

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

*Síntese, caracterização e propriedades do polímero
cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano
silsesquioxano*

Dissertação de Mestrado

Leliz Ticoná Arenas

Porto Alegre, abril de 2003

O presente trabalho foi desenvolvido no Instituto de Química da UFRGS entre abril de 2001 e março de 2003, inteiramente por mim, Leliz Ticono Arenas, salvo eventuais colaborações devidamente referenciadas, sob orientação da professora Doutora Tania Maria Haas Costa e co-orientação do professor Doutor Edilson Valmir Benvenuti.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Maria Augusta de Luca.

Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dra. Katia Bernardo Gusmão

Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dra. Dione Silva Corrêa

Instituto de Química - ULBRA

Aos meus pais, Andrés e Dominga, pela minha vida e pelo espírito de luta que souberam transmitir aos filhos, acreditando que a educação é a melhor herança.

Aos meus irmãos, por compartilharem alegrias e ensinamentos no escalar da vida.

Eu dedico este trabalho

AGRADECIMENTOS

- Agradeço especialmente aos professores Tania Maria Haas Costa e Edilson Valmir Benvenuti, pela orientação, atenção, compreensão e amizade que contribuíram muito para meu crescimento profissional e pessoal. Sem os quais, com certeza não seria possível realizar este trabalho.
- Ao professor Celso Camilo Moro, pela orientação e contribuição neste trabalho.
- Ao professor Éder Cláudio Lima, pela colaboração neste trabalho.
- À Capes pela bolsa de estudos.
- À Alexandra e Tanira pela sua ajuda no laboratório e amizade.
- A todos os colegas do Laboratório de Sólidos e Superfícies - Flávio, Daniel, Sandra, Helena, Michely, Marina, Sidinei, Alberto e outros - que tornaram os momentos de trabalho bastante agradáveis, assim como pela sua ajuda e compreensão.
- À Alzira, pela cooperação e amizade.
- A todos os professores e funcionários do Instituto de Química que, de diferentes maneiras, contribuíram na realização deste trabalho.
- Aos meus irmãos Edy e Norma, pela sua compreensão e apoio nos momentos difíceis.

A todos, a minha infinita gratidão.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

1. “Síntese do cloreto de dabconiopolisilsesquioxano: um polímero solúvel em água”, Leliz T. Arenas, Alexandra Langaro, Yoshitaka Gushikem, Celso C. Moro, Edilson V. Benvenuti e Tania M. H. Costa, *IX Encontro de Química da Região Sul*, Londrina, novembro de 2001.
2. “Propriedades do Cloreto de Dabconiopolisilsesquioxano”, Leliz T. Arenas, Alexandra Langaro, Yoshitaka Gushikem, Celso C. Moro, Edilson V. Benvenuti e Tania M. H. Costa. *25ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poço de Caldas, maio de 2002.
3. “3-n-Propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octanechloride Silsesquioxane: a New Water Soluble Polymer”, Leliz T. Arenas, Alexandra Langaro, Yoshitaka Gushikem, Celso C. Moro, Edilson V. Benvenuti e Tania M. H. Costa, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, 28, 51.
4. “3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octanechloride/silica hybrid xerogel. A morphologic study in relation to the organic content”, Leliz T. Arenas, Tanira A. S. Aguirre, Alexandra Langaro, Yoshitaka Gushikem, Edilson V. Benvenuti e Tania M. H. Costa, *Polymer*, **2003**, 44, 5521.
5. “A water soluble 3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octanechloride silsesquioxane polymer grafted onto Al/SiO₂ surface. Metal sorption properties study”, Leliz T. Arenas, Reinaldo S. Gonçalves, Yoshitaka Gushikem, Celso C. Moro, Edilson V. Benvenuti, e Tania M. H. Costa, *J. Braz. Chem. Soc.* (submetido).
6. “Adsorption of CdCl₂ on dabco/silica sol-gel hybrid material. The Influence of the morphology on the metal adsorption capacity”, Leliz T. Arenas, Júlio C. P. Vaghetti, Eder C. Lima, Edilson V. Benvenuti, e Tania M. H. Costa, *Mater. Lett.* (aceito).

SUMÁRIO

	Pg
Lista de Figuras.....	<i>viii</i>
Lista de tabelas.....	<i>xi</i>
Abreviaturas.....	<i>xii</i>
Resumo.....	<i>xiii</i>
Abstract.....	<i>xiv</i>
1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1- Materiais híbridos organo inorgânicos.....	3
1.1.1- Silsesquioxanos.....	4
1.2- O método sol-gel de síntese.....	6
1.3- A superfície de materiais	9
2- OBJETIVOS.....	10
3- PARTE EXPERIMENTAL.....	12
3.1- Síntese dos polímeros, cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabiciclo [2.2.2] octano silsesquioxano, com relação molar TEOS/dabcosil de 0 a 1,5.....	13
3.1.1- Obtenção do Precursor orgânico, cloreto de 3-n-propiltrimetoxisilano-1-azônia-4-azabiciclo[2.2.2]octano (dabcosil).....	13
3.1.2- Obtenção dos polímeros dabcosilsesquioxano.....	13
3.2- Caracterização.....	14
3.2.1- Solubilidade em água.....	14
3.2.2- Espectroscopia no infravermelho.....	14
3.2.3- Análise termogravimétrica.....	15
3.3- Propriedades	15
3.3.1- Impregnação do dabcosilsesquioxano na superfície da sílica, alumina γ e a sílica recoberta com óxido de alumínio.....	15
3.3.1.1- Cobertura de óxido de alumínio sobre a superfície de sílica (Al/SiO ₂).....	15
3.3.1.1.1- Determinação de alumínio enxerto sobre a superfície de Al/SiO ₂	15

3.3.1.2- Processo de impregnação	16
3.3.1.3- Análise no infravermelho da sílica gel, Al/SiO ₂ e dabcosilsesquioxano com relação molar de 0,33 impregnado sobre Al/SiO ₂	16
3.3.1.4- Obtenção de isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da sílica gel, Al/SiO ₂ e dabcosilsesquioxano com relação molar de 0,33 impregnado sobre Al/SiO ₂	17
3.3.1.5- Determinação do dabcosilsesquioxano que lixivia em água da superfície da matriz.....	18
3.3.2.- Retenção dos íons metálicos Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Cd ²⁺ sobre a superfície do Al/SiO ₂ impregnado com dabcosilsesquioxano.....	18
3.3.2.1- Obtenção de isothermas de adsorção de metais.....	18
3.3.2.1.1- Determinação de cátions Cu ²⁺	19
3.3.2.1.2- Determinação dos cátions Zn ²⁺ e Cd ²⁺	19
3.3.2.2- Estudo de seletividade.....	20
3.3.2.2.1- Preparação das amostras.....	20
3.3.2.2.2- Determinação de íons metálicos por polarografia.....	20
3.4- Síntese dos polímeros híbridos, cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo [2.2.2] octano silsesquioxano, com relação molar TEOS/dabcosil de 1,5 a 49..	21
3.5- Caracterização.....	22
3.5.1- Análise elementar CHN.....	22
3.5.2- Análise no infravermelho.....	23
3.5.3- Análise termogravimétrica.....	23
3.5.4- Obtenção de isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	23
3.5.5- Microscopia eletrônica de varredura.....	23
3.6- Aplicação na adsorção de íons cádmio.....	23
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1- Síntese e caracterização dos polímeros, cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo [2.2.2] octano silsesquioxano, com relação molar TEOS/dabcosil de 0 a 1,5.....	26

