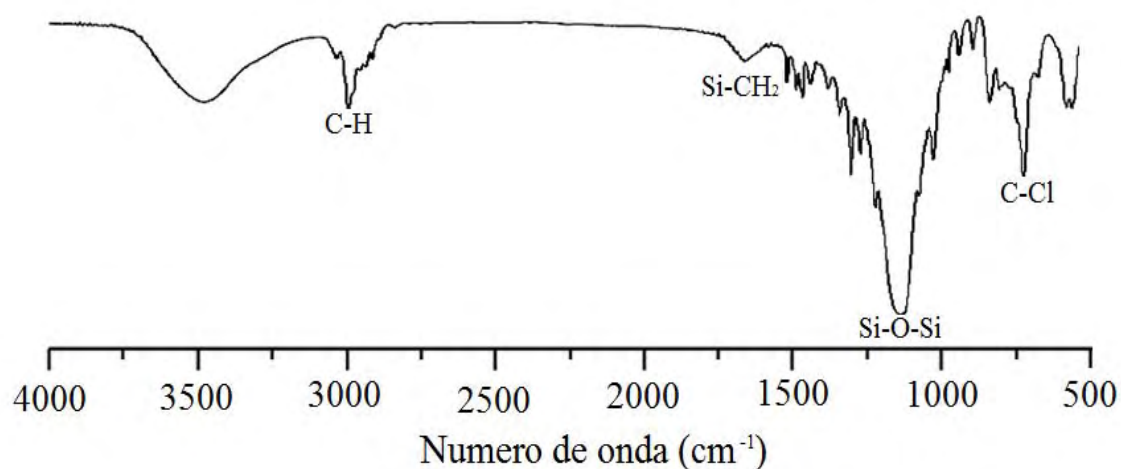
Figura 10 - Representação esquemática da reação do T₈-PrCl.

Fonte: Elaboração do autor.

Para a reação acima, o átomo de cloro, por ser muito reativo, pode ser facilmente deslocado por bases mais fortes, sendo assim as reações de organofuncionalização ocorrem por meio de substituição nucleofílica.

3.3.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR para o T₈-PrCl exibe os modos vibracionais característicos pertencentes aos POSS. Na Figura 11, o espectro apresentou uma banda de absorção em aproximadamente 1110 cm⁻¹ que é uma banda típica do material, pois se refere ao estiramento Si-O-Si (νSi-O-Si) que corresponde à estrutura em forma de gaiola do octa(γ-cloropropil)silsesquioxano. Foram observadas outras bandas de absorção em torno de 698 cm⁻¹ que foi atribuída à deformação da ligação C-Cl (νC-Cl), em aproximadamente 1710 cm⁻¹ atribuída à deformação Si-CH₂ (νSi-CH₂) e outra por volta de 2950 cm⁻¹ referente à deformação da ligação C-H (νC-H). As bandas de absorção na região entre 1458–1240 cm⁻¹ podem ser atribuídas às deformações angulares da ligação C-H (δC-H). Às regiões próximas a 550 cm⁻¹, podem ser atribuídas as deformações do esqueleto dos silsesquioxanos¹⁷⁻²⁰.

Figura 11 - Espectro vibracional na região do infravermelho do T₈-PrCl.

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 2 - Frequências (cm⁻¹) das principais bandas observadas no infravermelho do T₈-PrCl.

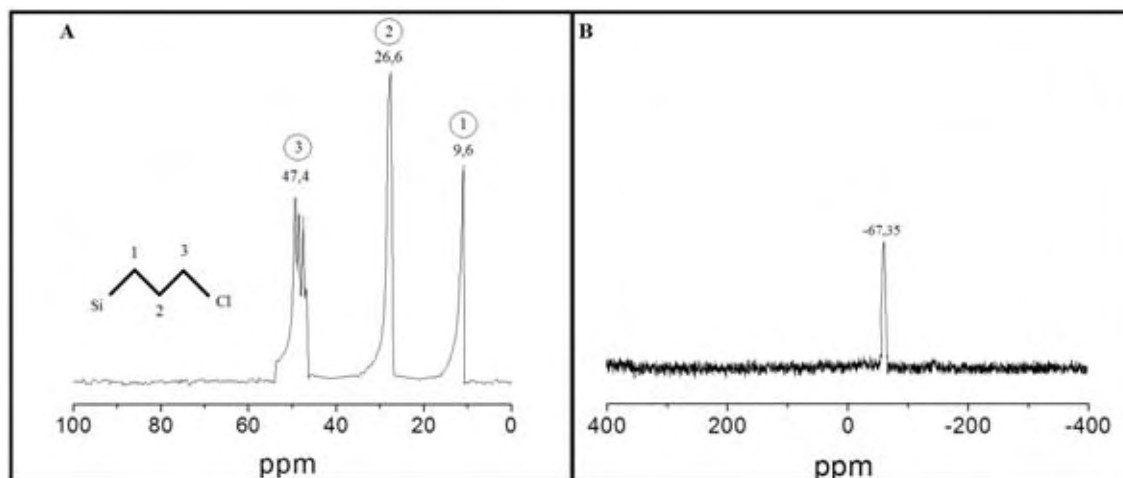
| Frequências (cm ⁻¹) – T ₈ -PrCl | ATRIBUIÇÕES |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1710 | Deformação Si-CH ₂ (νSi-CH ₂) |
| 2950 | Deformação C-H (νC-H) |
| 698 | Deformação C-Cl (νC-Cl) |
| 1458–1240 | Deformação C-H (δC-H) |
| 1110 | Deformação Si-O-Si (νSi-O-Si) |

Fonte: Elaboração do autor.

3.3.1.2 Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear do isótopo 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 12A apresenta o espectro de ressonância para o material T₈-PrCl.

Figura 12 - Espectro RMN ^{13}C (A) e ^{29}Si (B) do $\text{T}_8\text{-PrCl}$.



Fonte: Elaboração do autor.

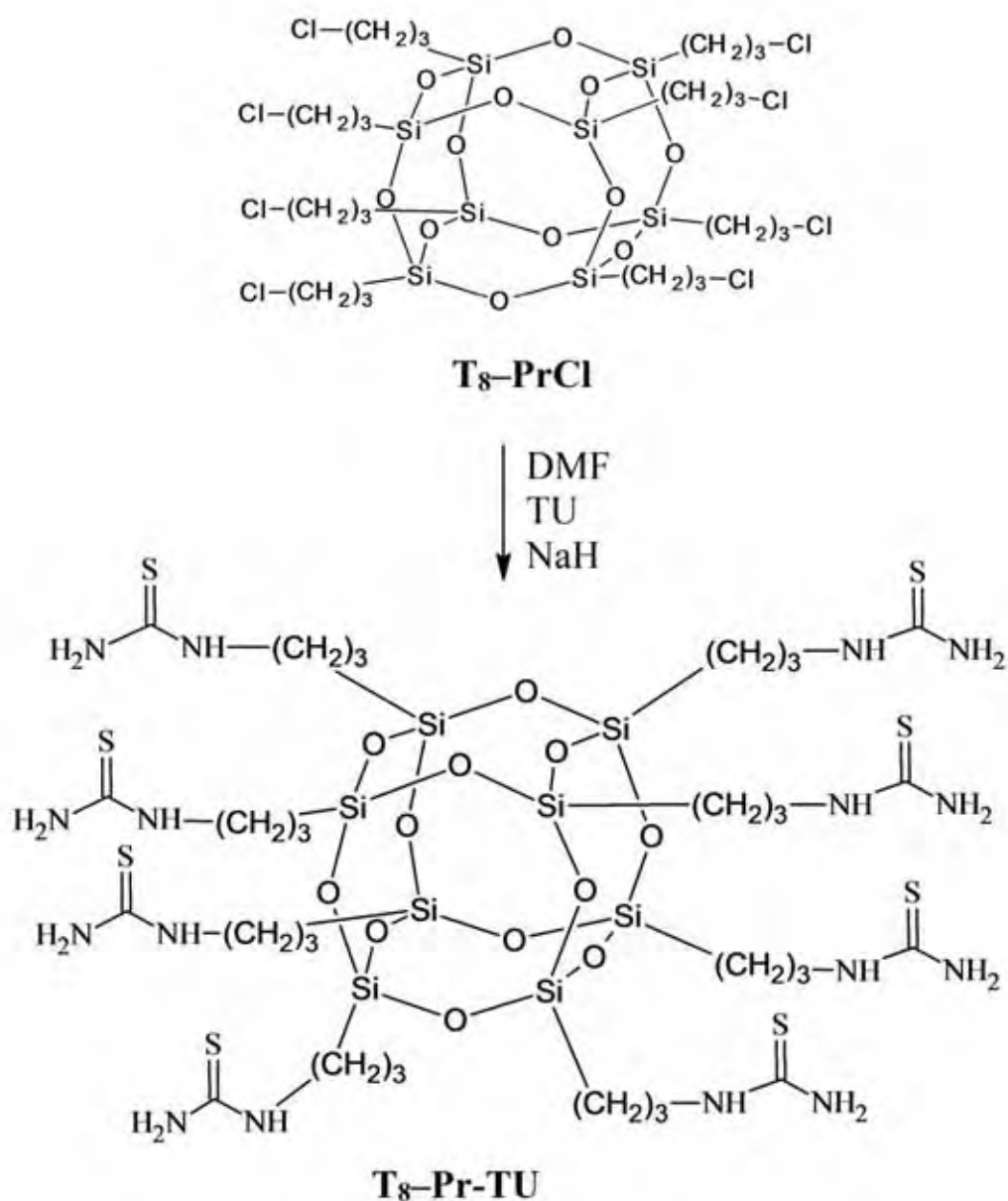
De acordo com a estrutura proposta, observam-se os picos nas regiões de 9,6; 26,6 e 47,4 ppm, que podem ser atribuídos aos carbonos da cadeia propil do $\text{T}_8\text{-PrCl}$, conforme numerado na estrutura.

O espectro de RMN de silício do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ (Fig. 12B) mostra um pico na região de -67,35 ppm, resultados obtidos para o mesmo composto por outros autores (-66,2 a -68,0), e é típico nas bandas de espécie T_3 [$\text{T}^m = \text{RSi}(\text{OSi})_m(\text{OR}')_{3-m}$] [21,22]. A presença de apenas um pico correspondente ao silício (OSiCH_2) presente na estrutura do POSS, demonstra que o material precursor foi sintetizado com sucesso.

3.3.2 Síntese e caracterização do $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$

O $\text{T}_8\text{-PrCl}$ reagiu com TU em uma razão molar de 1:8, na presença de NaH, durante 22 h, permitindo que ocorra a desprotonação para realizar a substituição nucleofílica nos átomos de carbono halogênados do $\text{T}_8\text{-PrCl}$. O procedimento é esquematicamente mostrado na Figura 13. As capacidades de coordenação do novo adsorvente $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$ foram então testadas para a adsorção de metais pesados.

Figura 13 - Representação esquemática da reação entre T₈-PrCl e tiouréia



Fonte: Elaboração do autor.

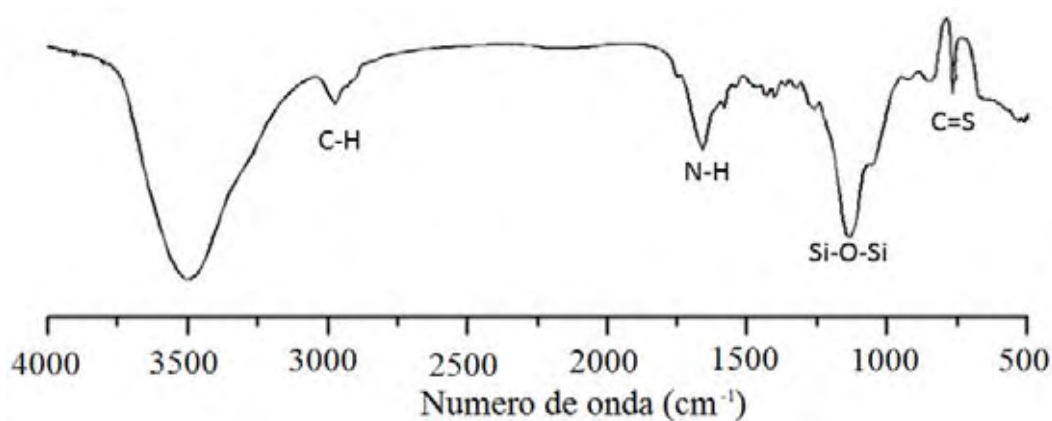
3.3.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR do material T₈-Pr-TU é mostrado na Figura 14; na qual podem ser observados picos em 1110 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico Si-O-Si [$\nu(\text{Si-O})$]. Em 730 cm⁻¹ há a banda do grupo C=S e em uma região próxima a 1250 cm⁻¹, 1440-1560 cm⁻¹ e 1650 aparecem bandas relacionadas respectivamente as ligações, axial Si-CH₂ [$\nu(\text{Si-CH}_2)$],

deformação angular C-S-N [$\delta(\text{C-S-N})$] e deformação axial N-H [$\nu(\text{N-H})$]. A banda em aproximadamente 2955 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do C-H [$\nu(\text{C-H})$].

Os espectros dos compostos nos quais o grupo C=S está ligado a um átomo de nitrogênio mostram uma banda de absorção na região habitual de deformação axial de C=S e várias outras na região entre 1563 à 700 cm^{-1} que são atribuídas à interação entre a deformação axial do C=S e à deformação axial do C-N [23,24]. Observou-se também a ausência da banda em torno de 700 cm^{-1} relacionada às vibrações C-Cl, confirmando assim a funcionalização.

Figura 14 - Espectro vibracional na região do infravermelho do T₈-Pr-TU.



Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 3 - Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do T₈-Pr-TU.

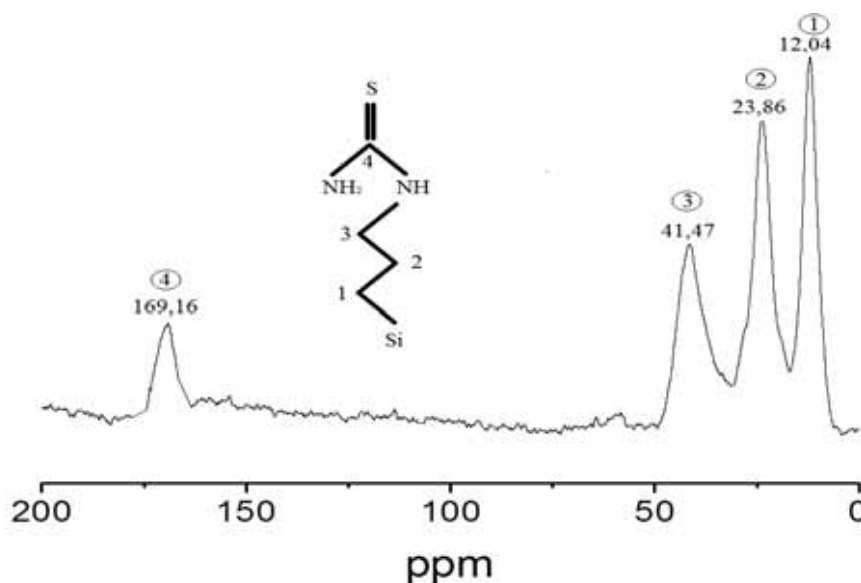
| Frequências (cm^{-1}) – T ₈ -PrTU | ATRIBUIÇÕES |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 730 | Deformação C=S [$\nu(\text{C=S})$] |
| 1250 | Deformação Si-CH ₂ [$\nu(\text{Si-CH}_2)$] |
| 1440-1560 | Deformação C-S-N [$\delta(\text{C-S-N})$] |
| 1650 | Deformação N-H [$\nu(\text{N-H})$] |
| 2955 | Deformação C-H [$\nu(\text{C-H})$]. |
| 1110 | Deformação Si-O-Si ($\nu\text{Si-O-Si}$) |

Fonte: Elaboração do autor.

3.3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro do material modificado com tiouréia está representado na Figura 15.

Figura 15 - Espectro RMN ^{13}C do T₈-Pr-TU



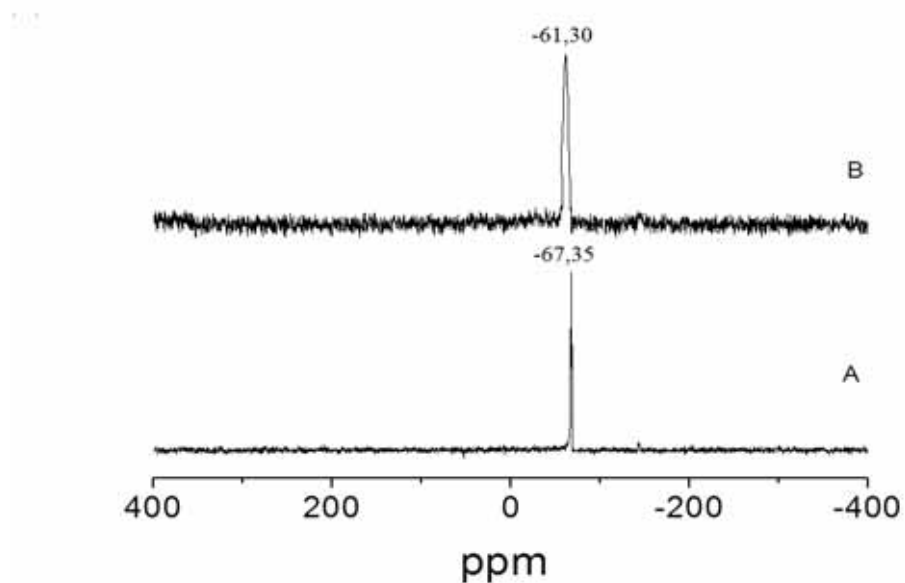
Fonte: Elaboração do autor.

São observados três picos em 12,04 ppm, 23,86 ppm e 41,47 ppm, relacionados ao grupo propil. Esses sinais são esperados, pois, mesmo após a imobilização, a integridade da cadeia orgânica dos agentes empregados deve ser preservada. O pico na região de 169,16 ppm aparece devido à incorporação da molécula de tiouréia no silsesquioxano. Esse sinal é característico do carbono ligado ao enxofre, presente na estrutura da tiouréia.

