

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE SÍLICAS ORGANOFUNCIONALIZADAS
PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS
EM MEIO AQUOSO E ETANÓLICO**

Doutoranda: Rossana Borges Cavalcante Vilar

**Orientadora: Prof. Dra Márcia Messias da Silva
Co-orientador: Prof. Dr Edilson Valmir Benvenutti**

Porto Alegre, julho de 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ROSSANA BORGES CAVALCANTE VILAR

**Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química**

Prof. Dra. Márcia Messias da Silva
Orientadora

Prof. Dr. Edílson Valmir Benvenuti
Co-orientador

Porto Alegre, julho de 2007.

A presente tese foi realizada inteiramente por Rossana Borges Cavalcante Vilar, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (maio de 2003) e (julho de 2007), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Márcia Messias da Silva e Co-orientação do Professor Doutor Edílson Valmir Benvenuti. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Carla Maria Nunes Azevedo

Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki

Profa. Dra. Denise Bohrer do Nascimento

Profa. Tânia Maria Haas Costa

Profa. Dra. Márcia Messias da Silva
Orientadora

Prof. Dr. Edílson Valmir Benvenuti
Orientador

Rossana Borges Cavalcante Vilar

DEDICATÓRIA

Aos meus pais: Maria das Mercês Borges Cavalcanti (in memoriam) e Regival Cavalcanti Pereira (in memoriam) pelo exemplo de amor, coragem e honestidade.

**No caminho da sabedoria te ensinei, e por veredas de retidão te fiz andar.
Por elas andando, não te embaraçarão os teus passos; e se correres não tropeçarás
(Provérbios 4:11,12).**

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTO ESPECIAL: A DEUS pela vida, saúde, paz, força e luz em todos os momentos da minha existência; **E por ter-me tomado pela minha mão direita e me ajudado...(Isaías 41,13)**;

Ao meu esposo Altemar pelo amor, companheirismo, incentivo, apoio, agradeço pelas horas que cuidou da Ana Maria para que eu pudesse escrever a tese, sem o seu incentivo e apoio eu jamais teria chegado tão longe;

A minha filha Ana Maria, “meu catalisador”, minha benção de DEUS, pelas horas que ficou no carrinho para a mamãe escrever a tese;

As minhas grandes amigas Rosângela da Silva e Carmem Borges pela amizade, carinho, cuidados e apoio nas horas alegres e nas tribulações e também agradeço a família Silva por todo o carinho;

Aos meus amigos Roberta Berte e Jean Nascimento pela amizade, carinho e cuidados que tiveram comigo e com a Ana Maria durante a gravidez;

A família Deroza, Felipe Augusto, Lourdes Maria, Pedro e Arthur pela amizade, carinho e acolhida carinhosa nas viagens para Porto Alegre;

Aos meus orientadores Márcia Messias da Silva e Edilson Valmir Benvenuti pela amizade, incentivo, apoio e pela confiança no meu trabalho;

A professora Clarisse Piatnicki e a Carla Azevedo pelo carinho, amizade, confiança no meu trabalho, também agradeço ao professor Dimitrios Samios, coordenador do projeto QUALICOMRS; Ao pessoal do laboratório de combustíveis Rosângela Silva, Alexsandro Helgueira e Marcos Alberto Fernandes pela ajuda nos trabalhos de laboratório;

A professora Elina Caramão pela confiança, amizade e carinho;

Aos meus amigos Alexandre de Jesus e Jordana Roider pela amizade e dedicação na coleta dos dados;

As minhas amigas Leliz Arenas, Marina Laranjo, Débora Figueiredo, Isabel Damin, pela amizade, carinho e horas de descontração;

As funcionárias do IQ de forma especial a Neusa Silveira (pelo cuidado comigo e com a Ana Maria), Maria Demetrio e Zenaide Moreira pela amizade e carinho;

Ao CEFET-BA-UNED-BARREIRAS pela minha liberação para conclusão desse trabalho.

Enfim agradeço a todos que contribuíram para a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Sílica – Considerações gerais	4
2.1.1. Métodos de obtenção de sílica	6
2.1.1.1. Silicatos	6
2.1.1.2. Hidrólise de cloreto de silício e alcoxissilanos	6
2.1.1.3. Tetracloroeto de silício	6
2.2. Modificação da superfície da sílica	8
2.2.1. Método de Enxerto (<i>Grafting</i>)	8
2.2.2. Método Sol-Gel	12
2.3. Materiais híbridos organo-inorgânicos	17
2.3.1. Aplicações de materiais híbridos organo-inorgânicos	20
2.4. Materiais híbridos usados como adsorventes para cátions metálicos	20
2.4.1. Isotermas de adsorção	20
2.4.2. Adsorventes para cátions metálicos	23
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1. Reagentes e soluções	29
3.1.1. Limpeza do material e preparo das soluções	29
3.2. Sínteses dos materiais híbridos	31
3.2.1. Sílicas organofuncionalizadas: <i>p</i> -anisidina/sílica, <i>p</i> -fenitidina/sílica e <i>p</i> -fenilenodiamina/sílica	31
3.2.2. Xerogel: 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol/sílica	33
3.2.2.1. Primeira série: variação do grau de incorporação orgânica	33
3.2.2.2. Segunda série: variação da temperatura de gelificação	34
3.2.3. Xerogel: 3-aminopropil/sílica	35

3.2.3.1. Primeira série: variação do catalisador	35
3.2.3.2. Segunda série: variação do solvente	35
3.3. Caracterização dos materiais híbridos	37
3.3.1. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio	37
3.3.2. Análise elementar (CHN)	38
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
3.3.4. Espectroscopia no infravermelho	39
3.3.5. Isotermas de adsorção de cátions metálicos	39
3.3.6. Dessorção dos cátions metálicos	42
3.4. Destino dos resíduos produzidos durante o trabalho experimental	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. Síntese e caracterização das sílicas organofuncionalizadas pelo método de enxerto	44
4.1.1. Estudos de adsorção dos cátions metálicos	50
4.1.2. Estudos de seletividade dos cátions metálicos	57
4.1.3. Estudos de dessorção dos cátions metálicos	59
4.2. Síntese e caracterização dos xerogéis obtidos do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT)	60
4.2.1. Primeira série: variação da incorporação orgânica	60
4.2.2. Segunda série: variação da temperatura de gelificação	66
4.2.3. Estudo de adsorção dos cátions metálicos dos xerogéis obtidos do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT)	70
4.3. Síntese e caracterização dos xerogéis obtidos do 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS)	71
4.3.1. Primeira série: variação do catalisador e quantidade do precursor orgânico	71
4.3.2. Segunda série: variação do solvente	77
4.3.3. Estudo de adsorção dos cátions metálicos nos xerogéis obtidos do 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS)	84
5. CONCLUSÃO	86
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
7. TRABALHOS GERADOS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes fases da sílica em função da temperatura	4
Figura 2. Esquema da estrutura da sílica	5
Figura 3. Distribuição de grupos silanóis na superfície de $1,0 \text{ nm}^2$ da sílica	7
Figura 4. Reação de sílica com um organossilano genérico $(\text{RO})_3\text{SiR}$	8
Figura 5. Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: a) monodentado, b) bidentado e c) tridentado	9
Figura 6. Formas de ligação entre a água e os grupos silanóis da superfície da sílica através de pontes de hidrogênio	10
Figura 7. Eliminação de água e condensação dos grupos silanóis com o aumento da temperatura	10
Figura 8. Rotas homogênea (A) e heterogênea (B) utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica	12
Figura 9. Materiais que podem ser obtidos pelo método sol-gel	13
Figura 10. Esquema do produto da hidrólise e condensação do TEOS, dissolvido em solvente orgânico na presença de água e catalisador	14
Figura 11. Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel polimérico e (b) formação de gel particulado	17
Figura 12. Híbrido de classe I, mostrando espécie orgânica imobilizada numa rede inorgânica ...	19
Figura 13. Material híbrido organo-inorgânico com ligações covalentes entre as fases	19
Figura 14. Classes de isotermas experimentais para a adsorção de curvas de forma sigmoidal (S), Langmuir (L), alta afinidade (H) e partição constante (C)	23
Figura 15. Sistema reacional da síntese do precursor orgânico	32
Figura 16. Sistema reacional para síntese das sílicas organofuncionalizadas	32
Figura 17. Sistema utilizado para a lavagem da sílica modificada	33
Figura 18. Aparato volumétrico desenvolvido para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio	37
Figura 19. Aparato experimental para análise térmica no infravermelho	39
Figura 20. Esquema para a construção das isotermas de adsorção	41
Figura 21. Espectros no infravermelho das sílicas organofuncionalizadas, obtidos à temperatura ambiente após tratamento térmico	46
Figura 22. Curvas de distribuição de tamanho de poros das sílicas organofuncionalizadas, obtidas pelo método BJH	49

Figura 23. Tempos de equilíbrio para os cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} nas sílicas organofuncionalizadas	52
Figura 24. Isotermas de adsorção para os cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} nas sílicas organofuncionalizadas	54
Figura 25. Porcentagem de retenção dos cátions metálicos nas sílicas organofuncionalizadas	58
Figura 26. Espectros no infravermelho do xerogel ATT5	63
Figura 27. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis ATT5	65
Figura 28. Imagens dos xerogéis, ATT5, ATT10, ATT20 e ATT40, obtidas por microscopia eletrônica de varredura ampliada 60000 vezes	66
Figura 29. Espectros no infravermelho dos xerogéis ATT50-c e ATT75-c	68
Figura 30. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis obtidos em diferentes temperaturas de gelificação na presença e ausência de catalisador	70
Figura 31. Espectros no infravermelho do xerogel AM3	72
Figura 32. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis obtidos usando diferentes catalisadores	75
Figura 33. Imagens dos xerogéis, AM1, AM2, AM3, AM4 e AM5, obtidas por microscopia eletrônica de varredura ampliada 60000 vezes	76
Figura 34. Espectros no infravermelho do xerogel $\text{AM}_{\text{pent-c}}$	78
Figura 35. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis sintetizados usando diferentes solventes, com HF e sem HF	80
Figura 36. Imagens dos xerogéis, $\text{AM}_{\text{met-c}}$, $\text{AM}_{\text{et-c}}$, $\text{AM}_{\text{prop-c}}$, $\text{AM}_{\text{but-c}}$ e $\text{AM}_{\text{pent-c}}$, obtidas por microscopia eletrônica de varredura ampliada .40000 vezes	82
Figura 37. Imagens dos xerogéis, $\text{AM}_{\text{met-s}}$, $\text{AM}_{\text{et-s}}$, $\text{AM}_{\text{prop-s}}$, $\text{AM}_{\text{but-s}}$ e $\text{AM}_{\text{pent-s}}$, obtidas por microscopia eletrônica de varredura ampliada .40000 vezes	83

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Comparação das propriedades mecânicas entre os polímeros orgânicos e óxidos metálicos	18
Tabela II. Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química	21
Tabela III. Sistema de classificação de isotermas de adsorção proposto por Giles	22
Tabela IV. Principais vantagens e desvantagens entre as técnicas espectrométricas atômicas	28
Tabela V. Reagentes usados nos procedimentos experimentais	30
Tabela VI. Meios usados e as faixas de concentrações para os cátions analisados	31
Tabela VII. Reagentes usados nas sínteses do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol	34
Tabela VIII. Denominação dos xerogéis sintetizados usando diferentes solventes	36
Tabela IX. Parâmetros instrumentais usados na determinação dos cátions metálicos	40
Tabela X. Valores de LD e LQ para os cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+}	42
Tabela XI. Área sob a banda IV de deformação do anel aromático em 1511 cm^{-1} , para as sílicas organofuncionalizadas e fração percentual de orgânicos presentes	47
Tabela XII. Análise elementar (CHN), área superficial (BET) e volume de poros das sílicas modificadas	48
Tabela XIII. Capacidades máximas de adsorção, N_f , para os cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} nas sílicas organofuncionalizadas, em meio aquoso e etanólico	56
Tabela XIV. Eficiência de dessorção dos cátions metálicos adsorvidos nas sílicas organofuncionalizadas, usando-se solução aquosa de $\text{HCl } 2\text{ mol L}^{-1}$ como eluente	60
Tabela XV. Análise elementar (CHN), área superficial (BET) e volume de poros dos xerogéis sintetizados com diferentes quantidades do precursor orgânico	64
Tabela XVI. Área superficial (BET), volume de poros e tempo para gelificação dos xerogéis sintetizados com diferentes temperaturas de gelificação	69
Tabela XVII. Análise elementar (CHN), área superficial (BET), volume de poros e tempo de gelificação dos xerogéis sintetizados com diferentes catalisadores	73
Tabela XVIII – Análise elementar (CHN), área superficial (BET) e volume de poros dos xerogéis sintetizados com diferentes solventes, na presença (c) e ausência (s) de catalisador	78
Tabela XIX. Os valores máximos de adsorção (N_f) para os xerogéis obtidos usando diferentes solventes	84

LISTA DE ABREVIATURAS

APTMS	3-Aminopropiltrimetoxissilano
AM1	Sílica obtida a partir do APTMS usando o catalisador HCl
AM2	Sílica obtida a partir do APTMS usando o catalisador HF+HCl
AM3	Sílica obtida a partir do APTMS usando o catalisador HF
AM4	Sílica obtida a partir do APTMS usando o catalisador NH ₄ OH + HF
AM5	Sílica obtida a partir do APTMS usando o catalisador NH ₄ OH
AM_{met-c}	Sílica obtida a partir do APTMS usando o metanol como solvente e presença de catalisador
AM_{et-c}	Sílica obtida a partir do APTMS usando o etanol como solvente e presença de catalisador
AM_{prop-c}	Sílica obtida a partir do APTMS usando o propanol como solvente e presença de catalisador
AM_{but-c}	Sílica obtida a partir do APTMS usando o butanol como solvente e presença de catalisador
AM_{pent-c}	Sílica obtida a partir do APTMS usando o pentanol como solvente e presença de catalisador
AM_{met-s}	Sílica obtida a partir do APTMS usando o metanol como solvente e ausência de catalisador
AM_{et-s}	Sílica obtida a partir do APTMS usando o etanol como solvente e ausência de catalisador
AM_{prop-s}	Sílica obtida a partir do APTMS usando o propanol como solvente e ausência de catalisador
AM_{but-s}	Sílica obtida a partir do APTMS usando o butanol como solvente e ausência de catalisador
AM_{pent-s}	Sílica obtida a partir do APTMS usando o pentanol como solvente e ausência de catalisador
ATT	5-Amino-,1,3,4-tiadiazol-2-tiol
ATT 5	Sílica obtida a partir de 5 mmol de ATT
ATT 10	Sílica obtida a partir de 10 mmol de ATT
ATT 20	Sílica obtida a partir de 20 mmol de ATT
ATT 40	Sílica obtida a partir de 40 mmol de ATT

ATT 50-c	Sílica obtida a partir do ATT, gelificada à temperatura de 50 °C e presença de catalisador
ATT 50	Sílica obtida a partir do ATT, gelificada à temperatura de 50 °C e ausência de catalisador
ATT 75-c	Sílica obtida a partir do ATT, gelificada à temperatura de 75 °C e presença de catalisador
ATT 75	Sílica obtida a partir do ATT, gelificada à temperatura de 75 °C e ausência de catalisador
CPTMS	3-Cloropropiltrimetoxissilano
CHN	Análise elementar
DMSO	Dimetilsulfóxido
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ORMOSIL	<i>Organically modified silicates</i>
TEOS	Tetraetilortossilicato
THF	Tetrahidrofurano
TMOS	Tetrametilortossilicato

RESUMO

Neste trabalho, foram usados dois métodos de síntese, o método de enxerto para modificar a sílica com as amins aromáticas *p*-anisidina, *p*-fenitidina e *p*-fenilenodiamina e o método sol-gel para obter dois xerogéis híbridos a base de sílica. Um xerogel contendo o grupo orgânico 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol e o outro contendo o 3-aminopropil. Os precursores organossilanos *p*-anisidinapropiltrimetoxissilano, *p*-fenitidinapropiltrimetoxissilano, *p*-fenilenodiaminapropiltrimetoxissilano e, 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol propiltrimetoxissilano foram também sintetizados.

Foram sintetizadas duas séries de amostras do xerogel 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol/sílica: uma variando-se a quantidade de precursor orgânico adicionado (5,0, 10,0, 20,0 e 40,0 mmol) e a outra variando-se a temperatura de gelificação (50 e 75 °C). Para o xerogel 3-aminopropil/sílica também foram sintetizadas duas séries de amostras: uma variando-se o tipo de catalisador adicionado e a outra série variando-se o tipo de solvente. Os catalisadores usados foram o HF, HCl, NH₄OH e o NH₄F enquanto que os solventes estudados foram metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol.

Na caracterização das sílicas organofuncionalizadas e dos xerogéis híbridos foram usadas as seguintes técnicas: espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e análise elementar. A potencialidade de aplicação dos materiais híbridos como adsorventes na extração de cátions metálicos em meio aquoso e etanólico foi investigada usando-se isotermas de adsorção pelo método de batelada. Para as sílicas organofuncionalizadas ainda foi realizado um estudo de dessorção e seletividade.

A dispersão dos grupos orgânicos na superfície das sílicas organofuncionalizadas ocorreu na forma de monocamada. Essas sílicas foram utilizadas como adsorventes de cátions metálicos, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺ em soluções aquosas e etanólicas. De modo geral, a capacidade de adsorção obedeceu à seqüência: Pb²⁺ >> Cu²⁺ ≅ Cd²⁺ ≅ Ni²⁺. Os estudos de adsorção para essas materias em meio competitivo, mostrou melhor seletividade para Cu²⁺ e Pb²⁺ em meio aquoso e Pb²⁺ em solução etanólica.

Quanto aos xerogéis híbridos, observou-se que o aumento no teor de orgânicos resultou em diminuição da área superficial e da porosidade. O aumento da temperatura de gelificação reduziu o tempo de gelificação. O uso de a catálise ácida resultou em materiais híbridos mais compactos, enquanto que a catálise básica produziu materiais com partículas mais esféricas. Os

xerogéis sintetizados em álcoois de maiores cadeias foram os que apresentaram os resultados mais promissores para utilização como adsorventes de Cu^{2+} e Ni^{2+} .

ABSTRACT

In this work, two methods of synthesis were used: grafting to modify silica with the aromatic amines, *p*-anisidine, *p*-fenitidine and *p*-phenylenediamine, and sol-gel to obtain two silica based xerogels, one xerogel that contain the organic group 5-amine-1,3,4-thiadiazole-2-thiol and another with the group 3-aminopropyl. The organic precursors *p*-anisidinepropyltrimethoxysilane, *p*-phenetidinepropyltrimethoxysilane, *p*-phenylenediaminepropyltrimethoxysilane, and 5-amine-1,3,4-thiadiazole-2-thiol propyltrimethoxysilane were also synthesized.

Two sample series of the 5-amine-1,3,4-thiadiazole-2-thiol/silica xerogel were synthesized: the first varying the quantity of organic precursor added (5.0, 10.0, 20.0 and 40.0 mmol) and the other one changing the gelation temperature (50 and 75 °C). For 3-aminopropyl/silica xerogel it was also synthesized two samples series varying the catalyst added and the solvent used. The catalysts used were HF, HCl, NH₄OH and NH₄F while the solvents employed were methanol, ethanol, propanol, butanol and pentanol.

In the characterization of the organofunctionalized silicas and hybrid xerogels the follow techniques were utilized: infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption desorption isotherms and elemental analysis. The potentiality to apply the hybrid materials as sorbent for metal cation extraction from aqueous and ethanol solutions was investigated by using adsorption isotherms and batch technique. For the organofunctionalized silicas desorption and selectivity studies was also performed.

The organic groups are dispersed on organofunctionalized silicas in a monolayer form. These silicas were used as adsorbents for metal cations Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ in aqueous and ethanol medium. In a general way, the adsorption capacity values followed the sequence: Pb²⁺ >> Cu²⁺ ≅ Cd²⁺ ≅ Ni²⁺. The adsorption studies for these materials in competitive medium showed better selectivity for Cu²⁺ and Pb²⁺ in aqueous medium and for Pb²⁺ in ethanol solution.

For the hybrid xerogels, it was observed that the increasing in the organic content results in a decreasing in the surface area and porosity. An increase in the gelation temperature reduced the gelation time. The use of acid catalysis results in compact hybrids, while basic catalysis results in spherical particles. The xerogels synthesized using alcohols with higher chains showed the more promising results for use as Cu²⁺ and Ni²⁺ adsorbents.

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios que tem despertado enorme interesse entre pesquisadores nos últimos anos é, sem dúvida, a possibilidade de se modificar a superfície de um polímero, aparentemente inerte, através de reações simples ou complexas, e tirar proveito das propriedades físicas e químicas destes materiais, tornando-os úteis em várias aplicações tecnológicas. Desta forma, materiais que possuem propriedades que não são encontradas em materiais convencionais têm recebido uma atenção especial. A escolha adequada dos constituintes de um material, como também as propriedades físicas complementares, tem levado ao desenvolvimento de materiais híbridos organo-inorgânicos. Dos materiais que possuem a capacidade de serem modificados destacam-se os materiais à base de sílica. A sílica é um polímero inorgânico formado por grupos siloxanos (Si–O–Si) em seu interior e grupos silanóis (Si–O–H) em sua superfície, que determinam sua reatividade. A modificação química da superfície pode ser feita com outros óxidos inorgânicos¹ ou com grupos orgânicos². Dentre os métodos usados para modificar a sílica destaca-se o método enxerto também conhecido como *grafting* e o sol-gel. No método enxerto, diferentes alcóxissilanos reagem com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica, mediante uma ligação covalente. Esse método de síntese permite combinar as características desejáveis das sílicas comerciais, como área superficial, porosidade e resistência mecânica, com a funcionalidade química da espécie enxertada^{3,4}. No método sol-gel a sílica é obtida através de reações de hidrólise e condensação de precursores alcóxidos. Nesta seqüência de reações o precursor alcóxido forma oligômero, polímero, colóide, e após sua secagem total sob condições brandas, obtém-se o xerogel.

A sílica é um dos materiais inorgânicos mais utilizados como suporte em diversas aplicações devido ao fato de apresentar uma grande área superficial mostrando ótimas propriedades de adsorção⁵. A principal aplicação da sílica modificada deve-se à sua capacidade de formar complexos com cátions metálicos e conseqüentemente conseguir extraí-los, mesmo quando se encontram em baixas concentrações, apresentando a vantagem de poder ser reutilizada, uma vez que os processos de retenção por adsorção e quelação serem reversíveis⁶. Adicionalmente a sílica apresenta grande estabilidade térmica⁷. Os processos de separação e pré-concentração de cátions metálicos usando sílicas modificadas podem ser efetuados em meio aquoso ou em solventes não aquosos, destacando-se principalmente o etanol e a acetona^{6,8}.

A descarga de resíduos industriais e agrícolas é sem dúvida uma fonte poluente de metais pesados que pode atingir os recursos hídricos e afetar assim o ecossistema. Já os metais como cobre e ferro, encontrados no álcool combustível, têm sua origem na sua produção e armazenamento e podem induzir a corrosão das partes metálicas do veículo em contato com o combustível. A adsorção de traços desses metais por materiais híbridos organo-inorgânicos pode desempenhar um importante papel na sua determinação em sistemas aquosos e não aquosos.

Tendo em vista a importância dos materiais híbridos organo-inorgânicos, o presente trabalho teve a finalidade de desenvolver sílicas organofuncionalizadas com potencial aplicação na pré-concentração e adsorção de metais em águas e álcool.

1.1. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a obtenção de sílicas organofuncionalizadas usando diferentes métodos de síntese, variando-se algumas condições experimentais de síntese para o emprego na pré-concentração de cátions metálicos em diferentes meios.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Sintetizar sílicas organofuncionalizadas usando o método enxerto (*grafting*) e o método sol-gel de síntese;
2. Caracterizar os materiais através de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, teor de matéria orgânica;
3. Estudar as variações morfológicas decorrentes de modificações nas condições experimentais de síntese, tais como: temperatura de gelificação, conteúdo orgânico, tipo de catalisador e tipo de solvente dos materiais híbridos;
4. Estudar a viabilidade do emprego desses materiais como adsorventes de cátions metálicos em soluções aquosas e etanólicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão apresentados os principais tópicos sobre sílica, processos de modificação de superfície, aplicações e utilização da sílica modificada como adsorvente de metais pesados em meios aquoso e etanólico.

2.1. SÍLICA – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Dentre os elementos que se encontram na crosta terrestre, o silício aparece como um dos mais abundantes, sendo responsável por cerca de 28 % de sua composição, ficando atrás somente do oxigênio, que apresenta um teor de 47 %⁹. Porém, cerca de 60 % do elemento silício presente na terra encontra-se na forma de silicatos, que são um dos tipos de minerais que ocorrem naturalmente¹⁰.

A sílica, ou dióxido de silício, de fórmula geral SiO_2 , também ocorre naturalmente em uma série de minerais como quartzo, entre outros¹¹. Estes compostos apresentam uma grande importância geológica, sendo encontrados na forma de argilas, ágatas, quartzo, ametistas e opalas³. Naturalmente, a sílica ocorre principalmente como uma fase cristalina, porém, outras fases podem ser formadas de acordo com as condições do meio, sendo dependentes da temperatura, pressão e grau de hidratação. Em condições de pressão atmosférica, encontra-se a sílica cristalina anidra, a qual é classificada em três diferentes fases, que podem estar em equilíbrio, em função da temperatura¹, como pode ser observado na Figura 1:

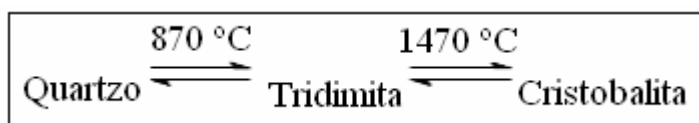


Figura 1. Diferentes fases da sílica em função da temperatura.

Atualmente, tem-se utilizado a sílica sintética em vários processos químicos em atividades acadêmicas e tecnológicas. Do ponto de vista estrutural a sílica contém unidades tetraédricas SiO_4 , por isso caracteriza-se como um polímero inorgânico vastamente aplicado à química de superfícies, como suporte reacional¹². A sílica possui alta estabilidade química e térmica, expansão térmica muito baixa, resistência a choques térmicos e alta transparência em uma ampla região do espectro eletromagnético, abrangendo ultravioleta e infravermelho¹³. Além disso, a sílica possui muitas aplicações tecnológicas, tais como a fabricação de vidros,

cerâmicas, isolantes térmicos, silicones entre outros. As sílicas do tipo comercial, não cristalinas, empregadas em laboratórios possuem área superficial de 300 a 800 m² g⁻¹, com diâmetro médio de poros de 20 a 150 Å³. A sílica apresenta-se em unidades tetraédricas SiO₄ distribuídas aleatoriamente, possuindo grupos siloxanos, Si–O–Si, em seu interior e tem uma vasta população de grupos silanóis, Si–OH, cobrindo toda a sua superfície⁵, como mostrado na Figura 2. Esses grupos silanóis são sensíveis às reações que possibilitam a modificação química da matriz sílica¹⁰, no sentido de produzir novos materiais com aplicações tecnológicas diversas¹⁴.

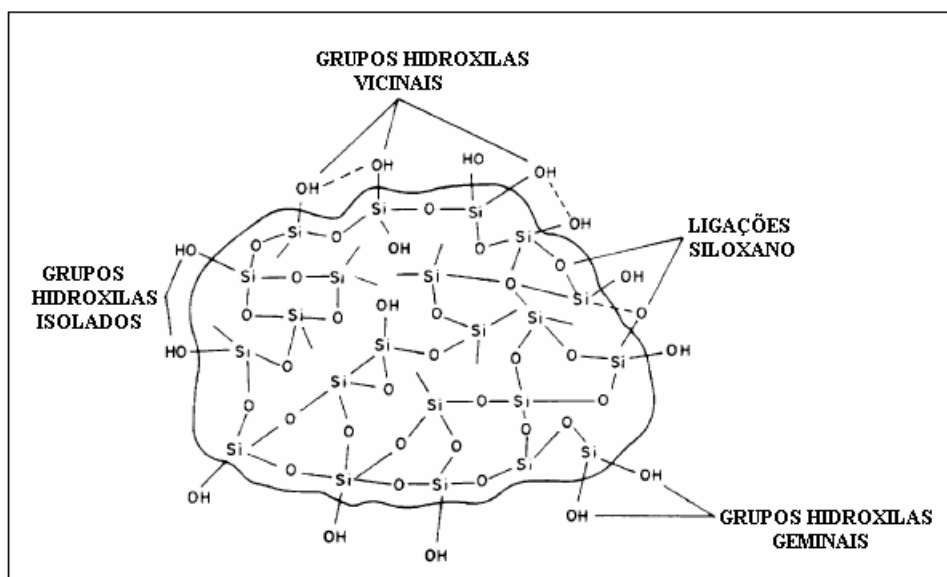


Figura 2. Esquema da estrutura da sílica.

As hidroxilas dos grupos silanóis podem ser do tipo:

- Isolado (um átomo de silício ligado a apenas um grupo hidroxila);
- Geminal (um único átomo de silício ligado a dois grupos hidroxilas);
- Vicinal (dois átomos de silício ligados a dois grupos hidroxilas).

A identificação e quantificação dos grupos silanóis podem ser obtidas através das técnicas de espectroscopia de infravermelho^{3,10}, análise térmica¹⁵ e RMN (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear)¹⁶.

2.1.1. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE SÍLICA

2.1.1.1. SILICATOS

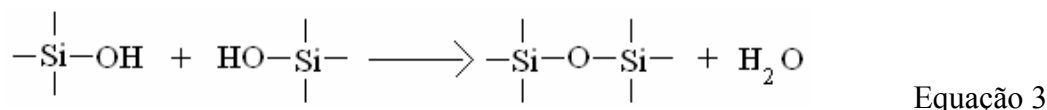
Sílica pode ser obtida de silicatos a partir da sua dissolução com hidróxido de sódio. Esse processo de obtenção de sílica apresenta um alto grau de contaminantes, como o sódio e outros elementos constituintes da matéria prima, como ferro e alumínio¹⁷.