4.1.1- Propriedades e aplicações dos polímeros dabcosilsesquioxano, com relação molar TEOS/dabcosil de 0 a 1,5.....	33
4.2- Síntese e caracterização dos polímeros híbridos, cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano, com relação molar TEOS/dabcosil de 1,5 a 49.....	40
5- CONCLUSÕES.....	48
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

LISTA DE FIGURAS

	Pg
Figura 1. Híbridos da classe I.....	4
Figura 2. Reações para a obtenção de silsesquioxanos.....	5
Figura 3. Reação para a obtenção de silsesquioxanos em ponte.	6
Figura 4. Esquema de transição do método sol-gel.....	7
Figura 5. Esquema geral das etapas seguidas numa reação no método sol-gel.....	8
Figura 6. Esquema da cela de quartzo IV utilizada para análise dos materiais no infravermelho.....	16
Figura 7. Esquema do aparelho volumétrico utilizado para as medidas de pressão.....	17
Figura 8. Esquema do sistema eletroquímico, usado para fazer as análises de seletividade.....	21
Figura 9. Solubilidade em água a 25°C dos polímeros dabcosilsesquioxano com relação molar de 0 a 1,5.....	28
Figura 10. Espectro no infravermelho das amostras poliméricas dabcosilsesquioxano com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. a) 0; b) 0,05; c) 0,18; d) 0,33; e) 0,54; f) 1,0; g) 1,5 e h) gel de sílica	30
Figura 11. Espectro no infravermelho das amostras poliméricas dabcosilsesquioxano mostrando a região de deformação angular da água, obtida para diferentes relações molares TEOS/dabcosil. a) 0; b) 0,05; c) 0,18; d) 0,33; e) 0,54; f) 1,0; g) 1,5 e h) gel de sílica.....	31

Figura 12. Curvas termogravimétricas dos polímeros dabcosilsesquioxano obtidos com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. a) 0; b) 0,05; c) 0,18; d) 0,33; e) 0,54 e f) 1,0.	32
Figura 13. Lixiviação em água da fase orgânica de superfícies de matrizes impregnadas com o polímero dabcosilsesquioxano com uma relação molar TEOS/dabcosil de 0,33.....	34
Figura 14. Lixiviação da fase orgânica em água da superfície de Al/SiO ₂ impregnado com dabcosilsesquioxano com diferente relação molar TEOS/dabcosil.....	34
Figura 15. Espectro no infravermelho da sílica pura, sílica enxertada com um filme de óxido de alumínio (Al/SiO ₂) e o dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil 0,33 impregnado sobre Al/SiO ₂	35
Figura 16. Distribuição do tamanho de poros da sílica pura, sílica enxertada com um filme de óxido de alumínio (Al/SiO ₂) e o dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil 0,33 impregnado sobre Al/SiO ₂	36
Figura 17. Isotermas de adsorção do CuCl ₂ , ZnCl ₂ e CdCl ₂ em etanol absoluto a 25°C.	37
Figura 18. Polarogramas obtidos para as soluções: padrões e para as soluções contendo os íons metálicos após o contato com Al/SiO ₂ -dabcosilsesquioxano 0,33. O tempo de pré-concentração foi de 10 s em -1,20 V, a velocidade de varredura de potencial foi de 0,020 V s ⁻¹	39
Figura 19. Espectro no infravermelho dos xerogéis obtidos com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. 1,5 (X1,5), 3 (X3), 9 (X9), 19 (X19) e 49 (X49).....	42
Figura 20. Curvas termogravimétricas dos xerogéis obtidos com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. 1,5 (X1,5), 3 (X3), 9 (X9), 19 (X19) e 49 (X49).....	43
Figura 21. Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos xerogéis obtidos com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. 1,5 (X,5), 3 (X3), 9 (X9), 19 (X19) e 49 (X49).....	44

Figura 22. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis obtidos com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. 1,5 (X1,5), 3 (X3), 9 (X9), 19 (X19) e 49 (X49).....	45
Figura 23. Micrografias dos xerogéis com relação molar TEOS/dabcosil. 1,5 (X1,5) e 19 (X49).....	46
Figura 24. Isotermas de adsorção do Cd ²⁺ em solução aquosa a 25°C dos xerogéis X3 e X9	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros da síntese dos polímeros dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil de 0 a 1,5.....	14
Tabela 2. Parâmetros da síntese dos polímeros híbridos dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil de 1,5 a 49.....	22
Tabela 3. Massas dos polímeros que contém 1 mol de grupo orgânico.....	28
Tabela 4. Competitividade e seletividade dos íons metálicos em solução etanólica na superfície de Al/SiO ₂ -dabcosilsesquioxano 0,33, obtidos por polarografia.....	40
Tabela 5. Análise elementar CHN e dados da análise morfológica.....	41

ABREVIATURAS

Dabco - 1,4 diaza biciclo octano.

Dabcosil - Cloreto de 3-n-propiltrimetoxisilano-1-azônia-4-azabiciclo[2.2.2]octano.

Dabcosilsesquioxano - Cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabiciclo[2.2.2]octano silsesquioxano

CPTMS – 3-cloropropiltrimetoxisilano.

TEOS - Tetraetilortosilicato.

TMOS - Tetrametilortosilicato.

TGA - Análise termogravimétrica.

EDS - Espectroscopia por dispersão de elétrons.

BJH - Barret, Joyner e Halenda.

ECS - Eletrodo de calomelano saturado.

BET - Brunauer, Emmett e Teller.

MEV - Microscopia eletrônica de varredura.

RESUMO

Neste trabalho encontra-se descrita a síntese do polímero híbrido organo inorgânico, cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo [2.2.2] octano silsesquioxano (dabcosilsesquioxano), através do método sol-gel. O polímero foi obtido por reação entre o precursor orgânico cloreto de 3-n-propiltrimetoxisilano-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano (dabcosil), obtido em nosso laboratório, e o precursor inorgânico tetraetilortosilicato (TEOS) usando relações molares TEOS/dabcosil de 0 até 49, em meio ácido (pH entre 3 e 4). A caracterização destes materiais, realizada por espectroscopia no infravermelho e por análise termogravimétrica, comprovou que são materiais híbridos e que eles apresentam uma estabilidade térmica até 300°C.