Contudo, a análise de RMN para o núcleo de carbono foi fundamental para verificar a modificação do silsesquioxano pela tiouréia, devido ao deslocamento dos sinais dos átomos de carbono das cadeias pendentes (carbono 1-3) e a presença do carbono atribuído a tiouréia (carbono 4).

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 de silício do T₈-PrCl (Fig. 16A) mostra um pico na região de -67,35 ppm e no espectro de ^{29}Si de T₈-Pr-TU (Fig. 16B), uma ressonância única pode ser observada, a -61,30 ppm, o que confirma a substituição do Cl por TU.

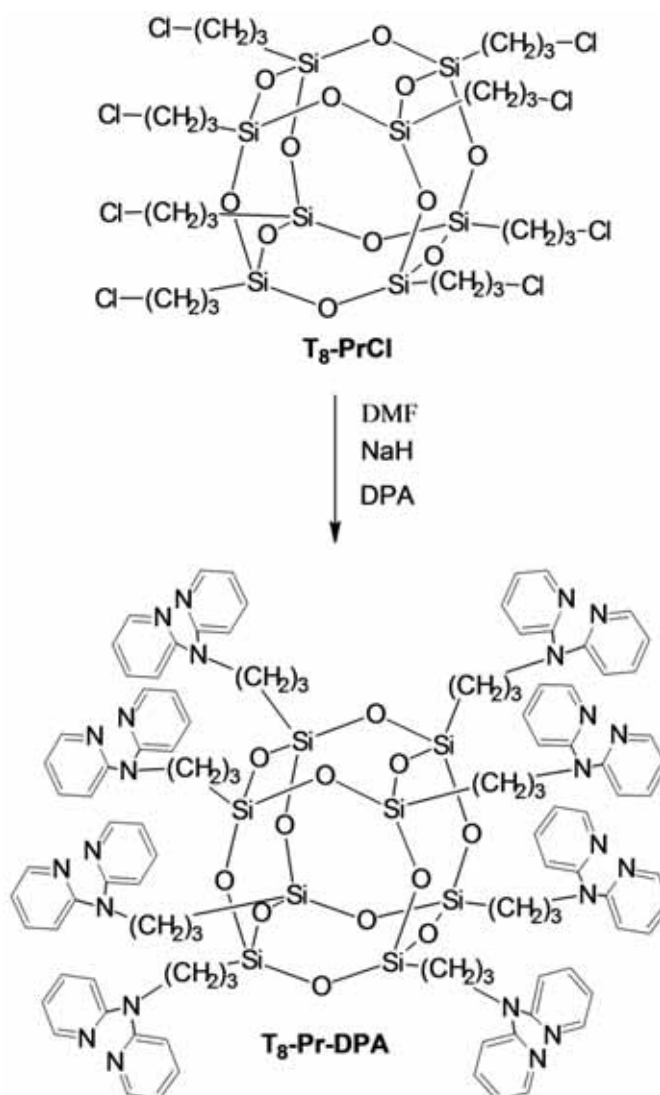
Figura 16 - Espectro RMN ^{29}Si do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ (A) e $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$ (B).

Fonte: Elaboração do autor.

3.3.3 Síntese e caracterização do $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$

O material precursor $\text{T}_8\text{-PrCl}$ foi primeiramente preparado como citado no item 3.3.1, conseqüentemente o $\text{T}_8\text{-PrCl}$ reagiu com DPA em uma razão molar de 1:8, na presença de NaH, durante 22 h, permitindo que ocorra a desprotonação para realizar a substituição nucleofílica nos átomos de carbono halogenados do $\text{T}_8\text{-PrCl}$. O procedimento é esquematicamente mostrado na Figura 17. As capacidades de coordenação do novo adsorvente $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ foram então testadas para a adsorção de metais pesados.

Figura 17 - Representação esquemática da reação entre T₈-Pr-DPA.

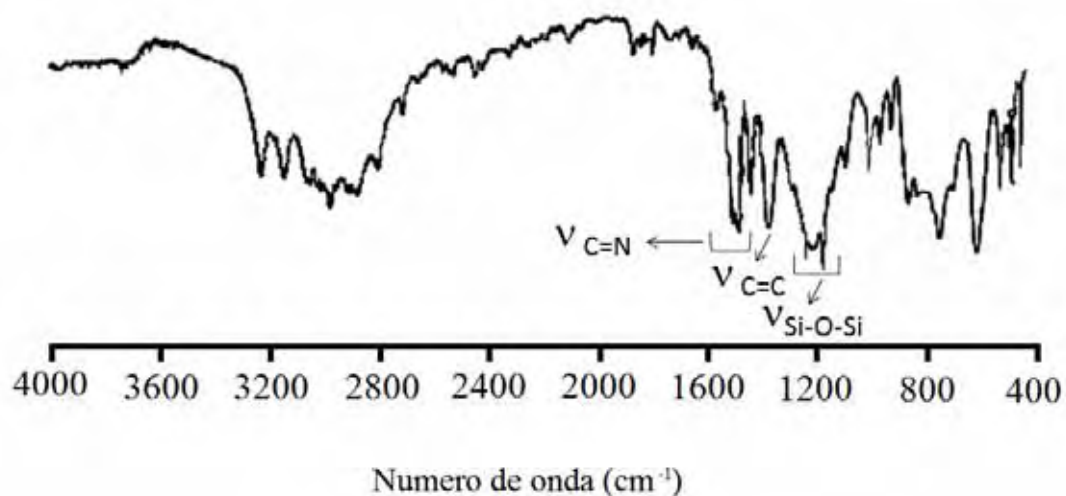


Fonte: Elaboração do autor.

3.3.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR do material T₈-Pr-DPA é mostrado na Figura 18; nele, podem ser observados picos em 1681, 1617 e 1591 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico C=N [ν(C=N)] dos anéis da piridina. Em 1316 e 1352 cm⁻¹, há duas bandas do grupo C-N [ν(C-N)], enquanto as bandas típicas dos grupos aromáticos C-H aparecem em 3052, 3179 e 3253 cm⁻¹ e dos grupos alifáticos C-H₂ em 2868 e 2943 cm⁻¹. As bandas características do POSS em 1160 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico Si-O-Si [ν(Si-O)].¹⁵

Figura 18 - Espectro vibracional na região do infravermelho do T₈-Pr-DPA.



Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 4 - Frequências (cm⁻¹) das principais bandas observadas no infravermelho do T₈-Pr-DPA.

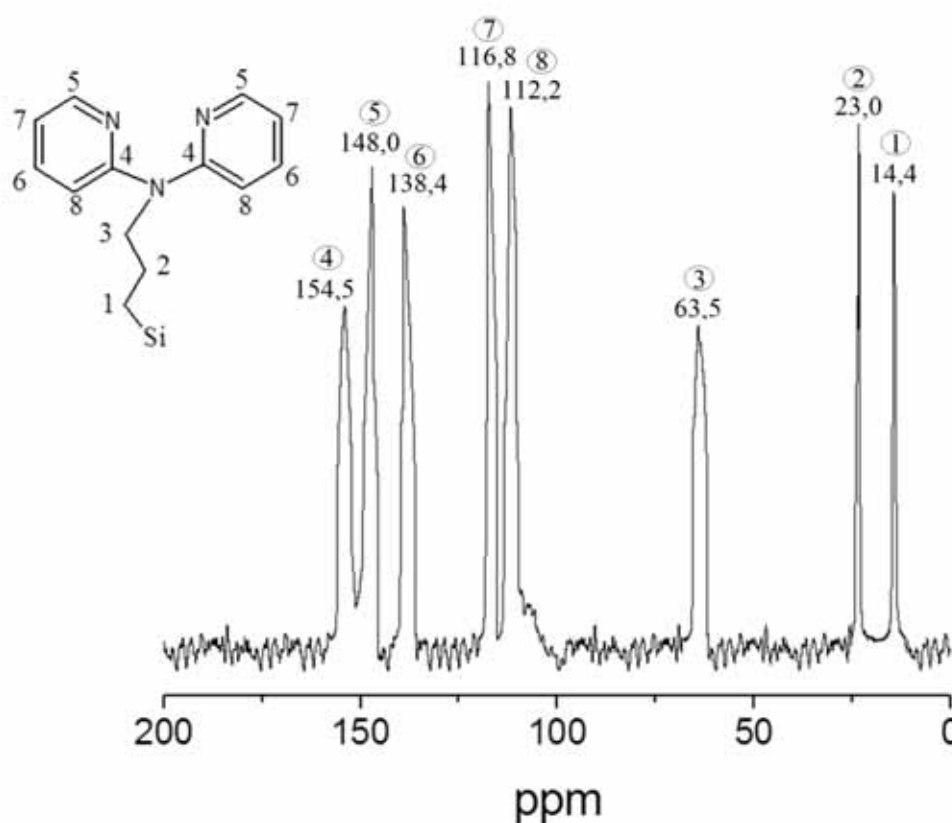
| Frequências (cm ⁻¹) – T ₈ -Pr-DPA | ATRIBUIÇÕES |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1681, 1617 e 1591 | Deformação C=N [v(C=N)] |
| 1316 e 1352 | Deformação C-N [v(C-N)] |
| 3052, 3179 e 3253 | Deformação dos aromáticos C-H |
| 2868 e 2943 | Deformação dos alifáticos C-H ₂ |
| 1160 | Deformação Si-O-Si (vSi-O-Si) |

Fonte: Elaboração do autor.

3.3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro do material modificado com DPA está representado na Figura 19.

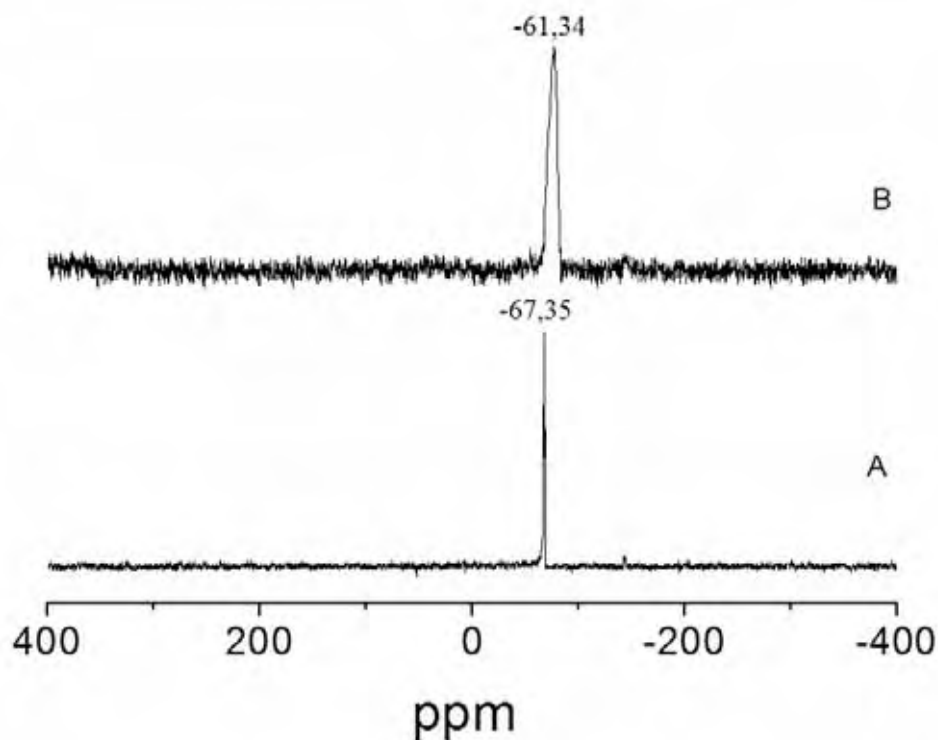
Figura 19 - Espectro RMN ^{13}C do $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$.



Fonte: Elaboração do autor.

O espectro de ^{13}C RMN de estado sólido do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ (Fig. 13A) mostra três sinais de carbono em 9,6; 26,6 e 47,4. Os três sinais são deslocados para 14,4 ($\text{CH}_2\text{-Si}$), 23,0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Si}$), e 63,5 ppm ($-\text{CH}_2\text{-N}$) no $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$. Os sinais em 112,2, 116,8, 138,4, 148,0 e 154,5 ppm são atribuídos ao C_6/C_6' , C_4/C_4' , C_5/C_5' , C_3/C_3' e C_1/C_1' átomos de carbono do DPA.¹⁵

O espectro de RMN de silício do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ (Fig. 20A) mostra um pico na região de -67,35 ppm e no espectro de ^{29}Si de $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ (Fig. 20B), uma ressonância única pode ser observada, a -61,34 ppm, o que confirma a substituição do Cl por DPA.

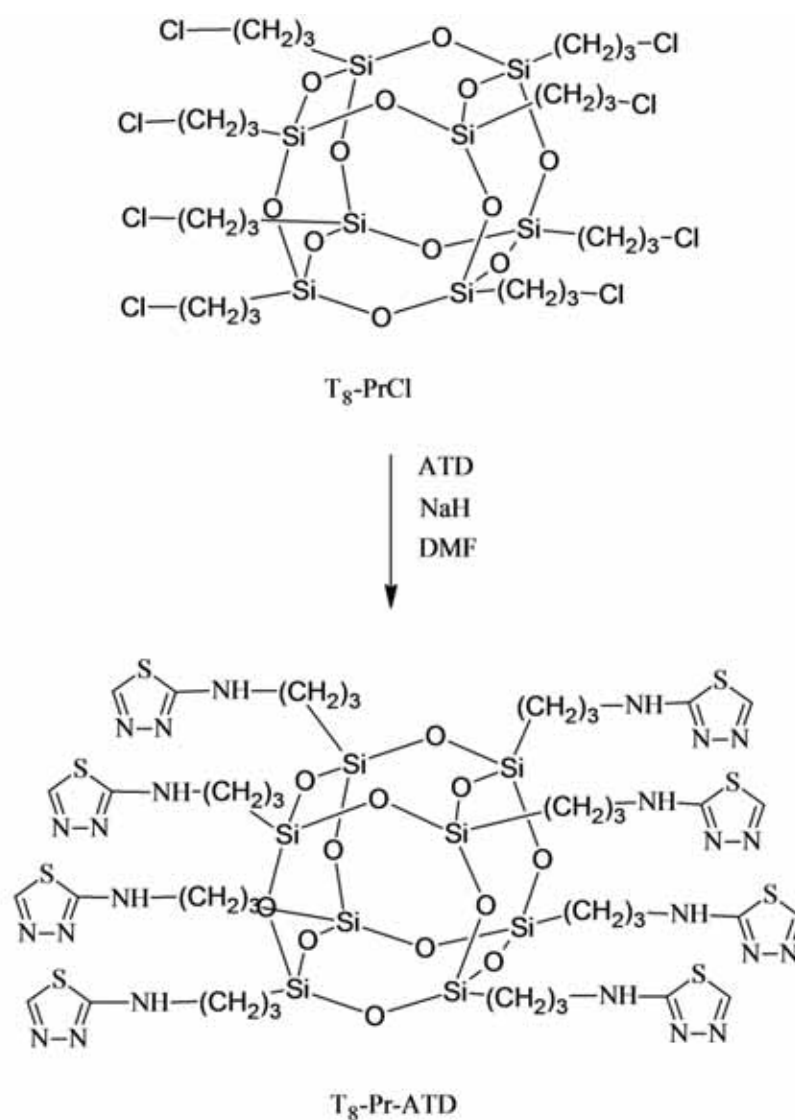
Figura 20 - Espectro RMN ^{29}Si do $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ 

Fonte: Elaboração do autor.

3.3.4 Síntese e caracterização do $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$

O material precursor $\text{T}_8\text{-PrCl}$ foi primeiramente preparado como citado no item 3.3.1, conseqüentemente o $\text{T}_8\text{-PrCl}$ reagiu com ATD em uma razão molar de 1:8, na presença de NaH, durante 22 h, permitindo que ocorra a desprotonação para realizar a substituição nucleofílica nos átomos de carbono halogenados do $\text{T}_8\text{-PrCl}$. O procedimento é esquematicamente mostrado na Figura 21. As capacidades de coordenação do novo adsorvente $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$ foram então testadas para a adsorção de metais pesados.

Figura 21 - Representação esquemática da reação entre T₈-Pr-DPA.



Fonte: Elaboração do autor.

3.3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

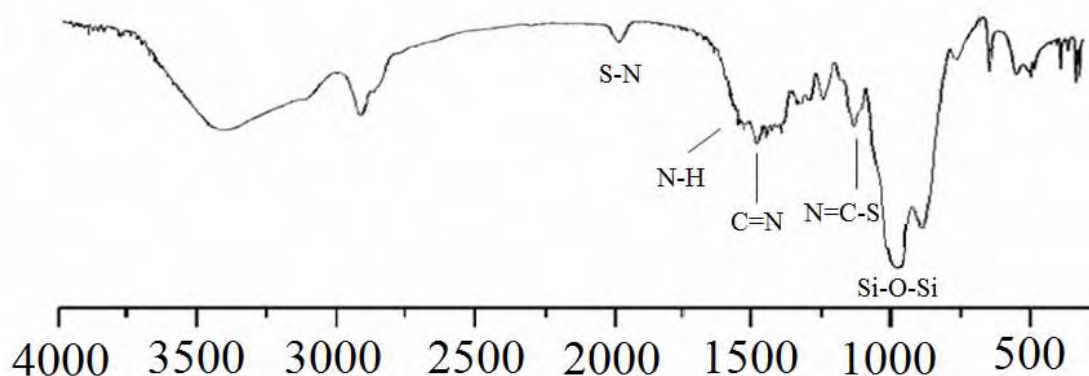
O espectro de FTIR do material T₈-Pr-ATD é mostrado na Figura 22, nele pode ser observado um pico em aproximadamente 1100 cm⁻¹, correspondente ao estiramento simétrico

Si-O-Si [$\nu(\text{Si-O})$], que é típica de um POSS. As bandas em aproximadamente 1506, 1595 e 1635 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação axial do anel C-N [$\nu(\text{C-N})$], deformação angular N-H [$\delta(\text{N-H})$] e deformação axial C=N [$\nu(\text{C=N})$], respectivamente.