2.1.1.2. HIDRÓLISE DE CLORETO DE SILÍCIO E ALCOXISSILANOS

Uma maneira de obtenção de sílica com alto grau de pureza é através da reação de cloreto de silício ou de alcoxissilanos, gerando como sub-produtos HCl ou o respectivo álcool (Equações 1 e 2).



Posteriormente ocorre a policondensação do ácido silícico com formação de uma rede de sílica (Equação 3).



2.1.1.3. TETRACLORETO DE SILÍCIO

As sílicas dos tipos Aerosil e Carbosil são as mais comumente encontradas no comércio, são também denominadas pirogênicas e podem ser obtidas através da hidrólise do tetracloreto de silício a altas temperaturas. Essas sílicas caracterizam-se por possuírem partículas esféricas extremamente pequenas, não-porosas de baixa densidade³. Devido a essas características são empregadas em cromatografia e também potencializam propriedades reológicas em formulações de tintas e cremes¹⁸.

Segundo Barby¹⁹ existem duas categorias de sílicas sintéticas: o gel de sílica e sílica pirogênica, classificadas de acordo com a sua preparação. O gel de sílica divide-se em: hidrogel, xerogel e aerogel. Na sílica hidrogel, os poros da sílica são preenchidos com água, o xerogel é obtido através da desidratação do hidrogel em condições brandas e o aerogel é obtido através da desidratação do hidrogel em condições críticas de temperatura e pressão. A sílica pirogênica é obtida em elevadas temperaturas. Os xerogéis e aerogéis possuem área superficial em torno de 250-1000 m² g⁻¹ e a sílica pirogênica entre 25-600 m² g⁻¹.

Um dos principais fatores determinantes da reatividade da superfície da sílica é a distribuição dos grupos silanóis que se apresenta de forma irregular, cuja representação esquemática da distribuição aleatória pode ser observada na Figura 3.

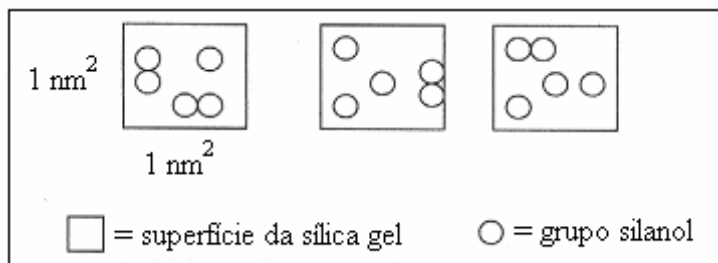


Figura 3. Distribuição de grupos silanóis na superfície de 1,0 nm² da sílica.

Os grupos silanóis apresentam um comportamento de ácido Brønsted⁶ e são responsáveis pela reatividade da superfície da sílica²⁰, por isso, tenta-se obter a maior quantidade possível de grupos silanóis livres na superfície. Além disso, esses grupos podem interagir com compostos polares através de ligação de hidrogênio ou interação dipolo-dipolo²¹.

Muitos estudos foram realizados com o objetivo de se calcular o número de grupos silanóis presentes na superfície da sílica, representado por α_{OH} , que é expresso por unidade de área superficial em nm². Comumente é aceitável que o número de grupos OH sobre a superfície da sílica esteja entre 4 e 5 OH/nm²^{3,22}. O valor de 5,0 OH / nm² é considerado uma constante físico-química da sílica²³, independentemente da origem ou das diferentes características estruturais, tais como área superficial, tipos de poros, tamanhos de poros, empacotamento das partículas e estrutura do esqueleto SiO₂ da sílica analisada. De acordo com Farias e Airoidi²⁴, esse valor foi confirmado por estudos de termogravimetria, através de um método desenvolvido para determinar a densidade do grupo silanol. Esses autores analisando uma série de sílicas, determinaram que o número de grupos silanóis variou de 4,3

para 6,7 OH / nm²²⁴. No entanto, a densidade de grupos silanóis varia de lugar para lugar na superfície da sílica e o número varia em função da temperatura de tratamento²⁵.

2.2. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA

A superfície da sílica pode ser modificada por dois processos distintos: inorganofuncionalização, quando a espécie ancorada sobre a superfície é de natureza inorgânica como metais ou óxidos metálicos e a organofuncionalização, quando o agente modificador contém um grupamento orgânico, geralmente do tipo RSi(OCH₃)₃, onde R é o grupo orgânico.

2.2.1. MÉTODO DE ENXERTO (*GRAFTING*)

Nesse método a modificação da sílica permite a obtenção de compostos de maior versatilidade e com propriedades específicas, relacionadas às espécies ligadas à superfície²⁴. Esses alcóxidos de silício reagem facilmente com os grupos silanóis da superfície da sílica. As reações de organofuncionalização envolvem, em geral, moléculas de organosilanos. A organofuncionalização possibilita a introdução de espécies orgânicas contendo grupos funcionais²³, unindo em um só material as propriedades químicas do grupo orgânico imobilizado covalentemente à matriz inorgânica, com a rigidez mecânica e a estabilidade térmica do óxido inorgânico. Na reação de modificação da superfície da sílica, o organosilano é representado quimicamente por (RO)₃SiR, sendo R um grupo orgânico que pode conter vários grupos funcionais. Assim, é possível modificar a superfície da sílica com quelantes que podem funcionar como sítios de coordenação. Na reação com o organosilano a superfície torna-se recoberta, com formação de ligação Si-C, como mostra a Figura 4.

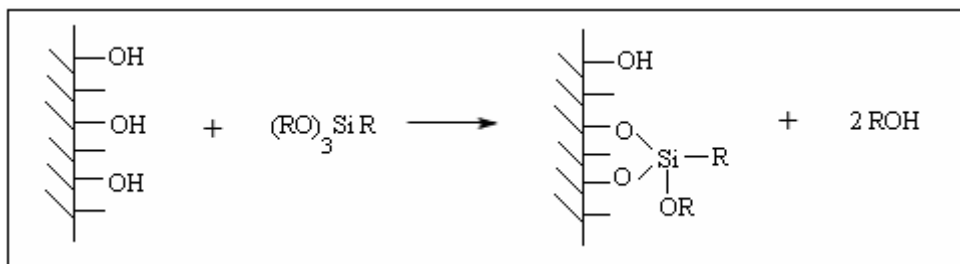


Figura 4. Reação de sílica com um organosilano genérico (RO)₃SiR.

A ocorrência da reação depende da disponibilidade dos grupos silanóis em formar ligações covalentes com organossilano, como também da natureza estérica do organossilano, que pode ser do tipo monodentado, bidentado ou tridentado²⁵, como mostra a Figura 5.

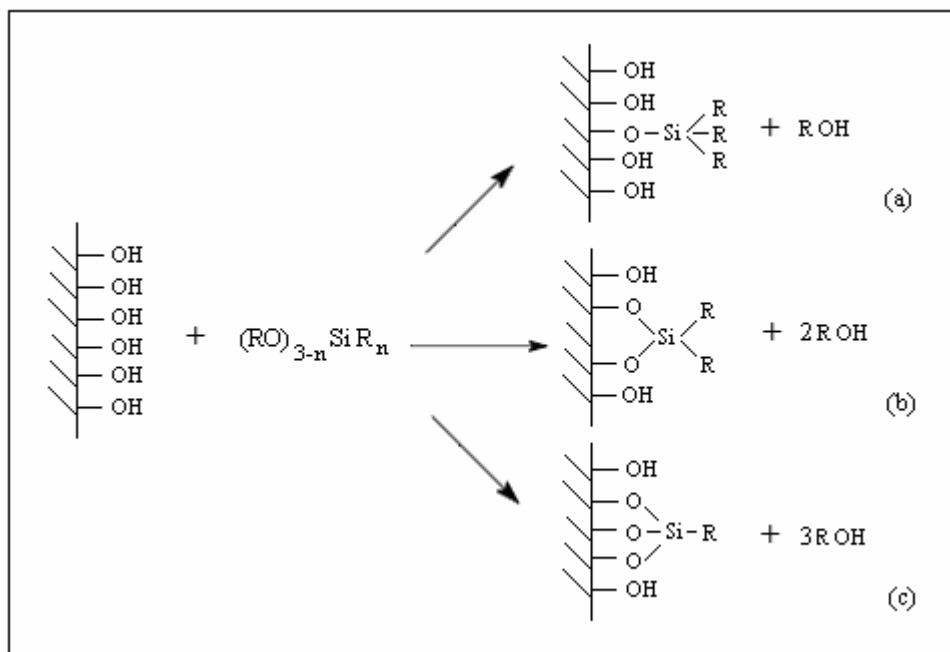


Figura 5. Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: a) monodentado, b) bidentado e c) tridentado.

Os grupos orgânicos R, ligados covalentemente à superfície da sílica são resistentes a lixiviação com solventes orgânicos ou água^{14,26}. Do ponto de vista experimental, à temperatura de 80 °C é considerada suficiente para conseguir um recobrimento com o alcossilano em toda a superfície da sílica²⁷, na forma de uma monocamada. Como os grupos silanóis são responsáveis diretos pela reatividade da sílica, recomenda-se que esses estejam livres para reagirem, para isso é necessário fazer a ativação da sílica.

A ativação da sílica consiste em aquecimento para se retirar a água que normalmente está ligada aos grupos silanóis⁶, além de retirar possíveis impurezas da sílica. A Figura 6 apresenta as maneiras como as moléculas de água podem se ligar à superfície da sílica.

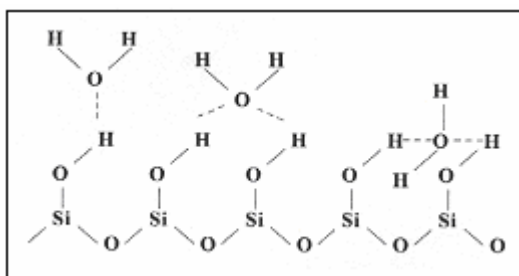


Figura 6. Forma de ligação entre a água e os grupos silanóis da superfície da sílica através de pontes de hidrogênio.

Pelo emprego de temperatura e vácuo, a água é eliminada, facilitando assim a reatividade dos grupos silanóis, principalmente quando na presença de reagentes organofuncionais, os quais possibilitam o ancoramento de moléculas na superfície da sílica, alterando as propriedades inerentes do material de partida, com a formação de ligação covalente entre o silanol e a molécula de interesse⁶. A água adsorvida fisicamente ou ligada por pontes de hidrogênio aos grupos silanóis pode ser removida por aquecimento no intervalo de 100 a 150 °C, conseguindo desta forma, a ativação da superfície sem afetar a quantidade de grupos silanóis da superfície^{28,29}. A ativação à temperaturas mais altas reduz a atividade da superfície da sílica devido à remoção de grupos silanóis. Em torno de 170 °C, inicia-se a condensação dos grupos silanóis, com liberação de moléculas de água e formação de grupos siloxanos^{3,30}, conforme mostra a Figura 7.

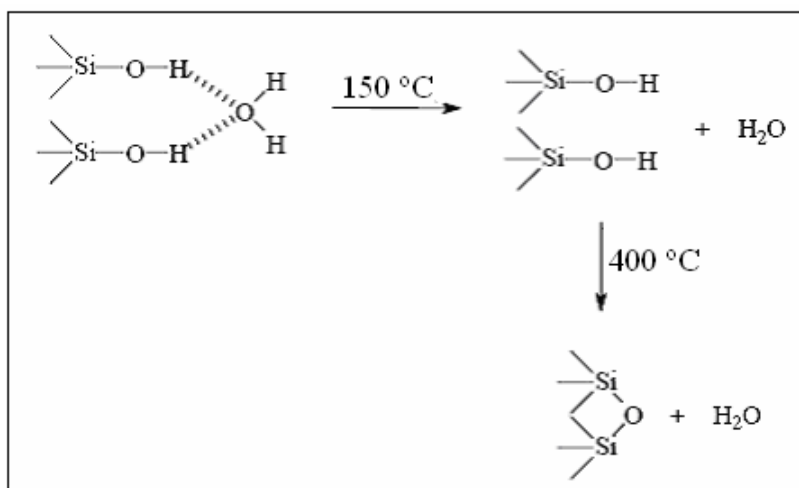


Figura 7. Eliminação de água e condensação dos grupos silanóis com o aumento da temperatura.

O aquecimento entre 200 e 400 °C leva à condensação de muitos grupos silanóis vicinais e geminais. Acima de 400 °C, praticamente a metade dos grupos silanóis já não estão mais disponíveis para reagir^{31,32}. A temperaturas próximas a 700 °C, a superfície apresenta basicamente grupos silanóis³³, sendo que acima de 800 °C, o processo de condensação dos silanóis é irreversível³⁴. Além disto, segundo Snyder³⁵ a água deve ser eliminada da superfície para prevenir a hidrólise e polimerização do agente sililante. O mesmo autor relata que a presença de água na superfície da sílica, no momento da reação com grupos alcoxissilanos, proporciona uma maior concentração destes grupos na superfície. Muitos destes não ficam ligados à superfície por ligações covalentes, mas sim formando uma cadeia polimérica com outros grupos alcóxidos, não ocorrendo desta forma a produção de uma monocamada na superfície. A ativação da sílica a 150 °C sob vácuo de 10^{-2} Torr, por um período de 10 horas, elimina água adsorvida na sua superfície e faz com que um maior número de grupos silanóis esteja disponível para reagir³⁶. Outro procedimento que pode ser utilizado para aumentar a concentração de grupos silanóis na superfície da sílica é a ativação ácida, que converte grupos siloxanos em silanóis^{23,37}. A ativação ácida é geralmente feita com HNO₃ e precede a ativação térmica.

A sílica pode ser submetida a altas pressões sem danificar sua estrutura, é bastante resistente a solventes orgânicos²³ e apresenta pequena tendência ao inchamento em água ou outros solventes¹³. Uma outra vantagem é o fato de ser disponível comercialmente com alto grau de pureza, a custos relativamente baixos e apresentar área superficial e tamanho de poros variados. Isso facilita a obtenção de sílicas quimicamente modificadas com os mais variados grupos funcionais. A utilização da sílica como suporte para imobilizar grupos organofuncionais apresenta algumas vantagens quando comparada com os suportes orgânicos: a sílica pode ser modificada por um grande número de grupos funcionais desde que seja utilizado um grupo sililante intermediário que permita a reação e imobilização de outras espécies orgânicas²⁹. Nesse caso geralmente usa-se (RO)₃SiR'X, onde X é um haleto que permite posterior reação com aminas para formação de ligações C-N com conseqüente imobilização de vários grupos funcionais. A organofuncionalização usando agentes sililantes intermediários pode ser feita através de duas rotas Figura 8.

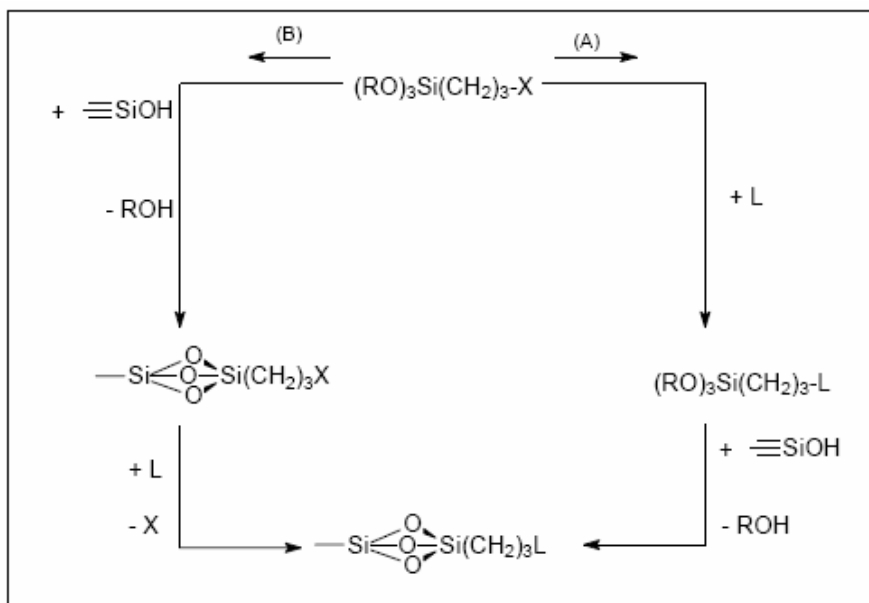


Figura 8. Rotas homogênea (A) e heterogênea (B) utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica.

Na rota homogênea, ocorre inicialmente a reação entre a espécie a ser ancorada e o agente sililante. Na rota heterogênea ocorre o inverso, primeiramente há a reação entre a sílica e o agente sililante e em seguida, a reação desta superfície modificada com a espécie química, que contém o grupo funcional. A rota heterogênea é mais utilizada devido às facilidades operacionais, apesar de que a rota homogênea parece resultar em maior densidade de grupos funcionais por área de superfície da matriz sílica¹⁴. Em geral, a organofuncionalização da sílica leva ao decréscimo da área superficial, tamanho e volume de poro³⁸. Nesse trabalho o método de enxerto foi utilizado para modificar a sílica comercial com algumas aminas aromáticas.

2.2.2. MÉTODO SOL-GEL

A sílica modificada também pode ser obtida através do método de síntese sol-gel. Esse método envolve a síntese de uma rede polimérica inorgânica por reações químicas em solução a baixas temperaturas, no qual uma suspensão coloidal ou uma solução é transformada em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre espécies moleculares. Como os colóides que compõem o sol têm tamanho entre $1\text{-}10^3$ nm o gel que eles formam pode apresentar dimensões de poros desde o tamanho nanométrico até o micrométrico³⁹. Através da policondensação dessas espécies é formada uma rede sólida (gel) tridimensional que após

evaporação dos solventes, sob condições brandas, esse gel passa a ser chamado de xerogel^{16,40}. A Figura 9 ilustra esquematicamente os produtos que podem ser obtidos usando o método de síntese sol-gel. Esse processo usualmente utiliza soluções aquosas de sais inorgânicos (base inorgânica) ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos (base alcóxida). Uma das características principais oferecidas pelo processo sol-gel é permitir a inserção de moléculas orgânicas em uma rede polimérica inorgânica.

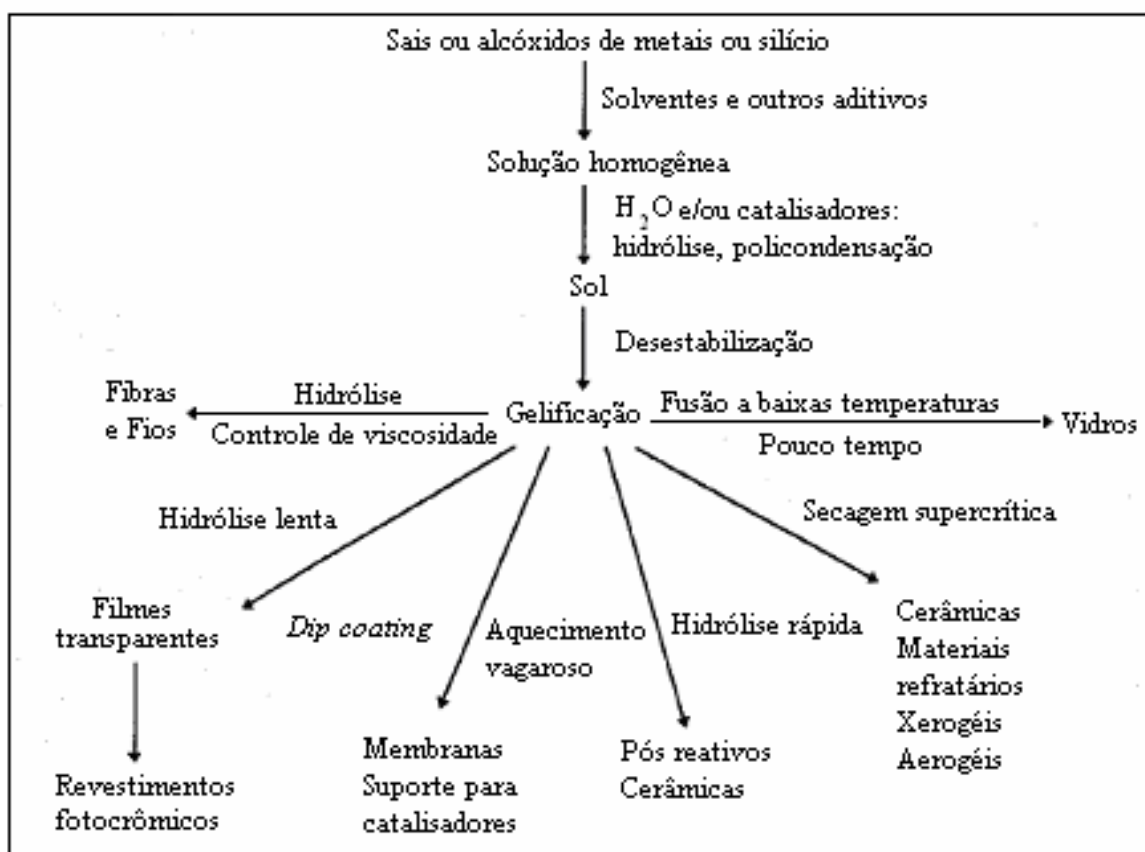


Figura 9. Materiais que podem ser obtidos pelo método sol-gel⁴¹.

A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares em meio ácido ou básico. Os alcóxidos são amplamente usados como precursores no processo sol-gel, pois são facilmente hidrolisáveis, solúveis na maioria dos solventes orgânicos e facilmente purificados⁴⁰. Eles são compostos resultantes da reação de um haleto metálico com um determinado álcool, em presença de um receptor do ácido formado para deslocar a reação. Outra possibilidade consiste na reação direta do próton do álcool com o metal, com eliminação de hidrogênio gasoso⁴⁰. Os precursores consistem de um metal ou não-metal circundado por espécies ligantes reativas. Os mais conhecidos são os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio, embora seja possível a síntese de alcóxidos dos mais diversos elementos metálicos ou semi-metálicos⁴². Os alcóxidos de silício apresentam uso

mais intenso e são os mais estudados. Dentre os alcóxidos mais comuns encontram-se o metóxi (OCH₃), o etóxi (OCH₂CH₃), o n-própoxi (O(CH₂)₂CH₃) e o sec-butóxi (H₃C(O)CHCH₂CH₃). Os tetraortoalcóxissilanos de silício são representados pela fórmula geral Si(OR)₄, sendo mais comuns os compostos formados a partir do metanol (TMOS - tetrametilortosilicato) e etanol (TEOS - tetraetilortosilicato). O TEOS é o precursor alcóxido mais utilizado no processo sol-gel, uma representação geral do produto obtido após hidrólise e condensação é mostrada na Figura 10. Utilizando o TEOS ou TMOS é possível inserir vários grupos orgânicos na sílica, através de um organosilano apropriado, e obter materiais híbridos com o componente orgânico bastante estável⁴², além de apresentarem uma dispersão de componentes orgânico e inorgânico no nível molecular ou nanométrico.

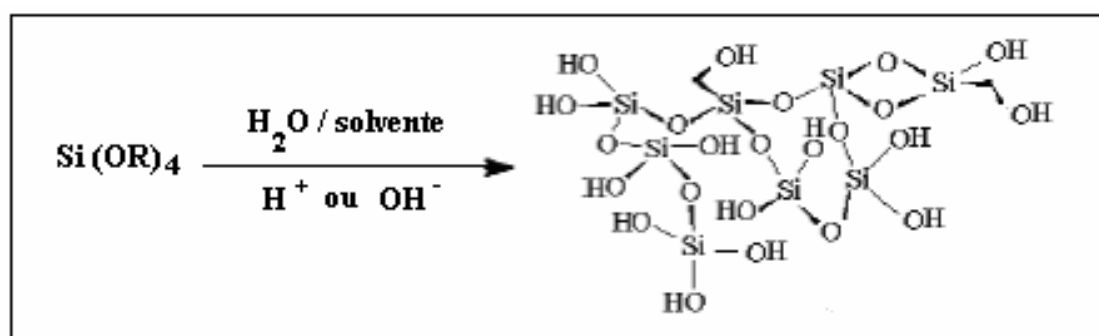


Figura 10. Esquema do produto da hidrólise e condensação do TEOS, dissolvido em solvente orgânico na presença de água e catalisador.

No caso de alcóxidos do tipo Si(OR)₄, o tamanho da cadeia (determinada pela natureza do radical R) é de fundamental importância para a cinética do processo de hidrólise do alcóxido, verificando-se que, quanto maior a cadeia, mais lento é o processo de hidrólise, o que por sua vez influenciará as propriedades do composto formado⁴⁰. A policondensação que ocorre em torno do átomo de silício, através da substituição dos grupos alcóxidos, pela ação nucleófila da molécula da água, forma o correspondente álcool ROH⁴¹. Forma-se o grupo siloxano Si-O-Si, que conduz à forma final da sílica amorfa⁴². Até a formação total da sílica o precursor alcóxido passa pela seqüência de: oligômero → colóide (sol) → gel → xerogel⁴³.

Esse método de síntese é bastante atrativo devido à possibilidade de se obter sílica com diferentes propriedades físicas, como área superficial, tamanho e forma de partículas, distribuição de tamanho de poros, grau de incorporação orgânica, sendo controladas pelas condições de reação e precursores usados⁴⁴. Em uma reação sol-gel típica as variáveis que conduzem a morfologias diferentes são⁴⁵: i) o tipo de precursor alcóxido utilizado, ii) a

quantidade estequiométrica de água, iii) o tipo e a quantidade de catalisador empregado, iv) o solvente, v) a temperatura de gelificação, vi) o tempo de reação, vii) concentração dos reagentes. Estes parâmetros afetam fortemente a velocidade das reações de hidrólise e condensação, as quais por sua vez influenciam na morfologia e nas propriedades do material resultante. O processo sol-gel tem vantagens se comparado ao método de enxerto, como, por exemplo, sua versatilidade na obtenção de materiais com propriedades físico-químicas distintas, além da simplicidade nos procedimentos experimentais⁴⁶, o controle da estrutura, porosidade com formação de materiais meso ou microporosos, composição homogênea, pureza e possibilidade de preparação de materiais planejados como particulados, fibras, monólitos, membranas e filmes finos⁴⁷. Outra vantagem é que como a cinética do processo é lenta, é possível analisar “in situ” as reações de hidrólise e condensação, permitindo a obtenção de informações sobre os mecanismos reacionais⁴⁸. Ainda existe a possibilidade de incorporar biomoléculas à rede inorgânica, visto que nesse processo de síntese utilizam-se temperaturas brandas⁴⁹. Já como desvantagens é possível destacar: o alto custo de alguns precursores, longos tempos de processamento e em alguns casos a reprodutibilidade se torna difícil. Apesar dos materiais obtidos através do método sol-gel de síntese serem considerados instáveis, é possível a reprodutibilidade dos processos de preparação, desde que as condições de síntese sejam precisamente controladas⁵⁰.

A reação sol-gel pode ser dividida em duas etapas: i) hidrólise do precursor, ii) condensação dos grupos hidrolisados.

i) Hidrólise

Os precursores alcóxidos sofrem hidrólise por meio da reação direta entre o grupo alcóxido e a água, para formar os grupos reativos do tipo silanóis e liberar álcool⁵⁰, segundo a Equação 4.



Onde: M = Si, Sn, Ti, Al, Mo, etc.

R = metila, etila, isopropila, propila

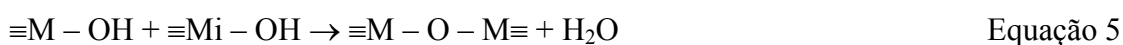
Tanto a hidrólise como a condensação dos alcóxidos podem ser processadas na presença de catalisadores que proporcionam um aumento na velocidade dessas reações. Os

catalisadores mais usados são: HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF, NH₄OH, dimetilformamida, ácido acético e ácido oxálico⁴⁰.

ii) Condensação

Nesta etapa ocorre a condensação do grupo silanol, a qual leva inicialmente à formação do sol e, eventualmente, ao gel, com liberação de água, Equação 5, ou álcool^{40,51}, Equação 6.

- Condensação aquosa:



ou

- Condensação alcoólica:



Dependendo da razão água:alcóxido, pH, temperatura e solvente, a etapa de condensação leva a formação de estruturas poliméricas diferentes tais como, cadeias lineares, entrelaçadas, clusters ou partículas coloidais⁵².

Na catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente nas extremidades dos oligômeros dando origem a polímeros mais lineares, compactos, geralmente com predomínio de microporos e estreita distribuição de diâmetro de poros⁵³. Na catálise básica, a condensação ocorre preferencialmente no centro dos oligômeros formando polímeros menos densos com partículas geralmente esféricas e com alta porosidade⁴⁰. A Figura 11 mostra o esquema de transição sol-gel e a formação de géis polimérico (a) e particulado (b).

Do mecanismo sol-gel apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação simultaneamente⁵⁰.

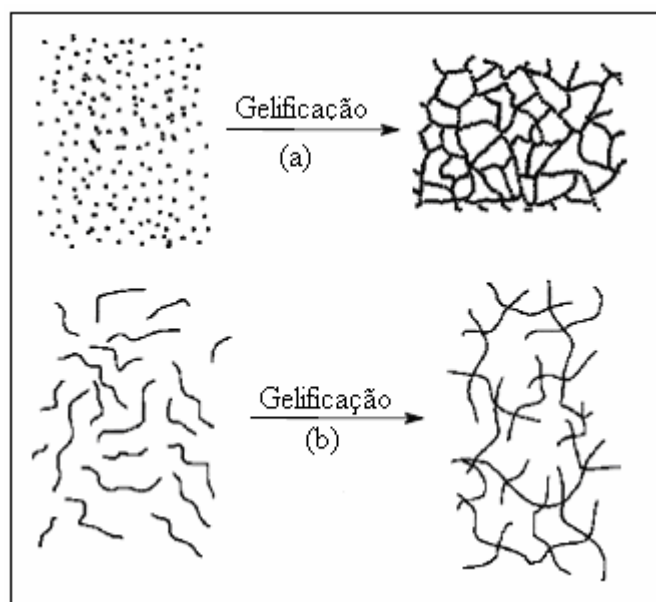


Figura 11. Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel polimérico e (b) formação de gel particulado.