Os polímeros com alto grau de conteúdo orgânico mostraram-se solúveis em água e foram facilmente depositados sobre matrizes de sílica, alumina e sílica modificada com um filme de óxido de alumínio (Al/SiO₂). Estudos da lixiviação dos polímeros em água, nestas matrizes, mostraram que os mesmos tem melhor aderência na matriz de Al/SiO₂. O polímero dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil 0,33 impregnado na matriz Al/SiO₂ foi usado como adsorvente para CuCl₂, ZnCl₂ e CdCl₂ em solução etanólica, sendo que a capacidade de adsorção dos cloretos metálicos seguiu a ordem CdCl₂ > ZnCl₂ > CuCl₂. A seletividade para a adsorção dos íons metálicos, em situação competitiva, também foi estudada. Os melhores resultados foram encontrados para o cádmio.

Os materiais híbridos com menor grau de incorporação orgânica, mostraram-se insolúveis em água. A morfologia destes polímeros foi estudada através da microscopia eletrônica de varredura e de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, sendo então obtidas a área superficial específica, a distribuição de tamanho de poros e uma estimativa do tamanho médio de partículas. Um estudo exploratório da potencialidade destes materiais como adsorventes de cátions cádmio em solução aquosa mostrou resultados muito positivos.

ABSTRACT

In this work, it was described the synthesis of hybrid organic-inorganic polymer 3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octane chloride silsesquioxane (dabcosilsesquioxane) by using the sol-gel method. The polymer was obtained by reaction of the organic precursor 3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octane chloride (dabcosil), obtained in our laboratory, with the inorganic precursor tetraethylorthosilicate (TEOS) using molar ratios TEOS/dabcosil between 0 and 49, in acid medium (pH range 3-4). The characterization of these materials was carried out by infrared spectroscopy and thermalgravimetric analysis and showed that they are hybrid materials thermally stable up to 300 °C.

The polymers with high organic content were water soluble, and they were immobilized in matrices like silica, alumina and silica previously modified with aluminum oxide film (Al/SiO₂). The water leaching of these polymers grafted in the cited matrices showed that they were better retained on the Al/SiO₂. The dabcosilsesquioxane polymer with the molar ratio of 0.33 grafted on Al/SiO₂ was used as metal sorbent for CuCl₂, ZnCl₂ and CdCl₂ from ethanol solution. The metal adsorption capacity was CdCl₂ > ZnCl₂ > CuCl₂. The selectivity for metal adsorption, in competitive situations, was also studied. The best results were achieved for cadmium.

The hybrid materials with lower organic content were water insoluble. The morphology of these samples was studied by scanning electron microscopy and N₂ adsorption-desorption isotherms. It was possible to estimate the average particle size, surface area and pore size distribution. In a preliminary study it was observed that the insoluble polymers present high metal adsorption capacity for divalent cadmium from aqueous solution.

1- INTRODUÇÃO

Recentemente tem despertado considerável interesse na comunidade científica a modificação de sílicas comerciais micrométricas ou nanométricas, com grupos orgânicos, com a finalidade de adsorver íons metálicos de soluções etanólicas ou aquosas¹⁻⁴, na preconcentração e posterior análise de íons metálicos no nível de traços⁵⁻⁷, e para a separação e determinação de íons metálicos usando cromatografia líquida de alta resolução^{8,9}.

Dentre os grupos orgânicos que estão sendo utilizados para modificar a superfície da sílica gel, um que tem atraído bastante atenção é o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (dabco). O material obtido com esta modificação reportado por Moreira e colaboradores² é muito interessante, principalmente devido a sua habilidade para formar complexos estáveis com estequiometria ligante : metal 1:1. A sílica gel funcionalizada com dabco também mostrou seletividade para o íon perclorato; esta propriedade tornou possível o desenvolvimento de um sensor potenciométrico novo para a determinação deste íon¹⁰. Adicionalmente este grupo orgânico pode ser usado como catalisador na síntese de sílica pelo método sol-gel¹¹.

A imobilização de grupos dabco quimicamente ligados à superfície de uma matriz de sílica comercial foi realizada até agora pelo método do enxerto da seguinte forma: primeiro reagindo a sílica gel com 3- cloropropiltrimetoxisilano e em seguida efetuando uma reação do produto resultante com o dabco².

Considerando as interessantes aplicações do dabco, a tentativa de obter materiais com alto grau de funcionalização deste grupo orgânico sobre uma matriz de sílica nos pareceu oportuna. O nosso trabalho teve início na preparação de novos materiais híbridos organo inorgânicos com diferentes graus de relação molar dabco/sílica através de procedimento diferente daquele utilizado até agora, pois foi adotado o método sol-gel de síntese. Os materiais obtidos contém grupos cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano incorporados e foram chamados de polímeros silsesquioxano e híbridos silsesquioxanos de acordo com a relação molar dabco/sílica. Os polímeros com alto grau de conteúdo orgânico apresentaram propriedades interessantes como solubilidade em água, e a facilidade com que podem ser impregnadas em diferentes matrizes, como sílica, alumina e sílica modificada com um filme de óxido de alumínio. A impregnação destes três substratos com os polímeros e estudos da lixiviação do polímero em água nestas matrizes é apresentada neste trabalho. O polímero impregnado na matriz de sílica modificada com óxido de alumínio foi utilizado para adsorção de íons metálicos a partir de soluções etanólicas.

Também foram sintetizados materiais híbridos com menor grau de incorporação orgânica em sua estrutura, que se mostraram insolúveis em água, e neste trabalho é

apresentado um estudo da morfologia destes polímeros. Um estudo exploratório da potencialidade destes polímeros como adsorventes de cátions cádmio foi realizado.

1.1- Materiais híbridos organo inorgânicos

O interesse de combinar as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um desafio que se iniciou na era industrial. Enquanto o conceito de híbrido ainda não era mencionado nesta época, no desenvolvimento da indústria de polímeros a adição de componentes inorgânicos já recebia destaque considerável. Cargas inorgânicas (minerais, argila, talco, etc.) eram adicionadas aos polímeros com a finalidade de melhorar algumas propriedades dos mesmos.

O conceito de material híbrido organo inorgânico surgiu no final do século XX, no momento em que se iniciou o desenvolvimento de materiais mais sofisticados com alto valor agregado¹³⁻¹⁴. Os polímeros orgânicos usualmente apresentam propriedades como a tenacidade e flexibilidade. Por outro lado polímeros inorgânicos possuem alta estabilidade térmica, química e boas propriedades mecânicas. A obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos, muitos deles envolvendo espécies poliméricas, tornou-se uma boa alternativa para a produção de novos materiais que combinam todas essas características¹⁴⁻¹⁹. Estes materiais têm apresentado aplicações potenciais em muitos campos, tais como adesivos²⁰, na tecnologia de componentes ópticos²¹, de sensores²² e membranas artificiais^{23,24}, em recobrimento de superfície²⁵, e como suporte de catalisadores²⁶. Os materiais híbridos organo-inorgânicos podem ser considerados como materiais bifásicos, constituídos pela combinação das fases orgânica e inorgânica, combinadas a nível molecular, nanométrico ou sub-micrométrico^{14,15,17}. Pelo tamanho reduzido das fases, as propriedades destes materiais não são apenas a soma das contribuições individuais de ambas fases; mais que isto a interface formada tem uma influência considerável. Assim, as propriedades destes materiais estão fortemente relacionadas com as propriedades dos componentes individuais, com a forma como estes componentes estão distribuídos, com a morfologia do sistema e com as características interfaciais.

