



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO - QUÍMICA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTES A BASE DE ÓXIDOS DE SILÍCIO
MODIFICADOS.**

ISAAC VAZ SOARES

Ilha Solteira-SP
Abril/2017



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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTES A BASE DE ÓXIDOS DE SILÍCIO
MODIFICADOS.**

ISAAC VAZ SOARES

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para
obtenção do título de Doutor em Ciência dos
Materiais.

Área de atuação: **Química dos Materiais**

Ilha Solteira-SP

Abril/2017

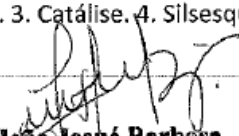
FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S676s Soares, Isaac Vaz.
Síntese e caracterização de suportes a base de óxidos de silício modificados.
/ Isaac Vaz Soares. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017
121 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2017

Orientador: Newton Luiz Dias Filho
Inclui bibliografia

1. Adsorção. 2. Metais. 3. Catálise. 4. Silsesquioxano. 5. Silica gel.



João José Barbosa

Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Diretor Técnico

CRB 5642/8

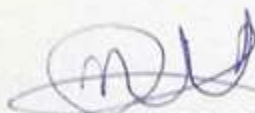
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTES A BASE DE SILÍCIO
MODIFICADOS COM 2-AMINO-5-(4-PIRIDIL) -1,3,4-TIADIAZOL: APLICAÇÕES
EM ADSORÇÃO, PRÉ-CONCENTRAÇÃO E CATÁLISE

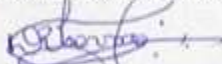
AUTOR: ISAAC VAZ SOARES

ORIENTADOR: NEWTON LUIZ DIAS FILHO

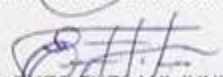
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS
MATERIAIS, área: QUÍMICA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:



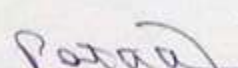
Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO
Departamento de Física e Química / Universidade do Extremo Sul Catarinense



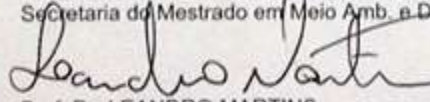
Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ENES FURLANI JUNIOR
Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio-Economia / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Profa. Dra. PATRÍCIA ALEXANDRA ANTUNES
Secretaria do Mestrado em Meio Amb. e Desenvolvimento Regional / Universidade Do Oeste Paulista



Prof. Dr. LEANDRO MARTINS
Departamento de Bioquímica e Tecnologia / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Ilha Solteira, 05 de abril de 2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, que sempre esteve ao meu lado; aos meus pais e irmãs, Delman, Darci, Michelle e Rebecca, por todo amor, incentivos e apoio em todos os sentidos durante toda minha vida.

E por todos os familiares que, direta ou indiretamente, me ajudaram. Sou muito grato por tudo que vocês fizeram por mim.

AGRADECIMENTOS

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

Primeiramente, a Deus por ter me sustentado por todo esse tempo e por ter me dado força nos momentos mais difíceis;

À minha família, meu pai Delman, minha mãe Darci e minhas irmãs Michelle e Rebecca pelo imenso amor, incentivo, confiança e compreensão;

À minha Vó Cida, pelas orações e conselhos;

Aos meus amigos da Republica Espoca (Rafa, Edu, Moisés vulgo Mestre, e Luizinho) que tiveram uma grande participação, traduzida em discussão, companheirismo, conselhos e principalmente a amizade;

Aos meus amigos do Champion League TéraPlay (Carlos Henrique, Wellington e Junior) que tiveram uma grande participação, principalmente com sua amizade e ajudando na hora de maior estresse;

Ao pessoal do núcleo NUSAM - NUCLEO DE SAUDE MENTAL de Ilha solteira, que me deu total apoio no momento mais crítico da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho pelos ensinamentos concedidos, amizade e confiança;

Aos amigos do laboratório de nanocompósitos por proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho, pela amizade e por me ajudarem incansavelmente;

Aos professores e funcionários do DFQ da UNESP Ilha Solteira, em especial a professora Rosângela da Silva de Laurentiz, e ao professor Devaney do Carmo Ribeiro pelas infatigáveis sugestões, apoio e explicações;

Ao professor Enes Furlani Junior do departamento de fitotecnia, tecnologia de alimentos e sócio economia da UNESP-FEIS pelas análises de GC-MS;

Ao professor Dr Vítor França Galvão por suas importantes contribuições na revisão gramatical de minha tese de doutorado.

A Capes pelo apoio financeiro.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.(Marthin Luther King)

RESUMO

Este trabalho descreve as sínteses e caracterizações de materiais à base de silício organofuncionalizados com 2-amino-5-(4-piridil)-1,3,4-tiadiazol (T_8 -Pr-APT e SG-Pr-APT) e 4 -amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (T_8 -Pr-APTT e SG-Pr-APTT). Os materiais foram caracterizados por: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido (RMN) e Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS). Nos estudos de batelada para os materiais, foram utilizados os íons metálicos de V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) e os solventes foram água e etanol. Determinou-se a dose de adsorvente na solução e o tempo de equilíbrio, na qual, para o material T_8 -Pr-APT em todos os meios para os metais Cu, Pb e Cr, a capacidade máxima de adsorção ocorreu em 60 mg de adsorvente e para os metais restantes de 100 mg de adsorvente, o equilíbrio de adsorção em ambos os meios foi de aproximadamente 20 minutos para os metais Cu, Pb e Cr e 30 minutos para os demais, enquanto que, para o SG-Pr-APT em todos os meios para os metais Cu e Cr, a capacidade máxima de adsorção ocorreu em 60 mg de adsorvente e para os metais restantes de 100 mg de adsorvente, o equilíbrio de adsorção em ambos os meios foi de aproximadamente 40 minutos para todos os metais estudados. Estudou-se ainda a capacidade máxima de adsorção (N_f) para os solventes, na qual a capacidade máxima se deu em meio etanólico > aquoso. Em seguida, as isotermas de adsorção foram ajustadas pelos modelos Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R). Para cinética de adsorção dos metais, foram usados três modelos cinéticos como pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich. Os modelos de Langmuir e Elovich foram os mais apropriados para descrever os dados de adsorção e cinética, respectivamente, de todos materiais. Os parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS° foram avaliados para os materiais e observou-se que a adsorção de todos os metais, independentemente do adsorvente utilizado, foi um processo endotérmico e espontâneo, devido aos valores positivos de entalpia e negativo de

energia livre de Gibbs, respectivamente. Os valores positivos da entropia indicam que o processo de adsorção é favorável e ocorre um aumento da desordem na interface sólido-solução. Estes resultados mostraram que os materiais possuem o mesmo comportamento termodinâmico. A atividade catalítica dos materiais suportados foram testados e comparados, utilizando complexo de molibdênio e tungstênio para epoxidação do 1-octeno, cicloocteno, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno, utilizando como oxidante o hidroperóxido de terc-butil (TBHP), onde ambos os materiais possuem semelhantes conversões e uma boa seletividade.

Palavras-chaves: Adsorção. Metais. Catalise. Silsesquioxano. Silica Gel.

ABSTRACT

This work describes how syntheses and characterizations of silicon-based materials organofunctionalized with 2-amino-5- (4-pyridyl) -1,3,4-thiadiazole (T₈-Pr-APT and SG-Pr-APT) and 4- Amino-5- (4-pyridyl) -4H-1,2,4-triazol-3-thiol (T₈-Pr-APTT and SG-Pr-APTT). The materials were characterized by: infrared spectroscopy (FTIR), ²⁹Si and ¹³C solid state nuclear magnetic resonance (NMR) and scanning electron microscopy with X-ray dispersive energy spectroscopy (SEM-EDS) V (III), Fe (III), Cr (III), Cu (II), Pb (II) and the solvents for ethanol and water. Determination of a adsorption dose in the solution and the equilibration time in quality for the T₈-Pr-APT material in all media for the Cu, Pb and Cr metals, a maximum adsorption capacity occurred in 60 mg of adsorbent and for the remaining 100 mg adsorbent, the adsorption equilibrium in both media for approximately 20 minutes for the Cu, Pb and Cr metals and 30 minutes for the others, whereas for the SG-Pr-APT at all means for Cu and Cr metals, a maximum adsorption capacity occurred at 60 mg adsorbent and for other 100 mg adsorbent, the adsorption equilibrium in both media was about 40 minutes for all metals studied. A maximum adsorption capacity (N_f) was also studied for the solvents, in which a maximum capacity is given in ethanolic > aqueous medium. Then, as adsorption isotherms were adjusted by the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R) models. For kinetics of adsorption of metals, three kinetic models were used as pseudo-first-order, pseudo-second order and Elovich. The Langmuir and Elovich models were more adequate to describe the adsorption and kinetic data, respectively, of all materials. The thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° and ΔS° were evaluated for the materials and it was observed that an adsorption of all metals, independently of the adsorbent used, for an endothermic and spontaneous process, for the enthalpy and negative positive values of Gibbs free energy , respectively. The positive entropy values indicate that the adsorption process is favorable and an increase in the disorder occurs at the solid-solution interface. These results show that the materials have the same

thermodynamic behavior. The catalytic activity of the supported materials was tested and compared using a molybdenum and tungsten complex for the epoxidation of 1-octene, cyclooctene, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol and styrene, Oxidant Or tert-butyl hydroperoxide (TBHP), where both materials have conversions and good selectivity.

Keywords: Adsorption. Metals. Catalisys. Silsesquioxane. Silica gel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas de silsesquioxanos com n = 4, 6, 8 e 10.	3
Figura 2 - Mecanismo de formação do cubo simplificado.	5
Figura 3- Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel	7
Figura 4 - Tipos de isotermas de adsorção.	9
Figura 5 - Representação esquemática da reação entre T ₈ -PrCl e APT	26
Figura 6 - Representação esquemática da reação entre T ₈ -Pr-APTT.	27
Figura 7 - Ativação da superfície da sílica gel	28
Figura 8 - Representação esquemática da metodologia para os testes de adsorção.	32
Figura 9 - Representação esquemática da reação do T ₈ -PrCl.....	34
Figura 10 - Espectro vibracional na região do infravermelho do T ₈ -PrCl.....	35
Figura 11 - Espectro RMN ¹³ C (A) e ²⁹ Si (B) do T ₈ -PrCl.	35
Figura 12 - Espectro na região do infravermelho do T ₈ -Pr-APT.	37
Figura 13 - Espectro de RMN ²⁹ Si no estado sólido do T ₈ -Pr-APT	38
Figura 14 - Espectro de RMN ¹³ C no estado sólido do T ₈ -Pr-APT.....	39
Figura 15 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do T ₈ -PR-Cl (A,C) e do T ₈ -PR-APT(B,D).	40
Figura 16 - Espectro na região do infravermelho do T ₈ -Pr-APTT.	41
Figura 17 - Espectro de RMN ²⁹ Si no estado sólido do T ₈ -Pr-APTT.	42
Figura 18 - Espectro de RMN ¹³ C no estado sólido do T ₈ -Pr-APTT.	43
Figura 19 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do T ₈ -PR-Cl (A,C) e do	44
Figura 20 - Reação de preparação da 3-cloropropil sílica gel.	45
Figura 21 - Espectro na região do infravermelho do 3-cloropropil sílica gel.....	46
Figura 22 - Espectro de Espectro de RMN ¹³ C no estado sólido do SG-PrCl.....	46
Figura 23 - Espectro de RMN ²⁹ Si no estado sólido do SG-PrCl.....	47
Figura 24- Espectro na região do infravermelho do SG-Pr-APT.	48

Figura 25 - Espectro de RMN ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido do SG-Pr-APT.	49
Figura 26 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do T ₈ -PR-Cl (A,C) e do	50
Figura 27- Espectro na região do infravermelho do SG-Pr-APTT.....	51
Figura 28 - Espectro de RMN ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido do SG-Pr-APTT.	52
Figura 29 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do SG-Pr-Cl (A,C) e do	53
Figura 30 - Espectro na região do infravermelho do complexo Mo.....	54
Figura 31 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do Mo.....	55
Figura 32 - Espectro na região do infravermelho do complexo W.	56
Figura 33 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do W.....	56
Figura 34 - Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção do V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) em água e etanol em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C – T ₈ -Pr- APT.....	57
Figura 35 - Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção do V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) em água e etanol em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C – SG-Pr- APT.....	57
Figura 36 - Efeito do tempo de contato do T ₈ -Pr-APT para os íons metálicos V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II), em água e etanol, em uma temperatura de 25°C.	59
Figura 37 - Efeito do tempo de contato do SG-Pr-APT para os íons metálicos V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II), em água e etanol, em uma temperatura de 25°C.	59
Figura 38 - Ilustra as isotermas de adsorção do V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) do T ₈ -Pr- APT.....	61
Figura 39 - Ilustra as isotermas de adsorção do V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) do SG- Pr-APT.....	61
Figura 40 - Efeito da temperatura na adsorção para o T ₈ -Pr-APT.	68
Figura 41 - Efeito da temperatura na adsorção para o SG-Pr-APT	69

Figura 42 - Cromatograma e espectro de massa do 1-Octeno e seu principal produto 1,2-epoxioctano.....	95
Figura 43 - Cromatograma e espectro de massa 1-octano e seu subproduto octanal.	96
Figura 44 - Cromatograma e espectro de massa cicloocteno e seu produto 1,2-epoxiciclooctano.....	97
Figura 45 - Cromatograma e espectro de massa do estireno e seu produto óxido de estireno.	98
Figura 46 - Cromatograma e espectro de massa do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol.....	99
Figura 47 - Curva analítica do 1-octano e seus principais produtos e subprodutos.	101
Figura 48 - Curva analítica do cicloocteno e seus principais produtos.	102
Figura 49 - Curva analítica do estireno e seu principal produto.....	103
Figura 50 - Curva analítica do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fator de separação adimensional e tipo de isoterma.	11
Tabela 2- Parâmetros das isotermas de adsorção de metais para o T ₈ -Pr-APT.....	63
Tabela 3 - Parâmetros de isoterma de adsorção de íons metálicos utilizando SG-Pr-APT em 25°C.	64
Tabela 4 - Valores dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para sistema de adsorção de íons metálicos com dois diferentes adsorventes em meio etanólico.	66
Tabela 5 - Valores dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para sistema de adsorção de íons metálicos com dois diferentes adsorventes em meio aquoso.....	67
Tabela 6 - Parâmetros Termodinâmicos para o T ₈ -APT em Etanol.	70
Tabela 7 - Parâmetros Termodinâmicos para o T ₈ APT em Água.	71
Tabela 8- Parâmetros Termodinâmicos para o SG-Pr-APT em Agua.....	71
Tabela 9 - Parâmetros Termodinâmicos para o SG-Pr-APT em Etanol.....	72
Tabela 10 - Parâmetros cromatográficos desenvolvidos para cada olefina.....	74
Tabela 11 – Conversões, Seletividade e frequências de reação (TOF) para epoxidação de diferentes olefinas na presença de TBHP para Mo.....	76
Tabela 12 – Conversões, Seletividade e frequências de rotação (TOF) para epoxidação de diferentes olefinas na presença de TBHP para W.	77

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

APT = 2-amino-5-(4-piridil)-1,3,4-tiadiazol

APTT = 4 -amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol

Ci8 = Cicloocteno,

cis-3 = cis-3-hexen-1-ol,

CPTES = 3-(cloropropil)trietoxisilano,

CPTMS = 3-(cloropropil)trimetoxisilano,

DBE = dibutil éter,

DMF = Dimetilformamida

EDS = Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X,

Est = Estireno,

FTIR = Espectroscopia na Região do Infravermelho,

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura,

Mo = Complexo organometálico de molibdênio

NCCH₃ = Acetonitrila,

1-oct = 1-octeno

POSS = Oligômero poliédrico de silsesquioxano,

RMN = Ressonância Magnética Nuclear,

SG-Pr-APT = [(2-amino-5-(4-piridil)-1,3,4-tiadiazol)propil] Silica Gel

SG-Pr-APTT = (4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol)propil Sílica Gel

T₈-Pr-APT = POSS ([2-amino-5-(4-piridil)-1,3,4-tiadiazol)propil] silsesquioxano

T₈-Pr-APTT = POSS [(4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol)propil] silsesquioxano,

T₈-Pr-Cl = POSS cloropropilsilsesquioxano

tans-3 = trans-3-hexen-1-ol,

TBHP = terc-butil hidroperóxido,

W = Complexo organometálico de tungstênio,

ΔG = Variação de energia de Gibbs,

ΔH = Variação da entalpia,

ΔS = Variação da entropia,

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	5
AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	8
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	v
SUMÁRIO.....	i
1 INTRODUÇÃO.....	3
1.1 Silsesquioxano (POSS).....	3
1.2 Sílica Gel	6
1.3 Adsorção.....	8
1.3.3 Termodinâmica de Adsorção.....	18
1.4 Complexos Metálicos	19
2 OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivos Gerais	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3 SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES	23
3.1 Parte experimental	23
3.1.1 Reagentes e Solventes	23
3.1.2 Sínteses.....	25
3.1.2.1 Síntese do 3-[Cloropropil]-silsesquioxano T ₈ -PrCl.....	25
3.1.2.2 Síntese do POSS [(2-amino-5-(4-piridil)-1,3,4-tiadiazol)propil] silsesquioxano T ₈ -Pr-APT.....	25
3.1.2.3 Síntese do POSS [(4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol)propil] silsesquioxano T ₈ -Pr-APTT	26
3.1.2.4 Ativação da superfície da sílica gel	27
3.1.2.5 Síntese do 3-Cloropropil Sílica Gel (SG-PrCl)	28
3.1.2.6 Síntese do [(2-amino-5-(4-piridil)-1,3,4-tiadiazol)propil Sílica Gel – (SG-Pr-APT) .	28

3.1.2.7 Síntese do (4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol)propil Sílica Gel – (SG-Pr-APTT)	29
3.1.2.8 Síntese do complexo organometálico $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$	29
3.1.2.9 Síntese do complexo organometálico $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$	30
3.1.2.10 Síntese dos catalisadores suportados	30
3.1.3 Efeito da Dose de Adsorvente na Adsorção	30
3.1.4 Estudo do Tempo de Equilíbrio	31
3.1.5 Estudo das Concentrações	31
3.1.5.1 Aplicação dos Modelos de Isotermas	33
3.1.6 Estudo Termodinâmico	33
3.2 Resultados e discussões	33
3.2.1 Síntese e caracterização do T ₈ -PrCl	33
3.2.2 Síntese e caracterização do T ₈ -Pr-APT	36
3.2.3 Síntese e caracterização do T ₈ -Pr-APTT	40
3.2.4 Síntese e caracterização do sílica gel	44
3.2.5 Síntese e caracterização do sílica gel APT	47
3.2.6 Síntese e caracterização do sílica gel APTT	51
3.2.7 Síntese e caracterização do complexo $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$	54
3.2.8 Síntese e caracterização do complexo $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$	55
4 ESTUDO DE ADSORÇÃO	57
4.1 Adsorção	57
5 CATÁLISE	73
5.1 Desenvolvimento dos métodos cromatográficos	73
5.2 Testes Catalíticos	75
5.3 Comparação das atividades catalíticas dos catalisadores	75
6 CONCLUSÃO	79
7 REFERÊNCIAS	81
8 APÊNDICE	94

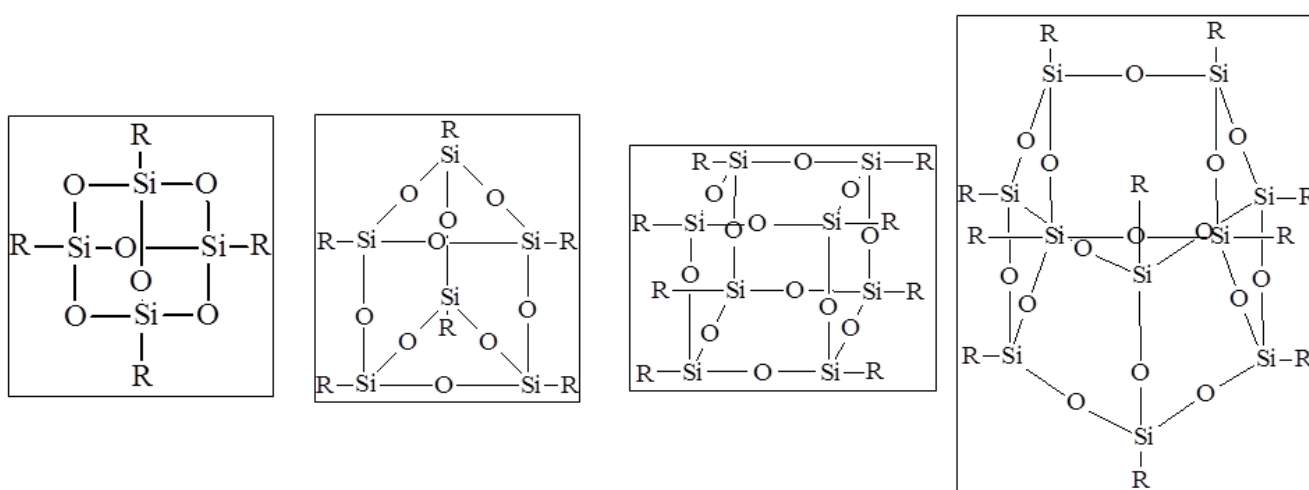
1 INTRODUÇÃO

1.1 Silsesquioxano (POSS)

Oligômero poliédrico de silsesquioxano denominado POSS, representam uma classe dos silicatos com características muito versáteis, pois podem ser organofuncionalizados com diversos grupos e em diversas aplicações. Esta classe é formada por silício-oxigênio, contendo extremidades de siloxano podendo suportar substituintes orgânicos e inorgânicos em seus átomos de silício.

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

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



Fonte: Elaboração do autor.

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

Os POSS são estruturas cúbicas de sílica com diâmetro de 0,53 nm e raio esférico de 1-3 nm, incluindo as unidades orgânicas periféricas ⁵⁻¹⁰.

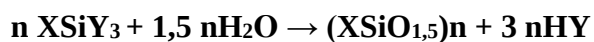
Este trabalho foi elaborado com o octasilsesquioxano com $n = 8$, escolhido para este trabalho em relação a seus análogos ($n = 6, 10$, etc.) devido a seu maior rendimento durante o processo de preparação e pelo fato de ter sido este mais estudado e reportado pela literatura.

O interesse na química dos POSS tem crescido quase exponencialmente nos últimos 50 anos e vem exercendo uma importante função na química e em ciência e engenharia dos materiais.

Os POSS são estruturas cúbicas de sílica com diâmetro de 0,53 nm e raio esférico de 1-3 nm, incluindo as unidades orgânicas periféricas ^{1,11-16}.

1.1.1 Mecanismo de Formação dos POSS

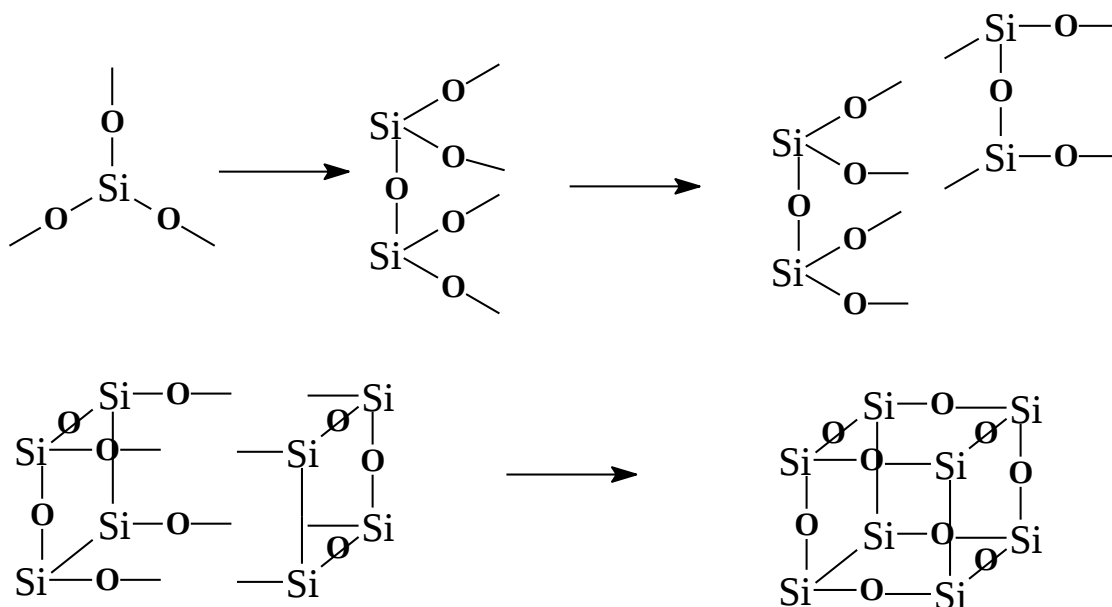
A formação dos oligosilsesquioxanos por condensação hidrolítica é uma poli condensação do monômero XSiY_3 que deverá ser efetuada em solvente diluído. A representação esquemática abaixo mostra a estequiometria da reação de condensação, que ocorre em várias etapas.



Nessa representação, X é um grupo substituinte quimicamente estável, como metil, fenil ou vinil e Y é um grupo substituinte altamente reativo, como Cl, OH ou OR ¹⁷⁻²².

Sprung e Guenther ²³ foram os primeiros a relatar sobre a hidrólise dos monômeros trifuncionais XSiY_3 que ocorre com a formação consecutiva de siloxano linear, cíclico, policíclico, e finalmente poliédrico como representado pela Figura 2.

Figura 2 - Mecanismo de formação do cubo simplificado.



Fonte: Elaboração do autor.

A maioria dos compostos poliédricos conhecidos atualmente são sintetizados por este método, porém é um método que consiste de etapas complexas e lentas. A condensação hidrolítica consiste de duas etapas, a primeira é a hidrólise do monosilano dando um trisilanol correspondente. A segunda etapa é a condensação do trisilanol formado, processo que possui várias etapas as quais envolvem a formação de diferentes estruturas intermediárias, para enfim produzir diferentes espécies e estruturas de silsesquioxanos então conhecidas.²¹ Muitos fatores podem influenciar na condensação hidrolítica, entre eles podem-se citar: a natureza do grupo X ; a natureza do grupo Y ; o solvente; a concentração de XSiY_3 ; a temperatura e o tempo de reação^{19,21,22,24}.

1.2 Sílica Gel

A sílica gel pode ser definido como um polímero amorfo, com aspecto semelhante a uma rede tridimensional rígida de partículas contínuas, irregulares e estáveis, formadas a partir da condensação do ácido silícico, Si(OH)_4 ^{25,26}.

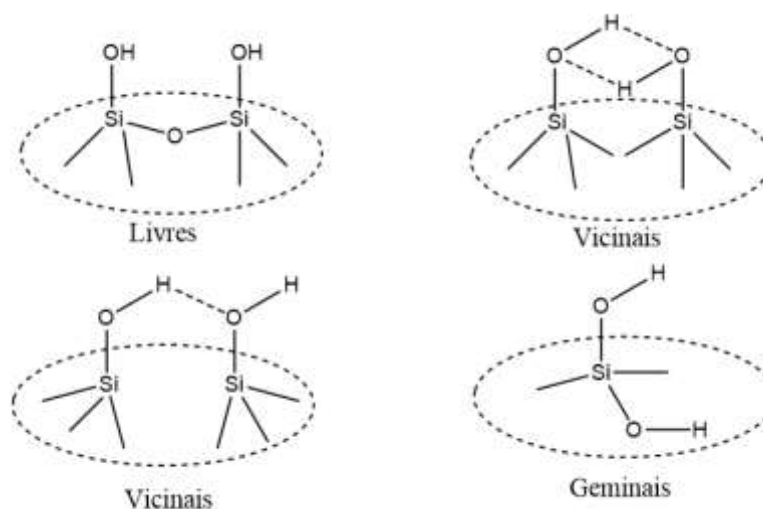
A sílica gel apresenta em sua estrutura unidades tetraédricas de SiO_4 , distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) no seu interior. As sílicas comerciais geralmente possuem área superficial específica de 300 a 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, com diâmetro médio de poros de 20 a 150 Å e contem como impureza íons sódio (I), cálcio (II), ferro (III) alumínio (III) e titânio (IV) na ordem de 0,01% a 0,05% cada um ^{27,28}.

Por ser um material poroso, a sílica gel se sobressai de outros sólidos, devido a sua capacidade de adsorver gases, vapores ou sólidos. Isto favorece o seu uso em diversas áreas como suporte de catalisadores homogêneos ^{25,29}, cromatografia ³⁰⁻³³, adsorção de íons metálicos em soluções aquosas e não aquosas e na pré-concentração de íons metálicos ^{34,35}.

Em condições normais, a superfície da sílica gel é constituída por grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) não condensados, que exercem importantes funções nos processos de adsorção, bem como água ligada de várias maneiras, enquanto que no interior do sólido aparecem as ligações do tipo siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) ^{25,26,34,35}.

Os grupos silanóis interagem fortemente com moléculas de água, alcoois, cetonas, entre outras, devido à formação de pontes de hidrogênio. Os prováveis tipos de grupos silanóis distribuídos sobre a superfície da sílica gel são os grupos hidroxilas livres e os grupos hidroxilas pareados (geminais e vicinais) como representados na Figura 3

Figura 3- Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel



Fonte: Adaptado de ANDREOTTI (1990)¹⁶

Nos grupos silanóis isolados (ou livres) os átomos de silício na superfície possuem três ligações direcionadas à estrutura principal e uma quarta ligação unida a um único grupo OH . No grupo silanol vicinal (ou ponte de silanol) os dois grupos silanóis simples estão unidos a dois diferentes átomos de silício próximos e unidos entre si por pontes de hidrogênio. Os grupos siloxanos também são encontrados na superfície da sílica gel, porém em proporções menores, e menos ativos à adsorção.

A adsorção de agentes químicos na sílica pode ser dificultada pela presença de moléculas de água em sua superfície^{25,34,35}. A ativação da sílica gel, por meio de tratamento térmico à 150°C , é suficiente para remoção das moléculas de água sem prejudicar a estrutura superficial^{25,26}. A remoção da água fracamente adsorvida ocorre até temperatura de 100°C - 200°C , é um processo reversível e também pode ser removida por solventes. Já as moléculas de água ligadas por ligações coordenadas, ligações que se formam entre um par de elétrons livres do oxigênio da molécula de água e os orbitais “d” vazios do átomo de silício, são removidas a partir de 200°C . A ativação a temperaturas mais elevadas reduz a atividade da superfície da sílica gel devido à remoção de grupos silanóis. O aquecimento entre 200°C e 400°C leva à condensação

de muitos grupos silanóis vicinais e geminais com liberação de mais água e formação de grupos siloxanos. Em 400°C começa a condensação dos grupos silanóis livres, aumentando a quantidade de grupos siloxanos. Isso promove a existência de grupos –OH livres - isolados, dificultando assim, a reidratação. Em torno de 750°C estarão presentes apenas grupos silanóis livres – isolados, em torno de 1,3 grupos.nm⁻².

Estudos mostram que a concentração dos grupos silanóis (–OH) na superfície da sílica gel após ser submetida a um aquecimento de 120°C-150°C, varia de 4,5 a 8,0 grupos OH.nm⁻², dependendo do tipo de sílica³⁶⁻³⁹. Geralmente é aceito que a quantidade de grupos OH situa-se entre 4 e 5 grupos OH por nm².

1.3 Adsorção

A adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida^{13,40}.

Pode-se dividir a adsorção em dois tipos: física e química^{14,15,40}. A adsorção física é rápida, não específica e reversível, na qual o adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos)¹³, cuja energia de ligação substrato-adsorvato apresenta um valor entálpico máximo de 20 KJ mol⁻¹. Já a quimissorção diverge do valor anterior, uma vez que as interações são de natureza iônica e/ou covalente, podendo chegar a um valor entálpico que varia de 250 a 500 KJ mol⁻¹ sendo irreversível, instantâneo e específico^{13,40}.

A relação entre a quantidade adsorvida (x) e a concentração (c) é conhecida como a isoterma de adsorção¹³.

Utilizando a Equação 1, pode-se calcular a quantidade de íons metálicos adsorvidos

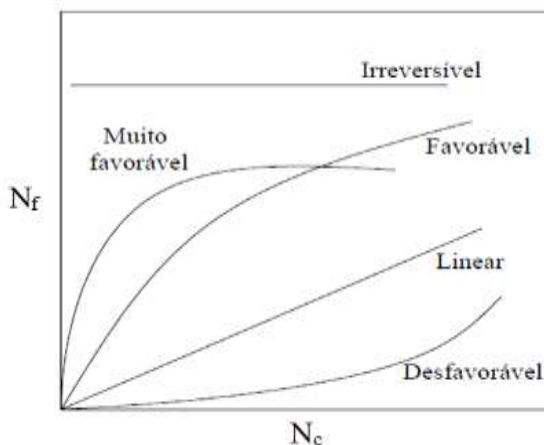
$$N_f = \left[\frac{(C_0 - C)}{m} \right] \times V \quad (1)$$

Na qual N_f é o número de mols fixos na matriz, C_0 e C são as concentrações iniciais e sobrenadantes dos íons metálicos, m é a massa de substrato e V é o volume de solução empregado no experimento¹³.

1.1.1 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção reflete basicamente a interação entre solutos e adsorventes até o ponto em que o estado de equilíbrio seja atingido¹⁶. Vários modelos de isoterma, ajustados aos dados de isoterma, têm sido relatados na literatura para verificar a eficácia de adsorventes, como Langmuir⁴¹, Freundlich⁴², Temkin⁴³ e Dubinin, Zaverina e Radushkevich (D-R)⁴⁴. Uma das características mais importantes de um adsorvente refere-se à quantidade de substância acumulada ou retirada da superfície deste⁴⁵. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (N_f) em função da concentração de adsorvato (N_c) em solução a uma temperatura constante. A Figura 4 mostra algumas formas mais comuns de isotermas⁴⁵.

Figura 4 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Silva (2005)⁴⁵

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não demonstrando uma capacidade máxima para adsorção⁴⁵. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não-favoráveis em virtude da baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são raras, mas significativamente relevantes para entender o processo de regeneração, isto é, a transferência da massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável⁴⁵.

1.1.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que ocorre a adsorção homogênea^{41,47}. Para que os dados se ajustem a esta isoterma, três condições básicas devem ser satisfeitas:

- (I) A adsorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada;
- (II) Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros em termos energéticos e a superfície de adsorção é perfeitamente uniforme, sendo que a capacidade de uma molécula ser adsorvida em certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos;
- (III) Pressupõe-se que não existam interações entre as moléculas adsorvidas⁴⁹.

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

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

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

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

Em que N_c é a concentração de soluto remanescente na solução após o equilíbrio ser atingido em mmol L^{-1} ; N_f é a quantidade de soluto adsorvida, na mesma condição, em mmol g^{-1} ; $N_{f \max}$ representa a capacidade máxima de adsorção na monocamada e b pode ser assumido como uma constante de equilíbrio aparente para o processo de adsorção⁴⁸. As constantes de Langmuir, $N_{f \max}$ e b , são obtidas por meio da inclinação e interseção da reta gerada pelo gráfico (N_c / N_f) versus N_c .

Para prever a eficiência do processo de adsorção, o parâmetro adimensional (**Tabela 1**) de equilíbrio é determinado pela seguinte equação^{49,50}:

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

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

Tabela 1 - Fator de separação adimensional e tipo de isoterma.

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

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

1.1.1.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve que ocorre adsorção em multicamada e tem sido empregada para estabelecer uma relação matemática entre as quantidades de soluto adsorvidas e as concentrações do mesmo em solução, no equilíbrio^{42,48}. A equação que representa a isoterma de Freundlich pode ser vista abaixo, na sua forma original (**Equação 5**) ou na sua forma linearizada (**Equação 6**).

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

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

Na qual N_f representa a concentração de soluto adsorvida (em mmol g^{-1}), N_c representa a concentração do soluto na solução após o equilíbrio ser atingido (mmol L^{-1}) e K_F (em mmol g^{-1}) e $1/n$ são parâmetros relacionados à capacidade máxima de adsorção na multicamada do adsorvente⁴⁸.

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

1.1.1.3 Modelo de Temkin

O modelo de Temkin considera os efeitos de algumas interações indiretas adsorvato – adsorvato em isotermas de adsorção^{43,51}. O modelo de Temkin também sugere que, por causa de algumas interações, os calores de adsorção, geralmente, diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. A isoterma Temkin tem sido normalmente aplicada na seguinte forma^{43,52}:

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

Podendo ser reescrita como:

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

Na qual N_f é a quantidade de adsorvato adsorvido (mmol/g), N_c a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (mmol L⁻¹), A é a constante de equilíbrio da ligação (L/mmol) e B (adimensional) está relacionado com o calor de adsorção, na qual $B=RT/b$. As constantes de Temkin (A e B) podem ser calculadas por meio do gráfico N_f versus $\ln N_c$ ^{43,51}.

1.1.1.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) é essencial, pois através deste modelo torna-se possível determinar se a adsorção ocorre por quimissorção (química) ou por fisissorção (física)^{44,51}. A forma linear da D-R isoterma é apresentada como a seguinte equação:

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

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

Na qual N_f e $N_{f \max}$ têm os mesmos significados já mencionados, B_1 é constante energética ($\text{mmol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε é o potencial de Polanyi (sendo R a constante dos gases $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin e N_c a concentração do adsorvato na solução^{44,51}.

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

O valor médio da energia livre da adsorção, E (KJ mol^{-1}), pode ser calculada usando o parâmetro B_1 do modelo D-R obtido da **Equação 9** da seguinte forma^{44,51}:

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

O valor médio de energia livre da adsorção fornece informações sobre a adsorção ser química ou física. Se o valor variar de $1-8 \text{ KJ mol}^{-1}$ a adsorção pode ser considerada como física, se $8-16 \text{ KJ mol}^{-1}$ química⁵¹.

1.1.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução^{53,54}.

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

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

1.1.2.1 Modelos Cinéticos

Existem muitos modelos cinéticos que podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Abaixo, estão descritos os modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão de filme e intrapartícula. Tais modelos foram escolhidos por apresentarem bons resultados de cinética de adsorção de íons metálicos⁵⁵.
Verificar com 57

1.1.2.1.1 Modelo pseudo-primeira Ordem

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

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

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

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

Na qual N_f e N_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t dado em mmol/g, K_1 é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-primeira ordem ($L \text{ min}^{-1}$) e t é o tempo da adsorção em minutos.

Na **Equação 13**, apresentada na forma linearizada, pode-se obter os valores de N_f e k_1 por meio do gráfico de $\ln (N_f - N_t)$ versus t ^{56,57}.

1.1.2.1.2 Modelo Pseudo-segunda Ordem

A cinética de Pseudo-segunda ordem pode ser expressa através da **Equação 14**⁵⁸:

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

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

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

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

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

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

Conforme as Equações 16 e 17, baseando-se no modelo cinético Pseudo-segunda ordem, é possível calcular a taxa inicial de adsorção (h) e o tempo da meia-adsorção ($t^{1/2}$)⁵⁹.

1.1.2.1.3 *Modelo de Elovich*

A equação de Elovich tem sido empregada para descrever o mecanismo de quimissorção do adsorvato em uma superfície sólida sem ocorrer a dessorção do produto, mas também para simulação da cinética de adsorção em líquidos⁴⁵. A equação de Elovich pode ser descrita como^{57,60-62}:

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

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

Para simplificar a equação de Elovich, assume-se que $a \cdot b \cdot t \gg 1$, e dado que $t = 0$, $n_t = 0$ e para $t = t$, $n_t = n_t$, a forma final da equação é ^{57,60}:

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

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

1.3.3 Termodinâmica de Adsorção

O estudo termodinâmico consiste na determinação de parâmetros como entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs (ΔG°), que indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Além disso, o valor de ΔH° fornece não só informação sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente como também se o processo envolve adsorção física ou química⁵². A constante de equilíbrio de adsorção (K_e) pode ser definida pela seguinte expressão⁴⁷:

$$K_e = \frac{N_f}{N_c} \quad (20)$$

Na qual N_f e N_c são as quantidades do adsorvato sobre o adsorvente no equilíbrio (mmol/g) e a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (mmol L⁻¹), respectivamente⁴⁷.

A variação de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) de adsorção foi estimada a partir da seguinte equação⁴⁷.

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (21)$$

Em que R é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹, e T é a temperatura em Kelvin.

Plotando-se $\ln K_e$ em função de $1/T$ e linearizando a curva, obtém-se uma reta ($y = Ax + B$) onde A é o coeficiente angular que corresponde a $-\Delta H/R$ e B a interseção da reta que corresponde a $\Delta S/R$. Assim, os valores de ΔH e ΔS são obtidos conforme Equações 22 e 23.

$$\Delta H = -A.R \quad (22)$$

$$\Delta S = B.R \quad (23)$$

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (24)$$

1.4 Complexos Metálicos

Em complexos do tipo Hexacarbonil de molibdênio $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e/ou hexacarbonil de tungstênio $[\text{W}(\text{CO})_6]$ quando na presença de uma bases de Lewis (acetonitrila e aminas), pode ocorrer a substituição de um ou mais grupos carbonilas por meio de ativação térmica, levando à obtenção de complexos $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ ou $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ ⁶³.

A partir da reação de $[\text{M}(\text{CO})_6]$ em acetonitrila e constante refluxo sintetizaram os complexos fac- $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ou W) que podem ser usados como precursores de uma grande variedade de complexos organometálicos através de reação de substituição ou adição oxidativa, incluindo complexos com ligantes do tipo π -alil, halogênios e carbonilas⁶⁴. Nestas mesmas condições, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ em refluxo com acetonitrila e na presença de um halogênio de alil resulta na formação de complexos do tipo $[\text{MoX}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$). Estes tipos de complexos possuem alta flexibilidade sintética, pois permitem a substituição da molécula de acetonitrila, que são altamente lábeis, por ligantes nitrogenados e dos halogênios⁶⁵.

Os complexos do tipo $[\text{MX}_2(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{I}, \text{Br}$) foram preparados em meados dos anos 1980 por P. K. Baker e seus colaboradores⁶⁶. Este complexo é preparado através da reação do $[\text{W}(\text{CO})_6]$ e/ou $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, em refluxo de acetonitrila e em seguida adiciona-se Br_2 ou I_2 que por, reação de adição oxidativa, formam os complexos

organometálicos heptacoordenados $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ou $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ respectivamente ⁶⁷.

Os quatros tipos de estruturas mais habituais para um complexo $[\text{ML}_7]$ são: Octaédrica de face centrada, Prisma trigonal de face centrada, Geometria 4:3 e Bipirâmide pentagonal.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- Sintetizar e caracterizar novos adsorventes à base de silício. Silsesquioxano e Sílica Gel funcionalizados com 2-amino-5-(4-piridil)-1,3,4-tiadiazol e 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol.
- Aplicar os materiais organofuncionalizados em testes de adsorção em banho finito (processo de batelada) em soluções sintéticas de íons metálicos em meio aquoso e etanólico.
- Testar e comparar as atividades catalíticas dos complexos organometálicos de Mo e W ancorados nos materiais funcionalizados com compostos orgânicos em reações de oxidação das olefinas 1-octeno, cicloocteno, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno.

2.2 Objetivos Específicos

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

1. Preparar e caracterizar os materiais:

➤ **T₈-Pr-APT, T₈-Pr-APTT, SG-Pr-APT e SG-Pr-APTT**

- Espectroscopia na região do infravermelho;
- Ressonância magnética nuclear de ¹³C e ²⁹Si;
- Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

2. Aplicar os adsorventes em testes de adsorção em banho finito (processo de batelada) dos íons V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II), em água e etanol:

- Adsorção expressa em isotermas de adsorção;

- Efeito da dose de adsorvente na solução;
 - Tempo de equilíbrio de adsorção;
 - Variação da concentração dos íons metálicos.
- Aplicar os modelos teóricos de adsorção para os três adsorventes em água e etanol.
- Langmuir;
 - Freundlich;
 - Temkin;
 - D-R.

Estudar os modelos cinéticos em solução aquosa e etanólica para os adsorventes **T₈-Pr-APT** e **SG-Pr-APT**

- Pseudo-primeira-ordem;
- Pseudo-segunda-ordem;
- Elovich;

Estudar os parâmetros termodinâmicos do processo: ΔG , ΔS e ΔH em etanol para os materiais **T₈-Pr-APT** e **SG-Pr-APT**

3. Testar e comparar as atividades catalíticas dos catalisadores:

- % de Conversão
- TOF
- Seletividade

3 SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES

3.1 *Parte experimental*

Nas sínteses dos materiais precursores, complexos organometálicos, catalisadores foram utilizados vários solventes e reagentes, os quais estão resumidamente apresentados a seguir:

3.1.1 *Reagentes e Solventes*

- ✓ Metanol anidro (Aldrich): produto com pureza de 99,8%;
- ✓ Ácido clorídrico (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 37% de pureza;
- ✓ 3-Cloropropiltrietoxissilano (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- ✓ Tolueno anidro (Aldrich): produto com pureza de 99,8%;
- ✓ 2-Amino-5-(4-pyridinyl)-1,3,4-thiadiazole (Aldrich): o produto foi utilizado como adquirido, com 97% de pureza;
- ✓ 4-Amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (Aldrich): o produto foi utilizado como adquirido, com 97% de pureza;
- ✓ N,N - Dimetilformamida (Aldrich): produto com pureza de 99,9%;
- ✓ Etanol (Aldrich): produto com pureza de 99,5%;
- ✓ Hexacarbonila de tungstênio (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- ✓ Hexacarbonila de molibdênio (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 98% de pureza;

- ✓ Acetonitrila grau HPLC (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 99% de pureza;
- ✓ Brometo de alil (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- ✓ 1-octano (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 98% de pureza;
- ✓ Ciclooctano (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 95% de pureza;
- ✓ Cis-3-hexan-1-ol (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 98% de pureza;
- ✓ Trans-3-hexan-1-ol (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- ✓ Estireno (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 99% de pureza;
- ✓ Diclorometano (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 99% de pureza;
- ✓ Cloreto de Vanádio (III) (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- ✓ Cloreto de Ferro (III) (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- ✓ Cloreto de Cromo (III) (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 99% de pureza;
- ✓ Cloreto de Cobre (II) (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- ✓ Cloreto de Chumbo (II) (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 98% de pureza

3.1.2 Sínteses

3.1.2.1 Síntese do 3-[Cloropropil]-silsesquioxano T_8 -PrCl

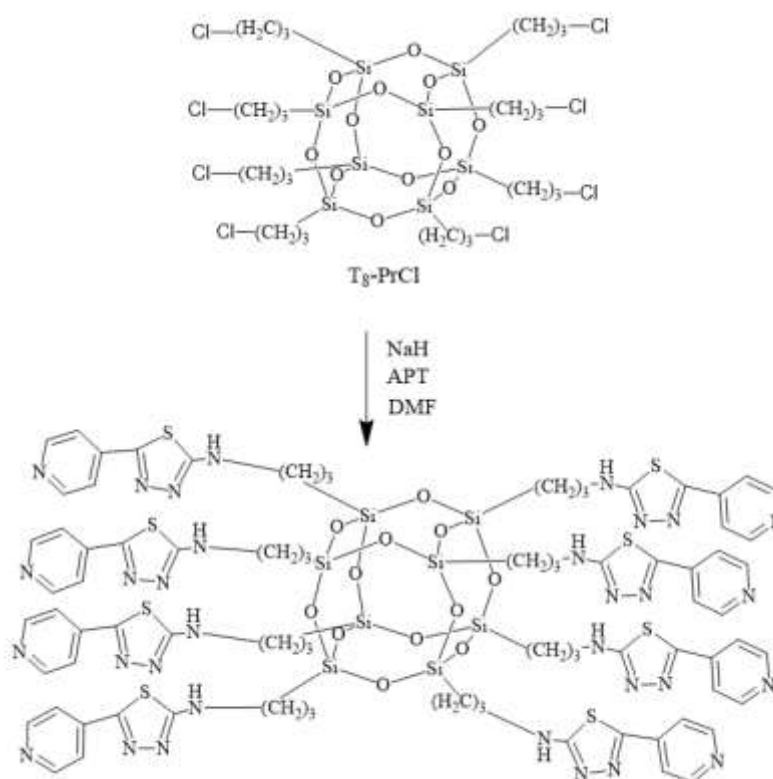
Em um balão reacional de 5 L, foram adicionados 4 L de metanol, 135,0 mL de ácido clorídrico e 225 mL de 3-cloropropiltrietoxissilano. O sistema foi mantido sob agitação constante^{68,69}.

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

3.1.2.2 Síntese do POSS [(2-amino-5-(4-piridil)-1,3,4-tiadiazol)propil] silsesquioxano T_8 -Pr-APT

A uma suspensão de hidreto de sódio (disperso em óleo mineral a 60%; 8,75g) em DMF anidro (200 mL), arrefecida a 0°C por meio de um banho de gelo, foi adicionada, por um período de 30 minutos, gota a gota e sob uma corrente de nitrogênio, uma solução de 2-Amino-5-(4-piridil) -1,3,4-tiadiazol (68,75 g) em 200 mL de DMF. Ao fim de 2 horas de reação, foi adicionadas 50,0 g de octa(3-cloropropil)silsesquioxano em 350 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Após esta adição, foi retirado o banho de gelo, e a reação permanecerá por mais 22 horas à temperatura ambiente. À mistura reacional foi adicionou um solvente apropriado (etanol, água, etc.) para precipitar o octa[2-Amino-5-(4-piridil) -1,3,4-tiadiazol)propil]silsesquioxano. O precipitado foi separado por filtração e lavado sucessivamente com água e etanol⁷⁰.

Figura 5 - Representação esquemática da reação entre T₈-PrCl e APT



Fonte: Elaboração do autor.

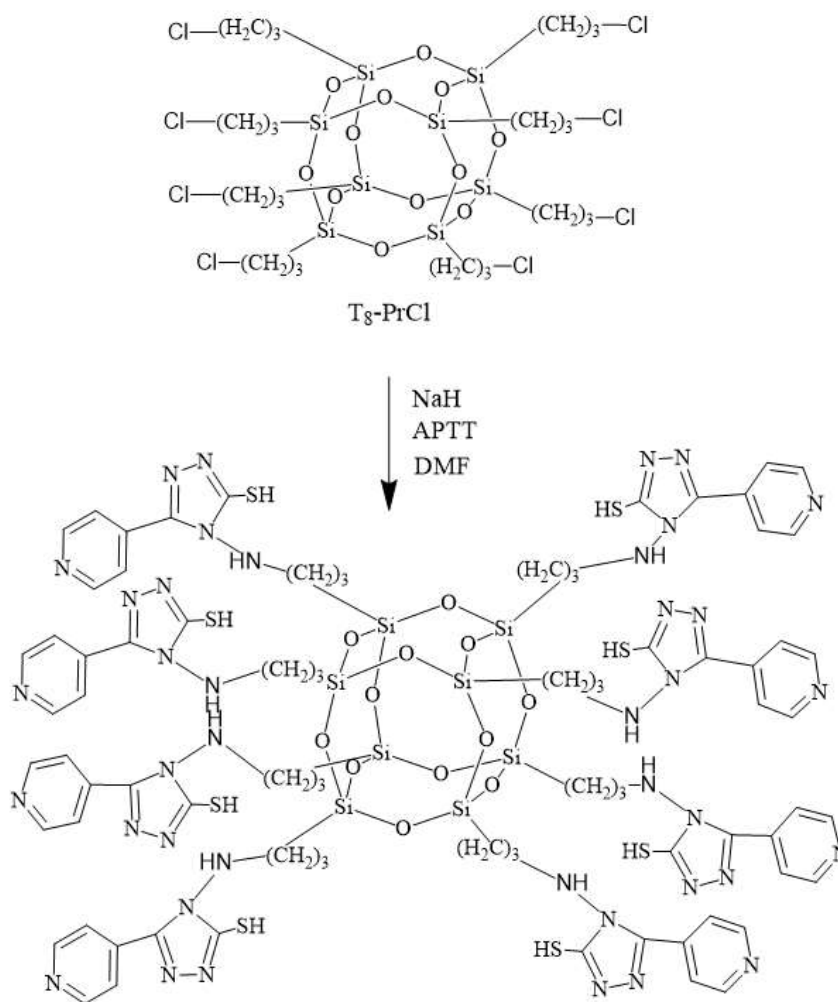
referenciar

3.1.2.3 Síntese do POSS [(4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol)propil] silsesquioxano T₈-Pr-APTT

A uma suspensão de hidreto de sódio (disperso em óleo mineral a 60%; 17,59 g) em DMF anidro (200 mL), arrefecida a 0°C por meio de um banho de gelo, foi adicionada por um período de 30 minutos, gota a gota e sob uma corrente de nitrogênio, uma solução de 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol) (74,5 g) em 200 mL de DMF. ^[25] Ao fim de 2 horas de reação foi adicionada 50,0 g de octa(3-cloropropil)silsesquioxano em 350 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Após esta adição, foi retirado o banho de gelo, e a reação permaneceu por mais 22 horas à temperatura ambiente. À mistura reacional foi adicionou um solvente apropriado (etanol, água, etc.) para precipitar o octa[(4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-

triazol-3-tiol)propil] silsesquioxano. O precipitado foi separado por filtração e lavado sucessivamente com água e etanol⁷².

Figura 6 - Representação esquemática da reação entre T₈-Pr-APTT.

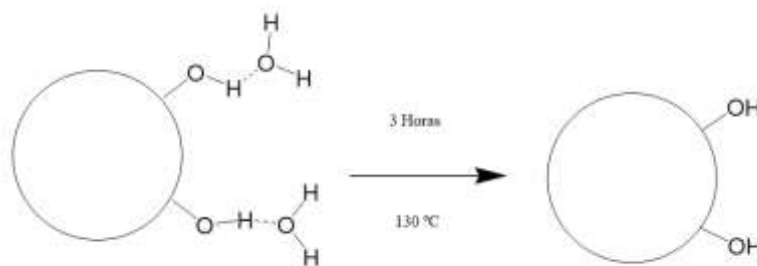


Fonte: Elaboração do autor.

3.1.2.4 Ativação da superfície da sílica gel

Para que a sílica possua uma superfície ativa à adsorção, é necessária a isenção completa de moléculas de água. Para tanto, colocou-se em uma estufa a vácuo em temperatura de 130 °C, durante três horas sob uma pressão de 0,05 MPa, conforme ilustrado na Figura 5, visto que a sílica é hidrofóbica, ou seja, absorve com facilidade água do meio.

Figura 7 - Ativação da superfície da sílica gel



Fonte: Elaboração do autor.

3.1.2.5 Síntese do 3-Cloropropil Sílica Gel (SG-PrCl)

Num balão de fundo chato (1000 ml), adicionaram-se 35 mL de 3-cloropropiltrimetoxissilano, 100 g de sílica gel ativada e aproximadamente 330 mL de tolueno, quantidade suficiente para cobrir o sólido. A suspensão foi aquecida e mantida sob-refluxo em banho de óleo de silicone, com agitação mecânica por aproximadamente 48 horas. Separou-se o sólido formado por meio de filtração em funil de Buchner, à temperatura ambiente. Em seguida, a fim de eliminar algum excesso de alcóxissilano não ligado, o material foi transferido para um extrator Soxhlet e lavado com éter e etanol sob-refluxo por aproximadamente 48 horas. O material final, 3-[cloropropil]sílica gel (SG-PrCl), foi seco em estufa a 60 °C e mantido em dessecador, depois, foi pesado e obtido 96 g do material resultante^{50,96}.

3.1.2.6 Síntese do [(2-amino-5-(4-piridil)-1,3,4-tiadiazol)propil Sílica Gel – (SG-Pr-APT)

A uma suspensão de hidreto de sódio (4,07 g, 102 mmol), disperso em óleo mineral a 60 % em DMF anidro (100 mL) arrefecida a 0 °C, por meio de um banho de gelo, e sob uma corrente de nitrogênio, adicionou-se, uma solução de APT (18,17 g, 102 mmol) em 100 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Deixou-se reagir por 2 horas, ao fim das quais se adicionou 20,0 g de (3-cloropropil) sílica gel (SG-PrCl) em 300 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Após esta adição, retirou-se o banho de gelo e deixou-se reagir por mais

22 horas à temperatura de 80 °C. O material foi separado por filtração e lavado sucessivamente com água e etanol^{50,96}.

3.1.2.7 Síntese do (4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol)propil Sílica Gel – (SG-Pr-APTT)

A uma suspensão de hidreto de sódio (“Sodium hydride, 60 % dispersion in mineral oil, Aldrich”) (4,07 g, 102 mmol), disperso em óleo mineral a 60 % em DMF anidro (100 mL) arrefecida a 0 °C, por meio de um banho de gelo, e sob uma corrente de nitrogênio, adicionou-se uma solução de APTT (19,70 g, 102 mmol) em 100 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Deixou-se reagir por 2 horas, ao fim das quais se adicionou 20,0 g de (3-cloropropil) sílica gel (SG-PrCl) em 300 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Após esta adição, retirou-se o banho de gelo e deixou-se reagir por mais 22 horas à temperatura de 80 °C. O material foi separado por filtração e lavado sucessivamente com água e etanol^{50,96}.

3.1.2.8 Síntese do complexo organometálico $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$

Uma suspensão de hexacarbonila de tungstênio ($[W(CO)_6]$, 35 g) foi refluxada em acetonitrila (quantidade suficiente para cobrir o sólido) sob atmosfera de nitrogênio durante 96 h. A solução amarela resultante foi resfriada a -20°C usando banho de gelo e, em seguida, Br₂ (5,10 mL) foi adicionado à solução resultando imediatamente na formação de uma solução verde-escuro. A solução à temperatura ambiente foi agitada por mais 40 minutos. O solvente foi removido a vácuo, obtendo-se assim um complexo puro de coloração marrom escuro⁶³. O complexo $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ foi estocado sob vácuo e nitrogênio em frasco de Schlenk e armazenado num dessecador sob alto vácuo, o rendimento foi de 34,20 g.

Colocar referencia

3.1.2.9 Síntese do complexo organometálico $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$

A uma suspensão de hexacarbonila de molibdênio ($[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, 25 g) em acetonitrila sob atmosfera de nitrogênio foi adicionado brometo de alila (32 mL). A mistura incolor foi submetida a refluxo durante 10 horas, originando uma solução de coloração alaranjada (pouco depois do início do refluxo). Ao final das 10 h, a solução foi arrefecida com nitrogênio líquido para precipitar o complexo organometálico. O sólido foi filtrado, lavado com diclorometano e etanol, seco e armazenado em frasco de Schlenk sob atmosfera de nitrogênio, dando o complexo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO}_2(\text{NCCH}_3)_2)]$ com 24,73 g de rendimento ^{63,72}.

3.1.2.10 Síntese dos catalisadores suportados

A síntese dos complexos organometálicos suportados ocorreu por etapas partindo dos precursores preparados inicialmente. Todos os catalisadores foram preparados utilizando o mesmo procedimento. 1g de material foi adicionado a uma solução de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO}_2(\text{NCCH}_3)_2)]$ (1,34g)/ou $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (2,3g) em 25 mL de etanol; cada catalisador foi sintetizado separadamente. As soluções de cada material foram mantidas em agitação sob atmosfera inerte durante 8h ^{70, 73, 74}. As soluções foram então filtradas e lavadas com etanol.

3.1.3 Efeito da Dose de Adsorvente na Adsorção

Utilizou-se um balão de fundo chato de 250 mL para preparar a solução padrão para cada metal em meio aquoso e não aquoso, de concentração $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para o POSS e $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para Sílica Gel. Em seguida, adicionou 30 mL da solução padrão em oito erlenmeyers e diluiu-se com o solvente desejado até completar 50 mL. Depois, pesou-se o adsorvente em uma balança analítica variando a dosagem de 10 a 140 mg para ambos materiais, adicionando-

os aos respectivos erlenmeyers, sob agitação magnética em temperatura ambiente (25°C) por duas horas.

3.1.4 Estudo do Tempo de Equilíbrio

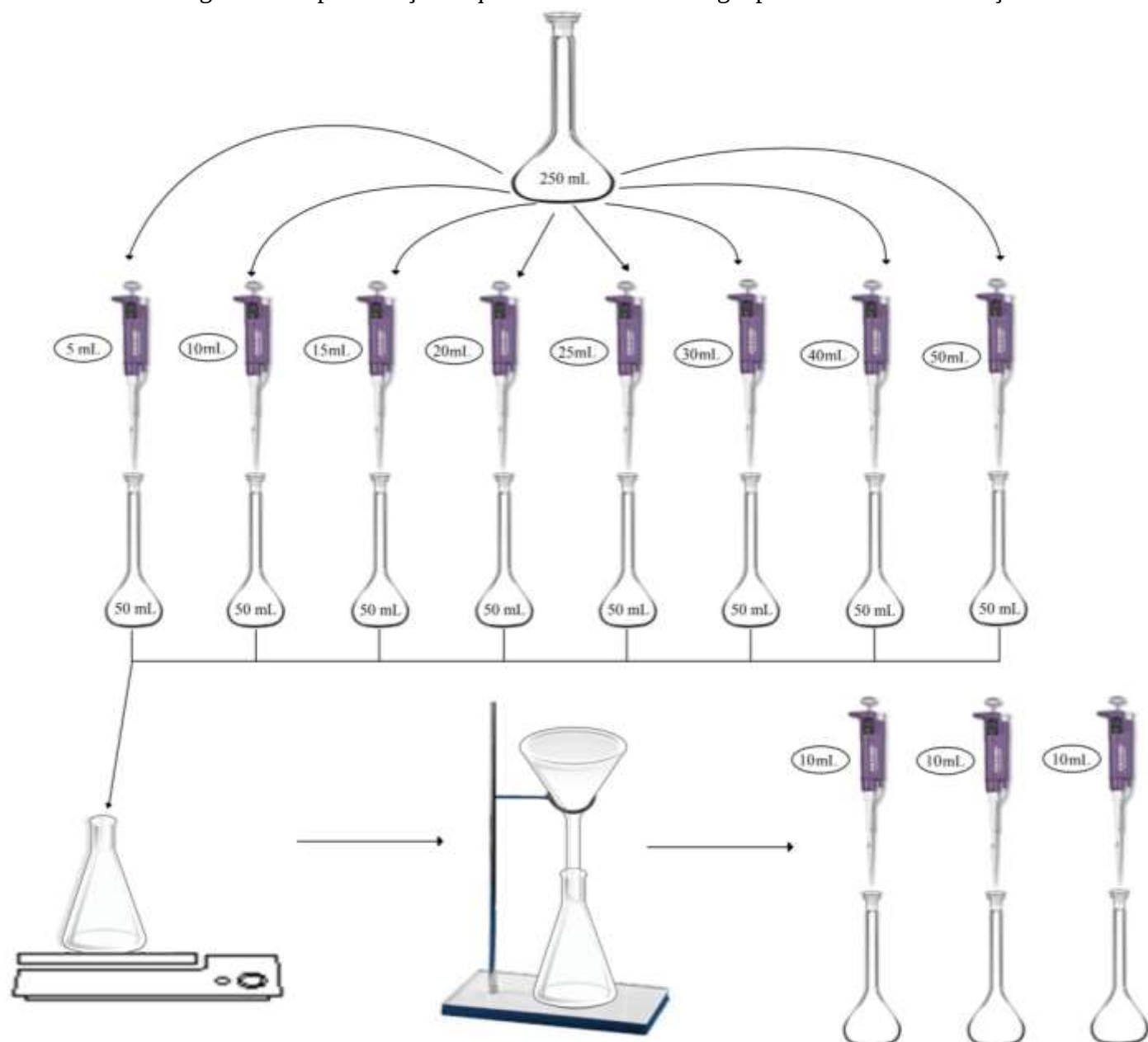
Os estudos do tempo de equilíbrio foram realizados utilizando 60 mg do adsorvente T₈-Pr-APT e 100 mg de SG-Pr-Cl em oito erlenmeyers em temperatura ambiente. Em seguida, adicionou 30 mL da solução padrão de concentração $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ que foram diluídos até completar 50 mL, variando-se apenas o tempo de contato.

3.1.5 Estudo das Concentrações

Em temperatura ambiente (25°C), os estudos de concentrações foram obtidos utilizando-se a massa de adsorvente no equilíbrio obtido através do item 3.1.3, variando-se apenas as concentrações para as soluções de V, Fe, Cr, Cu e Pb, em um intervalo de tempo obtido através do teste realizado no item 3.1.4. Após a agitação, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo.

Em seguida, uma alíquota de 10 mL da solução filtrada contendo os íons metálicos não adsorvidos foi transferida para o erlenmeyer, na qual, em meio etanólico, houve a evaporação do solvente por meio de aquecimento; em seguida, adicionaram-se 50 mL de água e quantificada por absorção atômica. A seguir, encontra-se o esquema utilizado para os estudos de concentrações (Fig. 6). Procurar tese andreia

Figura 8 - Representação esquemática da metodologia para os testes de adsorção.



Fonte: Elaboração do autor.

3.1.5.1 Aplicação dos Modelos de Isotermas

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

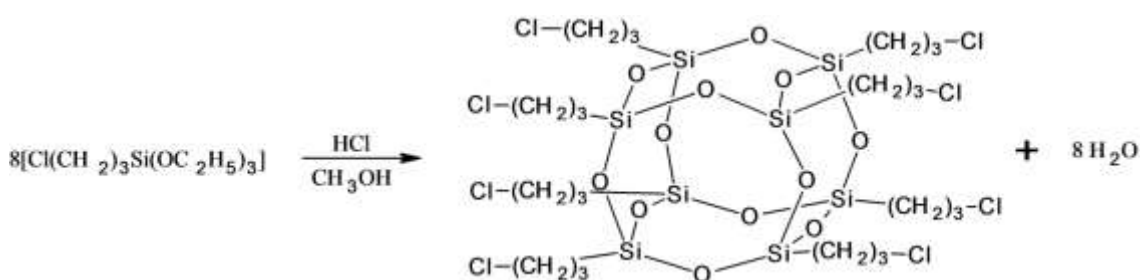
3.1.6 Estudo Termodinâmico

O estudo termodinâmico foi realizado em meio aquoso e/não aquoso para todos os metais, mantendo-se constantes a concentração do metal, a dose de adsorvente e o tempo de contato; variando apenas a temperatura de 25 a 65°C, utilizando o equipamento *TE-184 Banho Termostatizado* da TECNAL. Desse modo, foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos, como ΔG° , ΔS° e ΔH° .

3.2 Resultados e discussões

3.2.1 Síntese e caracterização do T_8 -PrCl

A síntese do T_8 -PrCl foi efetuada por meio de condensação hidrolítica do 3-cloropropiltrietoxissilano em meio aquoso, ácido (HCl) e metanol. A representação esquemática desta reação é mostrada na Figura 7.

Figura 9 - Representação esquemática da reação do T₈-PrCl.

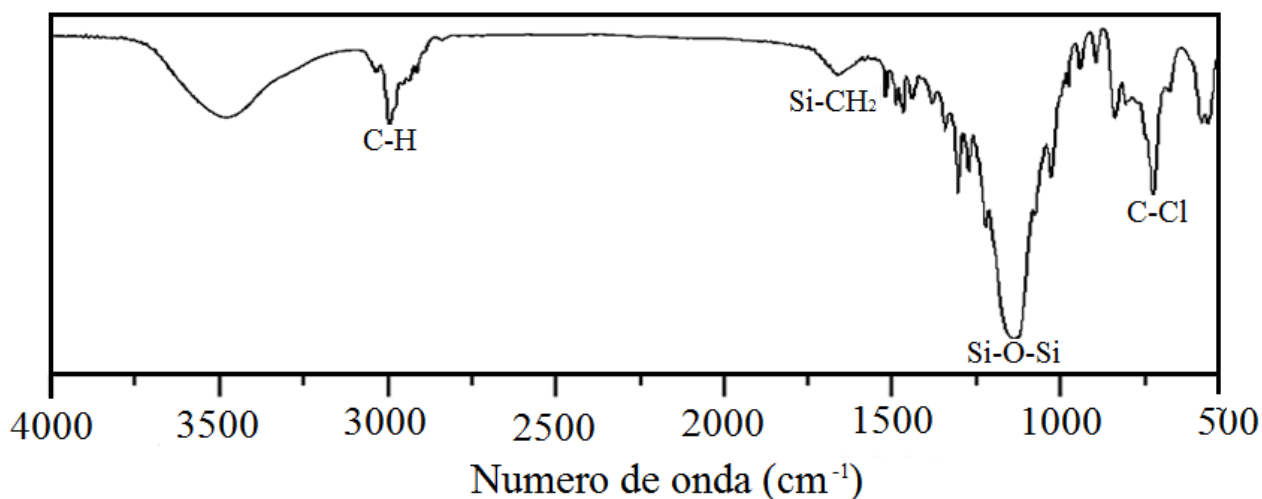
Fonte: Elaboração do autor.

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

3.2.1.1 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR para o T₈-PrCl exibe os modos vibracionais característicos pertencentes aos POSS. Na Figura 8, o espectro apresentou uma banda de absorção em aproximadamente 1110 cm⁻¹ que é uma banda típica do material, pois se refere ao estiramento Si-O-Si (νSi-O-Si) que corresponde à estrutura em forma de gaiola do T₈-PrCl. Foram observadas outras bandas de absorção em torno de 698 cm⁻¹ que foi atribuída à deformação da ligação C-Cl (νC-Cl), em aproximadamente 1710 cm⁻¹ atribuída à deformação Si-CH₂ (νSi-CH₂) e outra por volta de 2950 cm⁻¹ referente à deformação da ligação C-H (νC-H). As bandas de absorção na região entre 1458–1240 cm⁻¹ podem ser atribuídas às deformações angulares da ligação C-H (δC-H). Às regiões próximas a 550 cm⁻¹, podem ser atribuídas as deformações do esqueleto dos silsesquioxanos⁷⁵⁻⁷⁸.

Figura 10 - Espectro vibracional na região do infravermelho do T₈-PrCl.

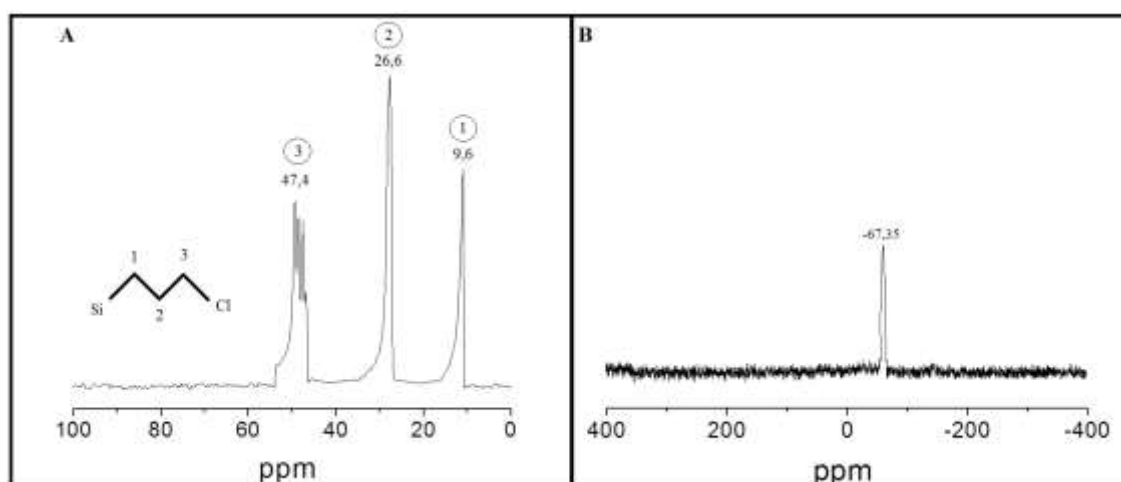


Fonte: Elaboração do autor.

3.2.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear do isótopo de carbono 13 permite analisar o ambiente químico das cadeias pendentes à superfície do silsesquioxano. A análise dessa vizinhança permite enriquecer aspectos estruturais dos materiais sintetizados. A Figura 9A apresenta o espectro de ressonância para o material T₈-PrCl.

Figura 11 - Espectro RMN ¹³C (A) e ²⁹Si (B) do T₈-PrCl.



Fonte: Elaboração do autor.

De acordo com a estrutura proposta, observam-se os picos nas regiões de 9,6; 26,6 e 47,4 ppm, que podem ser atribuídos aos carbonos da cadeia propil do T₈-PrCl, conforme numerado na estrutura. Colocar referencia

O espectro de RMN de silício do T₈-PrCl (Fig. 9B) mostra um pico na região de -67,35 ppm, resultados obtidos para o mesmo composto por outros autores (-66,2 a -68,0), e é típico nas bandas de espécie T₃ [T^m = RSi (OSi)_m (OR')_{3-m}]^{8,79}. A presença de apenas um pico correspondente ao silício (OSiCH₂) presente na estrutura do POSS, demonstra que o material precursor foi sintetizado com sucesso. Colocar referencia

Verificar referencia 79

3.2.2 Síntese e caracterização do T₈-Pr-APT

O T₈-PrCl reagiu com APT em uma razão molar de 1:8, na presença de NaH, durante 22 h, permitindo que ocorra a desprotonação para realizar a substituição nucleofílica nos átomos de carbono halogênados do T₈-PrCl. O procedimento é esquematicamente mostrado na Figura 10. As capacidades de coordenação do novo adsorvente T₈-Pr-APT foram então testadas para a adsorção de metais pesados⁷¹.

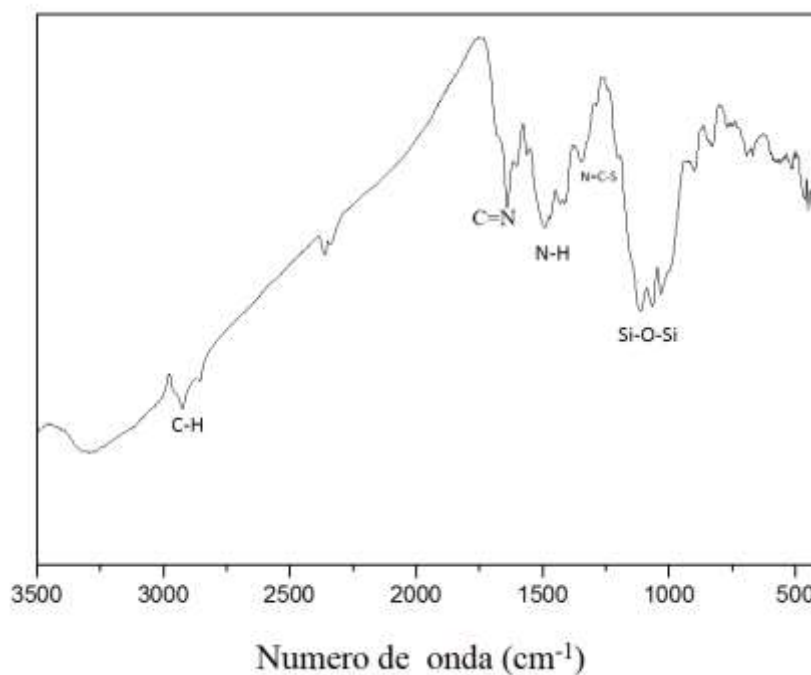
3.2.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR do material T₈-Pr-APT é mostrado na Figura 11, nele pode ser observado um pico em aproximadamente 1106 cm⁻¹, correspondente ao estiramento simétrico Si-O-Si [ν (Si-O)], que é típica de um POSS. As bandas em 1486, 1411 e 1542 cm⁻¹ podem ser atribuídas a deformação axial do anel C-N [ν (C-N)], deformação angular N-H [δ (N-H)] e deformação axial C=N [ν (C=N)], respectivamente⁷⁷.

As absorções relativas aos grupos propil $\text{CH}_2[\nu(\text{CH}_2)]$, ocorreram entre 1403 e 1351 cm^{-1} ¹. A banda na região em torno de 1286 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular $\text{N}=\text{C}-\text{S}$ $[\delta(\text{N}=\text{C}-\text{S})]$ ⁷⁷.

O pico em 2923 cm^{-1} é atribuída a deformação $\text{C}-\text{H}$ $[\nu(\text{C}-\text{H})]$ e uma banda larga na região entre 3430 e 3191 cm^{-1} podem ser atribuída ao grupo $\text{O}-\text{H}$ $[\nu(\text{O}-\text{H})]$ devido a moléculas de água livre⁷⁷.

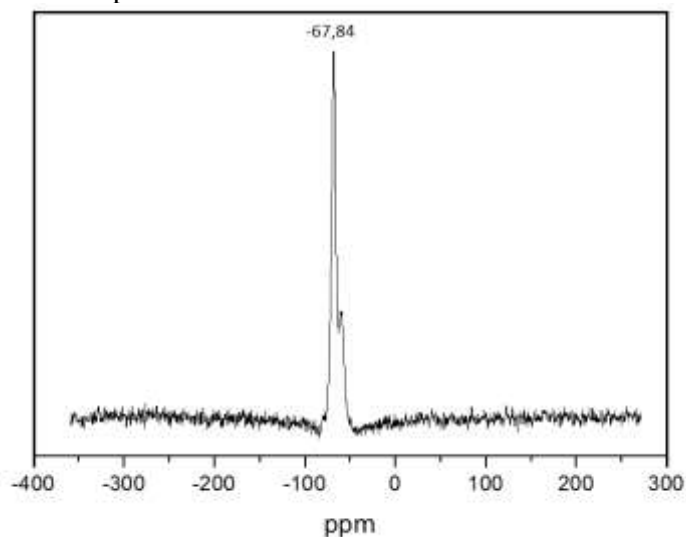
Figura 12 - Espectro na região do infravermelho do T₈-Pr-APT.



Fonte: Elaboração do autor.

3.2.2.2 Ressonância Magnética Nuclear

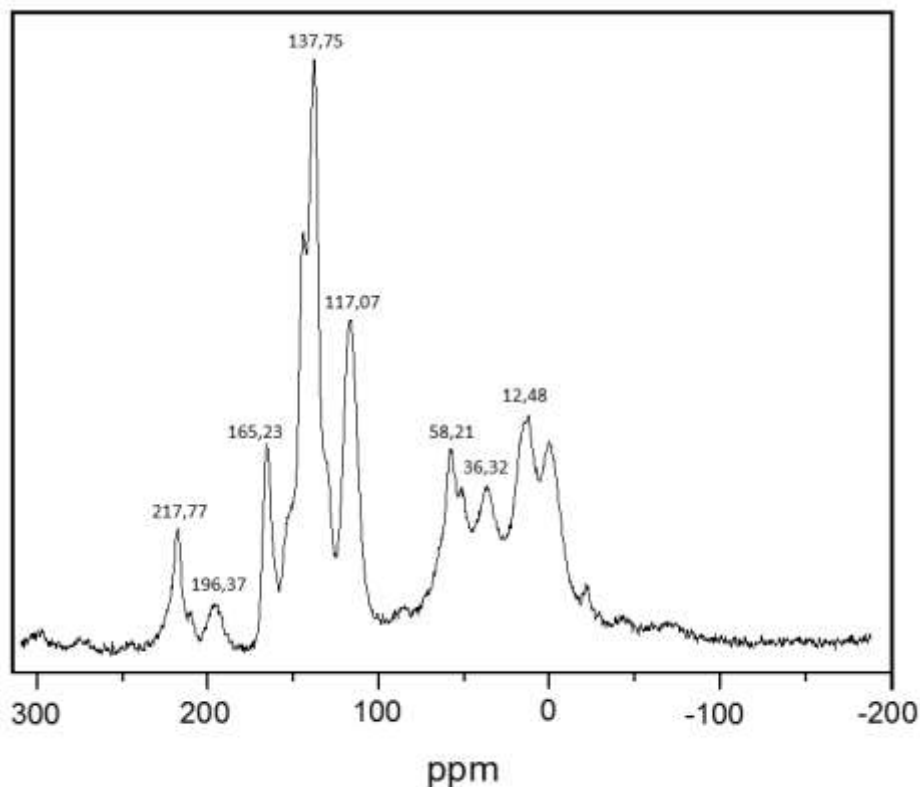
O espectro de RMN ²⁹Si no estado sólido do T₈-Pr-APT ilustrado pela Figura 12 apresenta apenas uma ressonância em $-67,84\text{ ppm}$ correspondente ao silício ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)⁷⁷.

Figura 13 - Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do $\text{T}_8\text{-Pr-APT}$ 

Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 13 ilustra o espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do $\text{T}_8\text{-Pr-APT}$. Os picos de ressonância observados, em 12,48; 36,32; 58,21 ppm são atribuídos aos átomos de carbono $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, RCH_2CH_2 do grupo propil e as outras ressonâncias observadas são atribuídas aos átomos de carbono do ligante APT. Os altos valores observados para os carbonos do ligante APT e as baixas frequências deve-se ao deslocamento químico causado pelos átomos eletronegativos ligados a eles e a ausência de H ligados ao seus núcleos. Os resultados apresentados confirmam que o APT foi quimicamente ligado ⁷⁷.

Figura 14 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do $\text{T}_8\text{-Pr-APT}$.



Fonte: Elaboração do autor.

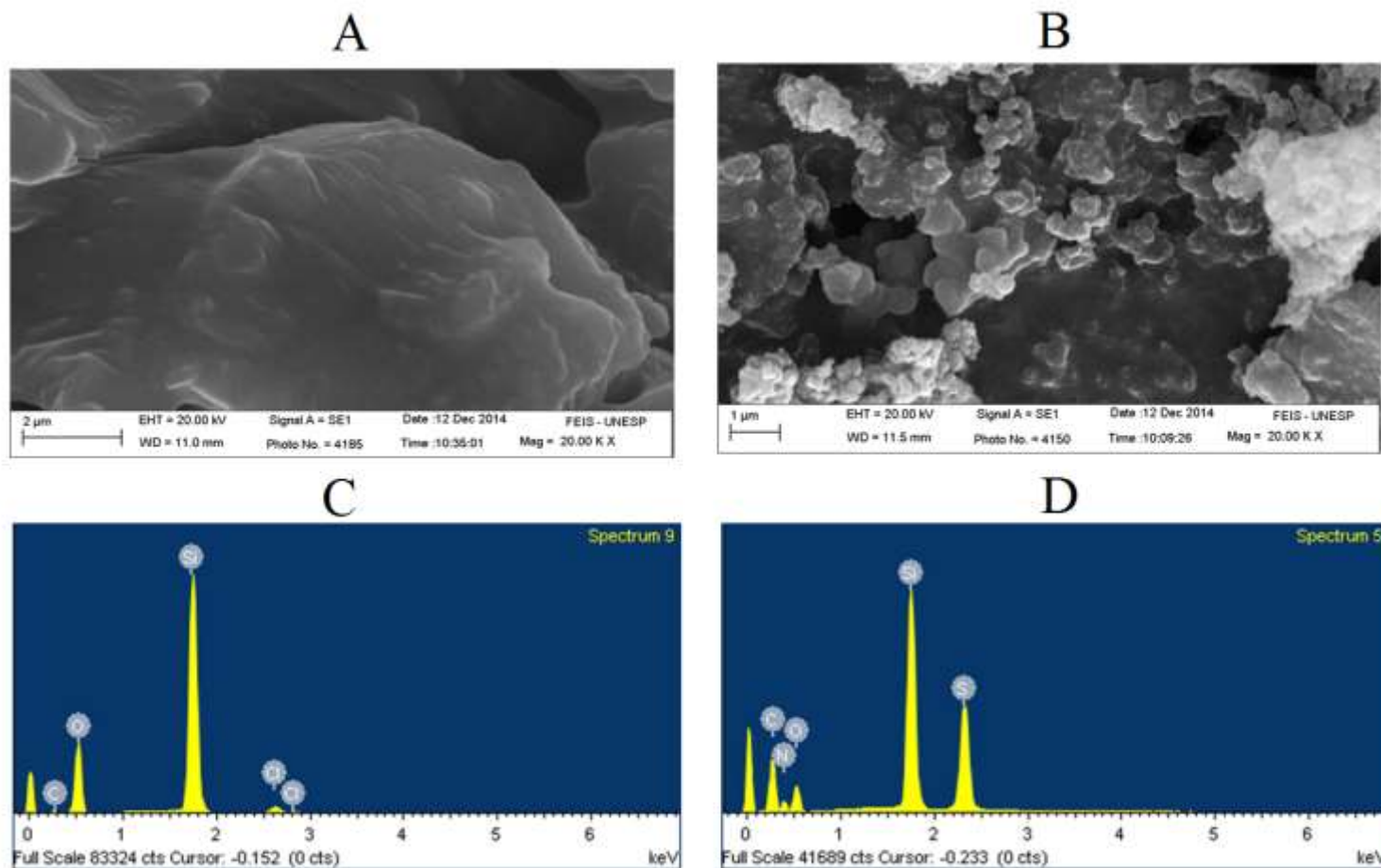
3.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

A morfologia dos materiais foi avaliada através da micrografia eletrônica de varredura (MEV), a fim de detectar diferenças superficiais dos materiais utilizados.

Na Figura 14A, a superfície morfológica do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ apresenta-se aparentemente lisa, aglomerada e aparentemente rugosa após a reação de modificação Figura 14B⁸⁰. Pode-se observar também que o tamanho e o aspecto das partículas das duas amostras são semelhantes⁸⁰.

O espectro de EDS do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ (Figura 14C) apresenta os picos dos elementos silício, oxigênio, carbono e cloro comprovando que a síntese do precursor foi realizada com sucesso, pois aparecem exatamente os elementos esperados desta primeira reação. Já o espectro de EDS do $\text{T}_8\text{-Pr-APT}$ (Figura 14D), observa-se a inexistência do pico de cloro, comprovando assim que todos os oitos átomos de cloro foram substituídos pela molécula do APT⁷⁶.

Figura 15 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do T₈-PR-Cl (A,C) e do T₈-PR-APT(B,D).



Fonte: Elaboração do autor.

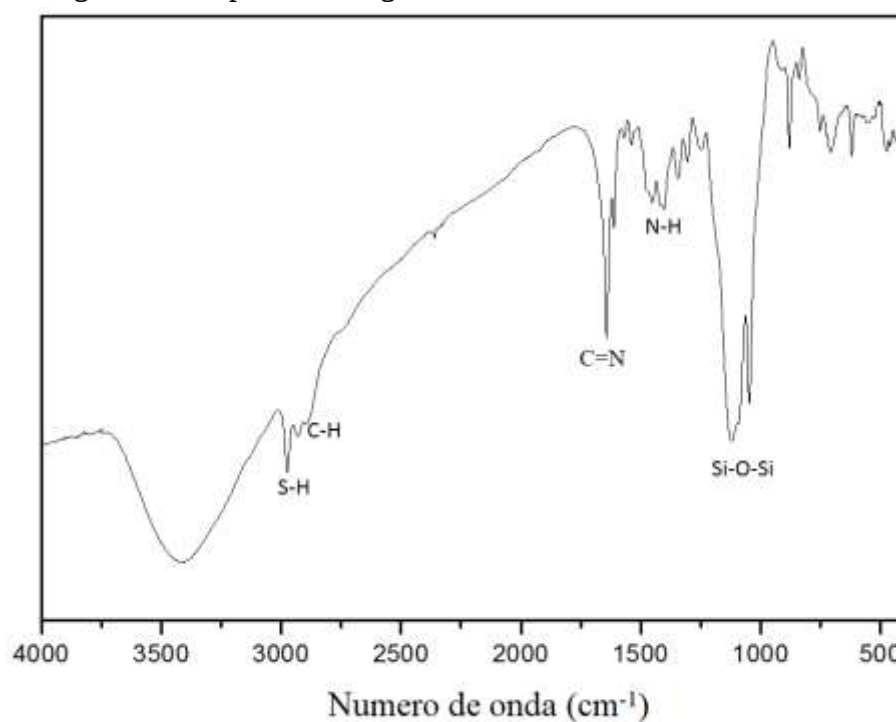
3.2.3 Síntese e caracterização do T₈-Pr-APTT

O material precursor T₈-PrCl foi primeiramente preparado como citado no item 3.2.1, consequentemente o T₈-PrCl reagiu com APTT em uma razão molar de 1:8, na presença de NaH, durante 22 h, permitindo que ocorra a desprotonação para realizar a substituição nucleofílica nos átomos de carbono halogenados do T₈-PrCl. O procedimento é esquematicamente mostrado na Figura 15⁷¹.

3.2.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 16 ilustra o espectro vibracional do T₈-PR-APTT, no qual podem-se observar bandas características em 1122 cm⁻¹ referente ao estiramento Si-O-Si (ν Si-O-Si) correspondente ao silsesquioxano, bandas em 2931 e 2886 cm⁻¹ são atribuídas à vibração do estiramento C-H (ν C-H) e à vibração S-H (ν S-H), respectivamente e a banda larga pode ser atribuída à deformação O-H das moléculas de H₂O (ν O-H). Observou-se também a ausência da banda em 590 cm⁻¹ relacionada as vibrações C-Cl confirmando assim a completa organofuncionalização^{71,77}.

Figura 16 - Espectro na região do infravermelho do T₈-Pr-APTT.

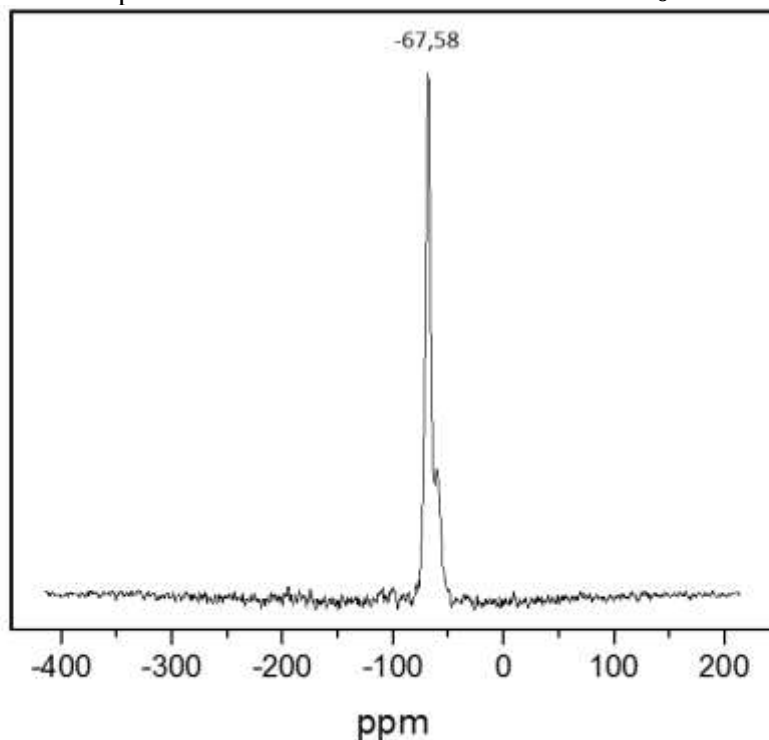


Fonte: Elaboração do autor.

3.2.3.2 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do T8-PR-APTT ilustrado pela Figura 17 apresenta apenas uma ressonância em -67,58 ppm correspondente ao silício (Si-O-Si).

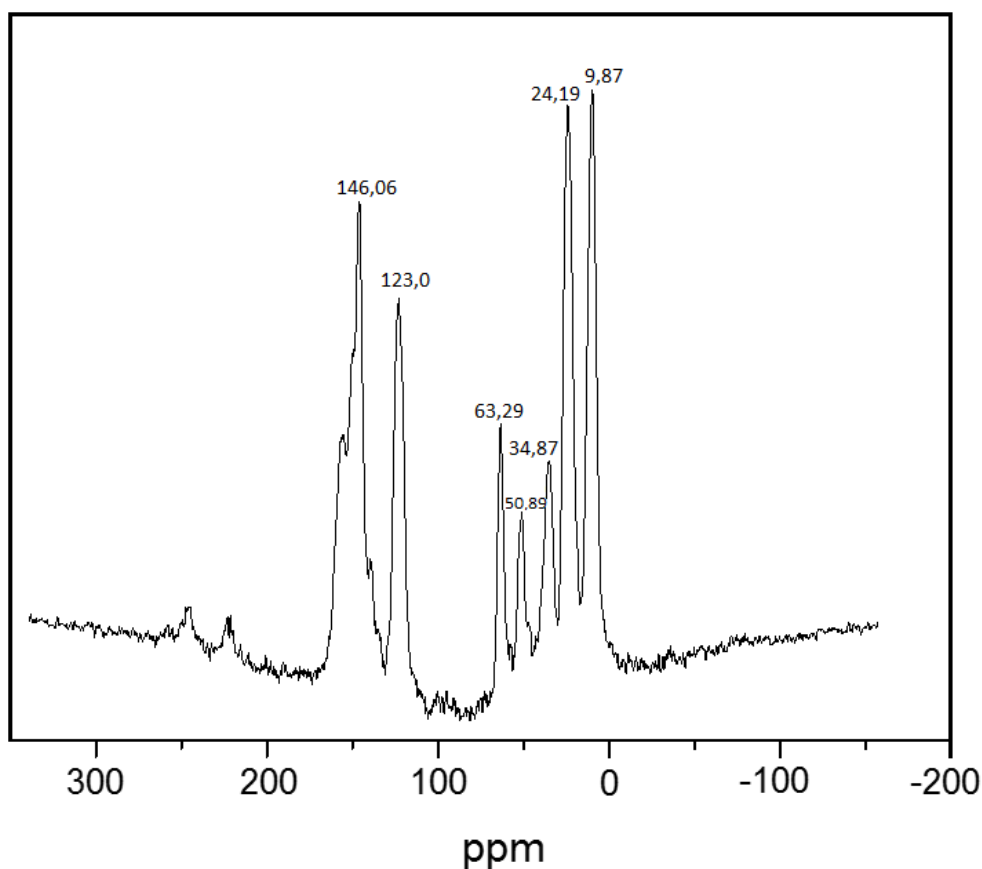
Figura 17 - Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do T₈-Pr-APTT.



Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 18 ilustra o espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do APTT. Os picos de ressonância observados, em 9,87; 24,19; 34,87 ppm são atribuídos aos átomos de carbono $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, RCH_2CH_2 do grupo propil e as outras ressonâncias observadas são atribuídas aos átomos de carbono do ligante APTT. Os altos valores observados para os carbonos do ligante APTT e as baixas frequências deve-se ao deslocamento químico causado pelos átomos eletronegativos ligados a eles e à ausência de H ligados ao seus núcleos. Os resultados apresentados confirmam que o APTT foi quimicamente ligado^{71,77}.

Figura 18 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do T₈-Pr-APTT.



Fonte: Elaboração do autor.

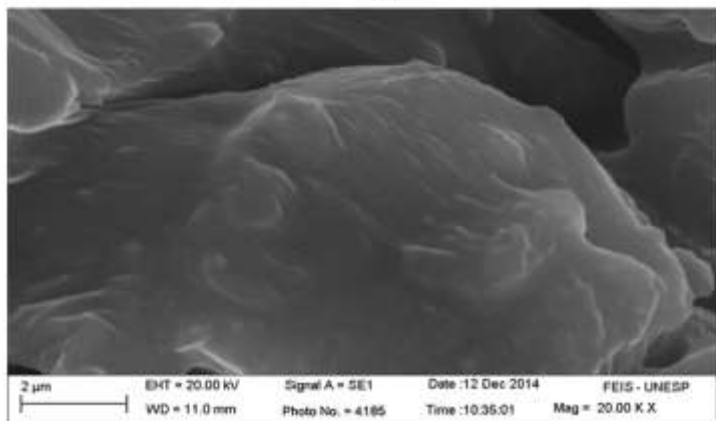
3.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

Como pode ser observado também na Figura 19A, após a reação de organofuncionalização, ocorreu alteração na superfície morfológica do T₈-PrCl, comprovando assim o sucesso na incorporação do APTT (Figura 19B) tornando-se mais rugosa após a reação.

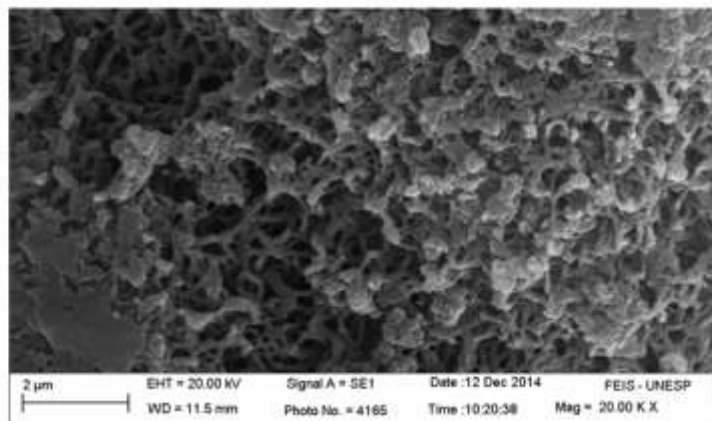
O espectro de EDS (Figura 19C) apresenta os picos referentes ao material precursor. Observou-se na Figura 19D ausência de Cl, podendo-se também observar a presença de S, o que torna evidente o sucesso na reação.

Figura 19 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do T₈-PR-Cl (A,C) e do T₈-PR-APTT (B,D).

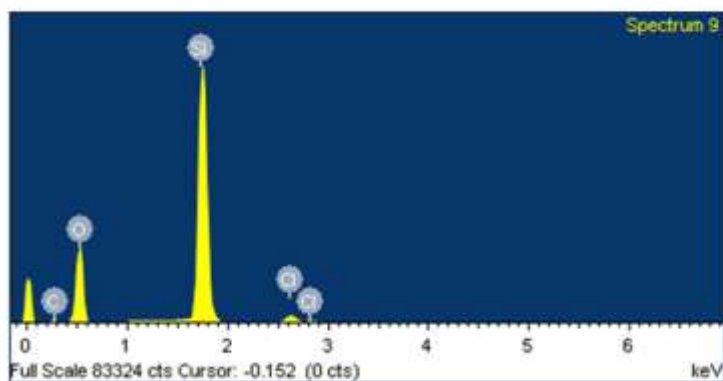
A



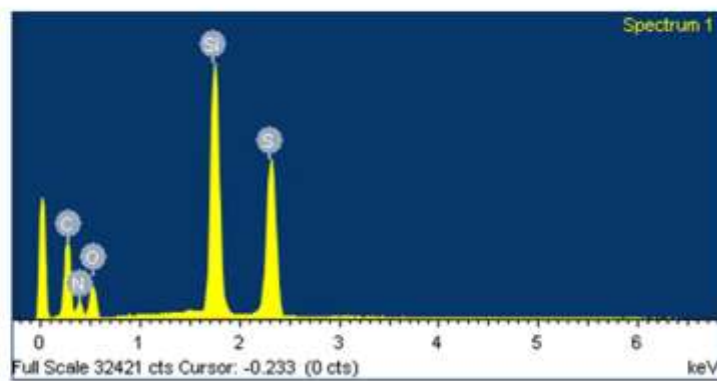
B



C



D

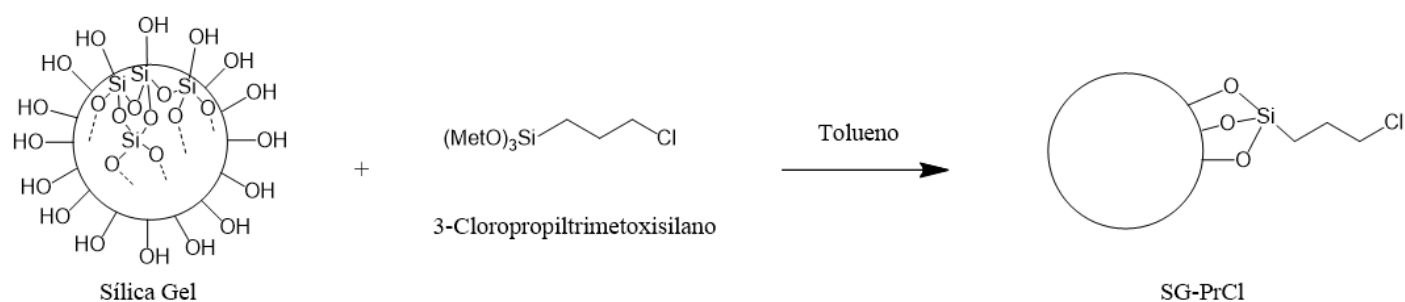


Fonte: Elaboração do autor.

3.2.4 Síntese e caracterização do sílica gel

Nesta reação, ocorreu o ancoramento do agente sililante na superfície da sílica por ligações do tipo Si-O-Si do agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano com os grupos silanóis OH da superfície da sílica. Nesta etapa da reação, foi obtida a sílica sililizada SG-PrCl, que, após ser lavada com tolueno e etanol para retirar moléculas do agente sililante que não formaram ligações estáveis do tipo Si-O-Si, foi seca em estufa à 60 °C e posteriormente o material resultante SG-PrCl foi utilizada na segunda etapa da reação, ou seja, funcionalizada com APT e APTT.

Figura 20 - Reação de preparação da 3-cloropropil sílica gel.



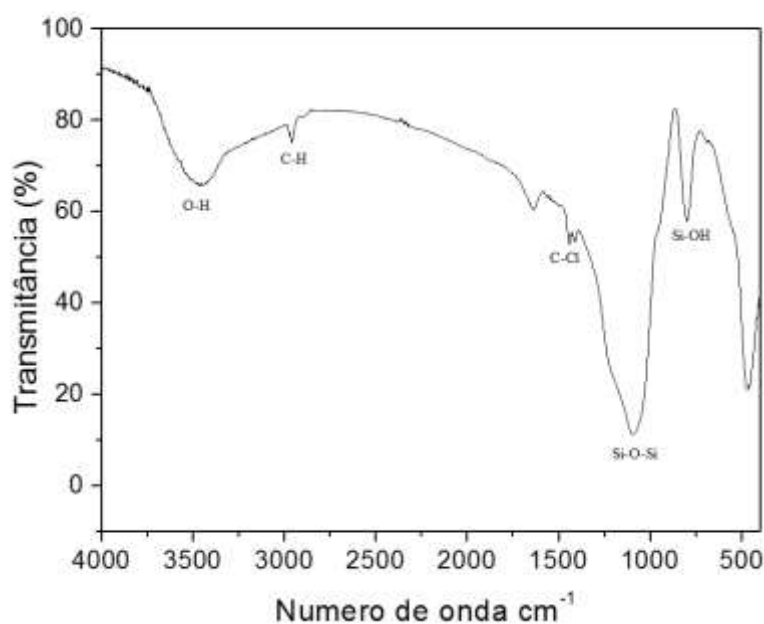
Fonte: Elaboração do autor.

3.2.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 21 refere-se ao espectro vibracional do 3-cloropropil sílica gel (SG-PrCl), na qual é possível observar a presença de uma larga banda na região em torno de 3459 cm^{-1} . Essa banda é típica do estiramento $\text{O-H}_{(\text{vO-H})}$ proveniente dos grupos silanóis livres na superfície e das moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais através de ligações de hidrogênio. A confirmação da água é dada pela deformação angular (δ) da molécula de água ($\delta\text{H-O-H}$) observada na região em 1641 cm^{-1} . Em 2958 cm^{-1} encontram-se as bandas que são ausentes à sílica pura, referentes aos estiramentos dos grupos C-H, que estão presentes na cadeia carbônica do agente sililante empregado⁹⁶.

Na região de 1440 cm^{-1} está localizada a banda do grupo C-Cl, tal banda é proveniente da cadeia carbônica do agente sililante. A banda de 1097 cm^{-1} é característica deste material, na qual se pode observar o estiramento dos grupos siloxanos $\text{Si-O-Si}_{(\text{vSi-O-Si})}$ internos existentes no SG-PrCl ratificando que, após a incorporação do agente sililante 3-Cloropropiltrimetoxisilano, a sílica manteve suas propriedades. Em 805 cm^{-1} , verifica-se a deformação do grupo Si-OH

Figura 21 - Espectro na região do infravermelho do 3-cloropropil sílica gel.

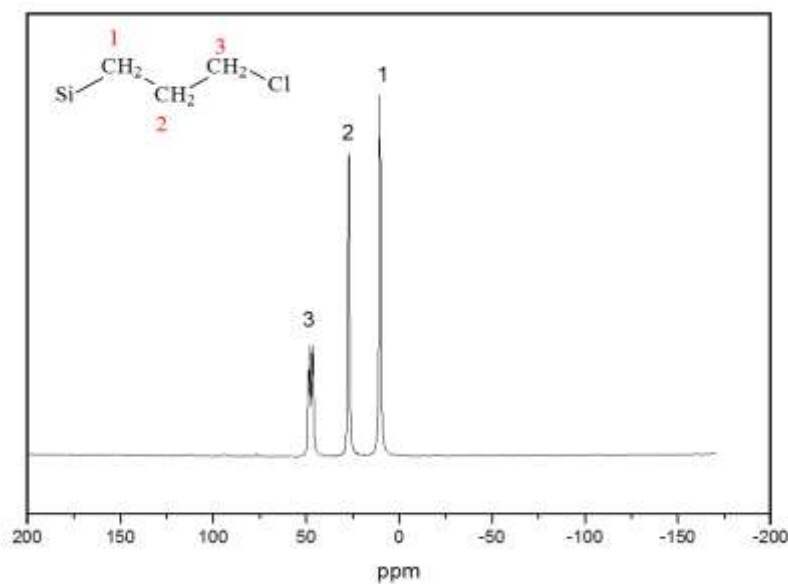


Fonte: Elaboração do autor.

3.2.4.2 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido ilustrado pela Figura 22 apresenta três picos de ressonância de diferentes ambientes do carbono em 9,4; 26,3; 46,14 ppm atribuídos ao carbono 1, 2, 3 respectivamente do grupo propílico⁷⁷.

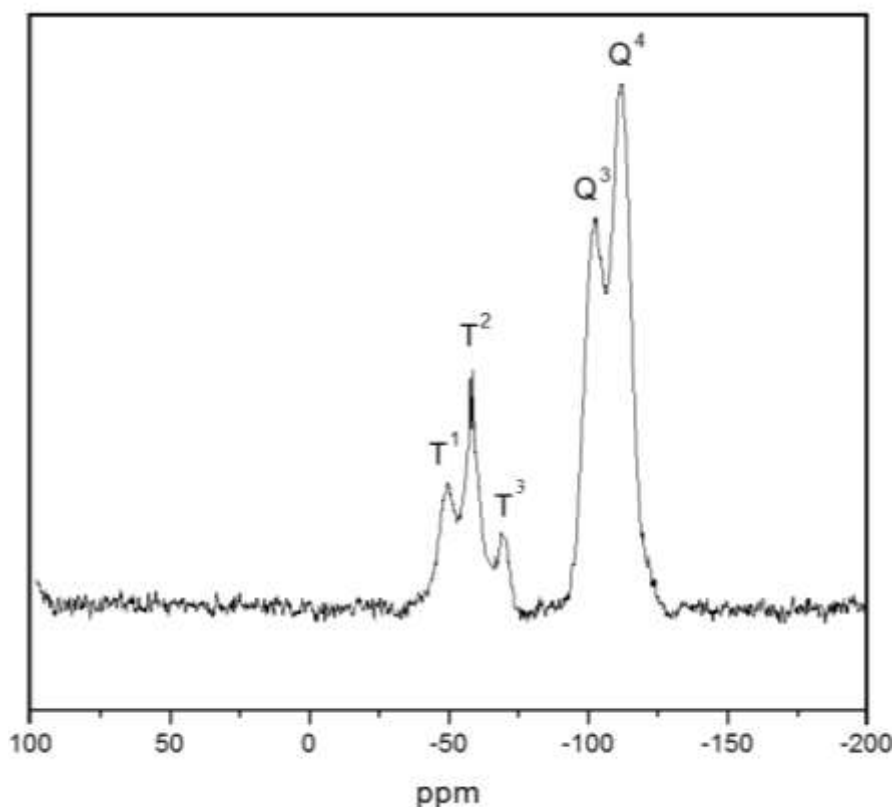
Figura 22 - Espectro de Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SG-PrCl.



Fonte: Elaboração do autor.

O espectro de RMN ^{29}Si do SG-PrCl, ilustrado na Figura 23, apresenta cinco picos de ressonância: - 111 ppm, referente ao $\text{Q}^4 \text{Si}(\text{OSi}\equiv)_4$; -102 ppm, referente ao $\text{Q}^3 \text{HO-Si}(\text{OSi}\equiv)_3$ ^{83,84}. O primeiro pico em - 49 ppm refere-se ao sinal T^1 , o segundo em - 58 corresponde ao sinal T^2 e o terceiro pico em - 68 ppm é predito ao sinal T^3 . A presença dos sinais T^2 e T^3 confirmam que os grupos orgânicos estão ligados covalentemente à superfície da sílica^{77,84,85}.

Figura 23 - Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do SG-PrCl.



Fonte: Elaboração do autor.

3.2.5 Síntese e caracterização do sílica gel APT

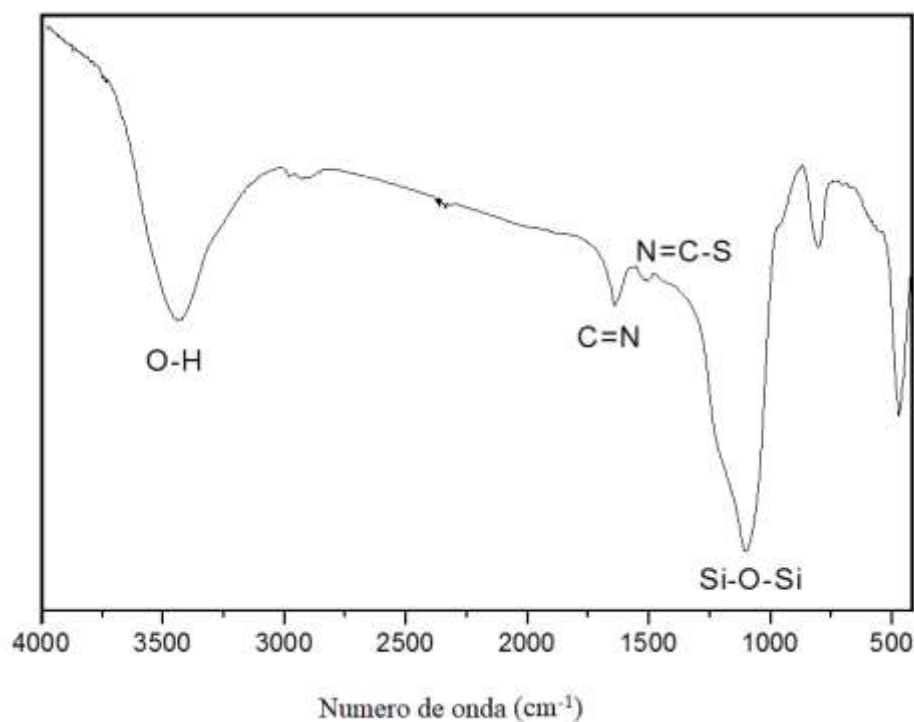
3.2.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR do material SG-Pr-APT está mostrado na Figura 24. Nele, pode ser observado um pico em aproximadamente 1122 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico Si-O-Si [$\nu(\text{Si-O})$], presente na estrutura da sílica. As bandas em aproximadamente 1490, 1420

e 1560 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial do anel C-N [$\nu(\text{C-N})$], deformação angular N-H [$\delta(\text{N-H})$] e deformação axial C=N [$\nu(\text{C=N})$], respectivamente⁷⁷.

O pico na região entre 3440 e 3501 cm^{-1} podem ser atribuídas ao grupo O-H [$\nu(\text{O-H})$] devido a moléculas de água livre.

Figura 24- Espectro na região do infravermelho do SG-Pr-APT.



Fonte: Elaboração do autor.

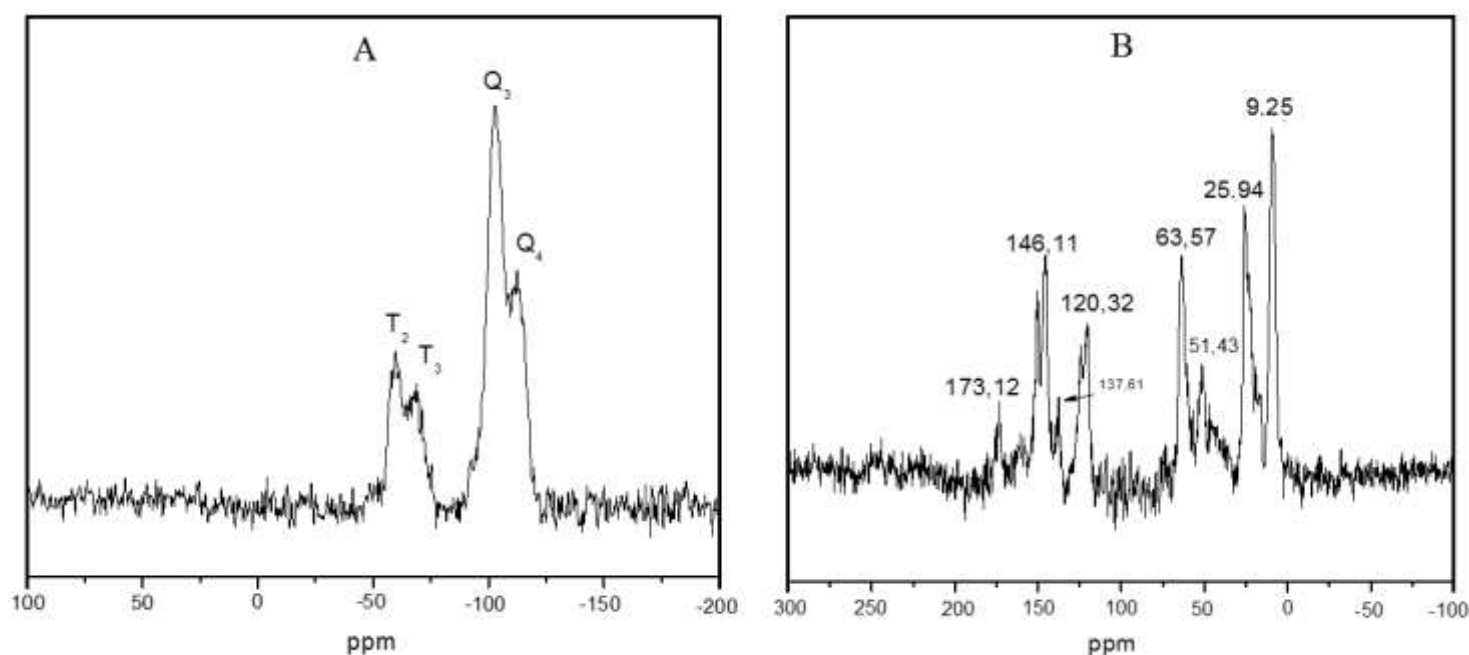
3.2.5.2 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido do material SG-Pr-APT exibem quatro picos como ilustrado na Figura 25 (A). O primeiro em -59 ppm pode ser atribuído ao átomo de silício do agente sililante ligado a um grupo hidroxila, formando a estrutura $\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OH})_2$ ^{84,85}. Este

sinal é referido geralmente como o sinal T_2 . O segundo pico em $-68,7$ ppm foi predito ao $RSi(OSi)_3$ e corresponde ao sinal T^3 . A presença dos sinais T^2 e T^3 confirmam que os grupos orgânicos estão ligados covalentemente à superfície da sílica. Os outros dois picos, em $-102,5$ e $-112,3$ ppm, são atribuídos aos sinais da superfície pura e são designados, respectivamente, para $Si(OSi)_3OH$, correspondente ao sinal de Q^3 , e $Si(OSi)_4$, correspondente à sinal Q^4 ^{84,85}.

De acordo com a Figura 25(B), observam-se os picos nas regiões de 9,25; 25,94 e 51,43 ppm, que podem ser atribuídos aos carbonos da cadeia propil do agente sililante, conforme numerado na estrutura. Esses sinais são esperados, pois, mesmo após a imobilização na sílica gel, a integridade da cadeia orgânica dos agentes empregados deve ser preservada. Os picos restantes aparecem devido à incorporação da molécula de APT.

Figura 25 - Espectro de RMN ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido do SG-Pr-APT.



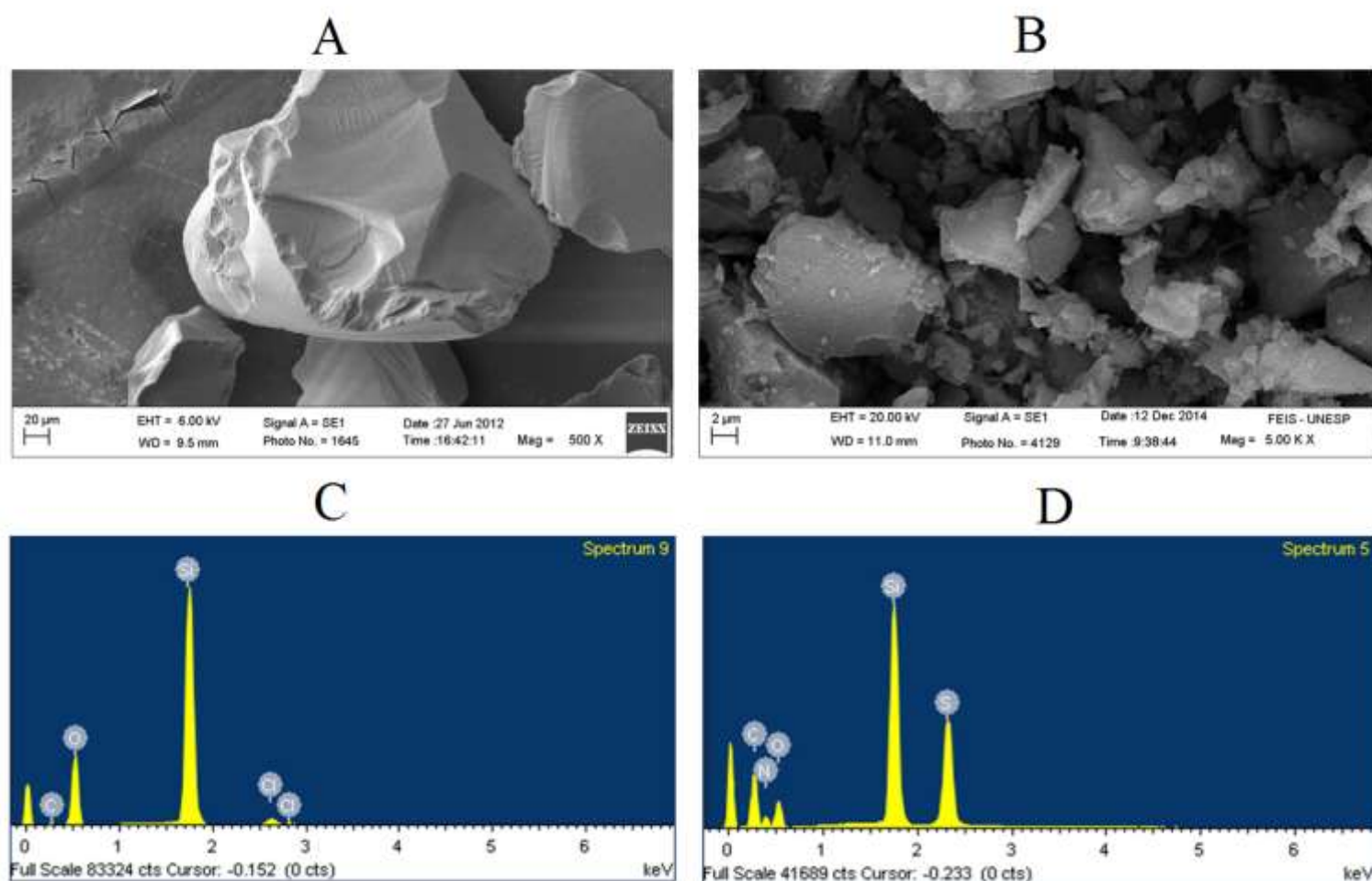
Fonte: Elaboração do autor.

3.2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

A Figura 26 A compara a imagem antes e após a reação de organofuncionalização. Foi possível verificar alteração na superfície do SG-PrCl (Figura 26B) tornando-se mais rugosa após a reação.

O espectro de EDS (Figura 26C) apresenta os picos referentes ao material precursor e observou-se na Figura 26 D, podendo-se também observar o sucesso na reação.

Figura 26 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do T₈-PR-Cl (A,C) e do T₈-PR-APT (B,D).



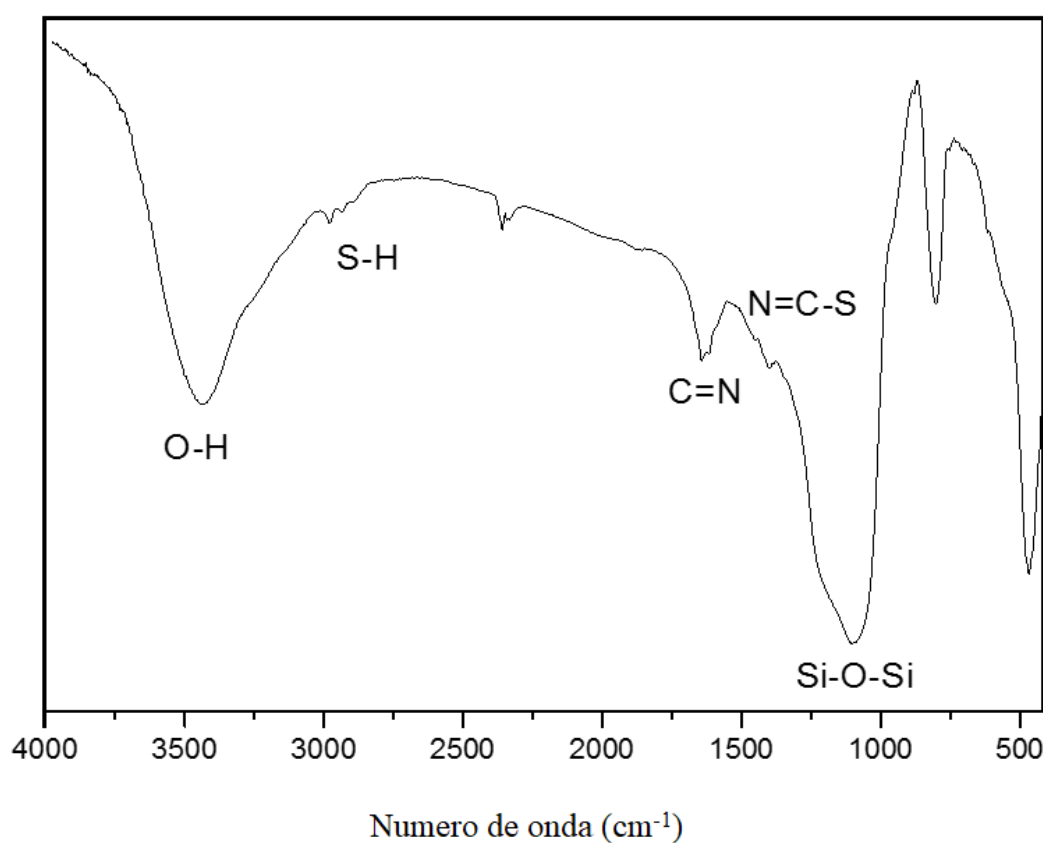
Fonte: Elaboração do autor.

3.2.6 Síntese e caracterização do sílica gel APTT

3.2.6.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 27 ilustra o espectro vibracional do material funcionalizado SG-Pr-APTT, na qual observaram bandas características em 1120 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si, presente na estrutura da sílica e a banda em $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída à deformação O-H das moléculas de H_2O . As bandas nas regiões de 2800 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} e 624 cm^{-1} , correspondem à deformação do S-H, ao estiramento C=N e ao estiramento C-S do anel do APTT, respectivamente^{71,77}.

Figura 27- Espectro na região do infravermelho do SG-Pr-APTT.



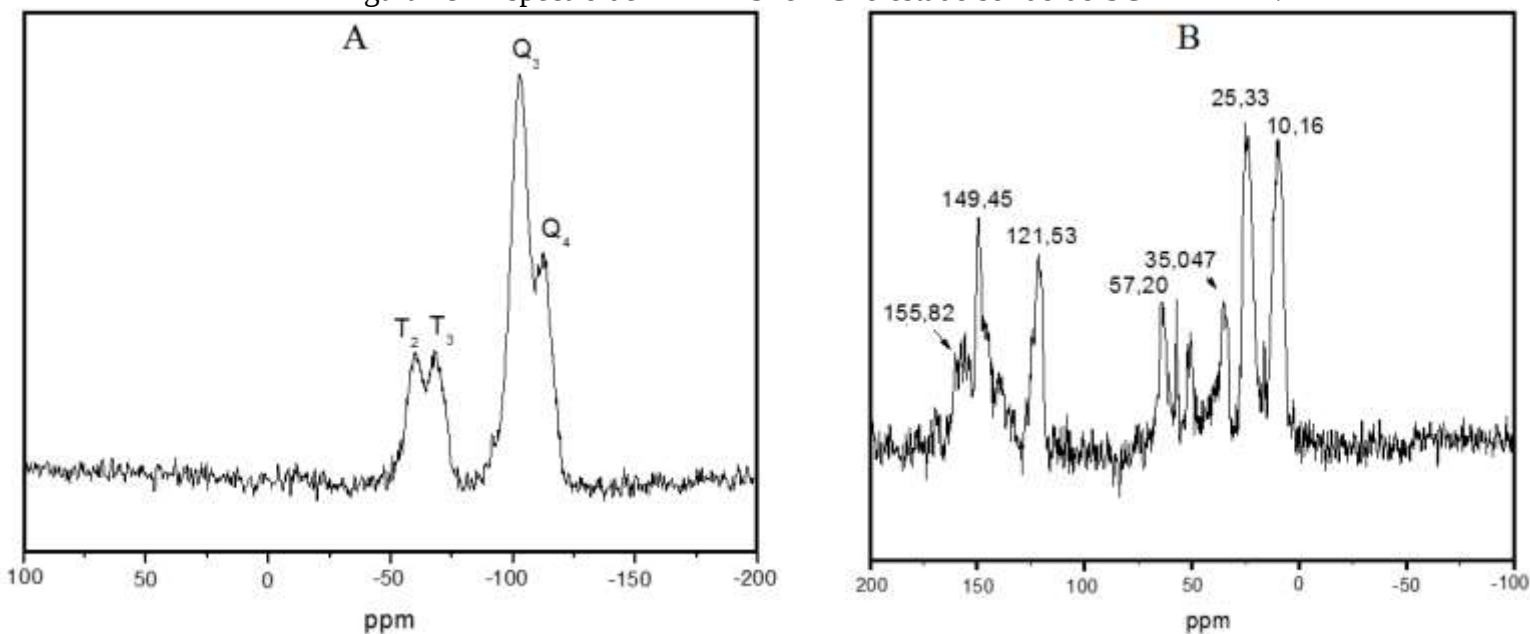
Fonte: Elaboração do autor.

3.2.6.2 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido do material SG-Pr-APTT exibe quatro picos como ilustrado na Figura 28 (A). O primeiro em -59 ppm pode ser atribuído ao átomo de silício do agente sililante ligado a um grupo hidroxila, formando a estrutura $\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OH})_2$ ^{84,85}. Este sinal é referido geralmente como o sinal T_2 . O segundo pico em -68 ppm é predito ao $\text{RSi}(\text{OSi})_3$ e corresponde ao sinal T^3 ^{84,85}.

De acordo com a Figura 28 (B), observam-se os picos nas regiões de 10,16; 25,33 e 35,04 ppm, que podem ser atribuídos aos carbonos da cadeia propil do agente sililante, conforme numerado na estrutura. Esses sinais são esperados, pois, mesmo após a imobilização na sílica gel, a integridade da cadeia orgânica dos agentes empregados deve ser preservada. Os picos restantes aparecem devido à incorporação da molécula de APTT^{81,82}.

Figura 28 - Espectro de RMN ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido do SG-Pr-APTT.



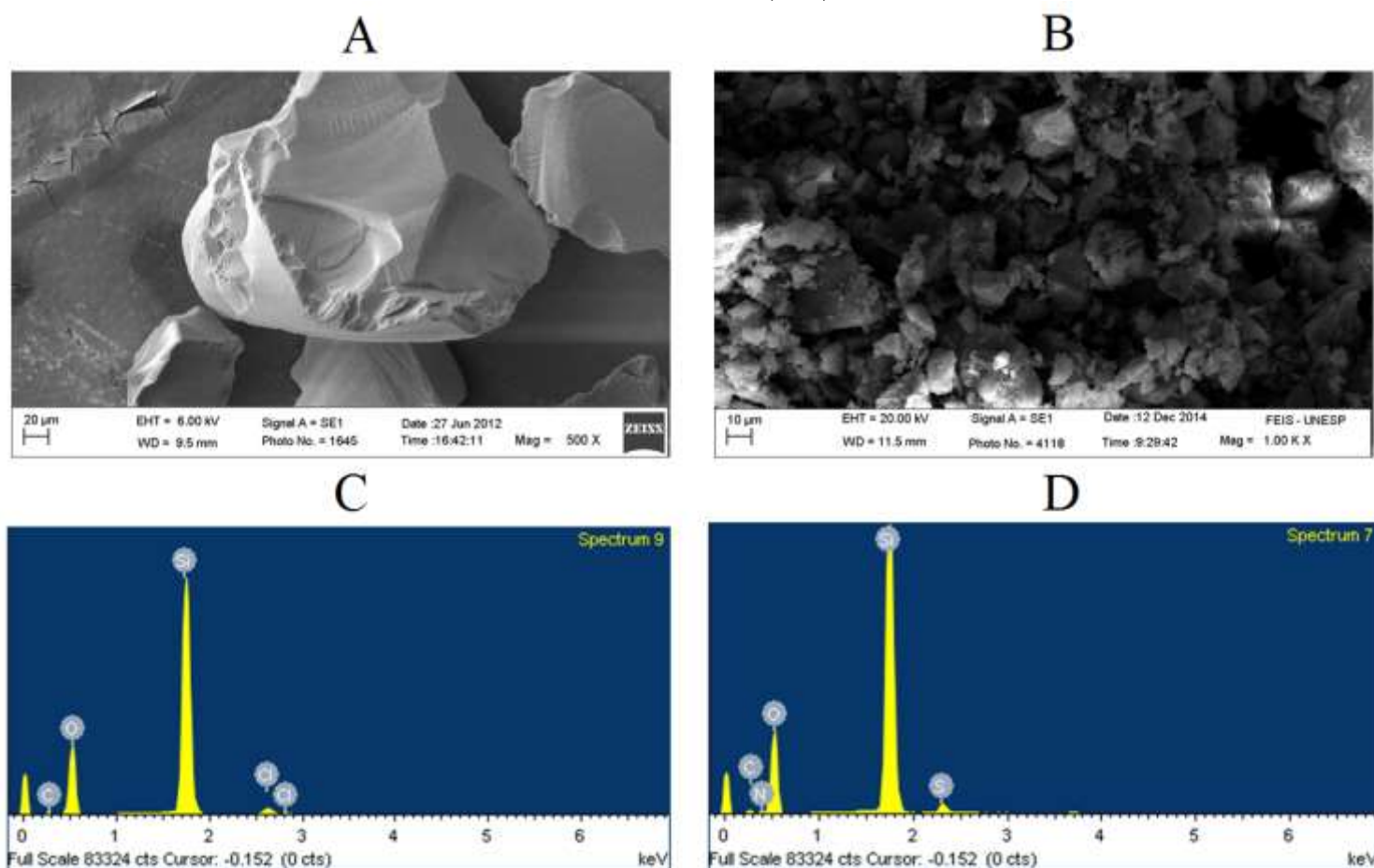
Fonte: Elaboração do autor.

3.2.6.3 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

Como pode ser observado também na Figura 29 A, após a reação de organofuncionalização, ocorreu alteração na superfície morfológica do SG-PrCl, comprovando assim o sucesso na incorporação do APTT (Figura 29B) tornando-se mais granular após a reação.

O espectro de EDS (Figura 29C) apresenta os picos referentes ao material precursor e observou-se na Figura 29 D ausência de Cl, podendo-se também observar a presença de S, o que torna evidente o sucesso na reação.

Figura 29 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do SG-Pr-Cl (A,C) e do SG-Pr-APTT (B,D).



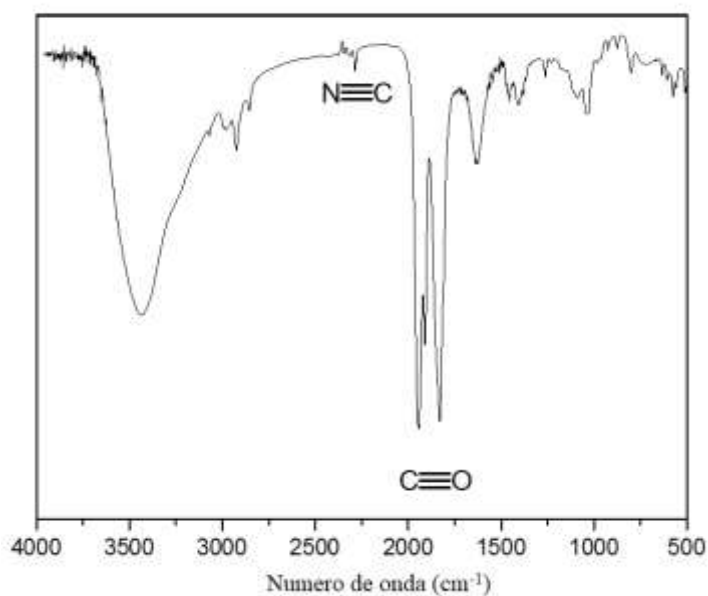
Fonte: Elaboração do autor.

3.2.7 Síntese e caracterização do complexo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$

3.2.7.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR do complexo de Mo (Figura 30) apresenta duas bandas bem definidas na região de 1945 e 1858 cm^{-1} que se referem a ligação carbono-oxigênio ($\text{C}\equiv\text{O}$) e duas pequenas bandas a 2323 e 2290 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{C}$) confirmando a incorporação de acetonitrila ao complexo ^{66,86-88}.

Figura 30 - Espectro na região do infravermelho do complexo Mo.



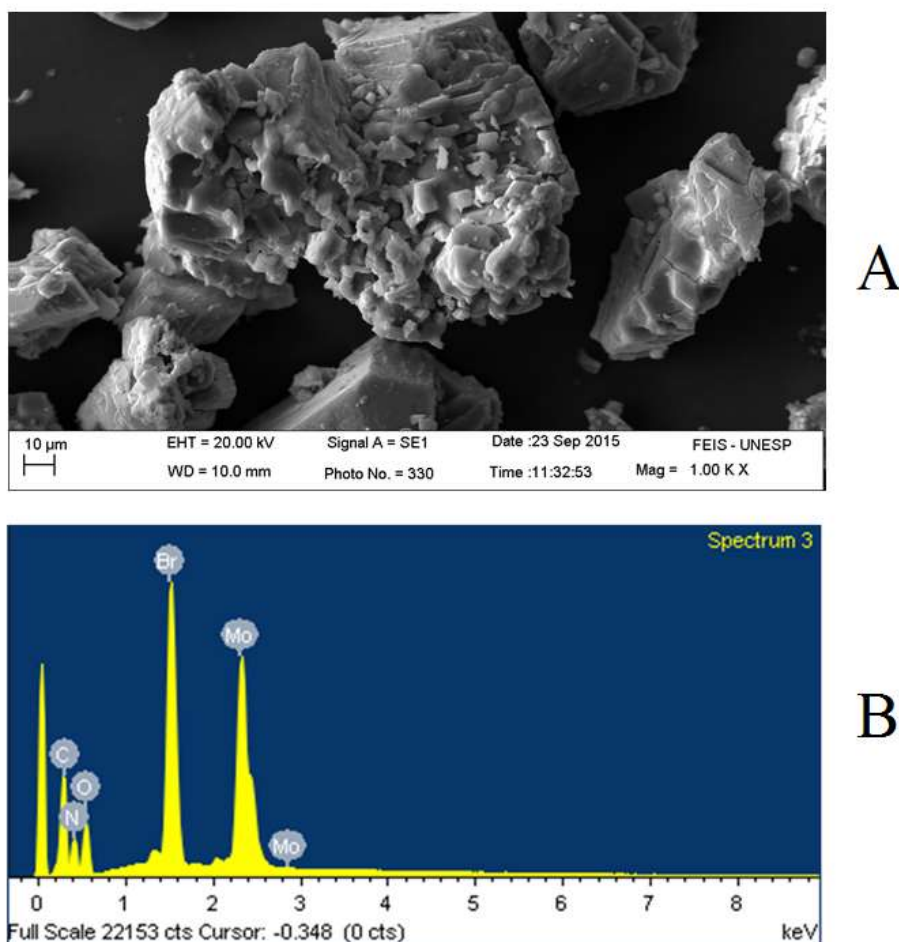
Fonte: Elaboração do autor.

3.2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do complexo de Mo (na Figura 31 A) mostra uma superfície rugosa, resultado da reação entre molibdênio hexacarbonil e acetonitrila.

Já no espectro de EDS (Figura 31 B), aparecem os picos de todos os elementos necessários e já esperados, comprovando a síntese do complexo organometálico.

Figura 31 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do Mo.



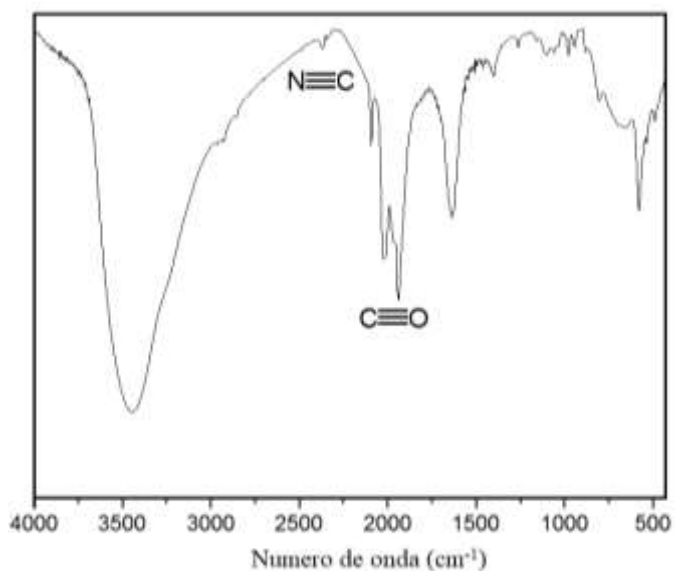
Fonte: Elaboração do autor.

3.2.8 Síntese e caracterização do complexo $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$

3.2.8.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR do W na Figura 32 apresenta três bandas bem definidas na região de 2097, 2023 e 1944 cm^{-1} concernente às interações carbonooxigênio ($C\equiv O$) e duas pequenas bandas em 2325 e 2294 cm^{-1} ($N\equiv C$) demonstrando a coordenação da molécula da acetonitrila ao complexo^{66, 86,89}.

Figura 32 - Espectro na região do infravermelho do complexo W.



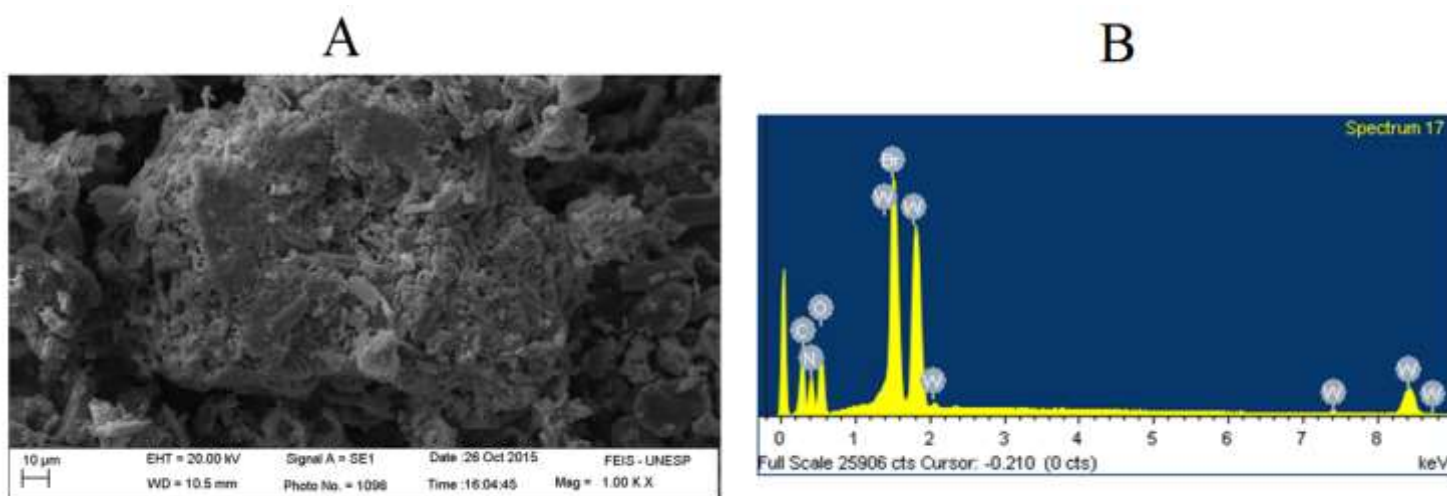
Fonte: Elaboração do autor.

3.2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do W (Figura 33A) mostra uma superfície altamente áspera, que pode ser resultado da reação entre tungstênio hexacarbonil e acetonitrila.

Já no espectro de EDS (Figura 33B), notam-se os picos dos elementos tungstênio, bromo, carbono, oxigênio e nitrogênio comprovando que a síntese do complexo organometálico foi realizada com sucesso, pois aparece exatamente os elementos esperados nesta etapa de reação.

Figura 33 - Micrografia de MEV e Espectro de EDS do W.



Fonte: Elaboração do autor.

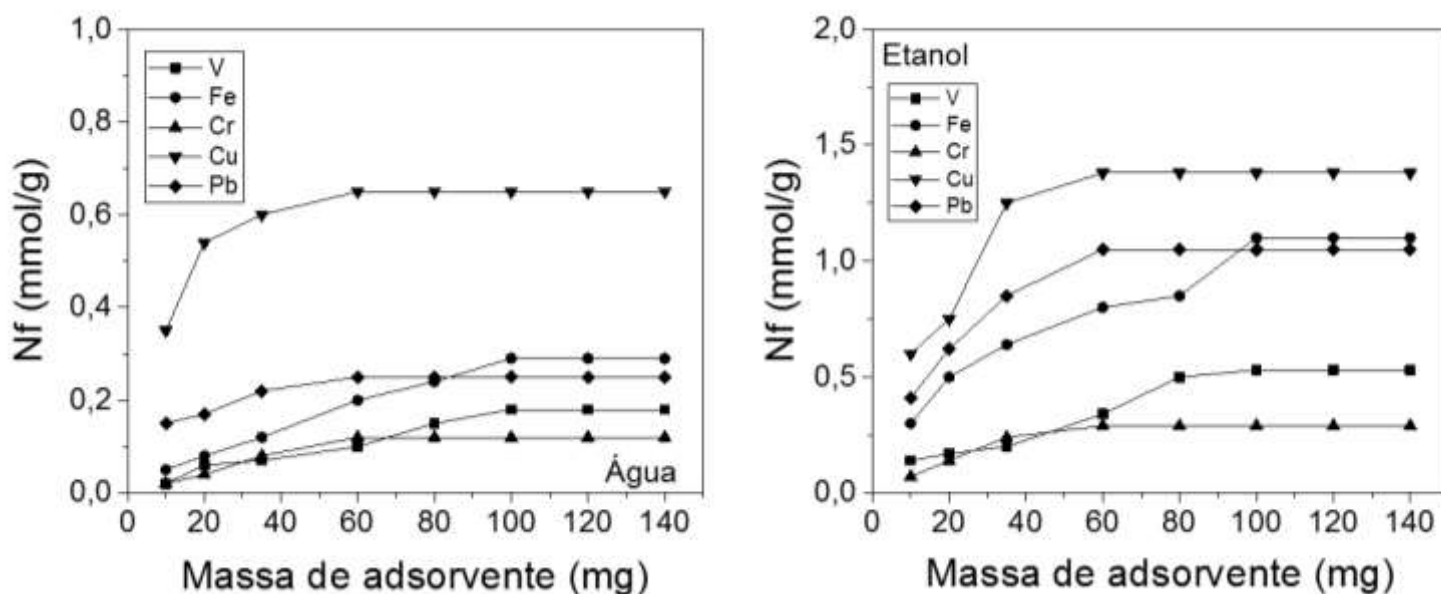
4 ESTUDO DE ADSORÇÃO

4.1 Adsorção

4.1.1 Efeito da Dose de Adsorvente na Adsorção

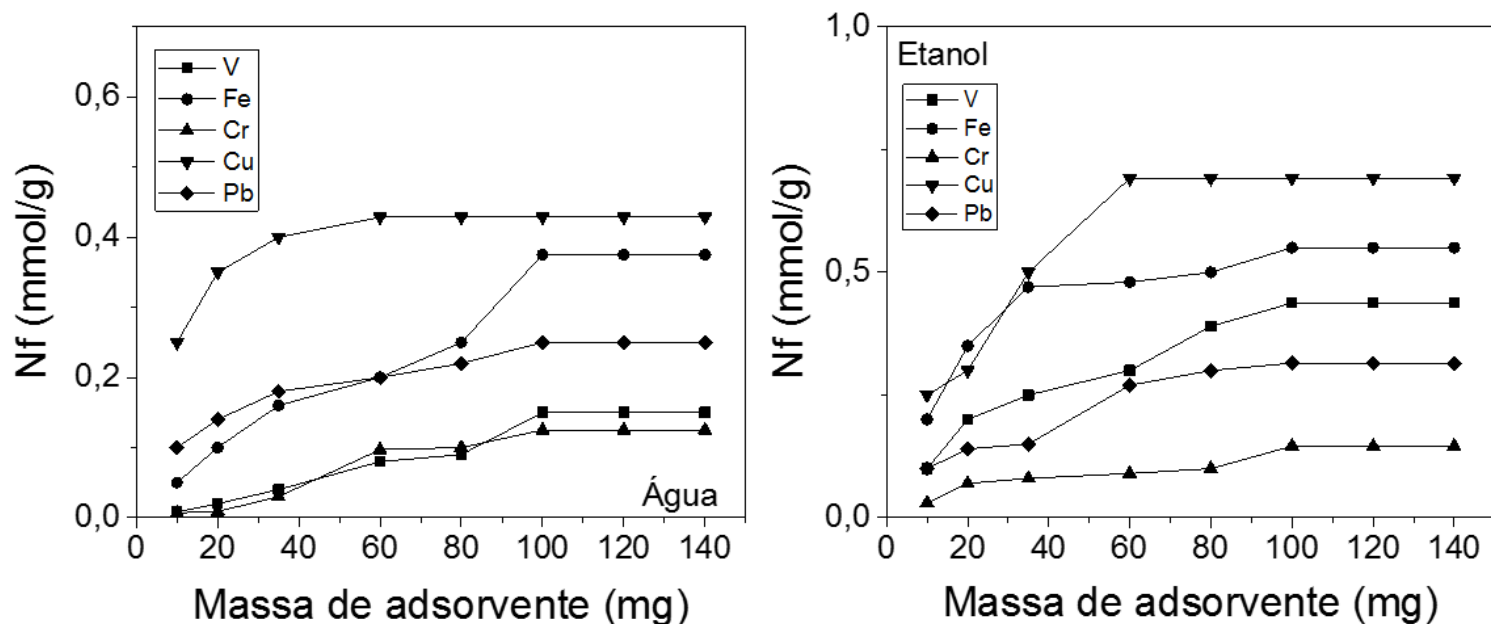
O efeito da dose de adsorvente em diferentes adsorventes e em diferentes soluções para os metais V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) foram investigados como visto nas Figuras 34,35:

Figura 34 - Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção do V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) em água e etanol em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C – T₈-Pr-APT.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 35 - Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção do V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) em água e etanol em um tempo de contato de 2h, numa temperatura de 25°C – SG-Pr-APT.



Fonte: Elaboração do autor.

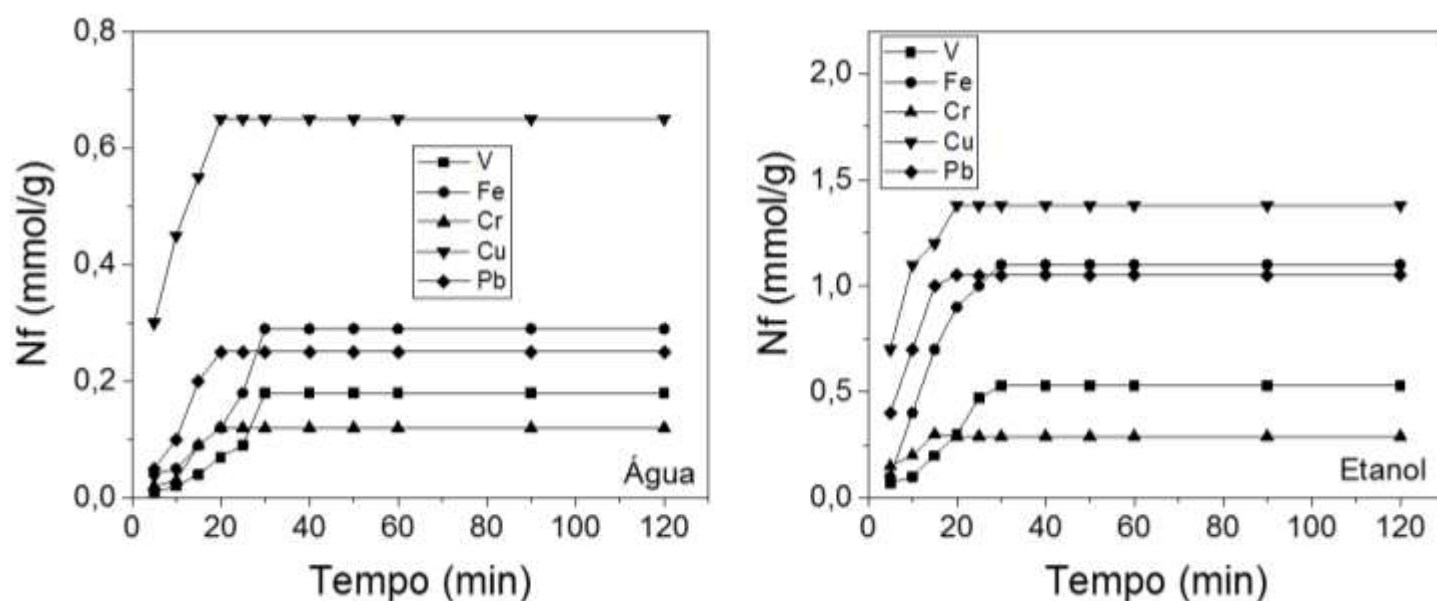
Como observado nas figuras acima, a quantidade de íons metálicos em meio aquoso e etanólico adsorvidos na superfície dos materiais cresce à medida que se aumenta a dose de adsorvente. Isso deve ser em decorrência de que, à medida que se aumenta a quantidade de adsorvente há, consequentemente, um aumento da área superficial ou sítios de adsorção até que a quantidade adsorvida seja equivalente ao número de sítios ativos vazios, ocasionando assim o equilíbrio do material, em que, para os metais Cu(II), Pb(II), Cr(III) tanto em água quanto em etanol, a quantidade de adsorvente necessária para se atingir o equilíbrio foi de 60 mg, já para os metais V(III), Fe(III) o equilíbrio foi atingido em 100 mg. para T₈-Pr-APT. Para o material SG-Pr-APT, o equilíbrio para o metal Cu(II) ocorreu utilizando 60mg e os metais restantes, foram necessário 100 mg em ambos solventes.

4.1.2 Estudo do Tempo de Equilíbrio

O tempo de contato possui importância significativa para estudos de adsorção. A rápida adsorção de poluentes e o estabelecimento do equilíbrio em um curto período significam a

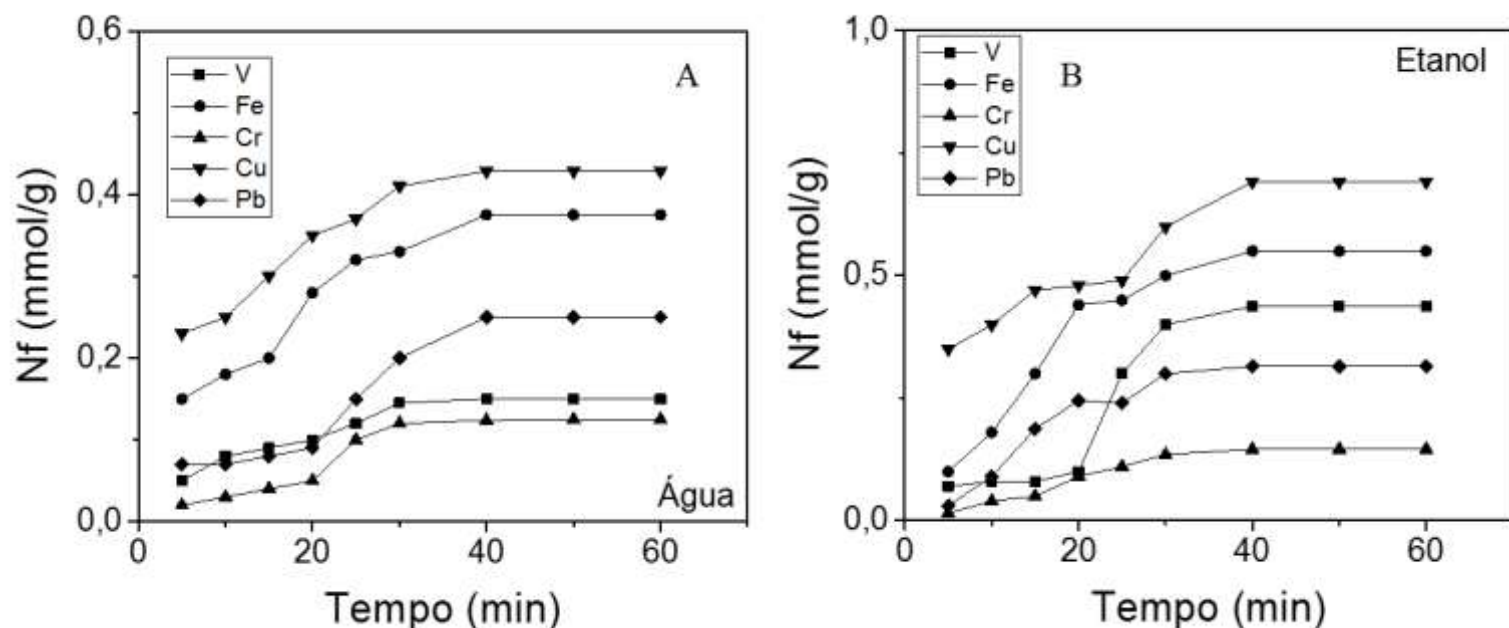
eficácia do adsorvente para a sua utilização em meio aquoso e não aquoso. Na adsorção física, a maioria das espécies de adsorvato é adsorvida dentro de um curto intervalo de tempo. No entanto, ligações químicas fortes requerem um maior tempo de contato para a realização de equilíbrio. Estudos de adsorção disponíveis na literatura revelam que a captação do adsorvato, embora seja rápida na fase inicial, posteriormente, torna-se mais lento perto do equilíbrio⁹⁰. Isso é devido a um grande número de sítios vazios estarem espalhado na superfície e, assim, disponível para adsorção durante a fase inicial. Após dado tempo, os sítios vagos restantes da superfície são mais difíceis de serem ocupados devido a forças de repulsão entre as moléculas do soluto sobre as fases sólidas^{91,92}. Os resultados do tempo de equilíbrio para os adsorventes T₈-Pr-APT e SG-Pr-APT, e em meio aquoso e etanólico, estão representados nas Figura 36 e 37.

Figura 36 - Efeito do tempo de contato do T₈-Pr-APT para os íons metálicos V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II), em água e etanol, em uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 37 - Efeito do tempo de contato do SG-Pr-APT para os íons metálicos V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II), em água e etanol, em uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaboração do autor.

O efeito do tempo de contato para o T₈-Pr-APT foi estudado por um período de 120 minutos, como pode ser observado na Figura 36. Nota-se também que nos dois meios é necessário um tempo de contato de aproximadamente 20 minutos para os metais Cr(III), Cu(II) e 30 minutos para os metais restantes. Para o SG-Pr-APT, foi estudado por um período de 60 minutos, como pode ser observado na Figura 37, e pode-se notar que, em todos os meios e metais, foi necessário o tempo de 40 minutos para que o equilíbrio seja alcançado.

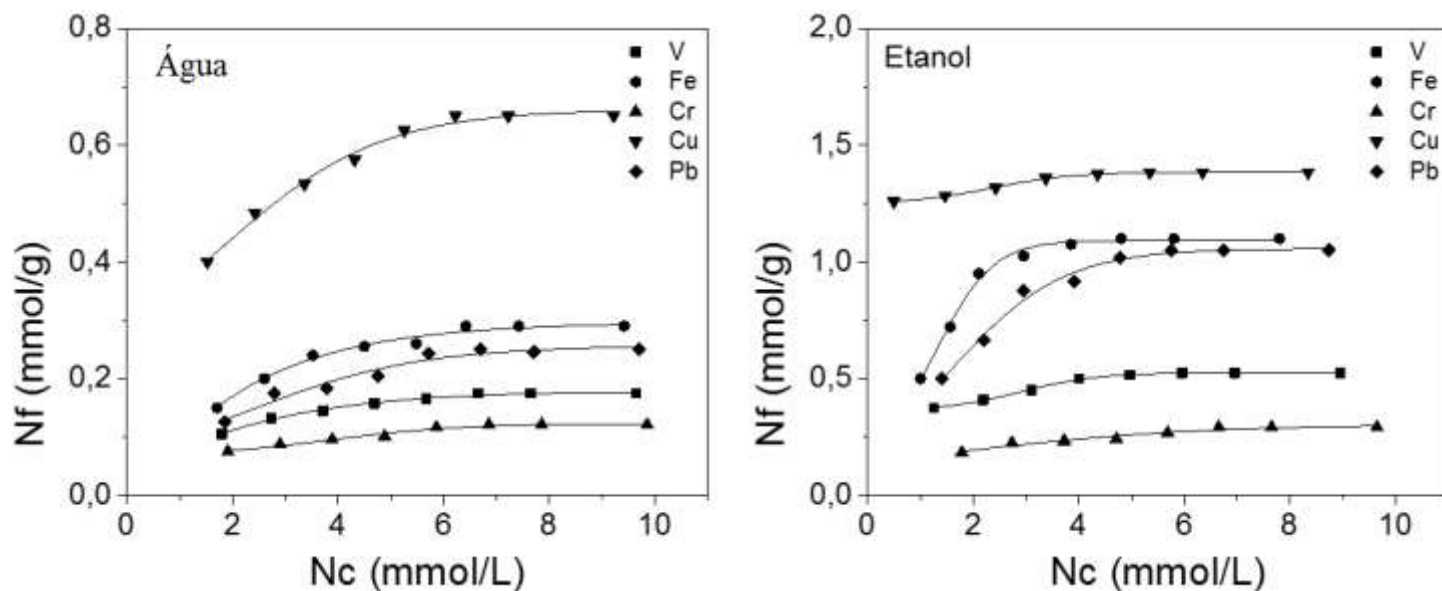
4.1.3 Estudo das Concentrações

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

Através destas isotermas, observou-se que os valores de N_f aumentaram em função da concentração do íon metálico e que, em certo momento, os valores de N_f tornaram-se

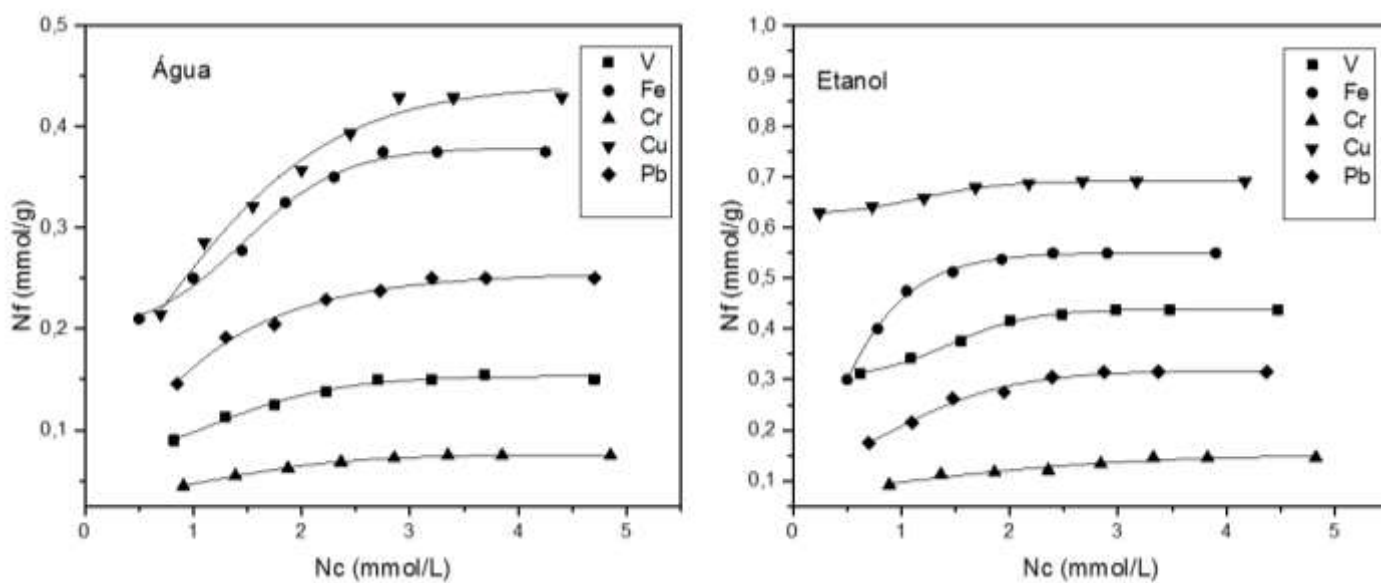
constantes, devido à saturação dos sítios ativos do ligante. Os materiais estudados neste trabalho funcionam como agentes complexantes, devido a estes possuírem sítios ativos de S e N doadores em sua estrutura⁹³⁻⁹⁵.

Figura 38 - Ilustra as isotermas de adsorção do V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) do T₈-Pr-APT.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 39 - Ilustra as isotermas de adsorção do V(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II) do SG-Pr-APT.



Fonte: Elaboração do autor.

Nota-se que, para todos os adsorventes e todos os metais estudados, a maior capacidade de adsorção seguiu esta ordem: etanólico > água. Isto se deve ao fato de que, num determinado solvente, são considerados os efeitos de solubilidade e de solvatação do íon metálico, resultantes das interações soluto-solvente. No processo de adsorção, ocorre ainda uma competição entre os íons metálicos e as moléculas do solvente pelos grupos ligantes imobilizados, numa interação solvente-adsorvente⁹⁶⁻⁹⁹.

4.1.4 Aplicação dos Modelos de Isotermas

Foi possível a aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushchevich (D-R). O modelo de Langmuir⁴¹, proposto em 1918, foi a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses desse modelo são⁴⁴:

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

Aplicando o modelo de Langmuir aos dados experimentais, foi possível obter, por meio de regressão linear, os valores de $N_{f_{max}}$ e b para os metais estudados em meio aquoso e não aquoso, os quais estão dispostos nas tabelas a seguir:

Tabela 2- Parâmetros das isotermas de adsorção de metais para o T₈-Pr-APT.

Modelos	Parametros	Solv.	Cu(II)	Cr(III)	V(III)	Pb(II)	Fe(III)
Langmuir	N _f (mmol/g)	Água	0,762	0,148	0,209	0,334	0,366
	b (L/mmol)		0,748	0,511	0,625	0,361	0,474
	R _L		0,210	0,281	0,242	0,356	0,296
	R²		0,9958	0,9983	0,9953	0,9747	0,9881
Freundlich	n (mol/L)	Água	0,400	0,064	0,1067	0,123	0,160
	K _F		0,242	0,300	0,240	0,339	0,290
	(mmol/g)						
	R²		0,9109	0,8968	0,9222	0,8685	0,8936
Temkin	A (L/mmol)	Água	14,579	5,695	13,935	3,980	7,236
	B		0,138	0,031	0,037	0,072	0,071
	R²		0,9167	0,8954	0,9288	0,8657	0,8657
D-R	N _f ^{max}	Água					
	(mmol/g)		0,675	0,126	0,182	0,262	0,303
	B ₁		5,789	8,93	6,73	9,505	7,697
	E (KJ/mol)		929,340	748,077	861,624	725,280	805,930
	R²		0,9545	0,9055	0,9638	0,8597	0,9641
Langmuir	N _f (mmol/g)	Etanol	1,403	0,347	0,576	1,339	1,300
	b (L/mmol)		9,449	0,605	1,376	0,523	0,932
	R _L		0,020	0,248	0,126	0,276	0,176
	R²		0,9998	0,9908	0,9973	0,9784	0,9813
Freundlich	n (mol/L)	Etanol	1,269	0,171	0,369	0,582	0,743
	K _F		0,047	0,249	0,183	0,312	0,231
	(mmol/g)						
	R²		0,8973	0,8983	0,8477	0,8062	0,7223
Temkin	A (L/mmol)	Etanol	55,524	10,955	63,672	7,099	31,356
	B		0,063	0,064	0,0865	0,272	0,213
	R²		0,8993	0,8912	0,8577	0,8403	0,7603
D-R	N _f ^{max}	Etanol					
	(mmol/g)		1,388	0,296	0,545	1,131	1,170
	B ₁		6,06	6,43	3,99	6,95	3,48
	E (KJ/mol)		2870,078	881,673	1118,211	847,938	1198,180
	R²		0,9357	0,7995	0,9681	0,9671	0,9428

Tabela 3 - Parâmetros de isoterma de adsorção de íons metálicos utilizando SG-Pr-APT em 25°C.

Modelos	Parâmetros	Solv.	Cu(II)	Fe(III)	V(III)	Cr(III)	Pb(II)
Langmuir	N _f (mmol/g)	Água	0,539	0,615	0,251	0,394	0,109
	b (L/mmol)		1,011	0,734	0,717	0,759	0,830
	R _L		0,165	0,214	0,218	0,209	0,194
	R²		0,990	0,991	0,990	0,994	0,993
Freundlich	K _F (mmol/g)	Água	1,387	1,368	1,275	1,295	1,258
	n (mol/L)		1,260	1,356	2,201	2,937	1,691
	R²		0,926	0,901	0,855	0,879	0,901
Temkin	A (L/mmol)	Água	1,524	1,470	1,346	1,386	1,324
	B		0,279	0,256	0,109	0,052	0,182
	R²		0,929	0,910	0,858	0,894	0,909
D-R	N _f ^{max} (mmol/g)	Água	0,304	0,353	0,333	0,273	0,355
	B ₁		1,534	1,786	3,538	4,894	3,530
	E (Kj/mol)		1805,237	1672,898	1188,744	1010,754	3763,062
	R²		0,946	0,946	0,951	0,984	0,909
Langmuir	N _f (mmol/g)	Etanol	13,263	1,880	1,324	0,545	0,210
	b (L/mmol)		0,053	0,324	0,363	0,690	0,826
	R _L		0,791	0,382	0,355	0,225	0,195
	R²		0,9981	0,9969	0,9973	0,9926	0,991
Freundlich	K _F (mmol/g)	Etanol	1,048	1,198	1,049	1,283	2,356
	n (mol/L)		1,352	1,256	2,201	2,281	1,482
	R²		0,8973	0,8334	0,8477	0,8983	0,857
Temkin	A (L/mmol)	Etanol	1,049	1,207	1,229	1,382	1,380
	B		0,6561	0,460	0,349	0,0995	0,2262
	R²		0,8993	0,8555	0,8577	0,8912	0,8779
D-R	N _f ^{max} (mmol/g)	Etanol	0,889	0,638	0,492875	0,362	0,331
	B ₁		7,017	1,073	1,511	2,109	3,683
	E (Kj/mol)		2669,337	2157,826	1818,865	1539,723	1165,017
	R²		0,9502	0,9892	0,9677	0,9745	0,8191

Analisando os dados das Tabelas 2 e 3, é possível notar que houve um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, uma vez que os coeficientes de determinação (R^2) para os metais estudados foram bem ajustados (todos acima de 0,97).

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

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

Com o intuito de estimar se a natureza do processo de adsorção é física ou química, aplicou-se o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)⁴⁴.

Após obter o valor de B_1 plotando os gráficos de $\ln N_f$ versus ϵ^2 , a energia de adsorção livre (E) foi calculada de acordo com a Equação 11. Valores de E menores que 8 KJ/mol indicam que o processo de adsorção predominante é físico e maiores do que 8 KJ/mol a adsorção química predomina^{49,50,59,100}.

Como se pode analisar nas Tabelas 2 e 3, os valores de E obtidos para todos os metais são menores do que 8 KJ/mol para T₈-Pr-APT e SG-Pr-APT são maiores do que 8 KJ/mol da qual se pode dizer que a adsorção de íons metálicos é obtida por forças químicas^{9,50,59,100}.

4.1.5 Estudos Cinéticos

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

Os valores dos parâmetros obtidos para todos os modelos juntamente com coeficientes de determinação são apresentados nas Tabela 4 e 5.

Tabela 4 - Valores dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para sistema de adsorção de íons metálicos com dois diferentes adsorventes em meio etanólico.

Modelos	Adsorventes	Parâmetros	Cu(II)	Fe(III)	V(III)	Cr(III)	Pb(II)
Pseudo primeira-ordem	T ₈ -Pr-APT Etanol	Q _e ^{exp} (mmol/g)	1,38	1,1	0,52	0,29	1,05
		K ₁ (1. min ⁻¹)	3,3x10 ⁻³	3,1x10 ⁻³	2,4x10 ⁻³	3,5x10 ⁻³	3,0x10 ⁻³
		R ²	0,915	0,914	0,931	0,956	0,968
	SG-Pr-APT Etanol	Q _e ^{exp} (mmol/g)	0,69	0,55	0,43	0,14	0,31
		K ₁ (1. min ⁻¹)	2,8x10 ⁻³	2,8x10 ⁻³	2,4x10 ⁻³	3,1x10 ⁻³	2,7x10 ⁻³
		R ²	0,935	0,898	0,963	0,925	0,928
Pseudo segunda-ordem	T ₈ -Pr-APT Etanol	Q _e ^{exp} (mmol/g)	1,38	1,1	0,52	0,29	1,05
		K ₂ (1. min ⁻¹)	7,12x10 ⁻³	4,47x10 ⁻³	2,99x10 ⁻³	4,58x10 ⁻³	3,89x10 ⁻³
		R ²	0,987	0,982	0,978	0,980	0,978
	SG-Pr-APT Etanol	Q _e ^{exp} (mmol/g)	0,69	0,55	0,43	0,14	0,31
		K ₂ (1. min ⁻¹)	5,85x10 ⁻³	8,74x10 ⁻³	4,41x10 ⁻³	6,29x10 ⁻³	7,25x10 ⁻³
		R ²	0,958	0,947	0,925	0,9741	0,965
Elovich	T ₈ -Pr-APT Etanol	α (mg/g min)	2,998	2,875	1,997	1,851	2,547
		β (g/mg)	2,698	2,554	1,897	1,541	2,401
		R ²	0,998	0,995	0,987	0,999	0,987
	SG-Pr-APT Etanol	α (mg/g min)	2,258	3,526	2,875	2,247	3,005
		β (g/mg)	2,110	1,245	2,189	2,022	2,896
		R ²	0,999	0,985	0,990	0,999	0,988

Tabela 5 - Valores dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para sistema de adsorção de íons metálicos com dois diferentes adsorventes em meio aquoso.

Modelos	Adsorventes	Parâmetros	Cu(II)	Fe(III)	V(III)	Cr(III)	Pb(II)
Pseudo primeira-ordem	T ₈ -Pr-APT Água	Q _e ^{exp} (mmol/g)	1,0	0,75	0,3	0,25	0,5
		K ₁ (1. min ⁻¹)	4,2x10 ⁻³	2,9x10 ⁻³	2,0x10 ⁻³	3,8x10 ⁻³	3,4x10 ⁻³
		R ²	0,925	0,920	0,938	0,941	0,960
	SG-Pr-APT Água	Q _e ^{exp} (mmol/g)	0,43	0,37	0,15	0,12	0,25
		K ₁ (1. min ⁻¹)	2,6x10 ⁻³	2,3x10 ⁻³	2,8x10 ⁻³	3,4x10 ⁻³	3,1x10 ⁻³
		R ²	0,945	0,899	0,983	0,915	0,908
Pseudo segunda-ordem	T ₈ -Pr-APT Água	Q _e ^{exp} (mmol/g)	1,0	0,75	0,3	0,25	0,5
		K ₂ (1. min ⁻¹)	5,14x10 ⁻³	4,21x10 ⁻³	2,25x10 ⁻³	4,17x10 ⁻³	3,45x10 ⁻³
		R ²	0,938	0,957	0,900	0,9451	0,924
	SG-Pr-APT Água	Q _e ^{exp} (mmol/g)	0,43	0,37	0,15	0,12	0,25
		K ₂ (1. min ⁻¹)	3,52x10 ⁻³	4,25x10 ⁻³	3,25x10 ⁻³	4,52 x10 ⁻³	6,24x10 ⁻³
		R ²	0,924	0,945	0,855	0,918	0,952
Elovich	T ₈ -Pr-APT Água	α (mg/g min)	3,421	2,875	1,997	1,851	2,547
		β (g/mg)	2,698	2,554	1,897	1,541	2,401
		R ²	0,998	0,995	0,987	0,999	0,987
	SG-Pr-APT Água	α (mg/g min)	2,258	3,526	2,875	2,247	3,005
		β (g/mg)	2,110	1,245	2,189	2,022	2,896
		R ²	0,999	0,985	0,990	0,999	0,988

Como pode ser observado nas Tabelas 4 e 5, quanto mais próximo o fator de determinação (R²) estiver de 1, mais adequado é o modelo para descrever a cinética de reação para determinado metal. O modelo de Elovich (R² = > 0,98) é o que melhor descreve a cinética de adsorção para os dois materiais adsorventes.

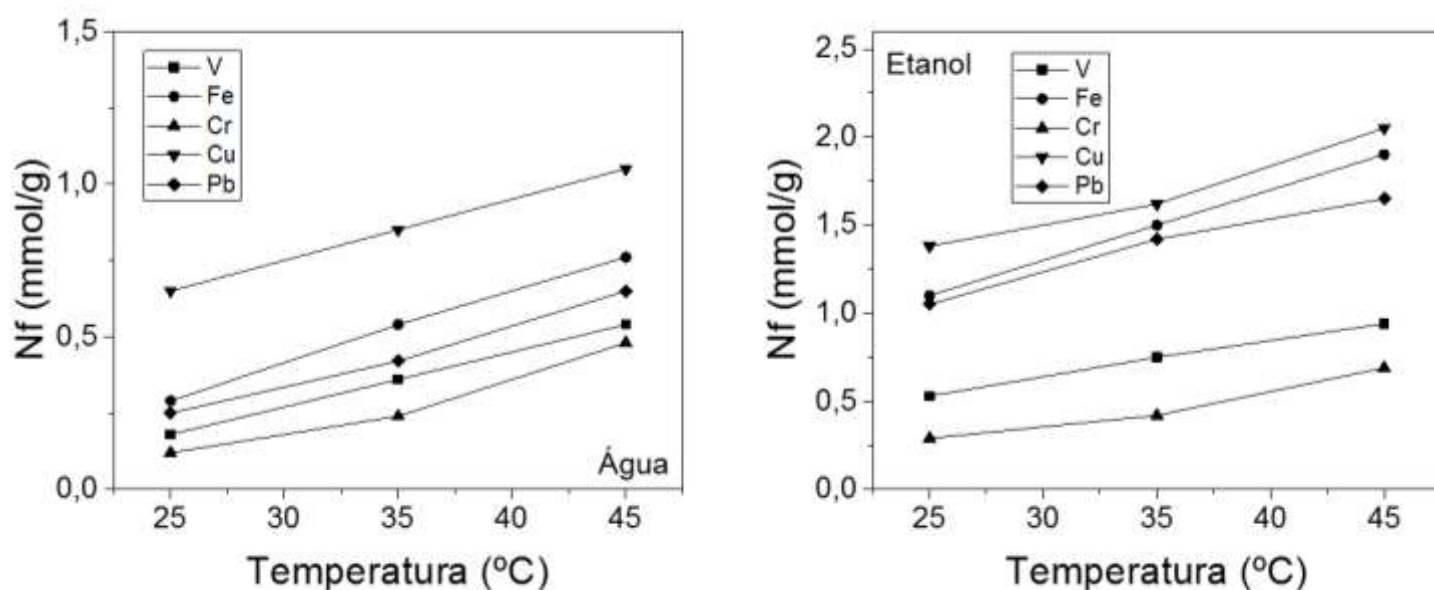
O modelo de Elovich tem sido empregado para descrever o mecanismo de quimissorção do adsorvato em uma superfície sólida sem ocorrer a dessorção do produto.

4.1.6 Estudos Termodinâmicos

Para avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção dos dois materiais, foram realizados experimentos em três temperaturas distintas (25, 35 e 45 °C) para meio aquoso e etanólico como observado nas Figuras 40 e 41.

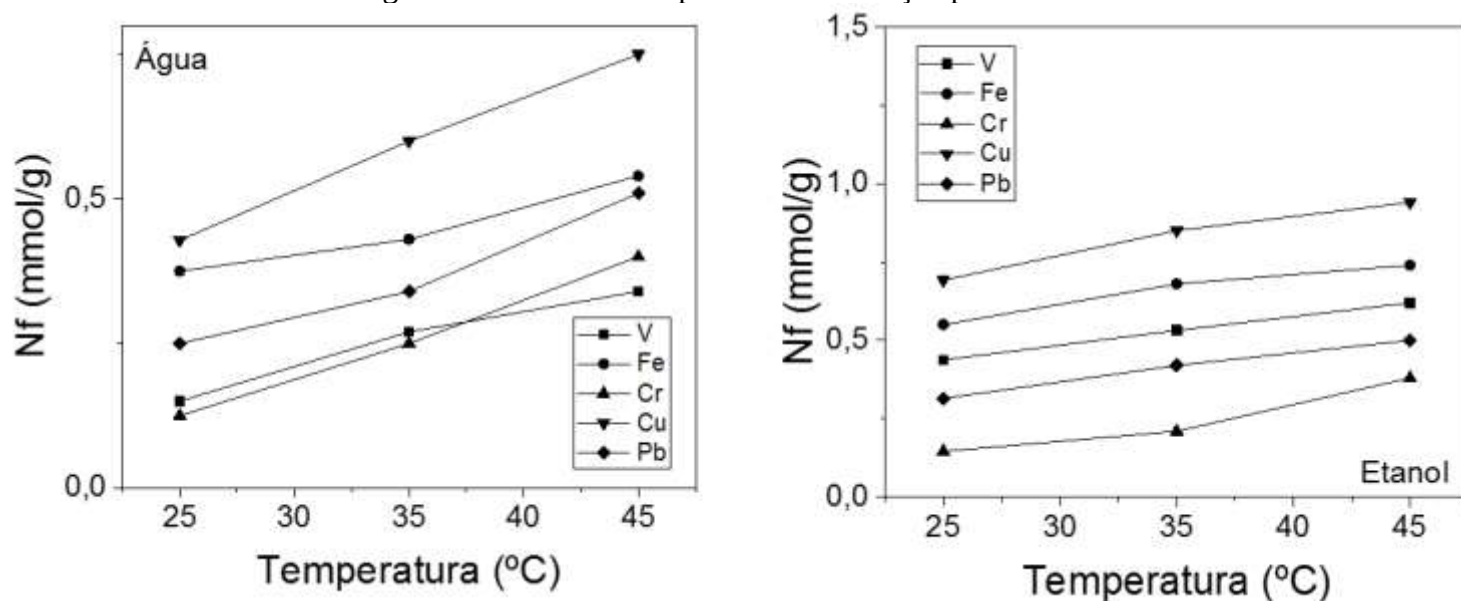
Como pôde ser observado nas Figuras abaixo, nota-se que o aumento da temperatura no processo de adsorção dos silsesquioxanos funcionalizados com composto orgânico favorece a adsorção de ambos materiais nos dois meios estudados. Isto se deve ao fato de materiais à base de silício possuírem grande estabilidade térmica, mecânica, serem insolúveis em meios orgânicos e por não apresentarem inchamentos em meios orgânicos ^{41,59,76,101-103}.

Figura 40 - Efeito da temperatura na adsorção para o T₈-Pr-APT.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 41 - Efeito da temperatura na adsorção para o SG-Pr-APT



Fonte: Elaboração do autor.

De acordo com os resultados da Tabelas 6 a 9, observa-se que os diferentes metais e materiais apresentaram o mesmo comportamento termodinâmico. Os valores negativos de ΔG° para os metais e adsorventes estudados indicam que o processo de adsorção é de natureza espontânea, na qual valores entre 0 a -20 kJ/mol e de -80 a -400 KJ/mol indicam se a adsorção é por forças físicas ou químicas respectivamente⁴⁴.

Para todos os metais aqui estudados os valores de ΔG° variaram de -11,84 a -16,12, indicando que a adsorção ocorreu por fisissorção. Os valores positivos de ΔH° indica que a adsorção para o Cu^{2+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} e Pb^{2+} é de natureza endotérmica^{44,49,50}. Para supor se o processo de adsorção é físico ou químico, há na literatura valores variados. Para Liu et al, I.H. Gubbuk et al, M. Brigante, I. Hatay et al e L. Bai et al os valores $< 20,9$ e $> 20,9$ KJ/mol indicam que a adsorção é por fisissorção e quimissorção respectivamente²⁵. Para A.Z. Aroguz e A. L. P. Araujo et al, valores < 40 e > 40 KJ/mol indicam que a adsorção é por forças físicas e químicas respectivamente¹⁰⁰. Para R. Ahmad, R. Kumar valores < 84 KJ/mol indicam que a adsorção é por fisissorção¹⁰⁴.

Neste estudo, os valores de ΔH° são muito baixos para todos os metais de 0,0024 a 0,0084 KJ/mol, indicando que a natureza da adsorção é física, envolvendo forças fracas de atração entre o adsorvente-adsorvato, ajustando-se assim a qualquer valor encontrado na literatura para tal determinação. Há outros trabalhos encontrados que obtiveram esse mesmo resultado^{105,106}.

Tabela 6 - Parâmetros Termodinâmicos para o T₈-APT em Etanol.

Metal	T* (°C)	Solv.	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)
Cu	25	Etanol	-14,4008	48,325	4,25 x 10 ⁻³
	35		-14,8841		
	45		-15,3673		
V	25	Etanol	-12,291	41,245	6,32 x 10 ⁻³
	35		-12,7035		
	45		-13,1159		
Fe	25	Etanol	-14,0793	47,246	7,42 x 10 ⁻³
	35		-14,5518		
	45		-15,0242		
Cr	25	Etanol	-12,6909	42,587	4,25 x 10 ⁻³
	35		-13,1168		
	45		-13,5427		
Pb	25	Etanol	-13,185	44,245	3,25 x 10 ⁻³
	35		-13,6275		
	45		-14,0699		

*T = Temperatura

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 7 - Parâmetros Termodinâmicos para o T₈APT em Água.

Metal	T* (°C)	Solv.	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)
Cu	25	Agua	-13,5366	45,425	3,52 x 10 ⁻³
	35		-13,9909		
	45		-14,4451		
V	25	Agua	-12,679	42,547	5,21 x 10 ⁻³
	35		-13,1045		
	45		-13,5299		
Fe	25	Agua	-13,1889	44,258	7,85 x 10 ⁻³
	35		-13,6315		
	45		-14,074		
Cr	25	Agua	-14,3809	48,258	2,54 x 10 ⁻³
	35		-14,8635		
	45		-15,346		
Pb	25	Agua	-12,2222	41,014	4,25 x 10 ⁻³
	35		-12,6323		
	45		-13,0424		

*T = Temperatura

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 8- Parâmetros Termodinâmicos para o SG-Pr-APT em Água.

Metal	T* (°C)	Solv.	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)
Cu	25	Agua	-15,5931	52,342	4,78 x 10 ⁻³
	35		-16,1213		
	45		-16,6400		
V	25	Agua	-13,5137	45,364	8,47 x 10 ⁻³
	35		-13,9636		
	45		-14,4173		
Fe	25	Agua	-13,9343	46,782	6,75 x 10 ⁻³
	35		-14,4021		
	45		-14,8699		
Cr	25	Agua	-12,4637	41,853	8,24 x 10 ⁻³
	35		-12,8823		
	45		-13,3008		
Pb	25	Agua	-13,2101	44,351	6,54 x 10 ⁻³
	35		-13,6536		
	45		-14,0971		

*T = Temperatura

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 9 - Parâmetros Termodinâmicos para o SG-Pr-APT em Etanol.

Metal	T* (°C)	Solv.	ΔG (KJ mol⁻¹)	ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹)	ΔH (KJ mol⁻¹)
Cu	25	Etanol	-14,1437	47,462	5,3 x 10 ⁻³
	35		-14,6183		
	45		-15,0929		
V	25	Etanol	-11,844	39,745	7,51 x 10 ⁻³
	35		-12,2415		
	45		-12,6389		
Fe	25	Etanol	-14,3809	48,258	8,56 x 10 ⁻³
	35		-14,8635		
	45		-15,346		
Cr	25	Etanol	-12,0219	40,342	3,41 x 10 ⁻³
	35		-12,4253		
	45		-12,8288		
Pb	25	Etanol	-13,5068	45,325	4,33 x 10 ⁻³
	35		-13,9601		
	45		-14,4133		

*T = Temperatura

Fonte: Elaboração do autor.

De acordo com os resultados das tabelas, conclui-se que os diferentes metais apresentaram o mesmo comportamento termodinâmico. Os valores negativos de ΔG° para os metais estudados indicam que o processo de adsorção é de natureza espontânea, na qual valores entre 0 a -20 KJ/mol e de -80 a -400 KJ/mol apontam se a adsorção é por forças físicas ou químicas, respectivamente⁸².

5 CATÁLISE

5.1 Desenvolvimento dos métodos cromatográficos

Os métodos cromatográficos foram desenvolvidos de acordo com a literatura ¹⁰⁷ e a partir de sucessivas repetições até alcançar as melhores condições cromatográficas. Foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um detector seletivo de massa (GC-MS), utilizando o Software Xcalibur™ da Thermo Scientific.

As curvas analíticas foram obtidas por meio da diluição de cada olefina e/ou seus subprodutos com diclorometano e dibutil éter usado como padrão interno ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. As concentrações das olefinas foram adicionadas em um tubo de ensaio com rosca juntamente com o solvente e o padrão interno, a solução foi agitada por 2 minutos em um agitador Vortex à temperatura ambiente. Em seguida, injetou-se 1 µL da solução em um cromatógrafo a gás acoplado em um espectrômetro de massa ajustado aos parâmetros pré-determinados de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros cromatográficos desenvolvidos para cada olefina

Parâmetros	1-oct^a	Ci8^b / Est^c	Cis-3^d / Trans-3^e
Temperatura da fonte de íons (°C)	200	200	200
Ganho do detector	1 x 10 ⁵	1 x 10 ⁵	1 x 10 ⁵
Taxa de massa molecular (g/mol)	20-120	20-130	20-100
Rampa de aquecimento do forno	60 (2 min.) – 200 (1 min.) 50°C / min	60 (1 min.) – 200 (1 min.) 40°C / min.	60 (42 seg.) – 200 (2 min.) 100°C / min.
Temperatura do injetor (°C)	250	250	250
Fluxo do gás de arraste (KPa)	70	100	110
Temperatura da linha de transferência (°C)	280	280	280

^a1-octeno; ^bciclooctano; ^cestireno; ^dcis-3-hexan-1-ol; ^etrans-3-hexan-1-ol

Modo full scan para todas olefinas.

Gás de arraste = Hélio.

5.2 Testes Catalíticos

A epoxidação em fase líquida das olefinas foi realizada em um frasco de micro reação (reator) equipado com um agitador magnético. O reator foi carregado com o catalisador de Mo(II)/ou W(II) suportado, com o substrato de olefina e com o hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) como oxidante. Amostras foram retiradas e analisadas usando um cromatógrafo a gás, equipado com colunas capilares apropriadas ("Capillary GC SPB-1, 30 x 0.25 x 0.25 mm"; "Capillary GC SPB-5, 30 x 0.25 x 0.25 mm", ou similares) para a epoxidação das olefinas.

As reações catalíticas foram monitoradas por meio da coleta de amostras nos tempos de 15 (correspondente à conversão inicial, em $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}_{[\text{Mo}]} \cdot \text{h}^{-1}$), 30, 45, e 60 min, e posteriormente em 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 24 h^{70, 73,74}.

5.3 Comparação das atividades catalíticas dos catalisadores

A atividade catalítica dos oitos catalisadores T₈-Pr-APT-Mo, T₈-Pr-APTT-Mo, T₈-Pr-APT-W, T₈-Pr-APTT-W, SG-Pr-APT-M, SG-Pr-APTT-Mo, SG-Pr-APT-W e SG-Pr-APTT-W foram comparados na epoxidação das olefinas 1-octeno (1-oct), cicloocteno (Ci8), cis-3-hexen-1-ol (cis-3), trans-3-hexen-1-ol (trans-3) e estireno (Est), usando terc-butil hidroperóxido (TBHP) como oxidante. Os resultados estão listados nas Tabela 11 e 12.

Tabela 11 – Conversões, Seletividade e frequências de reação (TOF) para epoxidação de diferentes olefinas na presença de TBHP para Mo.

Precursor catalítico	Olefinas	Conversão ^a (%)	Seletividade (%)	TOF ^b
T ₈ -Pr-APT-Mo	Ci8	65	100	123
	Est	59	100	113
	1-oct	72	94	89
	cis-3	60	100	120
	trans-3	65	100	134
T ₈ -Pr-APTT-Mo	Ci8	70	100	57
	Est	92	100	94
	1-oct	91	96	132
	cis-3	78	100	154
	trans-3	63	100	79
SG-Pr-APT-Mo	Ci8	61	99	115
	Est	53	100	97
	1-oct	67	94	75
	cis-3	60	100	130
	trans-3	54	98	110
SG-Pr-APTT-Mo	Ci8	67	100	70
	Est	86	100	95
	1-oct	89	97	112
	cis-3	72	99	124
	trans-3	57	99	105

^a Conversão em 24 h.

^b Após 15 min ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}_{[\text{Mo}]} \cdot \text{h}^{-1}$), (TOF = turnover frequency; conversão inicial calculada aos 15 min de reação).

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Tabela 12 – Conversões, Seletividade e frequências de rotação (TOF) para epoxidação de diferentes olefinas na presença de TBHP para W.

Precursor catalítico	Olefinas	Conversão (%)	Seletividade(%)	TOF ^b
T ₈ -Pr-APT-W	Ci8	68	100	115
	Est	52	100	97
	1-oct	74	98	92
	cis-3	54	100	132
	trans-3	53	100	74
T ₈ -Pr-APTT-W	Ci8	69	100	65
	Est	46	100	91
	1-oct	74	97	124
	cis-3	51	100	129
	trans-3	62	100	87
SG-Pr-APT-W	Ci8	80	100	106
	Est	62	100	79
	1-oct	77	94	84
	cis-3	62	100	114
	trans-3	57	98	84
SG-Pr-APTT-W	Ci8	76	100	78
	Est	54	100	94
	1-oct	84	91	135
	cis-3	63	99	76
	trans-3	69	98	116

^a Conversão em 24 h.

^b Após 15 min ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}_{[\text{Mo}]} \cdot \text{h}^{-1}$), (TOF = turnover frequency; conversão inicial calculada aos 15 min de reação).

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Os resultados das conversões catalíticas após 24 horas de reação estão listados na Tabela 10 e 11. Analisando as Tabelas, fica evidente que os todos os catalisadores apresentam atividade catalítica.

Pode-se analisar que, para todos os catalisadores avaliados, ocorreu uma boa seletividade variando de 94 – 100%. As olefinas estudadas (cicloocteno, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno) foram seletivamente oxidadas ao seu respectivo epóxido, sem a formação de dióis para todos os catalisadores. Somente o 1-octeno ocorreu a formação de dois produtos identificados através do GC-MS como 1- octanal e 1,2-epoxioctano.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterizações dos materiais permitiram comprovar que a síntese foi realizada com sucesso, na qual o uso do hidreto de sódio (NaH) foi de suma importância para o processo de organofuncionalização.

O efeito da dose de adsorvente foi testado e observou-se que, para a os metais Cu, Cr e Pb, foram necessárias 60 mg, enquanto que, para os metais Fe e V, a capacidade máxima de adsorção foi atingida em 100mg para o T₈-Pr-APT. Já para o material SG-Pr-APT, a capacidade máxima de adsorção foi atingida usando-se 60 mg de adsorvente para o Cu e 100 mg para os metais restantes, em qualquer meio.

As propriedades de adsorção nos meios aquoso e etanólico foram investigadas, e concluiu-se que a adsorção dos íons metálicos é dependente da dose de adsorvente, tempo de contato, concentração e temperatura.

O tempo de contato necessário para que se atinja o equilíbrio do T₈-Pr-APT variou entre 20 - 30 minutos dependendo do íon metálico, enquanto para o SG-Pr-APT foi de 40 minutos para todos os seus respectivos íons metálicos e meios.

As isotermas de adsorção dos íons metálicos em água e etanol para os materiais sobre a superfície funcionalizada dos seus respectivos adsorventes nos solventes água e etanol permitiram verificar que valores da capacidade máxima de adsorção ($N_f^{\max}$) para os materiais nos solventes estudados segue a ordem: etanol > água.

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

O estudo cinético revelou que os dados experimentais nos meios aquoso e etanólico e seus respectivos íons metálicos podem ser descritos pelo modelo de Elovich.

Foi também analisado o efeito da temperatura para os materiais em estudo, verificando-se que a adsorção de seus íons não aumentou significativamente com a elevação dessa temperatura. Os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG e ΔS foram avaliados e mostraram que os adsorventes possuem o mesmo comportamento termodinâmico, e que a adsorção dos metais é um processo endotérmico e espontâneo devido aos valores positivo de entalpia, e negativos energia livre de Gibbs, respectivamente. Os valores positivos de entropia confirmam o aumento da aleatoriedade na interface sólido/fluido.

Os materiais mostraram ser eficientes adsorventes de fase sólida para traços de metais pesados em soluções aquosas e etanólicos.

A síntese dos materiais de T₈-Pr-APT-Mo, T₈-Pr-APTT-Mo, T₈-Pr-APT-W, T₈-Pr-APTT-W, SG-Pr-APT-M, SG-Pr-APTT-Mo, SG-Pr-APT-W e SG-Pr-APTT-W foram realizadas com sucesso e todos os complexos organometálicos mostraram boa atividade catalítica na epoxidação e boa seletividade das olefinas estudadas, na presença de hidroperóxido de terc-butil (TBHP) como oxidante.

7 REFERÊNCIAS

- 1 LI, G. Z.; WANG, L.; NI, H.; PITTMAN, C. U. Jr. Polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) polymers and copolymers: a review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, New York, v. 11, p. 123-153, 2001.
- 2 VORONKOV, M. G.; MILESHKEVICH, V. P.; YUZHELEVSKII, Y. U. A. The siloxane bond: physical properties and chemical transformations. New York: Consultants Bureau, 1978.
- 3 LAURENT'EV, V. I.; VORONKOV, M. G.; KOVRIGIN, V. M. Substituted Perethylhomooligosiloxanes studied by chromatographic-mass spectrometry. *Zhurnal Obshchei Khimii*, St. Petersburg, v. 50, p. 382-388, 1980.
- 4 PROVATAS, A.; MATISONS, J. G. Silsesquioxanes: synthesis and applications. *Trends in Polymer Science*, Kidlington, v. 5, n. 10, p. 327-332, 1997.
- 5 KJELL, O. An improved method to prepare octa(alkylsilsesquioxanes) $(RSi)_8O_{12}$. *Arkiv för Kemi*, Stockholm, v. 37, p. 367-377, 1958.
- 6 DIAS FILHO, N. L.; MARANGONI, F.; COSTA, R. M. Preparation, characterization, and CuX_2 and CoX_2 ($X = Cl^-$, Br^- , ClO_4^-) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base. *Journal of Colloid and Interface Science*, Maryland Heights, v. 313, p. 34-40, 2007.
- 7 FEHER, F. J.; NEWMAN, D. A.; WALZER, J. F. Silsesquioxanes as models for silica surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, Washington-DC, v. 111, p. 1741-1948, 1989.
- 8 PROVATAS, A.; LUFT, M.; MU, J. C.; WHITE, A. L.; MATISONS, J.G.; SKELTON, B. W. Silsesquioxanes: Part I: a key intermediate in the building of molecular composite materials. *Journal of Organometallic Chemistry*, Lausanne, v. 565, n. 1-2, p. 159-164, 1998.

- 9 WADDON, A. J. ; COUGHLIN, E. B. Crystal structure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nano-materials: a study by X-ray diffraction and electron microscopy. *Chemistry of Materials*, Columbus, v. 15, p. 4555, 2003.
- 10 PHILLIPS, S. H. ; HADDAD, T. S.; TOMCZAK, S. J. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Kidlington, v. 8, n. 1, p. 21-29, 2004.
- 11 BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. *Chemical Reviews*, Washington-DC, v. 95, n. 5, p. 1409-1430, 1995.
- 12 CORRIU, R.; JUTZI, P. (Eds.). Tailor-made silicon-oxygen compounds. Braunschweig: Vieweg, 1996. Cap. 12.
- 13 SANTOS, M. A. S. Isotermas de adsorção. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Física, 2003. Disponível em: <<http://w3.ufsm.br/juca/adsorcao.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2012.
- 14 SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, Berlin, v. 57, p. 603-619, 1985.
- 15 ATKINS, P.; PAULA, J. Atkins' physical chemistry. 8. ed. New York: Oxford Press, 2006.
- 16 ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J. A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 25, p. 2569-2576, 2010.
- 17 CORDES, D. B.; LICKISS, P. D.; RATABOUL, F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes – Review. *Chemistry Review*, London, v.110, n.4, p.2081-2173, 2010.

- 18 LI, G. et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, New York, v.11, n.3, p.123-152, 2001.
- 19 LU, T. L.; LIANG, G. Z.; KOU, K. G. Review: Synthesis and characterization of cage octa (cyclohexysilsesquioxane). *Journal of cage materials science*, Norwell, v.40, n. 18, p. 4721-4726, 2005.
- 20 MARCINIEC, B.; DUTKIEWICZ, M.; MACIEJEWSKI, H.; KUBICKI, M. New, effective method of Synthesis and Structural characterization of octakis (3-chloropropyl) octasilsesquioxane. *Organometallics*, Washington v.27, n. 4, p.793 - 794, 2008.
- 21 PESCARMONA, P. P.; MASCHMEYER, T. Oligomeric silsesquioxanes: synthesis, characterization and selected applications. *Australian Journal Chemistry*, Austrália, v.54, n. 29, p. 583-596, 2001.
- 22 VORONKOV, M. G.; LAVRENT'YEV, V. L. Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives. *Topics In Current Chemistry*, Moscow, v.102, n.2, p.199-236, 1982.
- 23 SPRUNG, M. M.; GUENTHER, F.O. The partial hydrolysis of methyltriethoxysilane. *Journal of the American Chemical Society*, Washington-DC, v. 77, n. 15, p. 3990-3996, 1955.
- 24 HARRISON, P. G. Review – silicates cages: precursors to new materials. *Journal of Organometallic Chemistry*, Madrid v.542, n.3, p.141 –183, 1997.
- 25 M. ALKAN, M. DOGAN, Surface chemistry of silica gels, *Encyclopedia of surface and colloid science*. Bakujesir University, p. 5014-5027, (2002).
- 26 B. BILINSKI, Surface-molecule interactions in silica gels, *Encyclopedia of surface and colloid science*. Maria Curie-Skolodwska University, p. 5146-5153, (2002).
- 27 BURWELL, ROBERT I. modified silica-gels as adsorbents and catalysts. in: abstracts of papers of the american chemical society. 1155 16th st, nw, washington, dc 20036: amer chemical soc, 1973. p. 22-&r. burwell, chem. technol., 370 (1974) 370.

- 28 . PERI, J. B.; HENSLEY JR, A. L. The surface structure of silica gel. The Journal of Physical Chemistry, v. 72, n. 8, p. 2926-2933, 1968
- 29 FONSECA, MARIA G. ET AL. Isotherm data of Fe³⁺, Cr³⁺ and Co²⁺ adsorbed on surface of silica-propylpiperazinedithiocarbamate. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 133, n. 3, p. 205-209, 1998.
- 30 M. M. KOPECNI, J. J. COMOR, Encyclopedia of surface and colloid science. Yugoslavia, p. 3668-3676, (2002).
- 31 MARSHALL, MONTE A.; MOTTOLA, HORACIO 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.
- 32 . ROWAN JR, ROBERT; SORRELL, JAMES B. Modified silica gel adsorbents in gas-solid chromatography. Analytical Chemistry, v. 42, n. 14, p. 1716-1719, 1970..
- 33 LOCKE, DAVID C.; SCHMERMUND, JOHN T.; BANNER, BURTON. Bonded stationary phases for chromatography. Analytical Chemistry, v. 44, n. 1, p. 90-92, 1972.
- 34 N. L. DIAS FILHO, Adsorption at Surface-Modified Silica Gels. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. 2 ed. New York: Taylor & Francis, v. 1, p. 229-241 (2006).
- 35 N. L. DIAS FILHO, D. R. CARMO, Adsorption at Silica, Alumina, and Related Surfaces. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. 2 ed. New York: Taylor & Francis, v. 1, p. 209-228 (2006).
- 36 CADOGAN, DAVID F.; SAWYER, DONALD T. Gas-solid chromatography using various thermally activated and chemically modified silicas. Analytical Chemistry, v. 42, n. 2, p. 190-195, 1970.

- 37 BAILEY, DAVID C.; LANGER, STANLEY H. Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts. *Chemical Reviews*, v. 81, n. 2, p. 109-148, 1981.
- 38 . BURWELL JR, ROBERT L. ET AL. The adsorption and reaction of coordination complexes on silica gel. *Inorganic Chemistry*, v. 4, n. 8, p. 1123-1128, 1965.
- 39 . ARMISTEAD, C. G., TYLER, A. J., HAMBLETON, F. H., MITCHELL, S. A., & HOCKEY, J. A. (1969). Surface hydroxylation of silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(11), 3947-3953.
- 40 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.
- 41 LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum. *J Journal of the American Chemical Society*, Washington-DC, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- 42 FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Munich, v. 57, p. 384-410, 1906.
- 43 TEMPKIN, M. J.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochimica URSS*, [s.l.], v. 12, 217-222, 1940.
- 44 DUBININ, M. M.; ZAVERINA, E. D.; RADUSHKEVICH, L. V. Sorption and structure of active carbons I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, Moscow, v. 21, p. 1351-1362, 1947.
- 45 SILVA, A. S. Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó produzido no Brasil. 2005, 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2005.
- 46 SCHIMMEL, D. Adsorção de corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

- 47 SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 148, p. 387-394, 2007.
- 48 MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, p. 2039-2045, 2009.
- 49 SINGH, T. S.; PANT, K. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, Kidlington, v. 36, p. 139-147, 2004.
- 50 DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. Adsorption at silica, alumina, and related surfaces. In: SOMASUNDARAN, P. *Encyclopedia of surface and colloid science*. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. v. 1, p. 209–228.
- 51 ZHENG, H. LIU, D.; ZHENG, Y.; LIANG, S.; LIU, Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 167, p. 141-147, 2009.
- 52 ARAUJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. *Scientia Plena*, Aracaju, v. 5, p. 12, 2009.
- 53 OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 98, p. 211-224, 2003.
- 54 HO, Y. S.; MCKAY, G. Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science & Technology*, Brentwood, v. 20, p. 795-817, 2002.
- 55 SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Amsterdam, v. 272, p. 89-104, 2005.

56 MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M.; PARRA, J. B.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C. O. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 100, n. 5, p. 1720-1726, 2009.

57 CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; MARTÍN-LARA, M. A.; TENÓRIO, G. Biosorption Kinetics of Cd (II), Cr (III) and Pb(II) in aqueous Solução by olive stone. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, São Paulo, v. 26, p. 265-273, 2009.

58 HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, London, v. 34, n. 2, p. 735-742, 2000.

59 QU, R.; SUN, C.; MA, F.; CUI, Z.; ZHANG, Y.; SUN, X.; JI, C.; WANG, C.; YIN, P. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from Etanol fuel on silica-gel functionalized with amino terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. *Fuel*, Houston, v. 92, n. 1, p. 204-210, 2012.

60 GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, İ. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 146, p. 362-371, 2007.

61 HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 136, p. 681-689, 2006.

62 ONAL, Y.; BASAR, C. A.; OZDEMIR, C. S. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 146, n. 1-2, p. 194-203, 2007.

63 P.K. BAKER, M.B. HURSTHOUSE, A.I. KARAULOV, A.J. LAVERY, K.M.A. MALIK, D.J. MULDOON, A. Shawcross, Seven-co-ordinate dibromo complexes of molybdenum(II) and tungsten(II) derived from $[MBr_2(CO)_3(NCMe)_2]$. Crystal structures of the isostructural complexes $[WX_2(CO)_3(NCMe)(SBPh_3)] \cdot CH_2Cl_2$ ($X = Br$ or I), *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1994) 3493-3498.

- 64 P. K. BAKER, Seven-coordinate halocarbonyl complexes of the type $[MXY(CO)_3(NCMe)_2]$ ($M = Mo, W$; $X, Y = \text{halide, pseudo halide}$) as highly versatile starting materials, *Chemical Society Reviews* 27 (1998) 125-132.
- 65 J. PEREZ, D. MORALES, S. NIETO, L. RIERA, V. RIERA, D. MIGUEL, NEW $[Mo(\eta^3\text{-allyl})(CO)_2L_3]^+$ complexes with monodentate or tridentate nitrogen-donor ligands, *Dalton Transactions* (2005) 884-888.
- 66 P.K. BAKER, The organometallic chemistry of halocarbonyl complexes of molybdenum (II) and tungsten (II), *Advances in organometallic chemistry* 40 (1996) 46-116.
- 67 T. ASEFA, M.J. MACLACHLAN, N. COOMBS, G.A. OZIN, Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls, *Nature* 402 (1999) 867-871.
- 68 G. LI, L. WANG, H. NI, C.U. Pittman, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* 11 (2001) 123-154.
- 69 B. MARCINIEC, M. DUTKIEWICZ, H. MACIEJEWSKI, M. KUBICKI, New, effective method of synthesis and structural characterization of octakis(3-chloropropyl)octasilsesquioxane, *Organometallics* 27 (2008) 793-794.
- 70 SOARES, I. V.; VIEIRA, E. G.; DIAS FILHO, N. L.; BASTOS, A. C.; SILVA, N. C.; GARCIA, E. F.; LIMA, L. J. A. Adsorption of heavy metal ions and epoxidation catalysis using a new polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Chemical Engineering Journal, Lausane*, v. 218, p. 405-414, 2013.
- 71 SOARES, LAYCIANE APARECIDA; SERANTONI DA SILVEIRA, TAYLA FERNANDA; SILVESTRINI, DANIELA RODRIGUES; BICALHO, URQUISA DE OLIVEIRA; DIAS FILHO, NEWTON LUIZ; DO CARMO, DEVANEY RIBEIRO. A New Hybrid Polyhedral Cubic Silsesquioxane Chemically Modified with 4-amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT) and Copper Hexacyanoferrate(III) for Voltammetric Determination of Nitrite. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, n. 4, p. 4654-4669, APR 2013.

72 J. GIMENEZ, C.D. NUNES, P.D. VAZ, A.A. VALENTE, P. FERREIRA, M.J. CALHORDA, Heptacoordinate halocarbonyl molybdenum(II) and tungsten(II) complexes as heterogeneous polymerization catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256 (2006) 90-98.

73 SARAIVA, M. S.; DIAS FILHO, N. L.; NUNES, C. D.; VAZ, P. D.; NUNES, T. G.; CALHORDA, M. J. Activity of Mo(II) allylic complexes supported in MCM-41 as oxidation catalysts precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, New York, v. 117, n. 3, p. 670-677, 2009.

74 DIAS FILHO, N. L.; PORTUGAL, F. C. M.; NOGUEIRA, J. M. F.; BRANDÃO, P.; FÉLIX, V.; VAZ, P. D.; NUNES, C. D.; VEIROS, L. F.; DE BRITO, M. J. V.; CALHORDA, M. J. An oligosilsesquioxane cage functionalized with Molybdenum (II) organometallic fragments. *Organometallics*, Washington-DC, v. 31, n. 12, p. 4495-4503, 2012.

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

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

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

78 CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. Preparation, characterization and application of a nanostructure composite: Octakis (cyanopropyldimethylsiloxy) octa silsesquioxane. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 253, n. 7, p. 3683-3689, 2007.

79 BROOKS, R. R.; PRESLEY, B. J.; KAPLAN, I. R. APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta*, Amsterdam, v. 14, n. 7, p. 809-816, 1967.

80 P. YIN, Y. TIAN, Z. WANG, R. QU, X. LIU, Q. XU, Q. TANG, Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 168-175.

81 SILVERSTEIN, R.M; BASSLER, G.C; MORRILL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 3ª ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A., 1979.

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

83 PFLEIDERER, B.; ALBERT, K.; BAYER, E. Investigations by ²⁹Si cross-polarization magic angle spinning NMR spectroscopy of reaction pathways of silica gel polyfunctional modification. *Journal of Chromatography A*, Amsterdam, v. 506, p. 343-355, 1990.

84 SUDHOLTER, E.J.R.; HUIS, R.; HAYS, G.R.; ALMA, N.C.M. Solid-State Silicon-29 and Carbon-13 NMR Spectroscopy Using Cross-Polarization and Magic-Angle-Spinning Techniques to Characterize 3-Chloropropyl and 3-Aminopropyl-Modified Silica Gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 103, p. 554-560, 1985.

85 BRAMBILLA, R.; PIRES, G.P.; DOS SANTOS, J.H.Z.; MIRANDA, M.S.L. Octadecylsilane hybrid silicas prepared by the sol-gel method: Morphological and textural aspects. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 312, p. 326-332, 2007.

86 R.M. SILVERSTEIN, F.X. WEBSTER, D.J. KIEMLE, Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, Ltc 2007.

- 87 J. BECICA, A.B. JACKSON, B.M. KORONKIEWICZ, N.A. PIRO, W.S. KASSEL, N.M. WEST, Synthesis and reactivity of oxygen ligated molybdenum(II) carbonyl complexes, *Polyhedron* 84 (2014) 51-58.
- 88 P.K. BAKER, S.G. FRASER, E.M. KEYS, The synthesis and spectral properties of some highly reactive new seven-coordinate molybdenum(II) and tungsten(II) bisacetonitrile dihalogenotricarbonyl complexes, *Journal of Organometallic Chemistry* 309 (1986) 319-321.
- 89 D.K. CHATTOPADHYAY, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Progress in Polymer Science* 32 (2007) 352-418.
- 90 RENGARAJ, S.; SIVABALAN, R.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Adsorption kinetics of cresol on activated carbon from palm seed coat. *Indian Journal of Chemical Technology*, New Delhi, v. 7, p. 127-131, 2000.
- 91 MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, Kidlington, v. 69, n. 1-2, p. 210-223, 2006.
- 92 SUN, X. F.; WANG, S. G.; LIU, X. W.; GONG, W. X.; BAO, N.; GAO, B. Y.; ZHANG, H. Y. Biosorption of Malachite Green from aqueous solution onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 99, n. 9, p. 3475-3483, 2008.
- 93 YIN, P.; TIAN, Y.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; TANG, Q. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions. *Materials Chemistry and Physics*, New York, v. 129, n. 1-2, p. 168-175, 2011.
- 94 CAI, S. L.; ZHENG, S. R.; FAN, J.; TAN, J. B.; XIAO, T. T.; ZHANG, W. G. A series of 2D lanthanide (III) coordination polymers constructed from 2-(pyridin-3-yl)⁻¹H imidazole-4,5-dicarboxylate. *Journal of Solid State Chemistry*, Amsterdam, v. 184, p. 3172-3178, 2011.
- 95 YIN, P.; WANG, C.; YANG, Y.; TIAN, Y.; YU, Z. Thermodynamics and kinetics of Au(III) adsorption on silica gel chemically modified by diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid). *Journal of Chemical & Engineering Data*, Washington-DC, v. 56, p. 450-457, 2011.

- 96 DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; FRANCO, D. W.; SCHULTZ, M. S.; VASCONCELLOS, L. C. G. Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 2-amino⁻¹,3,4-thiadiazole. *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Amsterdam v. 141, p. 181-187, 1998.

- 97 GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C. Adsorption of MX₂ (M= Mn, Ni, Cu, Zn and Cd; X= Cl,Br) and FeCl₃ by modified silica surface with imidazolyl propyl group. *Journal of Colloid and Interface Science*, Maryland Heights, v. 107, p. 70-74, 1985.

- 98 GUSHIKEM, Y. Alguns fatores que influenciam na adsorção de uma espécie química pela sílica organofuncionalizada. *Ciência e Cultura, Suplemento*, São Paulo, v. 43, p. 447, 1991.

- 99 SANTOS, E. A.; PAGANO, R. L.; SIMONI, J. A.; AIROLDI, C.; CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S. The influence of the counter ion competition and nature of solvent on the adsorption of mercury halides on SH-modified silica gel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Amsterdam, v. 201, p. 275-282, 2002.

- 100 OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H. B. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous Solução by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, London, v. 92, p. 3082-3090, 2011.

- 101 LU, X.; YIN, Q. F.; XIN, Z.; LI, Y.; HAN, T. Synthesis of poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane particles as effective Cu(II) and Pb(II) adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 196, p. 234-241, 2011.

- 102 MARONEZE, C. M.; MAGOSSO, H. A.; PANTELEIMONOV, A. V.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Surface functionalization of SBA⁻¹⁵ and a nonordered mesoporous silica with a 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivative: Study of CuCl₂ adsorption from Etanol solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 356, p. 248-256, 2011.

- 103 PISSETTI, F. L.; YOSHIDA, I. V. P.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V. Metal ions adsorption from Etanol Solução on ethylenediamine-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Amsterdam, v. 328, p. 21-27, 2008.

- 104 MONDE, T. Chemically modified silica, alumina, and related surfaces. In: SOMASUNDARAN, P. Encyclopedia of surface and colloid science. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. p. 1012-1016.
- 105 GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3(1-imidazolyl)propyl groups. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 176, p. 263-267, 1985.
- 106 GUSHIKEM, Y.; SILVA, M. A. A. Adsorption from solution of CoX_2 (X= acetate, Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , and SCN^-) by silica gel functionalized with imidazolylpropyl groups. *Journal of Colloid and Interface Science*, Maryland Heights, v. 107, p. 81-83, 1985.
- 108 E.G. VIEIRA, I.V. SOARES, N.C. DA SILVA, S.D. PERUJO, D.R. DO CARMO, N.L. DIAS FILHO, Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl]-functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis, *New Journal of Chemistry* 37 (2013) 1933-1943.
- 107 N.L. Dias Filho, F.C.M. Portugal, J.M.F. Nogueira, P. Brandão, V. Félix, P.D. Vaz, C.D. Nunes, L.F. Veiros, M.J.V.d. Brito, M.J. Calhorda, An oligosilsesquioxane cage functionalized with molybdenum(II) organometallic fragments, *Organometallics* 31 (2012) 4495-4503.
- 109 M.S. Saraiva, N.L. Dias Filho, C.D. Nunes, P.D. Vaz, T.G. Nunes, M. José Calhorda, Activity of Mo(II) allylic complexes supported in MCM-41 as oxidation catalysts precursors, *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 670-677.

8 APÊNDICE

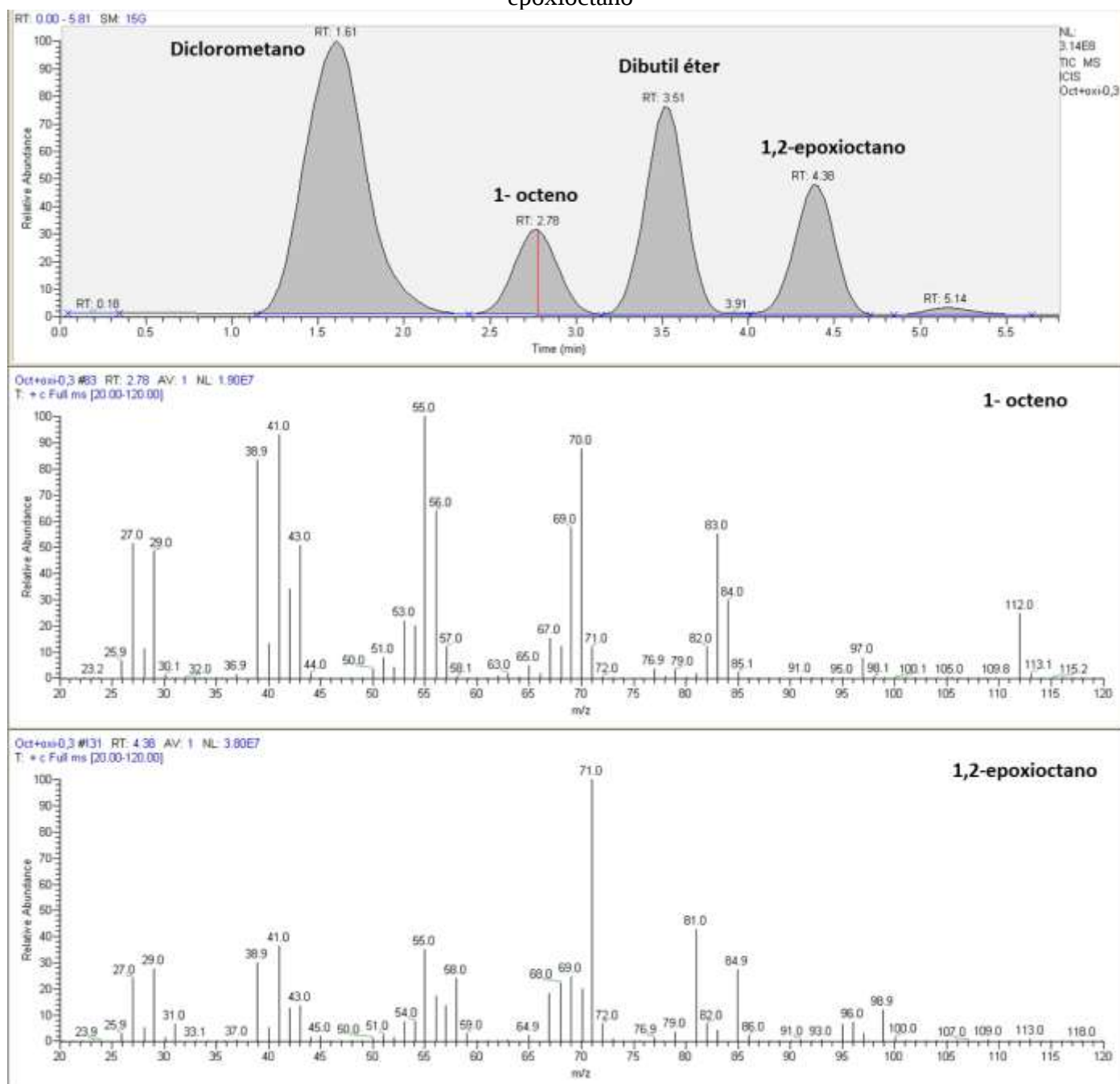
A. Métodos Cromatográficos das olefinas

Os métodos cromatográficos desenvolvidos no item 5.1, resultaram nos cromatogramas e nos espectros de massa das olefinas e dos seus principais produtos e subprodutos. Os tempos de retenção de cada pico de maneira geral foram satisfatórios, ou seja, em poucos minutos, indicando o excelente desenvolvimento dos métodos cromatográficos.

A.1 Cromatograma e espectro de massa do 1-octano e seus produtos e subprodutos

Como observado na Figura 42, nota-se que o método cromatográfico para o 1-octano foi desenvolvido em um curto período de tempo, ou seja, o tempo de retenção total foi de 6 minutos. Entretanto, observou-se que o tempo de retenção dos picos de interesse, como, o 1-octano e o 1,2-epoxioctano foi em 2,78 e 4,38 minutos respectivamente. O pico em 1,61 refere-se ao diclorometano usado como solvente para diluir o 1-octano, bem como, as demais olefinas. Já o pico em 3,51 minutos pertence ao dibutil éter, usado como padrão interno para algumas olefinas para facilitar o cálculo da conversão.

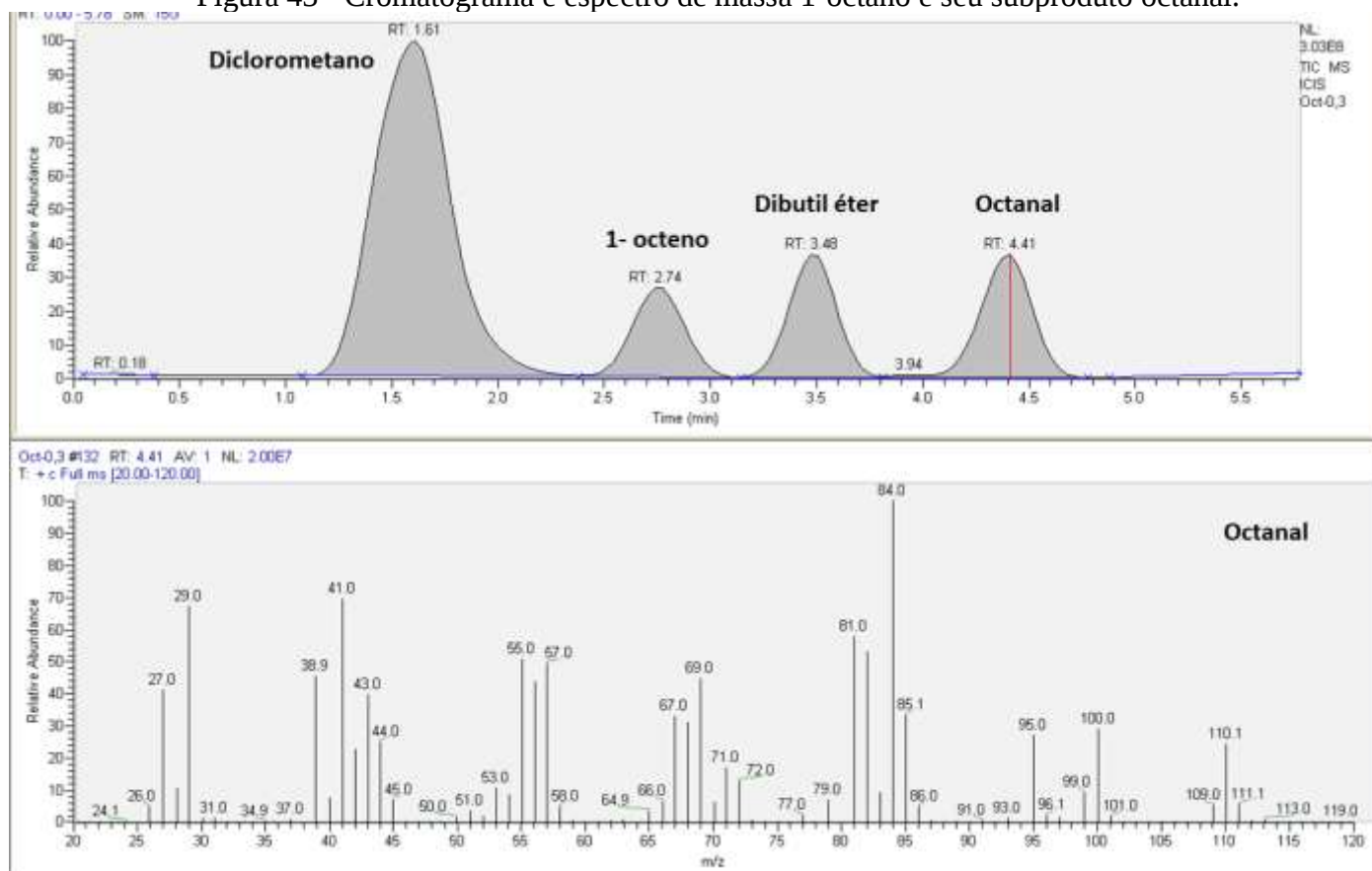
Figura 42 - Cromatograma e espectro de massa do 1-Octeno e seu principal produto 1,2-epoxioctano



Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 43 mostra o cromatograma do 1-octano + octanal que é o principal subproduto da conversão catalítica do 1-octano. O fato dos cromatogramas do 1-octano + 1,2-epoxioctano e 1-octano + octanal terem sido feitos separadamente, prende-se ao fato, que os tempos de retenção do 1,2-epoxioctano e do octanal serem medianamente juntos, ou seja, 4,40 minutos o que ocasionaria uma sobreposição.

Figura 43 - Cromatograma e espectro de massa 1-octano e seu subproduto octanal.

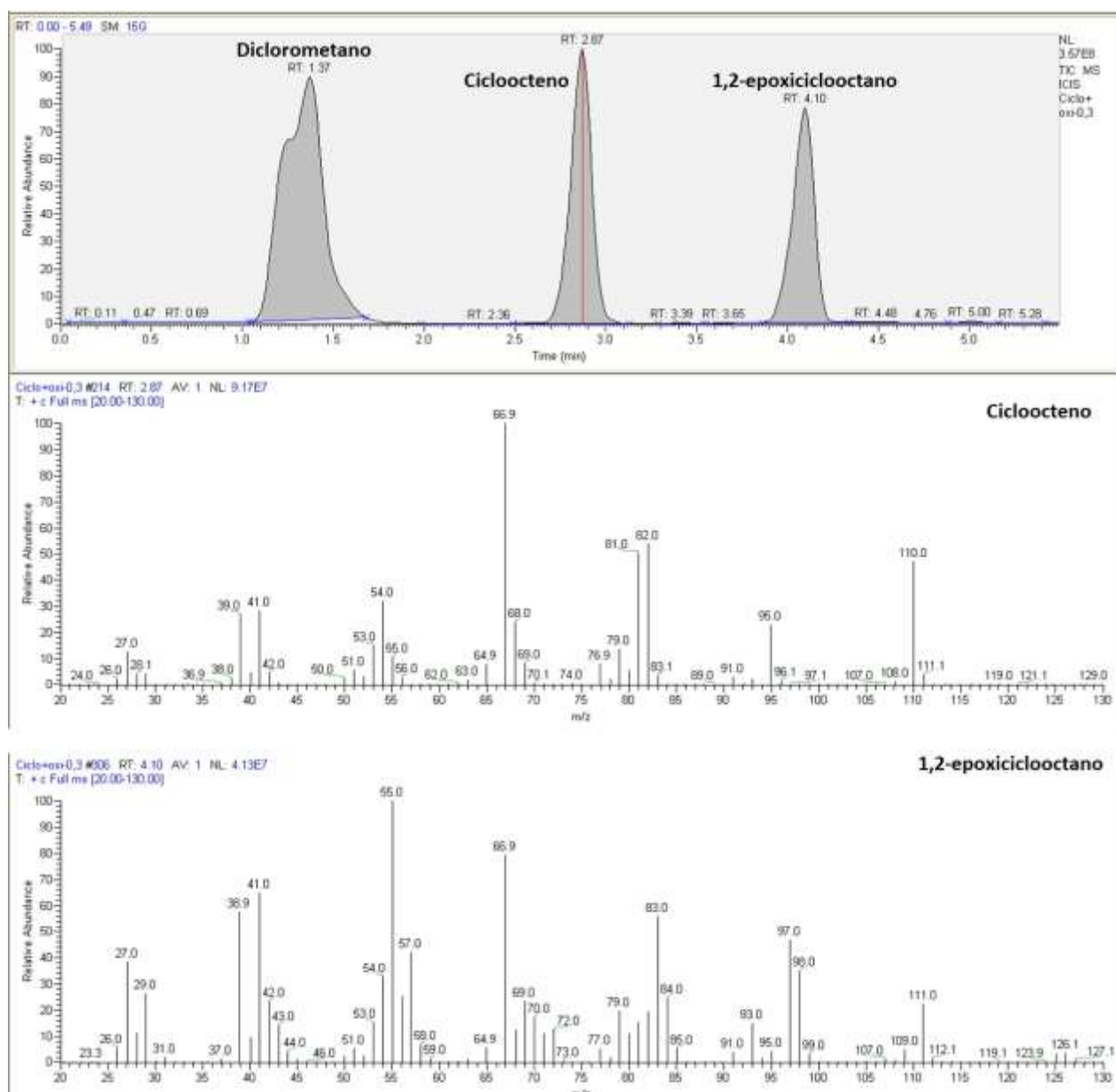


Fonte: Elaboração do autor.

A.2 Cromatograma e espectro de massa do ciclooctano e seus produtos

Como observado na Figura 44, o método cromatográfico para o ciclooctano apresenta um tempo de retenção total de 5,5 minutos. Entretanto, observou-se que o tempo de retenção dos picos do ciclooctano e o 1,2-epoxíciclooctano foram em 2,87 e 4,10 minutos respectivamente. O pico em 1,37 refere-se ao diclorometano usado como solvente.

Figura 44 - Cromatograma e espectro de massa cicloocteno e seu produto 1,2-epoxíciclooctano.

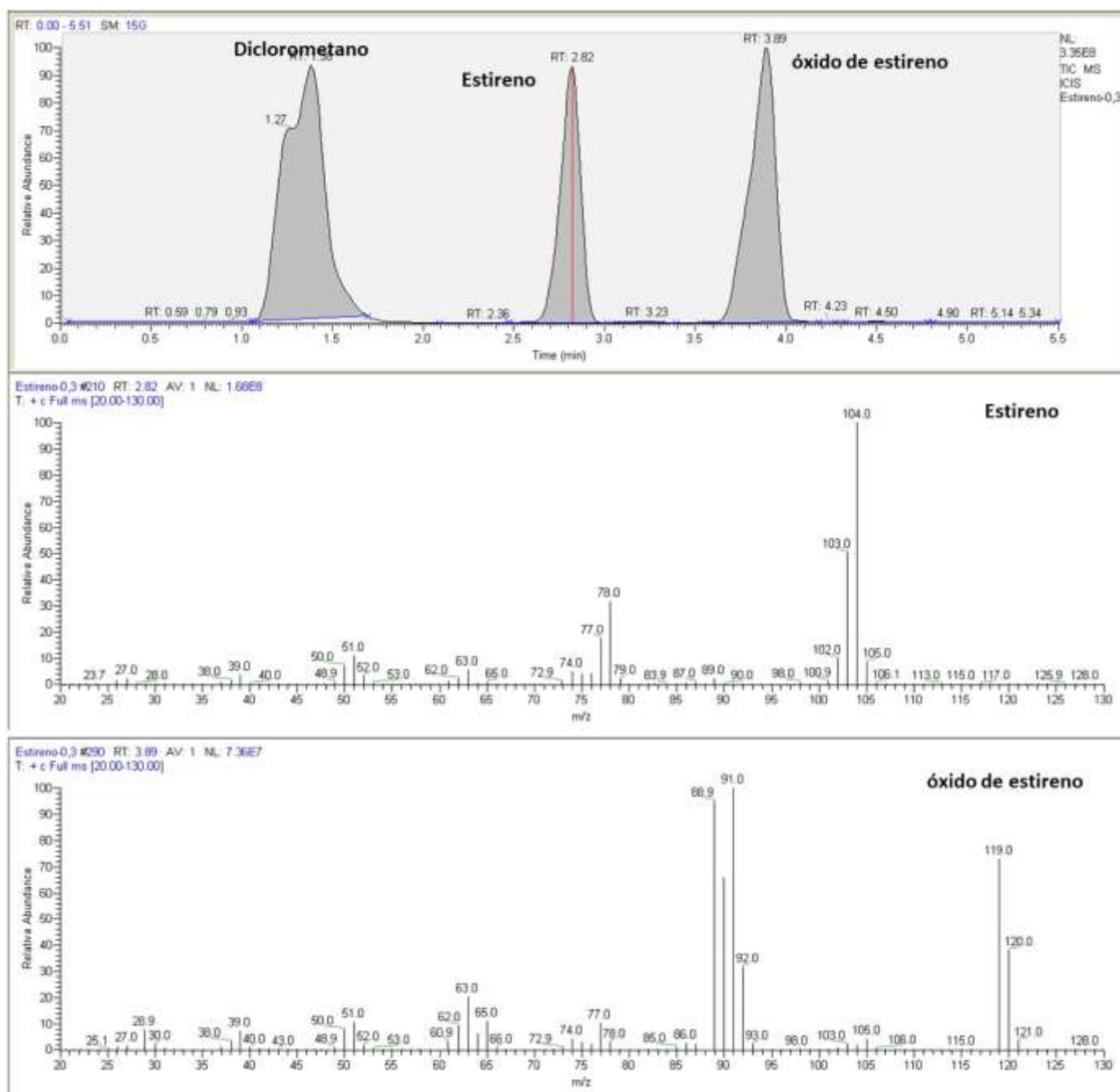


Fonte: Elaboração do autor.

A.3 Cromatograma e espectro de massa do estireno e seus produtos

Como observado na Figura 45, o método cromatográfico para o estireno apresenta um tempo de retenção total de 5,5 minutos. Entretanto, observou-se que o tempo de retenção dos para o estireno e o óxido de estireno foram em 2,82 e 3,89 minutos respectivamente.

Figura 45 - Cromatograma e espectro de massa do estireno e seu produto óxido de estireno.

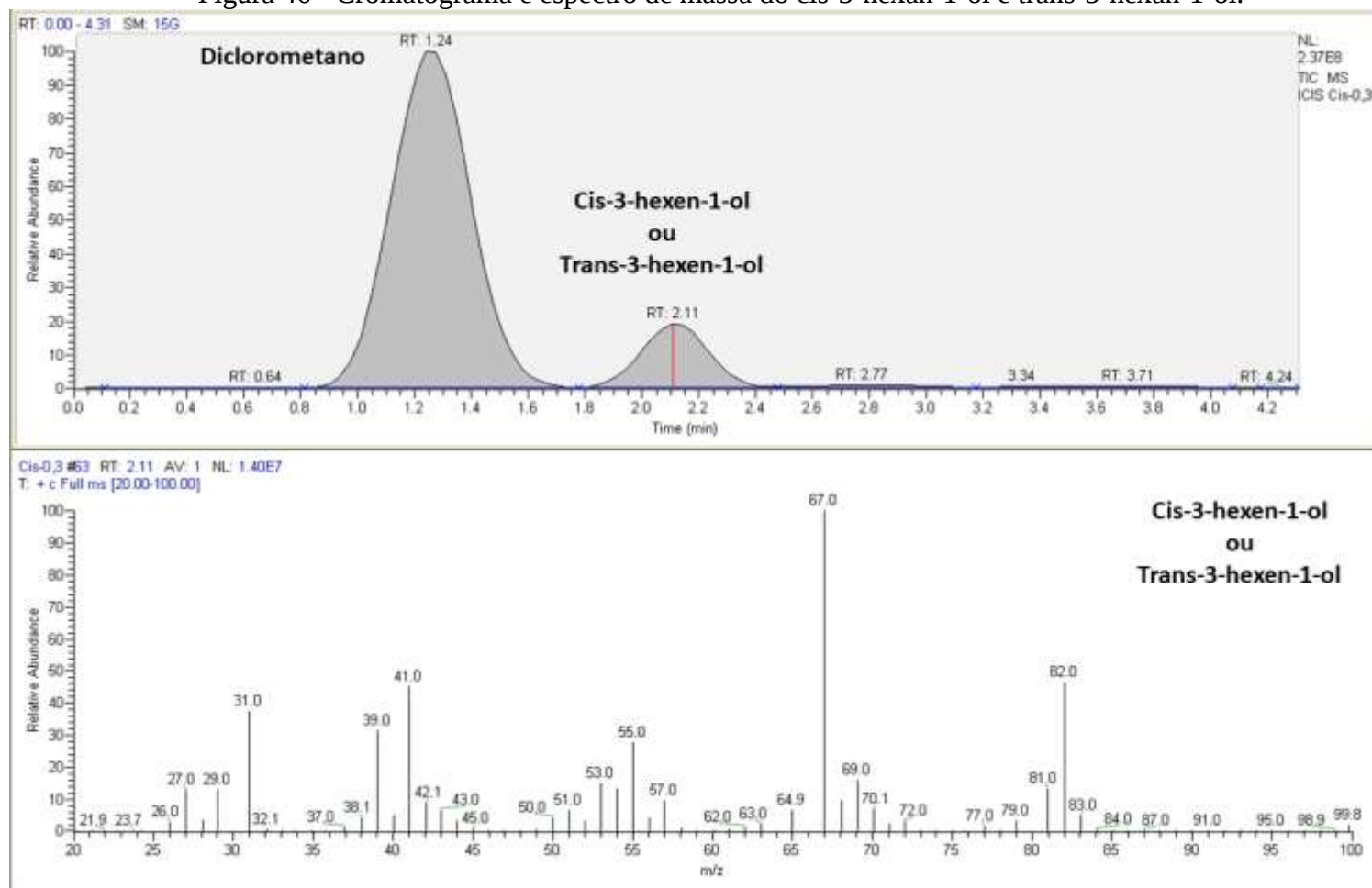


Fonte: Elaboração do autor.

A.4 Cromatograma e espectro de massa do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol

Na Figura 46, o método cromatográfico para o cis-3-hexan-1-ol apresenta um tempo de retenção total de 4,3 minutos. Entretanto, observou-se que o tempo de retenção do cis-3-hexan-1-ol foi em 2,11 minutos. O mesmo cromatograma e espectro de massa do cis-3-hexan-1-ol, pode ser utilizado para o trans-3-hexan-1-ol, pois apresentam o mesmo tempo de retenção, mesma intensidade do pico e o mesmo método cromatográfico.

Figura 46 - Cromatograma e espectro de massa do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol.



Fonte: Elaboração do autor.

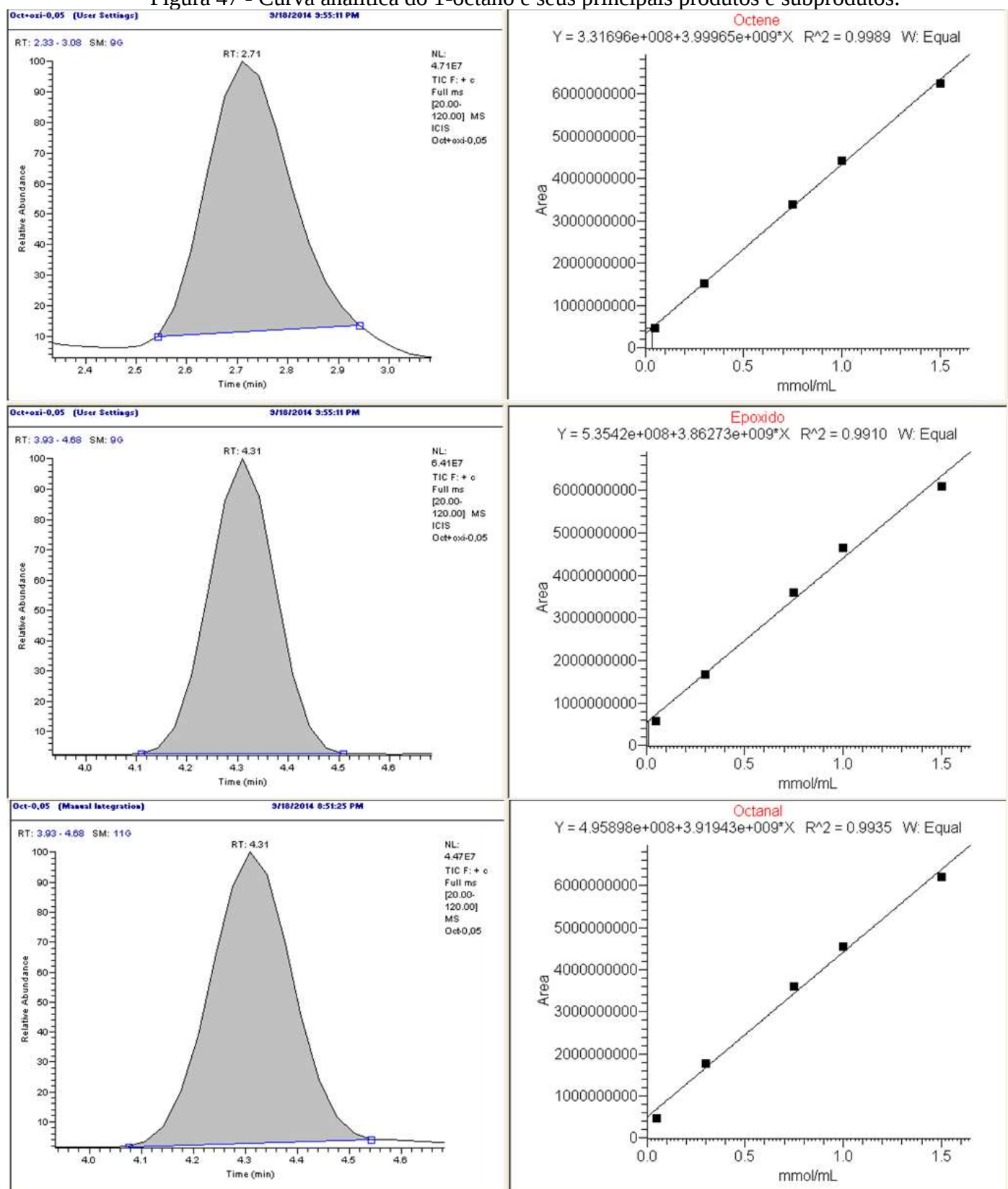
B. Curvas analíticas das olefinas

As curvas analíticas de cada olefina foram desenvolvidas como descrito no item 5.1, resultando nas curvas de cada olefina e dos seus principais produtos e subprodutos. Os fatores de correlação (R^2) > 0,990 mostraram-se satisfatórios para cada olefina corroborando o desenvolvimento dos métodos cromatográficos.

B.1 Curva analítica do 1-octeno, epóxido e subproduto

Na Figura 46, observa-se que as curvas analíticas do 1-octeno e seus derivados apresentam excelentes fatores de correlação; 0,9989 para o 1-octeno, 0,9910 para o 1,2-epoxioctano e 0,9935 para o octanal.

Figura 47 - Curva analítica do 1-octano e seus principais produtos e subprodutos.

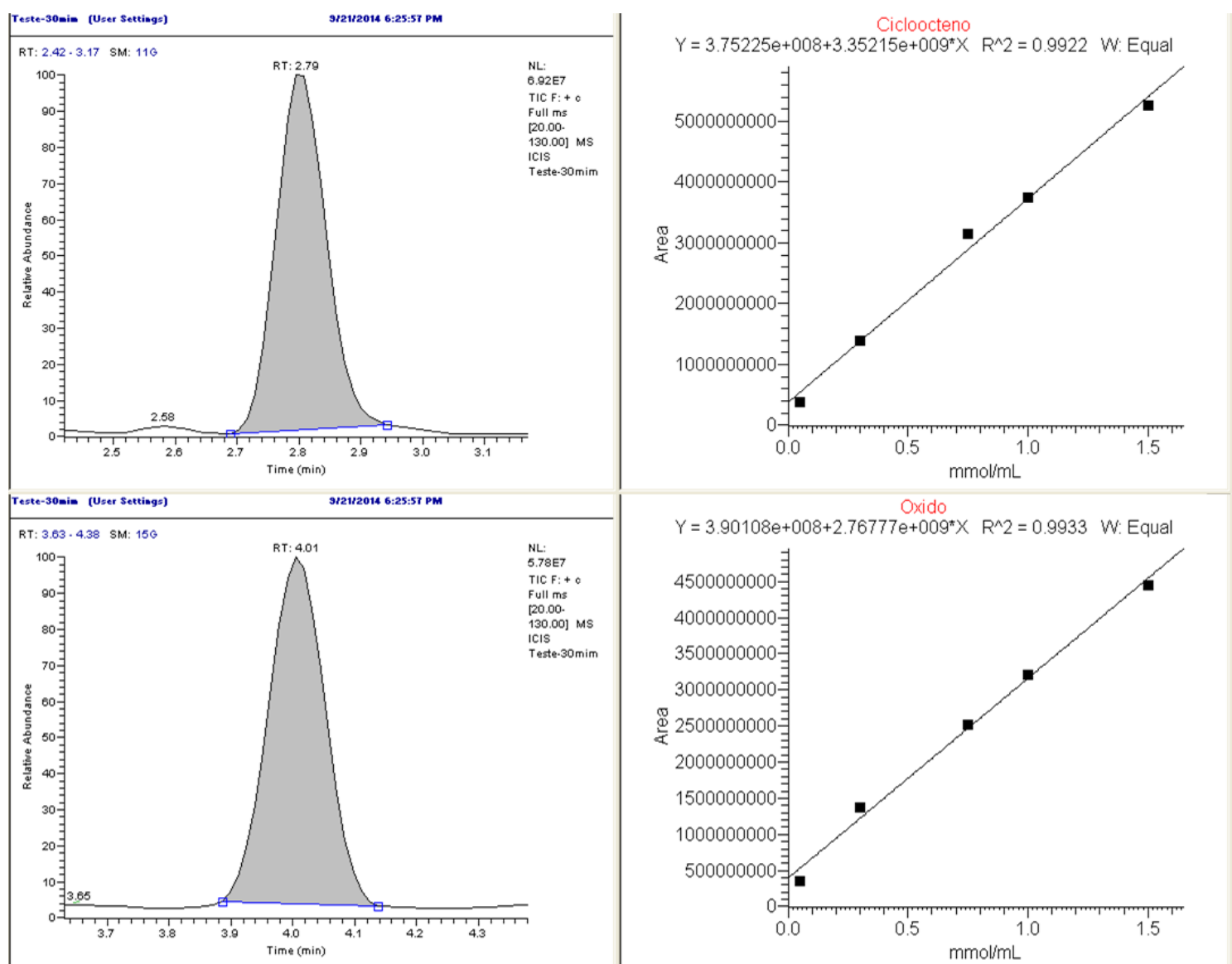


Fonte: Elaboração do autor.

B.2 Curva analítica do cicloocteno e seu epóxido

Na Figura 48, observa-se que as curvas analíticas do ciclooctano e seus derivados apresentam os seguintes fatores de correlação, 0,9922 para o ciclooctano e 0,9933 para o 1,2-epoxíciclooctano, variando a concentração da olefina de 0,05 a 1,5 mmol/mL.

Figura 48 - Curva analítica do cicloocteno e seus principais produtos.

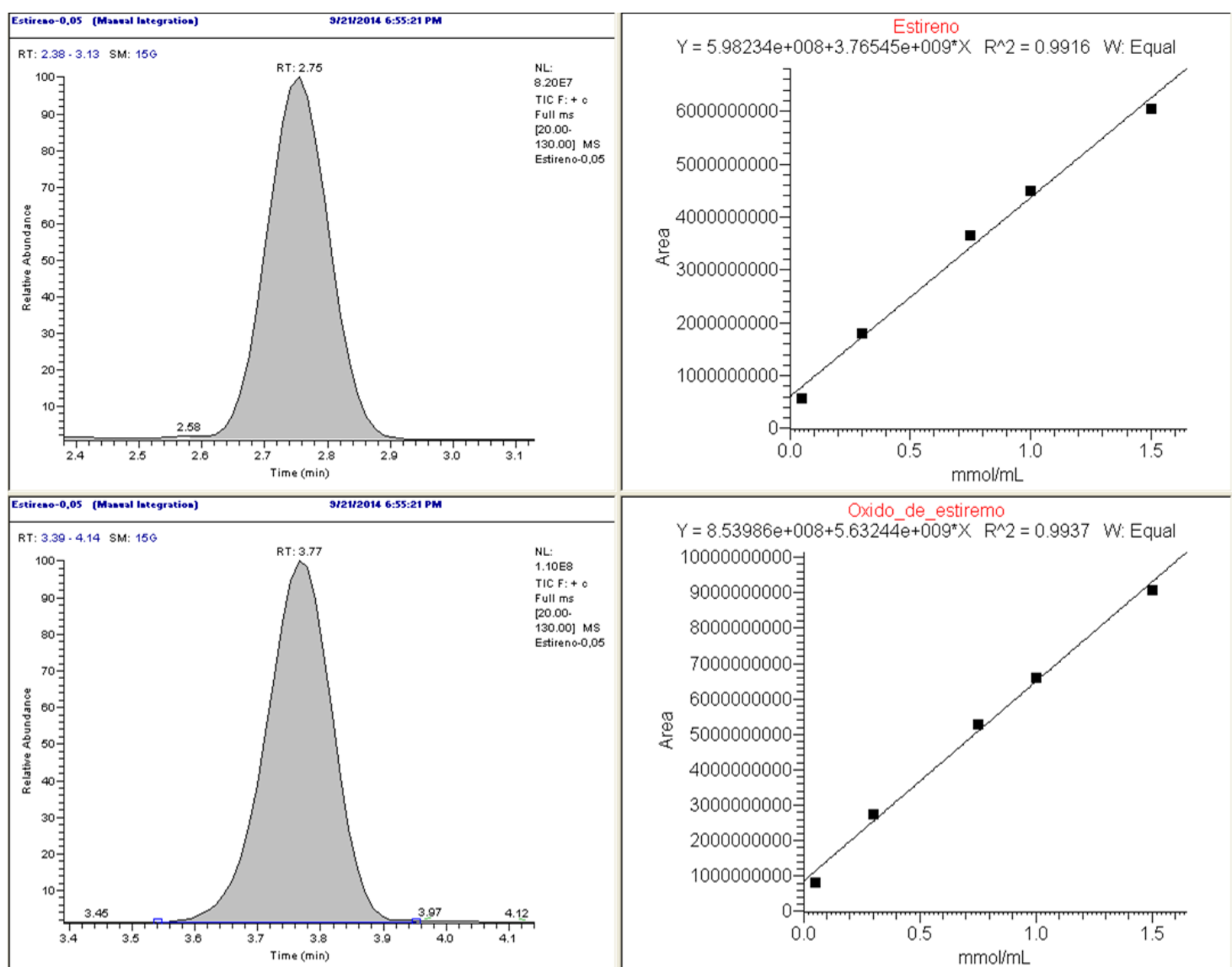


Fonte: Elaboração do autor.

B.3 Curva analítica do estireno e seu respectivo epóxido

Como pode ser observado na Figura 94, as curvas analíticas do estireno e seus derivados apresentam fatores de correlação ótimos, 0,9916 para o estireno e 0,9937 para o óxido de estireno, a concentração de cada ponto da curva variou de 0,05 a 1,5 mmol/mL.

Figura 49 - Curva analítica do estireno e seu principal produto.

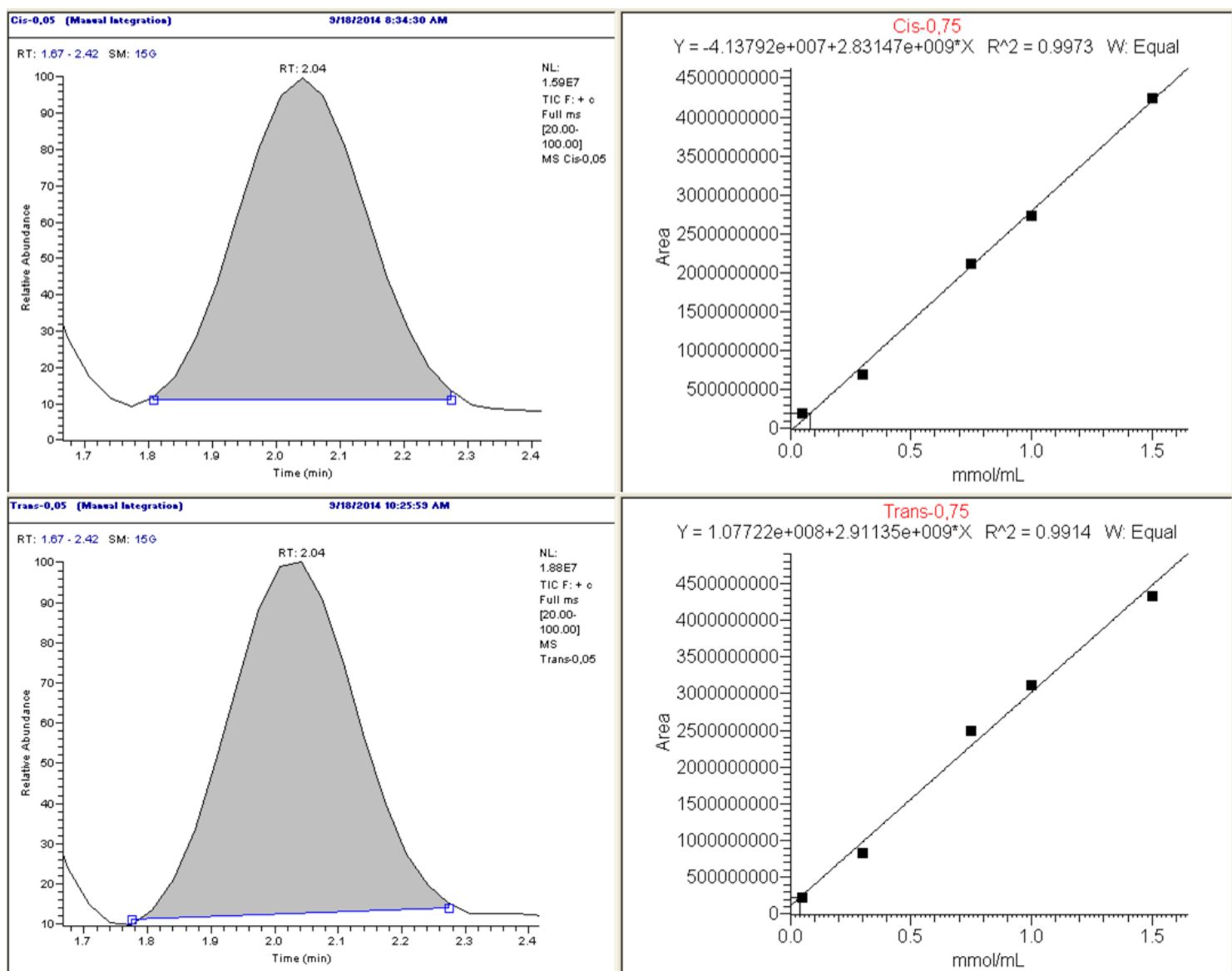


Fonte: Elaboração do autor.

B.4 Curva analítica do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol

Como pode ser observado na Figura 95, as curvas analíticas do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol apresentam bons fatores de correlação, 0,9973 para o cis-3-hexan-1-ol e 0,9914 para o trans-3-hexan-1-ol, a concentração de cada ponto da curva variou de 0,05 a 1,5 mmol/mL. Como pode ser observado, aumentando-se a concentração da olefina, aumenta-se também a área, na qual, podemos destacar que a área é proporcional a concentração do analíto.

Figura 50 - Curva analítica do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol.



Fonte: Elaboração do autor.