Em uma região próxima a 1409 e 1367 cm^{-1} são atribuídas ao grupo propil CH_2 [$\nu(\text{CH}_2)$]. A banda na região em torno de 1260 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular N=C-S [$\delta(\text{N=C-S})$].

O pico em 2935 cm^{-1} é atribuída a deformação C-H [$\nu(\text{C-H})$] e uma banda larga na região entre 3650 e 3580 cm^{-1} podem ser atribuída ao grupo O-H [$\nu(\text{O-H})$] devido a moléculas de água livre¹⁶.

Figura 22 - Espectro vibracional na região do infravermelho do T₈-Pr-ATD.



Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 5 - Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho do T₈-Pr-ATD.

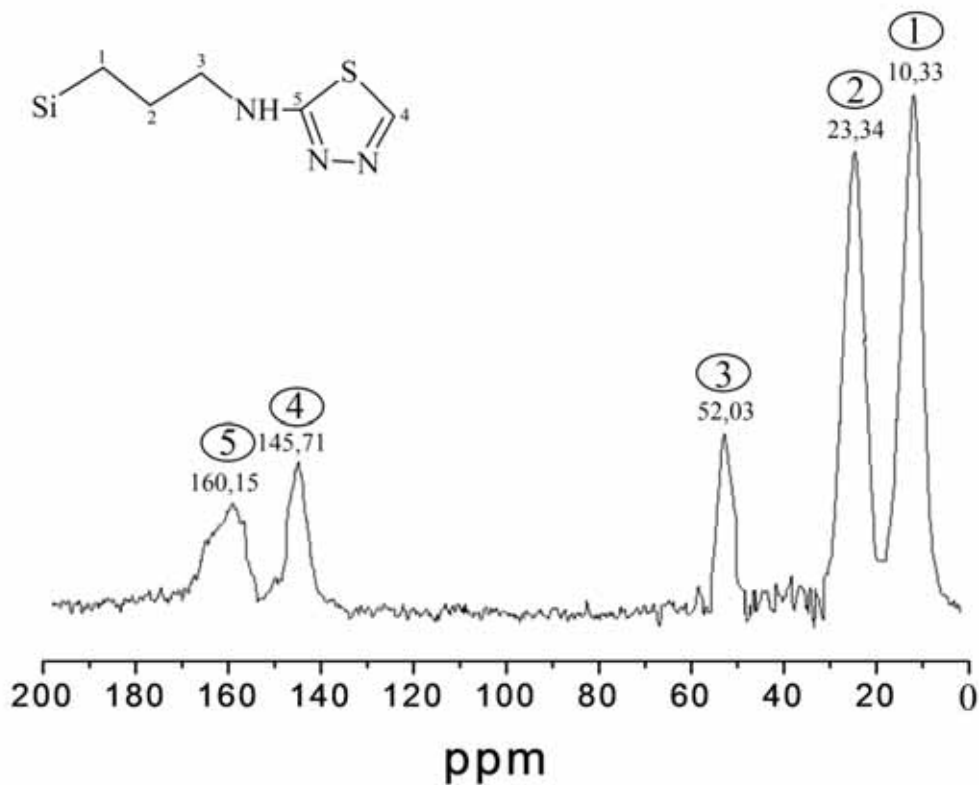
| Frequências (cm^{-1}) – T ₈ -Pr-ATD | ATRIBUIÇÕES |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1506 | Deformação C-N [$\nu(\text{C-N})$] |
| 1595 | Deformação N-H [$\delta(\text{N-H})$] |
| 1635 | Deformação C=N [$\nu(\text{C=N})$] |
| 1409 e 1367 | Deformação CH_2 [$\nu(\text{CH}_2)$] |
| 1260 | Deformação N=C-S [$\delta(\text{N=C-S})$] |
| 1110 | Deformação Si-O-Si ($\nu\text{Si-O-Si}$) |

Fonte: Elaboração do autor.

3.3.4.2 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro do material modificado com ATD está representado na Figura 23.

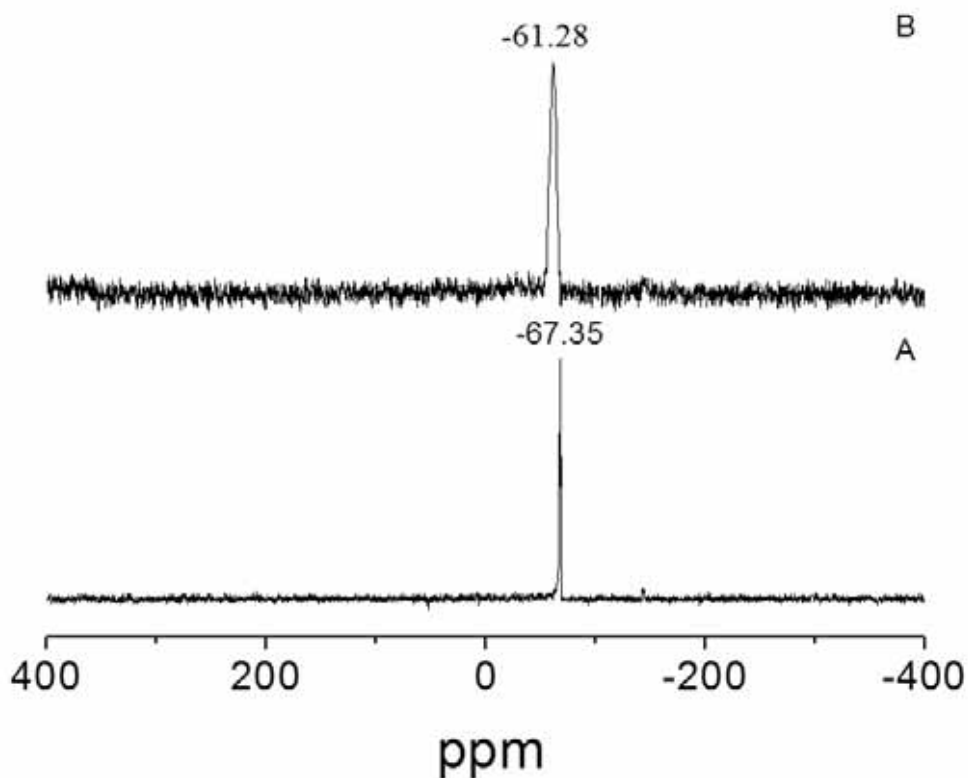
Figura 23 - Espectro RMN ^{13}C do $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$.



Fonte: Elaboração do autor.

O espectro de ^{13}C RMN de estado sólido do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ (Fig. 12A) mostra três sinais de carbono em 9,6; 26,6 e 47,4. Os três sinais são deslocados para 10,33 ($\text{CH}_2\text{-Si}$), 23,33 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Si}$), e 52,02 ppm ($-\text{CH}_2\text{-N}$) no $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$. Os sinais em 145,70 e 160,14 ppm são atribuídos aos átomos de carbono do ATD.¹⁶

O espectro de RMN de silício do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ (Fig. 24A) mostra um pico na região de -67,35 ppm e no espectro de ^{29}Si de $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$ (Fig. 24B), uma ressonância única pode ser observada, a -61,28 ppm, o que confirma a substituição do Cl por ATD.

Figura 24 - Espectro RMN ^{29}Si do T₈-Pr-ATD.

Fonte: Elaboração do autor.

3.3.5 *Análise Elementar CHN*

Através dos resultados obtidos dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio, foi calculado o grau de funcionalização (**G**), que é geralmente encontrado em função dos sítios de 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 alcóxidos remanescentes ou não hidrolisados, e para o hidrogênio é devido à influência da umidade, que interfere facilmente os valores encontrados de hidrogênio²⁵.

O grau de funcionalização nos permite calcular faixas de concentração máxima para o experimento de adsorção, visto que os sítios com potencial de adsorção são dados pelos átomos de nitrogênio da molécula de tiouréia imobilizada.

Partindo-se dos percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes nas superfícies sintetizadas foi possível determinar a quantidade de moléculas orgânicas ancorada nas mesmas, estes valores encontram-se na Tabela 6.

Com base na análise de nitrogênio à organofuncionalização (G), foi calculada dando valores de 5,86 mmol para o T₈-Pr-TU, 3,70 mmol para o T₈-Pr-DPA e 5,13 mmol para o T₈-Pr-ATD, confirmando assim que ocorreu a incorporação das respectivas moléculas (TU, DPA e ATD) nos oito braços ligados ao silsesquioxano.

Tabela 6 - Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) calculado e encontrado e grau de funcionalização (G) para T₈-Pr-TU, T₈-Pr-DPA e T₈-Pr-ATD.

| Adsorvente | C / % | H / % | N / % | G / mmol g ⁻¹ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------------------------|
| T₈-Pr-TU - Si₈O₁₂C₃₂H₇₂N₁₆S₈ (1354,2) | | | | |
| Calculado | 28,38 | 5,36 | 16,55 | 5,91 |
| Encontrado | 28,42 | 5,22 | 16,40 | 5,86 |
| T₈-Pr-DPA - Si₈O₁₂C₁₀₄H₁₁₂N₂₄ (2114,8) [15] | | | | |
| Calculado | 59,06 | 5,34 | 15,90 | 3,79 |
| Encontrado | 59,18 | 5,90 | 15,56 | 3,70 |
| T₈-Pr-ATD - Si₈O₁₂C₄₀H₆₄N₂₄S₈ (1552,8) [16] | | | | |
| Calculado | 30,91 | 4,12 | 21,64 | 5,15 |
| Encontrado | 30,97 | 4,04 | 21,55 | 5,13 |

Fonte: Elaboração do autor.

3.4 Referências

1 YIN, P.; TIAN, Y.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; TANG, Q. Synthesis of 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 CuX₂ and CoX₂ (X = Cl⁻, Br⁻, ClO⁻⁴) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 313, p. 34-40, 2007.

4 BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, Washington-DC, v. 95, n. 5, p. 1409-1430, 1995.

5 PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J.; JANOWSKI, B.; PIELICHOWSKI, J. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers. In: ABE, A.; DUSEK, K.; KOBAYASHI, S. (Eds.). **Supramolecular polymers polymeric betains oligomers**. Berlin: Advances in Polymer Science, 2006. p. 225-296.

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 derivatised with bis(halogeno) dioxomolybdenum(VI) complexes. **Chemistry, a European Journal**, Weinheim, v. 9, p. 4380-4390, 2003.

10 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.

11 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.

12 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.

13 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.

14 CHANGYOU, Y.; CHUNYE, H. Synthesis and characterization of cage-like octa(γ -chloropropyl) silsesquioxano. **Chemical Journal on Internet**, Basel, v. 2, n. 5, p. 26, May 2000. Disponível em: <<http://www.mdpi.org/cji/cji/2000/025026pc.htm>>. Acesso em: 14 maio 2012.

15 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.

16 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**, Lausanne, v. 218, p. 405-414, 2013.

17 PAIM, L. **Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

18 DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F. Adsorption of transition – metal ions in ethanol solution of transition – metal ions in ethanol solution by a nanomaterial based on modified silsesquioxane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 317, p. 625-635, 2008.

19 SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley and Sons, 1996.

20 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, n. 7, p. 3683-3689, 2007.

21 PROVATAS, A.; LUFT, M.; MU, J. C.; WHITE, A. L.; MATISONS, J.G.; SKELTON, B. W. Silsesquioxanes: Part I: a key intermediate in the building of molecular composite materials. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 565, n. 1-2, p. 159-164, 1998.

22 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, n. 7, p. 809-816, 1967.

23 OLIVEIRA, F. J. V. E.; SILVA FILHO, E. C.; MELO JR, M. A.; AIROLDI, C. Modified coupling agents based on thiourea, immobilized onto silica, thermodynamics of copper adsorption. **Surface Science**, Amsterdam, v. 603, n. 14, p. 2200-2206, 2009.

24 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

25 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, n. 1-2, p. 21-28, 2009.

4 ADSORÇÃO

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 cumulativos 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.

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.

4.2 Parte Experimental

4.2.1 Reagentes e Solventes

- a) Água destilada-deionizada: empregou-se na determinação dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , em solução;
- b) Etanol (Chemco): foi utilizado o produto puro, sem tratamento adicional;
- c) 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 e Cloreto de Níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) com 97% de pureza todos foram utilizados sem tratamento adicional;

- d) 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;
- e) 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.

4.2.2 Adsorção

4.2.2.1 Efeito da Dose de Adsorvente na Adsorção

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 $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, adicionou-se 30 mL da solução padrão em oito erlenmeyers e diluiu-se com o solvente desejado até completar 50 mL. Depois pesou-se o adsorvente em uma balança analítica variando a dosagem de 5 a 80 mg para o $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$, de 3 a 40 mg para o $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ e de 10 a 80 mg para o $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$ adicionando-os nos respectivos erlenmeyers, sob agitação magnética em temperatura ambiente (25°C) por duas horas.

4.2.2.2 Estudo do Tempo de Equilíbrio

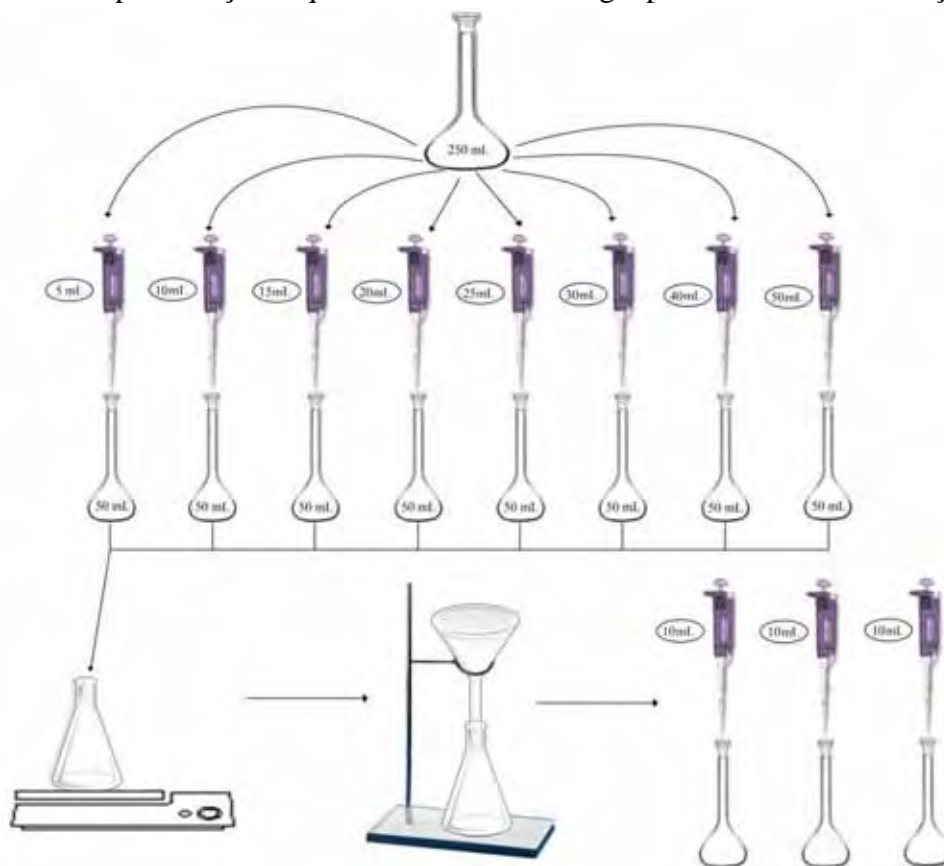
Os estudos do tempo de equilíbrio foram realizados utilizando 50 mg do adsorvente $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$ e 10 mg de $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ e 50 mg de $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$ em oito erlenmeyers em temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 30 mL da solução padrão de concentração $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ que foram diluídos até completar 50 mL, variando-se apenas o tempo de contato de 2 a 12 minutos para $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$, 2 a 14 minutos para $\text{T}_8\text{-Pr-DPA}$ e 2 a 15 minutos para $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$.

4.2.2.3 Estudo das Concentrações

Em temperatura ambiente (25°C), os estudos de concentrações foram obtidos utilizando-se 50 mg de adsorvente, variando-se apenas as concentrações de ($0,5 \times 10^{-3}$ a $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) para as soluções de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em um intervalo de 9 minutos para o T₈-Pr-TU, 10 mg de adsorvente, variando-se apenas as concentrações de ($0,5 \times 10^{-3}$ a $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) para as soluções de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em um intervalo de tempo de 10 minutos para o T₈-Pr-DPA e 50 mg de adsorvente, variando-se apenas as concentrações de ($1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) para as soluções de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em um intervalo de 10 minutos para o T₈-Pr-ATD. Após a agitação, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo.

Em seguida, uma alíquota de 10 mL da solução filtrada contendo os íons metálicos não adsorvidos foi transferida para o erlenmeyer, na qual, em meio etanólico, houve a evaporação do solvente por meio de aquecimento; em seguida, adicionaram-se 50 mL de água e quantificada por absorção atômica. A seguir encontra-se o esquema utilizado para os estudos de concentrações (Fig. 26).

Figura 25 - Representação esquemática da metodologia para os testes de adsorção.



Fonte: Elaboração do autor.

4.2.2.4 Aplicação dos Modelos de Isotermas

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

4.2.2.5 Estudos Cinéticos

Os estudos de cinética para o Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em meio aquoso e não aquoso foram estabelecidos utilizando-se dos valores do tempo de equilíbrio, nos quais foram usados 30 mL da solução padrão de cada metal, em temperatura ambiente.