De acordo com a natureza da interface os materiais híbridos são classificados em duas classes, classe I e classe II¹⁹. Os híbridos da classe I correspondem a sistemas onde moléculas, oligômeros ou polímeros são misturados apenas fisicamente, apresentando

interações entre as fases, como ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals. Já nos híbridos da classe II as duas fases são ligadas por ligações fortes como iônicas ou covalentes.

Um dos exemplos clássicos de híbridos da classe I são os formados pela dispersão de corantes orgânicos numa rede inorgânica obtida pela hidrólise e condensação de alcóxidos inorgânicos, pelo método sol-gel¹⁹. Na Figura 1 se esquematiza o processo que acontece.

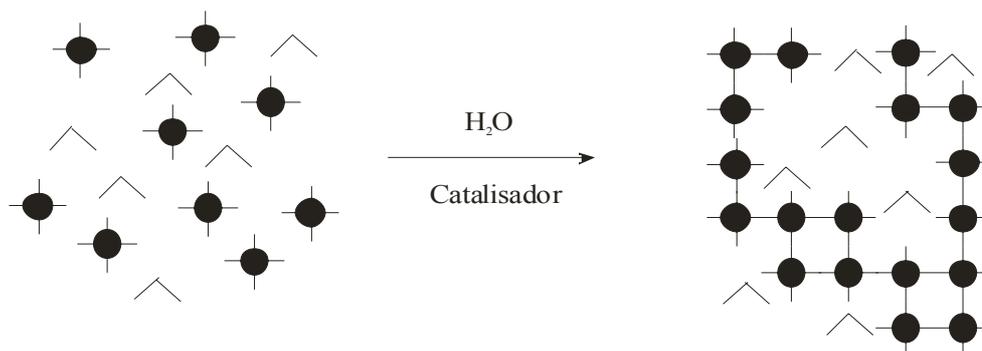


Figura 1. Híbridos da classe I.

Nos híbridos da classe II, a rede inorgânica, que também pode ser gerada *in situ*, liga-se covalentemente durante sua formação ao componente orgânico, permitindo uma melhor distribuição entre as fases. No caso dos híbridos onde a fase inorgânica é a sílica, a incorporação do componente orgânico à rede de sílica pode ser efetuada com a utilização de organossilanos adequadamente funcionalizados. Estes silanos permanecem entre os dois componentes através de ligações Si-C, usualmente estáveis nas condições de processamento do material.

1.1.1- Silsesquioxanos

Os polímeros silsesquioxanos (SSQO) são uma classe muito interessante de materiais híbridos organo inorgânicos a base de sílica, que contêm um alto grau de incorporação de grupos orgânicos. São materiais tridimensionais de estruturas poliédricas que podem ser descritas pela fórmula genérica $(\text{RSiO}_{3/2})_n$, onde R é o grupo orgânico que encontra-se pendente^{27,29,30}. Estes materiais podem ser obtidos por condensação hidrolítica de trialcoxissilanos: $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ como se mostra na Figura 2, e as estruturas que usualmente

adquirem podem ser ordenadas, denominando-se T8, ou podem apresentar uma estrutura completamente fortuita²⁸.

Quando os trialcoxissilanos são condensados com monômeros que tem alto nível de funcionalidade como o tetraetilortosilicato (TEOS) ou tetrametilortosilicato (TMOS) (Figura 2), o material híbrido é denominado também como silsesquioxano/silicato híbrido²⁸. A morfologia destes materiais é influenciada pela relação $\text{RSi(OR')}_3/\text{TEOS}$ e pelas condições de síntese.

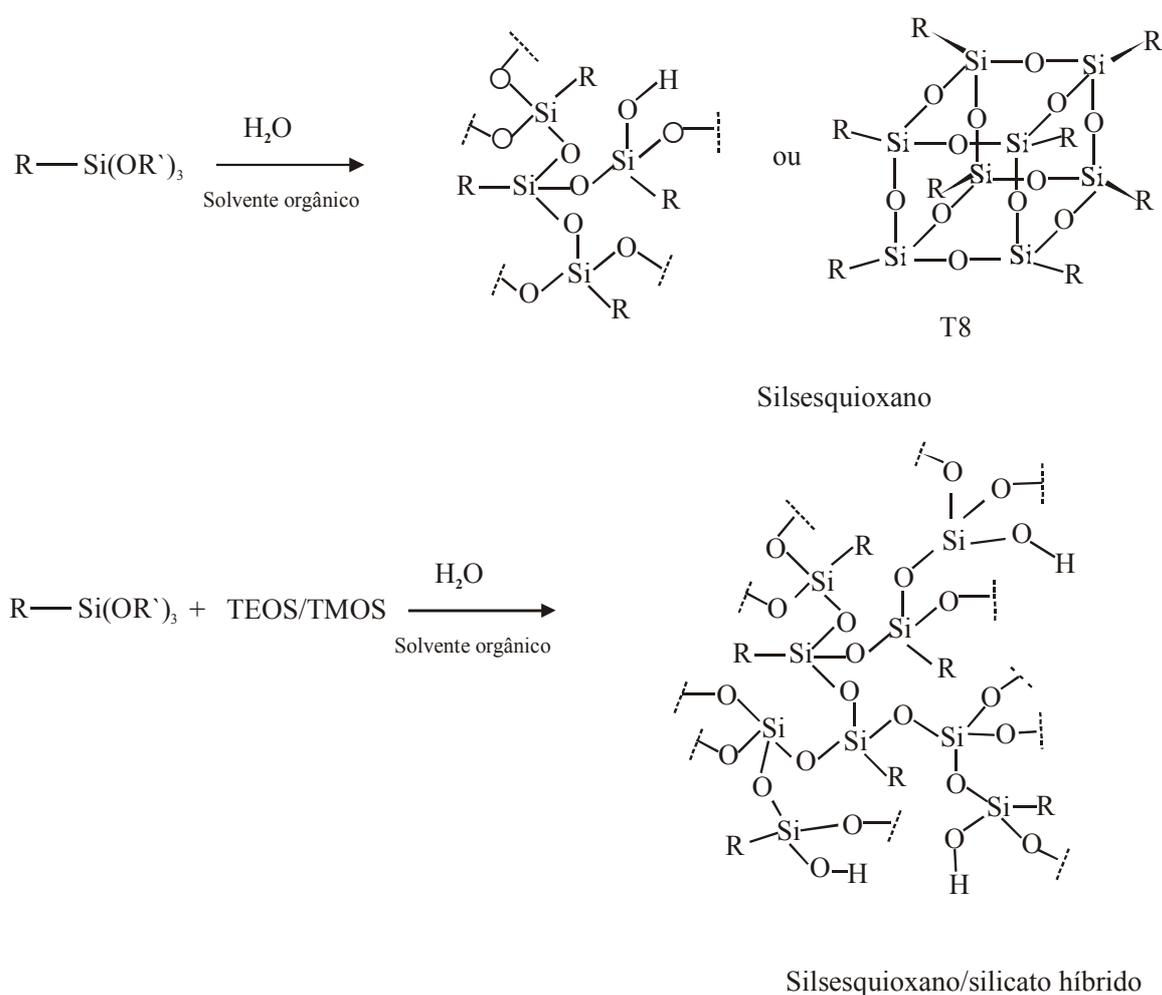


Figura 2. Reações para a obtenção de silsesquioxanos.

Em muitos outros casos o grupo orgânico faz parte do retículo formando pontes. Estes polímeros são denominados silsesquioxanos em ponte e são obtidos pela hidrólise e condensação de componentes orgânicos funcionalizados em finais de cadeia com alcoxisilanos conforme a Figura 3^{28,31}.

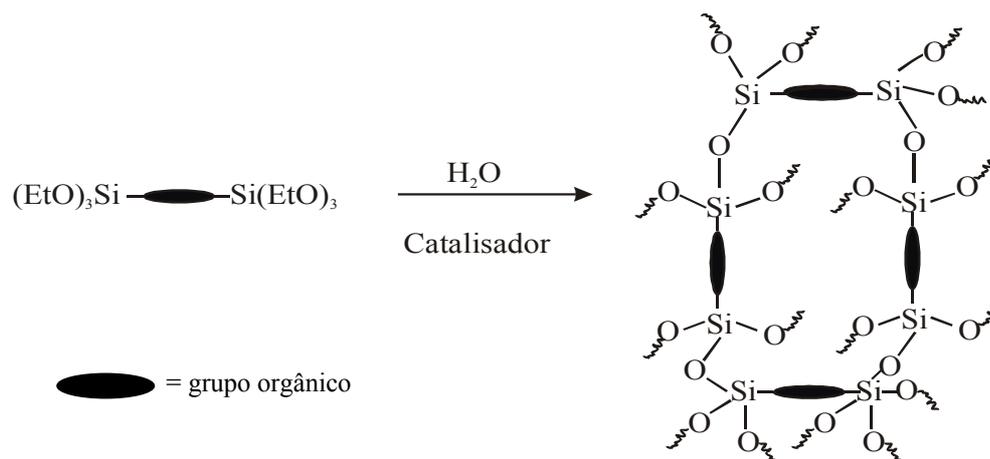


Figura 3. Reação para a obtenção de silsesquioxanos em ponte.

Recentemente foi sintetizado um polímero cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano⁴, este polímero além de sua alta solubilidade em água, apresentou propriedades importantes como ter a capacidade para formar um filme fino estável em substratos como óxido de alumínio, fibras de celulose, grafite, gel de sílica ou superfícies de vidro. O grupo orgânico 3-n-propilpiridínio presente na estrutura permite ao polímero agir como um trocador iônico^{4,32}.

1.2- O método sol-gel de síntese

Em materiais híbridos onde a fase inorgânica é a sílica comercial a incorporação do componente orgânico à rede de sílica pode se dar através de um método bastante utilizado denominado enxerto³³⁻³⁵. Neste método é comum usar-se um organosilano, tipo R-Si-(OCH₃)₃, sendo R um grupo orgânico alifático, aromático ou ainda uma cadeia orgânica contendo outros grupos orgânicos. Entretanto, através do método sol-gel de síntese, como a matriz de sílica é gerada *in situ*^{18,28,31,36-42}, é possível controlar as propriedades da matriz. Em geral o processo sol-gel consiste na transição de um sistema líquido que contém dispersa uma fase sólida finamente dividida, “sol” para uma fase reticulada que retém as moléculas de solvente “gel”. Considerando mais detalhadamente o termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) com tamanho suficientemente pequeno para permanecer em suspensão num líquido graças ao movimento Browniano. O gel pode ser visto como sendo o sistema formado por uma estrutura rígida de

partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios^{41,42}. Desse modo os géis coloidais resultam da agregação de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições de suspensão. Por outro lado os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções onde se promove a reação de polimerização. Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas.

A Figura 4 ilustra esquematicamente os processos que ocorrem durante a transformação do sol em gel.

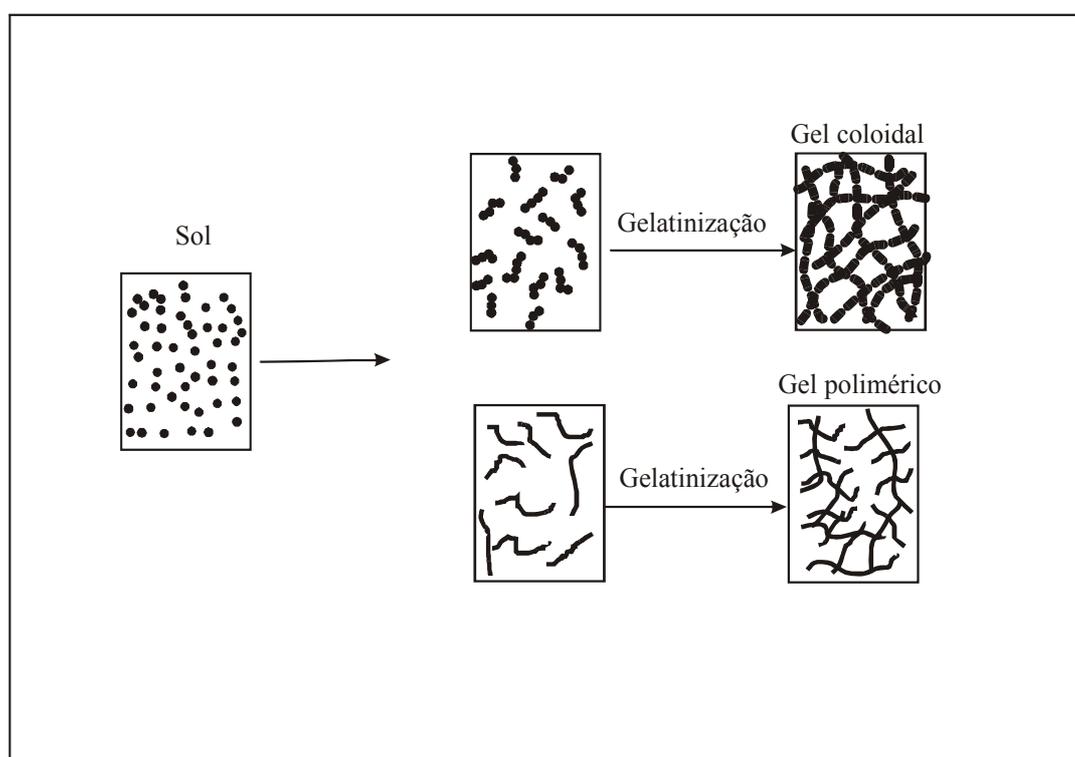


Figura 4. Esquema de transição do método sol-gel.

Em uma reação pelo método sol-gel, quando o precursor inorgânico é um alcóxido de silício tipo tetraalcoxissilanos em um solvente orgânico, a hidrólise deste precursor leva à formação de partículas com função silanol que através de uma série de reações de condensação formam um sol. A continuação do processo de condensação e polimerização forma uma rede tridimensional não cristalina chamada gel. Após várias etapas de lavagem realizadas para remover o excesso de solvente é feita a secagem que quando é realizada ao ar e em pressão atmosférica, um xerogel é formado. A figura 5 esquematiza as etapas que envolvem uma síntese pelo método sol-gel^{18, 41-43}.

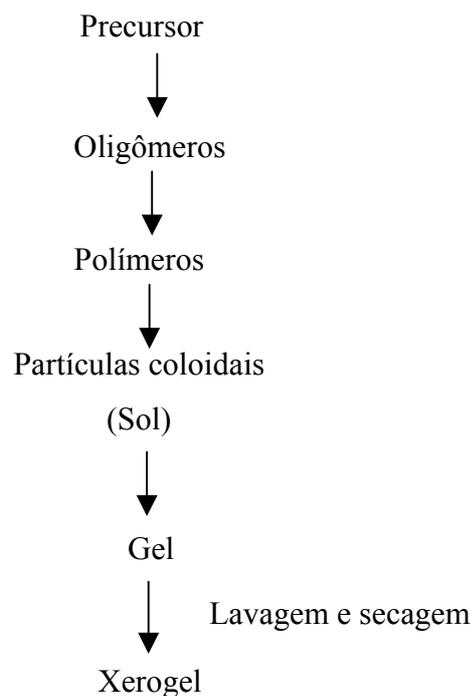
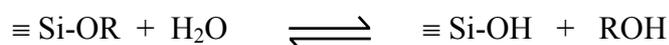


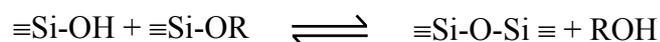
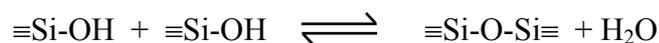
Figura 5. Esquema geral das etapas seguidas numa reação no método sol-gel.

As reações químicas que acontecem são:^{28, 42}

- 1) A hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos de tipo silanol.



- 2) A condensação do grupo silanol, a qual leva inicialmente à formação do sol e eventualmente, ao gel.



As propriedades morfológicas do xerogel como a porosidade, área superficial específica, tamanho médio dos poros e sua distribuição, são controladas pelas condições de reação e pelos precursores usados. Em uma reação sol-gel típica as variáveis que conduzem a morfologias diferentes são:^{18, 42-44} i) o tipo de precursor alcóxido utilizado, ii) a quantidade de água, iii) o tipo e a quantidade de catalisador empregado, iv) o solvente, v) a temperatura e vi) as condições de gelatinização. 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.

1.3- A superfície dos materiais

Devido ao tamanho reduzido dos domínios das fases dos materiais híbridos, geralmente eles apresentam uma grande proporção de átomos ou moléculas em superfícies ou regiões de interfaces, tornando-se importante um estudo das propriedades destas superfícies nestes materiais.

A superfície dos materiais pode ser considerada como uma fase separada com estrutura diferente, composição e propriedades únicas. Através do estudo da superfície dos materiais tornou-se possível melhorar a qualidade de vida, mudando nosso estilo de vida, preservando o meio ambiente. Por exemplo, o conversor catalítico em automóveis reduz a emissão de substâncias perigosas, absorventes seletivos que separam oxigênio e nitrogênio do ar, para prover de oxigênio na purificação de águas residuais e remover as suas impurezas, a fibra óptica que permitiu a transmissão óptica de informação substituindo o cabo de cobre, todas estas tecnologias utilizam a superfície de materiais⁴⁵.

Na síntese de materiais híbridos organo inorgânicos, escolhendo os grupos funcionais adequados e o processo de síntese, se pode prever não só as propriedades mecânicas, magnéticas, eletrônicas, ópticas se não também as propriedades químicas da superfície destes materiais, resultando materiais de grande aplicabilidade nos diversos campos¹⁹.

Nos recentes anos foram desenvolvidas técnicas diferentes que permitem caracterizar e estudar as propriedades das superfícies dos materiais, por exemplo, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite obter informação sobre a topografia da superfície e sobre a sua morfologia. A difração de raios x permite obter-se informação da estrutura da superfície. A espectroscopia no infravermelho permite obter informação sobre a composição, a estrutura e o tipo de ligações das superfícies e também de substâncias adsorvidas. A adsorção de gases ou vapores, como nitrogênio, argônio, monóxido de carbono, piridina, e outros permitem determinar a área superficial e a estrutura de poros da superfície assim como a existência de sítios de adsorção⁴⁵.

2- OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são:

- a) Sintetizar materiais dabco/sílica com diferentes graus de incorporação orgânica, através do método sol-gel de síntese.
- b) Caracterizar os materiais obtidos quanto ao teor de matéria orgânica incorporada, quanto à estabilidade térmica e quanto a sua morfologia usando as técnicas de análise elementar, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho, isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e também utilizando microscopia eletrônica de varredura.
- c) Estudar a potencialidade desses materiais como adsorventes de íons metálicos.

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Síntese dos polímeros, cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo [2.2.2] octano silsesquioxano, com relação molar TEOS/dabcosil de 0 a 1,5

3.1.1- Obtenção do Precursor orgânico, cloreto de 3-n-propiltrimetoxisilano-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano (dabcosil)

20 mmol (2,244 g) de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (dabco), previamente sublimado foram dissolvidos em 40 ml de uma solução etanol:acetona (1:1), ambas da marca Merck com grau analítico e adicionou-se 20 mmol (3,8 ml) de 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) (Merck). A mistura foi deixada durante 48 horas em constante agitação, sob atmosfera de argônio e refluxo, em um banho de óleo a uma temperatura de aproximadamente 90°C. O produto resultante desta reação, designado como cloreto de 3-n-propiltrimetoxisilano-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano (dabcosil) foi usado como precursor orgânico para síntese dos polímeros pelo método sol-gel.

3.1.2- Obtenção dos polímeros dabcosilsesquioxano

A solução preparada de acordo com o item anterior, contendo o dabcosil, foi dividida em 4 partes iguais, de tal maneira que cada uma delas contivesse 5 mmol do precursor orgânico e apresentasse um volume de 8 ml. Adicionou-se a cada amostra, em constante agitação, 0,1 ml HF 48%, tetraetilortosilicato (TEOS) (Merck) e água deionizada conforme indica a Tabela 1, mantendo a relação molar água/TEOS de 4:1, e mantendo o pH entre 3 e 4. Após 30 minutos de homogeneização, em constante agitação, as amostras foram deixadas para gelatinização durante 15 dias em recipientes fechados, mas não vedados. Posteriormente foram lavadas com acetona e secas em estufa a 90°C por 1,5 horas. Foram preparadas sete amostras de polímero cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano (dabcosilsesquioxano), aumentando a relação molar TEOS/dabcosil de 0 até 1,5.

Tabela 1. Parâmetros da síntese dos polímeros dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil de 0 a 1,5.

TEOS/dabcosil (relação molar)	TEOS (ml) ± 0,01 (ml)	Água (ml) ± 0,01 (ml)
0,00	0,00	0,27
0,05	0,06	0,29
0,18	0,19	0,33
0,33	0,37	0,39
0,54	0,60	0,46
1,00	1,10	0,63
1,50	1,66	0,81

3.2- Caracterização

3.2.1- Solubilidade em água

A solubilidade dos polímeros dabcosilsesquioxanos em água foi determinada adicionando quantidades de polímero devidamente pesadas, que variaram de 2 a 3 mg a 2 ml de água deionizada até que a solução apresentasse turbidez, em agitação constante num banho termocontrolado a 25°C. A massa total de amostra adicionada foi anotado e foi dividido pelo volume de água.

3.2.2- Espectroscopia no infravermelho

Os produtos obtidos foram analisados por espectroscopia no infravermelho usando KBr como suporte. As amostras contendo 1,5% de dabcosilsesquioxano foram moídas e homogeneizadas em gral de ágata, finalmente foi feita uma pastilha transparente. Os espectros foram obtidos no equipamento FTIR Shimadzu, modelo 8300, com 4 cm⁻¹ de resolução e realizando 100 varreduras.

3.2.3- Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) dos polímeros dabcosilsesquioxano sintetizados foi feita em atmosfera de nitrogênio, utilizando entre 3 a 5 mg, de amostra a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O equipamento usado foi um termo analisador Perkin Elmer TGS 2. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 800°C.

3.3- Propriedades

3.3.1- Impregnação do dabcosilsesquioxano na superfície da sílica, alumina γ e a sílica recoberta com óxido de alumínio

Antes de realizar o processo de impregnação foi feito o recobrimento da matriz de sílica com óxido alumínio pelo método enxerto.

3.3.1.1- Cobertura de óxido de alumínio sobre a superfície de sílica gel (Al/SiO₂)

Foram dissolvidos 1,24 g de isopropóxido de alumínio (Merck) em 50 ml de tolueno absoluto quente, da marca Merck e adicionou-se 10 g de sílica gel, Merck (35-70 mesh e 10 nm de diâmetro médio de poro) previamente ativada em vácuo a 150°C. A mistura foi deixada à temperatura de refluxo por 24 horas em constante agitação e sob atmosfera de argônio. O produto resultante foi transferido para um funil Schlenk sob atmosfera de argônio onde foi filtrado, lavado com tolueno, etanol e éter etílico. Finalmente o produto foi seco em vácuo a 110°C. Para promover a hidrólise, o produto foi imerso em água destilada por 4 horas aproximadamente e logo filtrado, lavado com água e finalmente seco em vácuo a 120°C.

3.3.1.1.1- Determinação de alumínio enxerto sobre a superfície de Al/SiO₂

O conteúdo de alumínio sobre a superfície de Al/SiO₂ foi determinado por EDS, espectroscopia por dispersão de elétrons, usando um detector Noran, num equipamento JEOL, modelo JSM 5800 com 20 kV de aceleração e um tempo de aquisição de 100 s e 800x de amplificação.

3.3.1.2- Processo de impregnação

Os polímeros dabcosilsesquioxano obtidos com relação molar TEOS/dabcosil 0,18; 0,33 e 0,54 foram impregnados sobre as superfícies de sílica gel (Merck), alumina γ (Aldrich) e Al/SiO₂, do seguinte modo:

Foi dissolvida uma quantidade, contendo 0,3 mmol do grupo orgânico dabcosilsesquioxano, em água deionizada até obter uma solução saturada e logo foi adicionada a 1g de cada uma das matrizes citadas anteriormente, a mistura foi agitada por 15 min e finalmente o solvente foi evaporado a vácuo a 100°C.

3.3.1.3- Análise no infravermelho da sílica gel, Al/SiO₂ e dabcosilsesquioxano com relação molar de 0,33 impregnado sobre Al/SiO₂

A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada numa cela de quartzo conectada a uma linha de vácuo, designada cela IV (Figura 6). Esta cela tem um forno elétrico que permite submeter a amostra sólida a tratamento térmico, sob vácuo e possibilita obtenção dos espectros no infravermelho sem expor a amostra à atmosfera externa. As amostras moídas e homogeneizadas num gral de ágata foram prensadas a 4 ton/cm². Os discos obtidos, de 100 mg com 5 cm² de área, foram introduzidos na cela num suporte (Figura 6) e foram aquecidos a 150°C sob vácuo (1 Pa) por 1 hora e finalmente analisados na região do infravermelho no equipamento descrito no item 3.2.2, com 4 cm⁻¹ de resolução e realizando 100 varreduras.

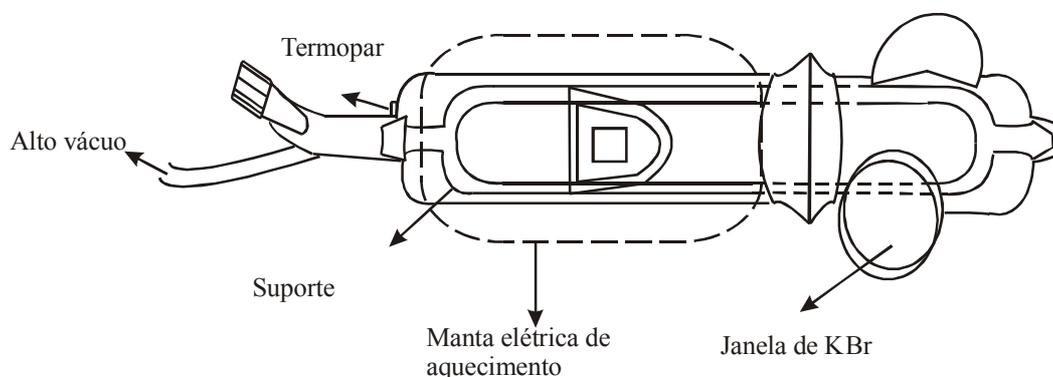


Figura 6. Esquema da cela de quartzo IV utilizada para análise dos materiais no infravermelho.

3.3.1.4- Obtenção de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da sílica gel, AlSiO_2 e dabcosilsesquioxano com relação molar de 0,33 impregnado sobre Al/SiO_2

A obtenção de isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio dos materiais foi realizada na temperatura do nitrogênio líquido utilizando um aparelho volumétrico desenvolvido em nosso laboratório (Figura 7) conectado a uma bomba de vácuo Edwards, empregando um barômetro capilar de Hg e um calibrador de pressão tipo Pirani para as medidas das pressões de nitrogênio. Antes de cada análise, cerca de 150 mg de cada amostra foram desgaseificadas a uma temperatura de 150°C em vácuo durante 1 hora.

A partir das curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas as curvas de distribuição de tamanho de poros dos materiais aplicando-se o método desenvolvido por BJH (Barret, Joyner e Halenda)⁴⁶. A área superficial específica dos materiais foi obtida a partir da isoterma de adsorção; para a análise dos dados utilizou-se o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) que se baseia na determinação de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura de nitrogênio líquido⁴⁷.

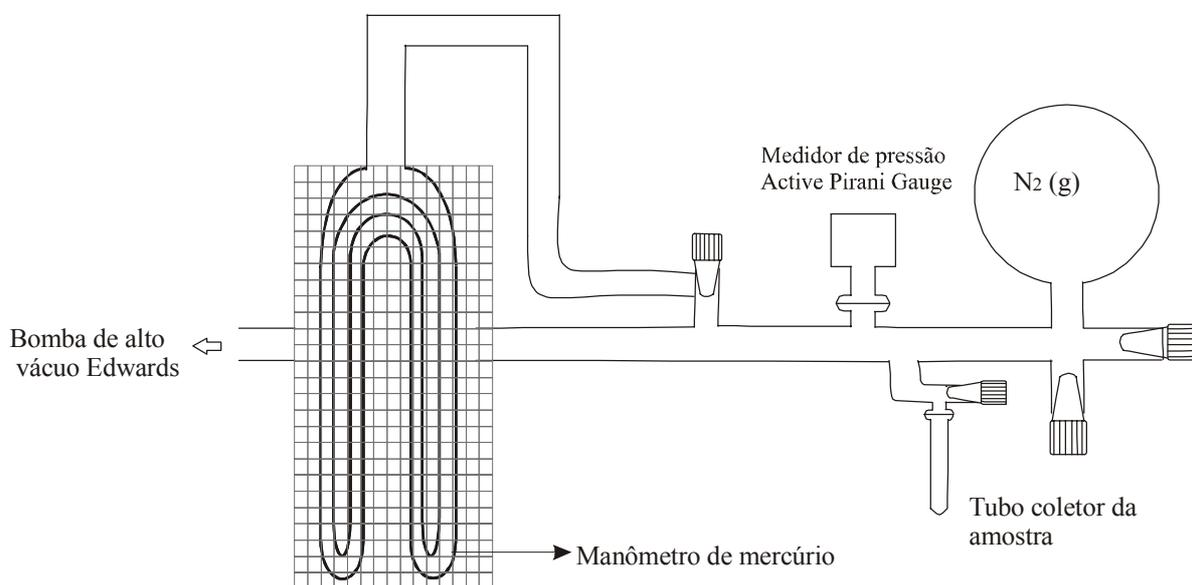


Figura 7. Esquema do aparelho volumétrico utilizado para as medidas de pressão.

3.3.1.5- Determinação do dabcosilsesquioxano que lixivia em água da superfície da matriz

150 mg de cada uma das matrizes (sílica, alumina ou Al/SiO₂) impregnadas com o polímero dabcosilsesquioxano foram dispersas, separadamente, em 20 ml de água a 20°C nos diferentes tempos: 0, 5, 15, 24 e 48 horas em constante agitação. Após esse tempo de condicionamento foi determinada a quantidade de cloreto livre presente na fase líquida. A determinação de cloreto foi feita por titulação potenciométrica com AgNO₃ 0,01 mol l⁻¹, usando Ag como eletrodo indicador e um eletrodo de calomelano como referência⁴⁸. Considerou-se para esta determinação que 1 mol de cloreto livre equivale a 1 mol de polímero dabcosilsesquioxano.

3.3.2- Retenção dos íons metálicos Cu²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ sobre a superfície do Al/SiO₂ impregnado com dabcosilsesquioxano

O polímero dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil 0,33 impregnado na superfície de Al/SiO₂ (Al/SiO₂-dabcosilsesquioxano 0,33) foi utilizado para avaliar a retenção de íons metálicos sobre esta matriz modificada. Antes de utilizar o Al/SiO₂-dabcosilsesquioxano 0,33 para as avaliações, o material foi lavado com água e seco sob vácuo a 100°C. A quantidade de dabcosilsesquioxano que fica na superfície do Al/SiO₂, foi determinada, agitando-se 0,1 g do sólido em 25 ml de uma solução de HNO₃ 0,1 mol l⁻¹ por 1 hora. Após esse tempo foi determinada a quantidade de cloreto que fica na solução por titulação potenciométrica com AgNO₃ 0,01 mol l⁻¹ usando Ag como eletrodo indicador e um eletrodo de calomelano como referência⁴⁸. Considerando para esta determinação que 1 mol de cloreto livre equivale a 1 mol de dabcosilsesquioxano 0,33.

3.3.2.1- Obtenção de isotermas de adsorção de metais

As isotermas de adsorção dos íons metálicos Cu²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ pelo Al/SiO₂-dabcosilsesquioxano 0,33 foram realizadas em soluções etanólicas pela técnica da batelada. Primeiramente foram preparadas 50 ml de cada uma das soluções etanólicas a partir de CuCl₂ (Merck grau analítico, seco sob vácuo a 100°C), ZnCl₂ (Merck grau analítico) e CdCl₂

(Merck grau analítico), de concentrações que variaram de $1,06 \times 10^{-4}$ a $1,3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ para CuCl_2 , $1,9 \times 10^{-4}$ a $1,57 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ para ZnCl_2 e $1,1 \times 10^{-4}$ a $1,82 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ para CdCl_2 .

Assim, numa corrida típica, aproximadamente 0,100 g do material foi colocado em um frasco de polietileno de 250 ml e foram adicionados 50 ml da solução de íon metálico. A mistura foi agitada por 1 hora a 25°C em um banho termoccontrolado. A fase líquida foi separada por decantação e foi determinada a concentração do íon metálico por titulação com EDTA $0,01 \text{ mol l}^{-1}$.

Estudos preliminares demonstraram que o tempo de uma hora é suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio em todos casos estudados.

A quantidade de íon metálico adsorvido pelo material (N_f) foi calculada através da Eq. 1.

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde m é a massa do material (em g), N_a é a quantidade inicial de íon metálico na solução (em mmol) e N_s é a quantidade de íon metálico na solução após alcançar o equilíbrio na interface sólido-solução (em mmol).

3.3.2.1.1- Determinação de cátions Cu^{2+}

Tomou-se uma alíquota da solução contendo cátions Cu^{2+} , medida em pipeta volumétrica, deixou-se evaporar o solvente e adicionou-se 100 ml de água deionizada. Ajustou-se o pH em aproximadamente 8 com uma solução NH_4OH 1 mol l^{-1} . Adicionou-se ainda, 10 ml de uma solução de NH_4Cl 1 mol l^{-1} e o indicador murexide, procedendo-se a titulação com EDTA $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ até que a solução modificasse a cor de amarela a violeta intensa.

3.3.2.1.2- Determinação de cátions Zn^{2+} e Cd^{2+}

Tomou-se uma alíquota da solução contendo cátions Zn^{2+} (ou de Cd^{2+}), deixou-se evaporar o solvente e adicionou-se 100 ml de água deionizada. Adicionou-se 5 ml de uma solução tampão $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ de pH 10. Finalmente, foi adicionado o indicador negro de eriocromo T e titulou-se a solução com EDTA $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ até que a cor da solução virasse de roxo até azul.

3.3.2.2- Estudo de seletividade

A avaliação de seletividade e competitividade das misturas dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} e finalmente a mistura dos três íons pelo Al/SiO₂-dabcosilsesquioxano 0,33 foi realizada em solução etanólica e a determinação destes íons em solução foi feita por polarografia.

3.3.2.2.1- