unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

SÍNTESE DE UM NOVO OLIGÔMERO POLIÉDRICO DE SILSESQUIOXANO FUNCIONALIZADO COM 3 - AMINO - 1,2,4 - TRIAZOLPROPIL E SUA APLICAÇÃO PARA SORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO

FABIANE MARANGONI

1210001676

Ilha Solteira - SP

unesp

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

"SÍNTESE DE UM NOVO OLIGÔMERO POLIÉDRICO DE SILSESQUIOXANO FUNCIONALIZADO COM 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLPROPIL E SUA APLICAÇÃO PARA SORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO "

FABIANE MARANGONI

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Ilha Solteira-SP

Outubro de 2005

1210001676

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"
SERVIÇO TÉC. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
22.02.06	28.04.06
REGISTRADO POR	TOMBO
Ailza	Te. 1676
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Ld Doação Autor R$ 10,00	M311s

Co Sys 455867
Sys 59627

BCpIS - FEIS - UNESP

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Marangoni, Fabiane

M311s Síntese de um novo oligômero poliédrico de silsesquioxano funcionalizado com 3-amino-1,2,4-triazolpropil e sua aplicação para sorção de íons metálicos em solução / Fabiane Marangoni. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2005

xv, 100 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2005

Orientador: Newton Luiz Dias Filho

Bibliografia: p. 90-100

1. Silsesquioxanos. 2. Isotermas de adsorção. 3. Octa-(3-amino-1,2,4-triazolpropil) silsesquioxano. 4. Sílica gel.

10604006

unesp

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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: SÍNTESE DE UM NOVO OLIGÔMERO POLIÉDRICO DE SILSESQUIOXANO FUNCIONALIZADO COM 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLPROPIL E SUA APLICAÇÃO PARA SORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO.

AUTORA: FABIANE MARANGONI
ORIENTADOR: Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

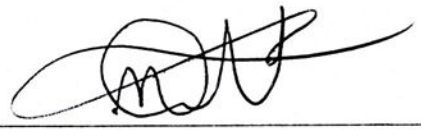
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. PATRÍCIA ALEXANDRA ANTUNES
Universidade do Oeste Paulista / Presidente Prudente, SP

Data da realização: 27 de outubro de 2005.



Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

BCDIS - FEIS - UNESP

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

DEDICO ESTA TESE:

A meus pais, Hugo e Linete, por minha formação, pelo incentivo, pelo carinho e amor, que sempre me dedicaram durante minha vida.

Aos meus irmãos Fábio e Fernando, pela união, pela amizade, pelo amor.

Ao Wilian, pela paciência e amor, sobretudo pelo que representa para mim.

As minhas cunhadas e sobrinhos.

BCpIS - FEIS - UNESP

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos:

A Deus pela vida, saúde e perseverança.

Ao Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, pelo incentivo, amizade e pela orientação deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Nanocompósitos: Reginaldo, Patrícia, Cleber,Geovanna e Denise pelo apoio, amizade e convívio agradável durante o período de desenvolvimento do trabalho.

Aos professores do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira, pelo conhecimento, atenção e amizade.

Aos funcionários do departamento que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudo concedida.

BCDIS - FEIS - UNESP

ÍNDICE

Página

LISTA DE FIGURAS I

LISTA DE TABELAS VI

RESUMO VIII

ABSTRACT XI

GLOSSÁRIO XIV

1 - INTRODUÇÃO 1

2 - OBJETIVOS DO TRABALHO 3

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

3.1 - Oligômero Poliédrico de Silsesquioxano 4

3.1.1 – Métodos para preparar oligômeros poliédricos de silsesquioxano (Silsesquioxanos cúbicos funcionalizados) 7

3.1.1.1 - Funcionalização de cubos por condensação hidrolítica. 7

3.1.1.2 - Funcionalização de cubos por hidrossililação. 8

3.2 - Sílica Gel 9

3.2.1. - Funcionalização da superfície da sílica gel 10

3.3 – Metais 11

3.3.1 - Cobre 12

3.3.1.1 - Propriedades do elemento 12

3.3.2 - Cádmio 13

3.3.2.1 - Propriedades do elemento 13

3.3.3 - Zinco 15

3.3.3.1 - Propriedades do elemento 15
3.3.4 - Níquel 16
3.3.4.1 - Propriedades do elemento 16
3.3.5 - Cobalto 17
3.3.5.1 - Propriedades do elemento 17
3.4 - O Ligante 3-Amino-1,2,4-Triazol 18
3.5 - Adsorção 19
4 - PARTE EXPERIMENTAL 21
4.1 - Solventes e Reagentes Empregados 21
4.2 - Síntese do Silsesquioxano Funcionalizado 22
4.2.1 - Síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano 22
4.2.2 - Preparação do ATZ-SSQ 22
4.3 - Síntese da Sílica Gel Funcionalizada 23
4.3.1 - Ativação da superfície de sílica gel 23
4.3.2 - Síntese da 3-cloropropil sílica gel (CPSG) 23
4.3.3 - Síntese do ATZ-SÍLICA GEL 24
4.4 - Análise de Nitrogênio 24
4.5 - Espectros na Região do Infravermelho 24
4.6 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 25
4.7 - Adsorção de Íons Metálicos sobre a Superfície do ATZ-SSQ e do ATZ-SÍLICA GEL em Meio Aquoso e Etanólico 25
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 27
5.1 - Síntese do ATZ-SSQ 27
5.1.1 - Análise de nitrogênio 29
5.1.2 - Espectros na região do infravermelho do ATZ-SSQ 30

5.1.3 – Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido 34

5.2 – Síntese do ATZ-SÍLICA GEL 38

5.2.1 - Análise de nitrogênio.....39

5.2.2 - Espectros na região do infravermelho do ATZ-SÍLICA GEL 40

5.3 - Adsorção de íons metálicos.....44

5.4 - Estabilidade dos Complexos Formados 70

6 - CONCLUSÕES.....86

7 - REFERÊNCIAS 90

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1. Silsesquioxano cúbico 4

Figura 2. Silsesquioxanos com estruturas aleatórias, escada, gaiola ou gaiola aberta. 5

Figura 3. Condensação hidrolítica para formas octacubos. 8

Figura 4. Exemplos de reação de hidrossililação de silsesquioxanos cúbicos. 9

Figura 5. Estrutura molecular do 3-amino-1,2,4-triazol. 18

Figura 6. Isoterma de adsorção. 20

Figura 7. Representação esquemática da preparação do Octa-(3-cloropropil) silsesquioxano. 27

Figura 8. Representação esquemática da reação entre Octa-(3-cloropropil)silsesquioxano e 3-amino-1,2,4-triazol. 28

Figura 9. Representação das estruturas da molécula da anilina (A) e do pirrol (B). 29

Figura 10. Espectro na região do infravermelho de Octa-(3-cloropropil)silsesquioxano 30

Figura 11. Espectro na região do infravermelho do 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ). 31

Figura 12. Espectro na região do infravermelho do ATZ-SSQ. 32

Figura 13. Espectro na região do infravermelho do ATZ-SSQ puro (A) e do $CuCl_2$ adsorvido sobre ATZ-SSQ (B). 34

Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano. 35

Figura 15. Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano. 36

Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do ATZ-SSQ. 37

Figura 17. Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do ATZ-SSQ 38

Figura 18. Representação esquemática de preparação do 3-cloropropil sílica gel. 39

Figura 19. Representação esquemática de preparação do 3-amino-1,2,4-triazolpropil sílica gel. 39

Figura 20. Espectro no infravermelho da SÍLICA GEL pura. 41

Figura 21. Espectro no infravermelho do 3-cloropropil sílica gel. 42

Figura 22. Espectro no infravermelho do ATZ-SÍLICA GEL. 43

Figura 23. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C: (A) $CuCl_2$; (B) $CuBr_2$; (C) $Cu(ClO_4)_2$. 62

Figura 24. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C: (A) $CoCl_2$; (B) $CoBr_2$, (C) $Co(ClO_4)_2$. 62

Figura 25. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C: (A) $CuCl_2$; (B) $ZnCl_2$; (C) $Cd(NO_3)_2$; (D) $NiCl_2$; (E) $CoCl_2$. 63

Figura 26. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C: (A)$CuCl_2$; (B) $CuBr_2$; (C) $Cu(ClO_4)_2$. 63

Figura 27. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C: (A) $CoCl_2$; (B) $CoBr_2$; (C) $Co(ClO_4)_2$. 64

Figura 28. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C: (A) $CuCl_2$; (B) $ZnCl_2$; (C) $Cd(NO_3)_2$; (D) $NiCl_2$; (E) $CoCl_2$ 64

Figura 29.Comparação entre as isotermas de adsorção do $CuCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL 65

Figura 30. Comparação entre as isotermas de adsorção do $CoCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL 65

Figura 31. Comparação entre as isotermas de adsorção do $ZnCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL 66

Figura 32. Comparação entre as isotermas de adsorção do $Cd(NO_3)_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL 66

Figura 33. Comparação entre as isotermas de adsorção do $NiCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL. 67

Figura 34. Comparação entre as isotermas de adsorção do $CuCl_2$ em meio aquoso sobre: (A)ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL. 67

Figura 35. Comparação entre as isotermas de adsorção do $CoCl_2$ em meio aquoso sobre: (A)ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL. 68

Figura 36. Comparação entre as isotermas de adsorção do $ZnCl_2$ em meio aquoso sobre: (A)ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL. 68

Figura 37. Comparação entre as isotermas de adsorção do $Cd(NO_3)_2$ em meio aquoso sobre: (A)ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL. 69

Figura 38. Comparação entre as isotermas de adsorção do $NiCl_2$ em meio aquoso sobre: (A)ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL. 69

Figura 39. Isotermas linearizadas de adsorção do $CuCl_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico. 75

Figura 40. Isotermas linearizadas de adsorção do $CuBr_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico. 75

Figura 41. Isotermas linearizadas de adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico 76

Figura 42. Isotermas linearizadas de adsorção do $CoCl_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico 76

Figura 43. Isotermas linearizadas de adsorção do $CoBr_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico 77

Figura 44. Isotermas linearizadas de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico 77

Figura 45. Isotermas linearizadas de adsorção $ZnCl_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico 78

Figura 46. Isotermas linearizadas de adsorção $Cd(NO_3)_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico 78

Figura 47. Isotermas linearizadas de adsorção $NiCl_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico 79

Figura 48. Isotermas linearizadas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio etanólico: (A) $CoCl_2$; (B) $NiCl_2$; (C) $Cd(NO_3)_2$; (D) $ZnCl_2$; (E) $CuCl_2$ 79

Figura 49. Isotermas linearizadas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio aquoso: (A) $CoCl_2$; (B) $NiCl_2$; (C) $Cd(NO_3)_2$; (D) $ZnCl_2$; (E) $CuCl_2$ 80

Figura 50. Isotermas linearizadas de adsorção do $CuCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ. 80

Figura 51. Isotermas linearizadas de adsorção do $CoCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ. 81

Figura 52. Isotermas linearizadas de adsorção do $ZnCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ. 81

Figura 53. Isotermas linearizadas de adsorção do $Cd(NO_3)_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ. 82

Figura 54. Isotermas linearizadas de adsorção do $NiCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ. 82

Figura 55. Isotermas linearizadas de adsorção do $CuCl_2$ em meio aquoso sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ. 83

Figura 56. Isotermas linearizadas de adsorção do $CoCl_2$ em meio aquoso sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ. 83

Figura 57. Isotermas linearizadas de adsorção do $ZnCl_2$ em meio aquoso sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ 84

Figura 58. Isotermas linearizadas de adsorção do $Cd(NO_3)_2$ em meio aquoso sobre:

(A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ 84

Figura 59. Isotermas linearizadas de adsorção do $NiCl_2$ em meio aquoso sobre:

(A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ 85

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1. Propriedades do cobre.....13

Tabela 2. Propriedades do cádmio.....15

Tabela 3. Propriedades do zinco.....16

Tabela 4. Propriedades do níquel.....17

Tabela 5. Propriedades do cobalto.....18

Tabela 6. Atribuições para as principais bandas do espectro no infravermelho do ATZ-SSQ 33

Tabela 7. Atribuições para as principais bandas do espectro no infravermelho do ATZ-SÍLICA GEL.....44

Tabela 8. Valores da constate dielétrica para alguns solventes. [82].....46

Tabela 9. Adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.....48

Tabela 10. Adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.....48

Tabela 11. Adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.....49

Tabela 12. Adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.....49

Tabela 13. Adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.....50

Tabela 14. Adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.....50

Tabela 15. Adsorção do $ZnCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.....51

Tabela 16. Adsorção do $Cd(NO_3)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.....51

Tabela 17. Adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.....52

Tabela 18. Adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.....52

Tabela 19. Adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.....53

Tabela 20. Adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.....53

Tabela 21. Adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.....54



Tabela 22. Adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25ºC. 54

Tabela 23. Adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25ºC. 55

Tabela 24. Adsorção do $ZnCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25ºC.....55

Tabela 25. Adsorção do $Cd(NO_3)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25ºC. 56

Tabela 26. Adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25ºC. 56

Tabela 27. Adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio etanólico, a 25ºC. 57

Tabela 28. Adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio etanólico, a 25ºC.....57

Tabela 29. Adsorção do $ZnCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio etanólico, a 25ºC. 58

Tabela 30. Adsorção do $Cd(NO_3)_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio etanólico, a 25ºC....58

Tabela 31. Adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio etanólico, a 25ºC. 59

Tabela 32. Adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio aquoso, a 25ºC. 59

Tabela 33. Adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio aquoso, a 25ºC. 60

Tabela 34. Adsorção do $ZnCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio aquoso, a 25ºC. 60

Tabela 35. Adsorção do $Cd(NO_3)_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio aquoso, a 25ºC. 61

Tabela 36. Adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio aquoso, a 25ºC.....61

Tabela 37. Parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre a ATZ-SSQ, em solução etanólica e aquosa, e valores de $\phi^{máx}$ e $Nf^{máx}$. 73

Tabela 38. Parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre a ATZ-SILICA GEL,em solução etanólica e aquosa, e valores de $\phi^{máx}$ e $Nf^{máx}$.....74

RESUMO

Síntese de um Novo Oligômero Poliédrico de Silsesquioxano Funcionalizado com 3-Amino-1,2,4-Triazolpropil e sua Aplicação para Sorção de Íons Metálicos em Solução

Autora: Fabiane Marangoni

Orientador: Newton Luiz Dias Filho

Palavras-chave: Silsesquioxanos, isotermas de adsorção, octa-(3-amino-1,2,4-triazolpropil) silsesquioxano, silica gel, 3-amino-1,2,4-triazolpropil-sílica gel.

Silsesquioxanos são uma classe de compostos oligoméricos de organo-silicatos tridimensionais de fórmula geral $(RSiO_{1.5})n$, onde n é um número par e R pode ser diferentes variedades de grupos (tipicamente, metil, halogênio, vinil ou fenil), os quais são de considerável interesse prático e teórico.

Estes compostos são de grande interesse em razão da arquitetura molecular incomum e da grande variedade estrutural que é possível variando a natureza dos grupos ligantes.

Nosso interesse em silsesquioxanos híbridos está no desenvolvimento de materiais adsorventes para aplicação analítica.

Octa-(3-cloropropil)silsesquioxano foi preparado pela condensação hidrolítica do 3-Cloropropil trietoxisilano, seguindo procedimento descrito na literatura. O resultante octa-(3-cloropropil) silsesquioxano, o qual é facilmente convertido em uma variedade de derivados através de substituição nucleofilica, foi caracterizado por espectroscopia FTIR, ^{13}C e ^{29}Si-RMN.

Finalmente, o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano reagiu com o 3-amino-1,2,4-triazol, através de substituição nucleofilica, resultando o octa-(3-amino-1,2,4-

triazolpropil)silsesquioxano (ATZ-SSQ). A caracterização do ATZ-SSQ foi realizada por espectroscopia FTIR, ^{13}C e ^{29}Si-RMN.

Uma sílica gel Merck-60, com 486 $m^2 . g^{-1}$ de área superfícial específica e poro médio com diâmetro de 60 Å, foi quimicamente modificada com grupos 3-cloropropil trimetoxisilano e 3-amino-1,2,4-triazol, produzindo o 3-amino-1,2,4-triazolpropil silica gel (ATZ-SILICA GEL). O grau de organofuncionalização foi de 0.41 $mmol.g^{-1}$. O ATZ-SÍLICA GEL foi caracterizado por FTIR.

As capacidades específicas de adsorção de íons metálicos do ATZ-SSQ e do seu similar do ATZ- SÍLICA GEL foram comparadas no decorrer deste trabalho.

Visando estudar o efeito do contra-íon na adsorção dos íons metálicos, as isotermas de adsorção de MX_2 ($M=Cu^{2+}$, Co^{2+}; $X=Cl^-$, Br^-, ClO^-_4) pelo ATZ-SSQ foram construídas em solução aquosa e em etanólica, à 25°C. A capacidade específica de adsorção seguiu a mesma ordem Cu(II) > Co(II) em ambos os solventes. As capacidades específicas de adsorção de Cu(II) e de Co(II) mostraram ser dependentes do contra-íon em solução, seguindo a ordem de capacidade de adsorção: $Cl^- > Br^- > ClO^-_4$.

Na segunda parte, o ATZ-SSQ e o ATZ-SÍLICA GEL foram usados como adsorventes de diversos íons metálicos (Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) e Ni(II)) em solução aquosa e etanólica. Em ambos os materiais, as capacidades específicas de adsorção de íons metálicos seguiram a mesma ordem Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Ni(II) > Co(II) em ambos os solventes.

Em todos os casos, o grau de adsorção de íons metálicos em etanol foi sempre mais elevado do que em água.

Para o Cu(II), o ATZ-SSQ mostrou uma capacidade de adsorção aproximadamente quatro e dez vezes maior em etanol e água, respectivamente, do que seu similar ATZ-SILICA GEL, que foi sintetizado pela modificação da sílica gel convencional.



Para os outros íons metálicos (Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II)), a capacidade de adsorção do ATZ-SSQ foi também mais elevada do que seu similar ATZ-SILICA GEL.

ABSTRACT

Synthesis of a New 3-Amino-1,2,4-Triazole-Functionalized Polyhedral Oligosilsesquioxane and its Application for Sorption of Metals from Solutions

Author: Fabiane Marangoni

Adviser: Newton Luiz Dias Filho

Keywords: Silsesquioxanes, adsorption isotherms, octakis-(3-amino-1,2,4-triazole-chloro-propyl)octasilsesquioxane, silica gel, 3-amino-1,2,4-triazole-propil-silica gel.

Silsesquioxanes are a class of three-dimensional oligomeric organosiliceous compounds of the general formula $(RSiO_{1.5})n$ where n is an even number and R can be any of large number of groups (typically, methyl, halogen, vinyl or phenyl) which are of considerable theoretical and practical interest.

These compounds are of considerable interest because of the unusual molecular architecture and the great structural variety that is possible as nature of the pendant group is varied.

Our interest in hybrid silsesquioxanes is in development of adsorbents materials for analytical application.

Octakis-(3-chloro-propyl)octasilsesquioxane was sinthesized via hydrolytic condensation of 3-chloropropyl triethoxysilane following approximately literature. The resultant octakis-(3-chloro-propyl)octasilsesquioxane, which allow easy conversion into a variety of derivatives via nucleofilic substitution, was characterized by FTIR, ^{13}C and ^{29}Si-NMR spectroscopy.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

Finally, the octakis-(3-chloro-propyl)octasilsesquioxane reacted with 3-amino-1,2,4-triazole, via nucleofilic substitution, resulting the octakis-(3-amino-1,2,4-triazole-chloro-propyl)octasilsesquioxane (ATZ-SSQ). The characterization of the ATZ-SSQ was accomplished by FTIR, ^{13}C and ^{29}Si-NMR spectroscopy.

Silica gel Merck-60, having 486 $m^2 . g^{-1}$ of specific surface area and average diameter pore of 60 Å, was chemically modified with 3-chloropropyltrimethoxysilane and 3-amino-1,2,4-triazole groups, producing 3-amino-1,2,4-triazole-propil-silica gel (ATZ-SÍLICA GEL). The degree of organofunctionalization was 0,41 $mmol.g^{-1}$. The ATZ-SÍLICA GEL was characterized by FTIR.

The specific adsorption capacities of metal ions of the ATZ-SSQ and of its similar ATZ-SILICA GEL were compared through all this work.

Aiming to study the effect of the couterion in the adsorption of the metallic ions, the isotherms of adsorption of MeX_2 ($Me=Cu^{2+}$, Co^{2+} ; $X=Cl^-$, Br^- , ClO^-_4) by ATZ-SSQ were carried out in aqueous and ethanol solutions at 25 °C. The specific adsorption capacity followed the same order Cu(II) > Co(II) in both solvents. The specific adsorption capacities of Cu(II) and Co(II) showed to be dependent on the solution counterion, following the order of adsorption capacity: $Cl^- > Br^- > ClO_4^-$.

In a second part, the ATZ-SSQ and ATZ-SÍLICA GEL were used to adsorb several metal ions (Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) e Ni(II)) from aqueous and ethanol solutions. In both materials, the specific adsorption capacities of the metal ions followed the same order Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Ni(II) > Co(II) in both solvents.

In all cases, the degree of adsorption of metal ions in ethanol was always higher than in water.



For the Cu(II), the ATZ-SSQ showed an adsorption capacity approximately four and ten times larger in water and ethanol, respectively, than its similar ATZ-SÍLICA GEL, which was synthesized from the silica gel modification conventional.

For the other metal ions (Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II)), the capacity of adsorption of the ATZ-SSQ was also higher than its similar ATZ-SÍLICA.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

GLOSSÁRIO

ATZ-SSQ	Octa-(3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano
ATZ-SILICA GEL	3-amino-1,2,4-triazolpropil sílica gel
DMF	dimetilformamida
N_0	número de mols de grupos 3-amino-1,2,4-triazol ancorados na superfície de um grama do silsesquioxano funcionalizado ou de um grama de sílica gel funcionalizada, ou seja, é a capacidade máxima de adsorção do material adsorvente ($mol.g^{-1}$)
N	número de Avogadro
Nf	número de mols do soluto adsorvido por grama de material adsorvente ($mol.g^{-1}$)
Na	quantidade inicial do íon metálico na solução
Ns	quantidade do íon metálico em solução, em equilíbrio com a fase sólida
W	massa do adsorvente (sólido)
Nc	concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio de adsorção ($mol.L^{-1}$)
$Nf^{máx}$	capacidade específica de adsorção do adsorvente ou Nf no limite de saturação dos sítios de adsorção ($mol.g^{-1}$)
$\phi^{máx}$	fração de sítios de adsorção da superfície ocupada pelo íon metálico ou fração de cobertura no limite de saturação dos sítios de adsorção
N^S	capacidade de adsorção do material adsorvente
K'	intensidade de adsorção



L	litro
ºC	temperatura centígrado
g	grama
m	metro
cm	centímetro
cm^{-1}	número de ondas
EDTA	etilenodiaminotetracetato (sal dissódico)
T	temperatura
V	volume

1 - INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas que vem afetando a qualidade do meio ambiente é a contaminação por metais. Metais em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que alguns são acumulativos no corpo humano, mesmo em quantidades extremamente pequena.

O elevado desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação de nossas águas e solos, seja pela negligência no tratamento dos efluentes industriais antes de despejá-los nos rios, ou por acidentes e descuidos cada vez mais freqüentes, que propiciam o lançamento de muitos contaminantes no meio ambiente.

O processo de adsorção é muito utilizado para remoção de íons metálicos em soluções aquosas e não aquosas. Consiste na incorporação de uma substância (adsorvato) à superfície de outra (adsorvente). Um exemplo de material adsorvente frequentemente empregado é a sílica gel. Em condições normais a superfície da sílica gel é constituída por grupos silanóis (≡Si–OH) não condensados, que exercem importantes funções nos processos de adsorção, bem como água ligada de várias maneiras, enquanto que no interior do sólido apresenta ligações do tipo siloxanos (≡Si–O–Si≡). A sílica gel modificada com grupos organofuncionais tem sido empregada na adsorção, pré-concentração e separação de íons metálicos.

Outros materiais podem ser empregados como matriz ou suporte, os de natureza inorgânica, tais como, argilas, aluminas e zeólitos, e também os de natureza orgânica, como celulose, poliestireno e poliamidas.

Um novo material que pode ser utilizado como adsorvente é o silsesquioxano. Silsesquioxanos são estruturas formadas por silício e oxigênio que, geralmente apresentam-se



em forma de gaiola. Os cubos de silsesquioxano funcionalizados oferecem um enorme potencial como nanoplataformas rígidas e sólidas, onde uma grande variedade de grupos orgânicos podem estar conectados visando a preparação de oligômeros poliédricos de silsesquioxanos.

O uso de silsesquioxanos cúbicos tem numerosas vantagens. Primeiro, os cubos possuem estruturas rígidas de esqueleto similares àquelas encontradas para a sílica, então é de se esperar que suas propriedades mecânicas sejam similares àquelas da sílica. Segundo, o tamanho do componente inorgânico está absolutamente definido, a diagonal do corpo do cubo é de 1,2 nm e o diâmetro é de 0,53 nm. Isto permite completo controle dos aspectos do oligômero. Terceiro todos os átomos de silício estão na superfície, portanto o componente inorgânico é somente interfacial. Finalmente, os oito átomos de silício podem ser funcionalizados com moléculas orgânicas idênticas.

No presente trabalho, um silsesquioxano cúbico foi funcionalizado com o grupo orgânico 3-amino-1,2,4-triazol, resultando no octa-(3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano (ATZ-SSQ). A modificação da superfície do silsesquioxano confere ao material propriedades específicas permitindo diversas aplicações, entre elas a adsorção de íons metálicos.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

2 - OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem como principal objetivo a síntese, a caracterização e a aplicação analítica (adsorção de íons metálicos) do ATZ-SSQ.

O segundo objetivo é a comparação das propriedades de adsorção do ATZ-SSQ com as do material adsorvente ATZ-SÍLICA GEL, tendo em vista que a sílica gel modificada é um dos adsorventes mais utilizados. Visando um estudo comparativo, estes dois materiais, silsesquioxano e sílica gel, foram funcionalizados com a mesma molécula orgânica.

A caracterização do material ATZ-SSQ envolve técnicas como espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido.

A aplicação analítica dos materiais ATZ-SSQ e ATZ-SILICA GEL é baseada no estudo de adsorção de íons metálicos (Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), e Co(II)) em solução aquosa e não-aquosa.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Oligômero Poliédrico de Silsesquioxano

Silsesquioxanos são uma classe de compostos oligoméricos de organo-silicatos tridimensionais. [1]

Os silsesquioxanos são estruturas formadas por silício e oxigênio, de fórmula empírica $(RSiO_{1.5})_n$, onde R são substituintes nos átomos de silício, podendo ser hidrogênio, radical orgânico, halogênio,etc. Quando n = 4, 6, 8, 10,12 ....., o composto resultante é chamado oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS); quando n é um número indefinido (um número não determinado), são chamados polisilsesquioxanos. [2, 3]

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

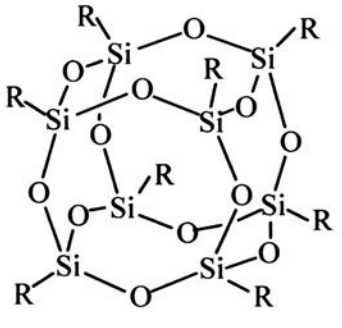


Figura 1. Silsesquioxano cúbico

Os silsesquioxanos podem apresentar também outras estruturas diferentes tais como, aleatória, escada, gaiola ou gaiola aberta, conforme Figura 2.

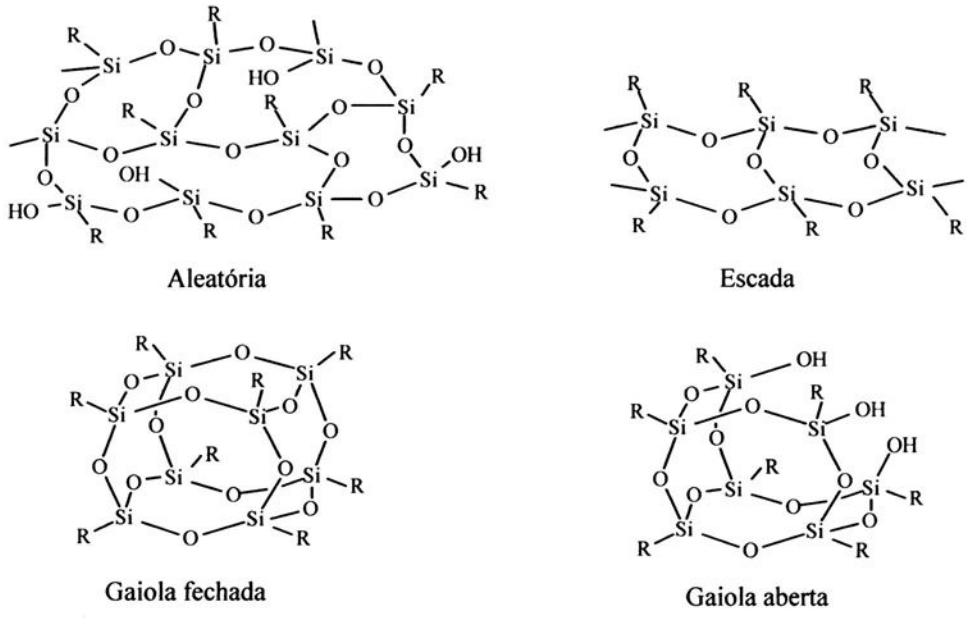


Figura 2. Silsesquioxanos com estruturas aleatórias, escada, gaiola ou gaiola aberta.

Os oligômeros poliédricos de silsesquioxanos, designados pela abreviatura POSS, comportam-se como materiais híbridos, contendo, externamente, substituintes orgânicos. [4,5,6] Estes substituintes podem ser hidrocarbonetos ou grupos organofuncionais polares ou não polares. [7,8,9,10,11] O diâmetro do POSS pode variar de 1-3nm. [5]

Em 1946, Scott isolou o primeiro oligômero organosilsesquioxano, $(CH_3SiO_{1,5})_n$, junto com outros compostos voláteis, através de térmolise dos produtos poliméricos obtidos da co-hidrólise do metil triclorosilano e dimetilclorosilano. [12]

Em 1995, Baney e colaboradores reportaram a estrutura, preparação, propriedades e aplicação de silsesquioxanos, especialmente o polisilsesquioxano em forma de escada. [13]

Em 1999 Alfaya e colaboradores estudaram a preparação de um polímero contendo grupos 3-n-propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano, $SiPy^+Cl^-$. [14] O polímero apresentou como característica principal uma alta capacidade de troca iônica (2,97 mmol g^{-1}).

Através do estudo das isotermas de adsorção de Fe(III), Cu(II) e Zn(II) em meio etanólico, foi verificado que o Si-SiPy^{+}Cl^{-} foi eficiente na adsorção destes íons. Estes íons são adsorvidos sobre a superfície como complexos aniônicos MCl_n (M = Fe(III), Cu(II) e Zn(II)). As capacidades de adsorção foram (em mmol g^{-1}): $FeCl_3$=0,56, $CuCl_2$=0,22 e $ZnCl_2$=0,22 .

Em 1999, Hendan e colaboradores reportaram a preparação do [3-(difenilfosfina)propil] heptapropiloctasilsesquioxano (DPPS) e do (3-mercaptopropil) heptapropiloctasilsesquioxano (SSH) como ligantes para íons de metais de transição. [15]

Em 2001, Fujiwara e colaboradores estudaram o 3-n-propilpiridínio ligado à estrutura do silsesquioxano e a aplicação do material para adsorção de Fe(III), Cu(II) e Zn(II) em soluções etanólicas. Observaram que o material apresenta uma elevada capacidade de troca iônica associada com alta afinidade por MCl_z em solução de etanol, sugerindo que o material estudado tem um grande potencial para uso analítico. [16]

Em 2002 Burleigh e colaboradores estudaram os polisilsesquioxanos para adsorção de fenóis. Três tipos de fenóis foram estudados, 4-nitrofenol, 4-clorofenol e 4-metilfenol. O material exibiu uma grande afinidade para todos os três fenóis pesquisados. A remoção eficiente de fenóis adsorvidos por uma simples lavagem com etanol conduziu à regeneração do adsorvente. [17]

Em 2003 Pozhidaev e colaboradores estudaram poliorganosilsesquioxanos como adsorventes de metais como V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Th^{4+} e U^{6+}. Os poliorganosilsesquioxanos estudados mostraram-se capazes de adsorver os metais dos resíduos industriais analisados. [18]

Em 2004, Castellanos e colaboradores reportaram a adsorção de Pb(II) e de Cd(II) pelo ácido de (2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) silsesquioxano. [19]



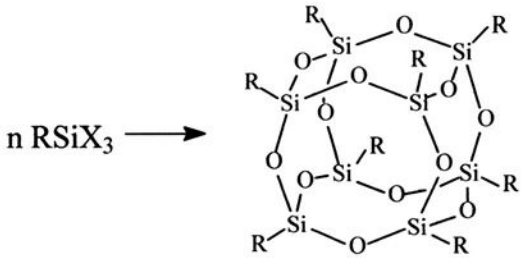
Até o presente, os oligômeros poliédricos de silsesquioxanos vinham tendo sua principal aplicação como modificadores de sistemas poliméricos, onde são extensivamente utilizados com o objetivo de melhorar as propriedades termo-mecânicas. [20,21,22]

3.1.1 – Métodos para preparar oligômeros poliédricos de silsesquioxano (Silsesquioxanos cúbicos funcionalizados)

Baseado nos métodos sintéticos empregados, a maioria dos cubos geralmente tem um ou oito grupos funcionais incorporados. A maioria dos cubos simples octa-funcionalizados são geralmente preparados ou por condensação hidrolítica de silanos trifuncionais, ou por transformação química de moléculas simples, principalmente por hidrossililação. A maioria dos cubos mono-funcionalizados são preparados por sililação de cubos de gaiola aberta. Nós discutiremos aqui a síntese, estrutura e aplicações de cubos obtidos por condensação hidrolítica e hidrossililação.

3.1.1.1 - Funcionalização de cubos por condensação hidrolítica.

Octa-silsesquioxanos são geralmente preparados via condensação hidrolítica como mostrado na Figura 3, onde o controle das condições da reação pode ser feito para favorecer a formação de cubos oligômeros.



R = alquila,
vinila,
H,
$-C_6H_5$,
$-CH_2-C_6H_5$,
$-C_6H_4-CH_3$,
$-C_6H_4-p-CH_2Y$
...
Y = Cl, I, OH, NO_2, OAc, etc
X = $(OC_3H_5)_3$
$(OCH_3)_3$

Figura 3. Condensação hidrolítica para formas octacubos.

O mesmo fator que afeta a síntese de polisilsesquioxanos também afeta a formação e rendimento de cubos. Geralmente ocorre que: (1) maiores concentrações de monômeros silanos favorecem a condensação intermolecular formando polímeros, enquanto menores concentrações favorecem a ciclização intramolecular formando cubos; (2) menores valores de pH favorecem a ciclização, enquanto maiores valores de pH favorecem a polimerização. Catalisadores ácidos tais como HCl, $ZnCl_2$, ou $FeCl_3$, promovem a formação de cubos; (3) água é essencial para a ciclização, porém o excesso de água favorece a polimerização. Devido a síntese ter uma larga dependência da natureza do $RSiX_3$, nenhum protocolo sintético universal tem sido estabelecido. [13, 23,24]

3.1.1.2 - Funcionalização de cubos por hidrossililação.

A hidrossililação (Figura 4) é um dos métodos mais básicos de formação da ligação Si-C, o qual envolve a adição de ligações Si-H a ligações insaturadas, tais como C=C, C≡C, C=O, C=N, N=C=O, C≡N, etc. Ele pode ser efetuado sob condições brandas, em ambiente não aquoso, na presença de catalisadores de metais de transição.[25] A hidrossililação seletiva

do grupo vinil é favorecida em relação às funcionalidades epóxi, propenóxi, ou metacrilato. (13,23,24,25)

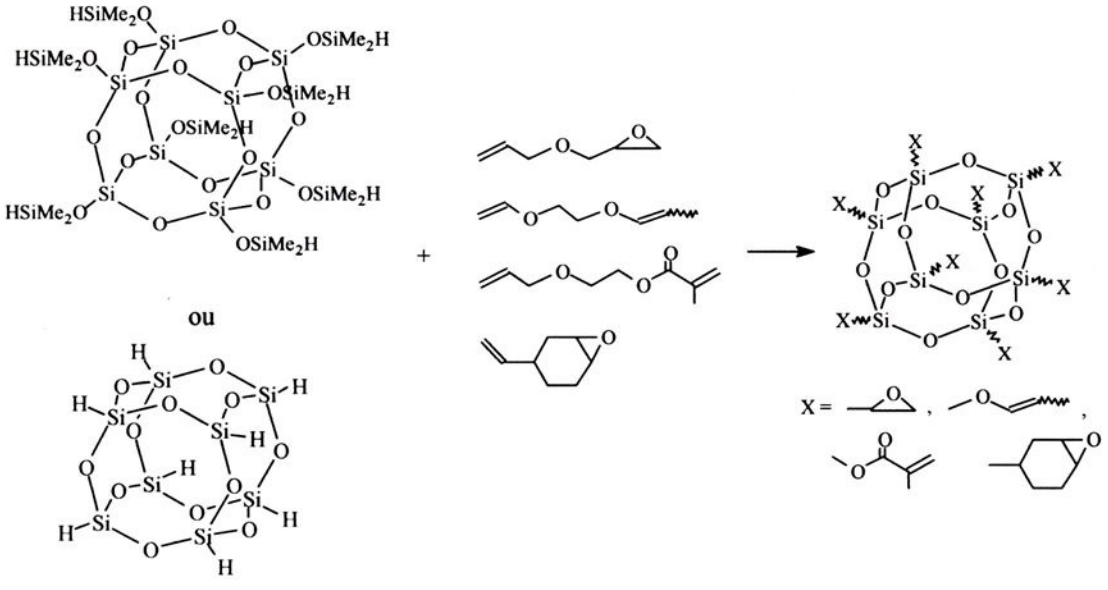


Figura 4. Exemplos de reação de hidrossililação de silsesquioxanos cúbicos.

Devido ao fato de que os cubos funcionalizados Si-H, podem ser sintetizados em grandes quantidades, numerosos derivados são facilmente preparados via hidrossililação. Baseado na estrutura dos substituintes, estes cubos podem ser classificados como (1) não reativos, (2) reativos, (3) polimerizáveis, ou (4) dendríticos/derivados supermoleculares.

3.2 - Sílica Gel

A sílica gel é um material altamente poroso, parcialmente hidratado, composta por dois elementos abundantes na crosta terrestre, o silício e o oxigênio. (26-29)

Este material pode ser considerado um polímero inorgânico amorfo composto por grupos siloxanos (Si-O-Si) no interior, e por grupos silanóis (Si-OH) distribuídos na sua

superfície. [30] A propriedade de adsorção da sílica é determinada pela presença dos grupos hidroxilas. [31]

A superfície da sílica geralmente é revestida com uma camada de grupos hidroxil e água adsorvida, que pode ser removida a altas temperaturas ou através de tratamento com reagentes apropriados. [32]

As sílicas gel quimicamente modificadas podem ser utilizadas como adsorventes e suportes de catalisadores, com aplicação em catálise, cromatografia, troca iônica, entre outros. [33-47]

A sílica gel modificada com grupos organofuncionais tem sido utilizada na adsorção, pré-concentração e separação de íons metálicos. [48-52]

Outros materiais podem ser empregados como suporte, os de natureza inorgânica, tais como, argilas, aluminas e zeólitos, e também os de natureza orgânica, como celulose, poliestireno e poliamidas. [53-55]

3.2.1. - Funcionalização da superfície da sílica gel

A organofuncionalização é um processo de modificação de superfícies de adsorventes porosos, por meio de ligação química com grupos organofuncionais, envolvendo uma reação entre o suporte e um agente modificador adequado.

A sílica gel é um adsorvente inorgânico bastante usado como suporte neste tipo de reação. Seu comportamento químico, determinado pela reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície, permite não só a adsorção física de várias substâncias, mas também reações químicas com moléculas orgânicas, modificando inteiramente as propriedades da sílica original.

Os principais tipos de ligações entre a superfície da sílica gel e as moléculas orgânicas, são: [56]

1) ≡Si–O–C≡
2) ≡Si–NH–C≡
3) ≡Si–C≡

As estabilidades térmica e hidrolítica, assim como a dificuldade da formação desses tipos de ligações com a superfície, aumentam na ordem 1<2<3. A ligação do tipo ≡Si–C≡ é preferida para ancorar grupos ligantes à superfície da sílica gel, pois é um processo realizado em condições brandas. [57,58]

A modificação da superfície da sílica confere a essa superfície, propriedades específicas permitindo diversas aplicações entre elas, a adsorção de íons metálicos.

3.3 – Metais

Uma das grandes preocupações ecológicas atuais refere-se ao impacto ambiental causado pela liberação antrópica de metais nos diversos ambientes naturais. [59]

Cerca de 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 tratamento. [60]

Grande número de pessoas são expostas atualmente aos perigos de vários tipos de contaminação. A contaminação tem um efeito prejudicial em sistemas biológicos. Os

problemas causados por metais são muito sérios porque seus índices na água excedem freqüentemente os padrões sanitários admissíveis. Conseqüentemente, a eliminação de metais do meio ambiente é importante para a proteção da 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 tem alguns 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 orgânica. [61]

Metais 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

3.3.1 - Cobre

3.3.1.1 - Propriedades do elemento

Do latim cuprum, acredita-se que a mineração do cobre começou há cerca de 5000 anos. O metal 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 é usado como agente oxidante em corantes, e também como fungicida.

O cobre é um mineral essencial ao funcionamento do nosso organismo. Porém, em excesso causa intoxicação. A intoxicação pelo metal pode ocorrer devido a contaminação da água, absorção através da pele e níveis insuficientes de elementos que competem com o cobre nos locais de absorção intestinal como o zinco e o molibdênio.

Como o cobre deposita-se preferencialmente no cérebro e no fígado os sintomas encontrados são inicialmente decorrentes do comprometimento destes dois órgãos. Sintomas do excesso do metal ligado a alterações cerebrais incluem: distúrbios emocionais, depressão, nervosismo e irritabilidade, sintomas semelhantes aos do mal de Parkinson e alterações semelhantes a esquizofrenia e a outros distúrbios psiquiátricos. [62]

O Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, estabelece o limite de 0,009 mg/L de cobre como valor máximo do padrão de qualidade de água doce.

A Tabela 1 ilustra as principais propriedades do cobre.

Tabela 1. Propriedades do cobre

Nome: Cobre	Estado físico: Sólido
Número Atômico: 29	Densidade (298K): 8960 Kg m^{-3}
Símbolo Químico: Cu	Rede Cristalina: Cúbica de faces centradas
Massa Molar: 63,546g	Ponto de Fusão: 1357 K
Íons comuns: Cu^{1+} , Cu^{2+}	Ponto de Ebulição: 2840 K

3.3.2 - Cádmio

3.3.2.1 - Propriedades do elemento

unesp

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 1μg/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 μg de cádmio, sendo que desta quantidade aproximadamente de 0,1μg pode ser inalado, representando para um fumante de 20 cigarros diários, entrada de 2 a 3μg/dia, além de uma assimilação adicional de 1μg/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 0,003 mg/m^3 Intoxicações leves por cádmio podem causar: salivação, fadiga, perda de peso, fraqueza muscular e disfunção sexual. [62]

O Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, estabelece o limite de 0,001 mg/L de cádmio como valor máximo do padrão de qualidade de água doce.

A Tabela 2 ilustra as principais propriedades do cádmio.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

Tabela 2. Propriedades do cádmio

Nome: Cádmio	Estado físico: Sólido
Número Atômico: 48	Densidade (298K): 8650 Kg m^{-3}
Símbolo Químico: Cd	Rede Cristalina: hexagonal
Massa Molar: 112,411 g	Ponto de Fusão: 594 K
Íons comuns: Cd^{1+} , Cd^{2+}	Ponto de Ebulição: 1038 K

3.3.3 - Zinco

3.3.3.1 - Propriedades do elemento

Do alemão Zink, origem desconhecida. Muito antes do zinco ser reconhecido como elemento distinto, seus minérios eram usados para produzir latão. Uma liga contendo zinco foi achada em ruínas pré-históricas na Transilvânia.

O zinco encontra-se na superfície terrestre, associado a outros metais como o cobre e o chumbo. Os depósitos de zinco estão dispersos por todo o mundo, sendo possível encontrar depósitos de zinco com bastante ferro misturado.

O zinco metálico é usado na produção de ligas ou na galvanização de estruturas de aço. O zinco pode também ser um aditivo de certas borrachas e tintas. Uma das ligas mais importantes de zinco é o bronze, que consiste na mistura deste elemento com o cobre.

Existem certos sais de zinco cuja ingestão provoca náuseas e diarréia. A inalação de óxido de zinco pode provocar lesões nos pulmões e de um modo geral, em todo o sistema respiratório. [62]

O Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, estabelece o limite de 0,18 mg/L de zinco como valor máximo do padrão de qualidade de água doce.

A Tabela 3 ilustra as principais propriedades do zinco.

Tabela 3. Propriedades do zinco.

Nome: Zinco	Estado físico: Sólido
Número Atômico: 30	Densidade (298K): 7133 Kg m^{-3}
Símbolo Químico: Zn	Rede Cristalina: hexagonal
Massa Molar: 65,39 g	Ponto de Fusão: 699 K
Íons comuns: Zn^{2+}	Ponto de Ebulição: 1180 K

3.3.4 - Níquel

3.3.4.1 - Propriedades do elemento

Minerais contendo níquel eram usados para colorir vidros e, em alemão, chamados de kupfernickel (falso cobre). Descoberto por Cronstedt em 1751, o qual esperava obter cobre da hoje chamada nicolita, mas 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-niquel-zinco (prata alemã) para objetos decorativos e de uso doméstico, etc.

O níquel em quantidades pequenas tem sido classificado como um elemento importante ao desenvolvimento. Em doses elevadas é tóxico podendo causar: irritação gastro intestinal com náuseas, vômitos e diminuição do apetite; alterações neurológicas: dor de cabeça, vertigem; alterações musculares: fraqueza muscular; alterações cardíacas: palpitações; alergia: dermatite, rinite crônica, asma e outros estados alérgicos. O excesso do metal pode chegar a ter conseqüências graves como necrose e carcinoma do fígado e câncer de pulmão. (62)

O Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, estabelece o limite de 0,025 mg/L de níquel como valor máximo do padrão de qualidade de água doce.

A Tabela 4 ilustra as principais propriedades do níquel.

Tabela 4. Propriedades do níquel.

Nome: Níquel	Estado físico: Sólido
Número Atômico: 28	Densidade (298K): 8902 Kg m^{-3}
Símbolo Químico: Ni	Rede Cristalina: Cúbica de faces centradas
Massa Molar: 58,69 g	Ponto de Fusão: 1726 K
Íons comuns: Ni^{2+}, Ni^{3+}	Ponto de Ebulição: 3005 K

3.3.5 - Cobalto

3.3.5.1 - Propriedades do elemento

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. 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, e na preparação de sais para a agricultura. [62]

O Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA estabelece o limite de 0,05 mg/L de cobalto mg/L como valor máximo do padrão de qualidade de água doce.

A Tabela 5 ilustra as principais propriedades do cobalto.

Tabela 5. Propriedades do cobalto.

Nome: Cobalto	Estado físico: Sólido
Número Atômico: 27	Densidade (298K): 8900 Kg m^{-3}
Símbolo Químico: Co	Rede Cristalina: Cúbica de faces centradas
Massa Atômica: 58,9332 g	Ponto de Fusão: 1768 K
Íons comuns: Co^{2+}, Co^{3+}	Ponto de Ebulição: 3143 K

3.4 - O Ligante 3-Amino-1,2,4-Triazol

No presente trabalho, o 3-amino-1,2,4-triazol foi o grupo orgânico utilizado para funcionalizar os vértices do cubo de silsesquioxano.

O grupo orgânico 3-amino-1,2,4-triazol possui fórmula empírica $C_2H_4N_4$, peso molecular 84,08g, ponto de fusão 150-153°C e estocagem a -20ºC. O ligante é solúvel em água, metanol, etanol e clorofórmio É insolúvel em éter e acetona. A Figura 5 ilustra a estrutura química do ligante 3-amino-1,2,4-triazol.

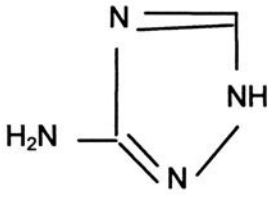


Figura 5. Estrutura molecular do 3-amino-1,2,4-triazol.

A molécula do ligante possui nitrogênios contendo um par de elétrons livres onde pode ocorrer a complexação do metal.

O 3-amino1,2,4-triazol é utilizado como pesticida e como um inibidor de corrosão para o aço em meios ácidos, afetando reações catódicas e anódicas. [63,64,65]

3.5 – Adsorção

A adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos, presentes em muitos efluentes industriais e cuja remoção se torna difícil ou impossível por processos de tratamentos biológicos convencionais. É também comum utilizar-se a adsorção para tratamento de efluentes com metais, sendo um processo bastante eficiente na sua remoção.[66] Existem dois tipos de adsorção, a adsorção física e a adsorção química.

Na adsorção física, o átomo ou molécula é fixado à superfície do adsorvente por forças de Van der Waals.

A adsorção química caracteriza-se por sobreposição de orbitais entre adsorvato e adsorvente, com formação de ligações químicas geralmente covalentes. [67,68, 69]

O modelo de Langmuir foi proposto para explicar o fenômeno de quimissorção. A primeira teoria quantitativa foi apresentada por LANGMUIR, supondo uma adsorção em monocamada e considerando as moléculas adsorvidas aderindo na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados. A adsorção em monocamada pode ser expressa por isotermas de adsorção do teor de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente Nf, versus a concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio de adsorção Nc. [70]

A isoterma de adsorção do tipo Langmuir é representada na Figura 6.



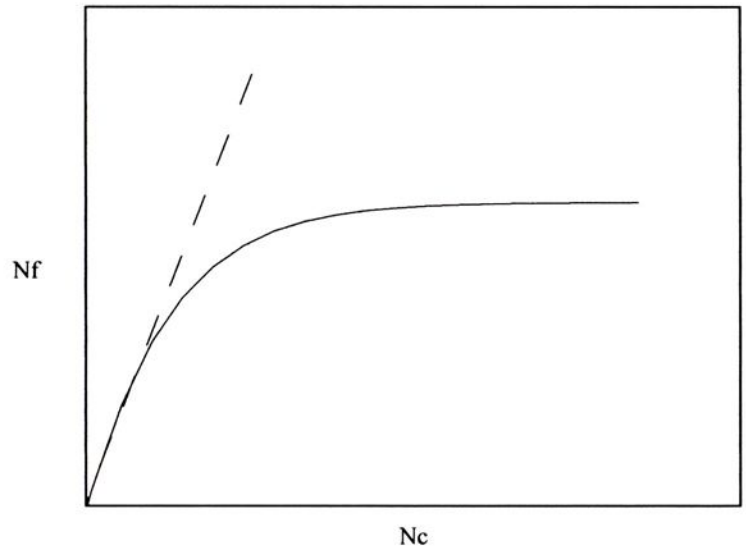


Figura 6. Isoterma de adsorção.

Na primeira parte da isoterma existe um ramo semelhante a uma reta linear, que indica uma adsorção proporcional às concentrações de equilíbrio. Neste caso, porções da superfície do adsorvente ainda permanecem livres. Com o aumento da concentração, a quantidade do material adsorvido na superfície sólida tende a um valor constante e os sítios de adsorção encontram-se completamente saturados com o adsorvato. [71]

4 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Solventes e Reagentes Empregados

Durante as sínteses e os estudos de adsorção de íons metálicos, foram utilizados vários solventes e reagentes que são apresentados a seguir:

a) Etanol: foi utilizado o produto puro, sem tratamento, com 99,5% de pureza;

b) metanol;

c) Ácido clorídrico;

d) 3-Cloropropil trietoxisilano;

e) Dimetilformamida;

f) 3-amino-1,2,4-triazol;

g) Água destilada e deionizada: foi empregada na determinação dos íons metálicos em solução;

h) Sílica gel: foram utilizadas amostras de Sílica Gel 60 (Merck), para cromatografia em coluna, com tamanho de partícula de 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM);

i) 3-Cloropropil trimetoxisilano;

j) Cloreto de cobre;

k) Brometo de cobre;

l) Perclorato de cobre;

m) Cloreto de cobalto;

n) Brometo de cobalto;

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

o) Perclorato de cobalto;

p) Cloreto de níquel;

q) Cloreto de zinco;

r) Nitrato de cádmio;

4.2 - Síntese do Silsesquioxano Funcionalizado

4.2.1 - Síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano

Na preparação do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano foi seguido um procedimento da literatura, com algumas modificações em termos de quantidade.[72]

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

Com a adição do 3-cloropropil trietoxisilano a solução ficou turva como já era esperado. A solução permaneceu sob agitação constante durante 6 semanas, à temperatura ambiente. A fase sólida foi separada por filtração, obtendo-se um sólido branco o octa(3-cloropropil) silsesquioxano.

4.2.2 - Preparação do ATZ-SSQ

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 21,36 g de octa-(3-cloropropil)silsesquioxano, previamente seco à 100ºC, à vácuo, por 2 horas, e 19,30 g de 3-amino-1,2,4-triazol. Então, 60 mL de dimetilformamida (DMF) foi adicionado com auxílio de uma seringa, a suspensão foi mantida em atmosfera inerte (N_2) e sob vácuo. A solução foi

refluxada (~150ºC), sob agitação constante e atmosfera inerte, por um período de 6 horas. A solução com um sólido levemente amarelado depositado no fundo do frasco, foi filtrada em funil de büchner, e o sólido foi separado. O sólido foi ainda lavado em soxhlet com metanol. O material resultante foi um sólido levemente amarelado. Este material foi utilizado nos experimentos de adsorção de íons metálicos.

4.3 - Síntese da Sílica Gel Funcionalizada

4.3.1 - Ativação da superfície de sílica gel

A sílica gel deve ser ativada para que sua superfície se torne ativa à adsorção. A superfície deve estar completamente isenta de moléculas de água e contendo o máximo de grupos silanóis (≡Si–OH) por unidade de área. A ativação da superfície da sílica gel permite remover as moléculas de água fisicamente adsorvidas ou ligadas por pontes de hidrogênio, tornando os grupos silanóis acessíveis ao agente modificador.

A ativação da sílica gel 60 (Merck, para cromatografia), com tamanho de partícula de 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM) foi feita à temperatura de 130ºC, em estufa a vácuo (pressão de 0,05 MPa), durante 3 horas. Posteriormente foi guardada em dessecador.

4.3.2 - Síntese da 3-cloropropil sílica gel (CPSG)

Em balão de fundo redondo (1000 mL), adicionou-se 55 mL de 3-cloropropil trimetoxisilano, 160g de sílica gel ativada e aproximadamente 350 mL de tolueno, quantidade suficiente para cobrir o sólido. Esta suspensão foi aquecida em banho de óleo e mantida sob refluxo (~150ºC), em atmosfera de nitrogênio, sob agitação, por aproximadamente 40 horas. O sólido resultante foi separado por meio de filtração em funil de Buchner, à temperatura ambiente. Em seguida, este material foi transferido para um extrator de soxhlet e lavado com



tolueno e etanol sob refluxo por aproximadamente 48 horas. Este processo tem a finalidade de eliminar qualquer excesso de alcoxisilano livre que não reagiu. O material resultante, 3-cloropropil sílica gel (CPSG), foi seco em estufa a 60ºC e mantido em dessecador.

4.3.3 - Síntese do ATZ-SÍLICA GEL

Em um balão de fundo redondo (1000 mL), adicionou-se 50g de 3-cloropropil sílica gel (CPSG), 10,17g de 3-amino-1,2,4-triazolpropil, e aproximadamente 200 mL de dimetilformamida (DMF). O sistema foi mantido sob refluxo, em atmosfera de nitrogênio, com agitação mecânica, por aproximadamente 40 horas.

O material organofuncionalizado (ATZ-SÍLICA GEL) foi separado em funil de buchner a temperatura ambiente, e em seguida lavado com tolueno e etanol, sob refluxo por 24 horas, usando um extrator soxhlet. O objetivo das lavagens sucessivas é de eliminar qualquer excesso de organoalcoxisilano não funcionalizado.

4.4 - Análise de Nitrogênio

As determinações de nitrogênio presentes nos materiais modificados foram feitas pelo método de análise elementar de nitrogênio, realizado pelo Instituto de Química de São Carlos, usando o aparelho Elementar Analysis EA 1110 da CE Instruments.

4.5 - Espectros na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos pelo método de transmitância.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro Nicolet 670 FT-IR da Nicolet Instruments, localizado no Departamento de Física e Química da Unesp, campus de Ilha Solteira.

As amostras foram maceradas em almofariz e misturadas com brometo de potássio (KBr) na proporção de 150:1 mg, as medidas foram realizadas no intervalo de 400-4000 cm^{-1} utilizando 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1}.

4.6 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si (59,5 MHz) e ^{13}C (75,4 MHz) foram obtidos em um espectrofotômetro INOVA 300-Varian com rotor de nitreto de silício. O experimento ^{29}Si foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,005, pulso de 84,4°, com 156 repetições, uma razão de rotação de 2300 e um tempo médio de 2h. O ^{13}C foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,005 s, pulso de 28,4°, com 13300 repetições, uma razão de rotação de 6000 e um tempo médio de 15h.

4.7 - Adsorção de Íons Metálicos sobre a Superfície do ATZ-SSQ e do ATZ-SÍLICA GEL em Meio Aquoso e Etanólico

Soluções estoque dos metais Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) e Ni(II) foram preparadas em meio aquoso e etanólico com concentrações de $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}. As soluções foram padronizadas com solução de EDTA de concentração de $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol/L. Não foi utilizado meio cetônico pelo fato do ATZ-SSQ ser solúvel em acetona.

Em erlenmayer de 250 mL foram adicionados 0,1g do material sólido ATZ-SSQ e 50 mL de soluções de concentrações conhecidas obtidas a partir da diluição de diferentes

alíquotas da solução estoque do metal no solvente correspondente. A dispersão foi deixada sob agitação por 1,0 h. Após esse período a amostra foi filtrada em papel de filtro de 8 μm (faixa azul) e três alíquotas de 10 mL do filtrado foram retiradas e tituladas. Cada alíquota foi titulada complexometricamente com EDTA, adicionado por meio de uma microbureta (Metrohm-E457). Foi adicionado, também, tampão e indicador apropriados para a determinação de cada metal. [73]

O mesmo procedimento foi seguido para a adsorção de íons metálicos sobre a superfície do ATZ-SÍLICA GEL em meio etanólico e aquoso.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Síntese do ATZ-SSQ

A preparação do oligômero poliédrico de silsesquioxano ATZ-SSQ foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa foi preparado o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano por meio da condensação hidrolítica do 3-cloropropil trietoxisilano. A representação esquemática desta reação é mostrada na Figura 7.

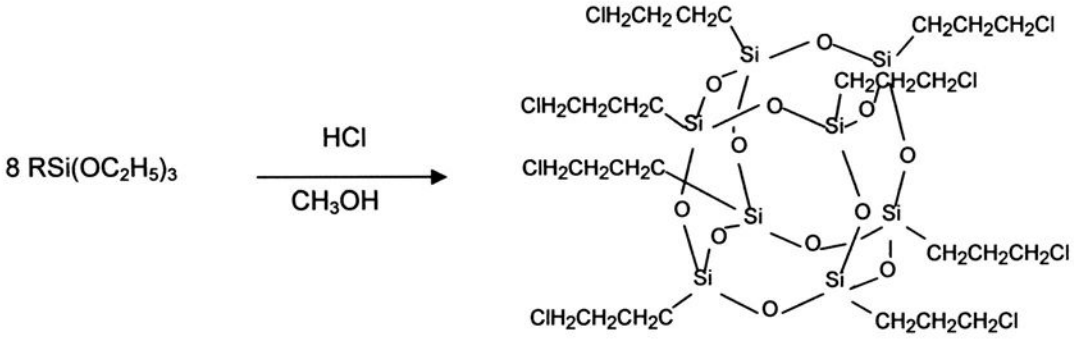


Figura 7. Representação esquemática da preparação do Octa-(3-cloropropil) silsesquioxano.

O átomo de Cl da nanoplataforma funcionalizada octa-(3-cloropropil)silsesquioxano, cuja estrutura está representada na Figura 7, é muito reativo e pode ser facilmente deslocado sob forma de íon cloreto por bases mais fortes, favorecendo a reação de substituição nucleofílica.

A segunda etapa do processo consiste na reação do Octa-(3-cloropropil) silsesquioxano com moléculas do ligante o 3-amino-1,2,4-triazol. A representação esquemática desta reação é mostrada na Figura 8.

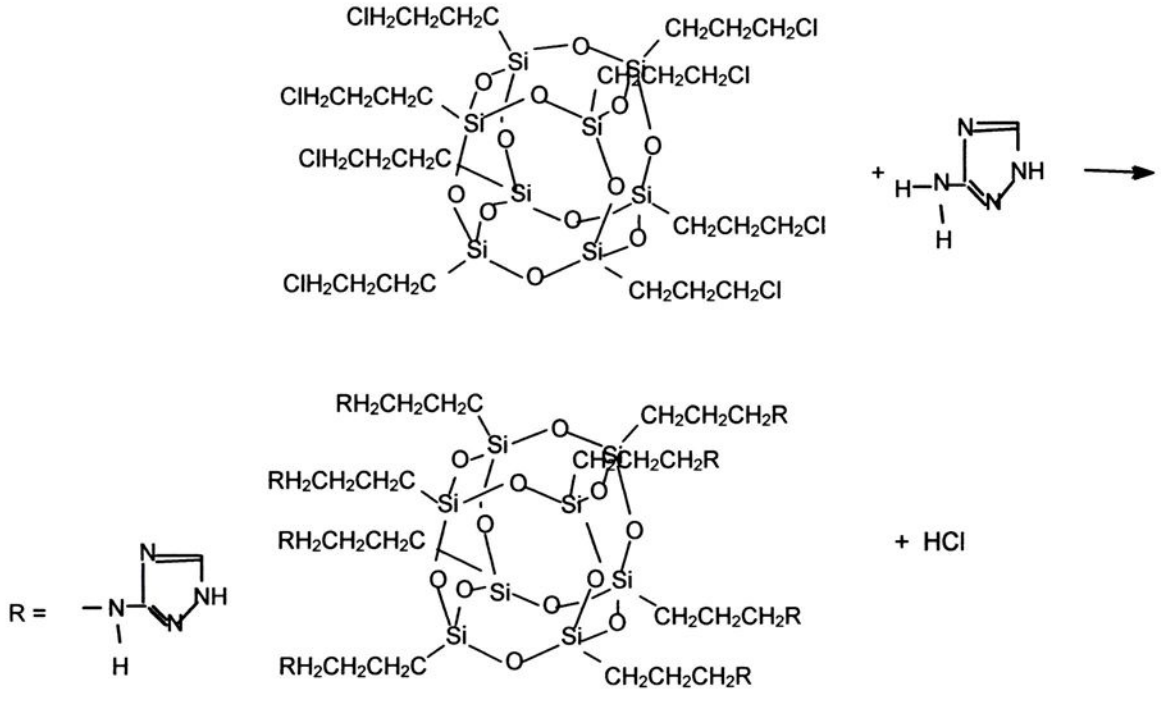


Figura 8. Representação esquemática da reação entre Octa-(3-cloropropil)silsesquioxano e 3-amino-1,2,4-triazol.

Na reação de substituição nucleofílica, o ataque nucleofílico deve favorecer o nitrogênio exocíclico (fora do anel aromático), o qual está ligado a um átomo de carbono e a dois hidrogênios, tendo em vista que este deve ser mais básico do que o outro nitrogênio, localizado no anel aromático, ligado a dois átomos de carbono e um hidrogênio. Estas basicidades foram estimadas considerando a molécula da anilina (K_b = 4,2 x 10^{-10}) e a do pirrol (K_b = 2,5 x 10^{-14}). As estruturas das moléculas da anilina e do pirrol são ilustradas na Figura 9.

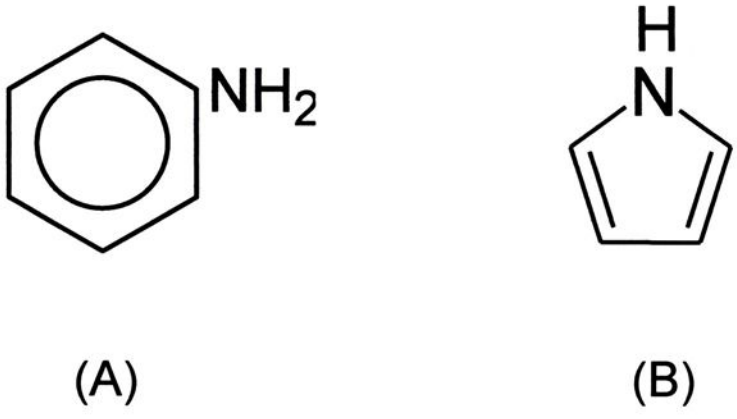


Figura 9. Representação das estruturas da molécula da anilina (A) e do pirrol (B).

O material ATZ-SSQ obtido na reação acima foi caracterizado por análise elementar de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho e por ressonância magnética nuclear (RMN).

5.1.1 - Análise de nitrogênio

A análise elementar de nitrogênio (31,61% ± 0,6%) realizada para o ATZ-SSQ permitiu avaliar a quantidade de grupos ancorados por unidade de massa do material. Cada grupo ATZ ancorado nos oito vértices do "cubo" de silsesquioxano (em forma de gaiola) tem quatro átomos de nitrogênio em sua estrutura, conclui-se estarem fixos ($31,61 \times 10^{-2} / 56 = 5,64 \times 10^{-3}$) $5,64 \times 10^{-3}$ mols de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado (N_0), denominado de capacidade máxima de adsorção.

5.1.2 - Espectros na região do infravermelho do ATZ-SSQ

O espectro na região do infravermelho do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano está ilustrado na Figura 10. A banda de absorção em aproximadamente 1100 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico Si-O-Si [νs (Si-O)], a qual é típica de um oligosilsesquioxano em forma de gaiola. [13] As bandas nas regiões próximas a 565 cm^{-1} são atribuídas às deformações de esqueleto dos silsesquioxanos. A banda correspondente às vibrações de deformação axial da ligação C-Cl [ν(C-Cl)] aparece na região de aproximadamente 698 cm^{-1}. A banda na região próxima a 1274 cm^{-1} é atribuída à deformação axial Si-CH_2 [ν(Si-CH_2)]. A banda em aproximadamente 2955 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do C-H [ν(C-H)]. As bandas próximas às regiões de 3650 a 3580 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial do O-H [ν(O-H)] devido a H_2O livre. [74,75,76]

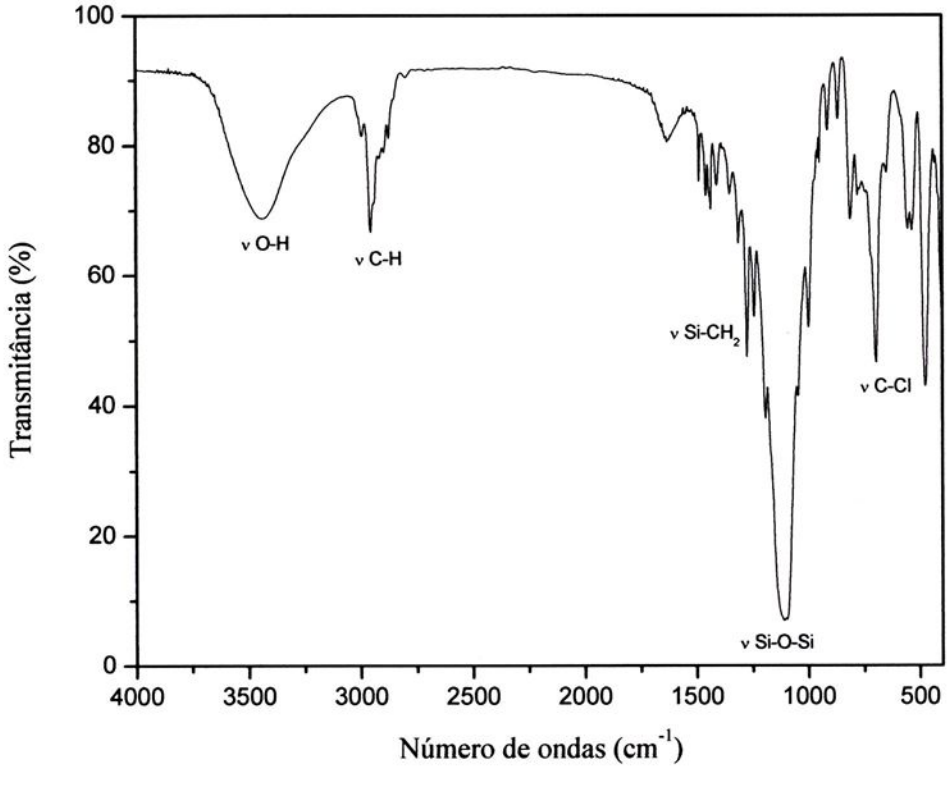


Figura 10. Espectro na região do infravermelho de Octa-(3-cloropropil)silsesquioxano.

O espectro na região do infravermelho do 3-amino-1,2,4-triazol está ilustrado na Figura 11. As bandas em aproximadamente 1320, 1450 e 1620 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial C-N [ν(C-N)], à deformação axial C-N [ν(C-N)] do ciclo, e à deformação angular do N-H [δ(N-H)] do anel, respectivamente. Na região próxima de 1689 cm^{-1} existe uma banda que pode ser atribuída à deformação axial C=N [ν(C=N)]. [77,78]

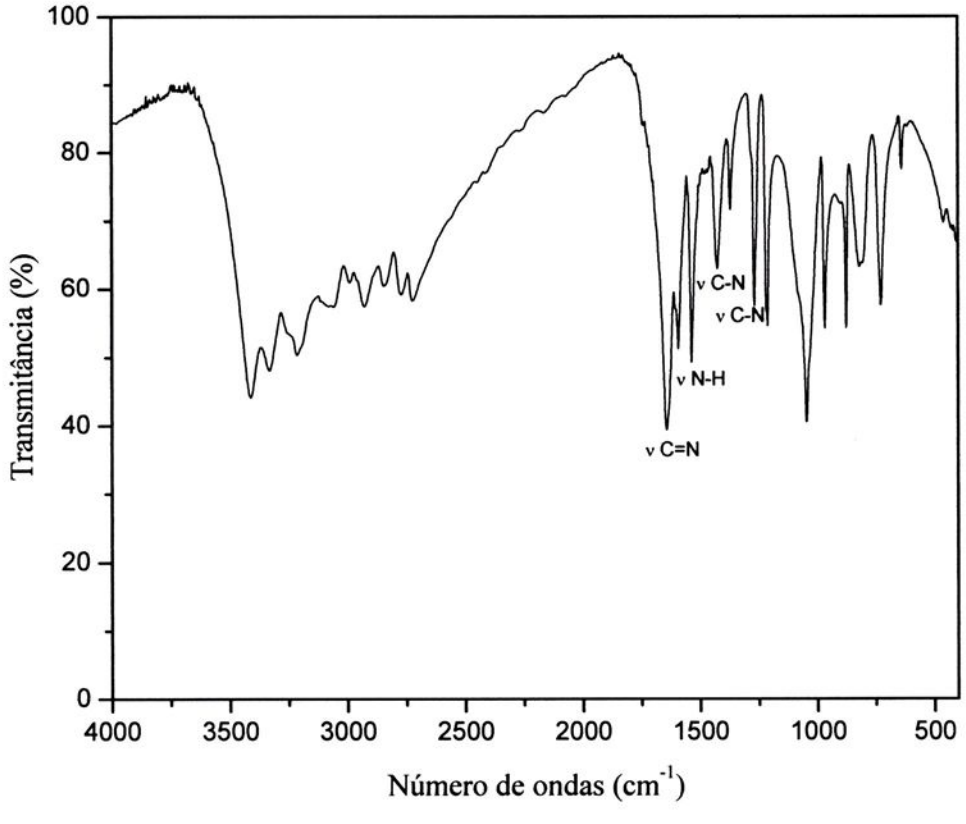


Figura 11. Espectro na região do infravermelho do 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ).

No espectro na região do infravermelho (Figura 12) do ATZ-SSQ, a banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico Si-O-Si [νs (Si-O)], a qual é típica de um oligosilsesquioxano em forma de gaiola. [13] As bandas situadas em aproximadamente 1320, 1450 e 1620 cm^{-1}, podem ser atribuídas à deformação axial C-N [ν(

C-N)], à deformação axial C-N [ν(C-N)] do ciclo e à deformação angular do N-H [δ(N-H)] do anel, respectivamente. A banda na região próxima de 1689 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial C=N [ν(C=N)]. A banda em aproximadamente 2955 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do C-H [ν(C-H)]. A banda larga na região entre 3650 e 3580 cm^{-1} pode ser atribuída ao à deformação axial O-H [ν(O-H)] devido a H_2O. [77,78]

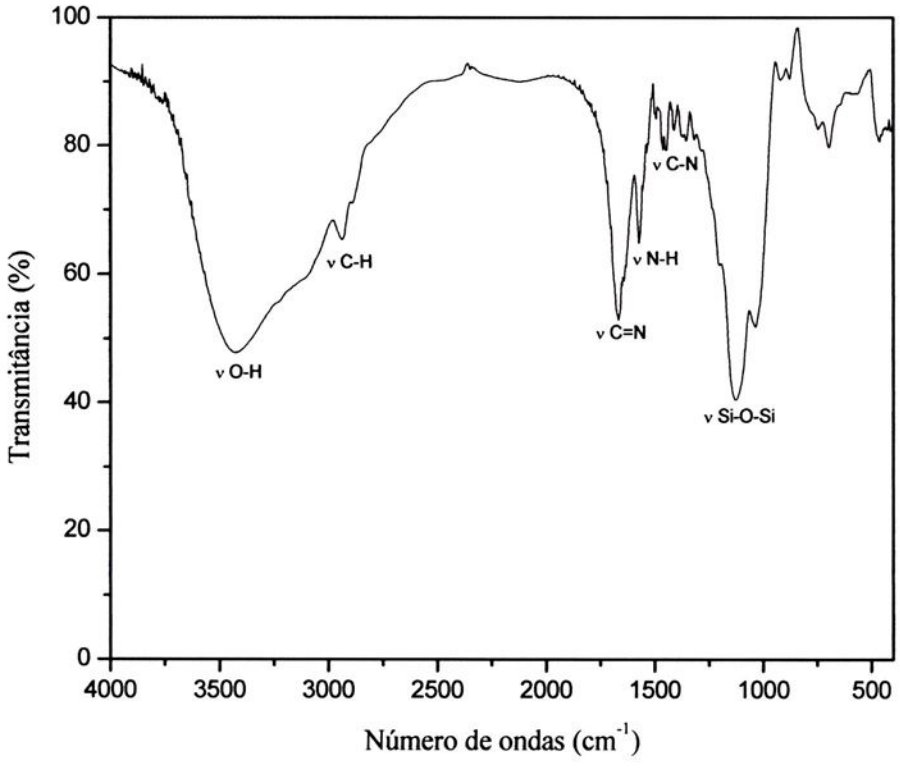


Figura 12. Espectro na região do infravermelho do ATZ-SSQ.

Na Tabela 6 estão listadas atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho do ATZ-SSQ.

Tabela 6. Atribuições para as principais bandas do espectro no infravermelho do ATZ-SSQ

Atribuição*	Numero de ondas (cm^{-1})
ν(C-Cl)	698
ν(Si-O-Si)	1110 a 1030
ν(C-N)	1321
ν(C-N)	1450
δ(N-H)	1620
ν(C=N)	1689
ν(C-H)	2955
ν(O-H)	3650 a 3580

*ν(deformação axial); δ(deformação angular).

Os espectros na região do infravermelho do silsesquioxano funcionalizado contendo os íons metálicos complexados na superfície são similares para todos os íons Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) e Ni(II). Não foi observado deslocamento das bandas destes espectros em relação as bandas do espectro do ATZ-SSQ. A Figura 13 ilustra o espectro no infravermelho do ATZ-SSQ puro e do $CuCl_2$ adsorvido sobre o ATZ-SSQ.

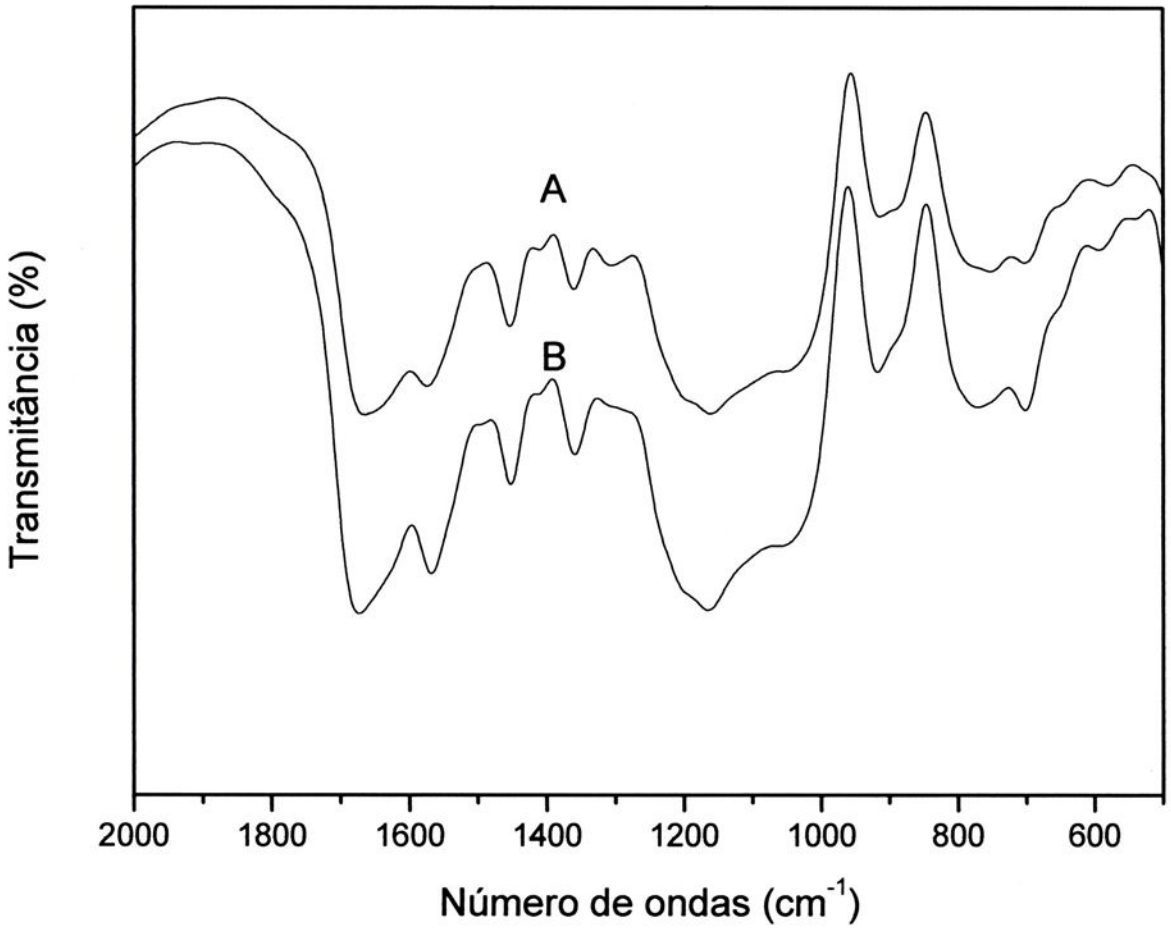


Figura 13. Espectro na região do infravermelho do ATZ-SSQ puro (A) e do $CuCl_2$ adsorvido sobre ATZ-SSQ (B).

5.1.3 – Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido

O espectro de RMN ^{13}C do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano está ilustrado na Figura 14. Os três picos situados em 10,56; 27,55 e 49,56 ppm podem ser atribuídos aos átomos de carbono ($\underline{C}H_2Si$), ($C\underline{C}H_2C$) e ($Cl\underline{C}H_2$), respectivamente. [72]

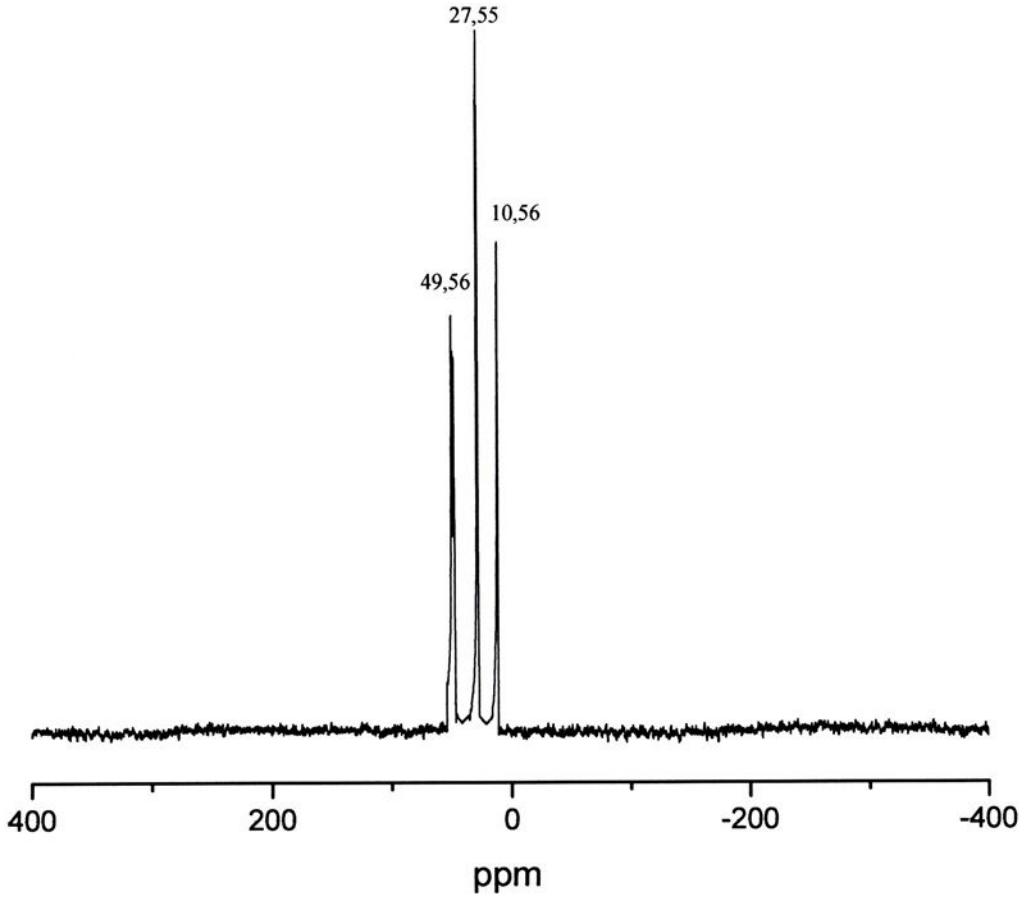


Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano.

A Figura 15 ilustra o espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano. O espectro apresenta apenas um pico em -68,50 ppm correspondente ao silício ($O\underline{Si}CH_2$), o que contribui para a confirmação da estrutura de um oligômero poliédrico de silsesquioxano.

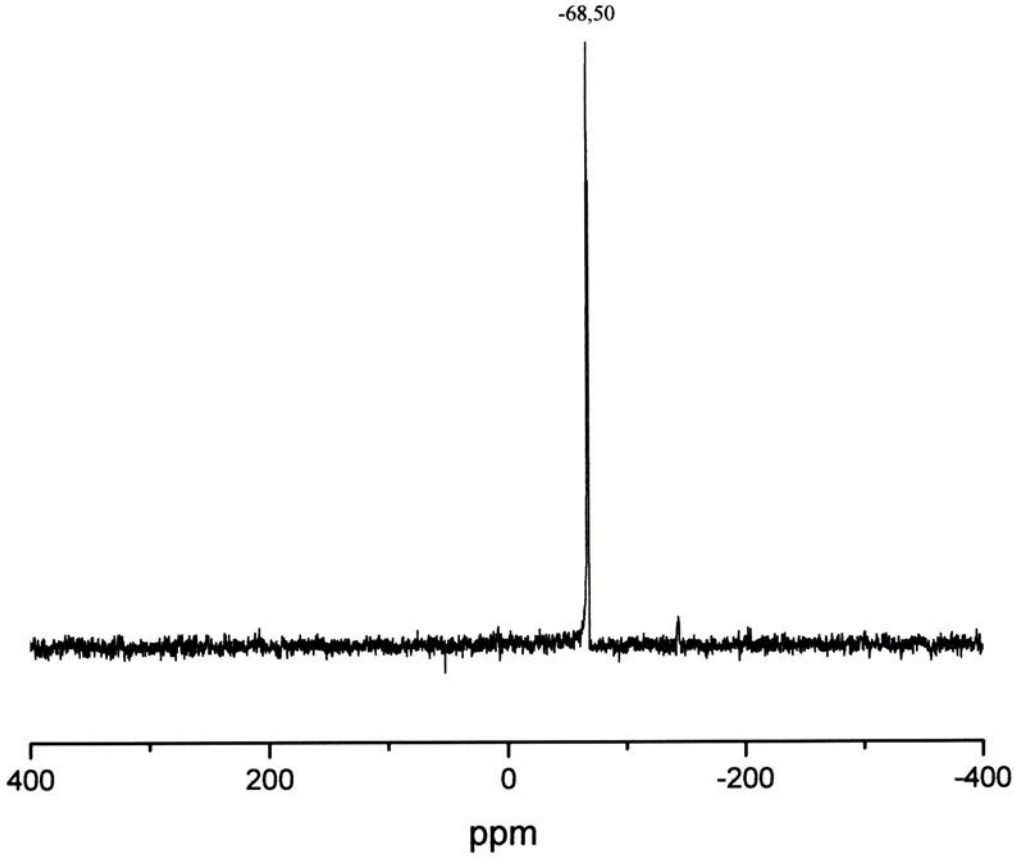


Figura 15. Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano.

A Figura 16 ilustra o espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do ATZ-SSQ. Os cinco picos, em 8,13, 24,00, 49,90, 149,60 e 158,00 ppm correspondem aos átomos de carbono ($\underline{C}H_2Si$), ($C\underline{C}H_2C$), ($N\underline{C}H_2$) ($N\underline{C}HN$) ($N\underline{C}(NH_2)N$), respectivamente.

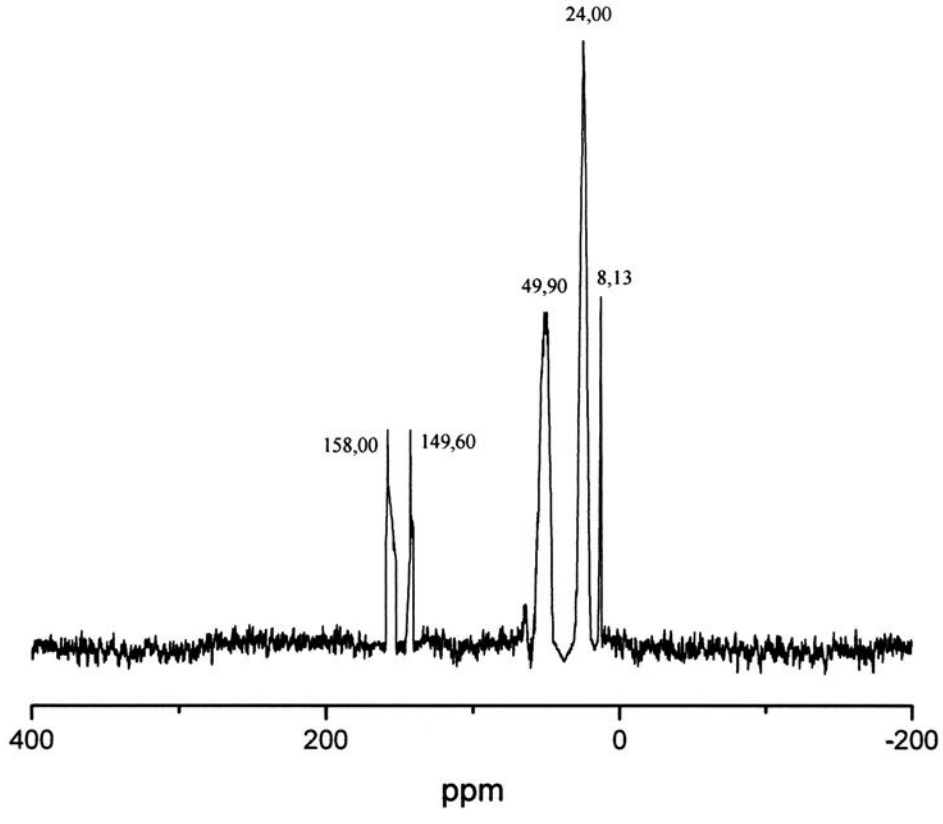


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do ATZ-SSQ.

A Figura 17 ilustra o espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do ATZ-SSQ.O espectro apresenta apenas um pico em -68,50 ppm correspondente ao silício ($O\underline{Si}CH_2$), o que confirma a estrutura cúbica contendo silício mostrada na Figura 8.

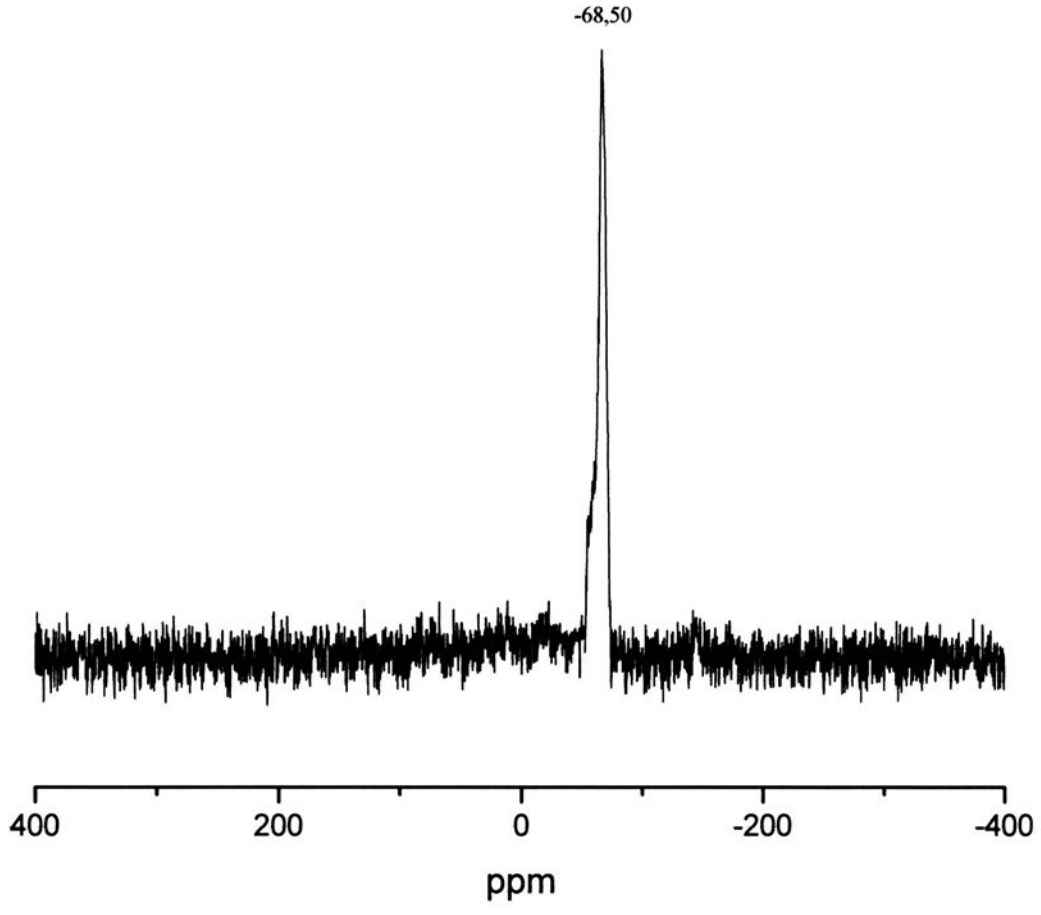


Figura 17. Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do ATZ-SSQ.

5.2 – Síntese do ATZ-SÍLICA GEL

A funcionalização da sílica gel com o grupo ligante 3-amino-1,2,4-triazol foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa a superfície da sílica gel pura ativada foi quimicamente modificada com 3-cloropropil trimetoxisilano, por intermédio da reação dos grupos silanóis da superfície com os grupos metoxilas da molécula do 3-cloropropil trimetoxisilano.

A representação esquemática de formação do 3-cloropropil sílica gel está ilustrada na Figura 18.



Figura 18. Representação esquemática de preparação do 3-cloropropil sílica gel.

O cloro ligado ao carbono do grupo do 3-cloropropil sílica gel é muito reativo e pode ser facilmente deslocado por bases mais fortes sob forma de íon cloreto, ocorrendo portanto substituição nucleofílica.

A segunda etapa do processo, constitui na reação do 3-cloropropil sílica gel com moléculas do ligante o 3-amino-1,2,4-triazol. A Figura 19 ilustra a representação esquemática de formação do 3-amino-1,2,4-triazolpropil sílica gel.

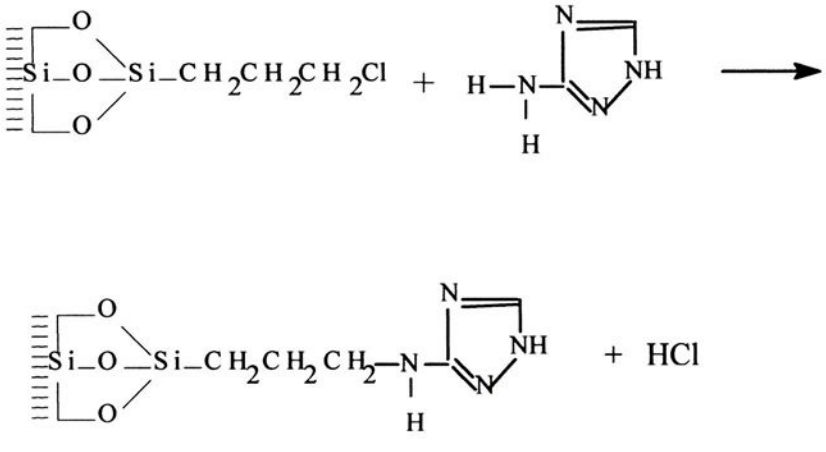


Figura 19. Representação esquemática de preparação do 3-amino-1,2,4-triazolpropil sílica gel.

O material obtido, o 3-amino-1,2,4-triazolpropil sílica gel, foi caracterizado por meio de análise elementar de nitrogênio e espectroscopia na região do infravermelho.

5.2.1 - Análise de nitrogênio

A análise de nitrogênio do 3-amino-1,2,4-triazolpropil sílica gel, resultou num percentual de 2,29% ± 0,03%. Se cada grupo ancorado na superfície da sílica gel possui quatro átomos de nitrogênio em sua estrutura, conclui-se estarem fixos ($2,29 \times 10^{-2} \pm 0,03 \times 10^{-2}/ 56 = 0,41 \times 10^{-3} \pm 0,0071 \times 10^{-3}$) $0,41 \times 10^{-3}$ moles de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado (N_0), denominado de capacidade máxima de adsorção.

A medida da área superficial específica pelo método BET, encontrou o valor de 486 ($m^2.g^{-1}$) para a sílica gel pura, e de 382 ($m^2.g^{-1}$) para a sílica gel funcionalizada (3-amino-1,2,4-triazolpropil sílica gel).

5.2.2 - Espectros na região do infravermelho do ATZ-SÍLICA GEL

Comparando os espectros de infravermelho da sílica gel pura, 3-cloropropril sílica gel e 3-amino-1,2,4-triazolpropil sílica gel é possível observar que as principais alterações ocorrem na região de 1700 a 1300 cm^{-1}. Portanto, os espectros, abrangendo a região indicada, são mostrados nas Figuras 20 a 22.

No espectro infravermelho da sílica gel pura, Figura 20, aparece uma banda em torno de 1630 cm^{-1} correspondente à deformação angular da molécula de água [δ(H-OH)]. [71]

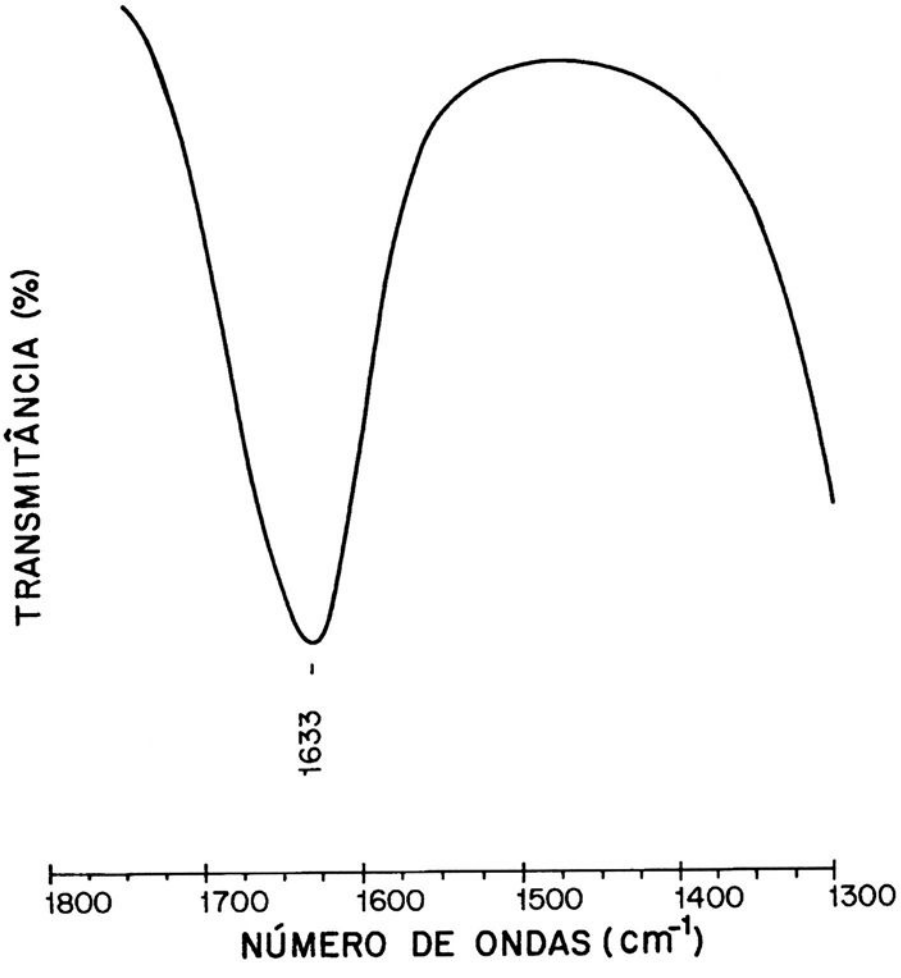


Figura 20. Espectro no infravermelho da SÍLICA GEL pura.

No espectro de FTIR do 3-cloropropil sílica gel, Figura 21, as bandas em aproximadamente 1347, 1410 e 1446 cm^{-1}, correspondem, respectivamente, à deformação angular C-H [δ(C-H)], à deformação angular C-H [δ(C-H)] e à deformação angular C-H [δ(C-H)]. A banda na região de 1630 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular da molécula de água [δ(H-OH)]. [71, 77, 78]

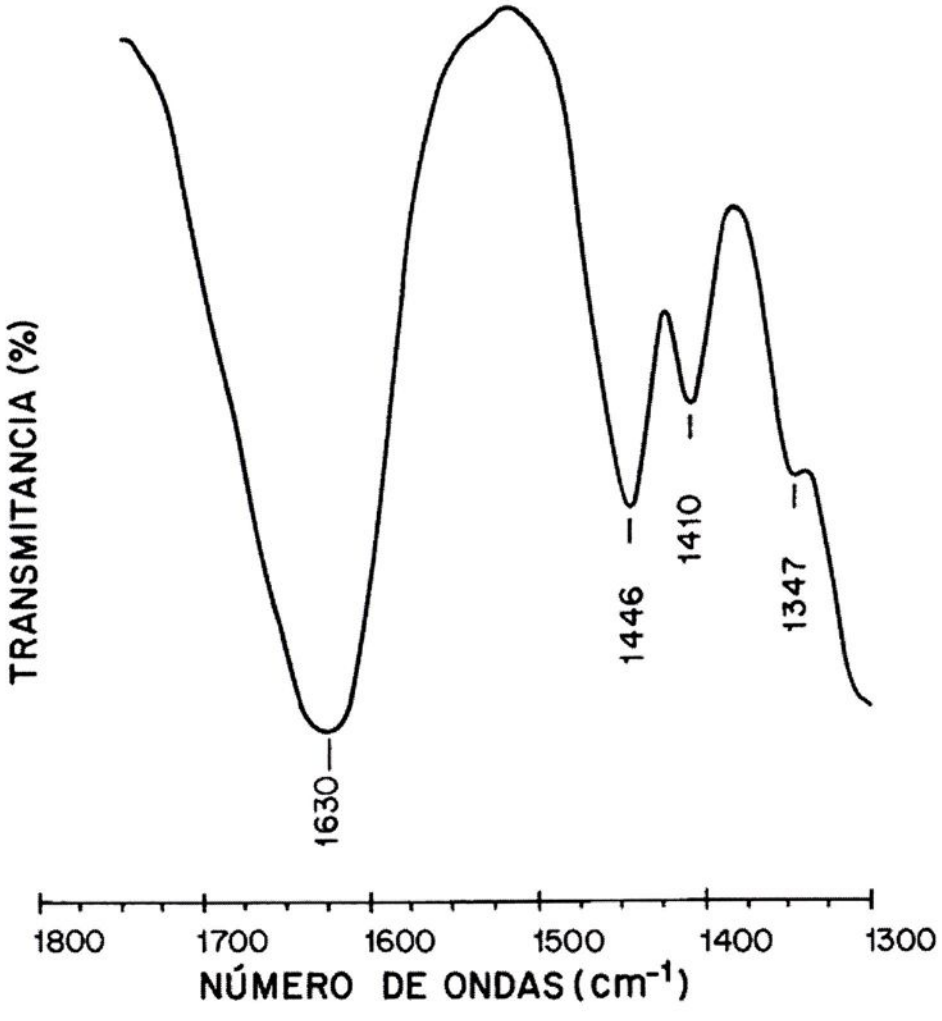


Figura 21. Espectro no infravermelho do 3-cloropropil sílica gel.

O espectro na região do infravermelho do ATZ-SÍLICA GEL (Figura 22) mostra entre 1353 e 1411 cm^{-1} duas bandas correspondentes à deformação angular C-H [δ(C-H)] do grupo propil. As bandas situadas em aproximadamente 1449 e 1498 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial C-N [ν(C-N)] do anel. A banda em 1570 cm^{-1} refere-se à deformação angular C-H [δ(C-H)]. A banda na região próxima de 1630 cm^{-1} pode ser atribuída à

deformação angular da molécula de água [δ(H-OH)]. A banda em aproximadamente 1670 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial C=N [ν(C=N)]. [71, 77, 78]

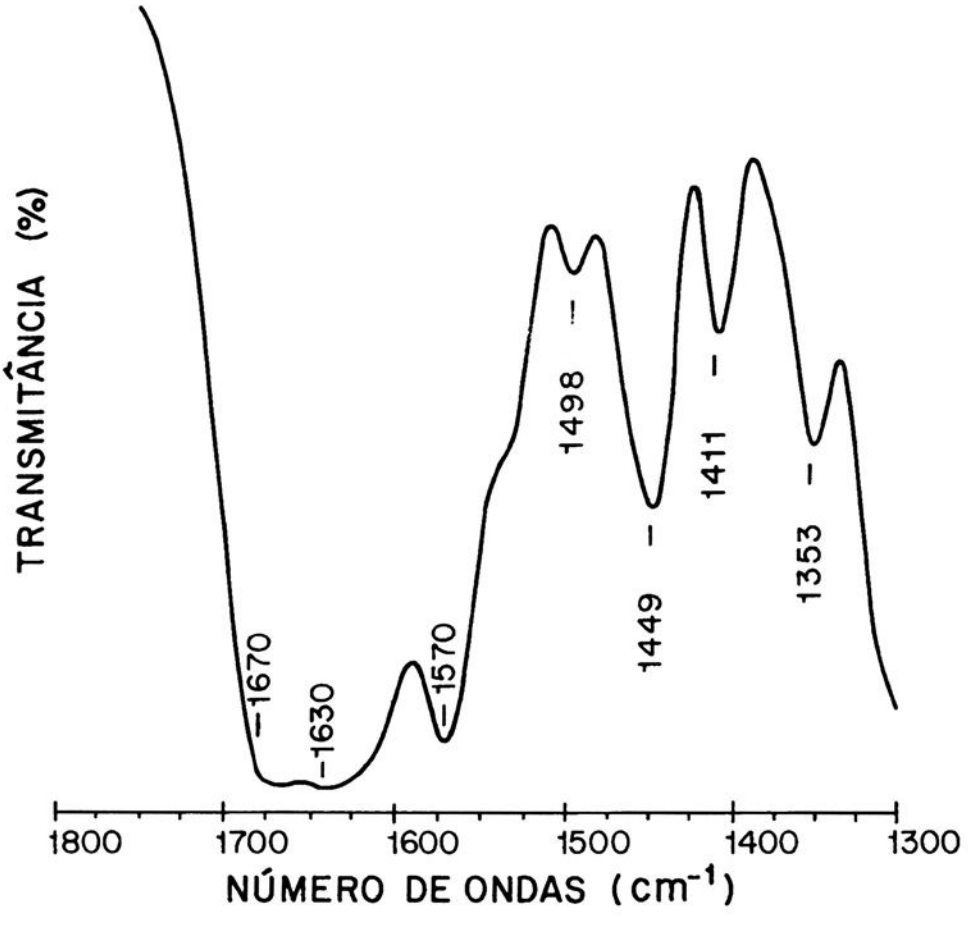


Figura 22. Espectro no infravermelho do ATZ-SÍLICA GEL.

Na Tabela 7 estão listadas as atribuições das principais bandas do espectros no infravermelho dos materiais envolvidos na duas etapas da síntese do ATZ-SÍLICA GEL.

Tabela 7. Atribuições para as principais bandas do espectro no infravermelho do ATZ-SÍLICA GEL

Atribuição*	Numero de ondas (cm^{-1})
δ(C-H)	1347
δ(CH)	1353
δ(C-H)	1410
δ(CH)	1411
δ(CH)	1446
ν(C-N)	1449
ν(C-N)	1498
δ(C-H)	1570
δ(O-H)	1630
ν(C=N)	1670

* ν(deformação axial); δ(deformação angular).

5.3 - Adsorção de íons metálicos

Os grupos orgânicos 3-amino-1,2,4-triazol ligados covalentemente aos vértices do oligômero poliédrico de silsesquioxano e à superfície da sílica gel, formam complexos com os íons metálicos Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) e Ni(II) em meio etanólico e aquoso, por meio de coordenação com os átomos de nitrogênio de sua estrutura.

As isotermas de adsorção, apresentadas neste capítulo, foram construídas a partir dos resultados obtidos nos experimentos de adsorção, onde:

- Nf representa o número de mols de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($mol.g^{-1}$);



- Nc representa a concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio de adsorção ($mol.L^{-1}$);

- $Nf^{máx}$ é a quantidade máxima de mols de íons metálicos adsorvidos ou a capacidade específica de adsorção,[79] ou seja:

$$Nf^{máx} = |Nf|_{c\to\infty} \quad (1)$$

Os valores de Nf e Nc utilizados na construção das isotermas de adsorção dos cátions Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), em meio etanólico e aquoso, são apresentados nas Tabelas 9 a 36.

Estes valores são obtidos a partir das seguintes equações [79]:

$$\mathrm{Nf} = \frac{(Na - Ns)}{W} = \sum_m \frac{\{(ATZ - SSQ)_m (MX_Z)\}}{W} \text{ e } \sum_{\mathrm{m}} \frac{\{(\mathrm{ATZ - SILICAGEL})_{\mathrm{m}} (\mathrm{MX_Z})\}}{\mathrm{W}} \quad (2)$$

Onde,

- Na é o número de mols do íon metálico adicionado antes do equilíbrio.

- Ns é o número de mols do íon metálico em solução não adsorvido após o equilíbrio.

- W é a massa do silsesquioxano ou sílica gel funcionalizados.[80]

- $\sum_m \{(ATZ - SSQ)_m MX_z\}$ e $\sum_m \{(ATZ - SILICAGEL)_m MX_z\}$ são as somatórias dos números de mols de metal adsorvido, estendida a todas as espécies complexas formadas sobre os materiais.

De acordo com os valores de Nf e Nc, mostrados nas Tabelas 9 a 36, que foram utilizados na construção das isotermas de adsorção apresentadas nas Figuras 23 a 38, é possível constatar, para os dois materiais adsorventes, ATZ-SSQ e ATZ-SILICA GEL, a importância do solvente nos processos de adsorção. Em soluções aquosas a adsorção dos íons

metálicos é consideravelmente menor do que aquela observada em soluções de etanol. A razão é que a água, sendo mais polar do que o etanol, pode mais facilmente solvatar os grupos funcionais na superfície e pode competir com os íons metálicos pelos sítios de adsorção. [27, 81, 82]

O efeito da solvatação pode ser explicado através da constante dielétrica e polaridade do solvente ($\kappa_{solv.}$). Como o etanol tem a menor constante dielétrica, o mesmo é menos polar e deve ser menos solvatante que a água, devendo interagir mais fracamente com as superfícies de ambos os materiais e seus grupos polares. Como conseqüência, o meio etanólico permite uma interação maior dos íons metálicos com o ligante imobilizado na superfície. Por outro lado, o solvente com constante dielétrica maior, a água, solvata melhor os íons metálicos em solução, fazendo com que ocorra uma diminuição no grau de adsorção, ou seja, na formação dos complexos. Na Tabela 8, consta os valores da constante dielétrica para alguns solventes.

Tabela 8. Valores da constate dielétrica para alguns solventes. [83]

Espécie química	**Constante dielétrica (κ)**
Água	80,4
Etanol	24,0
Acetona	21,0
Acido acético	6,0

A presença de diferentes ânions dos sais de Cu(II) e Co(II) afetaram as capacidades de adsorção destes íons metálicos sobre o material ATZ-SSQ. Num trabalho anterior foi descrito um estudo semelhante com o ATZ-SILICA GEL. [52]

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

Os sais de cloreto adsorveram mais comparados aos sais de brometo, e este efeito foi mais intenso no caso da adsorção de íons Cu(II). Este fenômeno, pode ser tentativamente explicado, tomando em consideração que o ânion cloreto é levemente mais eletronegativo e menos polarizável do que o brometo, e estes fatores parecem estar facilitando a interação do íon metálico com as bases orgânicas na superfície do adsorvente.

As Figuras 23 e 24 mostram a influência do contra-íon ClO_4^- no processo de adsorção. A baixa afinidade do $Cu(ClO_4)_2$ em relação a fase sólida ATZ-SSQ, em comparação com aquelas observadas para $CuCl_2$ e $CuBr_2$, é uma consequência da baixa habilidade de coordenação do ClO_4^- em comparação com Cl^- e Br^-, para com o íon metálico na fase de solução. [27, 52, 81, 82]

As Figuras 29 a 38 mostram uma comparação entre as capacidades de adsorção dos materiais ATZ-SSQ e ATZ-SILICA GEL, em relação aos íons metálicos Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) e Ni(II), em solução etanólica e aquosa. A adsorção de íons metálicos pelo ATZ-SSQ foi sempre maior do que a do seu similar ATZ-SILICA GEL. Essa diferença entre os valores de $Nf^{máx.}$ foi mais acentuada para a adsorção de $CuCl_2$(II). Portanto, o material ATZ-SSQ mostrou uma alta afinidade por $CuCl_2$.



Tabela 9. Adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,516	0,332
0,651	0,565
0,749	1,042
0,749	1,510
0,799	2,031
0,808	2,601
0,808	3,138
0,808	3,596
0,820	4,050
0,820	4,331

Tabela 10. Adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,121	0,402
0,144	0,677
0,157	1,110
0,163	1,601
0,163	2,081
0,161	2,551
0,162	3,074
0,160	3,462
0,161	3,791
0,162	4,242



Tabela 11. Adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10 ^{3} (mol.g^{-1})	**Nc . 10 ^{3} (mol.L^{-1})**
0,085	0,354
0,096	0,743
0,099	1,281
0,105	1,770
0,105	2,271
0,107	2,784
0,108	3,185
0,108	3,489
0,108	3,862
0,108	4,268

Tabela 12. Adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10 ^{3} (mol.g^{-1})	**Nc . 10 ^{3} (mol.L^{-1})**
0,021	0,591
0,031	1,069
0,038	1,510
0,044	2,029
0,048	2,466
0,050	2,920
0,054	3,309
0,056	3,724
0,055	3,986
0,056	4,317



Tabela 13. Adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,017	0,593
0,025	1,030
0,031	1,501
0,036	1,948
0,040	2,458
0,042	2,936
0,046	3,340
0,046	3,653
0,047	4,014
0,047	4,366

Tabela 14. Adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,015	0,636
0,020	1,010
0,025	1,467
0,029	1,954
0,032	2,397
0,034	2,920
0,036	3,324
0,037	3,720
0,037	4,024
0,037	4,339

BCpIS - FEIS - UNESP

unesp

Tabela 15. Adsorção do $ZnCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,094	0,585
0,114	0,863
0,133	1,217
0,147	1,677
0,156	2,198
0,160	2,668
0,167	3,130
0,167	3,501
0,167	3,858
0,167	4,230

Tabela 16. Adsorção do $Cd(NO_3)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,061	0,680
0,073	0,921
0,083	1,410
0,088	1,883
0,089	2,391
0,089	2,881
0,089	3,290
0,089	3,548
0,089	3,891
0,089	4,236

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

Tabela 17. Adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10 ^{3} (mol.g^{-1})	**Nc . 10 ^{3} (mol.L^{-1})**
0,030	0,475
0,040	0,785
0,056	1,227
0,065	1,750
0,072	2,252
0,075	2,741
0,077	3,270
0,077	3,681
0,077	4,010
0,077	4,344

Tabela 18. Adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.

Nf . 10 ^{3} (mol.g^{-1})	**Nc . 10 ^{3} (mol.L^{-1})**
0,114	0,416
0,151	0,770
0,178	1,176
0,200	1,620
0,214	2,101
0,221	2,582
0,225	2,997
0,224	3,361
0,224	3,694
0,224	4,165

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

Tabela 19. Adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.

Nf . 10 ^{3} (mol.g^{-1})	**Nc . 10 ^{3} (mol.L^{-1})**
0,049	0,401
0,069	0,871
0,075	1,360
0,081	1,851
0,085	2,351
0,088	2,840
0,088	3,321
0,088	3,702
0,088	4,073
0,088	4,388

Tabela 20. Adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.

Nf . 10 ^{3} (mol.g^{-1})	**Nc . 10 ^{3} (mol.L^{-1})**
0,044	0,498
0,057	0,881
0,061	1,210
0,070	1,831
0,073	2,343
0,077	2,832
0,077	3,260
0,077	3,671
0,077	4,034
0,077	4,372



Tabela 21. Adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,017	0,521
0,019	1,020
0,020	1,480
0,020	1,992
0,020	2,491
0,020	2,992
0,020	3,461
0,020	3,746
0,020	4,059
0,020	4,388

Tabela 22. Adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,014	0,456
0,015	0,991
0,016	1,471
0,016	2,001
0,016	2,472
0,016	2,942
0,016	3,341
0,016	3,670
0,016	4,033
0,016	4,340



Tabela 23. Adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25ºC.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,008	0,462
0,011	0,943
0,012	1,421
0,012	1,961
0,013	2,492
0,013	2,990
0,013	3,440
0,013	3,805
0,013	4,118
0,013	4,463

Tabela 24. Adsorção do $ZnCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25ºC.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,052	0,901
0,059	1,295
0,064	1,841
0,065	2,315
0,066	2,790
0,066	3,118
0,066	3,448
0,066	3,791
0,066	4,134
0,066	4,372



Tabela 25. Adsorção do $Cd(NO_3)_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,038	0,695
0,044	1,021
0,048	1,338
0,051	1,700
0,055	2,301
0,058	2,770
0,058	3,174
0,058	3,521
0,058	3,911
0,058	4,254

Tabela 26. Adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,017	0,789
0,020	1,161
0,021	1,454
0,023	1,838
0,024	2,317
0,025	2,781
0,025	3,259
0,026	3,775
0,026	4,193
0,026	4,480



Tabela 27. Adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 ($mol.g^{-1}$)	**Nc . 10^3 ($mol.L^{-1}$)**
0,120	0,257
0,162	0,640
0,182	1,120
0,189	1,608
0,199	2,080
0,199	2,581
0,201	3,070
0,202	3,441
0,202	3,791
0,202	4,165

Tabela 28. Adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 ($mol.g^{-1}$)	**Nc . 10^3 ($mol.L^{-1}$)**
0,017	0,666
0,022	0,979
0,026	1,410
0,029	1,892
0,031	2,369
0,033	2,830
0,034	3,427
0,035	3,762
0,035	4,126
0,035	4,437



Tabela 29. Adsorção do $ZnCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,083	0,582
0,098	0,782
0,112	1,191
0,120	1,753
0,124	2,070
0,129	2,491
0,130	2,901
0,130	3,343
0,130	3,775
0,130	4,238

Tabela 30. Adsorção do $Cd(NO_3)_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,032	0,671
0,040	0,921
0,048	1,380
0,052	1,831
0,056	2,321
0,059	2,820
0,060	3,201
0,060	3,537
0,060	3,925
0,060	4,283

unesp

Tabela 31. Adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio etanólico, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	Nc . 10^3 (mol.L^{-1})
0,028	0,569
0,034	0,882
0,039	1,278
0,042	1,786
0,047	2,233
0,047	2,713
0,047	3,253
0,047	3,672
0,047	3,969
0,047	4,313

Tabela 32. Adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio aquoso, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	Nc . 10^3 (mol.L^{-1})
0,012	0,387
0,016	0,764
0,018	1,160
0,018	1,591
0,018	2,121
0,019	2,543
0,019	2,982
0,019	3,387
0,019	3,791
0,019	4,238



Tabela 33. Adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio aquoso, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,011	0,701
0,013	0,971
0,016	1,432
0,018	1,910
0,019	2,391
0,019	2,772
0,019	3,071
0,019	3,500
0,019	3,902
0,019	4,301

Tabela 34. Adsorção do $ZnCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio aquoso, a 25°C.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,006	0,581
0,008	0,820
0,009	1,222
0,010	1,651
0,011	2,080
0,014	2,510
0,012	2,911
0,012	3,361
0,012	3,801
0,012	4,202



Tabela 35. Adsorção do $Cd(NO_3)_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio aquoso, a 25ºC.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,012	0,517
0,017	0,931
0,023	1,402
0,027	1,870
0,030	2,331
0,032	2,800
0,034	3,180
0,035	3,551
0,036	3,960
0,036	4,412

Tabela 36. Adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATZ-SILICA GEL em meio aquoso, a 25ºC.

Nf . 10^3 (mol.g^{-1})	**Nc . 10^3 (mol.L^{-1})**
0,016	0,651
0,017	0,921
0,019	1,385
0,021	1,845
0,021	2,305
0,023	2,765
0,024	3,340
0,025	3,920
0,025	4,172
0,025	4,461



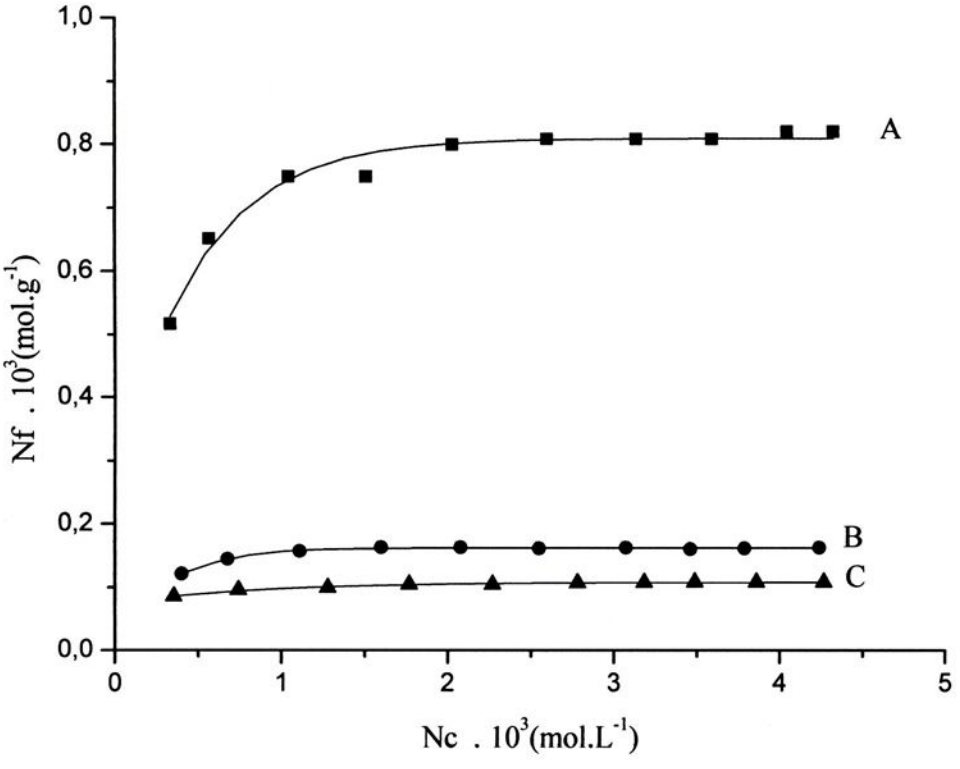


Figura 23. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C: (A) $CuCl_2$; (B) $CuBr_2$; (C) $Cu(ClO_4)_2$.

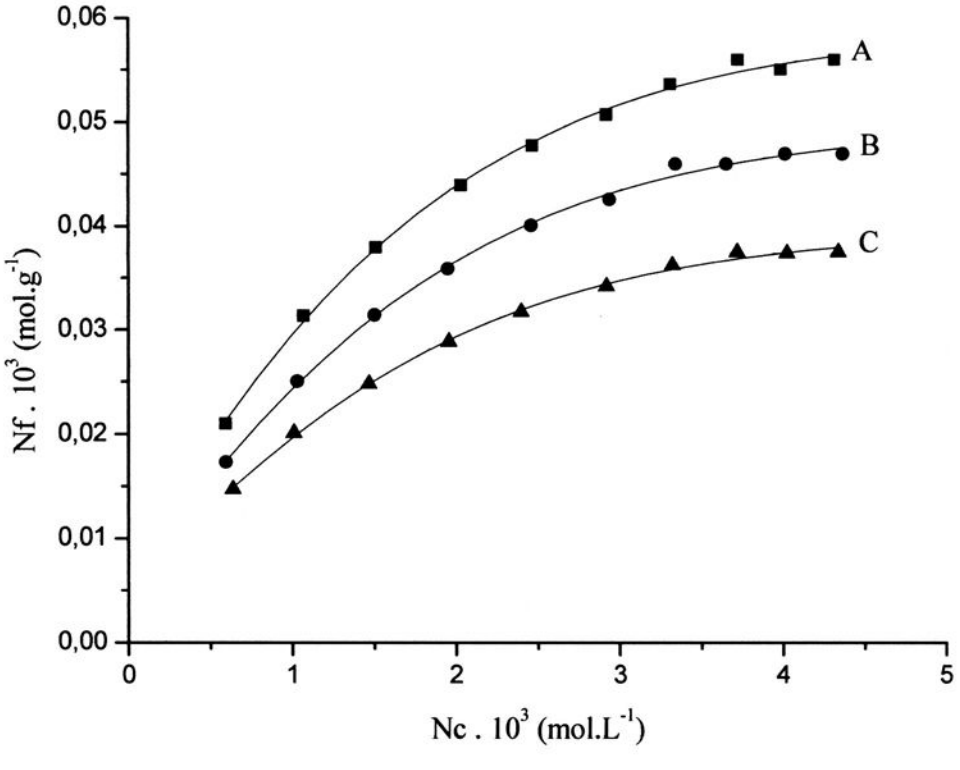


Figura 24. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C: (A) $CoCl_2$; (B) $CoBr_2$, (C) $Co(ClO_4)_2$.

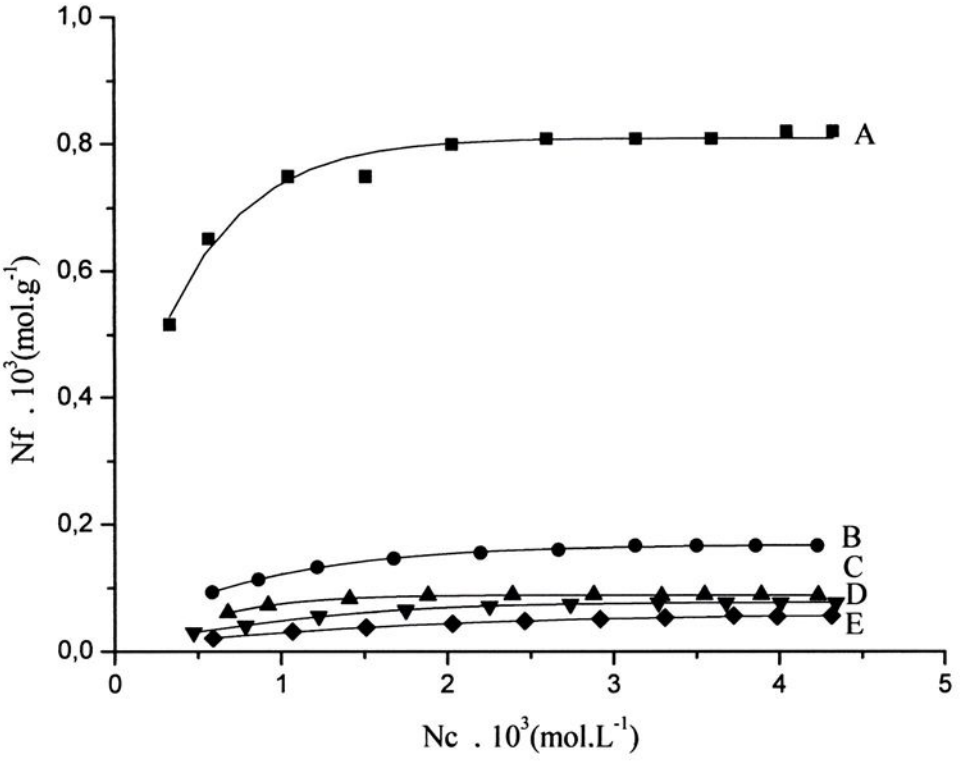


Figura 25. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio etanólico, a 25°C: (A) $CuCl_2$; (B) $ZnCl_2$; (C) $Cd(NO_3)_2$; (D) $NiCl_2$; (E) $CoCl_2$.

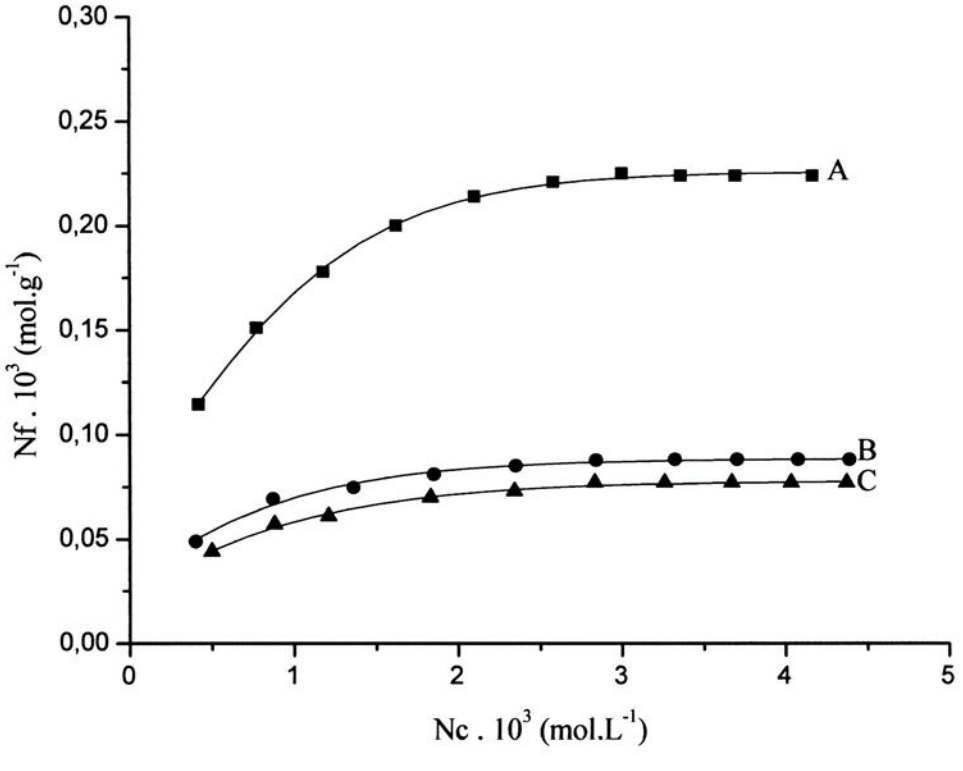


Figura 26. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C: (A)$CuCl_2$; (B) $CuBr_2$; (C) $Cu(ClO_4)_2$.

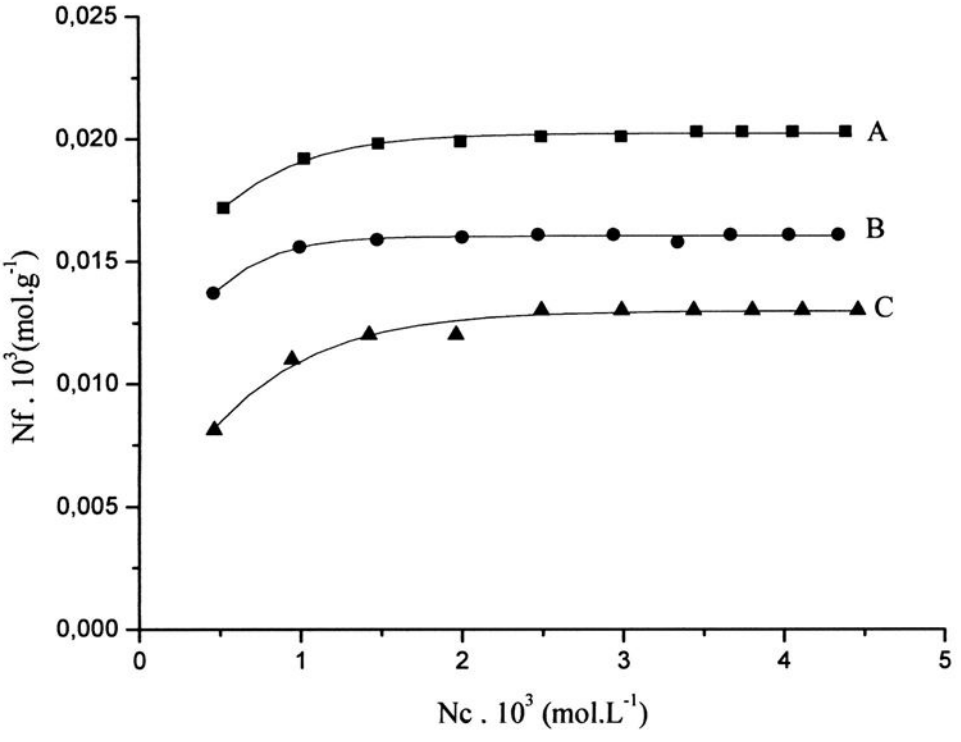


Figura 27. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C: (A) $CoCl_2$; (B) $CoBr_2$; (C) $Co(ClO_4)_2$.

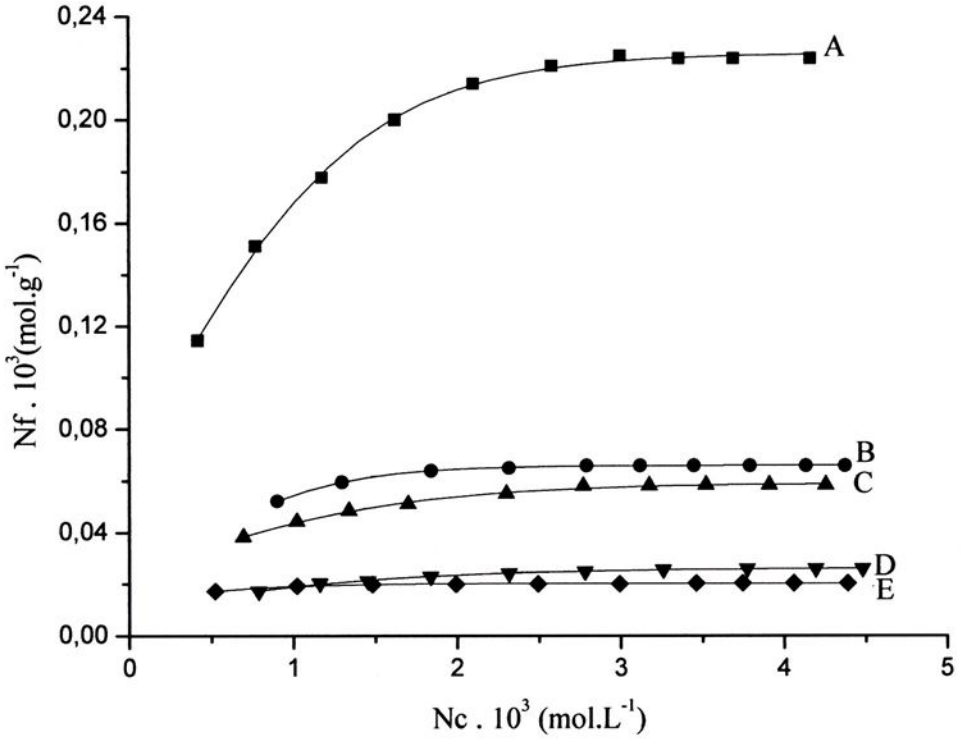


Figura 28. Isotermas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio aquoso, a 25°C: (A) $CuCl_2$; (B) $ZnCl_2$; (C) $Cd(NO_3)_2$; (D) $NiCl_2$; (E) $CoCl_2$

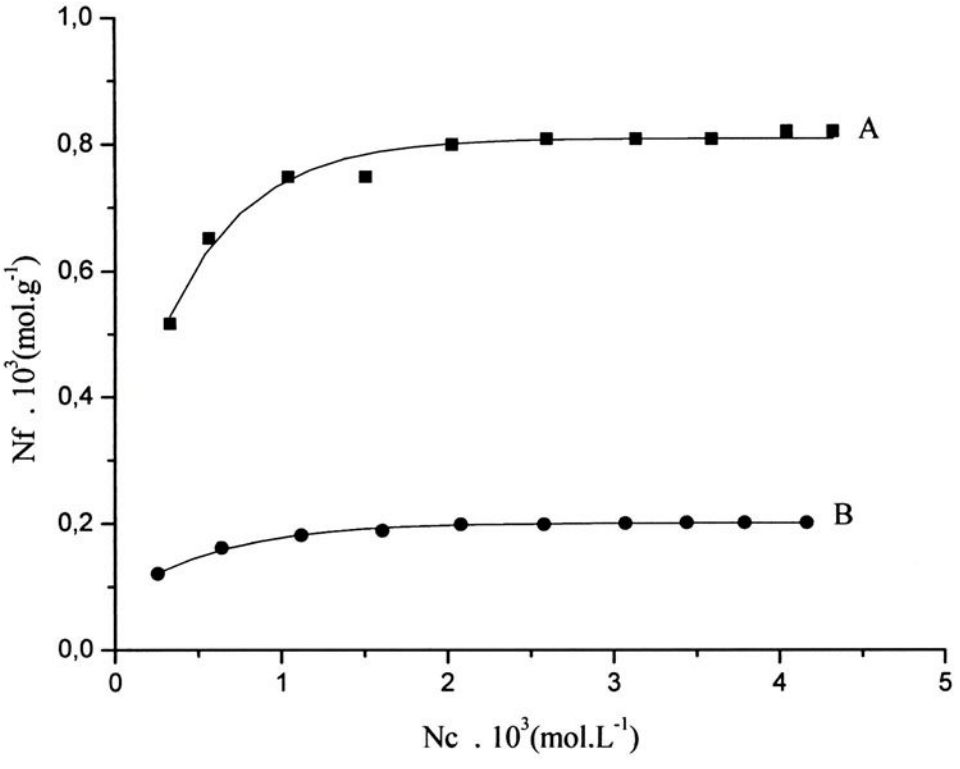


Figura 29.Comparação entre as isotermas de adsorção do $CuCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL

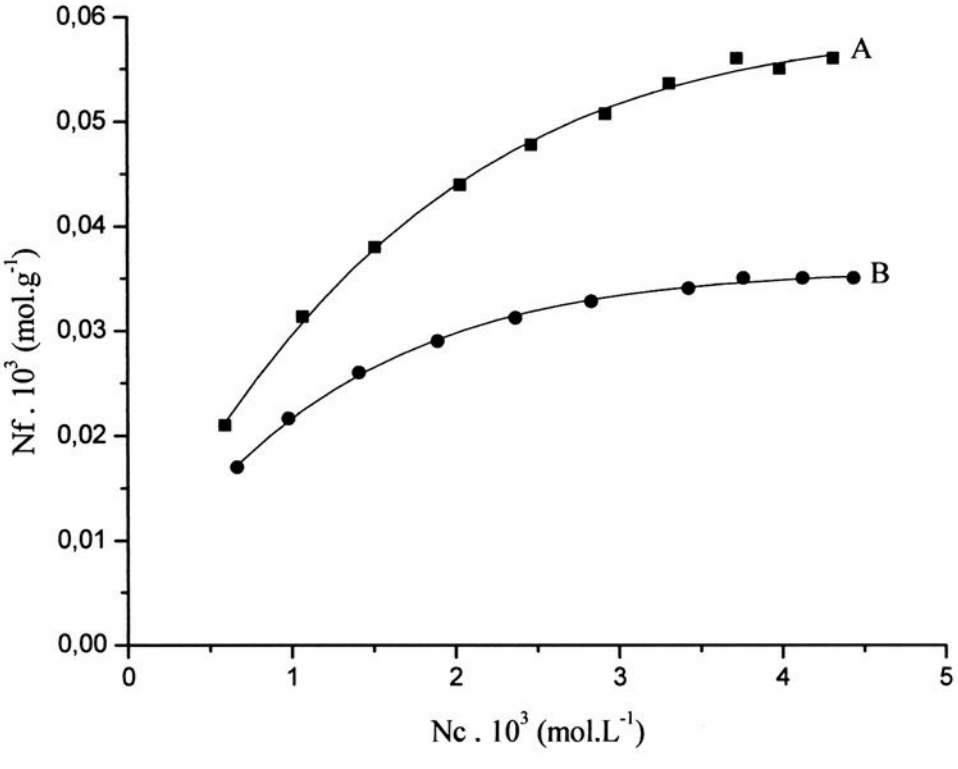


Figura 30. Comparação entre as isotermas de adsorção do $CoCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL

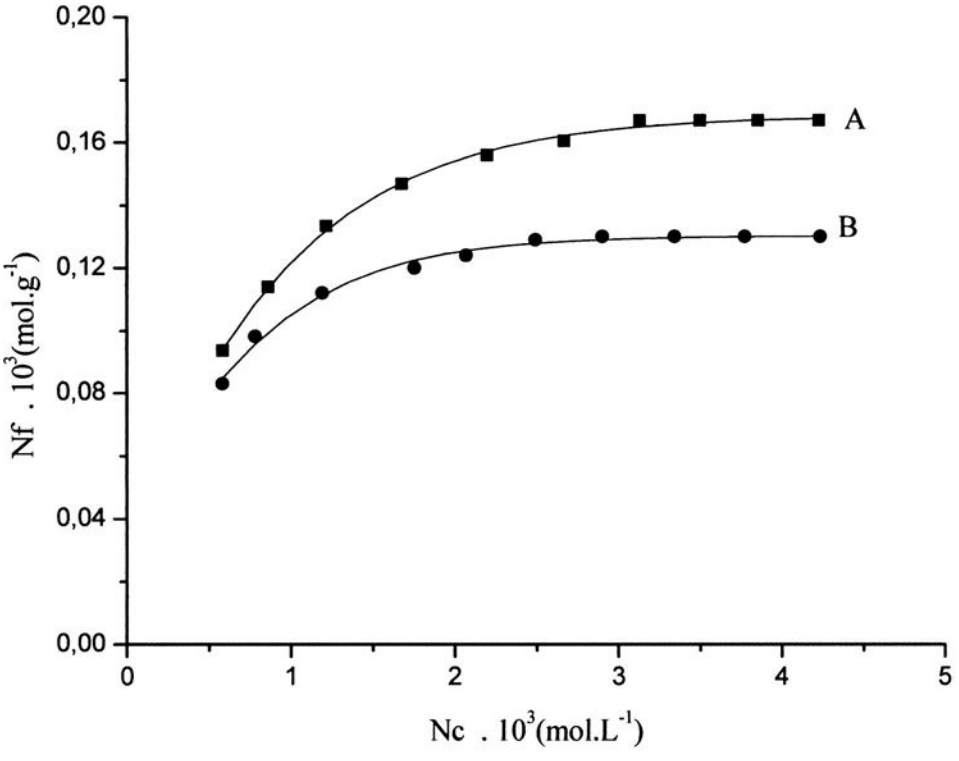


Figura 31. Comparação entre as isotermas de adsorção do $ZnCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL

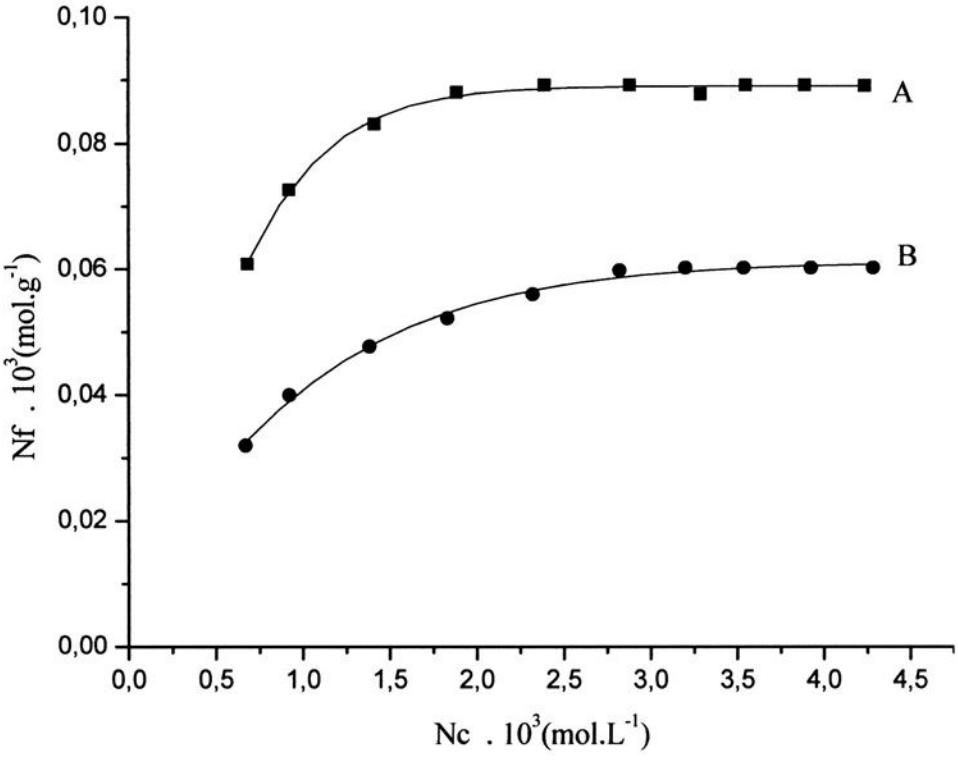


Figura 32. Comparação entre as isotermas de adsorção do $Cd(NO_3)_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL

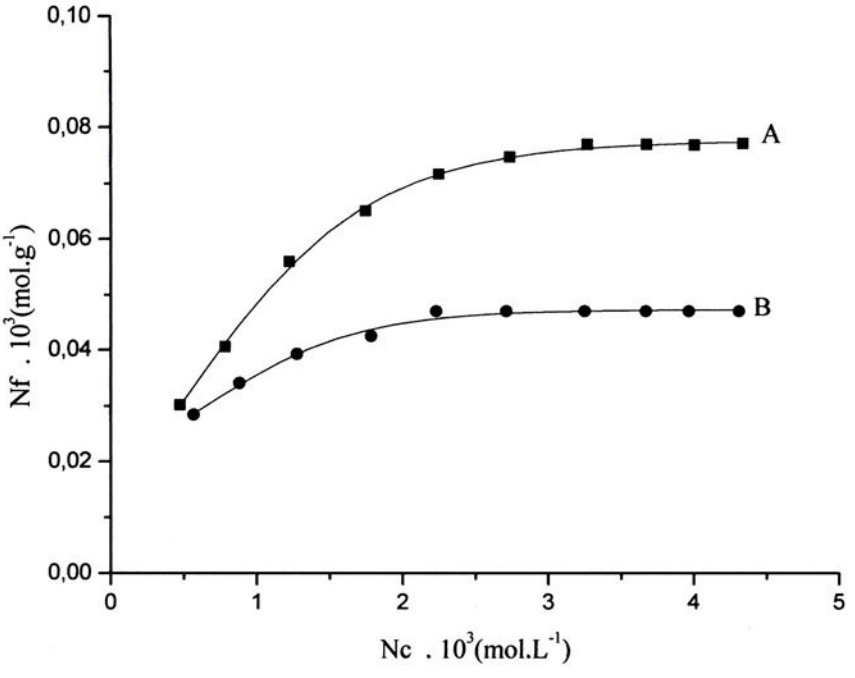


Figura 33. Comparação entre as isotermas de adsorção do $NiCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL.

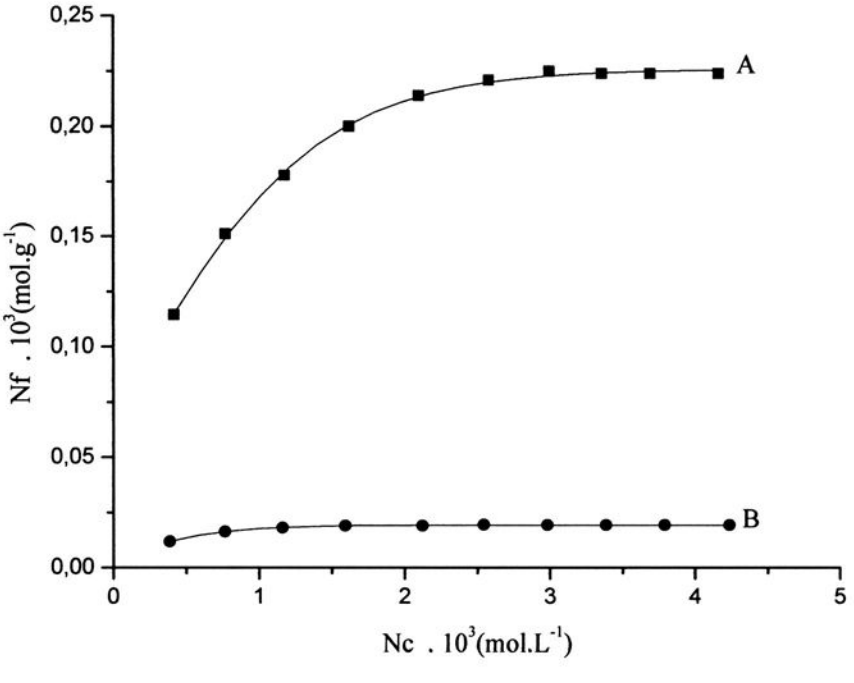


Figura 34. Comparação entre as isotermas de adsorção do $CuCl_2$ em meio aquoso sobre: (A)ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL.

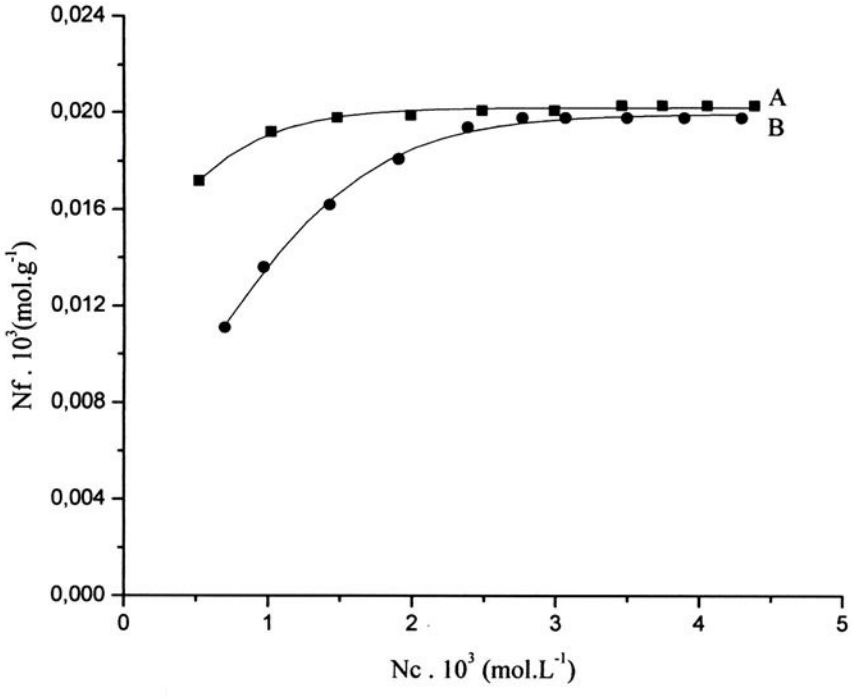


Figura 35. Comparação entre as isotermas de adsorção do $CoCl_2$ em meio aquoso sobre: (A)ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL.

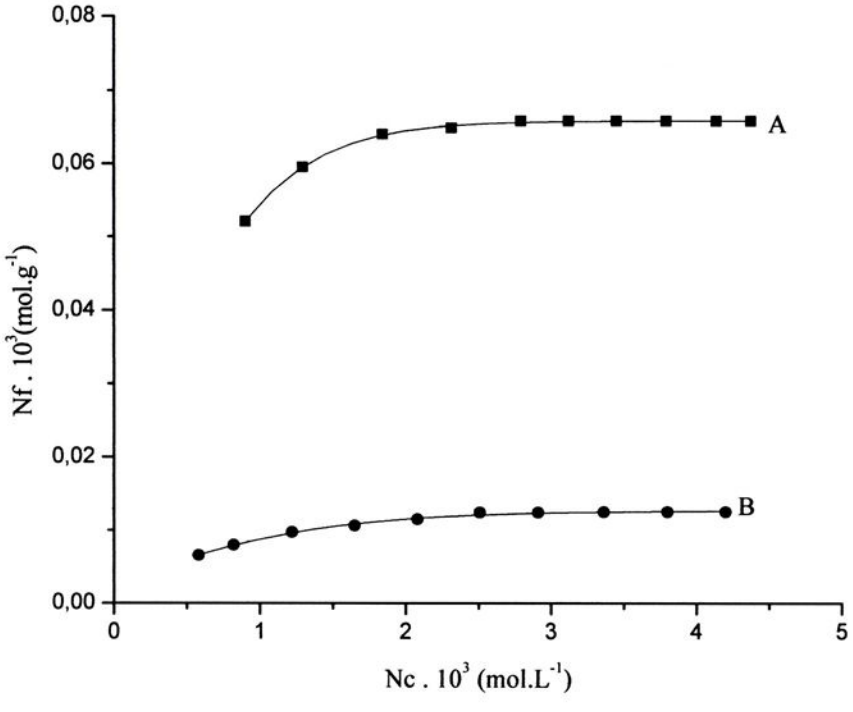


Figura 36. Comparação entre as isotermas de adsorção do $ZnCl_2$ em meio aquoso sobre: (A)ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL.

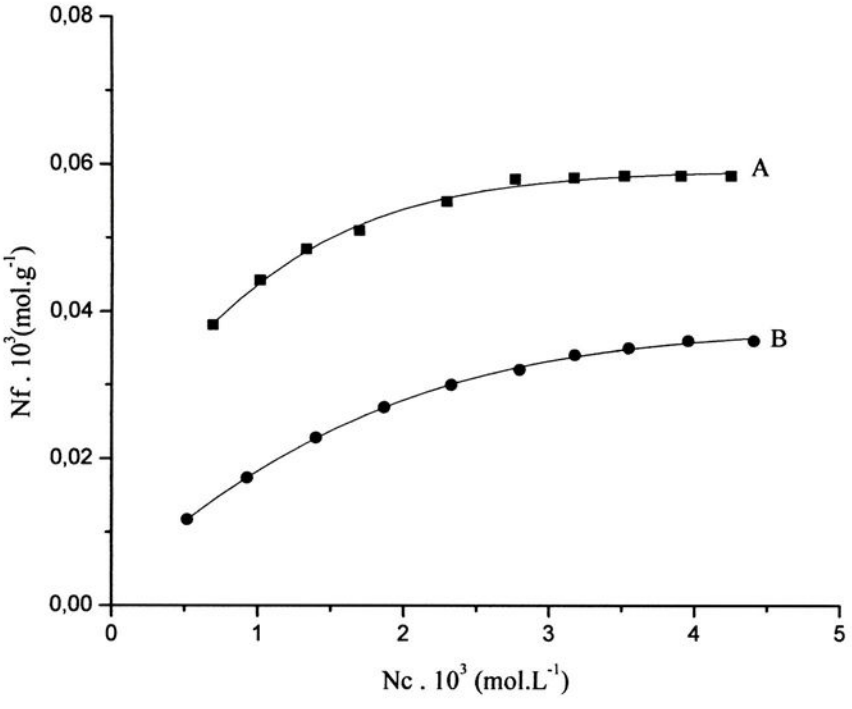


Figura 37. Comparação entre as isotermas de adsorção do $Cd(NO_3)_2$ em meio aquoso sobre: (A)ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL.

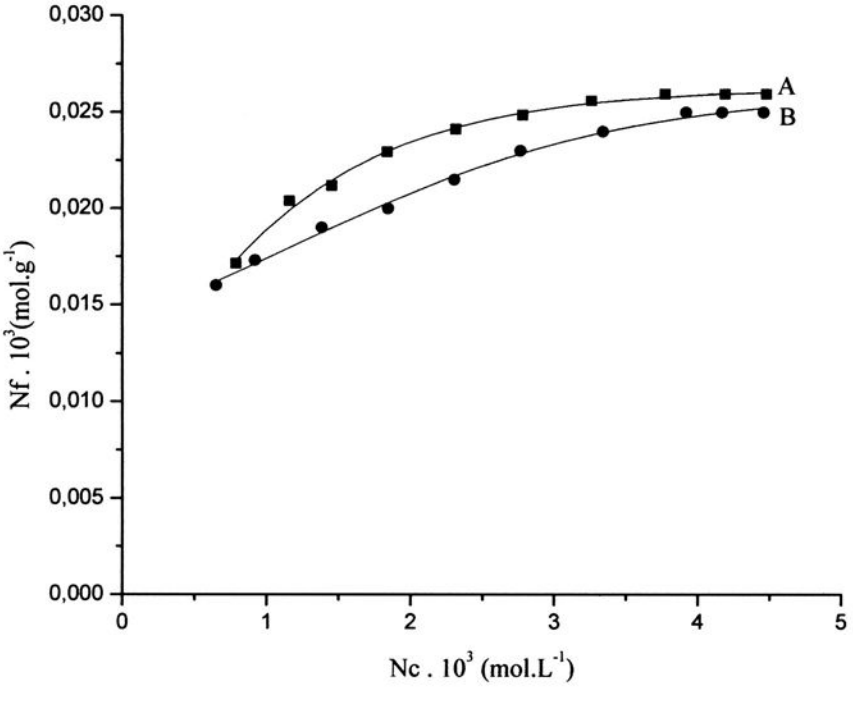


Figura 38. Comparação entre as isotermas de adsorção do $NiCl_2$ em meio aquoso sobre: (A)ATZ-SSQ; (B) ATZ-SILICA GEL.

5.4 - Estabilidade dos Complexos Formados

O processo de adsorção pode ser representado pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície, descrito pelo equilíbrio:

(soluto na solução, a_2) + (solvente adsorvido, X_1) $\rightleftharpoons$ (soluto adsorvido, X_2) + (solvente na solução, a_1)

A constante de equilíbrio, K, pode ser dada por:

$$K = \frac{X_2.a_1}{X_1.a_2} \tag{3}$$

Onde:

- X_1 e X_2 são as frações molares do solvente e soluto, respectivamente, na superfície do sólido adsorvente, ATZ-SSQ e/ou ATZ-SILICA GEL;

- a_1 e a_2 representam as atividades do solvente e soluto, respectivamente, na solução.

Para uma solução diluída, considera-se a_1 constante, e pode-se escrever:

$$K` = \frac{K}{a_1} \tag{4}$$

Como as frações molares $X_1 + X_2 = 1$, pode-se reescrever:

$$X_2 = \frac{K`.a_2}{(1 + K`.a_2)} \tag{5}$$

$Nf = X_2.N^S$, e

- Nf é o número de mols do soluto adsorvido por grama de adsorvente;

Então, pode-se escrever a Eq. (6) como:

$$Nf = \frac{N^s.K`.a_2}{(1+K`.a_2)} \quad (6)$$

onde:

- N^S representa a capacidade de adsorção do material adsorvente;

- K` é a medida de intensidade de adsorção, diretamente relacionada com K.

A atividade a_2 pode ser substituída por C, que representa a concentração do soluto na solução após o equilíbrio.

Para uma solução considerada diluída, solução ideal, e baixas concentrações do soluto, deve-se esperar uma proporcionalidade entre Nf e C. À medida que aumenta o valor de C, Nf tenderá a um valor limite, ou seja, N^S, tornando-se constante.

Reescrevendo a equação (6) em termos de C, obtém-se a representação das isotermas de adsorção aplicadas às soluções, conhecida como Equação de Langmuir:

$$\frac{C}{Nf} = \frac{C}{N^S} + \frac{1}{(K`.N^S)} \quad (7)$$

O gráfico de C/Nf em função de C, resulta numa reta de coeficiente angular $1/N^S$ e coeficiente linear $1/(K'N^S)$, que permite calcular os valores das constantes K` (a intensidade de adsorção), e N^S (capacidade de adsorção do adsorvente).[84]

Assumindo que os grupos ligantes são os únicos sítios de adsorção, os complexos formados na superfície podem ser representados como $(SiL)_mMX_2$, onde SiL representa o silsesquioxano e/ou a sílica modificada com o ligante L, e M representa o metal. Portanto, a equação $N_f = N_a - N_s/W$ (2) pode ser expressa como a (8) onde $N_c[(SiL)_mMX_2]$ é o número de moles do complexo sobre a superfície e a somatória é estendida para todas as espécies complexas.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

$$N_f = \sum_m N_c\left[(SiL)_m MX_2\right] / W \qquad (8)$$

A quantidade de ligantes ancorados na superfície pode ser escrita como na equação (9) onde $N_L(SiL)$ representa o número de moles de ligantes ancorados não coordenados.

$$N_0 = \left\{ N_L(SiL) + \sum_m mN_c\left[(SiL)_m MX_2\right] \right\} / W \qquad (9)$$

Dividindo a equação (8) pela (9), a razão $N_f / N_0 = \phi$ representa a fração do ligante ancorado na superfície ligado ao íon metálico.

Nas Tabelas 37 e 38 encontram-se os valores dos parâmetros N^S e K' da adsorção em solução de íons metálicos sobre o ATZ-SSQ e ATZ-SILICA GEL, e os valores de $Nf^{máx}$, ϕ e o coeficiente de correlação, r.

As constantes K' (a intensidade de adsorção), e N^S (capacidade de adsorção do adsorvente) foram calculadas graficando Nc/N_f contra Nc, e os coeficientes de correlação r das linhas retas foram sempre > 0,99. As curvas linearizadas são mostradas nas Figuras 39 a 59. No ponto de saturação Nf torna-se igual, ou próximo, a N^S no ponto de saturação, segundo o modelo de Langmuir.

Os valores calculados de K' sugerem que a sorção do metal da solução pela fase sólida ocorre pela formação da ligação metal-nitrogênio. A magnitude das constantes K' e N^S são maiores em etanol do que em água como solvente. Estes resultados são consistentes com a maior polaridade da água que pode solvatar mais fortemente o soluto e os sítios básicos sobre a superfície.



Tabela 37. Parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre a ATZ-SSQ, em solução etanólica e aquosa, e valores de $\phi^{máx}$ e $Nf^{máx}$.

Complexo Suportado	Solvente	$\phi^{máx}$ (Nf/N_0)	$Nf^{máx} .10^3$ ($mol.g^{-1}$)	$N^S .10^3$ ($mol.g^{-1}$)	$K' .10^{-3}$ ($L.mol^{-1}$)	r
$CuCl_2$	Etanol	0,15	0,820	0,861	5,831	0,999
	Água	0,04	0,224	0,255	2,107	0,999
$CuBr_2$	Etanol	0,03	0,162	0,165	1,234	0,999
	Água	0,02	0,088	0,096	2,841	0,999
$Cu(ClO_4)_2$	Etanol	0,02	0,108	0,112	7,998	0,999
	Água	0,01	0,077	0,086	2,238	0,999
$CoCl_2$	Etanol	0,01	0,056	0,075	0,642	0,998
	Água	0,01	0,020	0,021	7,463	0,999
$CoBr_2$	Etanol	0,08	0,047	0,067	0,600	0,998
	Água	0,03	0,016	0,016	1,548	0,999
$Co(ClO_4)_2$	Etanol	0,07	0,037	0,053	0,620	0,998
	Água	0,02	0,013	0,014	3,824	0,999
$ZnCl_2$	Etanol	0,03	0,167	0,192	1,779	0,999
	Água	0,01	0,066	0,069	4,584	0, 999
$Cd(NO_3)_2$	Etanol	0,02	0,089	0,096	3,772	0,998
	Água	0,01	0,058	0,066	2,056	0,999
$NiCl_2$	Etanol	0,01	0,077	0,094	1,236	0,998
	Água	0,01	0,026	0,093	1,918	0,999



Tabela 38. Parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre a ATZ-SILICA GEL,em solução etanólica e aquosa, e valores de $\phi^{máx}$ e $Nf^{máx}$.

Complexo Suportado	Solvente	$\phi^{máx}$ (Nf/N_0)	$Nf^{máx}.10^3$ ($mol.g^{-1}$)	$N^S.10^3$ ($mol.g^{-1}$)	$K'.10^{-3}$ ($L.mol^{-1}$)	r
$CuCl_2$	Etanol	0,50	0,202	0,212	5,342	0,999
	Água	0,05	0,019	0,020	5,493	0,999
$CoCl_2$	Etanol	0,09	0,035	0,043	1,038	0,999
	Água	0,05	0,019	0,022	1,766	0,998
$ZnCl_2$	Etanol	0,32	0,130	0,143	0,299	0,999
	Água	0,03	0,012	0,014	1,562	0,998
$Cd(NO_3)_2$	Etanol	0,15	0,060	0,072	1,376	0,998
	Água	0,09	0,036	0,051	0,573	0,998
$NiCl_2$	Etanol	0,12	0,047	0,052	2,299	0,999
	Água	0,06	0,025	0,028	1,514	0,998



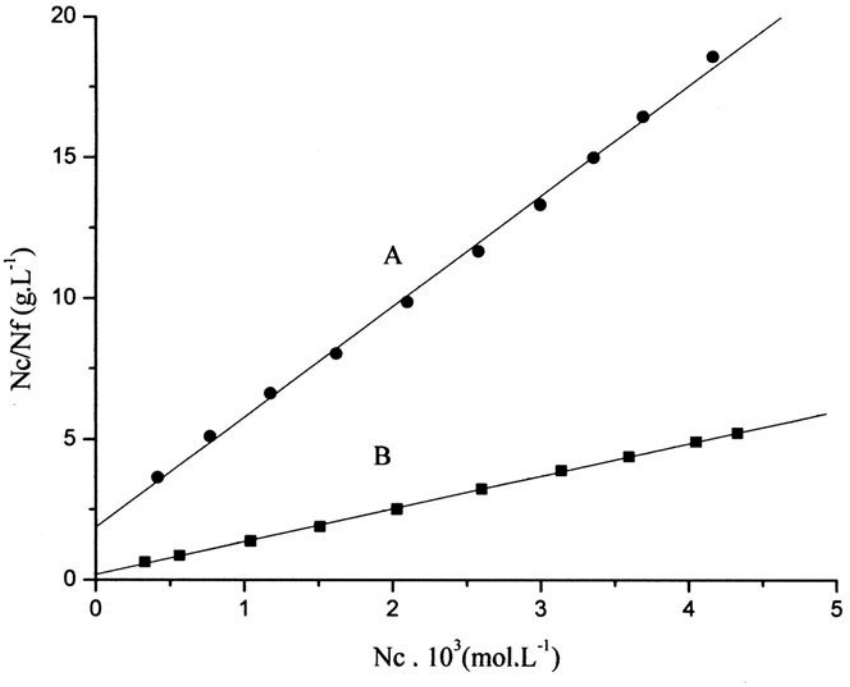


Figura 39. Isotermas linearizadas de adsorção do $CuCl_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico.

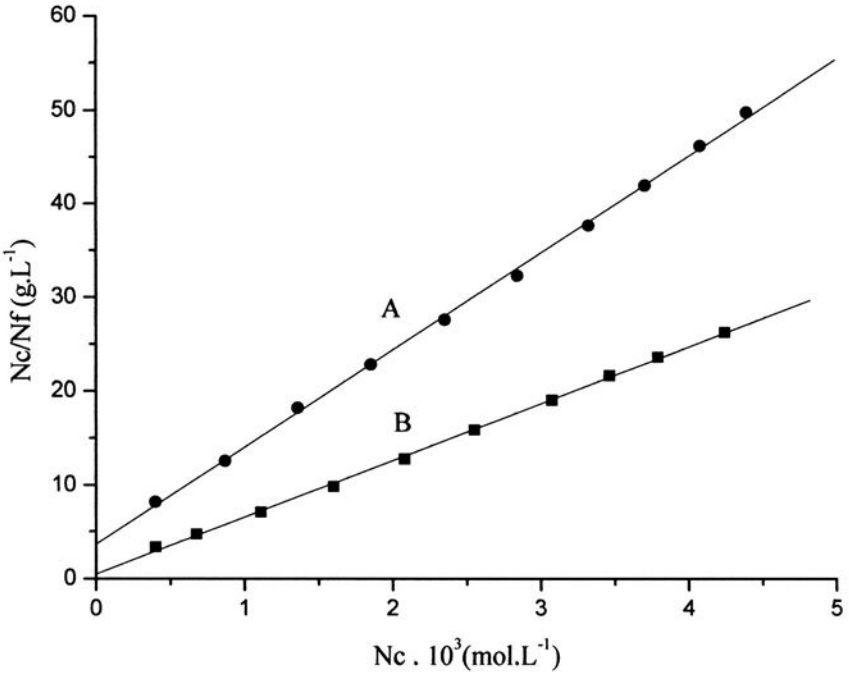


Figura 40. Isotermas linearizadas de adsorção do $CuBr_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico.

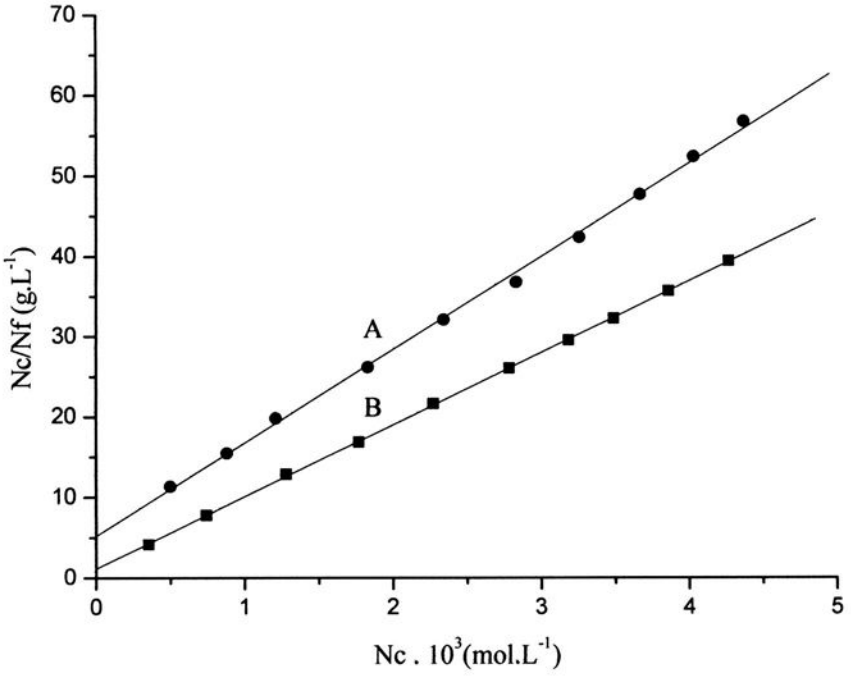


Figura 41. Isotermas linearizadas de adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico

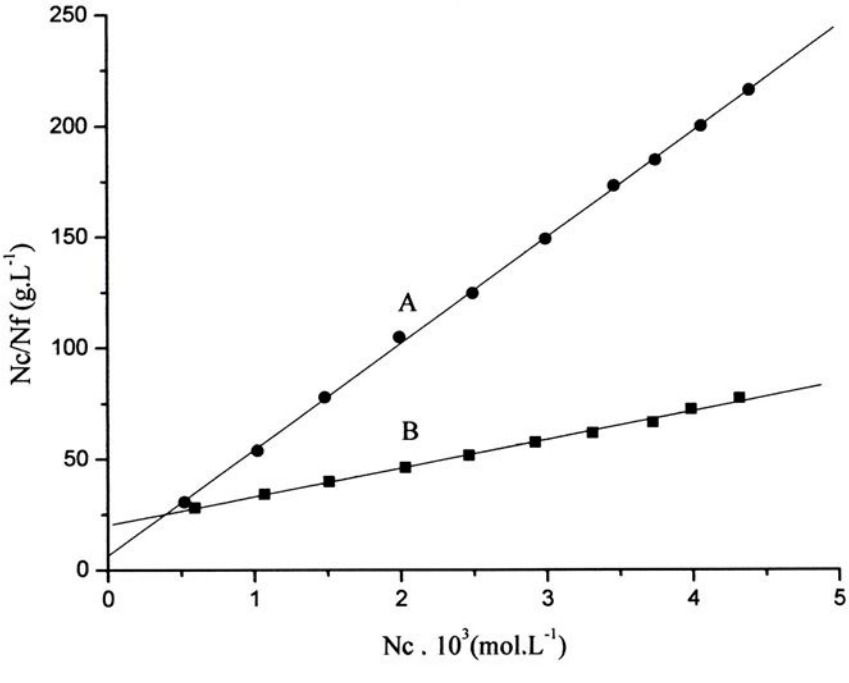


Figura 42. Isotermas linearizadas de adsorção do $CoCl_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico

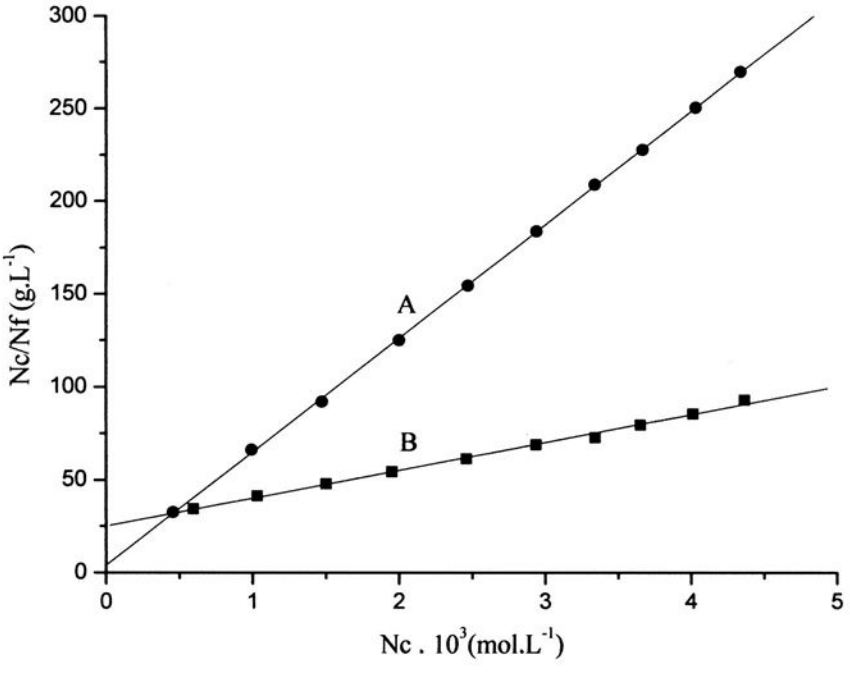


Figura 43. Isotermas linearizadas de adsorção do $CoBr_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico

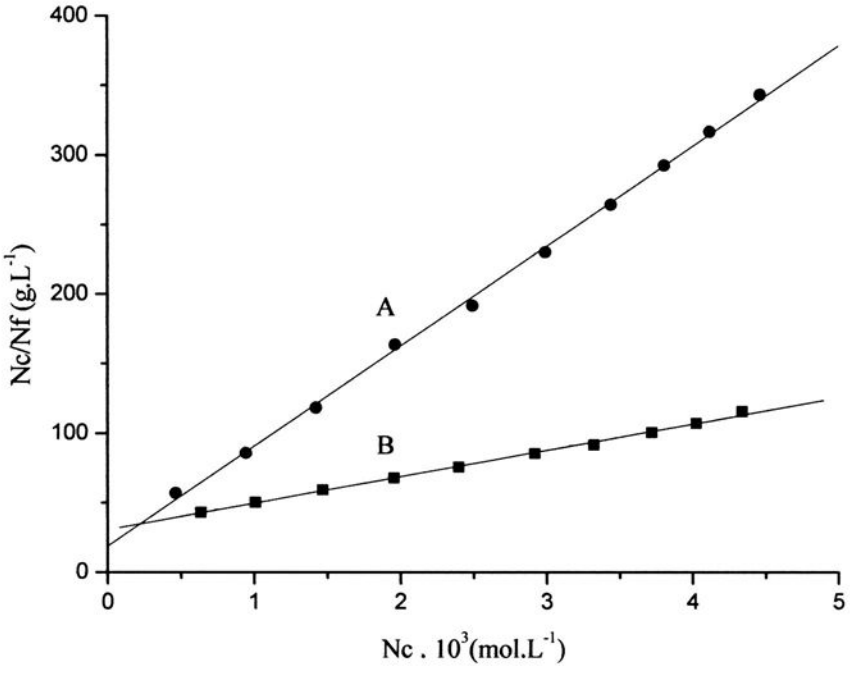


Figura 44. Isotermas linearizadas de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico

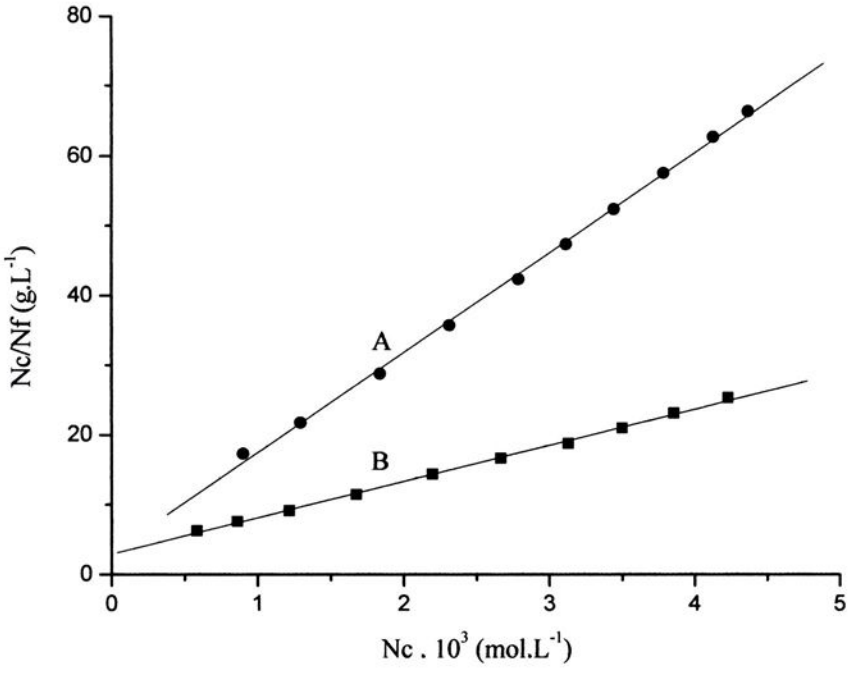


Figura 45. Isotermas linearizadas de adsorção $ZnCl_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico

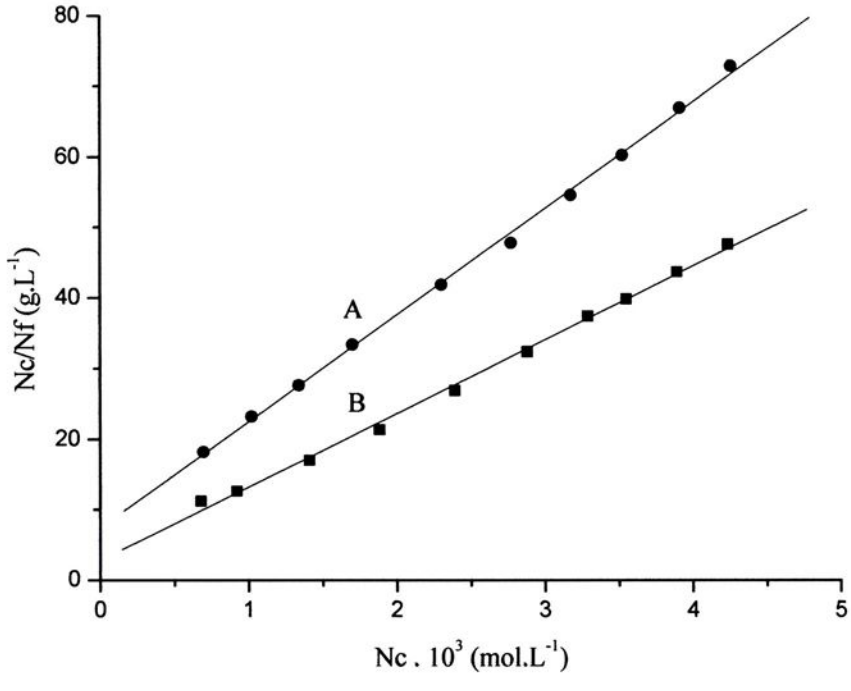


Figura 46. Isotermas linearizadas de adsorção $Cd(NO_3)_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico

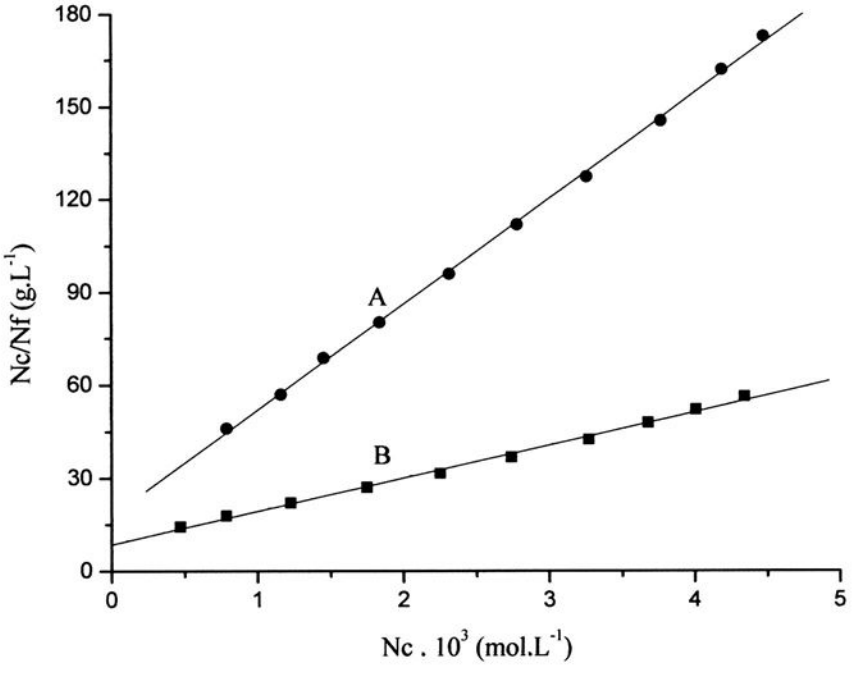


Figura 47. Isotermas linearizadas de adsorção $NiCl_2$ sobre ATZ-SSQ: (A) meio aquoso; (B) meio etanólico

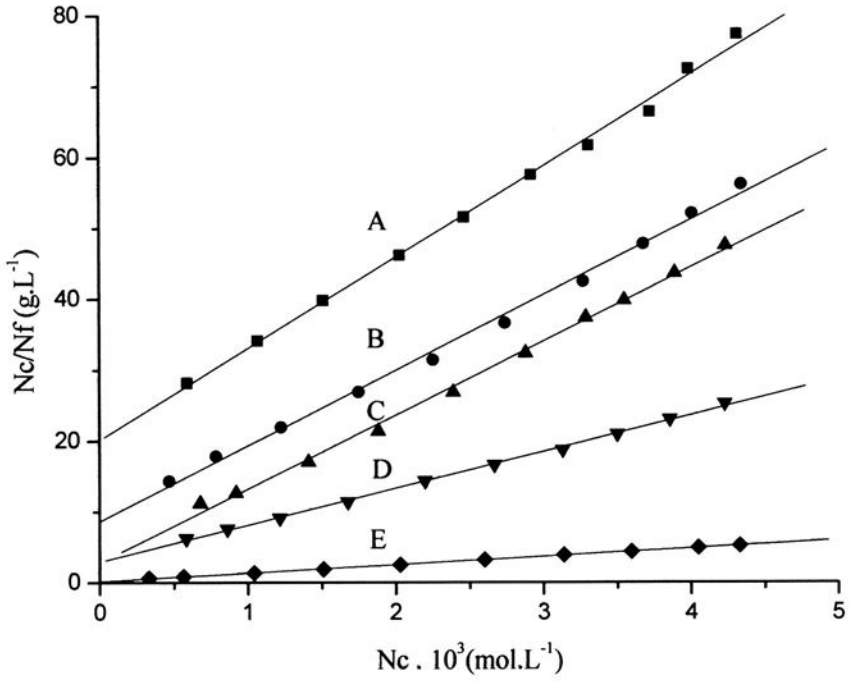


Figura 48. Isotermas linearizadas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio etanólico: (A) $CoCl_2$; (B) $NiCl_2$; (C) $Cd(NO_3)_2$; (D) $ZnCl_2$; (E) $CuCl_2$

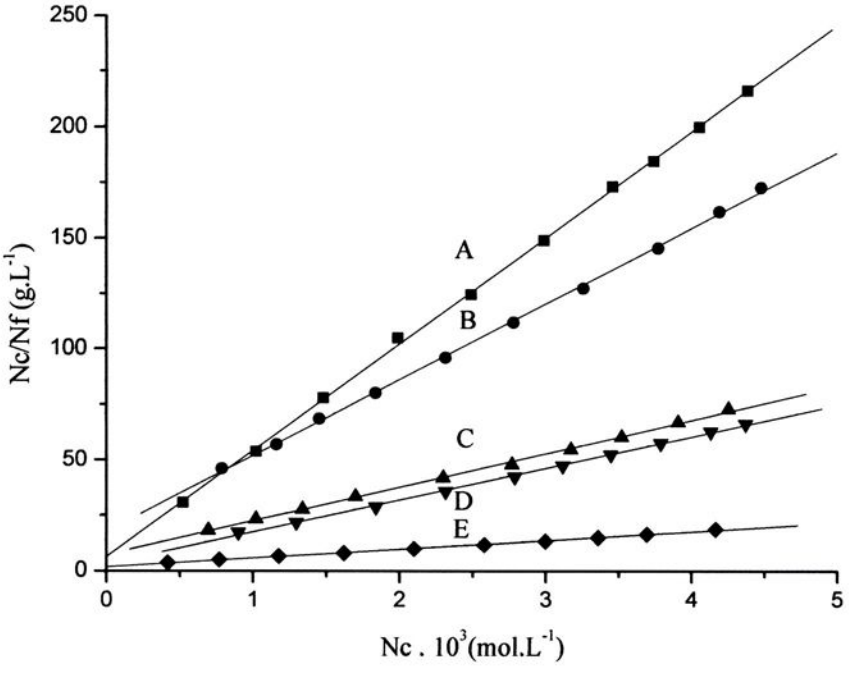


Figura 49. Isotermas linearizadas de adsorção para o ATZ-SSQ em meio aquoso: (A) $CoCl_2$; (B) $NiCl_2$; (C) $Cd(NO_3)_2$; (D) $ZnCl_2$; (E) $CuCl_2$

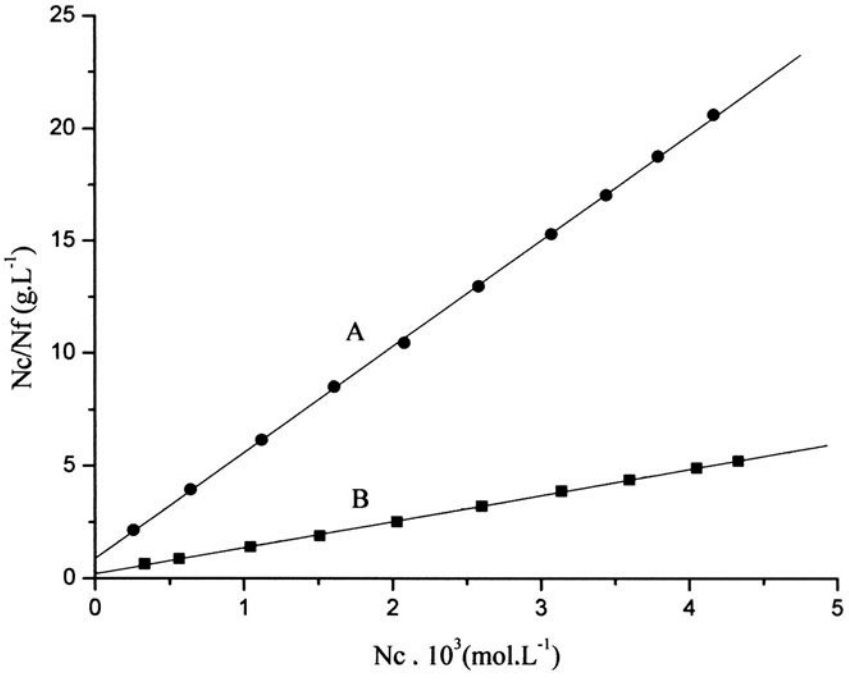


Figura 50. Isotermas linearizadas de adsorção do $CuCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ.

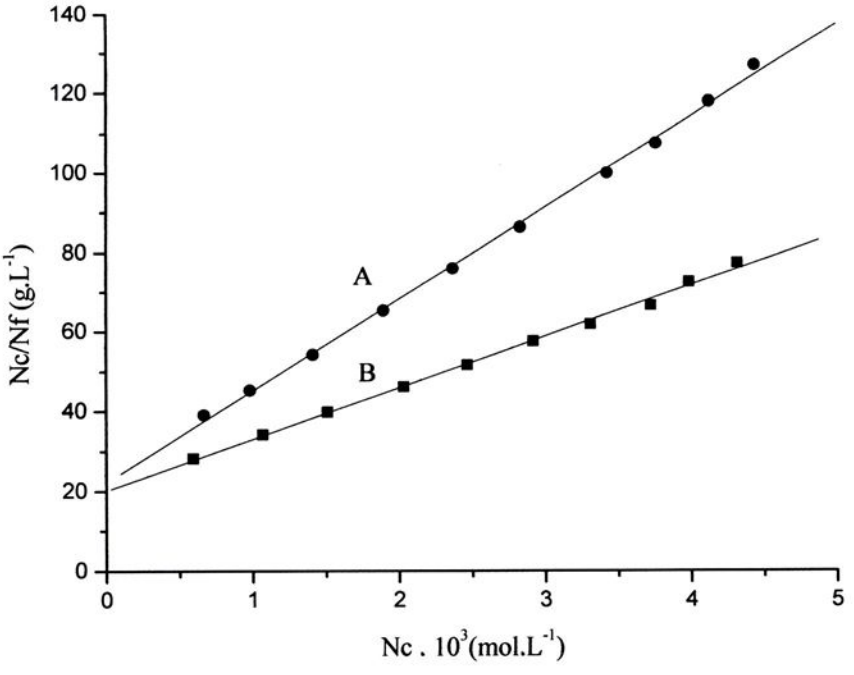


Figura 51. Isotermas linearizadas de adsorção do $CoCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ.

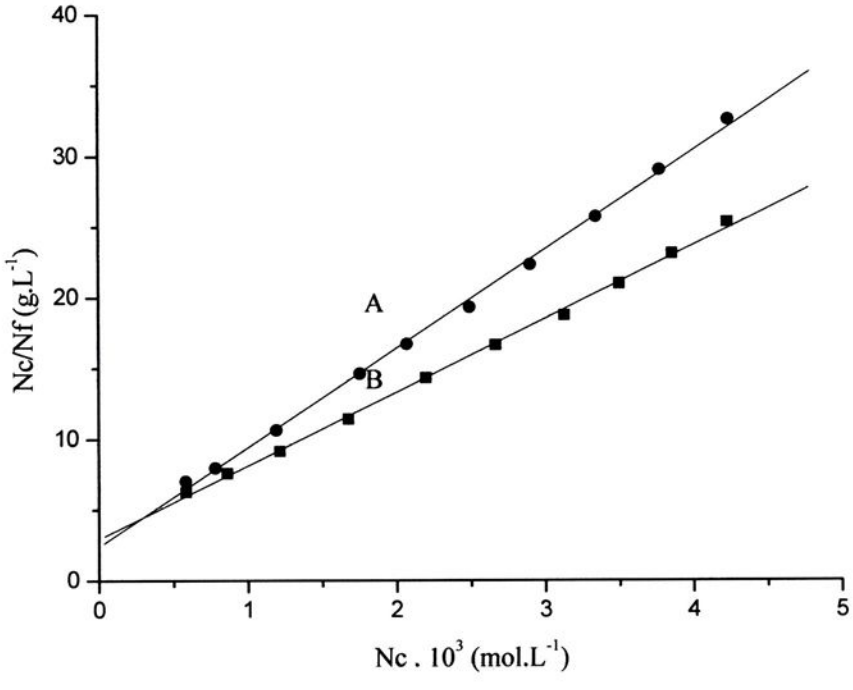


Figura 52. Isotermas linearizadas de adsorção do $ZnCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ.

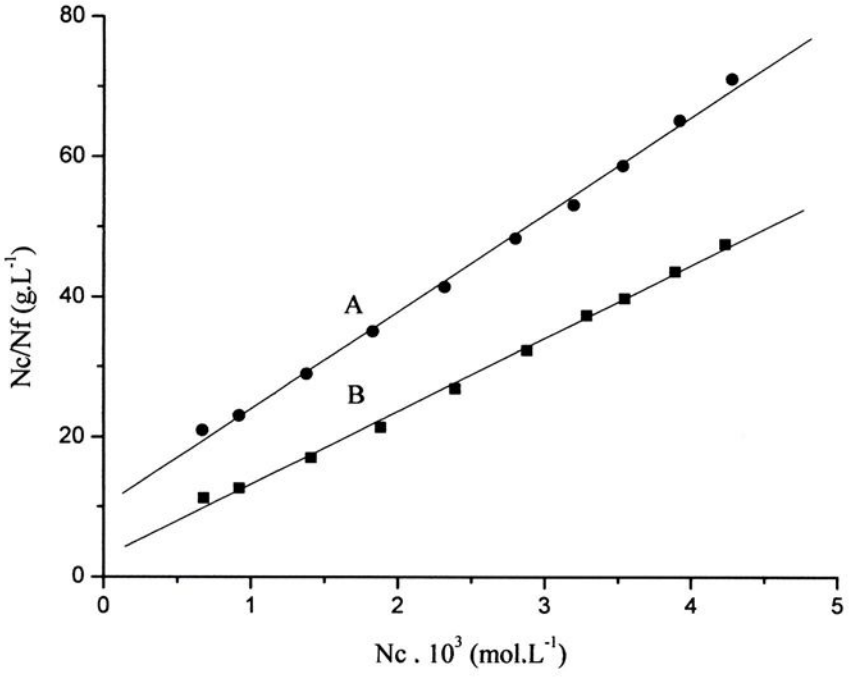


Figura 53. Isotermas linearizadas de adsorção do $Cd(NO_3)_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ.

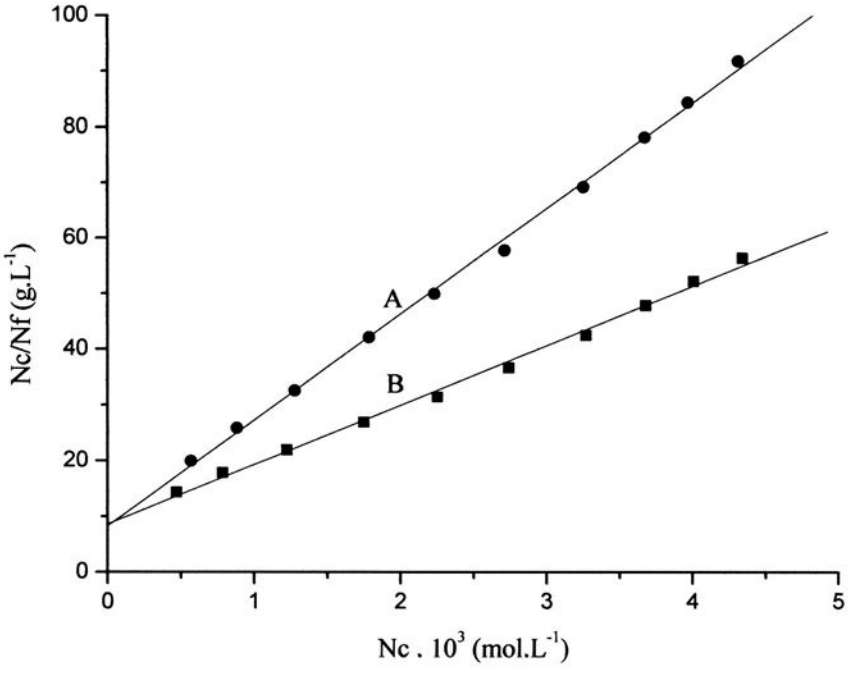


Figura 54. Isotermas linearizadas de adsorção do $NiCl_2$ em meio etanólico sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ.

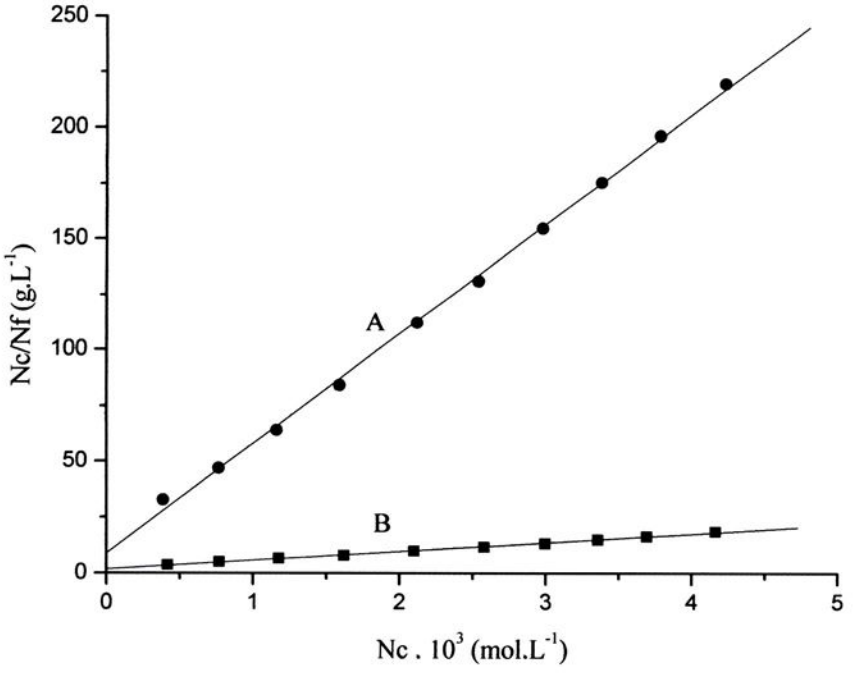


Figura 55. Isotermas linearizadas de adsorção do $CuCl_2$ em meio aquoso sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ.

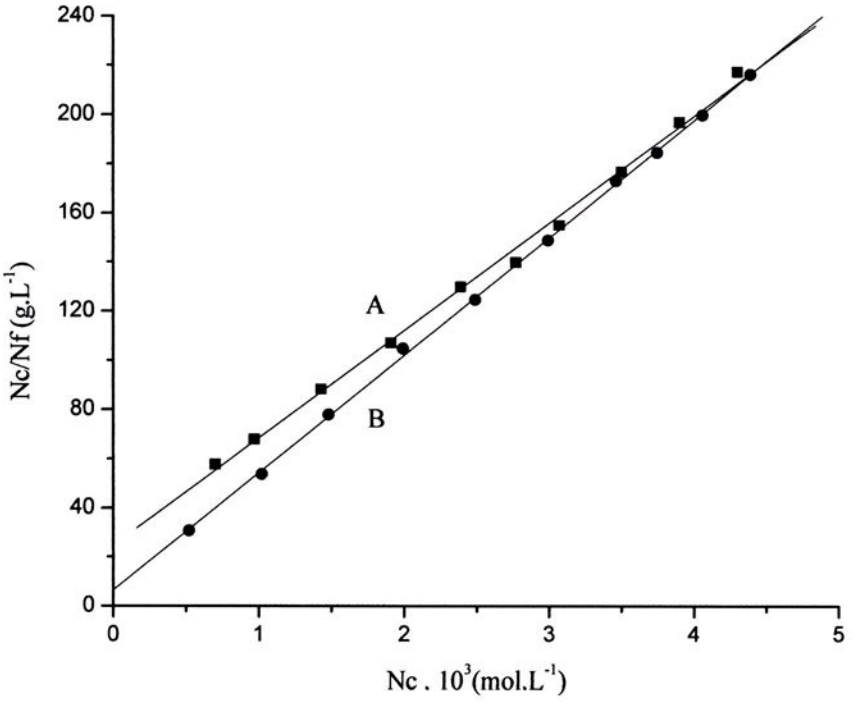


Figura 56. Isotermas linearizadas de adsorção do $CoCl_2$ em meio aquoso sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ.

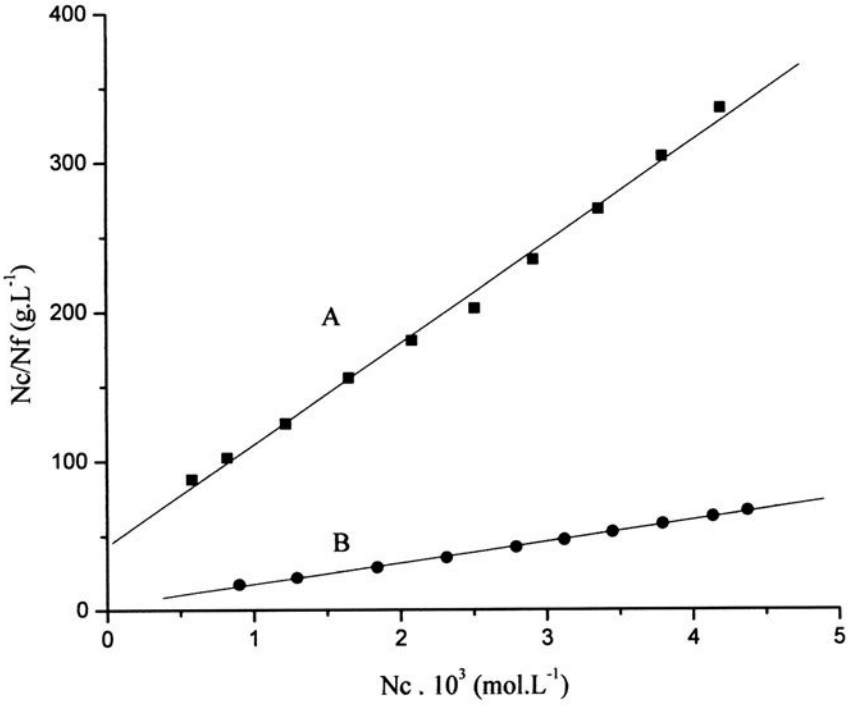


Figura 57. Isotermas linearizadas de adsorção do $ZnCl_2$ em meio aquoso sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ

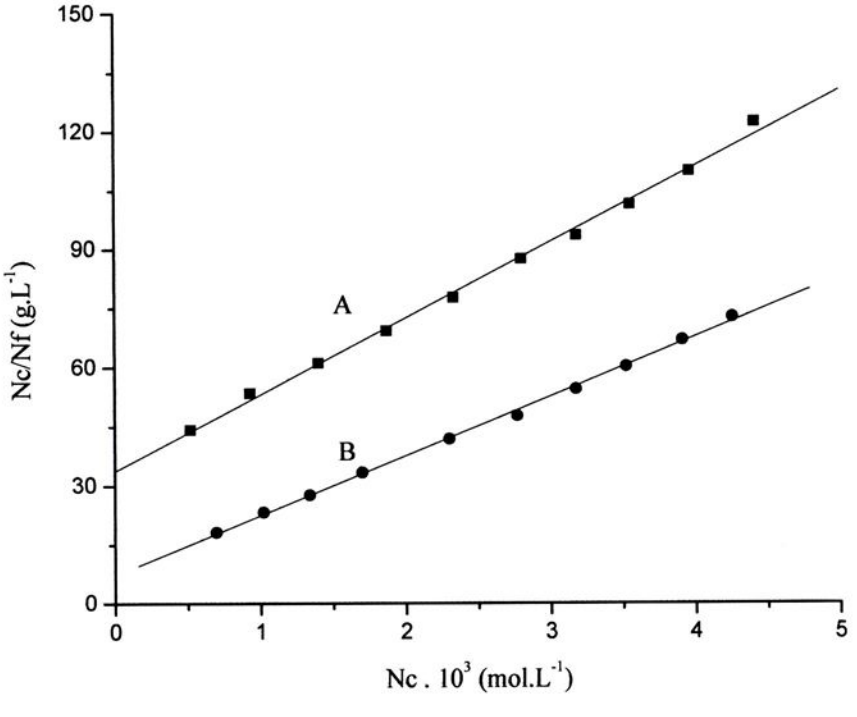


Figura 58. Isotermas linearizadas de adsorção do $Cd(NO_3)_2$ em meio aquoso sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ

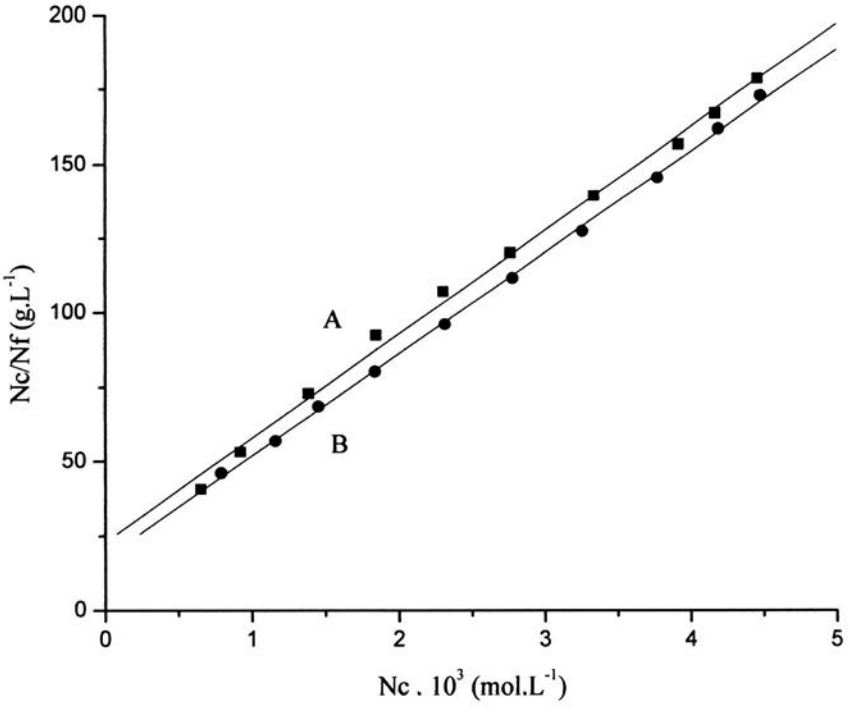


Figura 59. Isotermas linearizadas de adsorção do $NiCl_2$ em meio aquoso sobre: (A) ATZ-SILICA GEL (B) ATZ-SSQ

6 - CONCLUSÕES

A síntese de um oligômero poliédrico de silsesquioxano, que associado a sua aplicação é o principal objetivo deste trabalho, foi realizada com sucesso em duas etapas. Inicialmente, o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano foi sintetizado via condensação hidrolítica do 3-cloropropiltrietoxisilano. Em seguida, o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano reagiu com 3-amino-1,2,4-triazol, via substituição nucleofílica, resultando o octa-(3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano, ATZ-SSQ. O material ATZ-SSQ foi caracterizado por análise elementar de nitrogênio, FTIR, e espectroscopia de ^{13}C e ^{29}Si-RMN no estado sólido.

Visando a comparação das propriedades de adsorção do silsesquioxano cúbico modificado com 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ-SSQ) com outros adsorventes similares, uma superfície de sílica foi modificada com a mesma base orgânica. A sílica gel foi selecionada porque é um dos suportes mais utilizados em adsorção. Dessa forma, a superfície de uma sílica gel 60, com tamanho de partícula de 0,063-0,200 mm, foi inicialmente modificada via ligação química com grupos 3-cloropropiltrimetoxisilano, seguido da funcionalização com 3-amino-1,2,4-triazol, resultando a superfície funcionalizada ATZ-SILICA GEL. Este material foi caracterizado por análise elementar de nitrogênio e espectroscopia na região do infravermelho.

A preparação de ambos os materiais, ATZ-SSQ e ATZ-SILICA GEL, foi otimizada para garantir a máxima imobilização de grupos 3-amino-1,2,4-triazol.

A análise das isotermas construídas com base nos estudos de equilíbrio de adsorção das espécies MX_2 (M=Cu(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), e Ni(II);X=Cl^-, Br^-, ClO_4^-) com as superfícies funcionalizadas ATZ-SSQ e ATZ-SILICA GEL nos solventes etanol e água, permite as seguintes observações:

- A adsorção de íons metálicos seguiu aproximadamente o modelo de Langmuir.



- A capacidade específica de adsorção ($N_f^{máx}$) do material adsorvente ATZ-SSQ variou quando se empregou diferentes ânions de um mesmo íon metálico, em um determinado solvente. A ordem de capacidade específica de adsorção foi a seguinte: em meio etanólico, $CuCl_2$ >> $CuBr_2$ > $Cu(ClO_4)_2$, e $CoCl_2$ > $CoBr_2$ > $Co(ClO_4)_2$; em meio aquoso, $CuCl_2$ >>> $CuBr_2$ > $Cu(ClO_4)_2$, $CoCl_2$ > $CoBr_2$ > $Co(ClO_4)_2$. Um estudo semelhante a este foi relatado na literatura para ATZ-SILICA GEL, e os resultados são similares, com a diferença de que, no caso do ATZ-SSQ, as intensidades e as diferenças de adsorção entre a espécie $CuCl_2$ e os demais sais, em ambos os solventes, são mais acentuadas. [52]

- A variação na capacidade específica de adsorção do material ATZ-SSQ causada pela substituição dos contra-íons (ânions) de um mesmo íon metálico pode ser devido a diversos fatores. Os sais de cloreto adsorveram mais comparados aos sais de brometo e perclorato, e este efeito foi mais intenso no caso da adsorção de íons Cu(II) do que íons Co(II). Este fenômeno, pode ser tentativamente explicado, tomando em consideração que o ânion cloreto é levemente mais eletronegativo e menos polarizável do que o brometo, e estes fatores parecem estar facilitando a interação do íon metálico com as bases orgânicas na superfície do adsorvente.

- A substituição dos contra-íons cloreto e brometo pelo perclorato, um ânion com propriedades coordenantes menos intensas, reduziu apreciavelmente a adsorção dos íons Cu(II) e Co(II). A baixa afinidade do $Cu(ClO_4)_2$ e $Co(ClO_4)_2$ em relação a fase sólida ATZ-SSQ, em comparação com aquelas observadas para $CuCl_2$ e $CuBr_2$, é uma conseqüência da pobre habilidade de coordenação do ClO_4^- em comparação com Cl^- e Br^-, para com o íon metálico na fase de solução.

- Para um determinado íon metálico os valores de capacidade específica de adsorção de ambos os materiais mostraram a seguinte ordem nos solventes estudados: água << etanol. Esta é exatamente a seqüência contrária de ordem de polaridade e de valor da constante

dielétrica destes solventes. Portanto, o efeito está associado ao fato do solvente menos polar provocar menor efeito solvatante, propiciando maior interação do soluto com o ligante ancorado na superfície. É importante a função do solvente no fenômeno de adsorção na interface sólido-líquido. Pode estar presente em interações com o soluto e com o material adsorvente.

- As capacidades de adsorção de ambos os materiais organofuncionalizados, ATZ-SSQ e ATZ-SILICA GEL, em relação a um determinado íon metálico em um mesmo solvente é, em princípio, uma função do grau de funcionalização e do tipo de suporte, considerando constante a temperatura reacional.

Para todos os íons metálicos estudados, Cu(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), e Ni(II) e diferentes contra-íons Cl^-, Br^-, ClO_4^-, tanto em meio etanólico quanto aquoso, a ordem de capacidade de adsorção dos materiais adsorventes foi sempre a mesma: ATZ-SSQ >> ATZ-SILICA GEL.

A maior capacidade de adsorção do ATZ-SSQ, provavelmente, deve estar associada ao seu maior grau de funcionalização. Neste caso, este maior grau de funcionalização é devido à natureza do suporte utilizado (nano-partículas de silicato). As maiores diferenças entre as capacidades de adsorção dos dois materiais adsorventes ocorreu para a adsorção de $CuCl_2$, onde o ATZ-SSQ apresentou valores de $N_f^{máx}$ aproximadamente 4 e 12 vezes maiores do que o ATZ-SILICA GEL, para os meios etanólico e aquoso, respectivamente.

O material ATZ-SSQ apresentou uma elevada capacidade de adsorção ($N_0 = 5{,}64 \times 10^{-3}$ mols de grupos ATZ por grama) quando comparado ao ATZ-SÍLICA GEL ($N_0 = 0{,}41\ 10^{-3}$ mols de grupos ATZ), associada com uma alta afinidade por $CuCl_2$ em solução aquosa e de etanólica, sugerindo que o material estudado tem um grande potencial para uso analítico.

- As capacidades de adsorção dos íons metálicos, em solução aquosa e etanólica, pelos materiais organofuncionalizados, em termos de fração da superfície ocupada pelo metal (N_f^{max} / N_0), segue a ordem: ATZ-SILICA GEL > ATZ-SSQ. O ATZ-SILICA GEL



apresenta, para a adsorção de Cu(II) em etanol, um valor de $N_f^{máx}/No \approx 0,5$, o que parece indicar, em princípio, uma relação metal:ligante de 1:2 para o caso que apresenta maior capacidade específica de adsorção. Isto sugere que um íon Cu(II) está coordenado a duas moléculas de 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ). A base orgânica ATZ apresenta quatro átomos de nitrogênio, com um par de elétrons cada, com possibilidade de coordenar com os íons metálicos. A razão $N_f/No \approx 0,5$ parece indicar que o ATZ no ATZ-SILICA GEL atua como um ligante monodentado, e só um átomo de nitrogênio de cada molécula coordena com o íon metálico.

Ainda que o material ATZ-SSQ tenha apresentado maiores capacidades específicas de adsorção de íons metálicos do que o ATZ-SILICA GEL, devido ao seu maior grau de imobilização das moléculas 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ), a fração de cobertura ocupada pelo metal ($N_f^{máx}/No$) é sempre menor, ou seja, mais sítios ficam livres. Isto pode ser tentativamente explicado pelo maior número de partículas de silsesquioxano modificado do que de sílica funcionalizada por unidade de massa. Uma partícula de sílica gel é quarenta e três mil vezes maior (diâmetro médio da partícula de sílica gel: 0,13mm ou $1,3.10^6$ Å/diâmetro médio do POSS: 3ηm ou 30 Å[5] = 43.000) do que uma de silsesquioxano modificado. Sendo assim, os resultados parecem indicar que, geralmente, os íons Cu(II) podem estar coordenados a átomos de nitrogênio diferentes de "partículas" de oligômeros poliédricos de silsesquioxanos, devido ao maior número destas e ao efeito estérico.

O ATZ-SSQ mostrou uma excelente capacidade de adsorção quando comparado a adsorventes convencionais conhecidos, como aqueles derivados da sílica gel, que já são utilizados há bastante tempo. Portanto, o ATZ-SSQ parece ser um novo material adsorvente com potencial aplicação analítica em cromatografia, pré-concentração e separação.



7 - REFERÊNCIAS

1. 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**. v. 565 N°1-2, p. 159-164 (1998).

2. CARMO, D. R.; GUINESE, L. S.; DIAS FILHO. N.L.; STRADIOTTO, N. R., Thermolysis of octa (hydridodimethylsiloxy) octasilsesquioxane in pyridine media and subsequent toluidine blue O adsorption. **Applied Surface Science**. v. 235, p.449-459 (2004).

3. 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**. v. 15 p. 4555-4561 (2003).

4. LI, G. Z.; WANG, L.; TOGHIANI, H.; DAULTON, T. L.; PITTMAN. C. U. Jr., Viscoelastic and mechanical properties of vinyl ester (VE)/ multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxano (POSS nanocomposites and multifunctional POSS-styrene copolymers. **Polymer**. v. 43 p. 4167-4176 (2002).

5. LI, G.Z.; WANG, L.; NI, H.; PITTMAN, C. U. Jr., Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) Polymers and copolymer: A Review. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers Materials**. v. 11, p. 123-154 (2001).

6. LI, G. Z.; WANG, L.; TOGHIANI, H.; DAULTON, T. L.; KIYOHITO K.; PITTMAN. C. U. Jr., Viscoelastic and mechanical properties of Epoxy/ multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxano nanocomposites and Ladderlike polyphenylsilsesquioxane blends. **Macromolecules**. v. 31, p. 8686-8693 (2001).

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

7. MYA, K. Y.; HE, C.; HUANG, J.; XIAO, Y.; DAI, J.; SIOW, Y. P., Preparation and thermomechanicall properties of epoxy resins modified by octafunctional cubic silsesquioxano epoxzides. **Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry**. v.42, n° 14, p. 3490-3503 (2004).

8. PHILLIPS, S. H.; HADDAD, T. S.; TOMCZAK, S. J., Developments in nanoscience:polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**. v. 8, n° 1,p. 21-29 (2004).

9. SHENG, Y. J.; LIN, W. J.; CHEN, W. C., Network structures of polyhedral oligomeric silsesquixane based nanocomposites: A Monte Carlo study. **Journal of Chemical Physics**. v. 121, n°19, p.9693-9701 (2004).

10. CHOI, J.; YEE, A. F.; LAINE, R. M., Organic/ inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanos. Epoxy resins of octa(dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxide) silsesquioxane. **Macromolecules**. v. 36, n° 15, p. 5666-5682 (2003).

11. CHOI, J.; HARCUP, J.; YEE, A. F.; ZHU, Q.; LAINE, R. M., Organic/ inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanos. **Journal of the American Chemical Society**. v. 123, n° 46, p.11420-11430 (2001).

12. SCOTT, D. W., Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes. **Journal of the American Chemical Society.** v. 68, n° 3, p. 356-358 (1946).

13. BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T., Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**. v. 95, n°5, p. 1409-1430 (1995).

14. ALFAYA, R. V. S.; GUSHIKEM, Y., Aluminum Oxide Coated Cellulose Fibers Modified with *n*-Propylpyridinium Chloride Silsesquioxane Polymer: Preparation, Characterization, and Adsorption of Some Metal Halides from Ethanol Solution. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.213, n° 2, p. 438–444 (1999).

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

15. HENDAN, B. J.; MARSMANN, H. C., Silsesquioxanes as models of silica supported catalyst - I. [3-(diphenylphosphino)propyl]hepta[propyl]-[octasilsesquioxane] and [3-mercapto-propyl]-hepta[propyl]-[octasilsesquioxane] as ligands for transition-metal ions. **Applied Organometallic Chemistry**. v.13, n° 4, p. 287-294 (1999).

16. FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM. Y.; ALFAYA, R. V. S., Adsorption of $FeCl_3$, $CuCl_2$ and $ZnCl_2$ on silsesquioxane 3-n-propylpyridiniumchloride polymer film adsorbed on Al_2O_3 coated silica gel. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 178, n° 1-3, p. 135-141 (2001).

17. BURLEIGH, M. C.; MARKOWITZ, M. A.; SPECTOR, M. S.; GABER, B. P., Porous Polysilsesquioxanes for the Adsorption of Phenols. **Environmental Science and Technology**. v. 36, n°11, p. 2515-2518 (2002).

18. POZHIDAEV, Y. N.; PANEZHDA, E. V.; GRIGOR'EVA, O. Y.; KIRILLOV, A. I.; BELOUSOVA, L. I.; VLASOVA, N. N.; VORONKOV, M. G., Carbofunctional Polyorganylsilsesquioxanes as Sorbents for Some Rare Metals. **Doklady Chemistry**. v. 389, n° 4-6, p. 97-100 (2003).

19. CASTELLANOS, M.; VELIZ-FUENTES, R.; DE SAN MIGUEL, E. R.; DE GYVES, J., Pb(II) and Cd(II) adsorption behavior of a D2EHPA-loaded silsesquioxane. **Journal of the American Chemical Society**. v. 45, n°1, p. 684-685 (2004).

20. LEE, A.; LICHTENHAN, J. D., Viscoelastic responses of polyhedral oligosilsesquioxane reinforced epoxy systems. **Macromolecules**. v. 31, n, 15, p.4970-4974 (1998).

21. XU, H.; KUO, S. W.; LEE, J. S.; CHANG, F. C., Preparations, thermal properties, and Tg increase mechanism of inorganic/organic hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxanos. **Macromolecules**. v. 35, p. 8788-8793 (2002).

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

22. RAMÍREZ C.; ABAD, M. J.; BARRAL, L.; CANO, J.; DÍEZ, F. J.; LÓPEZ J.; MONTES, R.; POLO, J., Termal behaviour of a polyhedral oligomeric silsesquioxano with epoxy resin cured by diaminas. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 72, p. 421-429 (2003).

23. OLSSON, K., An improved method to prepare octa-(alkylsilsesquioxanes) $(RSi)_8O_{12}$. **Arkiv for Kemi**. v.13, n°4, p.367-378 (1959).

24. VORONKOV, M. G.; MARTYNOVA, T. N.; MIRSKOO, R. G; BELYL, V. I., Octavinylsilsesquioxane. **Zhurnal Obshchei Khimii**. v. 49, n° 7, p. 1522-1525 (1979).

25. MARCINIEC, B., Ed. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation. **Pergamon**. Press: New York, (1992).

26. BILINSKI, B.; SKLODOWSKA, M. C., Surface-molecule internactions in silica gels. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. p. 5146-5153 (2002).

27. DIAS FILHO, N. L., Adsorption and structure of copper (II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-aminothizole. **Polyhedron**. v. 18, p. 2241-2247 (1999).

28. DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C.; POLITO, W. L. ; RODRIGUES, E. E. S. R., Study of the complex formation between $Cu(ClO_4)_2$ and a funcionalized silica gel surface. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 5, n° 1, p. 53-57 (1994).

29. ANDREOTTI, I.E., **Sílica gel funcionalizada com piperazina-propriedades de adsorção de íons metálicos em meio etanólico**. Tese (Mestrado), Instituto de Química, Campinas (1989).

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

30. MONDE, T., Chemically modified silica, alumina, and related surfaces. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. Japan. p. 1012-1016 (2002).

31. BAILEY, D.C.; LANGER, S.H., Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts. **Chemical Reviews**. v. 81, n. 2, p.109-148 (1981).

32. ALKAN, M.; DOGAN M., Surface chemistry of silica gels. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. p. 5014-5027 (2002).

33. BURWELL, R., Modified silica gels as adsorbents and catalysts. **Chemtech**. p.370-377 (1974).

34. CADOGAN, D. F.; SAWYER, D. T., Gas-solid chromatography using various thermally actived an chemically modified silicas. **Analytical Chemistry**. v.42, n° 2, p.190-195 (1970).

35. UNGER, K.; BECKER, N.; ROUMELIOTIS, P., Recent developments in the evaluation of chemically bonded silica packings for liquid chromatography. **Journal of Chromatography**. v.125, p.115-127, (1976).

36. GRUSHKA, R., KIKTA, E. J., Chemically bonded stationary phases in chromatography. **Analytical Chemistry**. v.49, n° 12, p.1004A-1014A (1977).

37. BAILEY, D. C.; LANGER, S. H., Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts. **Chemistry Reviews**. v.81, n° 2, p.109-148 (1981).

38. MICHALSKA, Z. M.; WEBSTER, D. E., Supported homogeneous catalysts. **Chemtech**. p.117-122 (1975).

39. MICHALSKA, Z. M.; CAPKA, M.; STOCH, J., Silica-supported rhodium complexes. Relation between catalyst structure and activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.11, n° 2-3 p.323-330 (1981).

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

40. BRUST, O. E.; SEBESTIAN, I.; HALÁSZ, I., Stationäre phasen mit ≡Si-N≡ bindung für die flüssigkeitschromatographie. **Journal of Chromatography**. v.83, p.15-24 (1973).

41. DESTEFANO, J. J.; KIRKLAND, J. J., Heigh-performance silicone bonded phase column packing for gas chromatography. **Journal of Chromatographic Science**. v.12, p.337-343 (1974).

42. BOUMAHRAZ, M.; DAVYDON, V. Ya.; KISELEV, A.V., Separation of carbohydrates by liquid chromatography on silica gel, adding adsorption modificators to the element. **Chromatographia**. v.15, n°12, p.751-756 (1982).

43. LEYDEN, D. E.; LUTTRELL, G. H., Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation. **Analytical Chemistry**. v.47, n° 9, p.1612-1617 (1975).

44. TERADA, K.; NAKAMURA, K., Preconcentration of cobalt (II) in natural waters with 1-nitroso-2-naphthol supported on silica gel. **Talanta**. v.28, n° 2, p.123-125 (1981).

45. MARSHALL, M. A.; MOTTOLA, H. A., Performance studies under flow conditions of silica-immobilized. 8-quinolinol and its application as a preconcentration tool in flow injection/atomic absorption determinations. **Analytical Chemistry**. v.57, n° 3, p.729-733 (1985).

46. SUTTHIVAIYAKIT, P.; KETTRUP, A., Immobilization of 5-methylene-2-(2'-thiazolylazo)-anisole on silica and its application in preconcentration of palladium. **Analytical Chimica Acta**. v.169, p.331-337 (1985).

47. WATANESK, S.; SCHILT, A. A., Separation of some transition-metal ions on silica-immobilized 2-pyridine-carboxaldehyde phenylhydrazone. **Talanta**. v.33, n° 11, p.895-899 (1986).

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

48. DIAS FILHO, N. L., "Adsorption at Surface-Modified Silica Gels". **In Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. p. 191-203 (2002).

49. DIAS FILHO, N. L., Adsorption of Cu(II) and Co(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-mercaptoimidazole. **Microchimica Acta**. v.130, n° 4, p.233-240 (1999).

50. DIAS FILHO, N. L., Adsorption of CuX_2 (x=Cl, Br, and ClO_4) on a silica gel surface chemically modified with thiazolidine-2-thione from acetone and ethanol solutions. **Colloid Journal**. v.61, n° 2, p.212-218 (1999).

51. 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-as after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. **Analytical Letters**. v.32, n° 9, p.1807-1820 (1999).

52. DIAS FILHO, N. L., Adsorption of copper(II) and cobalt(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 3 - amino - 1,2,4 - triazole. **Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects**. v.144, n°1 - 3, p.219-227 (1998).

53. DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D.R., "Adsorption at Silica, Alumina and Related Surfaces". **In Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. p. 01-20 (2004).

54. DIAS FILHO, N.L.; GUSHIKEM, Y.; POLITO, W.L., 2-Mercaptobenzothiazole-clay as matrix for sorption and preconcentration of some metals from aqueous solution. **Analytica Chimica Acta**. v.306, p.167-172 (1995).

55. DIAS FILHO, N.L.; POLITO, W.L.; GUSHIKEM, Y., Sorption and preconcentration of some heavy metals by 2-mercaptobenzothiazole-clay. **Talanta**. v.42, p.1031-1036 (1995).

56. 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

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups. **Fuel**. p. 305-309 (2005).

57. ARMISTEAD, C. G.; TYLER, A. J.; HAMBLETON, F. H.; MITCHELL, S. A.; HOCKEY, J. A., Surface hydroxylation of silica. **Journal of Physical Chemistry**. v 73, n° 11, p. 3947-3953 (1969).

58. PERI, J. B.; HENSLEY, J. A. L., The surface structure of silica gel. **Journal of Physical Chemistry**. v. 72, n° 8, p. 2926-2933 (1968).

59. 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**. v. 27, n°. 3, p.378 (2004).

60. JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A., Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita–influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**. v. 27, n°. 5, p. 734 (2004).

61. 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**. v.38, p.2178-2184 (2004).

62. ZANINI, A. C.; OGA, S., **Farmacologia Aplicada**. 5ª ed. São Paulo, Atheneu , São Paulo (1994).

63. OCHOA, E. G.; GENESCA, J., Understanding the inhibiting properties of 3-amino-1,2,4-triazole from fractal analysis. **Surface and Coatings Technology**. v. 184, p. 322-330 (2004).

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

64. CHICHARRO, M.; ZAPARDIEL, A.; BERMEJO E.; MORENO, M., Determination of 3-amino-1,2,4-triazole (amitrole) in environmental waters by capillary electrophoresis. **Talanta**. v. 59, p. 37-45 (2003).

65. QUERTEMONT, E.; ESCARABAJAL, M. D.; Witte, P. D., Role of catalase in ethanol-induced conditioned taste aversion: a study with 3-amino-1,2,4-triazole **Drug and Alcohol Dependence**. v. 70, n° 1, p. 77- 83 (2003).

66. LÜTZENKIRCHEN, J., Surface complexation models of adsorption. **Encyclopedia of surface and colloid science. Sweden**. p. 5028-5046 (2002).

67. ALCÂNTARA, E.F., **Superfície de sílica gel suportada com acetilhidrazina-propriedades, caracterização e quimissorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn (II) em etanol e acetona.** Tese (Mestrado), Instituto de Química, Campinas (1987).

68. TÓTH, J., Adsorption isotherms. **Encyclopedia of surface and colloid science. Hungary**. p. 212-224 (2002).

69. METZ, C. R., **Físico química** Editora Mcgraw-Hill do Brasil p. 276-297 (1979).

70. MOREIRA, J. C., **Propriedades da sílica gel modificada com 2-mercaptobenzimidazol e sua aplicação na extração de íons metálicos**. Tese (Livre Docência), Instituto de Química – Unesp, Araraquara (1989).

71. DIAS FILHO. N. L., **Adsorção de Cu(II) e Co(II) sobre sílica gel funcionalizada com 3-benzemidazolpropil: formação dos complexos e propriedades estruturais**. Tese (Doutorado), Instituto de Física e Química de São Carlos (1993).

72. CHANGYOU, Y.; CHUNYE, H., Synthesis and characterization of cage-like octa(γ-chloropropyl) silsesquioxano. **Copyright**. v. 2, n°5, maio 2000. Disponível em: http://www.chemistrymag.org//cji/200/025026pc.htm. Acesso: 14 set. 2003.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

73. VOGEL, A I., **Análise inorgânica quantitativa**. 4ª ed., Rio de Janeiro, Guanabara (1981).

74. LAURENT'EV, V.I.; VORONKOV, M.G.; KOVRIGIN, V.M.; Z. L., Substituted Perethylhomooligosesquisiloxanes Studied By Chromatographic-Mass Spectrometry. **Zhurnal Obshchei Khimii**. v. 50, n° 2, p. 382-388 (1980).

75. TOMALIA, D. A.; BAKER, H.; DEWALD, J. R.; HALL, M.; KALLOS, G.; MARTIN, S.; ROECK, J.; RYDER, J.; SMITH, P.; A new class of polymers - starburst-dendritic macromolecules. **Polymer Journal**. v. 17, n° 1, p. 117 -132 (1985).

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

77. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T.C., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3ª ed., Rio de Janeiro, Guanabara (1979).

78. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T.C., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5ª ed., Rio de Janeiro, Guanabara (1991).

79. DIAS FILHO, N. L.; RODRIGUES, E.; GUSHIKEM, Y., Benzimidazole modified silica gel surface: ESR study of the adsorbed cobalt (II) complex. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 8, n° 4, p. 1-6 (1997).

80. LESSI, P., **Propriedades da sílica gel modificada com o grupo 2,5-di mercapto-1,3,4-Tiadiazol (Bismutoli) e sua aplicação na extração e separação de cátions metálicos em meio não aquoso**. Dissertação (mestrado), Instituto de Química – Unesp, Araraquara (1995).

81. DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; RODRIGUES, E.; MOREIRA, J. C.; POLITO, W. L., Adsorption and structure of Cu(II) adsorbed on a chemically modified silica gel

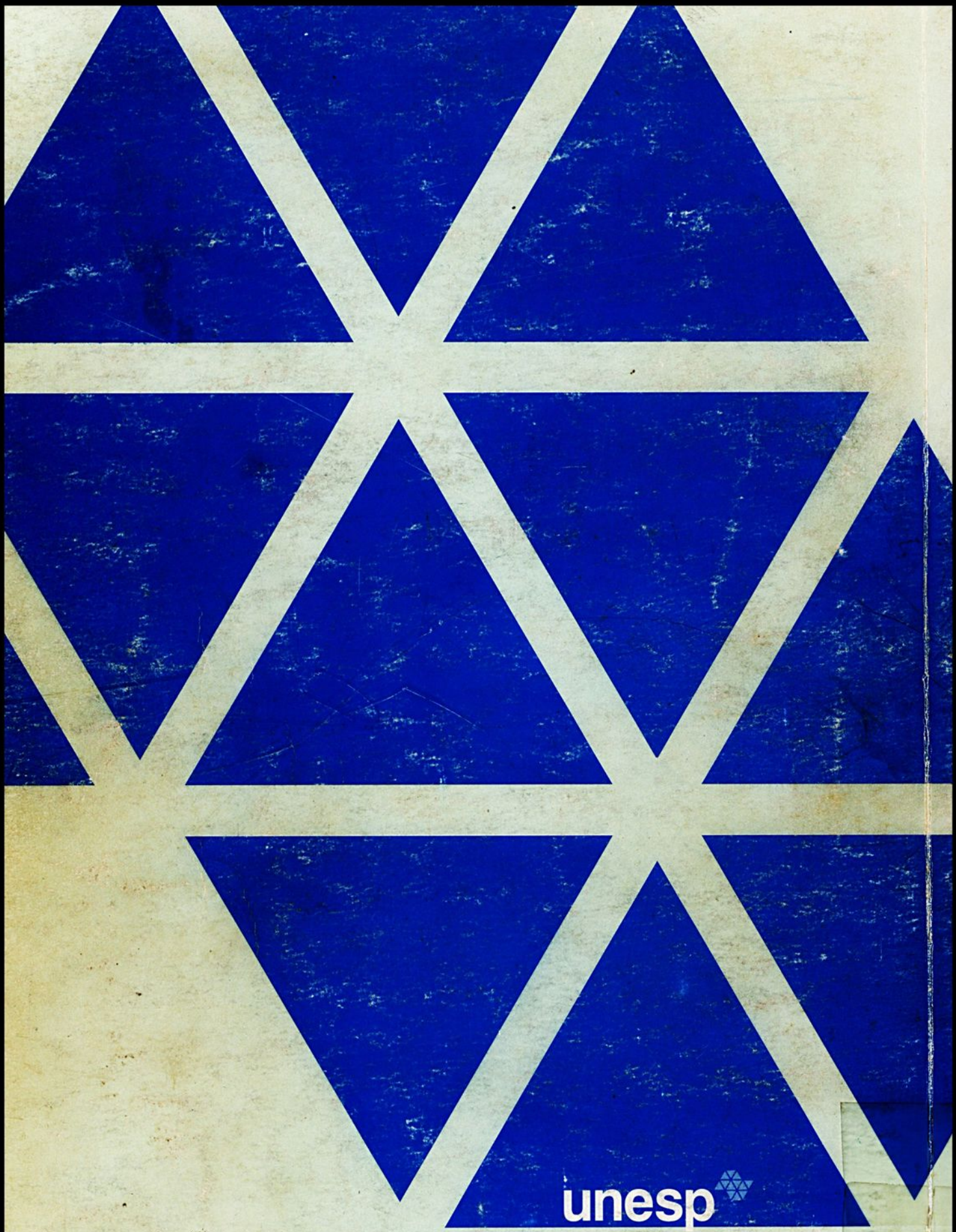
cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

surface with benzimidazole molecule. **Journal of the Chemical Society Dalton Transaction**. v.9, p.1493-1497 (1994).

82. DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; FRANCO, D. W.; SCHULTZ, M. S.; VASCONCELLOS, L. C. G., Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 2 - amino - 1, 3,4 - thiadiazole. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.141, p.181-187 (1998).
83. MACEDO. O., **Dicionário de Física**. Editora Nova Fronteira S.A. p. 74-75 (1976).
84. ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 3° Ed. New York, John Wiley & Sons (1976).

BCpIS - FEIS - UNESP





unesp
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Av. Brasil Centro, 56 - Centro
15.385-000 Ilha Solteira - SP
www.fqm.feis.unesp.br