4.2.2.6 Estudo Termodinâmico

O estudo termodinâmico foi feito em meio etanólico para todos os metais, mantendo-se constantes a concentração do metal, a dose de adsorvente e o tempo de contato em (30 mL, 50 mg e 9 minutos) para T₈-Pr-TU, (30 mL, 10 mg e 10 minutos) para T₈-Pr-DPA e (30 mL, 50 mg e 10 minutos) para T₈-Pr-ATD respectivamente; variando apenas a temperatura de 25 a 65°C, utilizando o equipamento *TE-184 Banho Termostatizado* da TECNAL. Desse modo, foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos, como ΔG° , ΔS° e ΔH° .

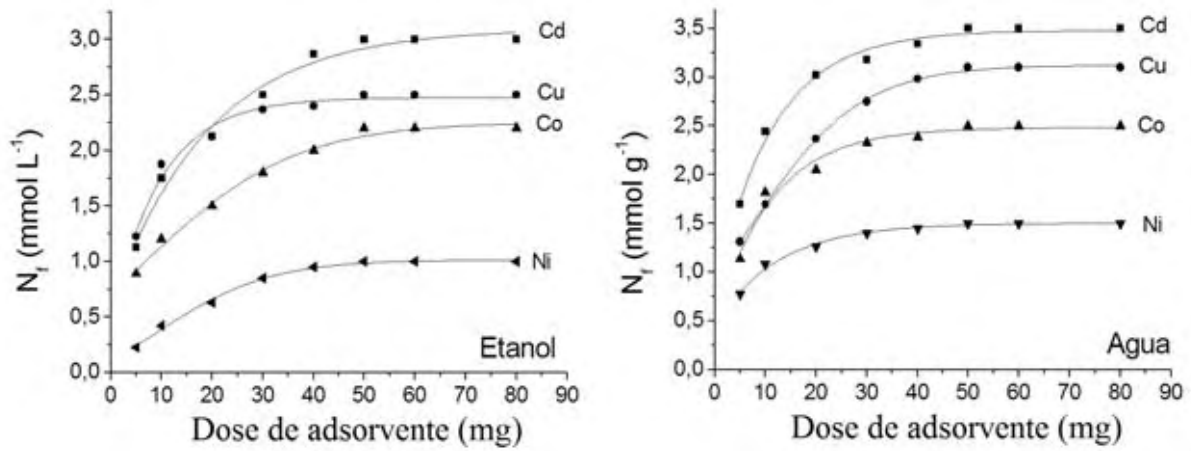
4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Adsorção

4.3.1.1 Efeito da Dose de Adsorvente na Adsorção

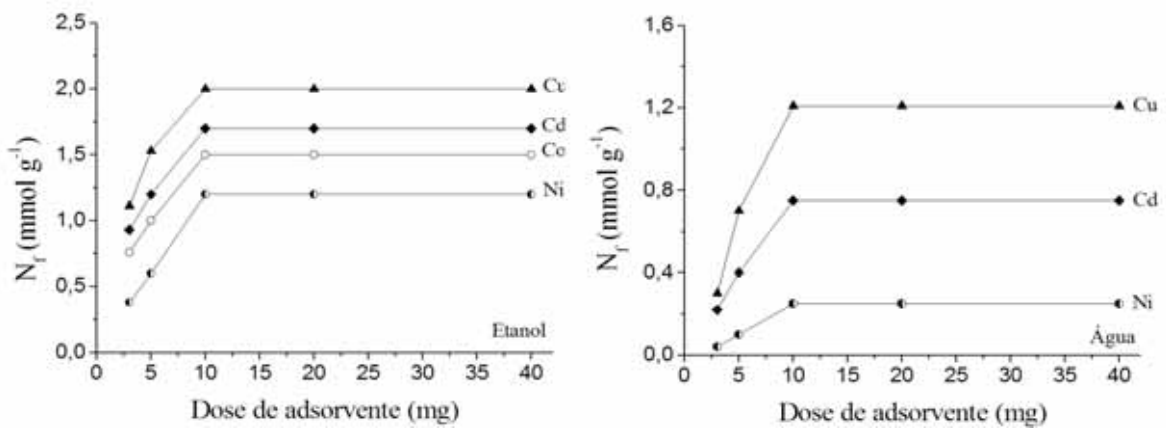
O efeito da dose de adsorvente em diferentes adsorventes e em diferentes soluções para os íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} foram investigados como visto nas Figuras 26,27 e 28:

Figura 26 - Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção do Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+} em água e etanol em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C – T8-Pr-TU.



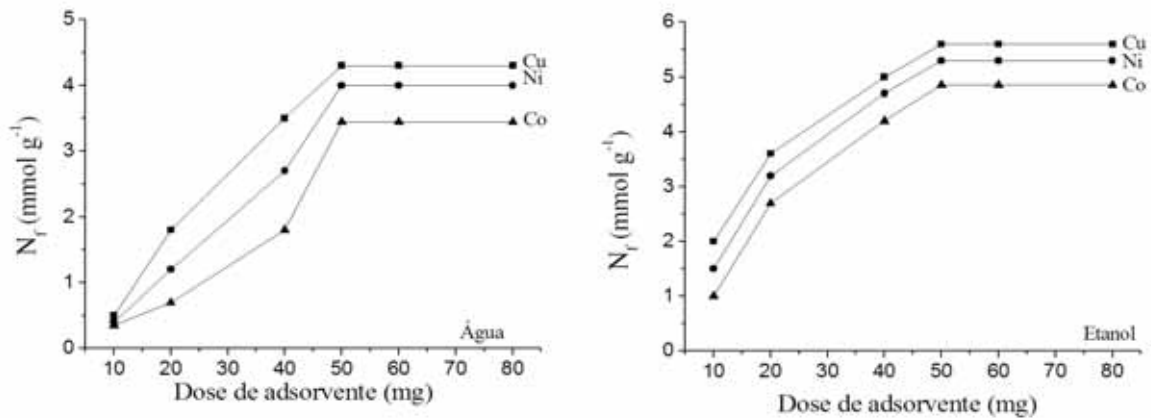
Fonte: Elaboração do autor.

Figura 27 - Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção do Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+} em água e etanol em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C T8-Pr-DPA.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 28 - Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção do Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} em água e etanol em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C - T8-Pr-ATD.



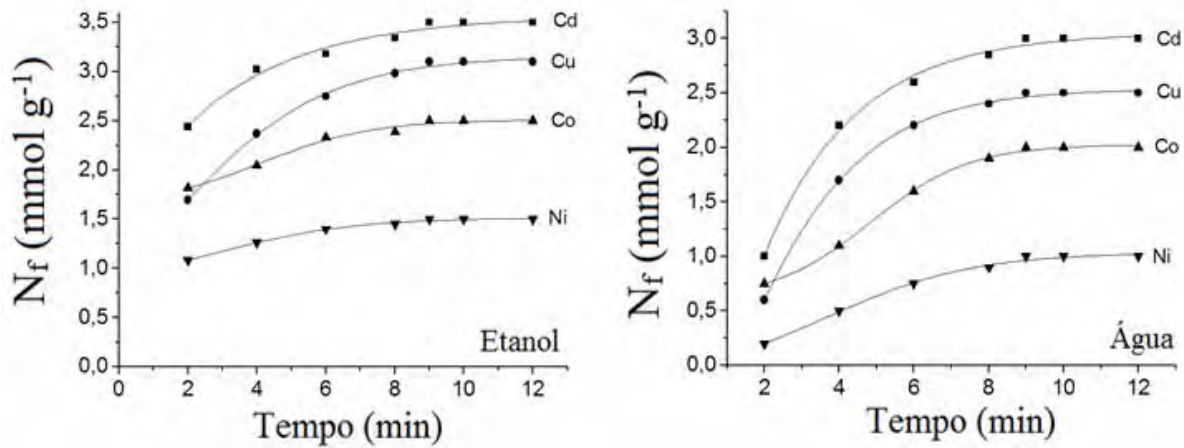
Fonte: Elaboração do autor.

Como observado nas figuras acima, a quantidade de íons metálicos em meio aquoso e etanólico fixada na superfície do adsorvente cresce à medida que se aumenta a dose de adsorvente. O resultado obtido dos meios se deve ao fato de que à medida que se aumenta a quantidade de adsorvente há, conseqüentemente, um aumento 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, em que, para todos os metais, a quantidade de adsorvente necessária para se atingir o equilíbrio foi de 50 mg para T₈-Pr-TU, 10 mg para T₈-Pr-DPA e 50 mg para T₈-Pr-ATD.¹⁻³.

4.3.1.2 Estudo do Tempo de Equilíbrio

O tempo de contato possui importância significativa para estudos de adsorção. A rápida adsorção de poluentes e o estabelecimento do equilíbrio em um curto período significam a eficácia do adsorvente para a sua utilização em meio aquoso e não aquoso. Na adsorção física, a maioria das espécies de adsorvato é adsorvida dentro de um curto intervalo de tempo. No entanto, ligações químicas fortes requerem um maior tempo de contato para a realização de equilíbrio. Estudos de adsorção disponíveis na literatura revelam que a captação do adsorvato, embora seja rápida na fase inicial, posteriormente, torna-se mais lento perto do equilíbrio³. Isso é devido a um grande número de sítios vagos estarem espalhado na superfície e, assim, disponível para adsorção durante a fase inicial. Após dado 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^{4,5}. Os resultados do tempo de equilíbrio para os adsorventes T₈-Pr-TU, T₈-Pr-DPA e T₈-Pr-ATD, e em meio aquoso e etanólico, estão representados nas Figuras 29,30 e 31.

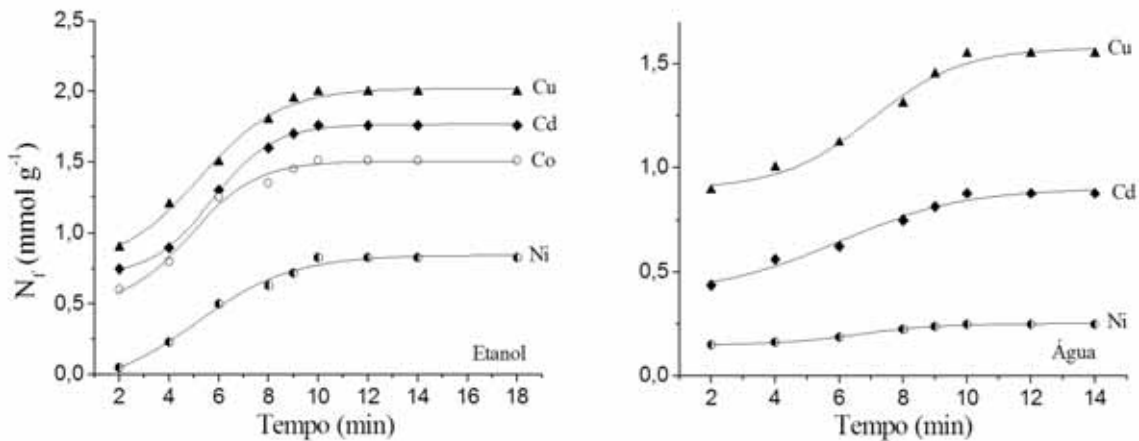
Figura 29 - Efeito do tempo de contato do T₈-Pr-TU para os íons metálicos Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺, em água e etanol, em uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaboração do autor.

O efeito do tempo de contato para o T₈-Pr-TU foi estudado por um período de 12 minutos, como pode ser observado na Figura 29. Nota-se também que, para os quatro metais, nos dois meios é necessário um tempo de contato de aproximadamente 9 minutos para que o equilíbrio seja alcançado.

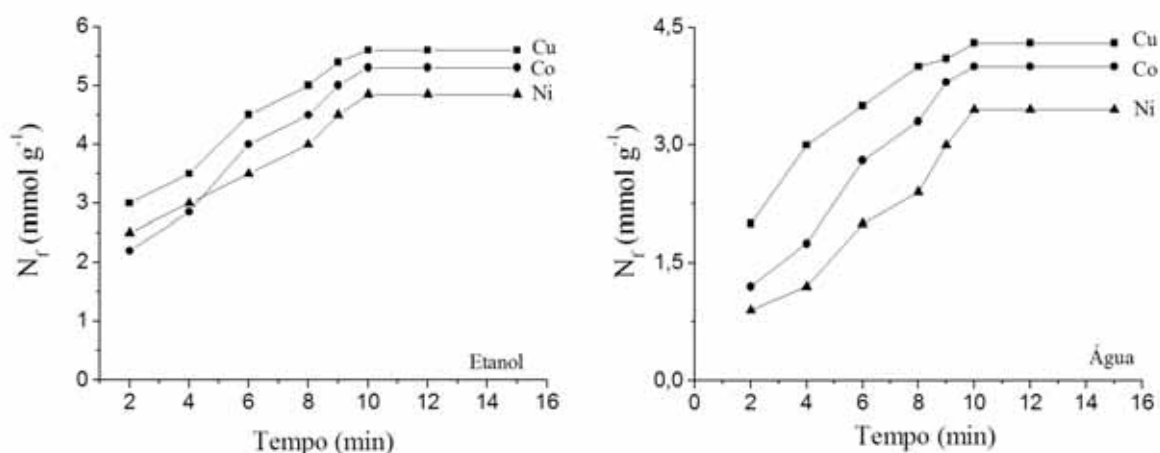
Figura 30 - Efeito do tempo de contato do T₈-Pr-DPA para os íons metálicos Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Co²⁺, em água e etanol, em uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaboração do autor.

O efeito do tempo de contato para o T₈-Pr-DPA foi estudado por um período de 14 minutos, como pode ser observado na Figura 30. Nota-se também que para os dois metais, nos dois meios é necessário um tempo de contato de aproximadamente 10 minutos para que o equilíbrio seja alcançado.

Figura 31 - Efeito do tempo de contato do T₈-Pr-ATD para os íons metálicos Cu²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺, em água e etanol, em uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaboração do autor.

O efeito do tempo de contato para o T₈-Pr-ATD foi estudado por um período de 15 minutos, como pode ser observado na Figura 31. Nota-se também que para os três metais, nos dois meios é necessário um tempo de contato de aproximadamente 10 minutos para que o equilíbrio seja alcançado.

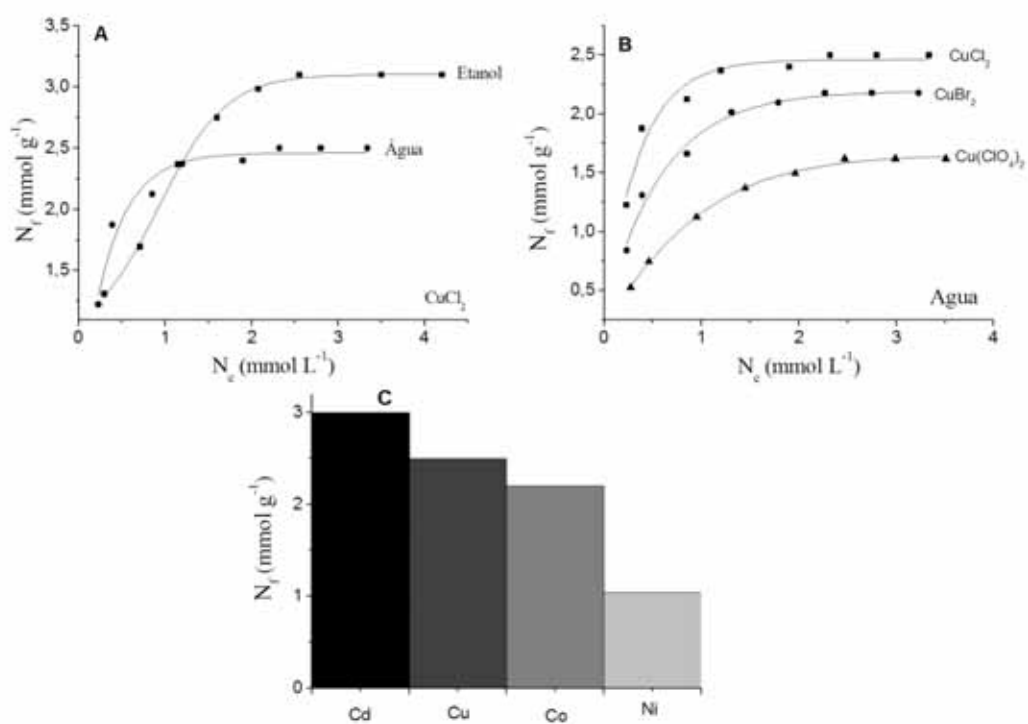
4.3.1.3 Isoterma de adsorção

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 T₈-Pr-TU, T₈-Pr-ATD 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 a estes possuírem sítios ativos de S e N doadores em sua estrutura⁶⁻⁸.

A Figura 32 ilustra as isotermas de adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Co^{2+} do $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$, onde o procedimento encontra-se descrito na seção 4.2.2.3 e demonstrado na Figura 25.

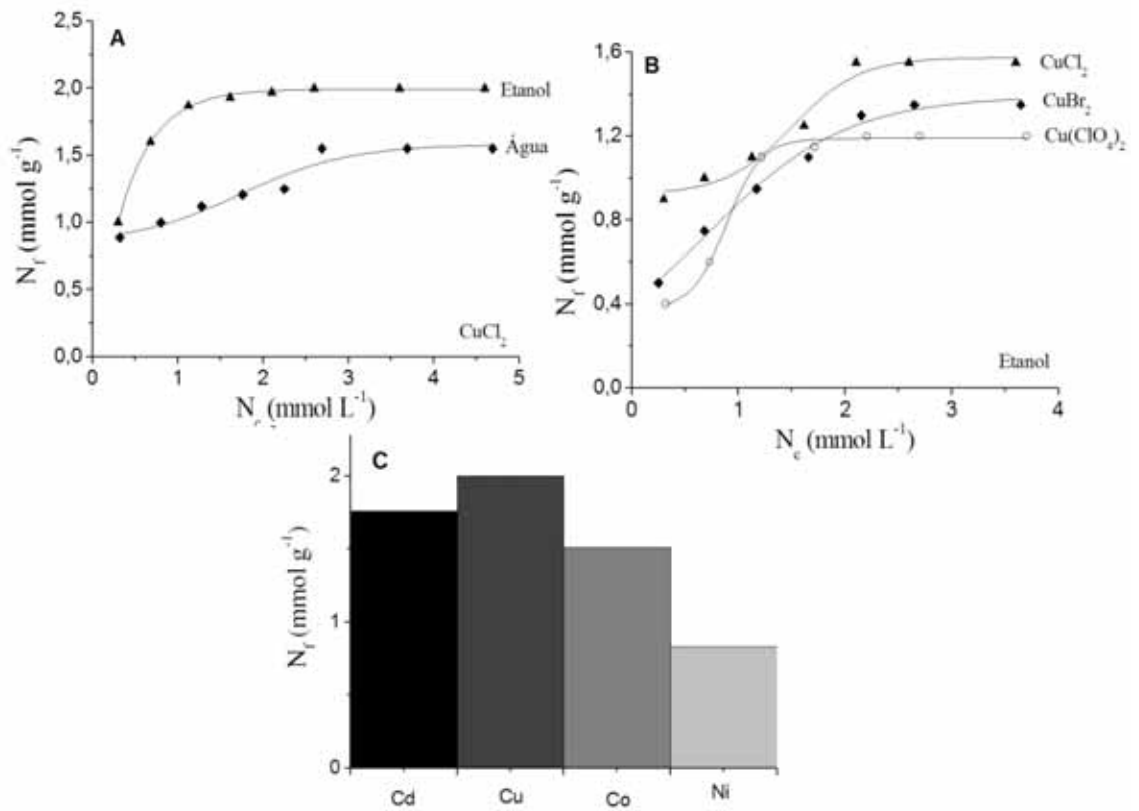
Figura 32 - Isoterma A – Efeito do solvente, Isoterma B – Efeito do contra-íon e Isoterma C – Capacidade máxima de adsorção para o $\text{T}_8\text{-Pr-TU}$.



Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 33 ilustra as isotermas de adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Co^{2+} do T₈-Pr-DPA, onde o procedimento encontra-se descrito na seção 4.2.2.3 e demonstrado na Figura 25.

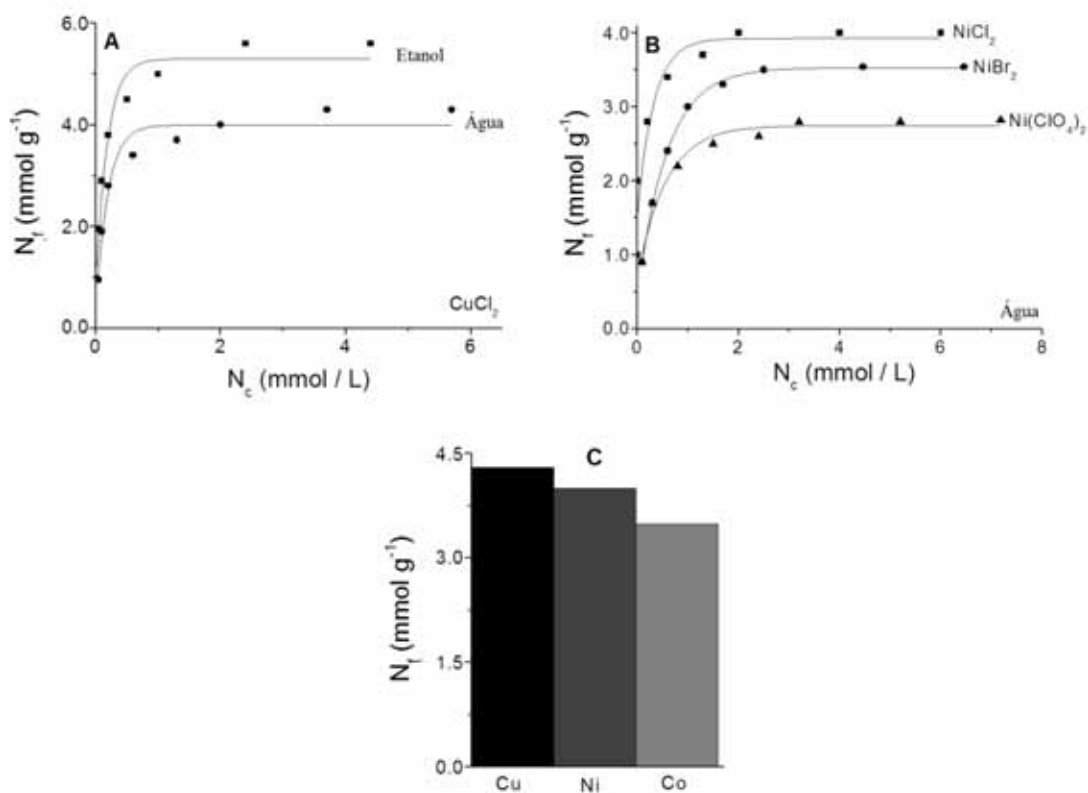
Figura 33 - Isoterma A – Efeito do solvente, Isoterma B – Efeito do contra-íon e Isoterma C – Capacidade máxima de adsorção para o T₈-Pr-DPA.



Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 34 ilustra as isotermas de adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , e Co^{2+} do T₈-Pr-ATD, onde o procedimento encontra-se descrito na seção 4.2.2.3 e demonstrado na Figura 25.

Figura 34 - Isoterma A – Efeito do solvente, Isoterma B – Efeito do contra-íon e Isoterma C – Capacidade máxima de adsorção para o T₈-Pr-ATD.



Fonte: Elaboração do autor.

Nota-se que, para todos os adsorventes e todos os metais estudados e seus respectivos contra íons, a maior capacidade de adsorção seguiu esta ordem: etanólico > água e $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_4^-$. 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 no silsesquioxano, numa interação solvente-adsorvente⁹⁻¹².

O efeito da solvatação pode ser explicado por intermédio da constante dielétrica e polaridade do solvente (K_{solv}). Como o etanol tem a menor constante dielétrica, é menos polar e deve ser menos solvatante do que a água, portanto deve interagir mais fracamente com a

superfície do silsesquioxano funcionalizado e seus grupos polares. Como consequência, o meio etanólico permite uma interação maior dos íons metálicos com o ligante imobilizado na superfície. Por outro lado, a água, por possuir uma constante dielétrica maior, solvata melhor os íons metálicos em solução, fazendo com que ocorra uma diminuição no grau de adsorção, ou seja, na formação dos complexos⁹⁻¹². Na Tabela 7 constam os valores da constante dielétrica para alguns solventes.

Tabela 7 - Valores da constante dielétrica de alguns solventes.

| Espécie química | Água | Etanol |
|---------------------------------|------|--------|
| Constante dielétrica (K) | 80,4 | 24,0 |

Fonte: Elaboração do autor.

A substituição dos ânions dos sais de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} afeta as capacidades de adsorção do íon metálico. O ânion cloreto é mais eletronegativo e é menos polarizável do que o brometo. Os sais de cloreto adsorvem mais comparados aos sais de brometo⁹.

O ânion perclorato apresenta propriedades coordenantes muito baixas, restringindo a possibilidade de sua participação na formação de complexos metálicos, possui menor adsorção quando comparado aos outros sais estudados: cloreto e brometo⁹.

Na Tabela 8 e 9, encontra-se a comparação da capacidade de adsorção entre os adsorventes estudados neste trabalho com diferentes adsorventes da literatura.

Tabela 8 - Comparação da capacidade de adsorção em meio aquoso com diferentes adsorventes.

| ADSORVENTES | SOLVENTES | METAIS | N _F (mmol/g) | REF. |
|-----------------------------|-----------|-----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| TCM | Água | Ag(I) | 4,93 | (13) |
| S-NT; S-3NT | Água | Cu(II) | 1,10 - 1,25 | (14) |
| NANOSILICATO | Água | Pb(II); Cu(II) | 1,31 - 2,29 | (15) |
| T₈-Pr-TU | Água | Co(II); Ni(II); Cu(II); Cd(II) | 0,64 – 3,02 | Presente estudo |
| T₈-Pr-ATD | Água | Ni(II); Co(II); Cu(II) | 0,9 - 4 | Presente estudo |
| T₈-Pr-DPA | Água | Ni(II); Cd(II); Cu(II) | 0,12 – 1,4 | Presente estudo |

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 9 - Comparação da capacidade de adsorção em meio etanólico com diferentes adsorventes.

| ADSORVENTES | SOLVENTES | METAIS | N _F (mmol/g) | REF. |
|-----------------------------|-----------|-----------------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| SiO ₂ -G3.0 | Etanol | Cu(II) | 0,97 | (16) |
| SBA-15/DbCl | Etanol | Cu(II) | 0,80 | (17) |
| ATZ-SSQ | Etanol | Ni(II); Co(II); Fe(III); Zn(II); Cu(II) | 0,09 - 0,86 | (18) |
| PDMS | Etanol | Ni(II); Cu(II); Fe(III) | 0,52 - 1,45 | (19) |
| T₈-Pr-TU | Etanol | Co(II); Ni(II); Cu(II); Cd(II) | 1,54 – 3,5 | Presente estudo |
| T₈-Pr-ATD | Etanol | Ni(II); Co(II); Cu(II) | 4 – 5,4 | Presente estudo |
| T₈-Pr-DPA | Etanol | Ni(II); Co(II); Cd(II); Cu(II) | 0,4 – 2 | Presente estudo |

Fonte: Elaboração do autor.

4.3.1.4 Aplicação dos Modelos de Isotermas

Foi possível a aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushchevich (D-R). O modelo de Langmuir²⁰, proposto em 1918, foi a primeira isoterma a

assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses deste modelo são²¹:

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.

Aplicando o modelo de Langmuir aos dados experimentais, foi possível obter por meio de regressão linear os valores de $N_{f_{max}}$ e b para Cu, Co, Cd e Ni e seus respectivos contra íons em meio aquoso e não aquoso, na qual estão dispostos nas tabelas a seguir:

Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de adsorção para o cloreto de Cd em meio aquoso e etanólico do T₈-Pr-TU.

| | | Etanol | Água |
|----------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Modelos | Parâmetro | CdCl ₂ | CdCl ₂ |
| Langmuir | $N_{f_{max}}$ (mmol/g) | 3,67 | 3,24 |
| | b (L/mmol) | 7,3109 | 2,2318 |
| | R_L | 0,0273 | 0,0822 |
| | R^2 | 0,9992 | 0,9945 |
| Freundlich | n (mol L ⁻¹) | 0,207 | 0,2556 |
| | K_F (mmol/g) | 3,0014 | 2,0354 |
| | R^2 | 0,9328 | 0,9827 |
| Temkin | A (L/mmol) | 3,207 | 7,339 |
| | B | 0,5318 | 0,5054 |
| | R^2 | 0,9554 | 0,9629 |
| Dubinin-Radushkevich | $N_{f_{max}}$ (mmol/g) | 3,41 | 2,67 |
| | B_1 | $2,29 \times 10^{-8}$ | $3,10 \times 10^{-8}$ |
| | E (KJ/mol) | 4,664 | 4,009 |
| | R^2 | 0,9487 | 0,8137 |

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 11 - Parâmetros das isotermas de adsorção de metais para o T₈-Pr-TU.

| Modelos | Parametros | Solv. | CuCl ₂ | CuBr ₂ | Cu(ClO ₄) ₂ | NiCl ₂ | NiBr ₂ | Ni(ClO ₄) ₂ | CoCl ₂ | CoBr ₂ | Co(ClO ₄) ₂ |
|------------|----------------------------------------|--------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| Langmuir | N _f (mmol/g) | Água | 2,56 | 2,48 | 2,01 | 1,30 | 0,91 | 0,72 | 2,62 | 2,35 | 1,70 |
| | b (L/mmol) | | 6,4693 | 2,6576 | 1,3606 | 1,2175 | 6,6589 | 2,9913 | 0,7885 | 1,6177 | 1,9054 |
| Freundlich | R _L | | 0,0299 | 0,0699 | 0,1281 | 0,1410 | 0,0291 | 0,0626 | 0,2023 | 0,1100 | 0,0949 |
| | R ² | | 0,9988 | 0,9971 | 0,9958 | 0,9859 | 0,9995 | 0,9983 | 0,9823 | 0,9958 | 0,9962 |
| | n (mol/L) | Água | 0,1304 | 0,3436 | 0,4499 | 0,3804 | 0,2558 | 0,2425 | 0,3869 | 0,3643 | 0,391 |
| Temkin | K _F (mmol/g) | | 2,0569 | 1,6347 | 1,0471 | 1,5160 | 1,1438 | 0,5121 | 1,1150 | 1,3639 | 1,018 |
| | R ² | | 0,9906 | 0,9096 | 0,9574 | 0,9374 | 0,8833 | 0,9266 | 0,9612 | 0,9394 | 0,9507 |
| D-R | A (L/mmol) | Água | 7,909 | 2,879 | 1,184 | 1,229 | 1,971 | 5,918 | 4,821 | 1,569 | 1,7520 |
| | B | | 0,236 | 0,5130 | 0,4612 | 0,2888 | 0,1028 | 0,1278 | 0,6555 | 0,5151 | 0,3777 |
| | R ² | | 0,9851 | 0,9556 | 0,9833 | 0,9557 | 0,8977 | 0,9397 | 0,967 | 0,9629 | 0,9722 |
| D-R | N _f ^{max} (mmol/g) | Água | 2,34 | 2,22 | 1,61 | 1,02 | 0,88 | 0,66 | 2,22 | 1,98 | 1,44 |
| | B ₁ | | 8,32 | 6,73 | 9,71 | 1,06 | 3,67 | 7,35 | 3,97 | 1,07 | 7,95 |
| | E (KJ/mol) | | 7,748 | 2,724 | 2,268 | 2,164 | 3,687 | 2,608 | 1,121 | 2,159 | 2,506 |
| Langmuir | R ² | | 0,8805 | 0,9895 | 0,9723 | 0,961 | 0,9919 | 0,9628 | 0,9247 | 0,9836 | 0,9668 |
| | N _f (mmol/g) | Etanol | 3,18 | 2,93 | 2,12 | 1,63 | 1,87 | 0,82 | 2,80 | 2,63 | 1,83 |
| | b (L/mmol) | | 5,2241 | 3,2221 | 4,3549 | 3,5099 | 0,0940 | 15,7810 | 2,3742 | 3,0869 | 7,0193 |
| Freundlich | R _L | | 0,0372 | 0,0584 | 0,0439 | 0,0544 | 0,6801 | 0,0125 | 0,0780 | 0,0608 | 0,0277 |
| | R ² | | 0,9988 | 0,9984 | 0,9989 | 0,9985 | 0,9998 | 0,9999 | 0,9963 | 0,9981 | 0,9975 |
| | n (mol/L) | Etanol | 0,3146 | 0,2547 | 0,1609 | 0,2476 | 0,0164 | 0,6117 | 0,3075 | 0,1958 | 0,0856 |
| Temkin | K _F (mmol/g) | | 1,0621 | 2,0566 | 1,6637 | 1,1655 | 1,1143 | 0,7588 | 1,7971 | 1,9431 | 1,5963 |
| | R ² | | 0,9906 | 0,9007 | 0,9558 | 0,9062 | 0,9386 | 0,9529 | 0,8652 | 0,9796 | 0,8583 |
| D-R | A (L/mmol) | Etanol | 6,366 | 6,022 | 4,920 | 7,083 | 1,283 | 1,250 | 2,909 | 1,543 | 9,793 |
| | B | | 0,2927 | 0,5183 | 0,2713 | 0,2819 | 0,1045 | 0,0465 | 0,5568 | 0,3921 | 0,1392 |
| | R ² | | 0,9851 | 0,9303 | 0,9656 | 0,9345 | 0,9481 | 0,9591 | 0,9141 | 0,9797 | 0,8513 |
| D-R | N _f ^{max} (mmol/g) | Etanol | 2,90 | 2,70 | 1,96 | 1,50 | 1,08 | 0,80 | 2,55 | 2,35 | 1,73 |
| | B ₁ | | 9,23 | 6,39 | 3,96 | 5,80 | 2,31 | 1,43 | 9,30 | 4,99 | 2,21 |
| | E (KJ/mol) | | 7,356 | 2,795 | 3,549 | 2,933 | 4,642 | 5,903 | 2,318 | 3,164 | 4,747 |
| | R ² | | 0,8737 | 0,9712 | 0,9212 | 0,9703 | 0,9741 | 0,9718 | 0,9919 | 0,9131 | 0,7594 |

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção de metais para o T₈-Pr-DPA.

| Modelos | Parametros | Solv. | CuCl ₂ | CuBr ₂ | Cu(ClO ₄) ₂ | CoCl ₂ | CoBr ₂ | Co(ClO ₄) ₂ |
|-------------------|-------------------------------------------|--------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| Langmuir | N _f (mmol/g) | Água | 1,55 | 1,39 | 1,25 | 1,15 | 1,03 | 0,93 |
| | b (L/mmol) | | 4,64 | 4,24 | 4,03 | 11,06 | 7,89 | 5,86 |
| | R _L | | 0,30 | 0,34 | 0,19 | 0,85 | 0,72 | 0,32 |
| | R² | | 0,999 | 0,998 | 0,989 | 0,993 | 0,997 | 0,997 |
| Freundlich | n (mol/L) | Água | 6,85 | 5,08 | 6,12 | 7,87 | 5,57 | 5,68 |
| | K _F (mmol/g) | | 4,87 | 2,87 | 2,56 | 5,42 | 4,42 | 3,22 |
| | R² | | 0,962 | 0,961 | 0,932 | 0,953 | 0,951 | 0,957 |
| Temkin | A (L/mmol) | Água | 16,66 | 15,29 | 14,22 | 16,02 | 15,89 | 16,89 |
| | B | | 4,03 | 1,56 | 1,87 | 3,16 | 3,95 | 4,55 |
| | R² | | 0,934 | 0,932 | 0,928 | 0,979 | 0,967 | 0,945 |
| D-R | N _f ^{max} (mmol/g) | Água | 1,52 | 1,33 | 1,23 | 1,11 | 1,00 | 0,90 |
| | B ₁ | | 7,39 | 6,56 | 6,98 | 4,88 | 4,32 | 4,03 |
| | E (KJ/mol) | | 11,56 | 11,23 | 11,05 | 13,87 | 13,36 | 13,78 |
| | R² | | 0,985 | 0,978 | 0,972 | 0,981 | 0,979 | 0,990 |
| Langmuir | N _f (mmol/g) | Etanol | 2,00 | 1,80 | 1,62 | 1,76 | 1,58 | 1,42 |
| | b (L/mmol) | | 10,62 | 10,78 | 9,10 | 3,26 | 3,11 | 2,95 |
| | R _L | | 0,49 | 0,36 | 0,42 | 0,70 | 0,79 | 0,73 |
| | R² | | 0,998 | 0,997 | 0,999 | 0,999 | 0,998 | 0,992 |
| Freundlich | n (mol/L) | Etanol | 5,25 | 6,65 | 4,51 | 7,03 | 6,44 | 5,89 |
| | K _F (mmol/g) | | 3,56 | 3,98 | 3,45 | 2,65 | 2,85 | 2,77 |
| | R² | | 0,933 | 0,933 | 0,965 | 0,978 | 0,959 | 0,986 |
| Temkin | A (L/mmol) | Etanol | 15,87 | 15,63 | 15,20 | 14,96 | 14,22 | 14,12 |
| | B | | 3,76 | 3,42 | 3,13 | 4,02 | 3,45 | 3,22 |
| | R² | | 0,957 | 0,969 | 0,932 | 0,965 | 0,974 | 0,986 |
| D-R | N _f ^{max} (mmol/g) | Etanol | 1,97 | 1,78 | 1,60 | 1,75 | 1,55 | 1,40 |
| | B ₁ | | 8,21 | 7,89 | 7,63 | 8,69 | 8,52 | 8,32 |
| | E (KJ/mol) | | 11,12 | 11,81 | 11,53 | 9,98 | 11,55 | 11,57 |
| | R² | | 0,988 | 0,991 | 0,977 | 0,989 | 0,965 | 0,981 |

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 13 - Parâmetros das isotermas de adsorção de metais para o T₈-Pr-ATD.

| Modelos | Parâmetros | Solv. | CuCl ₂ | CuBr ₂ | Cu(ClO ₄) ₂ | NiCl ₂ | NiBr ₂ | Ni(ClO ₄) ₂ | CoCl ₂ | CoBr ₂ | Co(ClO ₄) ₂ |
|-------------------|----------------------------------------|--------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| Langmuir | N _F (mmol/g) | Água | 4,30 | 3,85 | 3,12 | 4,00 | 3,54 | 2,82 | 3,49 | 3,02 | 2,82 |
| | b (L/mmol) | | 35,54 | 14,65 | 10,52 | 24,02 | 11,02 | 8,38 | 18,74 | 7,20 | 4,48 |
| Freundlich | R _L | | 0,42 | 0,36 | 0,28 | 0,28 | 0,41 | 0,12 | 0,28 | 0,51 | 0,42 |
| | R ² | | 0,999 | 0,999 | 0,997 | 0,988 | 0,997 | 0,998 | 0,993 | 0,997 | 0,996 |
| | n (mol/L) | Água | 8,56 | 6,53 | 5,63 | 5,13 | 6,21 | 9,25 | 11,52 | 8,52 | 10,11 |
| Temkin | K _F (mmol/g) | | 3,12 | 3,00 | 2,93 | 3,08 | 2,65 | 2,62 | 2,60 | 2,48 | 2,41 |
| | R ² | | 0,889 | 0,908 | 0,902 | 0,914 | 0,946 | 0,957 | 0,957 | 0,955 | 0,929 |
| | A (L/mmol) | Água | 10,21 | 12,00 | 12,23 | 16,33 | 11,25 | 5,64 | 6,52 | 7,62 | 7,46 |
| D-R | B | | 3,21 | 3,23 | 3,86 | 3,30 | 3,25 | 3,11 | 3,25 | 3,18 | 3,25 |
| | R ² | | 0,942 | 0,945 | 0,955 | 0,945 | 0,967 | 0,945 | 0,959 | 0,964 | 0,933 |
| | N _F ^{max} (mmol/g) | Água | 2,41 | 2,29 | 2,22 | 2,30 | 2,14 | 2,71 | 2,66 | 2,59 | 2,48 |
| Langmuir | N _F (mmol/g) | Etanol | 5,60 | 5,11 | 4,76 | 5,31 | 4,86 | 4,32 | 4,88 | 4,41 | 3,95 |
| | b (L/mmol) | | 37,90 | 20,09 | 13,28 | 30,19 | 16,39 | 13,07 | 23,84 | 15,56 | 10,47 |
| | R _L | | 0,02 | 0,007 | 0,02 | 0,013 | 0,007 | 0,024 | 0,025 | 0,001 | 0,017 |
| Freundlich | R ² | | 0,999 | 0,998 | 0,995 | 0,998 | 0,998 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,997 |
| | n (mol/L) | Etanol | 10,54 | 8,68 | 7,10 | 7,68 | 7,43 | 12,34 | 14,59 | 10,25 | 12,77 |
| | K _F (mmol/g) | | 5,43 | 5,14 | 4,93 | 5,29 | 5,03 | 4,70 | 4,69 | 4,68 | 4,48 |
| Temkin | R ² | | 0,925 | 0,933 | 0,923 | 0,855 | 0,920 | 0,949 | 0,931 | 0,956 | 0,917 |
| | A (L/mmol) | Etanol | 15,55 | 14,22 | 12,59 | 12,37 | 12,11 | 11,99 | 10,99 | 10,68 | 10,55 |
| | B | | 5,26 | 5,15 | 5,23 | 5,24 | 5,11 | 5,13 | 5,12 | 5,08 | 5,05 |
| D-R | R ² | | 0,971 | 0,957 | 0,957 | 0,929 | 0,932 | 0,967 | 0,971 | 0,971 | 0,952 |
| | N _F ^{max} (mmol/g) | Etanol | 3,51 | 3,15 | 3,11 | 2,45 | 2,03 | 2,81 | 2,79 | 2,73 | 2,52 |
| | B ₁ | | 17,00 | 16,58 | 15,69 | 18,36 | 18,09 | 16,63 | 15,53 | 15,17 | 13,14 |
| D-R | E (KJ/mol) | | 12,02 | 11,73 | 11,09 | 12,98 | 12,79 | 11,76 | 10,98 | 10,72 | 9,30 |
| | R ² | | 0,995 | 0,960 | 0,960 | 0,935 | 0,945 | 0,970 | 0,973 | 0,975 | 0,966 |

Fonte: Elaboração do autor.

Analisando os dados das Tabelas 10 a 13, 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 metais estudados foram bem ajustados (todos acima de 0,99).

Por meio da constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (b), é possível calcular o fator de separação adimensional (R_L). Utilizando a Equação 4, com parâmetro R_L , pode-se prever se a adsorção dos componentes em solução aquosa será favorável ou não. Quando R_L é menor do que 1 a isoterma é classificada como favorável (Tabela 1).

Analisando os valores obtidos de R_L , verifica-se que todos são menores do que 1; desta forma, pode-se dizer que a isoterma de adsorção de todos os metais estudados e em qualquer meio é do tipo favorável.

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)²².

Após obter o valor de B_1 plotando os gráficos de $\ln N_f$ versus ϵ^2 , a energia de adsorção livre (E) foi calculada de acordo com a Equação 11. 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 predomina²³⁻²⁶.

Como se pode analisar nas Tabelas 10 a 13, os valores de E obtidos para todos os metais são menores do que 8 KJ/mol para T₈-Pr-TU, na qual se pode dizer que a adsorção de íons metálicos é obtida por forças físicas e para o T₈-Pr-DPA e T₈-Pr-ATD são maiores do que 8 KJ/mol da qual se pode dizer que a adsorção de íons metálicos é obtida por forças químicas.

4.3.1.5 Estudos 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 e Elovich.

Os valores dos parâmetros obtidos para todos os modelos juntamente com coeficientes de determinação são apresentados nas Tabela 14, 15 e 16.

Tabela 14 - Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para o T₈-Pr-TU

| Metais/ Solução | N _f ^{exp} (mmol/g) | pseudo-primeira-ordem | | | pseudo-segunda-ordem | | | Elovich | | |
|--------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|
| | | N _f ^{max} (mmol/g) | K ₁ (min ⁻¹) | r ² | N _f ^{max} (mmol/g) | K ₂ (min ⁻¹) | r ² | α (mmol/g min) | β (g/ mmol) | r ² |
| Cu (II) | | | | | | | | | | |
| Água | 2,5 | 1,2 | 2,6 x 10 ⁻² | 0,9523 | 2,3 | 3,85 | 0,9888 | 10,222 | 2,895 | 0,9922 |
| Etanol | 3,1 | 1,8 | 3,3 x 10 ⁻² | 0,9622 | 3,0 | 4,36 | 0,9887 | 14,255 | 6,365 | 0,9887 |
| Co (II) | | | | | | | | | | |
| Água | 2,2 | 1,0 | 3,2 x 10 ⁻² | 0,9588 | 2,8 | 4,22 | 0,9871 | 4,632 | 1,546 | 0,9947 |
| Etanol | 2,5 | 1,3 | 3,2 x 10 ⁻² | 0,9678 | 2,3 | 5,20 | 0,9799 | 8,698 | 4,256 | 0,9968 |

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 15 - Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para o T₈-Pr-DPA

| Metais/ Solução | N _f ^{exp} (mmol/g) | pseudo-primeira-ordem | | | pseudo-segunda-ordem | | | Elovich | | |
|--------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|
| | | N _f ^{max} (mmol/g) | K ₁ (min ⁻¹) | r ² | N _f ^{max} (mmol/g) | K ₂ (min ⁻¹) | r ² | α (mmol/g min) | β (g/ mmol) | r ² |
| Cu (II) | | | | | | | | | | |
| Água | 1,55 | 0,86 | 6,89 x 10 ⁻³ | 0,965 | 1,51 | 6,03 | 0,993 | 16,33 | 4,98 | 0,999 |
| Etanol | 2,00 | 1,66 | 4,56 x 10 ⁻³ | 0,969 | 1,95 | 2,56 | 0,989 | 16,12 | 4,59 | 0,996 |
| Co (II) | | | | | | | | | | |
| Água | 1,17 | 0,52 | 4,53 x 10 ⁻³ | 0,979 | 0,85 | 9,05 | 0,987 | 22,16 | 10,22 | 0,993 |
| Etanol | 1,76 | 1,35 | 5,00 x 10 ⁻³ | 0,976 | 1,75 | 7,56 | 0,983 | 20,69 | 8,56 | 0,992 |

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 16 - Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em meio aquoso e não aquoso para o T8-Pr-ATD

| Metais/ Solução | pseudo-primeira ordem | | | pseudo-segunda ordem | | | Elovich | | | |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------|-----------------------------|----------------------|--------------|
| | N_f^{exp} (mmol/g) | N_f^{max} (mmol/g) | K_1 (min^{-1}) | r^2 | N_f^{max} (mmol/g) | K_2 (min^{-1}) | r^2 | α (mmol/g min) | β (g/ mmol) | r^2 |
| Cu (II) | | | | | | | | | | |
| Água | 4,26 | 2,23 | $8,46 \times 10^{-3}$ | 0,965 | 3,50 | 6,62 | 0,987 | 20,02 | 6,25 | 0,992 |
| Etanol | 5,57 | 3,21 | $4,23 \times 10^{-3}$ | 0,945 | 1,80 | 3,62 | 0,983 | 10,02 | 3,25 | 0,999 |
| Co (II) | | | | | | | | | | |
| Água | 1,17 | 0,52 | $4,53 \times 10^{-3}$ | 0,979 | 0,85 | 9,05 | 0,987 | 22,16 | 10,22 | 0,993 |
| Etanol | 1,76 | 1,35 | $5,00 \times 10^{-3}$ | 0,976 | 1,75 | 7,56 | 0,983 | 20,69 | 8,56 | 0,992 |

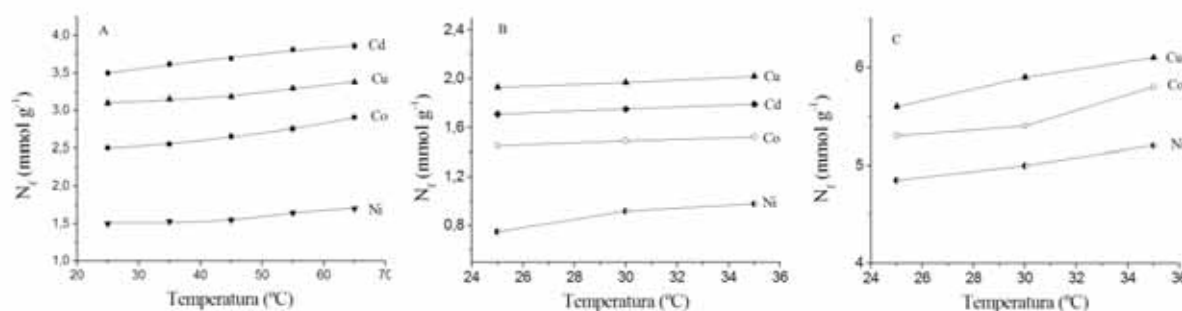
Fonte: Elaboração do autor.

Como pode ser observado nas Tabelas 14, 15 e 16, quanto mais próximo o fator de determinação (R^2) estiver de 1, mais adequado é o modelo para descrever a cinética da reação para determinado metal. Para os metais estudados em meio aquoso e não aquoso, o modelo de Elovich é que melhor descreve a cinética de adsorção, acompanhado de perto pelo modelo pseudo-segunda ordem.

4.3.1.6 Estudo Termodinâmico

Para avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção, foram realizados experimentos em temperaturas distintas para meio etanólico como observado na Figura 35.

Figura 35 - Efeito da temperatura na adsorção para o T8-Pr-TU (A), T8-Pr-DPA (B) e T8-Pr-ATD (C)



Fonte: Elaboração do autor.

Observando a figura acima, pode-se ver que a influência da temperatura no processo de adsorção para os adsorventes é baixa. Isto se deve ao fato de o silsesquioxano possuir grande estabilidade térmica e mecânica similares à da sílica^{6,10,27-30}.

As Tabelas 17, 18 e 19 apresentam os parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° , obtidos dos valores da inclinação e da interseção do gráfico $\ln K_e$ versus $1/T$ respectivamente e os valores de ΔG° calculados a partir dos dois parâmetros.

De acordo com os resultados das tabelas, conclui-se que os diferentes metais apresentaram o mesmo comportamento termodinâmico. Os valores negativos de ΔG° para os metais estudados indicam que o processo de adsorção é de natureza espontânea, na qual valores entre 0 a -20 KJ/mol e de -80 a -400 KJ/mol apontam se a adsorção é por forças físicas ou químicas, respectivamente³¹. Para todos os metais aqui estudados, os valores de ΔG° variaram de -11,985 a -16,380 revelam que a adsorção ocorreu por fisissorção (Tabela 17). Os valores positivos de ΔH° mostram que a adsorção para o Cu, Co, Cd e Ni é de natureza endotérmica^{1,32,33}. Para supor se o processo de adsorção é físico ou químico, há na literatura valores variados para tal determinação. Para Liu *et al.*, Gubbuk *et al.*, Brigante, Hatay *et al.* e Bai *et al.* os valores $< 20,9$ e $> 20,9$ KJ/mol assinalam que a adsorção é por fisissorção e quimissorção, respectivamente^{31,34-37}. Para Aroguz e Araújo *et al.*, valores < 40 e > 40 KJ/mol indicam que a adsorção ocorre por forças físicas e químicas,

respectivamente^{30,93}. Para Ahmad e Kumar valores < 84 KJ/mol atestam que a adsorção é por fisissorção³⁸.

Neste estudo, os valores de ΔH° para T₈-Pr-TU são muito baixos para todos os metais de $2,1$ a $6,21 \times 10^{-3}$ KJ mol⁻¹, indicam que a natureza da adsorção é física, envolve forças fracas de atração entre o adsorvente-adsorvato, ajustando-se assim a qualquer valor encontrado na literatura para tal determinação. Há outros trabalhos que obtiveram esse mesmo resultado³⁶⁻⁴⁰.

Tabela 17 - Parâmetros Termodinâmicos para o T₈-Pr-TU.

| Metal | T* (k) | Solv. | ΔG° (KJ mol ⁻¹) | ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | ΔH° (KJ mol ⁻¹) |
|-----------|--------|--------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Cu | 298 | Etanol | -13,491 | 45,272 | $3,8 \times 10^{-3}$ |
| | 308 | | -13,943 | | |
| | 318 | | -14,396 | | |
| | 328 | | -14,849 | | |
| | 338 | | -15,301 | | |
| Co | 298 | Etanol | -12,641 | 42,422 | $6,21 \times 10^{-3}$ |
| | 308 | | -13,065 | | |
| | 318 | | -13,490 | | |
| | 328 | | -13,914 | | |
| | 338 | | -14,338 | | |
| Cd | 298 | Etanol | -14,441 | 48,463 | $5,6 \times 10^{-3}$ |
| | 308 | | -14,926 | | |
| | 318 | | -15,411 | | |
| | 328 | | -15,895 | | |
| | 338 | | -16,380 | | |
| Ni | 298 | Etanol | -11,985 | 40,221 | $2,1 \times 10^{-3}$ |
| | 308 | | -12,388 | | |
| | 318 | | -12,790 | | |
| | 328 | | -13,192 | | |
| | 338 | | -13,594 | | |

*T = Temperatura

Fonte: Elaboração do autor.

Neste estudo, os valores de ΔH° do T₈-Pr-DPA e T₈-Pr-ATD são altos para todos os metais de 82,118 a 110,258 KJ mol⁻¹, indicam que a natureza da adsorção é química (Tabelas 18 e 19).

Tabela 18 - Parâmetros Termodinâmicos para o T₈-Pr-DPA

| Metal | T* (k) | Solv. | ΔG° (KJ mol⁻¹) | ΔS° (J mol⁻¹ K⁻¹) | ΔH° (KJ mol⁻¹) |
|--------------|---------------|--------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Cu | 298 | Etanol | -37,862 | 127,363 | 91,377 |
| | 318 | | -40,410 | | |
| | 338 | | -42,957 | | |
| Co | 298 | Etanol | -36,137 | 121,541 | 82,118 |
| | 318 | | -38,567 | | |
| | 338 | | -40,998 | | |

*T = Temperatura

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 19 - Parâmetros Termodinâmicos para o T₈-Pr-ATD.

| Metal | T* (k) | Solv. | ΔG° (KJ mol⁻¹) | ΔS° (J mol⁻¹ K⁻¹) | ΔH° (KJ mol⁻¹) |
|--------------|---------------|--------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Cu | 298 | Etanol | -36,137 | 121,541 | 82,118 |
| | 318 | | -38,567 | | |
| | 338 | | -40,998 | | |
| Co | 298 | Etanol | -42,897 | 144,321 | 110,258 |
| | 318 | | -45,783 | | |
| | 338 | | -48,670 | | |
| Ni | 298 | Etanol | -34,607 | 116,422 | 86,001 |
| | 318 | | -36,936 | | |
| | 338 | | -39,264 | | |

*T = Temperatura

Fonte: Elaboração do autor.

Este resultado corrobora com o valor (E) encontrado através do modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R). O valor positivo de ΔS° sugere uma favorabilidade e um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução durante a adsorção de metais^{1,34}.

4.4 Referências

- 1 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.
- 2 HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, p. 681-689, 2006.
- 3 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.
- 4 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**, Kidlington, v. 69, n. 1-2, p. 210-223, 2006.
- 5 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 solution onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 99, n. 9, p. 3475-3483, 2008.
- 6 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, n. 1-2, p. 168-175, 2011.
- 7 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.
- 8 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-DC, v. 56, p. 450-457, 2011.
- 9 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 Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, Amsterdam v. 141, p. 181-187, 1998.

- 10 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**, Maryland Heights, v. 107, p. 70-74, 1985.
- 11 GUSHIKEM, Y. Alguns fatores que influenciam na adsorção de uma espécie química pela sílica organofuncionalizada. **Ciência e Cultura, Suplemento**, São Paulo, v. 43, p. 447, 1991.
- 12 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 Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 201, p. 275-282, 2002.
- 13 FAN, L.; LUO, C.; LV, Z.; LU, F.; QIU, H. Removal of Ag^+ from Água environment using a novel magnetic thiourea-chitosan imprinted Ag^+ . **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 194, p. 193-201, 2011.
- 14 OLIVEIRA, F. J. V.; SILVA FILHO, E. C.; MELO JR., M. A.; AIROLDI, C. Modified coupling agents based on thiourea, immobilized onto silica. Thermodynamics of copper adsorption. **Surface Science**, Amsterdam, v. 603, n. 14, p. 2200-2206, 2009.
- 15 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.
- 16 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 Etanol fuel on silica-gel functionalized with amino terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**, London, v. 92, p. 204-210, 2012.
- 17 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 Etanol solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 356, p. 248-256, 2011.
- 18 DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F. Adsorption of transition – metal ions in etanol solution of transition – metal ions in etanol solution by a nanomaterial based on modified silsesquioxane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 317, p. 625-635, 2008.
- 19 PISSETTI, F. L.; YOSHIDA, I. V. P.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V. Metal ions adsorption from Etanol Solução on ethylenediamine-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 328, p. 21-27, 2008.
- 20 LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum. **J Journal of the American Chemical Society**, Washington-DC, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- 21 DUBININ, M. M.; ZAVERINA, E. D.; RADUSHKEVICH, L. V. Sorption and structure of active carbons I. Adsorption of organic vapors. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, Moscow, v. 21, p. 1351-1362, 1947.

- 22 DUBININ, M. M.; ZAVERINA, E. D.; RADUSHKEVICH, L. V. Sorption and structure of active carbons I. Adsorption of organic vapors. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, Moscow, v. 21, p. 1351-1362, 1947.
- 23 SINGH, T. S.; PANT, K. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina. **Separation and Purification Technology**, Kidlington, v. 36, p. 139-147, 2004.
- 24 DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. Adsorption at silica, alumina, and related surfaces. In: SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. v. 1, p. 209–228.
- 25 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 Etanol fuel on silica-gel functionalized with amino terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**, Houston, v. 92, n. 1, p. 204-210, 2012.
- 26 OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H. B. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous Solução by using Turkish illitic clay. **Journal of Environmental Management**, London, v. 92, p. 3082-3090, 2011.
- 27 MONDE, T. Chemically modified silica, alumina, and related surfaces. In: SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. p. 1012-1016.
- 28 GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3(1-imidazolyl)propyl groups. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 176, p. 263-267, 1985.
- 29 GUSHIKEM, Y.; SILVA, M. A. A. Adsorption from solution of CoX₂ (X= acetate, Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, and SCN⁻) by silica gel functionalized with imidazolylpropyl groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 107, p. 81-83, 1985.
- 30 ZHOU, L.; WANG, Y.; LIU, Z.; HUANG, Q. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 161, p. 995-1002, 2009.
- 31 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.
- 32 OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H. B. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous Solução by using Turkish illitic clay. **Journal of Environmental Management**, London, v. 92, p. 3082-3090, 2011.
- 33 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.

- 34 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.
- 35 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**, Amsterdam, v. 363, p. 355-361, 2011.
- 36 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.
- 37 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.
- 38 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.
- 39 GOK, O.; ÖZCAN, O. 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 Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 317, n. 1, p. 174-185, 2008.
- 40 YU, Y.; ZHUANG, Y. Y.; WANG, Z. H. Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 242, n. 12, p. 288-293, 2001.

5 RECUPERAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS

5.1 Introdução

Problemas ecológicos, incluindo a remoção de metais pesados de soluções aquosas, têm sido objeto de preocupação permanente de cientistas em muitos países. Os metais pesados presentes em águas residuais são tóxicos e podem causar sérios problemas ambientais para as populações rurais e urbanas¹, 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 analitos².

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 descritas¹⁻³. Particularmente, uma coluna carregada com o material e em sintonia com os sistemas de análise de fluxo tem sido apontada 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 silsesquioxano com o objetivo de encontrar um material eficiente para separação de íons metálicos presentes em amostras reais.

5.2 Parte experimental

5.2.1 Pré-concentração e recuperação dos íons metálicos

Este estudo foi realizado numa 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 preenchida com 2 g de adsorvente. Antes da pré-concentração, a coluna foi lavada com 3 mL de HCl (1,0 mol

L⁻¹) e em seguida com 10 mL de água bidestilada. Para o estudo de pré-concentração, 400 mL de solução aquosa contendo 25 µg/L de Fe(III), Cr(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II) e Cd(II) foi percolada na coluna, a um fluxo de 6 mL/min. [35,45] Em seguida a coluna foi lavada com 10 mL de água bidestilada, seguido de 3 mL de HCl (1,0 mol L⁻¹). 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 T₈-Pr-DPA, T₈-Pr-ATDA, T₈-Pr-TU foram regeneradas passando 10 mL de HCl (1,0 mol L⁻¹); em seguida, água bidestilada até completa eluição dos íons metálicos.

5.2.2 Determinação de íons metálicos em águas naturais

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⁻¹ de HNO₃ e armazenadas em recipientes purificados.

Cerca de 400 mL de amostras de água foram percoladas através da coluna de vidro de 15 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro interno, preenchida com 2 g do adsorvente. Os íons metálicos adsorvidos foram eluídos com 3 mL de HCl (1,0 mol L⁻¹) e os íons de metais foram analisados por AAS. A obtenção da concentração do íon metálico para cada suporte utilizado na coluna foi determinada por ASS de acordo com a norma (Espectrômetro: Perkin Elmer Analyst 700).^{4,5}

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Recuperação e determinação dos íons metálicos: as taxas de fluxo, o volume máximo de amostra, fator de concentração, os limites de detecção e precisão.

O efeito das diferentes taxas de fluxo das soluções de cada amostra e da solução eluente, sobre a recuperação dos analitos, utilizando os adsorventes T₈-Pr-TU, T₈-Pr-DPA e T₈-Pr-ATD, foram estudadas de 1-10 mL min⁻¹, em pH 6,0. As recuperações dos analitos foram quantitativos, com fluxo de 6,0 mL min⁻¹ ou menos, para as soluções das amostras e da

solução eluente. Todos os trabalhos subsequentes foram realizados a um fluxo de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Os fatores de enriquecimento foram estudados após o procedimento de coluna, pelo aumento do volume das soluções dos íons metálicos mantendo constante a quantidade total de íons metálicos a $1,0 \mu\text{g}$. Para este efeito, 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mL das soluções contendo $1,0 \mu\text{g}$ de cada metal (Cu, Cd, Co e Ni) foram passados através da coluna, a um fluxo de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$. Os resultados mostraram que o volume máximo das amostras pode ser de até 400 mL com a recuperação $> 98\%$. Portanto, 400 mL da solução de cada amostra foram adotadas para a pré-concentração dos analitos, e o fator de concentração de 133 foi obtida, porque 3 mL de uma solução de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizado como eluente.

Tabela 20 - Recuperações dos íons metálicos utilizando coluna a 25°C , e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl como eluente.

| Adsorvente | Íons | Recuperação % |
|------------------------|---------|---------------|
| T ₈ -Pr-TU | Cd (II) | $99,2 \pm 4$ |
| | Cu (II) | $99,3 \pm 3$ |
| | Co (II) | $99,7 \pm 3$ |
| | Ni (II) | $99,2 \pm 3$ |
| T ₈ -Pr-DPA | Cd (II) | $99,4 \pm 3$ |
| | Cu (II) | $99,6 \pm 3$ |
| | Ni (II) | $99,5 \pm 2$ |
| T ₈ -Pr-ATD | Co (II) | 99 ± 4 |
| | Cu (II) | 100 ± 5 |
| | Ni (II) | 99 ± 4 |

Fonte: Elaboração do autor.

A Tabela 20 mostra as porcentagens de recuperação de cada íon a partir de uma coluna preenchida com os materiais T₈-Pr-TU, T₈-Pr-DPA, T₈-Pr-ATD utilizando HCl como eluente. Passando 3 mL de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), foram obtidas as recuperações quantitativas para todos os metais. 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.

Tabela 21 - Comparação entre a pré-concentração do T₈-Pr-TU de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV).

| | | Cd (II) | Cu (II) | Ni (II) | Co(II) |
|-------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | ($\mu\text{g L}^{-1}$) | ($\mu\text{g L}^{-1}$) | ($\mu\text{g L}^{-1}$) | ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
| Rio Tiete | UV ^a | 89 ± 1,2 | 15 ± 0,1 | 17 ± 0,3 | 11 ± 0,7 |
| | - ^b | 76 ± 0,4 | 12 ± 0,2 | 14 ± 0,3 | 8 ± 0,2 |
| Água do Mar | UV ^a | 66 ± 0,6 | 7 ± 0,3 | 14 ± 0,2 | 5 ± 0,1 |
| | - ^b | 56 ± 0,8 | 5,1 ± 0,2 | 13 ± 0,1 | 3,5 ± 0,1 |

^a UV, amostra fotolizada;

^b - Sem UV.

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 22 - Comparação entre a pré-concentração do T₈-Pr-DPA de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV).

| | | Cd (II) | Cu (II) | Ni (II) | Co(II) |
|-------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | ($\mu\text{g L}^{-1}$) | ($\mu\text{g L}^{-1}$) | ($\mu\text{g L}^{-1}$) | ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
| Rio Tiete | UV ^a | 87 ± 1,2 | 13 ± 0,1 | 14 ± 0,3 | 9 ± 0,7 |
| | - ^b | 73 ± 0,4 | 11 ± 0,2 | 12 ± 0,2 | 7,2 ± 0,2 |
| Água do Mar | UV ^a | 67 ± 0,6 | 5 ± 0,3 | 12 ± 0,2 | 3 ± 0,1 |
| | - ^b | 55 ± 0,8 | 4,1 ± 0,2 | 10 ± 0,1 | 2,5 ± 0,1 |

^a UV, amostra fotolizada;

^b - Sem UV.

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 23 - Comparação entre a pré-concentração do T₈-Pr-ATD de diferentes análises de água quantificada por FAAS com e sem fotólise (UV)

| | | Cd (II) | Cu (II) | Ni (II) | Co(II) |
|-------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | ($\mu\text{g L}^{-1}$) | ($\mu\text{g L}^{-1}$) | ($\mu\text{g L}^{-1}$) | ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
| Rio Tiete | UV ^a | 87 ± 1,2 | 10 ± 0,1 | 8 ± 0,2 | 6 ± 0,5 |
| | - ^b | 74 ± 0,4 | 9 ± 0,1 | 6 ± 0,2 | 5 ± 0,3 |
| Água do Mar | UV ^a | 68 ± 0,6 | 2 ± 0,5 | 6 ± 0,1 | 1 ± 1,0 |
| | - ^b | 52 ± 0,8 | 4 ± 0,3 | 4 ± 0,3 | 0,5 ± 0,2 |

^a UV, amostra fotolizada;

^b - Sem UV.

Fonte: Elaboração do autor.

As Tabelas 21, 22 e 23 mostram as determinações dos íons metálicos em amostras de águas naturais, que foram analisadas através da combinação entre pré-concentração em sistema de fluxo dos adsorventes T₈-Pr-TU, T₈-Pr-DPA e T₈-Pr-ATD com FAAS. A pré-concentração foi aplicada para a determinação de traços de metais presente em alguns ambientes aquáticos no Brasil. Assim, as amostras de rio e água do mar determinadas por FAAS mostram concentrações de metais de 10-20% menor em comparação às amostras fotolizadas^{1,6}.

Tabela 24 - A quantidade (em $\mu\text{g L}^{-1}$) de Cd e Ni (n = 3) das amostras certificadas (SRM1: 1640 - Trace Elements in Natural Água ; SRM2: 1643d - Trace Elements in Água) após a aplicação do método proposto.

| íon | SRM1: 1640 | | SRM2: 1643d | |
|-----|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | Medida | Certificada | Medida | Certificada |
| Cd | 22,32 \pm 0,11 | 22,79 \pm 0,96 | 6,30 \pm 0,06 | 6,47 \pm 0,30 |
| Ni | 27,98 \pm 0,2 | 27,47 \pm 0,8 | 57,65 \pm 0,8 | 58,16 \pm 2,7 |

Fonte: Elaboração do autor.

A precisão do método foi testada em duas amostras certificadas (SRM1: 1640 - Trace Elements in Natural Água ; SRM2: 1643d - Trace Elements in Água). Os dados obtidos na Tabela 24 utilizando o método recomendado estão em boa concordância com os valores das amostras certificadas, comprovando assim a exatidão e validação do método proposto.

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.; DIAS FILHO, N. L. 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, n. 9, p. 1807-1820, 1999.

3 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**, Lausanne, v. 218, p. 405-414, 2013.

4 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, n. 7, p. 809-816, 1967.

5 BROOKS, R. R.; PRESLEY, B. J.; KAPLAN, I. R. Determination of copper in saline waters by atomic absorption spectrophotometry combined with apdc-mibk extraction. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 38, p. 321-326, 1967.

6 SOARES, I. V.; VIEIRA, E. G.; DIAS FILHO, N. L.; SILVA, N. C.; BASTOS, A. C.; LIMA, L. J.; 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 of Separation Science**, Weinheim, v. 36, n. 4, p. 817-825, Feb. 2013.

6 CATÁLISE

6.1 Introdução

O hexacarbonilo 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 fotoquímica¹. A família de complexos do tipo $\text{Mo}(\text{alil})(\text{CO})_2\text{X}(\text{L-L})$, na qual X é um halogeneto e L-L um ligante 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}.

Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS) surgiram como uma nova classe de materiais híbridos orgânico-inorgânico, que oferecem propriedades novas e atrativas. As estruturas cúbicas dos macromônômeros dos POSS têm núcleos inorgânicos que são basicamente a menor partícula de sílica rígida. Os núcleos de nanogaiolas de silsesquioxano podem ser covalentemente ligados por meio de seus oito vértices de Si com grupos organometálicos que possam servir como catalisadores heterogêneos⁴⁻⁶.

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 cicloocteno e estireno.

6.2 Parte experimental

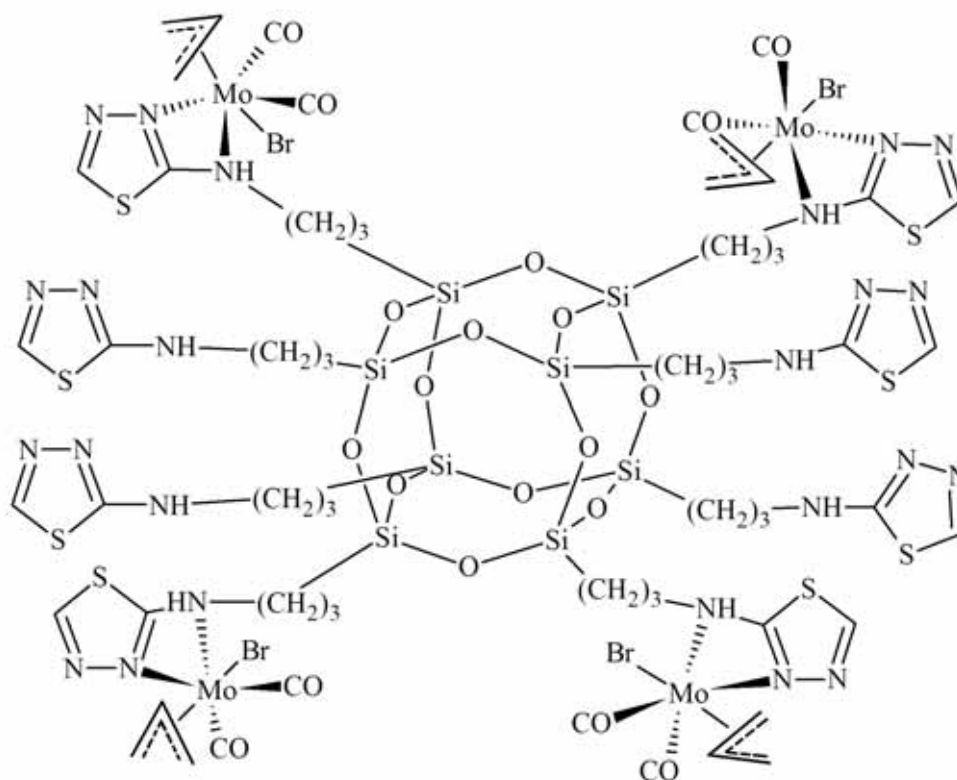
6.2.1 Síntese dos Complexos e Materiais

6.2.1.1 Síntese dos catalisadores suportados

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 $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5 = \text{alil}$ e $\text{NCMe} = \text{acetonitrila}$, 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 sólido⁴.

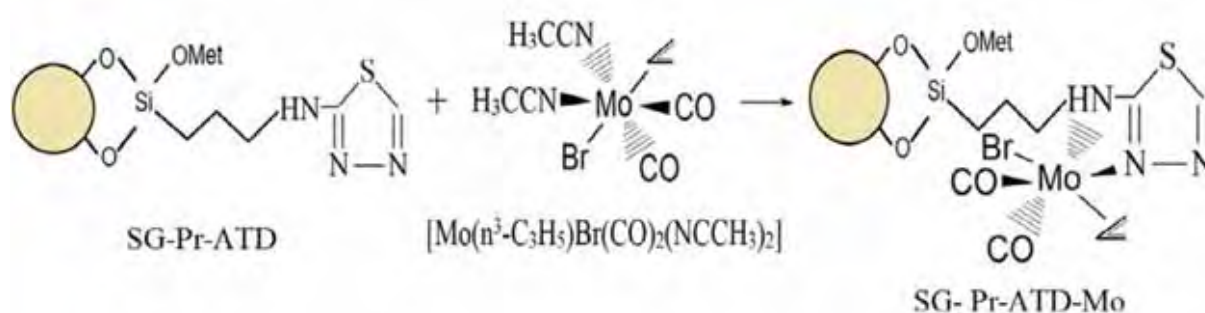
A síntese dos complexos organometálicos suportados ocorrerá por etapas partindo dos precursores preparados inicialmente, representados por T₈-Pr-TU e T₈-Pr-ATD (ver subitens 3.2.2.2 e 3.2.2.4) e SG-Pr-ATD⁷. O material T₈-Pr-Tu (1g, 0,738 mmol) foi adicionado a uma solução de [Mo(CO)₂(η³-C₃H₅)Br(NCMe)₂] (1,34 g, 3,84 mmol) em 25 mL de etanol; já o material T₈-Pr-ATD (1,0 g, 0,644 mmol) foi adicionado a uma solução de [Mo(CO)₂(η³-C₃H₅)Br(NCMe)₂] (1,34 g, 3,84 mmol) em 25 mL de etanol; enquanto que o material SG-Pr-ATD (0,66 g, 6,52 mmol) foi adicionado a uma solução de [Mo(CO)₂(η³-C₃H₅)Br(NCMe)₂] (1,00 g, 2,87 mmol) em 25 mL de etanol, cada catalisador foi sintetizado separadamente. As soluções de cada material foram mantidas em agitação sob atmosfera inerte durante uma noite⁴⁻⁶. As soluções foram então filtradas e lavadas com etanol, os materiais resultantes estão ilustrados nas Figuras 36, 37 e 38 respectivamente.

Figura 36 - Possível complexação do Mo(II) sobre o T₈-Pr-ATD, formando T₈-Pr-ATD-Mo.



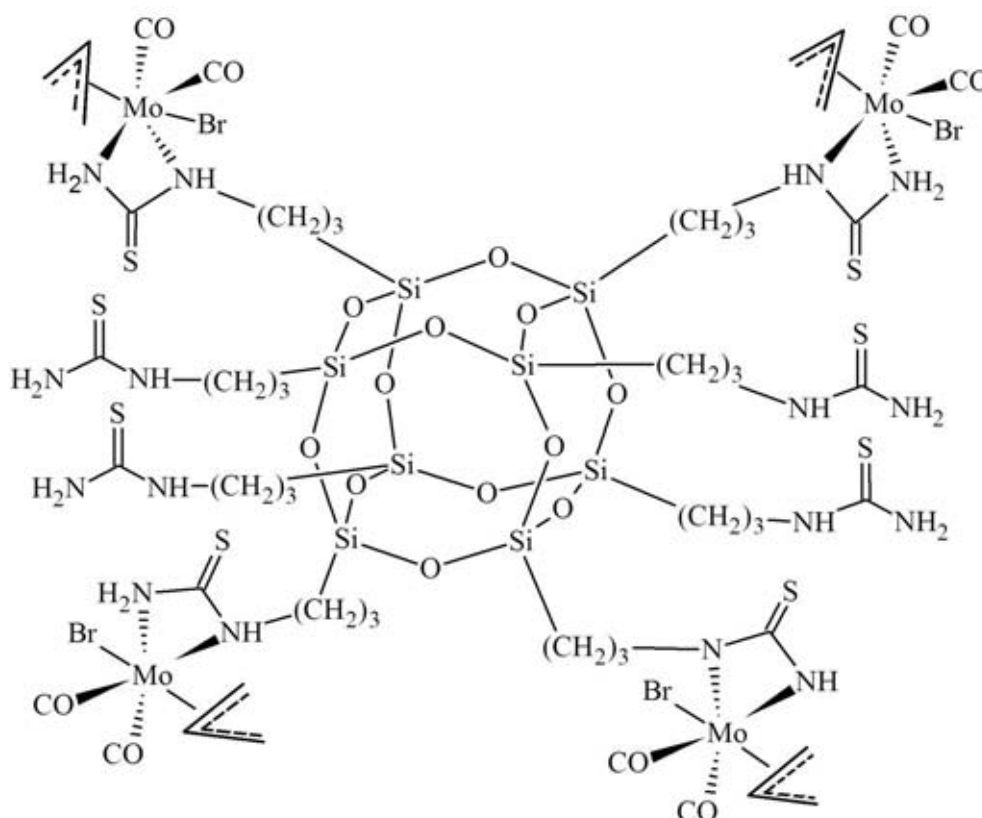
Fonte: Soares, (2013)⁶.

Figura 37 - Possível complexação do Mo(II) sobre o SG-Pr-ATD, formando SG-Pr-ATD-Mo.



Fonte: Soares, (2013)⁶.

Figura 38 - Possível complexação do Mo(II) sobre o T₈-Pr-TU, formando T₈-Pr-TU-Mo.



Fonte: Elaboração do autor.

6.2 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 (cicloocteno ou estireno) e com o hidroperóxido

de terc-butilo (TBHP) como oxidante. Amostras foram retiradas e analisadas usando um cromatógrafo a gás, equipado com colunas capilares apropriadas ("Capillary GC SPB⁻¹, 30 x 0.25 x 0.25 mm"; "Capillary GC SPB-5, 30 x 0.25 x 0.25 mm", ou similares) para a epoxidação das olefinas. Os produtos foram quantificados usando curvas de calibração e 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 mol.mol⁻¹_[Mo].h⁻¹), 30, 45, e 60 min, e posteriormente em 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 24 h⁴⁻⁶. As amostras foram analisadas num cromatógrafo e calculadas as conversões das reações de oxidação de olefinas.

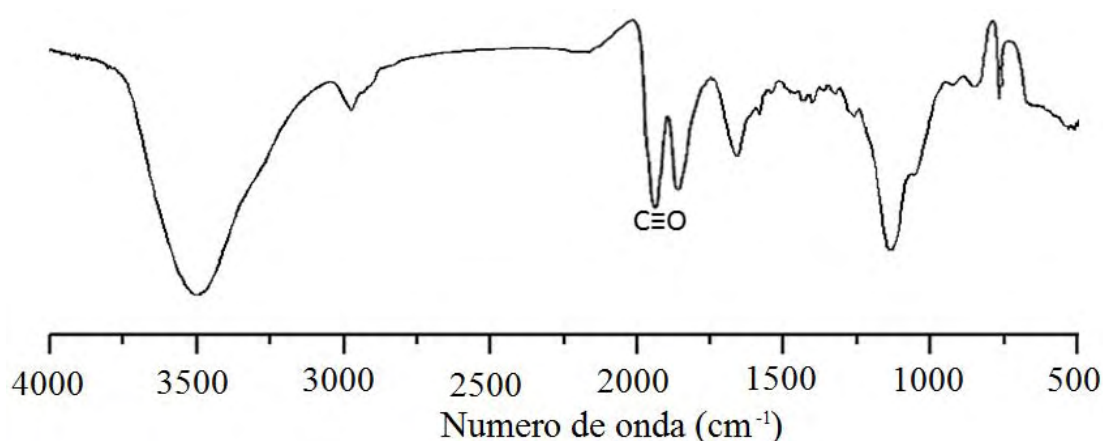
6.3 Resultados e Discussões

6.3.1 Caracterizações dos catalisadores

6.3.1.1 FTIR vibracional e análise elementar dos catalisadores heterogêneos

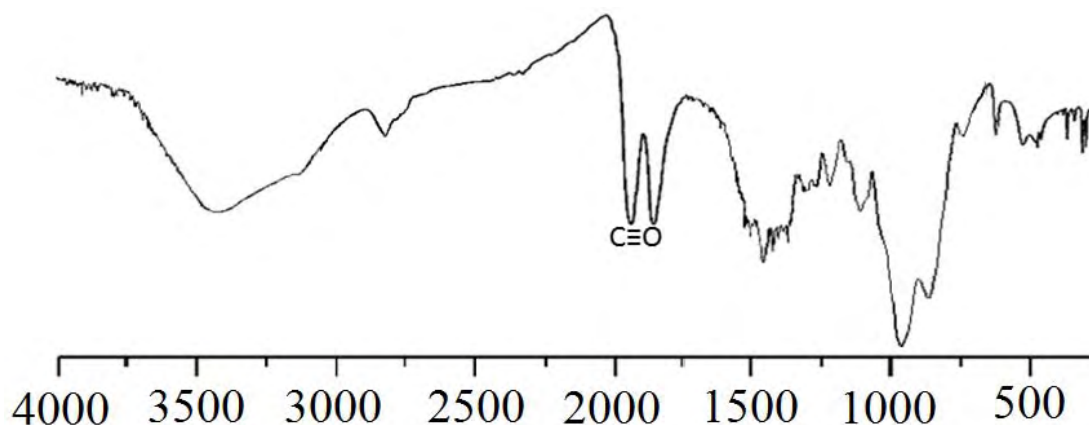
Os espectros de FTIR dos materiais precursores foram dados e discutidos anteriormente (ver subitens 3.3.2.1 e 3.3.4.1)⁷. Nas Figura 39, 40 e 41, nota-se o aparecimento de um longo estiramento na região de 1927 e 1844 cm⁻¹ proveniente das vibrações $\nu_{C=O}$ do complexo de molibdênio, refletindo a coordenação do Mo(CO)₂ sobre os silsesquioxanos e sílica organofuncionalizados.

Figura 39 - Espectro de FTIR do catalisador heterogêneo T₈-Pr-TU-Mo



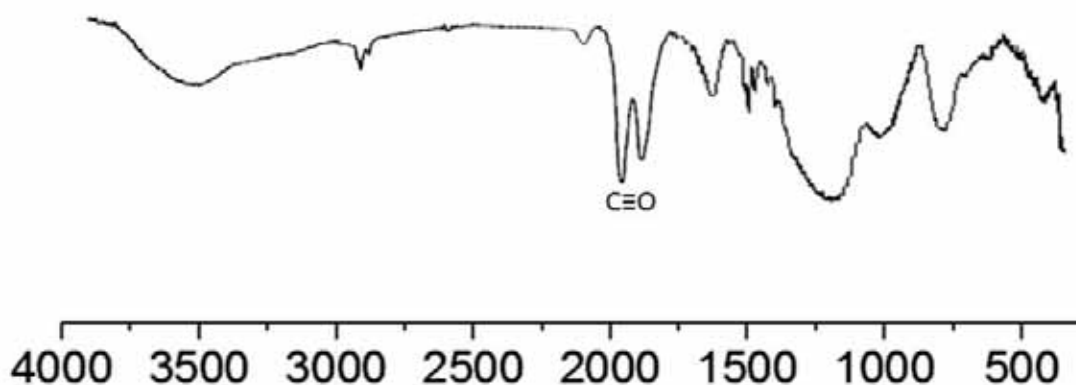
Fonte: Elaboração do autor.

Figura 40 - Espectro de FTIR do catalisador heterogêneo T₈-Pr-ATD-Mo.



Fonte: Soares, (2013)⁶.

Figura 41 - Espectro de FTIR do catalisador heterogêneo SG-Pr-ATD-Mo.



Fonte: Soares, (2013)⁶.

As análises elementares de molibdênio (II) dos catalisadores foram realizadas e os resultados mostraram que o complexo de molibdênio foi ancorado com sucesso em cada suporte, respectivamente.

6.3.2 Conversões e frequências de rotação para epoxidação de olefinas

As atividades dos catalisadores como precursores catalíticos para a epoxidação de olefinas foram investigadas para o cicloocteno e estireno, com o TBHP como fonte de oxigênio, a 328 K, com diclorometano como solvente. Os resultados apresentados na Tabela 25 mostram que ambos precursores catalíticos alcançam uma conversão catalítica similar na

oxidação do cicloocteno e estireno; entretanto a atividade inicial de 147 mols (mol de Mo)⁻¹ h⁻¹ (TOF) para o T₈-Pr-ATD-Mo na epoxidação do cicloocteno excede o do T₈-Pr-TU-Mo (134 mols (mol de Mo)⁻¹ h⁻¹), sílica gel-Pr-ATD-Mo (76 mols (mol de Mo)⁻¹ h⁻¹) e do T₈-Pr-DPA-Mo (129 mols (mol de Mo)⁻¹ h⁻¹). O TOF da sílica gel-Pr-ATD-Mo (118 mols (mol de Mo)⁻¹ h⁻¹) para oxidação do estireno é mais elevada do que para os complexos do T₈-Pr-ATD-Mo (90 mols (mol de Mo)⁻¹ h⁻¹), T₈-Pr-TU-Mo (83 mols (mol de Mo)⁻¹ h⁻¹) e T₈-Pr-DPA-Mo (80 mols (mol de Mo)⁻¹ h⁻¹).

Tabela 25 - Conversões e frequências de rotação (TOF) para epoxidação do cicloocteno e estireno na presença de TBHP.

| Precursor catalítico | Olefinas | Converção ^a (%) | TOF ^b |
|-------------------------------|-------------|----------------------------|------------------|
| T ₈ -Pr-TU-Mo | Cicloocteno | 65 | 134 |
| | Estireno | 40 | 83 |
| T ₈ -Pr-ATD-Mo [6] | Cicloocteno | 68 | 147 |
| | Estireno | 42 | 90 |
| Sílica gel-Pr-ATD-Mo [6] | Cicloocteno | 61 | 76 |
| | Estireno | 35 | 118 |
| T ₈ -Pr-DPA-Mo [5] | Cicloocteno | 59 | 129 |
| | Estireno | 36 | 80 |

^aConverção em 24 h.

^bApós 15 min (mol . mol⁻¹_[Mo] . h⁻¹), (TOF = turnover frequency; conversão inicial calculada aos 15 min de reação).

Fonte: Dados da pesquisa 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 [MBr₂(CO)₃(NCMe)₂]. Crystal structures of the isostructural complexes [WX₂(CO)₃(NCMe)(SbPh₃)]·CH₂Cl₂ (X= Br or I). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, Cambridge, 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, n. 1-2, 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, n. 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, n. 3, 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.; DE BRITO, M. J. V.; CALHORDA, M. J. An oligosilsesquioxane cage functionalized with Molybdenum (II) organometallic fragments. **Organometallics**, Washington-DC, v. 31, n. 12, 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**, Lausanne, v. 218, p. 405-414, 2013.
- 7 BASTOS, A.C. **Adsorção dos Íons Cobre, Cobalto e Níquel na Superfície Organofuncionalizada 3(2-Amino-1,3,4-Tiadiazol) Sílica Gel, ATDSG**. 2012. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2012.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterizações dos materiais 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 50 mg, a capacidade máxima de adsorção foi atingida para o T₈-Pr-TU e T₈-Pr-ATD, enquanto que para os materiais 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 nos meios aquoso e etanólico foram investigadas, e concluiu-se 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 T₈-Pr-TU foi de aproximadamente 9 minutos, enquanto para o T₈-Pr-DPA e T₈-Pr-ATD foi de 10 minutos para todos os seus respectivos metais e meios.

As isotermas de adsorção dos íons metálicos em água e etanol para os materiais sobre a superfície funcionalizada dos seus respectivos adsorventes nos solventes água e etanol, permitiram as seguintes conclusões:

- Os valores da capacidade máxima de adsorção (N_f^{\max}) para os três materiais nos solventes estudados segue a ordem: etanol > água.
- O efeito dos contraíons (Cl^- , Br^- , ClO_4^-) para todos os metais utilizando os adsorventes 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 nos meios aquoso e etanólico e seus respectivos íons metálicos podem ser descritos pelo modelo de Elovich.

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 que 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 T₈-Pr-TU, obtidos, apontam para adsorção física, enquanto que, para os materiais T₈-Pr-ATD 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 T₈-Pr-TU é influenciada por forças físicas e dos materiais T₈-Pr-ATD e T₈-Pr-DPA por forças químicas.

Os materiais T₈-Pr-TU, T₈-Pr-ATD e T₈-Pr-DPA mostraram ser eficientes adsorventes de fase sólida para traços de metais pesados em soluções aquosas e etanólicas.

A síntese dos materiais de T₈-Pr-TU-Mo, T₈-Pr-ATD-Mo e SG-Pr-ATD-Mo foram realizadas com sucesso e ambos complexos organometálicos mostraram boa atividade catalítica na epoxidação do cicloocteno e estireno, na presença de hidroperóxido de terc-butil (TBHP) como oxidante.