2.3. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGANO-INORGÂNICOS

O termo “híbrido orgânico-inorgânico” começou a ser usado nos últimos 15 anos. Esses materiais podem ser preparados a partir do método sol-gel usando-se precursores orgânicos e inorgânicos simultaneamente. O conceito de material híbrido organo-inorgânico surgiu no final do século XX, quando teve início o desenvolvimento de materiais mais sofisticados com alto valor agregado⁵⁴. Os híbridos são formados pela combinação dos componentes orgânico e inorgânico, originando um único material com características diferenciadas daquelas que lhe deram origem⁵⁵. Os materiais híbridos surgem como uma alternativa suprindo às limitações dos materiais convencionais, ou seja, materiais orgânicos e inorgânicos na sua forma pura⁵⁶. Eles são de grande interesse em aplicações comerciais devido à particularidade das propriedades obtidas, que não são encontradas nos materiais convencionais. Dos vários tipos de compostos inorgânicos, os óxidos metálicos tais como sílica, alumina e titânio são os materiais híbridos preferidos porque eles podem ser preparados “in situ”, usando o método sol-gel de síntese, através do alcóxido metálico correspondente⁵⁷. É possível combinar as características do componente inorgânico, como altas estabilidades térmica, química e mecânica, resistência a solventes e ácidos com a tenacidade e flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos⁵⁸. A Tabela I apresenta as diferenças usualmente observadas em algumas propriedades entre polímeros orgânicos e óxidos metálicos⁵⁹.

Tabela I. Comparação das propriedades mecânicas entre os polímeros orgânicos e óxidos metálicos.

Propriedades mecânicas	Polímeros orgânicos	Óxidos metálicos
Resistência	Fraca	Forte
Alongamento	Alto	Baixo
Estabilidade térmica	Baixa	Alta
Expansão térmica	Alta	Baixa
Índice de refração	1,4-1,8	1,4-4,0
Constante dielétrica	1,0-8,0	40
Espectro de cor	Largo	Estreito
Dureza	Mole	Duro
Molhabilidade	Controlável	Incontrolável

Fonte: Chiang e Ma⁵⁹.

Desse modo, polímeros e óxidos metálicos têm características muito diferentes, sendo então possível criar novos materiais híbridos com propriedades desejáveis. A obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos se tornou uma boa alternativa para a obtenção de novos materiais que combinam todas essas características⁶⁰. As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes. Existe um sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos⁶¹. Embora exista uma grande variedade de técnicas de síntese para a obtenção de híbridos organo-inorgânicos, o método sol-gel destaca-se pela sua versatilidade. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes no nível molecular, nanométrico a sub-micrométrico⁶². Os componentes orgânicos e inorgânicos podem estar ligados quimicamente ou apenas interagindo por forças intermoleculares. Quanto à natureza da interface orgânica/inorgânica, os materiais híbridos podem ser divididos em duas classes distintas, de acordo com a natureza da interface orgânica/inorgânica.

i) Classe I: Componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de forças fracas do tipo ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals⁶³. Materiais híbridos desta classe podem ser preparados pela mistura homogênea de um componente orgânico com precursores inorgânicos em um solvente comum. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, a espécie orgânica fica homogeneamente dispersa, e no ponto de gel, fica

aprisionada nos interstícios da rede inorgânica, permanecendo neles após a remoção do solvente⁶³, conforme ilustrado na Figura 12.

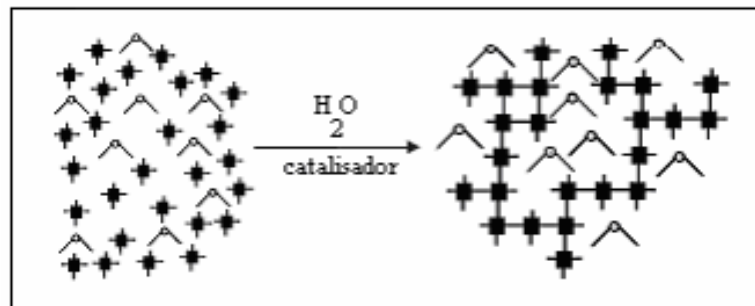


Figura 12. Híbrido de classe I, mostrando espécie orgânica (☆) imobilizada numa rede inorgânica.

ii) Classe II: Os materiais híbridos são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânico e inorgânico são ligados de forma covalente⁶³. Esses materiais podem ser preparados pela reação entre um precursor inorgânico e um precursor molecular orgânico, contendo grupos polimerizáveis. A Figura 13 mostra um material híbrido formado pela união dos componentes orgânico e inorgânico ligados covalentemente.

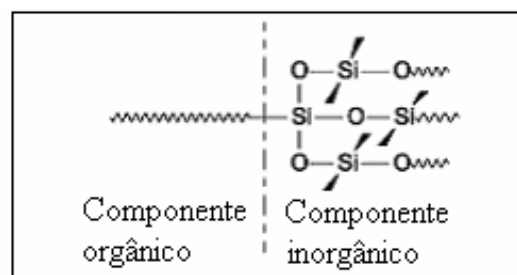


Figura 13. Material híbrido organo-inorgânico com ligações covalentes entre as fases.

2.3.1. APLICAÇÕES DE MATERIAIS HÍBRIDOS ORGANO-INORGÂNICOS

Materiais híbridos organo-inorgânicos podem ser facilmente preparados e modificados com uma grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, possibilitando modificações nas propriedades mecânicas, controle de porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico⁶⁴. Os materiais híbridos organo-inorgânicos tendem a ser uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais específicos, com uma ampla faixa de aplicações. Entre suas diversas aplicabilidades pode-se destacar a preparação de membranas para separação de gases^{65,66}, a quelação de espécies⁶⁷, a pré-concentração de metais^{68,69}, fase estacionária para cromatografia⁷⁰, em catálise⁷¹, desenvolvimento de sensores químicos⁷², materiais de revestimentos⁷³, biomateriais⁷⁴, componentes ópticos⁷⁵ e remoção de corantes⁷⁶ entre outras aplicações. Uma aplicação bastante importante está em modificar a superfície de um suporte (no caso a sílica) com grupos funcionais com características quelantes para a pré-concentração de metais. Via de regra, utiliza-se o conceito de dureza e moleza de Pearson para justificar essa propriedade⁷⁷. Dessa maneira, ligantes nitrogenados e oxigenados apresentam maior afinidade por metais duros, ou intermediariamente duros, como cobalto, cálcio, cobre, ferro e cromo⁷⁸. Por outro lado, ligantes moles, como tióis e fosfinas ligam-se facilmente com metais moles, como arsênio, mercúrio, prata e paládio⁷⁹.

2.4. MATERIAIS HÍBRIDOS USADOS COMO ADSORVENTES PARA CÁTIOS METÁLICOS

Neste item serão abordados os principais tópicos sobre o uso de materiais híbridos organo-inorgânicos a base de sílica como adsorventes de metais em soluções aquosas e etanólicas.

2.4.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas ou íons que estão presentes em um fluido, líquido ou gás, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. De acordo com a IUPAC (1985), a adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção como a quimissorção⁸⁰. A adsorção física ou fisissorção constitui o princípio da

maioria dos processos de purificação e separação. Este processo é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é preso a superfície de um sólido adsorvente por forças de Van der Waals e ligações por pontes de hidrogênio⁸¹. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio⁸². A adsorção química, ou quimissorção é assim denominada porque nesse processo ocorre formação de ligação covalente ou iônica entre o sólido e a espécie adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química)⁸². A Tabela II apresenta as principais diferenças existentes entre a adsorção física e adsorção química.

Tabela II. Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de Van der Waals.	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Calor de adsorção = 2–6 Kcal mol ⁻¹	Calor de adsorção = 10-200 Kcal mol ⁻¹
Adsorção genérica.	Reação específica e seletiva.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo à temperatura acima da de adsorção.
Formação de multicamada.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente a baixas temperaturas.	Acontece também a altas temperaturas.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

Fonte: Coutinho e colaboradores⁸³.

Na adsorção química, em geral tem-se formação de monocamada e o processo de adsorção pode ser descrito pela isoterma do tipo Langmuir. Nesse caso à medida que a concentração do adsorbato aumenta, sua concentração na superfície do adsorvente tende para um valor constante. Neste ponto diz-se que houve a saturação dos sítios de adsorção química.

Segundo Giles e colaboradores⁸⁴ a classificação das isotermas de adsorção está baseada em sua inclinação e sua curvatura. Existem 4 grupos principais, curvas de alta

afinidade (H), Langmuir (L), partição constante (C) e a forma sigmoidal (S). A Tabela III apresenta as principais características de cada grupo.

Tabela III. Sistema de classificação de isotermas de adsorção proposto por Giles.

Grupos	Característica principal
H	Ocorre quando solutos são adsorvidos como micelas iônicas ou ocorre troca iônica, sendo que os íons com baixa afinidade são trocados pelos de alta afinidade.
L	Usualmente indica que as moléculas são adsorvidas completamente ou algumas vezes os íons são adsorvidos verticalmente, com forte atração intermolecular.
C	A curva é linear e ocorre quando o soluto penetra no poro mais facilmente.
S	Indica orientação vertical das moléculas do adsorbato sobre a superfície.

Fonte: Giles e colaboradores⁸⁴.

A Figura 14 apresenta as isotermas de adsorção, tal como foram classificadas por Giles e colaboradores⁸⁴. As curvas que são convexas em toda a sua extensão designam-se como favoráveis para a captação do soluto, o contrário ocorre para as côncavas.

No processo de adsorção normalmente é empregado o modelo de isoterma de Langmuir para interpretar os dados experimentais de adsorção, devido à facilidade de transformar estas equações para a forma linear e conseqüentemente, os parâmetros podem ser estimados graficamente. Desta forma, a adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O modelo de Langmuir⁸⁵ supõe basicamente, que:

- * Cada espécie adsorvida pode interagir unicamente com um sítio ativo na superfície;
- * Não existe interação entre os íons adsorvidos;
- * A adsorção é limitada a uma monocamada;
- * Considera a superfície homogênea e composta por um único tipo de sítio;
- * A energia de adsorção é constante e igual em qualquer ponto da superfície, e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas nas vizinhanças.

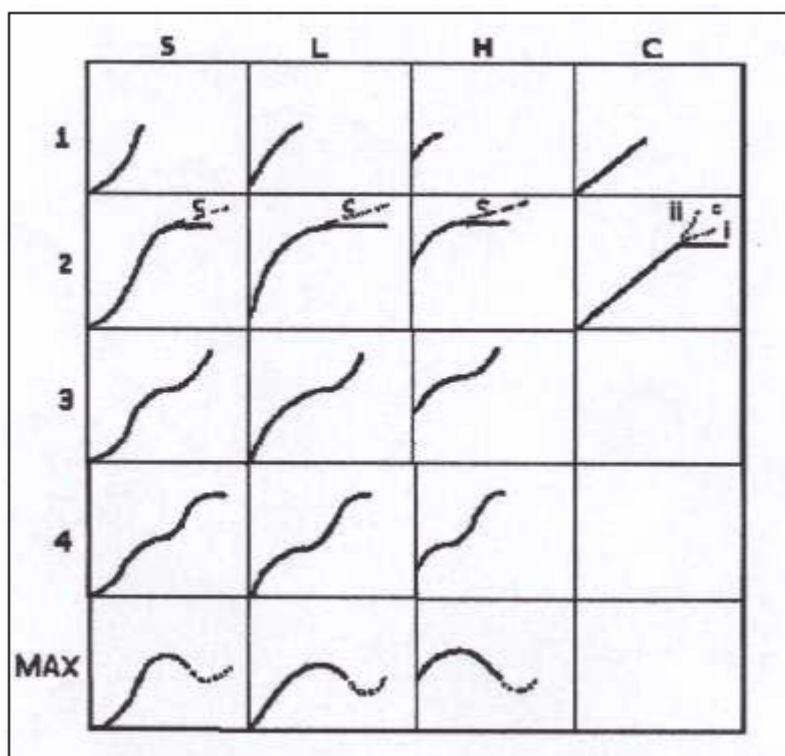


Figura 14. Classes de isotermas experimentais para a adsorção de curvas de forma sigmoideal (S), Langmuir (L), alta afinidade (H) e partição constante (C). (Fonte: Giles e colaboradores⁸⁴).

2.4.2. ADSORVENTES PARA CÁTIIONS METÁLICOS

A maioria dos organismos vivos necessita de poucos metais e em doses muito pequenas. Dada a baixa concentração no meio ambiente são conhecidos freqüentemente como metais traço ou elementos traço, como os metais zinco, magnésio, cálcio e ferro⁸⁶. Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações. Porém, metais como chumbo, mercúrio, cádmio e cromo, não existem naturalmente em nenhum organismo e a sua presença em organismos vivos é prejudicial após ultrapassar uma concentração limite.

Nos tempos atuais, a preocupação com a conservação dos recursos naturais e com a degradação da biosfera pelo homem está se tornando alvo de grande destaque e importância. A proteção ambiental, que antes era vista pelos empresários apenas como cumprimento da legislação, começa a ser considerada uma necessidade, pois além de reduzir certos desperdícios de matérias-primas e contribuir para o bem estar da sociedade, assegura uma boa imagem para as empresas que aderem às propostas ambientalistas. Ao longo de décadas, a

atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. Os processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento⁸⁷. Uma importante parcela do processo de contaminação por metais pesados pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis, papelarias e mineração, além da contribuição da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos. A conscientização, o interesse da população a respeito dos poluentes específicos que causam problemas à saúde pública e à qualidade ambiental, tem levado os órgãos governamentais a conduzir, nos últimos anos, o estabelecimento de limites rígidos para estes poluentes. Com o intuito de reduzir a quantidade de metais pesados em corpos receptores de água, às indústrias têm buscado novas tecnologias para tratar os seus efluentes.

Por definição, metais pesados são elementos que têm peso específico maior que 5 g cm⁻³. A expressão metal pesado é também usada para designar os metais classificados como poluentes do ar, água, solo, plantas e alimentos⁸⁸.

Os metais zinco, cádmio, cromo, chumbo e cobre, presentes em corpos d'água, são resultantes de indústrias metalúrgicas e são usados em baterias, pigmentos, estabilizadores ligas entre outros. O níquel é usado em várias aplicações industriais como lâminas, fábricas de aço e produção de ligas⁸⁹. Em relação ao cobre, pode-se destacar o uso na limpeza e banho de lâminas, papel, produção de polpa de madeira e indústrias de fertilizantes. A intoxicação por metais pesados provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio. Os dois principais mecanismos de ação dos metais pesados, no ser humano, são formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que prejudica o perfeito funcionamento do organismo, e a combinação com as membranas celulares, que perturba ou em alguns casos mais drásticos, impedem completamente o transporte de substâncias essenciais, tais como os íons Na⁺ e K⁺, e de substâncias orgânicas⁹⁰.

Existem vários processos para remover metais pesados de efluentes industriais, dentre eles pode-se destacar: precipitação química, tratamento com cloro, complexação com agentes quelantes, eletrólise⁹¹, troca iônica e a osmose reversa⁹². Muitos desses processos envolvem alto custo de capital, o que os tornam pouco aplicáveis no cotidiano. O uso de materiais alternativos tem sido bastante utilizado para a remoção de metais pesados de efluentes⁹³. Os adsorventes inorgânicos são materiais que têm despertado grande interesse ultimamente, tanto do ponto de vista acadêmico, como tecnológico. Dentre os adsorventes os mais comuns incluem a sílica, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas⁹⁴. Os carvões

ativados são utilizados como adsorventes, pois possuem alta área superficial e porosidade. Porém, o custo dos carvões ativados ainda é um dos empecilhos do seu uso em escala industrial, essa realidade tem levado ao desenvolvimento de novos produtos adsorventes de custo inferior.

Apesar de ser de fundamental importância conhecer os processos de remoção de íons metálicos de corpos d'água a quantificação desses metais utilizando métodos de pré-concentração tem se tornado alvo de muitas pesquisas científicas e acadêmicas nos dias atuais.

Embora o desenvolvimento da instrumentação tenha possibilitado avanços em muitos aspectos da química analítica, em muitos casos a instrumentação disponível não apresenta sensibilidade analítica suficiente para a determinação de elementos em baixas concentrações (traços). A determinação direta de traços de metais em águas naturais apresenta dificuldades devido aos baixos níveis de concentração e efeito de matriz. A pré-concentração como etapa inicial do processo analítico torna-se necessária quando a concentração do analito na amostra se apresenta abaixo ou próximo ao limite de detecção do instrumento analítico. Dentre as diversas técnicas de pré-concentração utilizadas na determinação de metais em nível de traços, a adsorção química sobre suportes sólidos modificados tem sido bastante empregada nas últimas décadas⁹⁵. A capacidade de adsorção está intimamente relacionada ao tipo de ligante e o metal envolvido, o solvente usado, o tempo de contato do cátion com a superfície do suporte e a quantidade desse em contato com a solução metálica, esses fatores podem determinar a quantidade de cátions adsorvidos⁹⁶. Na escolha de um material como suporte, têm-se algumas considerações relevantes como: sua estabilidade térmica e química durante o processo reacional e a estrutura do suporte deve apresentar sítios ativos bem distribuídos e serem facilmente acessíveis⁹⁷. Além disso, deve possuir uma área superficial grande, uma estrutura mesoporosa que permite fácil difusão na reação dos sítios ativos, já que a adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície.

Nas duas últimas décadas, as sílicas organofuncionalizadas estão entre os adsorventes inorgânicos mais utilizados⁹⁸. A grande vantagem da utilização da sílica organofuncionalizada contendo o agente seqüestrante advém da possibilidade de reciclagem do substrato adsorvente⁶, além de apresentar propriedades relacionadas à boa estabilidade térmica³, acessibilidade dos centros reativos⁹⁶, pode ser usada em meio aquoso e em solventes orgânicos⁶, não apresenta aumento ou perda de volume como resinas poliméricas⁹⁹. Em adição, a sílica modificada apresenta capacidade de adsorção maior do que as resinas

poliméricas, porque o número de moléculas orgânicas que podem ser imobilizadas sobre a sua superfície é muito grande¹⁰⁰.

Os grupos orgânicos que contém átomos de nitrogênio e enxofre são os mais utilizados para funcionalização da superfície da sílica, devido à alta capacidade que eles apresentam em seqüestrarem metais pesados, como: cádmio, mercúrio, níquel, chumbo, entre outros¹⁰¹. A capacidade que os materiais híbridos possuem para seqüestrar metais de soluções é devido à presença de centros nucleofílicos nos agentes sililantes. Por outro lado, agentes sililantes precursores como o cloropropil, $-(\text{CH}_2)_3\text{-Cl}$, são utilizados apenas, com a finalidade de permitir a posterior reação entre a sílica organofuncionalizada e moléculas que apresentem centros nucleofílicos, como por exemplo, amidas²⁷. Os centros ácidos dos grupos silanóis da sílica são sensíveis à troca por íons metálicos, porém essa troca depende diretamente do pH do meio reacional¹⁰². A adsorção em solução é também afetada pela polaridade e porosidade da superfície adsorvente. Geralmente adsorventes não-polares adsorvem melhor solutos não-polares. O efeito da porosidade depende das dimensões dos poros e do tamanho das moléculas do soluto. Aumentando-se a porosidade do material adsorvente, a adsorção de moléculas menores também aumenta. A polaridade do solvente é importante neste processo, pois a capacidade solvatante do mesmo pode determinar a acessibilidade aos sítios de adsorção que, no caso da sílica organofuncionalizada, é um grupo ligante ancorado à superfície. Outro fator importante na adsorção é a seletividade de um adsorvente frente a diversos íons metálicos.

A adsorção de metais pelas sílicas modificadas pode ser efetuada em meio aquoso^{103,104} ou em solventes não aquosos, destacando-se principalmente o etanol^{105,106} e a acetona^{6,107}. A presença de metais pesados em álcool combustível origina-se na produção e armazenamento do álcool etílico, constituindo uma contaminação inorgânica. A quantificação de íons metálicos de soluções etanólicas tem grande importância, pois uma grande concentração de íons metálicos tais como ferro, zinco e cobre no etanol produzido podem induzir a corrosão das partes metálicas do veículo em contato com o combustível^{108,109}. Airoidi e Farias⁶ observaram que em acetona os cátions metálicos são adsorvidos em maior quantidade do que em solução etanólica ou aquosa devido às diferenças de polaridade entre os solventes. A acetona por ser menos polar é menos solvatante do que o etanol e do que a água, permitindo uma interação maior dos íons metálicos com os ligantes da superfície. Por outro lado, o solvente mais polar além de solvatar melhor os cátions metálicos, interage com a superfície e bloqueia seus sítios ligantes, provocando desta forma, uma considerável diminuição no grau de adsorção dos íons metálicos pela superfície⁶.

A escolha da técnica apropriada para a determinação de elementos traço requer uma clareza de suas capacidades e limitações¹¹⁰, algumas dessas estão apresentadas na Tabela IV. As técnicas mais usadas são: espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e espectrometria de massas em plasma acoplado indutivamente (ICP MS).

A espectrometria de absorção atômica pode ser empregada na determinação quantitativa de muitos metais e semi-metais em uma ampla variedade de amostras¹¹¹. O princípio básico da técnica baseia-se na medida da absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação, por átomos gasosos no estado fundamental. O processo de formação de átomos gasosos no estado fundamental, denominado atomização, pode ser obtido via chama, via eletrotérmica, ou por reação química específica, como a geração de vapor frio de Hg¹¹¹. Uma grande vantagem da espectrometria de absorção em chama é a possibilidade de se determinar metais diretamente de soluções em solventes orgânicos, tais como álcoois, ésteres e cetonas. A presença destes solventes melhora a eficiência da nebulização, pois a tensão superficial baixa destas soluções resulta em gotas de tamanhos menores e, desta forma, aumenta a quantidade de amostra que atinge a chama e também aumenta a razão combustível/oxidante da chama¹¹². A espectrometria de absorção em chama (F AAS) é a mais utilizada para análises elementares em níveis de mg L⁻¹¹¹². Entretanto, a sensibilidade dessa técnica pode ser melhorada consideravelmente utilizando técnicas de pré-concentração como etapa inicial do processo analítico¹¹³.

A pré-concentração dos metais de interesse, presentes na amostra em solução, pode ser feita pelo sistema em batelada¹¹⁴, que consiste em agitar a amostra com material adsorvente, o qual irá adsorver o cátion metálico de interesse, separando-o da fase líquida, ou pelo sistema de colunas¹¹⁵, mais comumente usado, que consiste na passagem de um fluxo de amostra em uma coluna preenchida com um material adsorvente, que é capaz de adsorver o analito. A retenção seletiva do cátion metálico pode ser obtida através de dois procedimentos diferentes: (i) um ligante, que pode interagir com o analito, é adicionado à amostra e o complexo resultante é retido por uma fase estacionária de uma coluna, (ii) o ligante é adsorvido na superfície da fase estacionária que, então, sistematicamente retém os cátions metálicos, conforme o fluxo de amostra que passa através da coluna¹¹⁶. O método que utiliza colunas oferece algumas vantagens tais como: melhor eficiência e reprodutibilidade, baixo consumo de amostra e reagentes, menor risco de contaminação e simples automação, quando comparado ao método em batelada¹¹⁷.

Tabela IV. Principais vantagens e desvantagens entre as técnicas espectrométricas atômicas.

Tipo da técnica	Vantagens	Desvantagens
Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (F AAS)	Relativamente barato, fácil operação, poucas interferências e fácil controle	Técnica monoelementar; Elementos refratários não possuem boa sensibilidade (ex. V, Ti, Zr)
Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GF AAS)	LD é 10-100 vezes menor que FAAS; Requer poucos μL de amostra	Técnica monoelementar; Formação de carbetos (Cr, V); Tempo relativamente longo para 1 elemento
Espectrometria de Emissão Atômica em Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)	Elementos refratários podem ser determinados, Técnica rápida, multi-elementar; Requer alguns mL de amostra	Mais caro do que o GF AAS, requer experiência do analista para evitar interferências espectrais
Espectrometria de Massas em Plasma Acoplado Indutivamente (ICP MS)	LD próximo ou inferior ao GFAAS (ng mL^{-1}); Técnica rápida, multi-elementar simultânea ou seqüencial	Alto custo relativo; Interferências isobáricas e espectrais

Fonte: Vandescateele e Block¹¹⁰.

Tendo em vista a importância dos chamados materiais híbridos organo-inorgânicos, quer em termos de pesquisa básica, ou em termos de potencialidade de utilização, o presente trabalho dedica-se à síntese, caracterização de materiais híbridos e estudo de adsorção, dessorção e seletividade de metais pesados em meio aquoso e etanólico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para sintetizar as sílicas organofuncionalizadas, os xerogéis, as técnicas de caracterização usadas, os estudos de adsorção, dessorção e seletividade dos cátions metálicos em meio aquoso e etanólico.

3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (p.a.) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio. A água empregada no preparo das soluções proveio de um sistema Milli-Q Millipore (resistividade 18 MΩcm). Na Tabela V encontra-se a relação dos reagentes utilizados e sua procedência.

3.1.1. Limpeza do material e preparo das soluções

Todas as soluções foram estocadas em frascos de polietileno, previamente lavados e descontaminados. A descontaminação foi realizada deixando os frascos com HNO₃ 10 % (v/v) por 24 h, enxaguados três vezes com água destilada e Milli-Q e em seguida secados à temperatura ambiente em uma capela. Toda a vidraria utilizada no preparo das diluições também foi descontaminada seguindo-se o mesmo procedimento.

As soluções estoque dos cátions metálicos Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺ em 1000 mg L⁻¹, foram preparadas a partir dos sais previamente secos, em água Milli-Q ou etanol absoluto. As soluções de trabalho foram obtidas através de diluições sucessivas das respectivas soluções estoque em água Milli-Q ou em etanol absoluto. As soluções de acetato de chumbo tiveram seu pH ajustado para 6,0 com NaOH. Os sais utilizados em cada meio e suas concentrações estão apresentados na Tabela VI.

Tabela V. Reagentes usados nos procedimentos experimentais.

Reagentes	Fórmula molecular	Procedência
5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (98 %)	$\text{H}_2\text{NCNCSNSH}$	Acrós
3-aminopropiltrimetoxissilano (95 %)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Acrós
3-cloropropiltrimetoxissilano (98 %)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	Acrós
<i>p</i> -Anisidina (98 %)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{OCH}_3$	Merck
<i>p</i> -Fenitidina (98 %)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CH}_3$	Merck
<i>p</i> -Fenilenodiamina (98 %)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	Merck
Hidreto de sódio (60 %)	NaH	Merck
Sílica gel 100 (0,2-0,5 mm; 270-370 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	SiO_2	Merck
Ácido clorídrico	HCl	Nuclear
Ácido fluorídrico	HF	Synth
Ácido Nítrico	HNO_3	Merck
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Nuclear
Metanol	CH_3OH	Merck
Etanol	$\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$	Merck
Propanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	Merck
Butanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	Merck
Pentanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	Merck
Dimetilsulfóxido	H_3CSOCH_3	Synth
Éter etílico	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Merck
Hidróxido de sódio	NaOH	Merck
Tetraetilortosilicato	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Acrós
Tetrahidrofurano	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$	Merck
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Merck
Sal de cloreto de cobre II (95 %)	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck
Sal de cloreto de níquel II (97 %)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Sal de cloreto de cádmio II (98 %)	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck
Sal de nitrato de chumbo II (97 %)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Merck
Sal de acetato de chumbo II (98 %)	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck

Tabela VI. Meios usados e as faixas de concentrações para os cátions analisados.

Íon metálico	Meio utilizado	Faixa de concentração (mol L ⁻¹)	Curva de calibração
Cd ²⁺	aquoso/etanólico	4,5x10 ⁻⁵ – 2,0x10 ⁻⁴	y = 0,3331x + 0,0071
Cu ²⁺	aquoso/etanólico	2,5x10 ⁻⁴ – 1,0x10 ⁻²	y = 0,0062x + 0,0030
Ni ²⁺	aquoso/etanólico	8,5x10 ⁻⁵ – 1,5x10 ⁻³	y = 0,1015 x + 0,0077
Pb ²⁺	aquoso	3,0x10 ⁻⁴ – 1,0x10 ⁻²	y = 0,0230 x – 0,0022
Pb ²⁺	etanólico	4,8x10 ⁻⁶ – 4,8x10 ⁻⁴	y = 0,0230 x – 0,0022

3.2. SÍNTESES DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

Para a síntese dos materiais híbridos organo-inorgânicos foram utilizados dois métodos de síntese, o método de enxerto ou *grafting* para sintetizar as sílicas organofuncionalizadas e o método de síntese sol-gel para sintetizar os xerogéis.

3.2.1. Sílicas organofuncionalizadas: *p*-anisidina/sílica, *p*-fentidina/sílica e *p*-fenilenodiamina/sílica

Inicialmente, as aminas aromáticas, *p*-anisidina, *p*-fentidina e *p*-fenilenodiamina, foram ativadas com hidreto de sódio (NaH) em 15 mL de uma mistura de solventes apróticos, tolueno e tetrahidrofurano (1:1,v/v), durante 30 min, logo após foi adicionado o 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS). O sistema reacional utilizado está mostrado na Figura 15. As quantidades usadas das aminas aromáticas, NaH e CPTMS foram estequiométricas (10 mmol). A mistura foi mantida em atmosfera de argônio, à temperatura de refluxo (*ca.* 75 °C), durante 5 horas. A solução resultante foi centrifugada a 5000 rpm por 20 minutos. Os produtos das reações, *p*-anisidinapropiltrimetoxissilano, *p*-fentidinapropiltrimetoxissilano e *p*-fenilenodiaminapropiltrimetoxissilano foram usados como precursores orgânicos para a síntese das sílicas organofuncionalizadas.

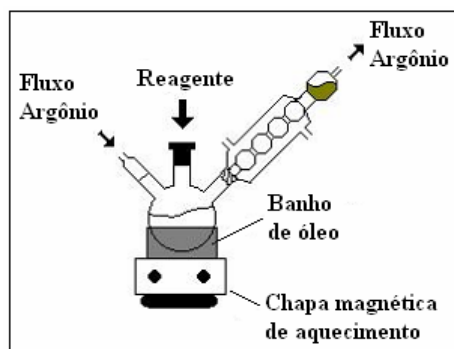


Figura 15. Sistema reacional da síntese do precursor orgânico.

A sílica gel ($10,0 \pm 0,1$ g), com diâmetro de partícula de $0,2 - 0,5$ mm, foi transferida para o balão de ativação, adaptado a uma linha de vácuo e um sistema de aquecimento. A ativação foi conduzida mantendo-se a 150 °C, sob vácuo de 10^{-1} Pa por 5 horas. Encerrado o período de ativação, a sílica foi transferida diretamente para o sistema reacional, sob atmosfera inerte. A sílica gel ativada ($10,0 \pm 0,1$ g) foi transferida quantitativamente para um balão de 3 bocas de 500 mL e adicionados 100 mL de tolueno: esse sistema é adaptado com coluna de refluxo e entrada para gás inerte. A reação foi conduzida por 24 horas em refluxo (85 °C), sob agitação mecânica e atmosfera de argônio, como mostrado na Figura 16.

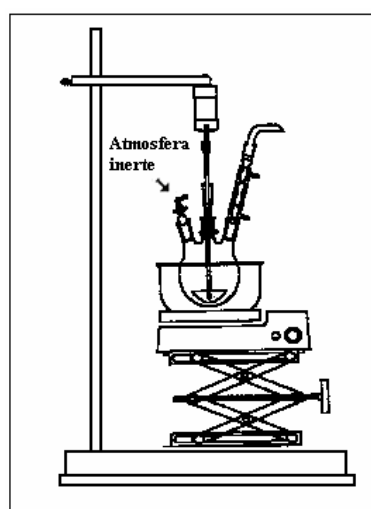


Figura 16. Sistema reacional para síntese das sílicas organofuncionalizadas.

A seguir as sílicas organofuncionalizadas foram transferidas para vidraria schlenk (Figura 17) sob atmosfera inerte, onde foi lavada exaustivamente com cada um dos seguintes solventes nesta ordem: tolueno, etanol absoluto, água deionizada e éter etílico. As sílicas organofuncionalizadas, designadas por *p*-anisidina/sílica, *p*-fentidina/sílica e

p-fenilenodiamina/sílica, foram finalmente secadas por 3 horas sob vácuo à temperatura de 150 °C. As sílicas modificadas foram armazenadas em frascos de vidro descontaminados e guardadas em dessecador.

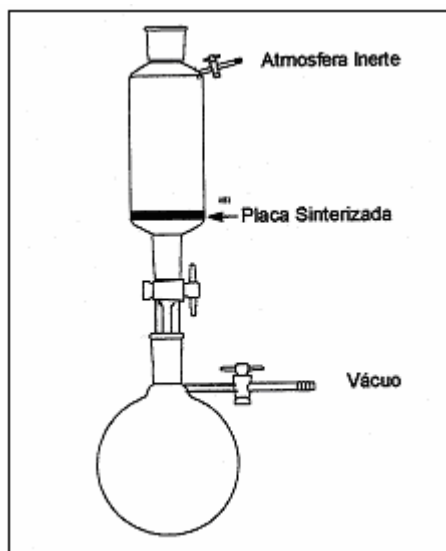


Figura 17. Sistema utilizado para a lavagem da sílica modificada.

3.2.2. Xerogel: 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol/sílica

Utilizando o composto 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT) foram sintetizadas duas séries de xerogéis, uma variando o grau de incorporação orgânica e a outra variando a temperatura de gelificação.

3.2.2.1. Primeira série: variação do grau de incorporação orgânica

As amostras do xerogel híbrido 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol propil/sílica sintetizadas usando-se 5,0, 10,0, 20,0 e 40,0 mmol do composto orgânico, 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, e etanol como solvente, foram designadas ATT Q, onde Q representa a quantidade do composto orgânico (ATT). O processo de obtenção dessas sílicas foi dividido em duas etapas: Inicialmente em um sistema reacional, Figura 15, foram ativados 5,0 mmol ($0,700 \pm 0,1$ g) do ATT com 5,0 mmol ($0,200 \pm 0,1$ g) de hidreto de sódio (NaH) (60 % disperso em parafina) em 5 mL de uma mistura de solventes apróticos, tolueno e tetrahidrofurano (1:1,v/v), durante 30 minutos, sendo então adicionados 5,0 mmol (0,93 mL) de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS). A mistura foi deixada durante 5 horas em constante agitação, sob atmosfera de

argônio e refluxo, em um banho de óleo a uma temperatura de aproximadamente 80 °C. Em seguida, a solução resultante foi centrifugada a 5000 rpm, durante 20 minutos, para separar o NaCl_(s) do sobrenadante que contém o produto da reação, 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol/sílica, que foi usado como precursor orgânico para síntese dos xerogéis.

O mesmo procedimento foi realizado para obter os precursores orgânicos com quantidades de 10,0, 20,0 e 40,0 mmol, os reagentes usados nessas sínteses estão colocados na Tabela VII.

Tabela VII. Reagentes usados nas sínteses do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT).

Xerogel	ATT (± 0,1 g)	CPTMS (mL)	NaH (± 0,1 g)	Tolueno:THF (mL)
ATT 5	0,700	0,93	0,200	5,0
ATT 10	1,400	1,86	0,400	10,0
ATT 20	2,800	3,72	0,800	20,0
ATT 40	5,600	7,44	1,600	40,0

Na segunda etapa, à solução contendo o precursor orgânico 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol/sílica foram adicionados 5,0 mL de etanol absoluto, 5,0 mL de TEOS, 0,1 mL de ácido fluorídrico e 1,6 mL de água deionizada. Este procedimento foi realizado sob vigorosa agitação magnética, durante 20 minutos. Para gelificação e evaporação dos solventes, os géis foram deixados em repouso em recipientes fechados, mas não vedados, à temperatura ambiente. Posteriormente os xerogéis foram triturados e extensivamente lavados com uma seqüência de solventes: tolueno, etanol absoluto, éter etílico e água deionizada. Finalmente foram secos durante 30 minutos em estufa a 100 °C. Os xerogéis foram armazenados em frascos de polietileno e guardados em dessecador.

3.2.2.2. Segunda série: variação da temperatura de gelificação

Neste trabalho o tempo de gelificação foi definido como o tempo necessário para evaporação de todo o solvente do gel (PERGUNTAR PARA O EDILSON).

Uma nova série de xerogéis usando o ATT foi obtida variando-se a temperatura de gelificação. As temperaturas usadas foram de 50 e 75 °C. Esses xerogéis foram designados ATT G, onde G representa a temperatura de gelificação (°C). Os xerogéis foram sintetizados na presença (c) e na ausência de catalisador (s) HF. A obtenção do precursor orgânico e a

etapa de gelificação para essa série de amostras seguiram o mesmo procedimento da série anterior, descrito no item 3.2.2.1, apenas o solvente THF foi substituído pelo dimetilsulfóxido (DMSO). Os géis sintetizados na presença de catalisador apresentaram pH da solução inicial dos precursores de aproximadamente 5,0 e os obtidos na ausência de catalisador, pH aproximadamente 8,0. As temperaturas de gelificação foram mantidas utilizando uma chapa aquecedora com controle de temperatura de ± 1 °C.

3.2.3. Xerogel: 3-aminopropil/silica

Duas séries de amostras foram sintetizadas usando o 3-aminopropiltrimetoxissilano, uma série foi obtida utilizando diferentes tipos de catalisador e a outra série variando-se o tipo de solvente.

3.2.3.1. Primeira série: variação do catalisador

Foram sintetizados dez xerogéis usando o precursor orgânico 3-aminopropiltrimetoxissilano e diferentes catalisadores, esses foram denominados: AM1 (HCl), AM2 (HF+HCl), AM3 (HF), AM4 (NH₄F) e AM5 (NH₄OH). Cinco foram obtidos usando 5,0 mmol, série A, do precursor orgânico e mais cinco foram obtidos usando 10,0 mmol, série B. O volume de catalisador usado variou entre 30 e 300 μ L. O pH dos géis foram verificados usando-se papel indicador Universal Merck, com faixa de pH de 0-14. Os valores de pH foram de 3,0 (AM1), 3,0 (AM2), 6,0 (AM3), 8,0 (AM4) e 10,0 (AM5).

Os xerogéis foram sintetizados reagindo 5,0 mmol (0,90 mL) do APTMS, 5,0 mL de TEOS, 5,0 mL de etanol absoluto e 1,6 mL de água deionizada. O procedimento de síntese usado foi o mesmo descrito na segunda etapa do item 3.2.2.1.

3.2.3.2. Segunda série: variação do solvente

Foram sintetizados dez xerogéis, cinco na presença de catalisador (c), HF, e cinco na ausência de catalisador (s). Na Tabela VIII, estão especificados os solventes usados e a denominação dos xerogéis.

Os xerogéis foram obtidos seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente no item 3.2.3.1, porém variando o solvente utilizado na síntese. Os géis sintetizados na presença

de catalisador apresentaram valores de pH em torno de 6,0 e os sintetizados na ausência de catalisador tiveram valores de pH em torno de 9,0.

Tabela VIII. Denominação dos xerogéis sintetizados usando diferentes solventes.

Solvente utilizado	Denominação do xerogel	Catalisador (HF)
Metanol	AM _{met-c}	Presente
Etanol	AM _{et-c}	
Propanol	AM _{prop-c}	
Butanol	AM _{but-c}	
Pentanol	AM _{pent-c}	
Metanol	AM _{met-s}	Ausente
Etanol	AM _{et-s}	
Propanol	AM _{prop-s}	
Butanol	AM _{but-s}	
Pentanol	AM _{pent-s}	

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

As sílicas organofuncionalizadas e os xerogéis foram caracterizados através das técnicas descritas a seguir:

3.3.1. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando um aparato volumétrico desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfícies da UFRGS, Figura 18.

A partir da curva de adsorção de nitrogênio obtém-se a área superficial específica (método BET)¹¹⁸, enquanto que a partir da isoterma de dessorção é obtida a distribuição de tamanho de poros (BJH)¹¹⁹.

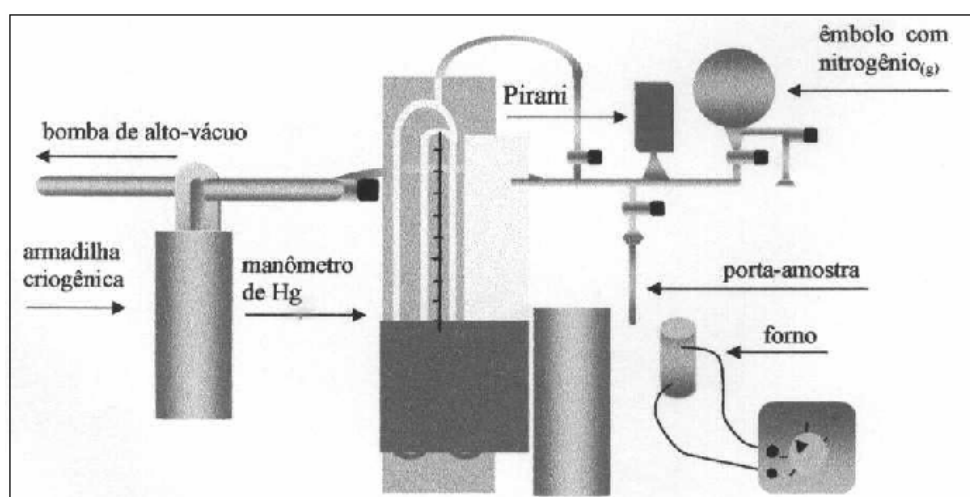


Figura 18. Aparato volumétrico desenvolvido para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

O método BET¹¹⁸ consiste em determinar o volume de gás adsorvido numa monocamada a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente.

A amostra é previamente degaseificada a 150 °C, durante 1 hora. Então é submetida à pressão progressiva de nitrogênio P/P_0 de 0 até 1 onde P , a pressão de equilíbrio e P_0 a pressão atmosférica. Faz-se o gráfico $P/V^a(P_0 - P)$ em função de P/P_0 , onde V^a é o volume de gás adsorvido, e obtém-se uma reta. Com o valor do coeficiente angular, calcula-se então a área superficial da amostra, segundo a Equação 7:

$$S = [1/(\alpha + i)]. N . a_m \quad \text{Equação 7}$$

Onde S é a área superficial, α e i são os coeficientes da reta, N é o número de Avogadro e a_m equivale a $0,162 \text{ nm}^2$ (área de superfície ocupada por uma molécula de N_2).

Quando atinge o valor de $(P/P_0) = 1$, procede-se a obtenção da isoterma de dessorção, que consiste em eliminar, através do vácuo, uma certa quantidade do gás do sistema e aguardar que ocorra o novo equilíbrio. Isso é feito até o ponto de equilíbrio baixar cerca de $0,3 P_0$.

3.3.2. Análise elementar (CHN)

O método CHN consiste na combustão completa da amostra de um material e determinação da massa de gás carbônico, óxidos de nitrogênio e água formados. A amostra é pesada com precisão de um milionésimo de grama e colocada dentro de uma cápsula de estanho a qual é submetida a elevadas temperaturas, promovendo assim a combustão completa da amostra e formação de CO_2 , N_2 , N_xO_y e H_2O . Posteriormente, os gases da amostra fluem por um tubo de redução, conduzidos por um gás de arraste, geralmente Hélio, que remove todo oxigênio não utilizado e converte óxidos de nitrogênio em N_2 . Essa mistura é conduzida a um detector onde as quantidades de gases de CO_2 , H_2O e N_2 são registradas. Sabendo-se com precisão o peso inicial da amostra e através de leituras registradas no detector é possível calcular as porcentagens de C, H e N presentes na composição do material.

A quantidade de matéria orgânica dos materiais híbridos foi determinada através da análise elementar CHN, a partir dos valores de porcentagens obtidos para o carbono. As amostras foram previamente aquecidas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo, por 60 min, e posteriormente analisadas em triplicata no equipamento Perkin Elmer M CHNS/O, modelo 2400.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através desta técnica foi possível obter informações sobre a morfologia dos materiais, como: textura, tamanho e forma das partículas. Para estas análises foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 5800, usando-se 20 KV e ampliação de 10000 a 60000 vezes, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

3.3.4. Espectroscopia no infravermelho

Com o auxílio da espectroscopia no infravermelho foi feito o estudo da estabilidade térmica da fase orgânica presente nos materiais analisados, usando-se uma cela de quartzo conectada a uma linha de vácuo, Figura 19. A cela de quartzo é composta por um forno elétrico, que possibilita que a amostra seja submetida a tratamento térmico sob vácuo sem ser exposta à atmosfera externa.

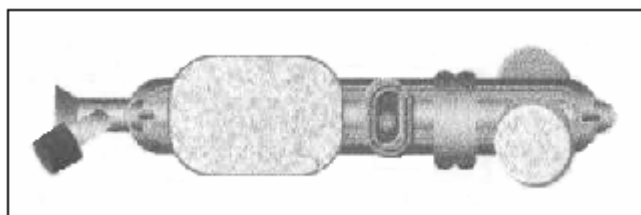


Figura 19. Aparato experimental para análise térmica no infravermelho¹²⁰.

Os materiais foram prensados a 4 ton cm^{-2} . Os discos obtidos dos materiais híbridos, de $0,1 \pm 0,1 \text{ g}$ com 5 cm^2 de área foram aquecidos à temperatura de 100, 200, 300 e 400 °C e analisados na região do infravermelho. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente no equipamento Shimadzu, modelo 8300 com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras.

3.3.5. Isotermas de adsorção de cátions metálicos

Para a construção das isotermas de adsorção de cátions metálicos, os mesmos foram quantificados na solução sobrenadante utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

O espectrômetro de absorção atômica com chama utilizado foi o modelo AAS Vario 6 da Analytik Jena. A chama utilizada foi a de acetileno/ar e as razões usadas para cada cátion

estão apresentadas na Tabela IX. As curvas de calibração dos cátions metálicos foram preparadas a partir da diluição das soluções estoques. A faixa de calibração para os cátions metálicos foi de 0,0-1,0 mg L⁻¹ para o Cd²⁺ e de 0,0-5,0 mg L⁻¹ para o Cu²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺. Os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram em torno de 0,999.

Os parâmetros instrumentais utilizados para cada íon metálico estão colocados na Tabela IX.

Tabela IX. Parâmetros instrumentais usados na determinação dos cátions metálicos.

Parâmetro	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺
Comprimento de onda (nm)	324,8	228,8	232,0	217,0
Corrente da lâmpada (mA)	4,0	2,0	6,0	3,0
Largura de fenda espectral (nm)	1,2	1,2	0,2	1,2
Acetileno/ar (NL h ⁻¹)	0,075	0,075	0,120	0,130

Para avaliar a cinética de retenção, a fim de se determinar o tempo de equilíbrio entre a solução metálica e o material híbrido foram estudados diferentes tempos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 horas para o meio aquoso e 0,25, 0,50, 1; 2; 3; 4 e 5 horas para o meio etanólico. Para esse estudo foi usada solução dos cátions metálicos de concentração 10⁻² mol L⁻¹. Para cada intervalo de tempo, uma alíquota do sobrenadante era separada e o cátion metálico era quantificado através da espectrometria de absorção atômica com chama. Para todos os cátions metálicos analisados, 3 horas foi o tempo suficiente para atingir o equilíbrio entre a solução metálica e o material híbrido.

A capacidade máxima de adsorção dos materiais híbridos, para os cátions metálicos foi obtida usando-se o método de batelada à temperatura de 25 °C. Assim, 25 mL de soluções aquosas e etanólicas, de concentrações entre 10⁻⁵ e 10⁻² mol L⁻¹ foram colocados em um frasco de polietileno juntamente com aproximadamente 0,050 ± 0,1 g dos materiais híbridos. A mistura foi agitada mecanicamente a 50 rpm num banho termostatizado a 25 °C durante 3 horas. As duas fases foram separadas mediante centrifugação e as concentrações dos cátions metálicos remanescentes na solução sobrenadante foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com chama e nas condições sugeridas pelo manual do fabricante para cada elemento. A determinação da concentração do íon metálico, em cada solução, foi feita em triplicata, como mostrado na Figura 20.

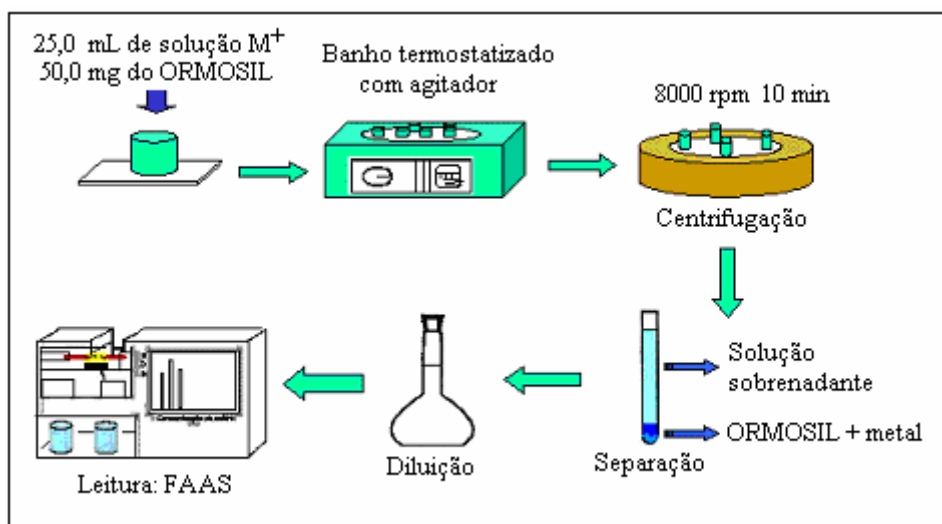


Figura 20. Esquema para a construção das isotermas de adsorção.

A capacidade máxima de adsorção apresentada pelos materiais híbridos para cada cátion metálico estudado, N_f , em mmol g^{-1} , foi obtida da região de saturação das isotermas. A capacidade máxima de adsorção foi calculada a partir da Equação 8:

$$N_f = [(N_a - N_s)] / m \quad \text{Equação 8}$$

sendo N_a a quantidade de metal adicionado em mmol , N_s a quantidade de metal presente na solução após o equilíbrio, em mmol , e m a massa em gramas do material híbrido adsorvente.

A seletividade de um adsorvente frente a diversos cátions metálicos é um fator importante no processo de adsorção. A seletividade pode ser vista como a preferência do adsorvente por determinados íons ou espécies em solução, podendo ser aplicada na separação de diferentes espécies.

Para os ensaios de seletividade as soluções estoque, aquosa e etanólica, foram preparadas a partir de uma solução mista contendo os cátions metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} . As concentrações das soluções foram de 2,0, 5,0 e 10,0 mg L^{-1} para o meio aquoso e etanólico, nesse último foi usada também a concentração de 1,0 mg L^{-1} . O procedimento de análise usado foi o mesmo anteriormente descrito para a construção das isotermas de adsorção.

Antes de realizar as medidas das concentrações das soluções por FAAS para a construção das isotermas de adsorção, foi necessário estabelecer as figuras de mérito da técnica, como o limite de detecção e o de quantificação.

O limite de detecção é definido como $[(3 * \sigma_{\text{branco}})/\text{coeficiente angular da curva de calibração}]$, o limite de quantificação foi $[(10 * \sigma_{\text{branco}})/\text{coeficiente angular da curva de calibração}]$, onde σ é o desvio padrão do branco, obtido de 10 leituras do branco (água, etanol). Os valores obtidos para o LD e o LQ para os cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , nos meios aquoso e etanólico, são apresentados na Tabela X. Os menores valores para os LD e LQ foram encontrados para o íon Cu^{2+} nos dois meios analisados, água e etanol.

Tabela X. Valores de LD e LQ para os cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} .

Íon	LD (mg L ⁻¹)		LQ (mg L ⁻¹)	
	Água	Etanol	Água	Etanol
Cu^{2+}	0,002	0,003	0,006	0,008
Cd^{2+}	0,005	0,007	0,016	0,018
Ni^{2+}	0,020	0,025	0,067	0,073
Pb^{2+}	0,022	0,023	0,073	0,078

3.3.6. Dessorção dos cátions metálicos

O processo de dessorção pode ser considerado o inverso da adsorção, ou seja, a liberação da espécie metálica retida na interface sólido-líquido.

A dessorção dos cátions metálicos adsorvidos nas sílicas organofuncionalizadas foi feita utilizando-se como eluentes ácido clorídrico e ácido nítrico, na concentração de 2 mol L⁻¹. A utilização desses eluentes teve como principal objetivo verificar qual o eluente mais indicado para uma recuperação quantitativa dos cátions metálicos, ou seja, $\geq 95\%$.

Com o objetivo de utilizar as quantidades mínimas necessárias do ácido usado como eluente investigou-se este parâmetro usando volumes de 5,0, 10,0 e 25 mL. Foi observado que os volumes 10,0 e 25,0 mL apresentaram praticamente a mesma eficiência na dessorção dos cátions metálicos, por isso foi escolhido o volume de 10 mL.

À $0,050 \pm 0,1$ g de sílica organofuncionalizada, contendo metal adsorvido, da maneira descrita no item anterior, foram adicionados 10 mL do eluente, permanecendo sob agitação mecânica a 50 rpm durante 60 min 25 °C, num banho termostaticado. A mistura foi centrifugada e a quantidade de metal na solução determinada por espectrometria de absorção atômica. As medidas foram feitas em triplicata para cada solução e os resultados expressos

com base nos valores médios. A eficiência da dessorção (em %) foi calculada segundo a Equação 9:

$$\% \text{ Dessorção} = \frac{\text{Massa de íons dessorvidos para o meio eluente}}{\text{Massa de íons adsorvidos na sílica organofuncionalizada}}$$

Equação 9

3.4. Destino dos resíduos produzidos durante o trabalho experimental

Todos os resíduos produzidos durante a realização deste trabalho foram encaminhados para o setor responsável pelo gerenciamento e tratamento de resíduos do Instituto de Química.

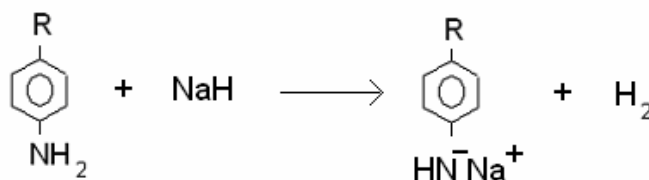
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram utilizados dois métodos de síntese de materiais híbridos, o enxerto ou *grafting* para modificar sílica com a inserção dos compostos *p*-anisidina, *p*-fentidina e *p*-fenilenodiamina e o método sol-gel para sintetizar os xerogéis a partir dos compostos 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT) e o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS).

Dentre os compostos usados neste trabalho o composto *p*-fenilenodiamina foi obtido através do método sol-gel de síntese variando-se a temperatura de gelificação (5 a 70 °C)¹²¹. O composto *p*-anisidina e o 3-aminopropiltrimetoxissilano já foram anteriormente utilizados para modificar a sílica gel a fim de se obter grupos aromáticos imobilizados na superfície da sílica gel¹²⁰. Dias Filho¹⁰⁸ modificou a sílica gel com o composto 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol com a finalidade de pré-concentrar os cátions metálicos Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ em meio etanólico. Neste trabalho o 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol e o 3-aminopropiltrimetoxissilano foram obtidos pelo método sol-gel de síntese, os compostos *p*-anisidina, *p*-fenilenodiamina e o *p*-fentidina foram sintetizados usando o método de enxerto com a finalidade de pré-concentrar os cátions metálicos Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺ nos meios aquoso e etanólico. Além disso, nenhum método de obtenção do composto *p*-fentidina/sílica ainda não foi relatado na literatura e como consequência nenhuma aplicação analítica.

4.1. Síntese e caracterização das sílicas organofuncionalizadas pelo método de enxerto

A síntese das sílicas organofuncionalizadas pelo método de enxerto (*grafting*) seguiu duas etapas. Primeiramente a reação entre as amins aromáticas e CPTMS, usando-se solvente aprótico e hidreto de sódio como reagente ativador, conforme representado nas Equações 10 e 11. Onde R = OCH₃, CH₃ e NH₂, *p*-anisidina, *p*-fentidina e *p*-fenilenodiamina, respectivamente.

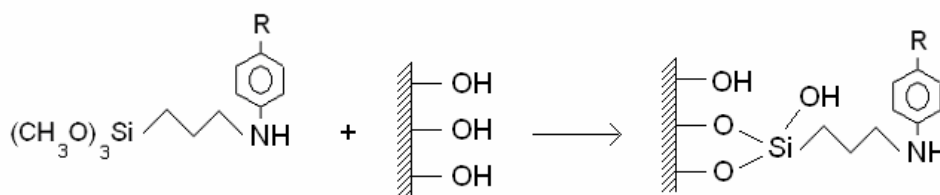


Equação 10



Equação 11

A reação de aminas aromáticas com cloroalquilsilanos é usada há mais de duas décadas para produzir sílicas organofuncionalizadas, entretanto, no presente trabalho foi utilizado o hidreto de sódio como ativador básico. Essa rota alternativa, além de melhorar o rendimento da reação, produz como subproduto NaCl, que é facilmente separado do meio reacional por centrifugação¹²¹. Na ausência de NaH, ter-se-ia como subproduto o HCl, que reagiria com as aminas produzindo também sal orgânico¹²⁰, que alteraria a estequiometria reacional. Os precursores foram então enxertados na superfície da sílica conforme representado na Equação 12.



Equação 12

Os grupos orgânicos foram detectados pela análise no infravermelho, cujos espectros estão apresentados na Figura 21. Nos espectros podem ser observadas bandas próximas de 1510 cm^{-1} , devidas à deformação do anel aromático¹²¹. A matriz inorgânica também pode ser identificada a partir das bandas de segunda ordem, com máximo em 1870 cm^{-1} típicas de sílica¹²². É importante destacar que as bandas de orgânicos permanecem no espectro mesmo depois da amostra ter sido aquecida, sob vácuo, à temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Isso é um indicativo de que as reações de enxerto foram efetivas e os grupos orgânicos estão fortemente ligados à superfície, na forma covalente¹²³. É também possível observar, a partir da evolução da banda de estiramento OH dos grupos silanóis, que o tratamento térmico progressivo produz desidratação e desidroxilação da superfície da matriz sílica. Após aquecimento à temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$, praticamente restaram apenas silanóis livres¹²², com máximos acima de 3730 cm^{-1} . No espectro do composto *p*-fenilenodiamina/sílica também é possível se observar banda em

3403 cm^{-1} devida a estiramento N-H, além da banda de deformação angular do grupo NH_2 em 1612 cm^{-1} ¹²¹.

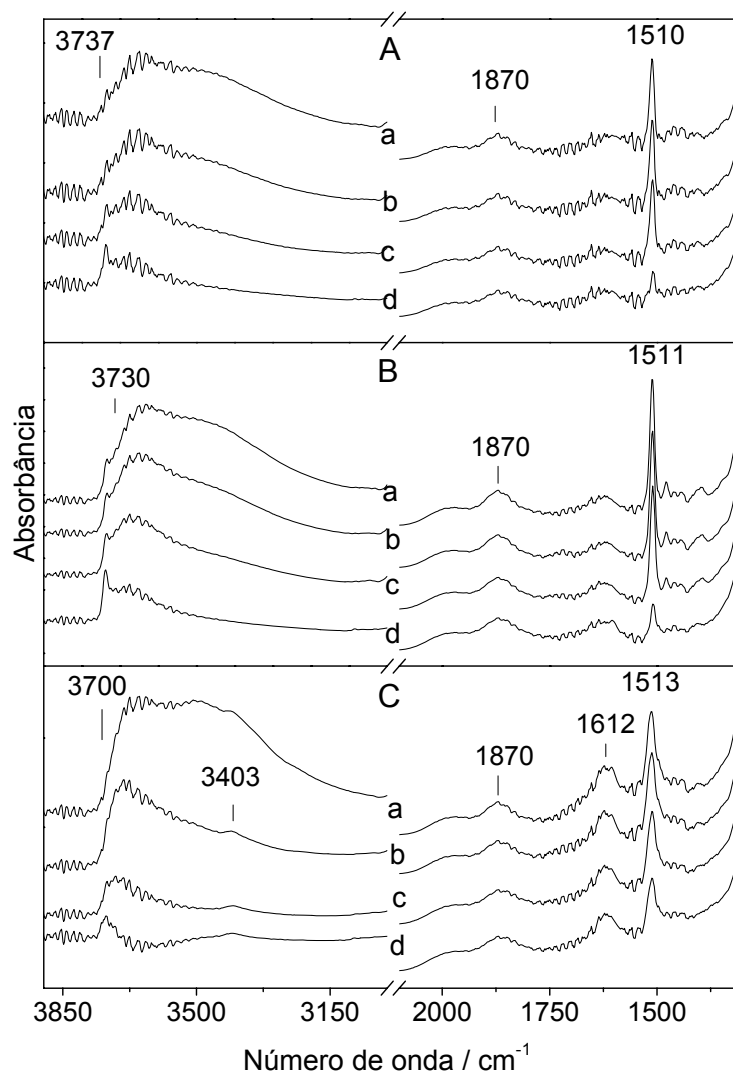


Figura 21: Espectros no infravermelho das sílicas organofuncionalizadas, *p*-anisidina/sílica (A), *p*-fenitidina/sílica (B) e *p*-fenilenodiamina/sílica (C), obtidos à temperatura ambiente após tratamento térmico, sob vácuo, nas temperaturas: a) 100, b) 200, c) 300 e d) 400 °C.

A partir da Tabela XI, é possível observar que a área sob a banda é praticamente constante até a temperatura de 300 °C. Essa estabilidade térmica, em alto vácuo, é uma evidência de que esses grupos orgânicos estão fortemente ligados à sílica, na forma covalente. Para temperatura superior a 300 °C ocorreu uma drástica diminuição na área sob a banda. A partir de 400 °C deve ocorrer a decomposição do componente orgânico que estava

incorporado ao material, juntamente com as reações de desidroxilação que continuam nessa faixa de temperatura¹⁵.

Tabela XI. Área sob a banda IV da deformação do anel aromático em 1511 cm^{-1} , para as sílicas organofuncionalizadas e fração percentual de orgânicos presentes.

Sílica organofuncionalizada	Temperatura do tratamento térmico °C	Área sob a banda abs cm^{-1}
<i>p</i> -anisidina/sílica	100	1,50 (100)
	200	1,44 (96)
	300	1,43 (95)
	400	0,40 (27)
<i>p</i> -fenitidina/sílica	100	1,65 (100)
	200	1,61 (97)
	300	1,56 (94)
	400	0,56 (34)
<i>p</i> -fenilenodiamina/sílica	100	0,71 (100)
	200	0,66 (93)
	300	0,60 (84)
	400	0,56 (79)

Além da análise no infravermelho a imobilização dos grupos orgânicos na superfície da sílica também foi comprovada a partir dos resultados da análise elementar que estão apresentados na Tabela XII. Também são apresentados os valores das áreas superficiais das sílicas organofuncionalizadas, juntamente com a sílica pura, usada como matriz, os valores do volume de poros e a relação metal/ligante. A partir dos resultados da análise CHN, pode-se observar que não houve praticamente variação no conteúdo orgânico das sílicas organofuncionalizadas que apresentou um valor médio de aproximadamente $0,34\text{ mmol g}^{-1}$. Pode-se observar que os valores de área superficial, volume dos poros e a relação metal/ligante foram semelhantes para todas as amostras. A mesma interpretação é obtida quando são analisadas as curvas de distribuição de tamanho dos poros mostradas na Figura 22.

Tabela XII. Análise elementar (CHN), área superficial (BET) e volume de poros das sílicas modificadas.

Sílica organofuncionalizada	Análise elementar ($\pm 0,04 \text{ mmol g}^{-1\text{a}}$)	Área superficial ($\pm 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poros ($\pm 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Densidade de grupos orgânicos na superfície (grupos $\text{nm}^{-2\text{b}}$)	Distância média entre os grupos (nm^{b})
Sílica pura	-	315	0,76	-	
<i>p</i> -anisidina/sílica	0,32	275	0,65	0,70	1,2
<i>p</i> -fentidina/sílica	0,35	300	0,75	0,70	1,2
<i>p</i> -fenilenodiamina/sílica	0,34	345	0,75	0,59	1,3

^a mmol de grupo orgânico por grama de material.

^b densidade e distância de grupos orgânicos⁷.

Observou-se que a *p*-fenilenodiamina/sílica apresentou a maior área superficial e distância média entre os grupos orgânicos e o menor valor para a densidade de grupos orgânicos quando comparado às outras sílicas analisadas. Pavan e colaboradores⁷ analisando a estabilidade térmica da sílica com diferentes conteúdos orgânicos observaram uma redução na área superficial das amostras como também na distância entre os grupos orgânicos. Também se observa que as sílicas que apresentaram maior densidade de grupos orgânicos, *p*-anisidina e *p*-fentidina, são as que possuem menor distância média entre os grupos orgânicos. Todas as sílicas organofuncionalizadas apresentam a mesma distribuição de tamanho de poros que a matriz sílica usada, com máximo em torno de 8 nm. Esses resultados são muito importantes, pois mostram que a imobilização dos grupos orgânicos na superfície da sílica, através das reações de enxerto, não produziu alterações significativas na sua estrutura de poros original. Esse comportamento somente pode ser explicado considerando que os orgânicos encontram-se dispersos na forma de uma monocamada¹²⁴⁻¹²⁶. A espessura dessa monocamada tem o tamanho do grupo orgânico, que é muito pequeno, menor que 1 nm, quando comparado com o tamanho do poro, que tem aproximadamente 8 nm. Assim, não há variações significativas que possam ser detectadas. Segundo Leyden e Luttrell¹²⁷ o material só mantém suas características originais se a modificação da matriz ocorre na forma de uma monocamada.

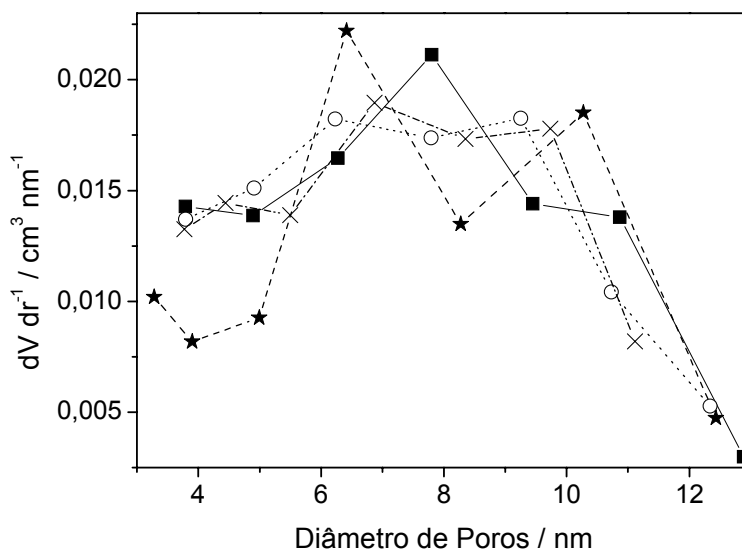


Figura 22. Curvas de distribuição de tamanho de poros das sílicas organofuncionalizadas, obtidas pelo método BJH. *p*-anisidina/sílica (ξ), *p*-fentidina/sílica (○), *p*-fenilenodiamina/sílica (□) e sílica pura (■).

4.1.1. Estudos de adsorção dos cátions metálicos

Nos modelos de adsorção, os dados coletados são ajustados a isothermas, que geralmente recebem tratamento matemático para a obtenção dos parâmetros de adsorção. Então, de modo conveniente, sempre os resultados experimentais são representados sob a forma de isothermas. Para tal, os resultados são representados na forma de um gráfico, que reproduz o comportamento do sistema em experiências realizadas à temperatura constante. Para a construção das isothermas de adsorção e dessorção dos cátions metálicos foi utilizada a técnica de batelada. O tempo de equilíbrio entre a solução metálica e o material híbrido foi determinado através de um estudo cinético com a variação do tempo. A faixa de concentração das soluções variou de 10^{-2} a 10^{-5} mol L⁻¹, essa faixa de concentração está de acordo com estudos já realizados para a construção de isothermas de adsorção de cátions metálicos em diferentes meios^{106,128}. A medida da concentração das soluções sobrenadantes após o período de adsorção foi realizado por FAAS (como descrito na seção 3.3.5). A Figura 23 apresenta os gráficos obtidos para a determinação do tempo necessário para que o íon metálico presente na solução alcance o equilíbrio na interface sólido-solução. A quantidade de íon metálico adsorvido pelo material, N_f , foi calculada usando-se a Equação 8, anteriormente mostrada na seção 3.3.5. Analisando os gráficos dos tempos de equilíbrio para os íons metálicos, observou-se que após 3 horas não foram encontradas variações significativas na quantidade de íon metálico adsorvido pelas sílicas. Então, para a construção das isothermas de adsorção, o tempo de contato entre a sílica organofuncionalizada e a solução do íon metálico foi de 3 horas.

Na Figura 24 estão apresentadas às isothermas de adsorção dos cátions metálicos Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺, em meio aquoso e em meio etanólico, para as sílicas organofuncionalizadas *p*-anisidina/sílica, *p*-fenitidina/sílica e *p*-fenilenodiamina/sílica. Segundo a classificação de Giles⁸⁴, as isothermas são do tipo Langmuir, sub-grupo II, típicas de processos onde a adsorção química ocorre em sítios específicos e homogêneos, em concordância com os resultados da caracterização físico-química discutidos acima, em que os sítios de coordenação que estão ligados covalentemente à matriz sílica, estão homoganeamente dispersos na forma de uma monocamada. Provavelmente essa adsorção acontece por complexação do cátion metálico que se liga ao nitrogênio da amina aromática⁵⁸. Analisando-se as curvas obtidas em meio aquoso, observa-se que o material *p*-fenitidina/sílica foi o que apresentou maiores valores de N_f , enquanto que a *p*-anisidina/sílica foi a que apresentou os menores valores, para todos os cátions metálicos estudados. No entanto, em meio etanólico, o comportamento não foi tão

uniforme, sendo que a *p*-anisidina/sílica apresentou o maior N_f para o íon Cu^{2+} , e a *p*-fenilenodiamina/sílica apresentou o maior valor para o íon Pb^{2+} . Mesmo considerando o comportamento irregular em meio etanólico, em geral os materiais apresentaram a seguinte relação de potencial de adsorção, tanto em meio etanólico como aquoso: $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} \cong \text{Cd}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+}$.

A maior capacidade de adsorção para o Pb^{2+} não pode ser adequadamente explicada somente por argumentos relacionados à polarizabilidade do cátion metálico e do grupo coordenante ancorado à superfície, visto que o metal é muito polarizável enquanto que as aminas aromáticas são pouco polarizáveis. Por outro lado esse comportamento pode ser melhor justificado considerando que para esse íon foi usado acetato como contra-íon, devido ao baixo produto de solubilidade do cloreto, enquanto que para os demais cátions, cloreto foi utilizado como contra-íon. A influência do contra-íon na capacidade de adsorção está relacionada com a estabilidade dos complexos formados⁶.

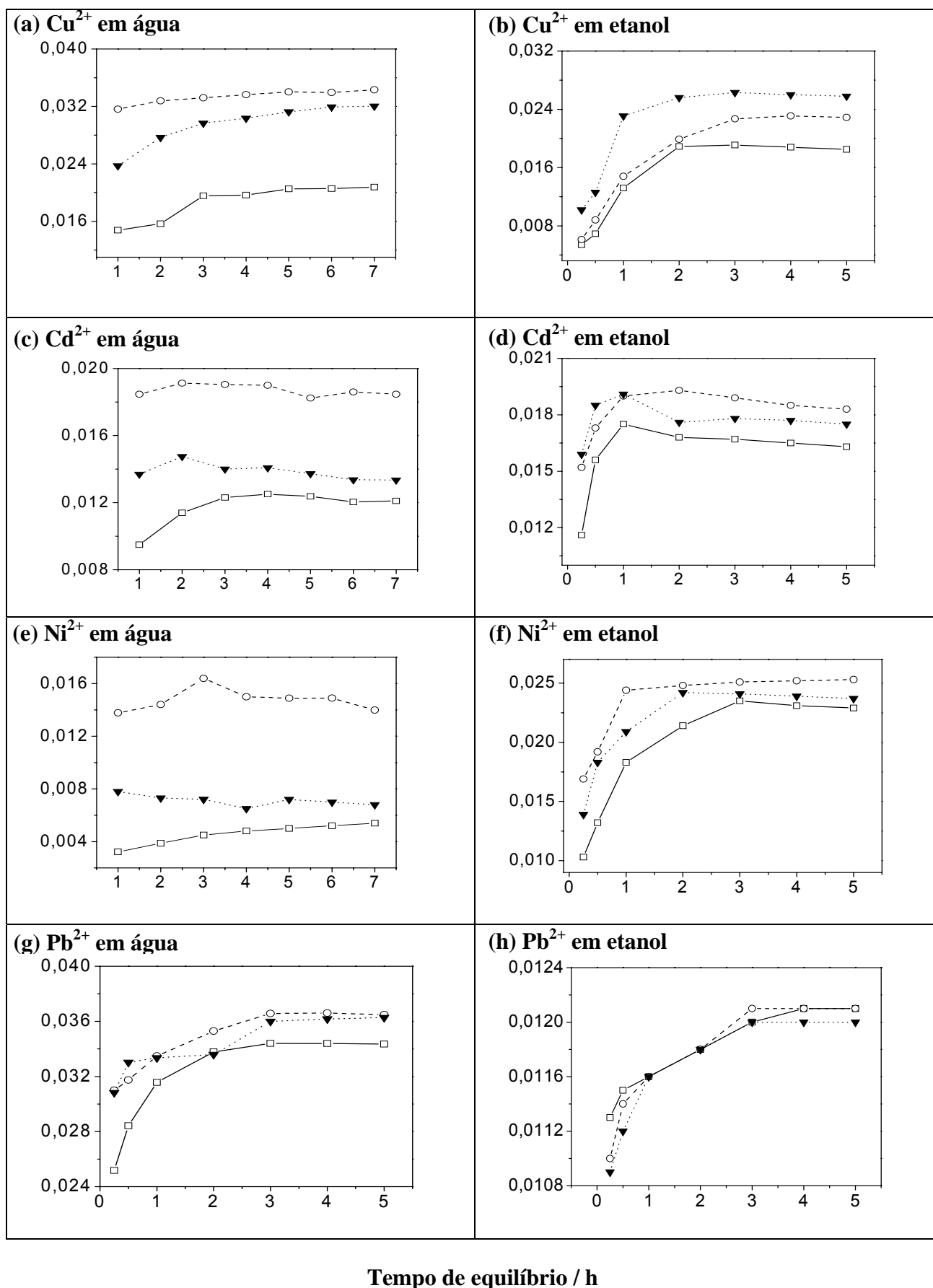


Figura 23. Tempos de equilíbrio para os cátions metálicos Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺ nas sílicas organofuncionalizadas *p*-anisidina/silica (□), *p*-fenitidina/silica (○) e *p*-fenilenodiamina/silica (▼). (a, c, e, g): meio aquoso; (b, d, f, h): meio etanólico.

Prado e Airoidi¹⁰⁶ observaram que a sílica modificada com o ácido 2,4-diclorofenóxiacético foi usada para adsorver os cátions metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , e apresentou maior adsorção em meio etanólico do que em meio aquoso, entretanto, a seqüência da adsorção dos cátions segue a mesma ordem em ambos os solventes. Existe uma forte influência do solvente no processo de adsorção de cátions metálicos sobre a sílica modificada. A adsorção em meio etanólico tende a ser maior em relação à água devido a alguns fatores tais como: a água interage mais fortemente com os sítios básicos imobilizados, além da solvatação dos cátions ser maior nesse solvente¹²⁹; a diferença na constante dielétrica de ambos os solventes, sendo 24,30 e 78,30 para etanol e água¹³⁰, respectivamente. O etanol com uma constante dielétrica baixa em relação à água reduz a formação de espécies solvatadas estáveis facilitando a interação do cátion com a superfície¹⁰⁵. Goswami e Venkataramani¹³¹ observaram que a variação na capacidade de adsorção, N_f , de cátions metálicos em diferentes meios é devido provavelmente à diferença de tamanho dos cátions metálicos, ao grau de hidratação e as constantes de ligação com a superfície da sílica.

Um dos prováveis fatores que contribuiu para uma baixa adsorção para a maioria dos cátions metálicos sobre as sílicas organofuncionalizadas neste trabalho foi o tempo de reação para modificação da sílica que foi de 24 horas. Sendo assim, o tempo de reação pode ter sido insuficiente e conseqüentemente reduzindo o número de sítios ativos disponíveis para adsorção de cátions metálicos. Sales e colaboradores¹³² analisando a sílica gel modificada com o 2-aminometilpiridina para a adsorção dos cátions metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} , em meio aquoso, observou valores de N_f iguais a 0,84 e 0,40 mmol g^{-1} , respectivamente, porém o tempo de reação para a modificação da sílica foi de 72 horas.

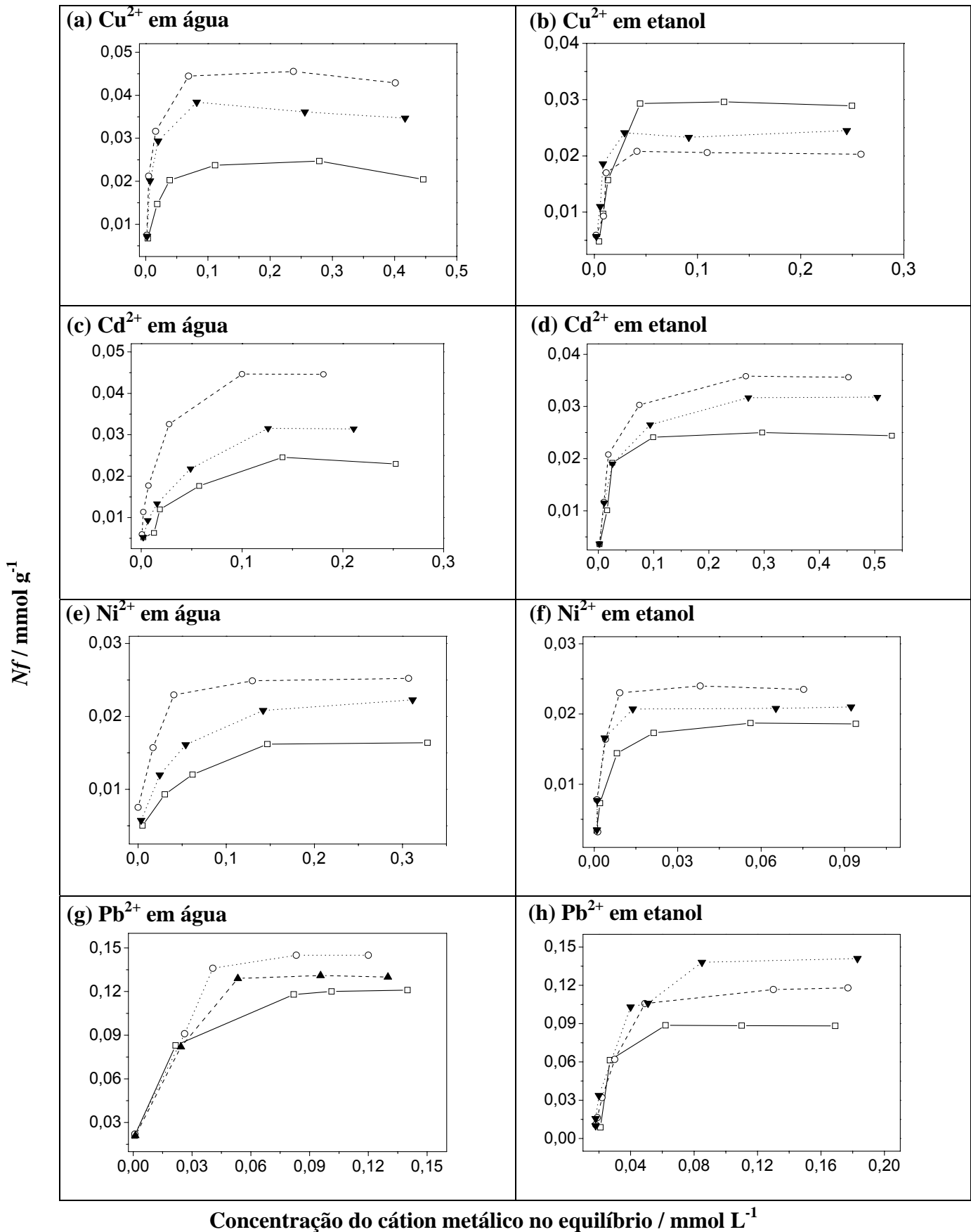


Figura 24. Isothermas de adsorção para os cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} nas sílicas organofuncionalizadas p -anisidina/silica (\square), p -fenitidina/silica (\circ) e p -fenilenodiamina/silica (\blacktriangledown). (a), (c), (e) e (g): meio aquoso; (b), (d), (f) e (h): meio etanólico. Tempo de equilíbrio: 3 horas.

Outro fator que pode ter comprometido a adsorção de cátions metálicos sobre a superfície das sílicas modificadas são as interações tais como pontes de hidrogênio que se formam entre os grupos aminos e que reduzem a disponibilidade de grupos quelantes¹³³.

Considerando os valores dos N_f máximos, os melhores valores obtidos foram para Pb^{2+} , chegando a $0,15 \text{ mmol g}^{-1}$ em meio aquoso para *p*-fenitidina/sílica e $0,14 \text{ mmol g}^{-1}$ em meio etanólico usando *p*-fenilenodiamino/sílica. Considerando a homogeneidade da distribuição dos sítios de coordenação na superfície e que os valores de incorporação desses grupos orgânicos ficaram entre $0,32$ e $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$, é muito provável que a adsorção dos cátions metálicos esteja acontecendo de forma não estequiométrica, ou seja, cada metal pode estar se coordenando a mais de um sítio de coordenação. É importante ressaltar que, os valores encontrados na literatura para N_f geralmente ficam abaixo da capacidade teórica, determinada pela concentração de grupos orgânicos presentes no material^{133,99}.

Pavan e colaboradores¹³³ analisando a capacidade de adsorção da anilina/sílica observou que apesar do xerogel possuir $1,4 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos quelantes o maior valor de N_f obtido foi $0,49 \text{ mmol g}^{-1}$ para o íon metálico Cd^{2+} . Gomes e colaboradores¹⁰⁰ após modificar a sílica gel com grupos 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol realizaram um estudo de adsorção com alguns cátions metálicos. Nesse estudo a sílica modificada possuía $0,53 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos quelantes e dos sete cátions metálicos analisados o Cu^{2+} foi o que apresentou o maior valor de N_f sendo igual a $0,20 \text{ mmol g}^{-1}$. Além disso, híbridos obtidos pelo método *grafting* raramente apresentam valores superiores a $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$ o qual é muito baixo se comparado com resinas orgânicas¹³⁴. De modo geral as resinas orgânicas apresentam altas capacidades de adsorção comparadas a materiais híbridos organo-inorgânicos, obtidos pelo método sol-gel de síntese, ou sílica organofuncionalizada. Gurnami e colaboradores¹³⁵ utilizaram a celulose funcionalizada com 8-hidroxiquinolina e observaram que os cátions metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} apresentaram capacidade de adsorção em mmol g^{-1} igual a $0,63$, $0,18$, $0,11$ e $0,09$, respectivamente. A resina quelante carboximetilcelulose impregnada com poliamidoxima possuindo $55,1 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos quelantes, apresentou capacidade de adsorção máxima em mmol g^{-1} igual a $32,6$, $28,0$ e $6,5$ para os cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente¹³⁶.

Com exceção do íon Pb^{2+} , para o qual os valores de N_f máximos foram similares nos dois meios estudados, todos os demais cátions apresentaram valores de N_f máximos ligeiramente menores em meio etanólico, como mostra a Tabela XIII. Este comportamento está em discordância com outros trabalhos encontrados na literatura com sílicas organicamente

modificadas, onde se observa uma maior adsorção em meio etanólico quando comparado ao meio aquoso^{93,105,129}.

No entanto, sabe-se que nem todos os sítios de adsorção estão disponíveis de forma equalitária, devido à topografia da sílica, onde a difusão do metal em determinados sítios de adsorção é dificultada¹³⁷.

Tabela XIII – Capacidades máximas de adsorção, N_f , para os cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{+2} , Ni^{2+} e Pb^{2+} nas sílicas organofuncionalizadas, em meio aquoso e etanólico.

Sílica organofuncionalizada	Íon	$N_f / \text{mmol g}^{-1}$	
		Meio aquoso	Meio etanólico
<i>p</i> -anisidina/sílica	Cu^{2+}	0,025	0,030
	Cd^{+2}	0,025	0,024
	Ni^{2+}	0,016	0,019
	Pb^{2+}	0,120	0,089
<i>p</i> -fentidina/sílica	Cu^{2+}	0,046	0,021
	Cd^{+2}	0,45	0,036
	Ni^{2+}	0,025	0,023
	Pb^{2+}	0,150	0,120
<i>p</i> -fenilenodiamina/sílica	Cu^{2+}	0,038	0,024
	Cd^{+2}	0,032	0,032
	Ni^{2+}	0,022	0,021
	Pb^{2+}	0,130	0,14

4.1.2. Estudos de seletividade dos cátions metálicos

Com o objetivo de verificar a seletividade das sílicas organofuncionalizadas frente aos cátions estudados, foram realizados ensaios de adsorção em situação competitiva, isto é, com soluções mistas contendo todos os íons em meio aquoso e em meio etanólico. Após o ensaio de adsorção, foi determinada a concentração remanescente dos íons no sobrenadante e foi calculada a porcentagem de retenção de cada íon na sílica organofuncionalizada. Os resultados do estudo de seletividade estão mostrados na Figura 25.

Observa-se que à medida que aumenta a concentração da solução metálica a retenção tende a diminuir, uma vez que as concentrações estudadas foram bastante elevadas, próximas das concentrações de equilíbrio em que o N_f máximo foi atingido. Comparando-se o comportamento das curvas de cada elemento, observa-se que todas as sílicas organofuncionalizadas apresentaram maior seletividade para Pb^{2+} e Cu^{2+} em meio aquoso e para Pb^{2+} em meio etanólico. Este resultado está de acordo com a maior afinidade ao íon Pb^{2+} observada nas curvas de isotermas de adsorção, apresentadas na Figura 24.

Outro resultado interessante é que o íon Cu^{2+} , para o qual as sílicas organofuncionalizadas apresentaram boa seletividade em meio aquoso, foi o que apresentou o menor percentual de retenção em meio etanólico. Este resultado sugere a aplicação dessas sílicas organofuncionalizadas como adsorvente de íons Pb^{2+} em álcool etílico. Nessa situação o cobre poderia ser um interferente, uma vez que normalmente se encontra em concentrações mais elevadas que chumbo. No entanto, se todos os íons estiverem em baixas concentrações provavelmente todos poderão ser adsorvidos quantitativamente.

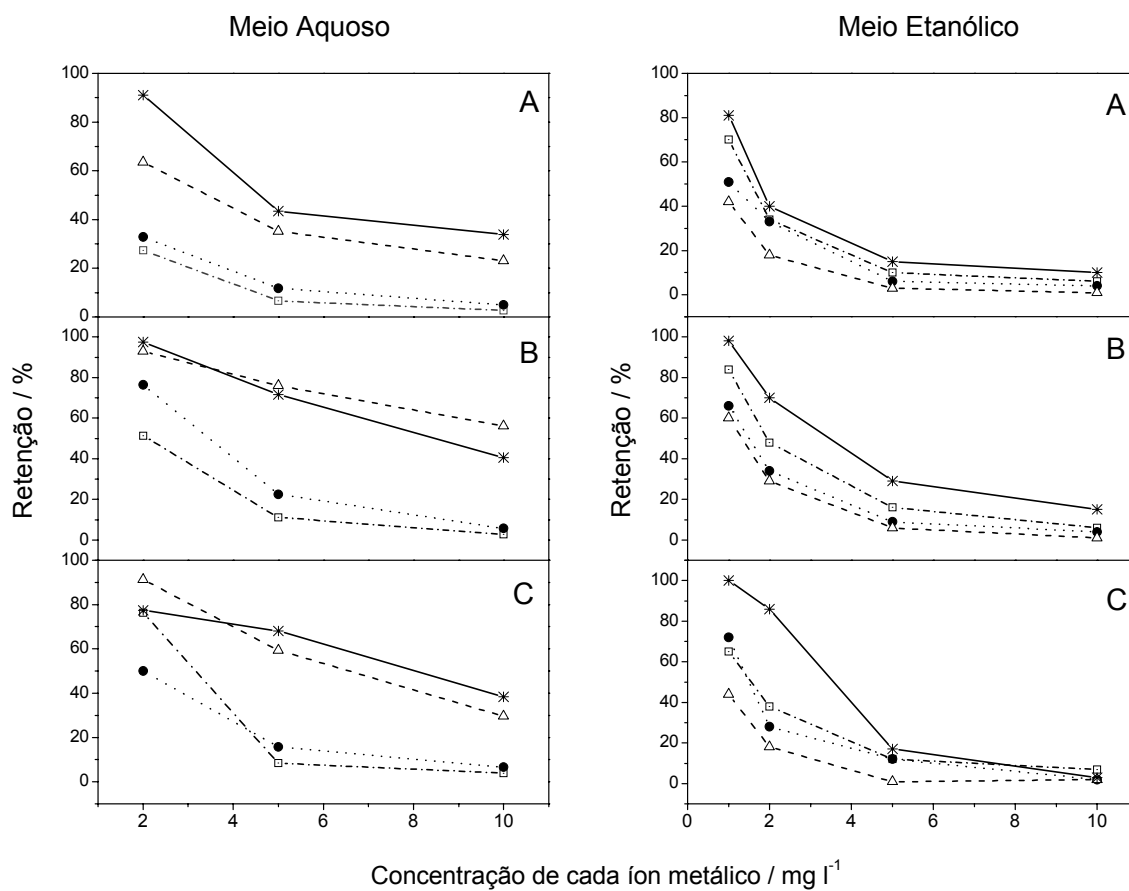


Figura 25. Porcentagem de retenção dos cátions metálicos nas sílicas organofuncionalizadas: A) *p*-anisidina/sílica, B) *p*-fenitidina/sílica, C) *p*-fenilenodiamina/sílica; a partir de soluções mistas, em meio aquoso e etanólico. (*) Pb^{+2} , (Δ) Cu^{+2} , (\bullet) Cd^{+2} , (\square) Ni^{+2} .

4.1.3. Estudos de dessorção dos cátions metálicos

Foram realizados estudos visando à recuperação dos metais adsorvidos, através da reversão do processo de complexação, utilizando como eluentes ácido clorídrico e ácido nítrico, na concentração de 2 mol L^{-1} , e a técnica de batelada. A dessorção de todos os cátions adsorvidos nas sílicas organofuncionalizadas, com exceção do chumbo foi realizada utilizando como eluente o ácido clorídrico. Um estudo preliminar realizado com ácido nítrico na mesma concentração mostrou que este ácido apresentou menor eficiência na dessorção para os metais investigados. Resultados similares já foram reportados na literatura¹³⁸. O HCl mostrou ser relativamente melhor, mais eficiente além de apresentar uma cinética mais rápida no estudo da dessorção de cátions metálicos quando comparado ao HNO_3 ¹³⁸. Por essa razão, optou-se pelo uso do HCl. Para o caso do Pb^{2+} foi necessário utilizar o ácido nítrico devido à baixa solubilidade do PbCl_2 .

A Tabela XIV mostra a eficiência na dessorção dos cátions metálicos adsorvidos nas sílicas em meio aquoso ou etanólico. A eficiência da dessorção foi calculada usando-se a equação descrita na parte experimental, item 3.3.6. Pode-se observar na Tabela XIV que, exceto para o íon Pb^{2+} , a porcentagem de dessorção dos íons metálicos adsorvidos, tanto em meio etanólico como aquoso foi próxima de 100 %, similar a resultados reportados na literatura para outros adsorventes¹⁴⁰. Os menores valores de recuperação foram observados para o íon Pb^{2+} , que é justamente o íon que apresentou maior capacidade de adsorção. Pavan e colaboradores⁵⁸ também observaram o mesmo fato quando utilizaram o xerogel anilina-propil/sílica para adsorver cátions metálicos em meio etanólico, os melhores resultados de recuperação foram encontrados para o íon metálico que adsorveu em menor quantidade na superfície do xerogel. Os íons Pb^{2+} provavelmente devem formar complexos mais estáveis com os grupos quelantes da superfície das sílicas modificadas. Além disso, deve-se considerar a menor eficiência do ácido nítrico para dessorção dos metais¹³⁸.

Tabela XIV. Eficiência de dessorção dos cátions metálicos adsorvidos nas sílicas organofuncionalizadas, usando-se solução aquosa de HCl 2 mol L⁻¹ como eluente.

Sílica organofuncionalizada	Íon	% Dessorção	
		Meio aquoso	Meio etanólico
<i>p</i> -anisidina/sílica	Cu ²⁺	82	97
	Cd ²⁺	82	103
	Ni ²⁺	110	99
	Pb ²⁺	74	32
<i>p</i> -fenitidina/sílica	Cu ²⁺	80	84
	Cd ²⁺	87	102
	Ni ²⁺	101	94
	Pb ²⁺	94	39
<i>p</i> -fenilenodiamina/sílica	Cu ²⁺	87	88
	Cd ²⁺	91	106
	Ni ²⁺	107	92
	Pb ²⁺	101	37

4.2. Síntese e caracterização dos xerogéis obtidos do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT)

Nessa parte do trabalho foi investigado o método de síntese sol-gel para obter os xerogéis usando os compostos 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol e o 3-aminopropiltrimetoxissilano.

Foram sintetizadas duas séries de xerogéis utilizando o 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT), variando-se a quantidade do precursor orgânico e a temperatura de gelificação.

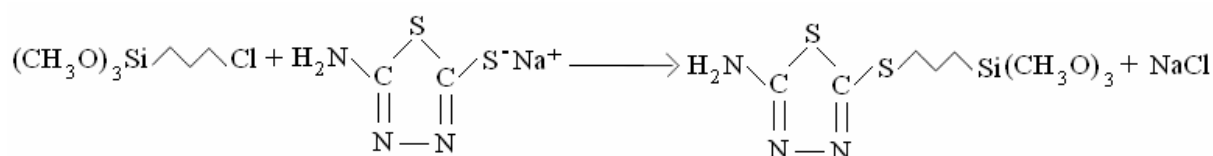
4.2.1. Primeira série: variação da incorporação orgânica

As amostras do xerogel híbrido 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol propil/sílica sintetizadas usando-se 5,0, 10,0, 20,0 e 40,0 mmol de precursor orgânico (ATT) e etanol como solvente, foram designadas ATT Q, onde Q representa a quantidade em mmol do composto orgânico. A síntese dos xerogéis obtidos a partir do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT) foi realizada em

duas etapas: na primeira etapa, a reação do ATT e o 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) foi feita numa mistura de solvente aprótico e hidreto de sódio como base ativadora, como mostrada nas Equações 13 e 14.



Equação 13

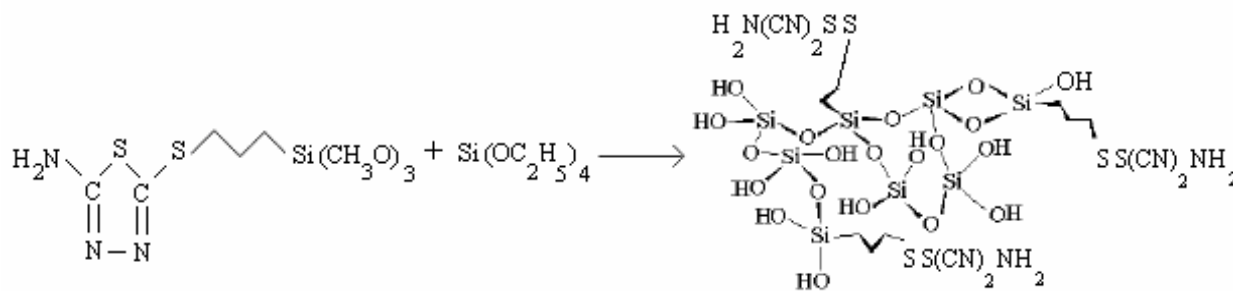


Equação 14

O uso do hidreto de sódio como base ativadora reduz drasticamente o tempo de reação¹⁴⁰. Além da redução considerável do tempo de reação, outra vantagem da utilização do hidreto de sódio é o subproduto formado (NaCl) insolúvel sendo facilmente separado do meio reacional através de centrifugação⁷. Na ausência do NaH ocorre a formação do HCl, que reage com o ATT, produzindo um sal orgânico, o qual é mais difícil de separar do meio reacional¹²⁰. Além disso, o uso do NaH aumenta a quantidade de grupos orgânicos incorporados. Pavan e colaboradores¹⁴⁰ estudando o xerogel anilina/sílica, observaram que o uso de NaH provocou um aumento no conteúdo orgânico do xerogel de 0,32 para 0,95 mmol g⁻¹.

O período de cinco horas utilizado para a reação de obtenção do precursor orgânico foi baseado em trabalho anterior no qual foi realizado um estudo cinético para essa reação¹⁴⁰. O produto da Equação 14 foi então usado como precursor orgânico.

A segunda etapa é da policondensação do xerogel, que se inicia após a adição de TEOS, água e ácido fluorídrico ao precursor orgânico, como representado na Equação 15.



Equação 15

Com o auxílio da espectroscopia no infravermelho, usando-se uma cela de quartzo dotada de um forno elétrico, foi possível estudar a estabilidade térmica do componente orgânico do xerogel híbrido 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol propil/sílica. O espectro obtido para o xerogel ATT5, previamente tratado sob vácuo em diferentes temperaturas é apresentado na Figura 26. É possível acompanhar a evolução das bandas dos componentes orgânicos e inorgânicos com o tratamento térmico. Pode-se observar uma banda com máximo em 1620 cm^{-1} , atribuída à deformação angular NH_2 . Isso sugere que o xerogel foi ligado pelo átomo de enxofre do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, o que está em concordância com resultados já publicados para esse tipo de reação química^{8,106}. Prado e colaboradores¹⁴¹ modificaram a sílica gel através das vias homogênea e heterogênea usando o 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol e observaram através da análise no infravermelho, nos dois casos, que o composto ligou-se a sílica através do átomo de enxofre. Ainda foi observado um pico característico em 2950 cm^{-1} , devido ao estiramento C-H do carbono tetraedro, o qual confirma o ancoramento da molécula orgânica sobre a superfície da sílica¹⁴². As bandas sobretons da sílica podem ser observadas com máximo em *ca.* 1860 cm^{-1} e uma banda larga acima de 3500 cm^{-1} que é atribuída a estiramento O-H. As bandas de estiramento O-H estão relacionadas à presença dos grupos silanóis e diminuem sensivelmente com o aumento da temperatura, isto se deve à conversão de grupos silanóis vicinais e geminais em siloxanos. Pode-se observar que o xerogel ATT5 é termicamente estável no intervalo de temperatura de 100 a 400 °C, visto que mesmo após ter sido aquecido a 400 °C. A elevada estabilidade térmica do componente orgânico observado para o xerogel AAT5 é uma evidência de que estes grupos estão fortemente ligados a superfície na forma covalente¹²³. Não foi possível obter discos dos demais xerogéis, possivelmente devido a grande concentração de compostos orgânicos, portanto os xerogéis, ATT10, ATT20 e ATT40, não foram analisados através da espectroscopia no infravermelho. Para a utilização dessa técnica de caracterização existe a

necessidade de se obter materiais transparentes, visto que os espectros foram obtidos pelo método de transmissão.

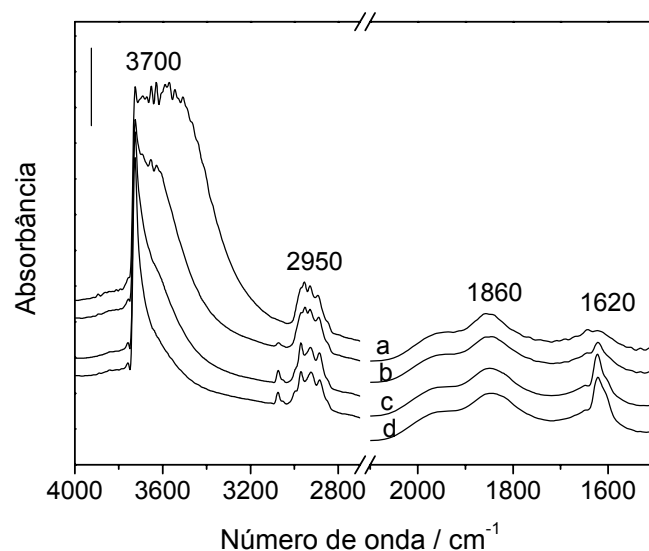


Figura 26. Espectros no infravermelho do xerogel ATT5, onde: a) 100, b) 200, c) 300 e d) 400 °C. A barra mede 0,10.

Os resultados da análise elementar CHN, área superficial e volume de poros dos xerogéis ATT5, ATT10, ATT20 e ATT40, são apresentados na Tabela XV. Pode-se observar que o aumento da quantidade do composto orgânico adicionado na etapa de síntese resulta em aumento na incorporação orgânica⁴⁴. Concomitantemente, observa-se que o aumento da quantidade de grupos orgânicos produz uma redução na área superficial bem como no volume de poros dos xerogéis. Esse fato já foi observado para xerogéis híbridos similares, como exemplo, o composto anilina/sílica¹⁴³ e foi interpretado como resultado do fechamento parcial dos poros produzidos pelo recobrimento da matéria orgânica na superfície, reduzindo, assim, o acesso do nitrogênio usado como sonda¹⁴³.

Tabela XV. Análise elementar (CHN), área superficial (BET) e volume de poros dos xerogéis sintetizados com diferentes quantidades do precursor orgânico.

Xerogel	CHN ($\pm 0,04 \text{ mmol g}^{-1a}$)	Área superficial ($\pm 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poros ($\pm 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
ATT5	0,64	420	0,20
ATT10	0,73	403	0,12
ATT20	1,13	280	0,08
ATT40	1,88	270	0,05

^a mmol de grupo orgânico por grama de material.

As curvas de distribuição de tamanho de poros, obtidas pelo método BJH estão apresentadas na Figura 27. Observa-se claramente comparando os resultados de CHN e a quantidade inicial que o aumento da incorporação orgânica produz uma diminuição na porosidade dos xerogéis. Observa-se que nem todo o conteúdo orgânico adicionado na síntese fica incorporado ao xerogel final. No processo sol-gel uma grande fração dos orgânicos adicionados não é fixada no xerogel e esse fato pode ser justificado pela formação de uma grande fração de oligômeros que são lixiviados durante a etapa de lavagem do material¹⁵, devido ao fato de não estarem fortemente entrelaçadas à estrutura do xerogel¹⁴⁴. Os diâmetros dos mesoporos predominantes nos xerogéis vão progressivamente diminuindo de tamanho com o aumento da concentração do precursor orgânico¹⁴³. Na literatura, resultados parecidos já foram descritos, onde se observa que os xerogéis híbridos sintetizados com quantidades crescentes de precursor orgânico apresentam redução na porosidade⁴⁴. As amostras apresentaram poros com diâmetros variando entre 3 e 5 nm, na região de mesoporos. Contrariando resultados onde se observa que os xerogéis híbridos sintetizados em presença de grandes quantidades de precursor orgânico, apresentam porosidade apenas na região de microporos, abaixo de 2 nm de diâmetro^{143,145}.

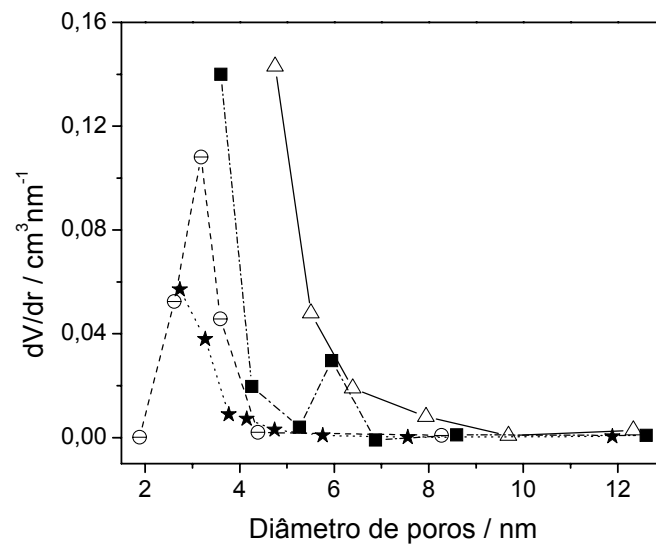


Figura 27. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis ATT5 (Δ), ATT10 (■), ATT20 (⊙) e ATT40 (○).

As imagens da microscopia eletrônica de varredura dos xerogéis ATT5, ATT10, ATT20 e ATT40 são mostradas na Figura 28. Todas as amostras mostraram-se bastante compactas, não sendo possível observar a formação de partículas primárias.

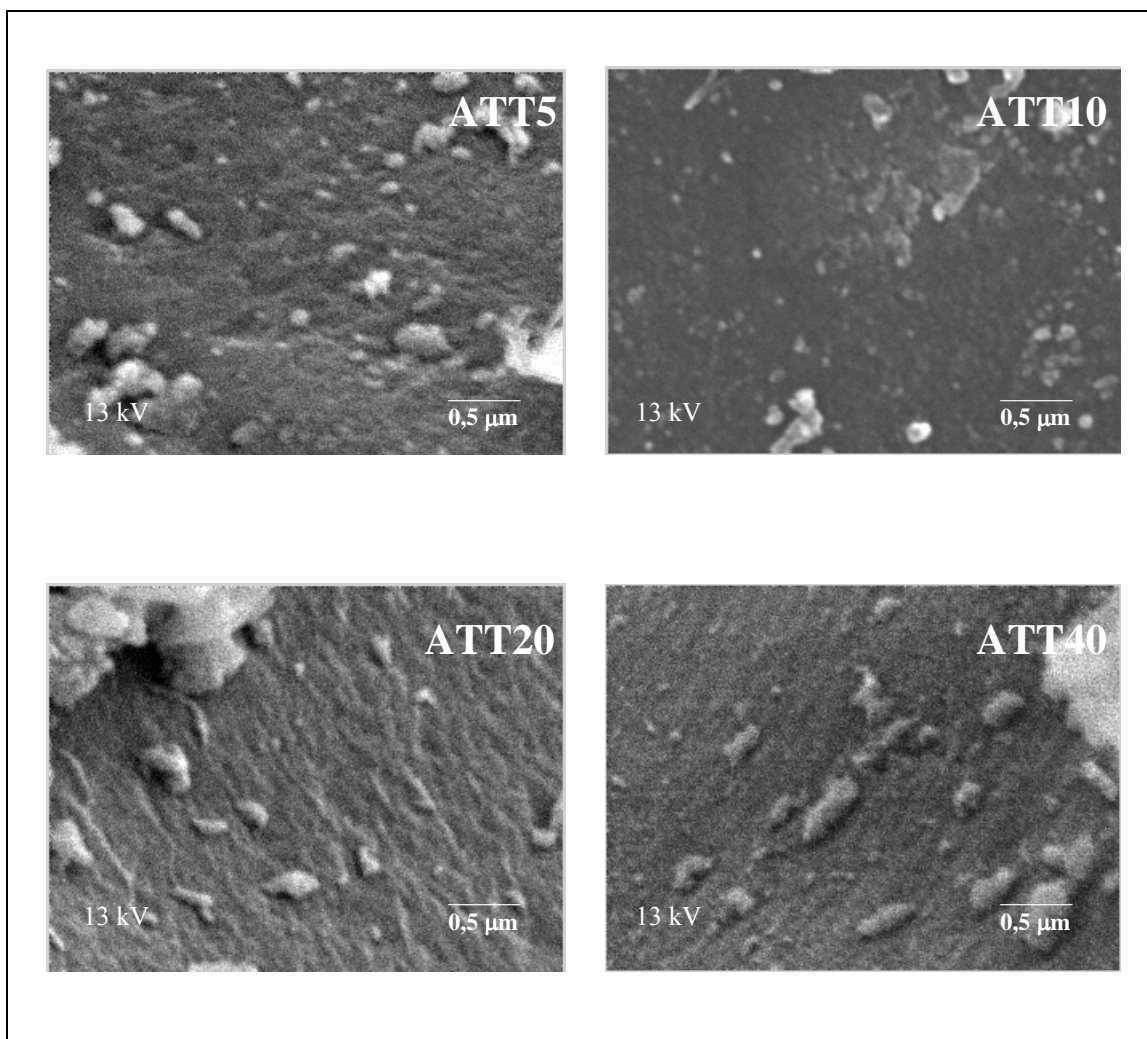


Figura 28. Imagens dos xerogéis, ATT5, ATT10, ATT20 e ATT40, obtidas por microscopia eletrônica de varredura ampliada 60000 vezes.

4.2.2. Segunda série: variação da temperatura de gelificação

As amostras do xerogel híbrido 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol propil/sílica (ATT) obtidas nas diferentes temperaturas de gelificação (50 e 75 °C), na presença e ausência de catalisador HF, foram designadas ATTG-c, onde G representa a temperatura de gelificação do xerogel, c representa o uso de catalisador e s representa a ausência de catalisador.

O estudo da estabilidade térmica da fase orgânica imobilizada foi realizado com o auxílio da espectroscopia no infravermelho. Não foi possível obter discos transparentes dos xerogéis sintetizados sem catalisador. Na ausência de catalisador a etapa de hidrólise é mais lenta do que a de condensação e provavelmente esse fato contribuiu para a formação de

xerogéis opacos. Os espectros no infravermelho dos xerogéis ATT50-c e ATT75-c foram obtidos na temperatura ambiente, após esses terem sido submetidos a tratamento térmico, sob vácuo nas temperaturas de 100 a 400 °C e são mostrados na Figura 29. As bandas sobretons da sílica apresentam máximo em 1860 cm^{-1} . Pode-se observar também que o tratamento térmico melhora a definição do pico em 3700 cm^{-1} , que é devido ao estiramento O-H de grupos silanóis livres¹⁴⁶. Esta melhor definição é um indicativo de aumento na quantidade de grupos silanóis livres na superfície. Este fenômeno é facilmente explicado pelo fato de que a diminuição na quantidade de silanóis totais produz um aumento na distância média entre eles, diminuindo assim a probabilidade de interações por pontes de hidrogênio inter-silanóis, aumentando conseqüentemente a população de silanóis livres¹⁴⁷. As bandas em 1610 cm^{-1} são devido à deformação angular NH_2 , confirmando que a matéria orgânica se ligou à sílica através do átomo de enxofre. Resultado similar foi encontrado por Gomes e colaboradores¹⁰⁰ que modificaram a sílica gel com o 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol com a finalidade de pré-concentrar metais presentes em etanol combustível e observaram que a modificação da sílica gel ocorreu pela ligação com o átomo de enxofre. Jal e colaboradores²⁵ também observaram que o composto 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol se ligou a sílica através do átomo de enxofre.

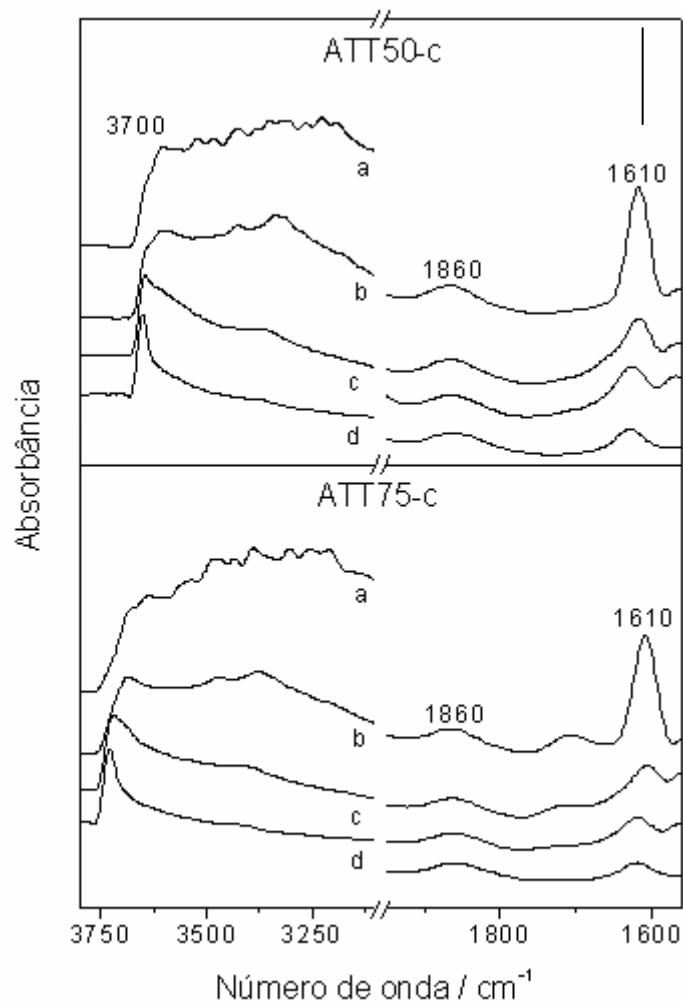


Figura 29. Espectros no infravermelho dos xerogéis ATT50-c e ATT75-c, onde: a) 100, b) 200, c) 300 e d) 400 °C. O valor da barra é 0,20.

Na Tabela XVI, são apresentados os resultados da área superficial, volume de poros e o tempo necessário para a gelificação dos xerogéis. Os sóis sintetizados na presença de catalisador apresentaram pH igual a 5,0 e os obtidos na ausência de catalisador apresentaram pH igual a 8,0.

Porém, na temperatura de 25 °C a solução não formou um gel apesar de um tempo de gelificação bastante longo, 1080 horas, comparado aos outros xerogéis gelificados nas temperaturas de 50 e 75 °C.

Tabela XVI. Área superficial (BET), volume de poros e tempo para gelificação dos xerogéis sintetizados com diferentes temperaturas de gelificação.

Xerogel	Área superficial ($\pm 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poros ($\pm 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Tempo para gelificação (h)
ATT50-c	640	0,11	144
ATT50	850	0,13	192
ATT75-c	407	0,09	72
ATT75	670	0,12	120

Os xerogéis gelificados na temperatura de 50 °C, ATT50, apresentaram valores de área superficial maiores do que os encontrados para a temperatura de 75 °C. Esse resultado é concordante com outro já publicado na literatura¹⁴⁸, onde se observou uma redução na área superficial do xerogel quando a temperatura de gelificação aumentava. Verificou-se também que à medida que a temperatura de gelificação aumenta, o tempo de gelificação diminui¹⁴⁹, promovendo a formação de xerogéis híbridos com menor porosidade. Esse resultado também era esperado, considerando-se o aumento da pressão de vapor do solvente com a elevação da temperatura de gelificação dos xerogéis¹²¹. Também foi observada claramente a influência do catalisador em relação à área superficial e volume de poros. Os xerogéis gelificados na mesma temperatura, porém sem a presença de catalisador apresentaram os maiores valores para área superficial e volume de poros, isso ocorre devido à reação de hidrólise se processar mais lentamente dando origem a materiais estruturalmente mais organizados.

Na Figura 30, estão apresentadas as curvas de distribuição do tamanho dos poros dos xerogéis ATT50-c, ATT50, ATT75-c e ATT75. Pode-se observar que todos os xerogéis apresentaram diâmetro de poro em torno de 4 nm. Desta forma a variação na temperatura de gelificação dos xerogéis ATT50-c, ATT50, ATT75-c e ATT75 e o uso de catalisador não provocaram variações nos diâmetros de poros desses xerogéis.

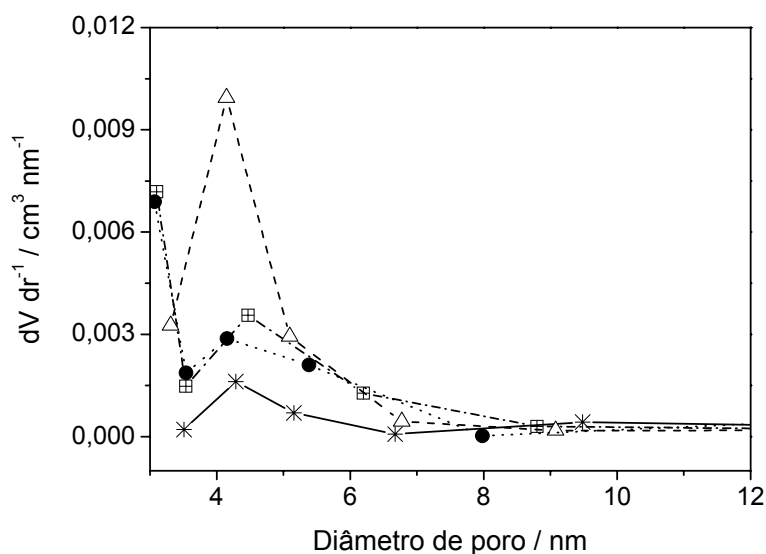


Figura 30. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis obtidos em diferentes temperaturas de gelificação na presença e ausência de catalisador. Onde: ATT50c (M), ATT50 (⊞), ATT75-c (Δ), ATT75 (●).

4.2.3. Estudo de adsorção dos cátions metálicos dos xerogéis obtidos do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT)

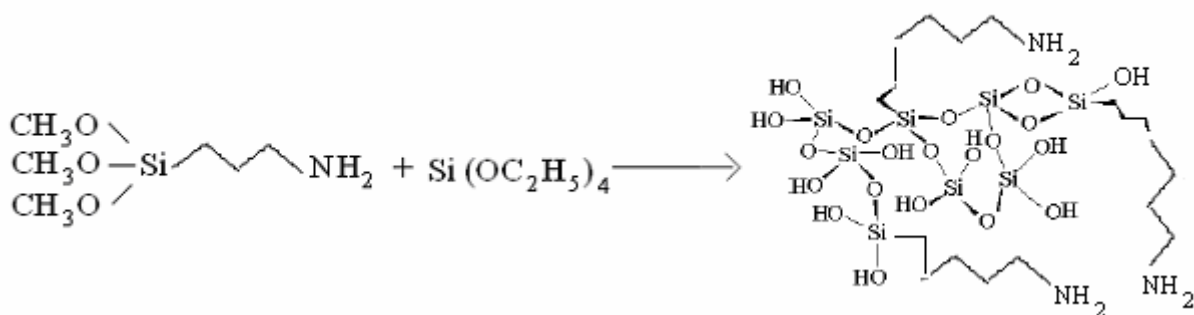
Foram realizados testes com os xerogéis com diferentes concentrações do precursor orgânico (ATT5, ATT10, ATT20, ATT40) e diferentes temperaturas de gelificação (ATT50, ATT50-c, ATT75 e ATT75-c) para avaliar a capacidade que esses materiais possuem de adsorver metais. Os cátions metálicos analisados foram Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} e os testes foram realizados em meio aquoso e etanólico. A capacidade de adsorção desses xerogéis em relação aos cátions metálicos analisados foi nula. Esses xerogéis não apresentaram afinidade com os cátions metálicos analisados ou mais provavelmente, a grande quantidade de orgânicos presente nesses materiais impediu o processo de adsorção, visto que o excesso de orgânicos resulta em presença de poros fechados contendo grupos orgânicos aprisionados e inacessíveis aos metais¹²³.

4.3. Síntese e caracterização dos xerogéis obtidos do 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS)

Usando-se o precursor orgânico APTMS foram obtidas duas séries de xerogéis, a primeira variando-se o tipo de catalisador e a quantidade do precursor orgânico e a outra variando-se o solvente usado durante a etapa de gelificação, com e sem catalisador.

4.3.1. Primeira série: variação do catalisador e quantidade do precursor orgânico

Devido ao fato do APTMS já ser um precursor orgânico, a síntese dessa série de xerogéis possui apenas a etapa de gelificação, onde o precursor orgânico reage com o TEOS, o solvente, o catalisador e a água, como mostra a Equação 16.



Equação 16

Nessa série os xerogéis obtidos formaram 2 outras séries, A e B. A série A possui quantidade de 5 mmol de precursor orgânico e a série B possui o dobro da quantidade. Os catalisadores usados foram o HCl, HF, NH₄OH e o NH₄F. Os valores de pH para as séries A e B foram: 3,0 (AM1 e AM2); 6,0 (AM3); 8,0 (AM4); e 10,0 (AM5).

Como a utilização de diferentes catalisadores e diferentes quantidades variadas do composto orgânico, na síntese dos xerogéis usando o 3-aminopropiltrimetoxissilano não modificam as bandas do xerogel obtido, optou-se por apresentar apenas o espectro de um xerogel. Na Figura 31 está apresentado o espectro do xerogel AM3 com quantidades de 5 mmol de precursor orgânico. Analisando o espectro do xerogel AM3, aparecem as bandas referentes à deformação angular NH₂ em 1600 cm⁻¹ e estiramentos N-H do NH₂ em ca. 3400 cm⁻¹, que é mais uma evidência da presença deste grupo no xerogel obtido. A banda

encontrada em 2930 cm^{-1} é referente a estiramento C-H. Na literatura, resultados similares já foram descritos, quando o grupo aminopropil foi usado para modificar sílica gel¹²⁰.

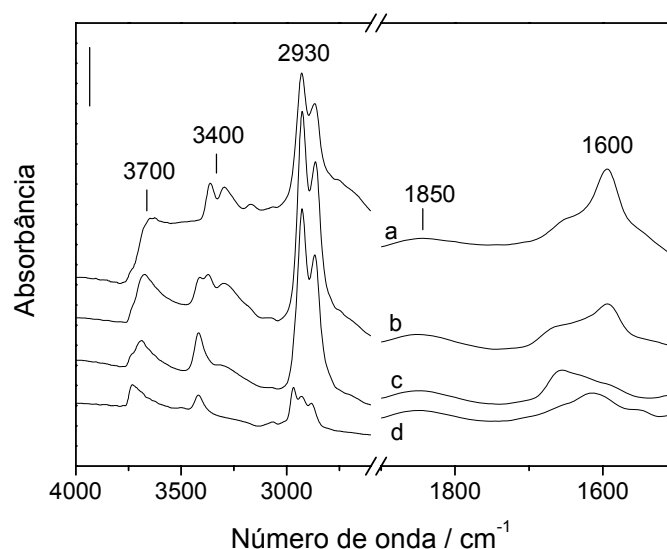


Figura 31. Espectros no infravermelho do xerogel AM1, onde: a) 100, b) 200, c) 300 e d) 400 °C. A barra mede 0,10.

Na Tabela XVII, são apresentados os resultados da área superficial, análise elementar, volume de poros e tempo de gelificação para os xerogéis das séries A e B. Pode-se observar que as características morfológicas dos xerogéis da série B, sintetizados usando o dobro da quantidade do composto orgânico, não apresentaram grandes variações quando comparados aos valores obtidos para os xerogéis da série A. Observa-se também através dos resultados apresentados na Tabela XVII, que o tempo de gelificação variou de acordo com o valor do pH dos xerogéis. Os xerogéis obtidos em pH ácido apresentaram tempos de gelificação maiores do que os obtidos em $\text{pH} \geq 6,0$. A presença de catalisadores na hidrólise e condensação influencia diretamente o tempo requerido para gelificação. O tempo de gelificação pode ser diminuído em até 100 vezes em presença de catalisador⁴⁰. Resultado parecido foi observado por Kim e colaboradores¹⁵⁰, onde xerogéis obtidos através de catálise ácida (HCl) apresentaram tempo de gelificação de 120 horas, enquanto que na catálise básica esse tempo foi reduzido para 14 horas.

Tabela XVII. Análise elementar (CHN), área superficial (BET), volume de poros e tempo de gelificação dos xerogéis sintetizados com diferentes catalisadores.

Xerogel	Quantidade (mmol ^a)	BET ($\pm 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	CHN ($\pm 0,04 \text{ mmol g}^{-1b}$)	Vol. poros ($\pm 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Tempo ^c (h)
AM1 (HCl)	5	75	1,67	0,02	312
AM2 (HF+HCl)		165	1,60	0,32	312
AM3 (HF)		130	2,14	0,19	240
AM4 (NH ₄ OH+HF)		70	2,07	0,08	240
AM5 (NH ₄ OH)		140	2,43	0,25	240
AM1 (HCl)	10	90	1,96	0,08	384
AM2 (HF+HCl)		202	2,08	0,22	384
AM3 (HF)		103	2,60	0,25	312
AM4 (NH ₄ OH+HF)		65	2,00	0,07	312
AM5 (NH ₄ OH)		150	2,85	0,18	312

^a mmol de precursor orgânico.

^b mmol de grupo orgânico por grama de material.

^c tempo de gelificação.

Não foi observada uma relação direta entre pH do meio reacional e a área superficial do xerogel, contrariando resultados observados para a sílica pura em que à medida que o pH aumenta, a área superficial diminui⁴⁰. No entanto, observou-se uma relação entre a área superficial dos xerogéis e o uso do catalisador HF. O catalisador fluoreto se comporta de forma diferente em soluções com pHs diferentes, ou seja, provoca um aumento na área superficial do xerogel com pH ácido e causa redução na área superficial do xerogel obtido em pH básico. O xerogel obtido em pH 10, na ausência do catalisador fluoreto, AM5, apresentou uma área superficial duas vezes maior do que quando usou-se NH₄OH+HF. Para Yoldas¹⁵¹ a presença de H₃O⁺ em solução aumenta a velocidade de hidrólise, enquanto que o íon OH⁻ aumenta a velocidade de condensação. Entretanto, já foi relatado por Tigner e colaboradores¹⁵² que a catálise nucleofílica com fluoreto pode favorecer o crescimento de cadeia linear dos oligômeros, contrariando a hipótese proposta por Brinker e Scherer⁴⁰, de que o crescimento linear da cadeia é uma característica da catálise ácida. Hidrólise rápida e condensação lenta favorecem a formação de polímeros lineares; por outro lado, hidrólise lenta

e condensação rápida resultam num polímero volumoso e mais ramificado³. Outros autores consideram que o grau de condensação é dependente do tipo de catálise utilizada. O uso de catálise ácida conduz a aproximadamente 70 % de condensação, e a básica a 90 %, porém outros fatores podem influenciar na condensação, tais como: solvente, concentração dos reagentes, tipo de substituinte no precursor silano¹⁵³. No caso dos xerogéis AM4 e AM5, séries A e B, observou-se que a catálise básica favoreceu uma maior porcentagem de condensação, mostrando uma maior incorporação orgânica para esses xerogéis. Sabe-se que na catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente nas extremidades dos oligômeros, nas espécies menos condensadas, ou seja, que apresentam uma fração de silícios mais básicos Si-OR. Os materiais obtidos por esse tipo de catálise são mais lineares, compactos e geralmente microporosos^{40,154}. Entretanto, na catálise básica, a condensação ocorre preferencialmente no centro dos oligômeros, onde se encontram os átomos de silício mais ácidos e formam materiais menos densos, particulados, com partículas geralmente esféricas^{51,53,154}.

As curvas de distribuição do tamanho de poros dos xerogéis das séries A (5 mmol de precursor orgânico) e B (10 mmol de precursor orgânico), estão apresentadas na Figura 32. Os xerogéis com maior área superficial, AM2, AM3 e AM5 são os que apresentam maior porosidade na região de mesoporos, apresentando diâmetros entre 2 e 50 nm¹⁵⁵. O xerogel AM2 da série A, apresenta duas regiões na distribuição de tamanho de poros, uma com máximo em 4 nm e a outra região em 6 nm. Na série B, o xerogel AM2 apresenta uma região de poros com máximo em torno dos 3 nm. De um modo geral, as curvas de distribuição do tamanho de poros apresentaram diâmetro de poro em torno de 4 nm. Portanto, não há consenso na literatura, quanto aos mecanismos envolvidos no processo sol-gel, por isso a necessidade de se estudar esses sistemas.

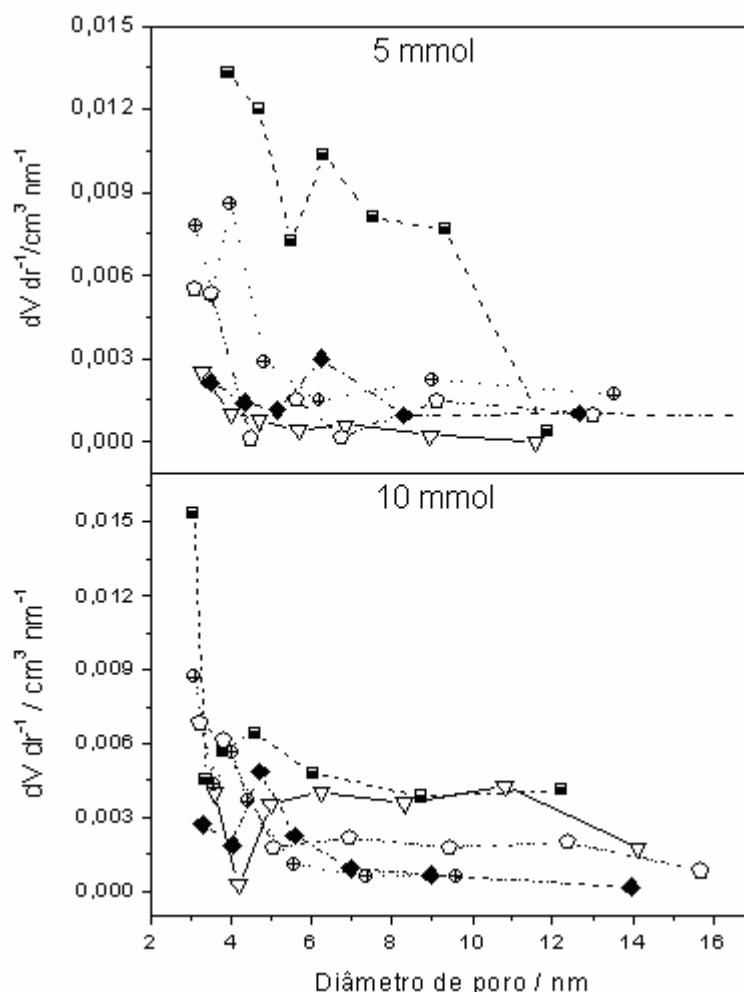


Figura 32. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis obtidos usando diferentes catalisadores e diferentes quantidades do composto orgânico, onde: AM1 (x), AM2 (■), AM3 (⊕), AM4 (△) e AM5 (□).

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, Figura 33, é possível afirmar que existe uma relação direta entre pH e a estrutura morfológica dos xerogéis. Verificou-se que os xerogéis obtidos com valores de $\text{pH} \geq 6,0$ apresentaram formação de partículas primárias, porém os xerogéis gelificados em pH ácido, AM1 e AM2, apresentaram estruturas compactas. A compactação observada é esperada para géis poliméricos obtidos em meio ácido, enquanto que nos géis coloidais, obtidos em pH básico é comum observar partículas esféricas de dimensões nanométricas⁴⁰. Estudos revelam que xerogéis obtidos a partir de catálise ácida são formados por aglomerados de partículas de ordem de poucos nanômetros, enquanto que na catálise básica os materiais são formados por clusters que possuem aproximadamente diâmetros de 100 nm ¹⁵⁰.

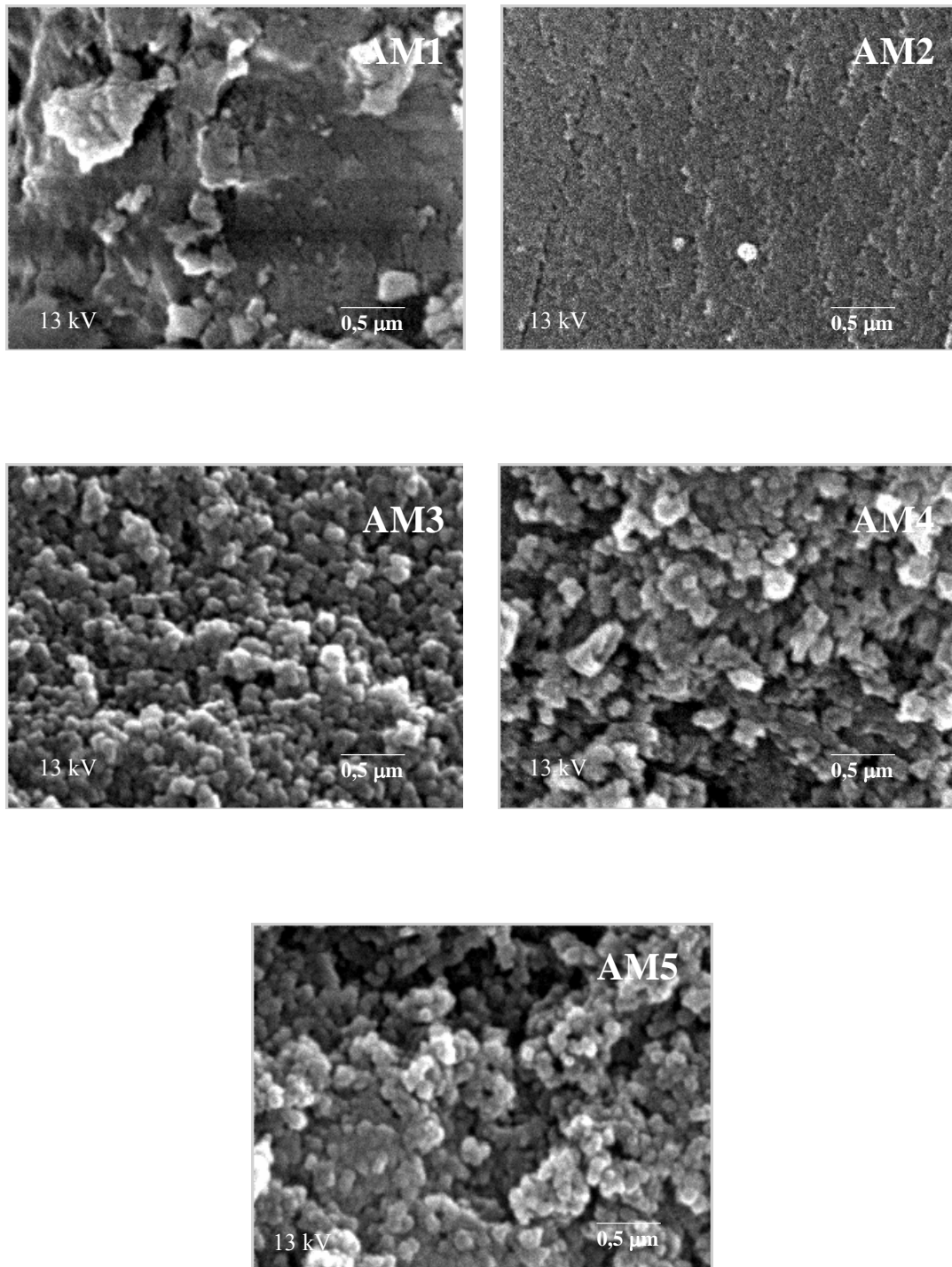


Figura 33. Imagens dos xerogéis, AM1 (HCl), AM2 (HF+HCl), AM3 (HF), AM4 (NH₄OH+HF) e AM5 (NH₄OH), obtidas por microscopia eletrônica de varredura ampliada 60000 vezes.

4.3.2. Segunda série: variação do solvente

A síntese dos xerogéis obtidos do 3-aminopropiltrimetoxissilano com variação do solvente segue a reação química apresentada no item anterior 4.3.1, Equação 16. Os solventes usados na etapa de gelificação foram metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol. A reação foi realizada na presença (c) e na ausência (s) de catalisador HF. Como a variação do solvente na síntese dos xerogéis não provoca mudança nas bandas dos espectros no infravermelho, não serão apresentados os espectros de todos os xerogéis dessa série. Foi escolhido aleatoriamente um xerogel para mostrar o seu espectro com as bandas de interesse do composto 3-aminopropil/sílica.

Os grupos orgânicos presentes em poros abertos são completamente desorvidos após tratamento na temperatura de 400 °C, sob vácuo¹²⁰. Entretanto, as bandas de orgânicos que permaneceram no espectro após tratamento à temperatura de 450 °C são atribuídas às espécies orgânicas presas nos poros fechados¹²³. Na Figura 34 está apresentado o espectro do xerogel AM_{pent-c}, após um tratamento térmico sob vácuo, na cela de infravermelho. As bandas referentes ao estiramento C-N são encontradas em 1600 cm⁻¹ e os estiramentos N-H do NH₂ em ca. 3400 cm⁻¹. A banda encontrada em 2928 cm⁻¹ é referente a estiramento C-H. Foschiera e colaboradores¹²⁰ modificaram a sílica com alguns compostos orgânicos e encontraram bandas semelhantes quando analisaram o espectro da sílica modificada com o composto 3-aminopropiltrimetoxissilano.

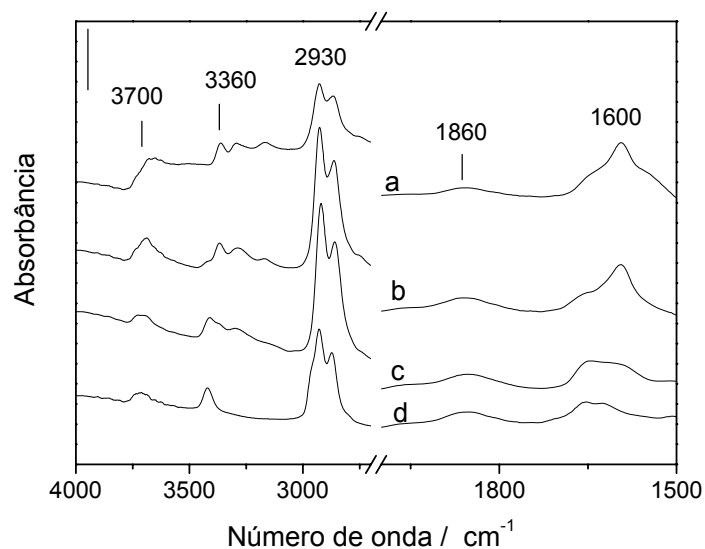


Figura 34. Espectros no infravermelho do xerogel AM_{met-c} , onde: a) 100, b) 200, c) 300 e d) 400 °C. O valor da barra é 0,20.

A Tabela XVIII apresenta o conteúdo orgânico, a área superficial, o volume de poros e o tempo de gelificação para os xerogéis sintetizados com diferentes solventes.

Tabela XVIII – Análise elementar (CHN), área superficial (BET) e volume de poros dos xerogéis sintetizados com diferentes solventes, na presença (c) e ausência (s) de catalisador.

Xerogel	Análise elementar ($\pm 0,04 \text{ mmol g}^{-1a}$)	Área superficial ($\pm 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poros ($\pm 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Tempo de gelificação (horas)
AM_{met-c}	1,96	157	0,13	236
AM_{met-s}	2,68	63	0,03	284
AM_{et-c}	2,58	120	0,14	236
AM_{et-s}	3,75	86	0,07	332
AM_{prop-c}	4,11	106	0,13	236
AM_{prop-s}	3,10	89	0,08	380
AM_{but-c}	3,50	123	0,22	380
AM_{but-s}	4,86	74	0,06	596
AM_{pent-c}	3,05	119	0,18	500
AM_{pent-s}	4,07	54	0,05	740

^a mmol de grupo orgânico por grama de material.

Pode-se observar na Tabela XVIII que os xerogéis sintetizados na presença de catalisador apresentaram área superficial e volume de poros maior em relação aos xerogéis sintetizados sem o uso de catalisador. Porém os xerogéis sintetizados na ausência de catalisador apresentaram conteúdo orgânico maior em relação aos xerogéis sintetizados com catalisador.

Em relação ao tempo de gelificação, pode-se observar que quanto maior a cadeia carbônica do solvente, maior foi o tempo de gelificação do xerogel¹⁴⁸. Esse fato pode estar relacionado com a pressão de vapor de cada álcool, que diminui com o aumento da cadeia carbônica. Conseqüentemente os xerogéis obtidos com os álcoois butanol e pentanol, que possuem as menores pressões de vapor, necessitaram de um tempo maior para a sua gelificação. Observou-se também que os xerogéis obtidos com o uso de catalisador apresentaram os menores tempos de gelificação quando comparados aos xerogéis obtidos na ausência de catalisador. Esse resultado era esperado visto que a catálise ácida aumenta a velocidade de hidrólise⁴⁰.

Na Figura 35, são mostradas as curvas de distribuição de tamanho de poros para os xerogéis sintetizados com e sem catalisador.

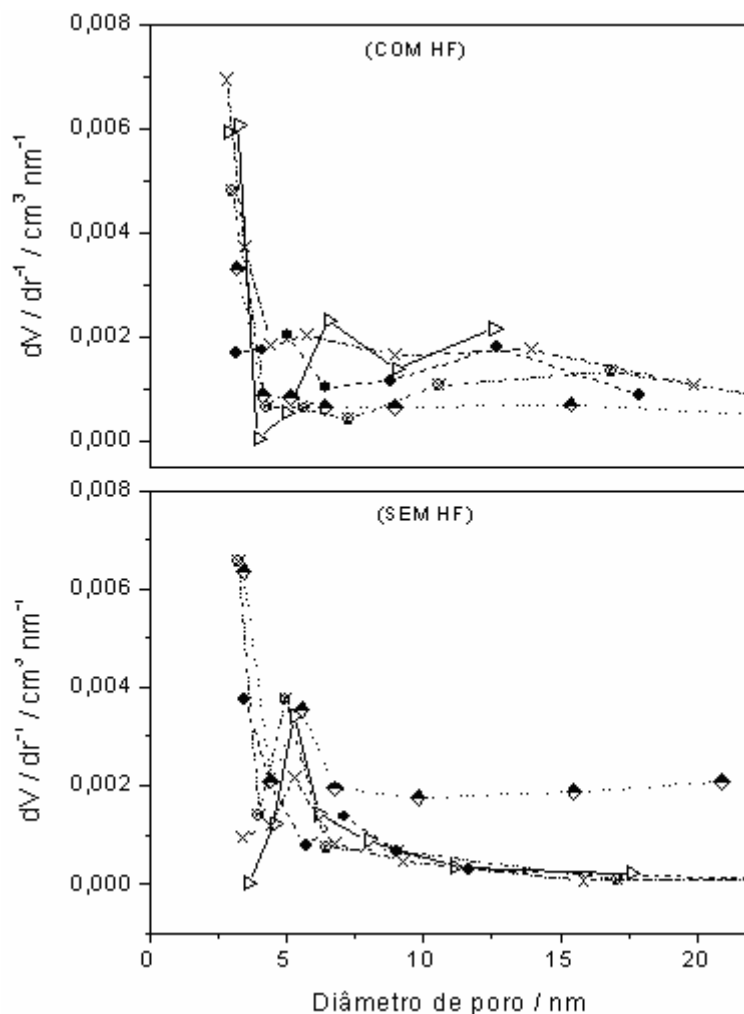


Figura 35. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis sintetizados usando diferentes solventes, com HF e sem HF. Onde: AM_{met-c} (χ), AM_{et-c} (\cdot), AM_{prop-c} (Σ), AM_{but-c} (\square), AM_{pent-c} (\otimes).

A partir das curvas de distribuição de tamanho de poros apresentadas na Figura 35, observou-se que os xerogéis sintetizados com e sem HF apresentaram diâmetro de poro em torno de 5 nm. Apesar dos xerogéis obtidos com o uso de catalisador terem apresentado um volume de poro maior do que aqueles obtidos sem HF, ambas as curvas de distribuição de tamanho de poros foram semelhantes. Deve-se ainda destacar que, no caso de alcóxidos do tipo $Si(OR)_4$, o tamanho da cadeia (determinada pela natureza do radical R) é de fundamental importância para a cinética do processo de hidrólise do alcóxido, verificando-se que, quanto maior a cadeia, mais lento é o processo de hidrólise, o que por sua vez influenciará a porosidade do composto formado⁴⁰.

As Figuras 36 e 37 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os xerogéis sintetizados com diferentes solventes na presença ou na ausência de catalisador. Verificou-se que os xerogéis gelificados na presença de catalisador apresentaram estrutura com formação de partículas primárias, independente do tamanho da cadeia do álcool usado na síntese do xerogel. Os xerogéis sintetizados sem catalisador apresentaram-se mais compactos, com exceção do xerogel sintetizado com o solvente pentanol, no qual foi possível observar a formação de partículas primárias. Esse resultado concorda com outros encontrados na literatura que mostram que os xerogéis obtidos em pH básico apresentam partículas esféricas^{3,40}.

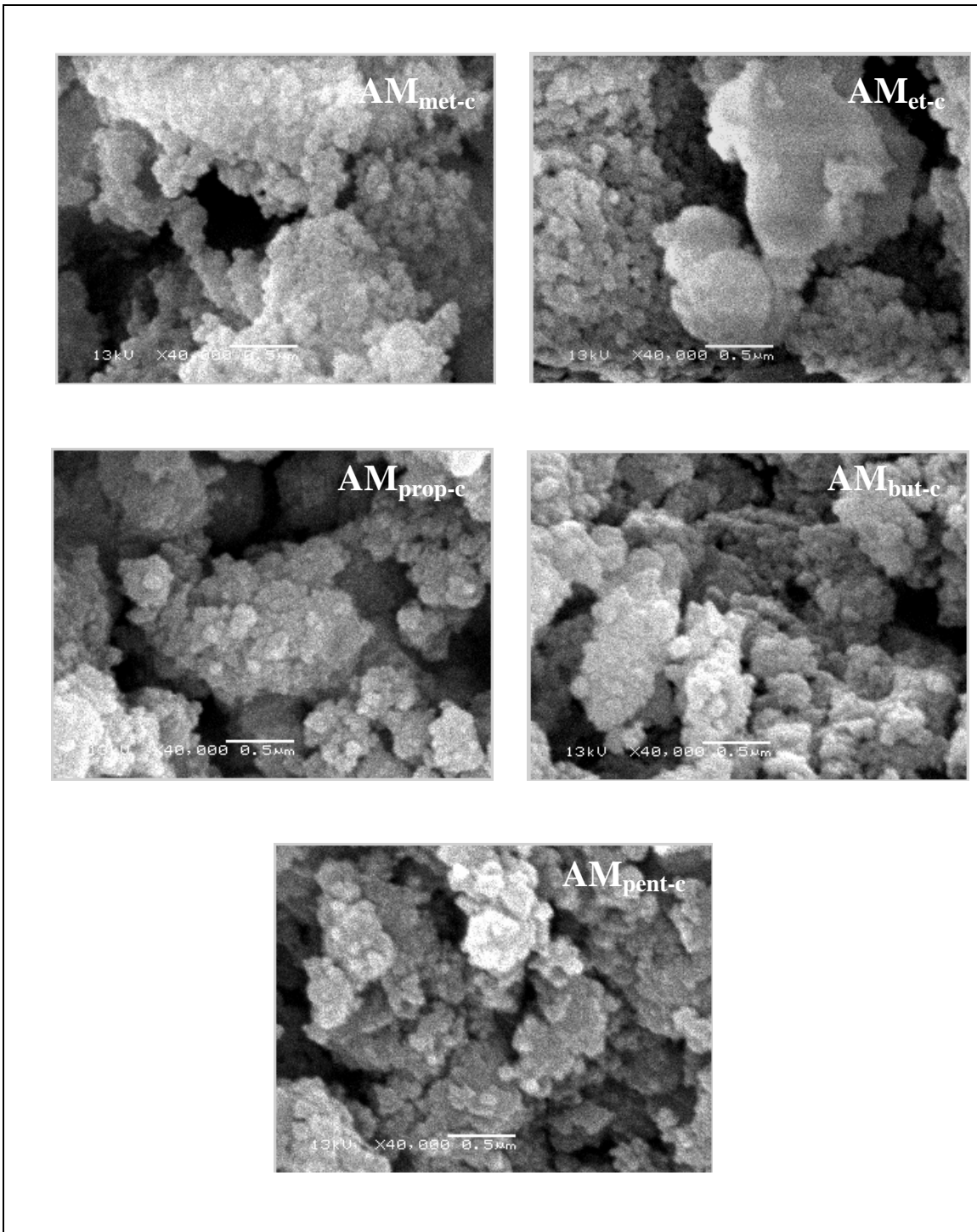


Figura 36. Imagens dos xerogéis, AM_{met-c} , AM_{et-c} , AM_{prop-c} , AM_{but-c} e AM_{pent-c} (sintetizados com catalisador) obtidas por microscopia eletrônica de varredura ampliada 40000 vezes.

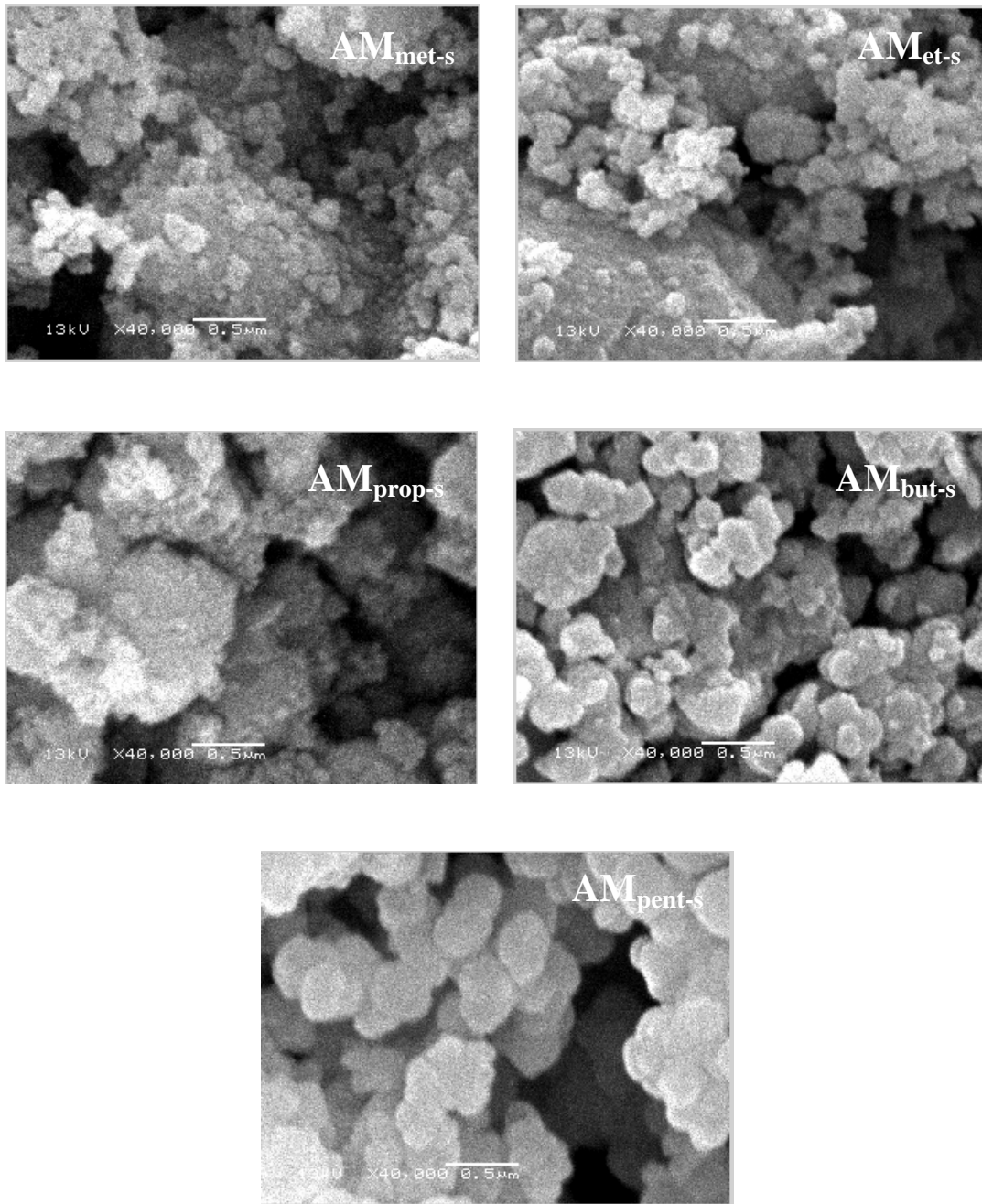


Figura 37. Imagens dos xerogéis, AM_{met-s} , AM_{et-s} , AM_{prop-s} , AM_{but-s} e AM_{pent-s} (sintetizados sem catalisador) obtidas por microscopia eletrônica de varredura ampliada 40000 vezes.

4.3.3. Estudo preliminar de adsorção de cátions metálicos nos xerogéis obtidos do 3 aminopropiltrimetoxissilano (APTMS)

Foram realizados testes com os xerogéis obtidos usando-se diferentes catalisadores e diferentes quantidades do composto orgânico (5,0 e 10,0 mmol) para se analisar a possibilidade de usá-los como adsorventes de cátions metálicos. Os cátions metálicos investigados foram Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} e os testes foram realizados em meio aquoso. Esses xerogéis não apresentaram adsorção significativa dos cátions metálicos analisados. Provavelmente esse fato é decorrente dos materiais possuírem estruturas compactas que impedem a adsorção de cátions metálicos.

Os testes de adsorção para os xerogéis obtidos na presença e na ausência de catalisador e usando diferentes solventes foram realizados em meio aquoso e com os cátions metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} . As soluções metálicas apresentaram faixas de concentrações entre $7,8 \times 10^{-4}$ a $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para o íon Cu^{2+} e $8,5 \times 10^{-4}$ a $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para o íon Ni^{2+} . A Tabela XIX apresenta os valores máximos de adsorção (N_f) para os xerogéis para a faixa de concentração investigada.

Tabela XIX. Valores máximos de adsorção, N_f , para os xerogéis obtidos usando diferentes solventes, com e sem catalisador.

Xerogel	Cobre (mmol g^{-1})		Níquel (mmol g^{-1})	
	Com HF	Sem HF	Com HF	Sem HF
AM _{met}	0,05	0,03	0,03	0,01
AM _{et}	0,08	0,05	0,03	0,01
AM _{prop}	0,08	0,11	0,05	0,05
AM _{but}	0,08	0,27	0,05	0,24
AM _{pent}	0,08	0,25	0,04	0,25

Podemos observar através da Tabela XIX que nos xerogéis onde se utilizou catalisador os valores de adsorção para o cátion metálico Cu^{2+} apresentaram pequenas variações nos valores de N_f com valor máximo de $0,08 \text{ mmol g}^{-1}$, com exceção do xerogel obtido com metanol, que apresentou o menor valor, $0,05 \text{ mmol g}^{-1}$. Observou-se ainda que os xerogéis obtidos com o metanol apresentaram os menores valores de N_f , indicando que, quanto menor a

cadeia carbônica do solvente, menores são os valores de adsorção. Os xerogéis obtidos usando os solventes butanol e pentanol sem catalisador apresentaram maiores valores de adsorção, com valores de N_f entre 0,25 e 0,27 mmol g⁻¹ para os dois cátions investigados. A eficiência de adsorção foi melhor para os xerogéis sintetizados utilizando como solventes álcoois de cadeia carbônica mais longa.

Com relação aos valores de adsorção para o íon Ni²⁺, o comportamento foi semelhante ao do íon Cu²⁺, apresentando menores valores de adsorção para os xerogéis obtidos com catalisador, com valores de N_f variando entre 0,03 e 0,05 mmol g⁻¹. Porém, os xerogéis obtidos sem catalisador apresentaram os maiores valores de N_f que foram 0,24 e 0,25 mmol g⁻¹ para os xerogéis obtidos com os solventes de maior cadeia carbônica, butanol e pentanol, respectivamente.

Esse estudo não pode ser concluído devido à quantidade insuficiente de material sintetizado, e também à impossibilidade de reproduzir a síntese. No entanto optamos por relatar esses estudos preliminares por considerá-los bastante interessantes do ponto de vista científico uma vez que os valores de N_f foram atrativos e porque não foi encontrado na literatura nenhum trabalho relacionando a capacidade de adsorção de cátions metálicos em xerogéis com os diferentes solventes utilizados na síntese.

5 – CONCLUSÃO

A sílica gel foi modificada com os grupos orgânicos *p*-anisidina, *p*-fenitidina e *p*-fenilenodiamina, usando-se o método enxerto. Os grupos orgânicos foram imobilizados de forma altamente dispersa, formando ligação covalente com a superfície da matriz sílica. A modificação foi comprovada através de análise elementar (CHN) e observada através da pequena variação nos valores das áreas superficiais distribuição de tamanho de poros das sílicas organofuncionalizadas em relação a matriz de sílica pura. Esse comportamento indica que a modificação ocorreu apenas na superfície da matriz sílica na forma de monocamada. As sílicas modificadas apresentaram boa estabilidade térmica até a temperatura de 300 °C. Essas sílicas organofuncionalizadas podem ser utilizadas para adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , em meio aquoso e etanólico. Os resultados de N_f máximos e os estudos de seletividade mostraram que todos os adsorventes obtidos apresentaram maior afinidade ao íon Pb^{2+} em ambos os meios. Testes de adsorção/dessorção sugerem a aplicação das sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de íons Pb^{2+} em solução aquosa e Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} tanto em meio aquoso como etanólico.

O xerogel 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiolpropilsílica pode ser obtido com diferentes quantidades de conteúdo orgânico. O aumento do conteúdo orgânico produz alterações microestruturais significativas, como redução da área superficial e porosidade do xerogel. Os espectros no infravermelho do xerogel ATT5 mostram bandas características de um híbrido organo-inorgânico com interface de natureza covalente, apresentando a fase orgânica estável até 400 °C. O tempo de gelificação dos xerogéis ATT50 e AAT75 diminui com o aumento da temperatura de gelificação e com a presença de catalisador, porém esses dois fatores não produziram alteração nas curvas de distribuição de tamanho de poros.

Quanto aos xerogéis obtidos do 3-aminopropiltrimetoxissilano, a variação do tipo de catalisador exerceu uma drástica influência nas propriedades morfológicas finais dos xerogéis, como área superficial, volume de poros e conteúdo orgânico. Observou-se que quanto maior o pH do sol, maior foi o conteúdo orgânico incorporado. Em pH 10 os xerogéis AM₅ (5 e 10 mmol) apresentaram a maior incorporação orgânica. Paralelamente constatou-se que o tempo de gelificação sofreu uma redução quando o valor de pH aumentou. Através dos resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura observou-se que os xerogéis gelificados em $\text{pH} \geq 6$ apresentaram partículas primárias enquanto que as amostras gelificadas em meio ácido mostraram-se mais compactas. O tempo de gelificação dos xerogéis foi influenciado pelo uso

de catalisador e pelo tipo de solvente. Os xerogéis obtidos na presença de catalisador apresentaram os menores tempos de gelificação. O tempo de gelificação também foi proporcional ao tamanho da cadeia carbônica do álcool usado como solvente. Foram encontradas semelhanças nas curvas de distribuição de tamanho de poros para as amostras obtidas na presença e na ausência de catalisador, que apresentaram poros em torno dos 5 nm. A análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou que as amostras obtidas tanto em presença como na ausência de catalisador apresentaram-se compactas, com exceção das amostras gelificadas em butanol e pentanol. A partir dos testes preliminares de adsorção dos cátions metálicos Cu^{+2} e Ni^{+2} , constatou-se que as amostras sintetizadas sem catalisador e com os solventes butanol e pentanol apresentaram valores de N_f superiores a $0,24 \text{ mmol g}^{-1}$.

Com a realização deste trabalho conclui-se que a sílica foi modificada através dos métodos propostos e que alguns dos materiais híbridos organo-inorgânicos obtidos podem ser usados para adsorver cátions metálicos em diferentes meios. Simultaneamente, o trabalho ora descrito, contribuiu para o melhor entendimento de alguns aspectos relacionadas à química do processo sol-gel de materiais híbridos, em relação aos efeitos causados pelas variáveis experimentais de síntese aqui estudadas.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sica, A. M.; Baibich, I. M.; Gigola, C. E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 195, 225.
2. Krause, J. O.; Lubbad, S.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R.; *Adv. Synth. Cat.* **2003**, 345, 996.
3. Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*; John Wiley, Nova Iorque. **1979**.
4. Foger K.; *Catal. Sci. Technol.* **1984**, 6, 227.
5. Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C. *Quím. Nova* **1999**, 22 (2), 246.
6. Airoidi, C.; Farias, R. F.; *Quím. Nova*. **2000**, 23 (4), 496.
7. Pavan, F. A.; Franken, L.; Moreira, C. A.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; Gushikem, Y. *J. Coll. Interf. Sci.* **2001**, 241, 413.
8. Dias Filho, N. L.; *J. Coll. Interf. Sci.*. **1998**, 206, 131.
9. Greenwood, N.; Earnshaw, A. *Chemistry of Elements*, Pergamon Press; Inglaterra, **1984**.
10. Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; Padilha, M. P.; *Quím. Nova* **2005**, 3, 544.
11. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Medhi, O. K. *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, Pearson Education, USA, **1993**.
12. Vieira, E. F. S.; Simoni, J. A.; Airoidi, C.; *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2249.
13. Xi, Y.; Liangying, Z.; Sasa, W.; *Sensors and Actuators B* **1995**, 24-25, 347.
14. Wang, X. X.; Veyre, L.; Lefebvre, F.; Patarin, J.; J. Basset, J. M.; *Microp. Mesop. Mater.* **2003**, 66, 169.
15. Franken, L.; Santos, L. S.; Caramão, E. B.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *Quím. Nova*, **2002**, 25 (4), 563.
16. Nakata, S.; Tanaka, Y.; Asaoka, S.; Nakamura, M.; *J. Mol. Struct.* **1998**, 441, 267.
17. Arshady, R.; *J. Chromatogr. A* **1991**, 586 (2), 181.
18. Nawrocki, J.; *J. Chromatogr. A* **1997**, 779, 29.
19. D. Barby. *Sílicas, in Characterization of Powder Surfaces*, Parfitt, G. D.; Sing, G. S. W., Academic Press, London, UK, **1976**.
20. Farias, R. F. *Química de Coordenação: fundamentos e atualidades*. Átomo, São Paulo, **2005**.
21. Vronkon, M. G.; Vlasova, N. N.; Pozhidaev, Y. N. *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, 14, 287.
22. Chung, L. S.; Macial, G. E.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3052.
23. Zhuravlev, L. T.; *Langmuir* **1987**, 3, 316.

24. Farias, R. F.; Airoidi, C.; *J. Thermal Anal.* **1998**, 53, 751.
25. Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K.; *Talanta* **2004**, 62, 1005.
26. Prado, A. G. S.; Miranda, B. S.; Jacintho, G. V. M.; *Surf. Sci.* **2003**, 542, 276.
27. Haan, J. W.; Van Der Bogaert, H. M.; Ponjeé, P. P.; Van de Vem, L. J. M.; *J. Coll. Interf. Sci.* **1986**, 110, 591.
28. Santos, M. R. M. C.; Airoidi, C.; *J. Coll. Interf. Sci.* **1996**, 183, 416.
29. Wadell, T. G.; Leyden, D. E.; de Bello, M. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5303.
30. Kubota, L. T.; Y, Gushiken; Castro, S.; Moreira, J. C.; *Coll. Surf. A* **1991**, 57 (1), 11.
31. Van Der, V. P.; Gillis-D, H. I.; Vansat, E. F.; *J. Chem. Soc.* **1990**, 86, 3751.
32. Ciola, R. *Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho*, Blücher Ltda, São Paulo, **1981**.
33. Oscik, J. *Adsorption*, John Wiley, Nova Iorque, **1982**.
34. Lochmuller, C. H.; Kersey, M. T.; *Langmuir* **1988**, 4, 572.
35. Snyder, L. R. *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, John Wiley, Nova Iorque, **1979**.
36. Bolis, V.; Fubini, B.; Marchese, L.; Martua, G.; Costa, C.; *J. Chem Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 497.
37. Chaimberg, M.; Cohen, Y. *J. Coll. Interf. Sci.* **1990**, 134, 576.
38. Price, P. M.; Clark, J. H.; Macquarie, D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 101.
39. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* **1990**, 90 (1), 33.
40. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press; Londres, **1990**.
41. Bloor, D.; Bloock, R. J.; Flemings, M. C.; Mahajan, S.; Cahn, R. W. *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Elsevier Science; Grã-Bretanha, **1994**.
42. Lev, O.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Glezer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I.; Gun, J.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 22.
43. Airoidi, C.; Farias, R. F.; *Quím. Nova.* **2004**, 27 (1), 84.
44. Arenas, L. T.; Aguirre, T. A. S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenutti, E. V.; Costa, T. M. H. *Polymer* **2003**, 44, 5521.
45. Corriu, R. J. P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1109.
46. Azolin, D. R.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 337, 3, 201.
47. Cerveau, G.; Corriu, R.J. P.; Framery, E.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3373.
48. Collinson, M. M.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1999**, 29, 289.

49. Guizard, C. G.; Julbe, A. C.; Agral, A.; *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 55.
50. Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quím. Nova* **1995**, 18, 2, 171.
51. Schubert, U.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 26, 47.
52. Alfaya, A. S.; Kubota, T. L.; *Quím. Nova* **2002**, 25, 835.
53. Brinker, C. J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 31.
54. Bryans, T. R.; Brawner, V. L.; Quitevis, E. L.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 17, 211.
55. Buckley, A. M.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Education* **1994**, 71, 599.
56. Kenneth, G. S.; *Adv. Mater.* **1998**, 15, 1243.
57. Arenas, L. T.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 28, 51.
58. Pavan, F. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Jacques, R. A.; Córdova, M. C. *Quím. Nova* **2004**, 27, 5, 730.
59. Chiang, C.; Ma, C. M.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2004**, 83, 207.
60. Fonseca, M. G.; Airoidi, C.; *Quím. Nova* **2003**, 26 (5), 699.
61. Morikawa, A.; Iyoku, Y.; Kakimoto, M-A; Imai, Y.; *J. Mater. Chem.* **1992**, 2 (7), 679.
62. Chung, C. M.; Lee, S. J.; Kim, J. G.; Jang, D. O.; *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, 331, 195.
63. José, M. N.; Prado, L. A. S. A.; *Quím. Nova* **2005**, 28 (2), 281.
64. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Anal. Chem. Acta* **2001**, 432, 201.
65. Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511.
66. Collinson, M. M.; *Microchim. Acta* **1998**, 129, 149.
67. Prado, A. G. S.; Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2206.
68. Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Padilha, C. C. F.; Padilha, P. M.; *Anal. Bional. Chem.* **2003**, 375, 574.
69. Moraes, F. V.; Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Margionte, M. A. L.; Padilha, P. M.; *Eclét. Quím.* **2003**, 28, 9.
70. Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C; *Polyhedron* **2000**, 19, 367.
71. - Epifani, M.; Leo, G.; Lomascolo, M.; Vasanelli, L.; Manna, L. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 26, 441.
72. Campos, J. D. R.; Buffon, R.; *New J. Chem.* **2003**, 27, 446.
73. Mackenzie, J. D.; Bescher, E. P.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, 13, 371.
74. Lee, S. D.; Hsiue, G. H.; Kao, C. Y.; Chang, T.; *Biomaterials* **1996**, 17, 587.
75. Sanchez, C.; Lebeau, B.; Ribot, F.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 19, 31.
76. Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; Souza de, J. R.; Torres, J. D.; *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2005**, 237, 115.

77. Terada, K.; *Anal. Sci.*, **1991**, 7, 187
78. Salem, I. A.; Salem, M. A.; Gemeay, A. H.; *J. Mol. Catal.*, **1993**, 84, 67.
79. Wasiak, W.; *J. Chromatogr. A* **1995**, 690, 93.
80. Sing, K. S. W.; Everet, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
81. Greg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption surface and porosity*, Academic Press, Nova Iorque, 1967.
82. Ruthven, D. M.; *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, Nova Iorque, **1984**.
83. Coutinho, B. M. F.; Gomes, S. A.; Teixeira, G. V.; *Quím. Nova* **2001**, 24 (6), 808.
84. Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D. J. *J. Chem. Soc.* **1960**, 1, 3973.
85. Volesky, B. *Biosorption of Heavy Metals*. Publisher CRC; USA, **1990**.
86. Baird, C. *Environmental Chemistry*; Freeman and Company, Nova Iorque, **1995**.
87. Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Duran, N.; Peralta-Zamora, P.; *Quím. Nova* **2000**, 23 (4), 504.
88. Malavolta, E. *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos*; Produquímica, São Paulo, **1994**.
89. Jordão, C. P.; Silva, A. C.; Pereira, J. L.; Brune, W.; *Quím. Nova* **1999**, 22, 47.
90. Fernandez, Y.; Maranon, E.; Castrillon, L.; Vasquez, I. J.; *Hazard. Mater.* **2005**, 126, 169.
91. Nunes, J. A. *Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais*; J. Andrade Ltda; Sergipe, **2004**.
92. Erdem, E.; Karapinar, N.; Donat, R.; *J. Coll. Interf. Sci.* **2004**, 280, 309.
93. Foust, S. A.; Wenzela, A.; Clump, W. C.; Maus, L.; Andersem, B. L. *Princípios das Operações Unitárias*, LTC, Rio de Janeiro, **1982**.
94. Zougagh, M.; Pavón, J. M. C.; Torres, A. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 2005, 381, 1103.
95. Cestari, A. R.; Bruns, R. E.; Airoidi, C.; *Coll. Surf. A* **1996**, 117, 7.
96. Macquarie, D. J.; *Green Chem.* **1999**, 1, 195.
97. Khoroshevskiy, Y.; Korneev, S.; Myerniy, S.; Kholin, Y. V.; Pavan, F. A.; Schifino, J.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J. Coll. Interf. Sci.* **2005**, 284, 424.
98. Harland, C. E.; *Íon Exchange: Theory and Practice*; Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
99. Moraes, S. V. M.; Brasil, J. L.; Milcharek, C. D.; Martins, L. C.; Laranjo, M. T.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; Lima, E. C.; *Spectrochim. Acta A* **2005**, 62, 398.

100. Gomes, A. M.; Padilha, P. M.; Moreira, J. C.; Dias Filho, N. L.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 494.
101. Kosmulski, M.; *J. Coll. Interf. Sci.* **1997**, 195, 395.
102. Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Margionte, M. A. L.; Castro, G. R.; Padilha, C. C. F.; Florentino, A. O.; Padilha, P. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15 (3), 366.
103. Matoso, E.; Kubota, L. T.; Cadore, S.; *Talanta* **2003**, 60, 1105.
104. Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Castro, Moraes, F. V.; Silva, F. A.; Padilha, C. C. F.; Oliveira, J. D.; Padilha, P. M.; *Anal. Sci.* **2004**, 20, 1029.
105. Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Padilha, C. C. F.; Padilha, P. M.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 574.
106. Prado, A. G. S.; Airoidi, C. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 432, 201.
107. Dias Filho, N. L.; Gushikem, Y.; Franco, D. W.; Schultz, M. S.; Vasconcellos, L. C. G.; *Coll. Surf. A* **1998**, 141, 181.
108. Dias Filho, N. L.; *Coll. Surf. A* **1998**, 144, 219.
109. Dias Filho, N. L.; Gushikem, Y.; Polito, W. L. Moreira, J. C.; Ehirim, E. O.; *Talanta*, **1995**, 42, 1625.
110. Vandescateele, C.; Block, C. B. *Modern methods for trace element determination*; John Wiley, Nova Iorque, **1993**.
111. Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Nova Iorque, 1999.
112. Skoog, A. L.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, USA, **1992**.
113. Oliveira, A. P. Determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn, Ni, em álcool etílico hidratado combustível por Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. 2002. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2002.
114. Ngeontae, W.; Aeungmaitrepirom, W.; Tuntulani, T. *Talanta* **2007**, 71, 1075.
115. Torres, J. D.; Faria, E. A.; Prado, A. G. S.; *J. H*116. Nagata, N.; Kubota, L. T.; Bueno, M. I. M. S.; Zamora, P.G. P. *J. Coll. Interf. Sci.* **1998**, 200, 121.
117. Silva, E. L.; Martins, A. O.; Valentini, A.; de Fávere, V. T.; Carasek, E.; *Talanta* **2004**, 64, 181.
118. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 3.
119. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
120. Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E.V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 159.

121. Gay, D. S. F.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *34*, 189.
122. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenutti, E. V.; Jornada, J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *220*, 195.
123. Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *J. Thermal. Anal. Calorim.* **2002**, *68*, 199.
124. Cónsul, J. M. D.; Baibich, I. M.; Benvenutti, E. V.; Thiele, D.; *Quim. Nova.* **2005**, *28*, 393.
125. Arenas, L.T.; Simon, N. M.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Lima E. C.; Benvenutti, E. V.; *Eclet. Quim.* **2006**, *31*, 53.
126. Passos, C. G.; Ribaski, F. S.; Simon, N. M.; Martins, L. C.; dos Santos Jr, A.A; Vaghetti, J. C. P.; Benvenutti, E. V.; Lima, E. C.; *J. Coll. Interf. Sci.* **2006**, *302*, 396.
127. Leyden, D. E.; Luttrell, H. G. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1612.
128. Dias Filho, N. L. *Mikrochimica Acta* **1999**, *130*, 233.
129. Lessi, P.; Dias Filho, N. L.; Moreira, J. C.; Campos, J. T. S.; *Anal. Chim. Acta.* **1996**, *327*, 183.
130. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics* 81th Edition, **2000-2001**.
131. Goswami, A.; Singh, A. K.; Venkataramani, B. *Talanta*, **2003**, *60*, 1141.
132. Sales, J. A. A.; Faria, F. P.; Prado, A. G. S.; Airoidi, C. *Polyhedron* **2004**, *23*, 719.
133. Pavan, F. A.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V. *Coll. Surf. A: Physicoch. Engin. Aspects* **2003**, *226*, 95.
134. Pavan, F. A.; Lucho, A. M. S.; Gonçalves, R. S.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V. *J. Coll. Interf. Sci.* **2003**, *263*, 688.
135. Gurnami, V.; Singh, A. K.; Venkataramani, B. *Analy. Chim. Acta* **2003**, *485*, 221.
136. Zohuriaan-Mehr, M. J.; Pourjavadi, A.; Salehi-Rad, M. *Reac. Funct. Polym.* **2004**, *61*, 23.
137. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Belfast, **1990**.
138. M Akl, M. A. A.; Kenawy, I. M. M. Lasheen, R. R.; *Microchem. J.* **2004**, *78*, 143.
139. Mahmoud, M. E.; *Anal. Lett.* **2002**, *35*, 1251.
140. Pavan, F. A.; Leal, S.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; Gushikem, Y. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, *23*, 129.
141. Prado, A. G. S.; Sales, J. A. A.; Carvalho, R. M.; Rubim, J. C.; Airoidi, C. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *333*, 61.

142. Sales, J. A. A.; Prado, A. G. S.; Airoidi, C. *Polyhedron* **2002**, 21, 2647.
143. Pavan, F. A.; Magalhães, W. F.; de Luca, M. A.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, 311, 54.
144. Schubert, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
145. Ryo, R.; Ko, C. H.; Kruk, M.; Antoschshuk, V.; Jaroniec, M.; *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 100, 11465.
146. Benvenuti, E. V. Antimônio (V) disperso na superfície da sílica gel. Síntese, Caracterização e Propriedades. Campinas, **1992**. 119p. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
147. Foschiera, J. L. Modificação da superfície de sílica gel com grupos aromáticos para aplicação na pré-concentração de compostos fenólicos em meio aquoso. Porto Alegre, **1999**. 73p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
148. Gay, D. S. F. Monitoramento morfológico do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina) propil/sílica obtido sob diferentes condições de síntese. Porto Alegre, **2005**. 53p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
149. Beaudet, L.; Hossain, K. Z.; Mercier, L. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 327.
150. Kim, S. M.; Chakrabarti, K.; OH, E. O.; Whang, C. M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 27, 149.
151. Yoldas, B. *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 63, 145.
152. Tigner, I. C.; Fischer, P.; Bohnem, F. M.; Rehage, H.; Maier, W. F. *Microp. Mater.* **1995**, 5, 77.
153. Nassar, E. J.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y. *Quím. Nova* **2002**, 25, 27.
154. Corriu, R. P. J.; Leclerq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1421.
155. Sing, K. S. W. *Adv. Coll. Interf. Sci.* **1998**, 76-77, 3.

7. TRABALHOS GERADOS

Artigo aceito para publicação

Vilar, R. B. C.; Jesus, A.; Benvenutti, E. V.; Silva, M. M. Sílica quimicamente modificada com os grupos *p*-anisidina, *p*-fenitidina e *p*-fenilenodiamina usada como adsorvente para Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em soluções aquosa e etanólica. **Química Nova** no prelo, 2007.

Resumos de trabalhos em congressos

Vilar, R. B. C.; Piatnicki, C. M. S.; Jesus, A.; Benvenutti, E. V.; Silva, M. M. *Influência do grau de incorporação orgânica na porosidade do xerogel híbrido 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2tiopropilsílica*. **XI Encontro de Química da Região Sul**, 2003, Pelotas - RS.

Vilar, R. B. C.; Jesus, A.; Silva, M. M.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *Influência das condições experimentais de síntese, pH e catalisador nas propriedades morfológicas do xerogel aminopropilsílica*. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 2004, Porto Alegre - RS.

Vilar, R. B. C.; Jesus, A.; Silva, M. M.; Benvenutti, E. V. *Pré-concentração de cátions metálicos utilizando sílica organicamente modificada: estudo da potencialidade de adsorção*. **13º Encontro Nacional de Química Analítica**, 2005, Niterói – RJ.

Vilar, R. B. C.; Jesus, A.; Moro, C. C.; Silva, M. M.; Benvenutti, E. V. *Características morfológicas do xerogel aminopropilsílica obtido em diferentes condições de síntese*. **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2005, Poços de Caldas – MG.

Vilar, R. B. C.; Carolina, W. S.; Arenas, L. T.; Moro, C. C.; Benvenutti, E. V.; Costa, T. M. H. *Obtenção do xerogel de sílica com alta área superficial*. **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2005, Poços de Caldas – MG.

Vilar, R. B. C.; Jesus, A.; Benvenuti, E. V.; Silva, M. M. *Estudo da potencialidade de adsorção de cobre, níquel, cádmio e chumbo em ormosils*. **XIII Encontro de Química da Região Sul**, 2005, Florianópolis – SC.

Jesus, A.; Vilar, R. B. C.; Silva, M. M.; Benvenuti, E. V. *Síntese do xerogel aminopropilsilica com diferentes solventes: Determinação de suas características morfológicas e adsorventes*. **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2006, Águas de Lindóia – SP.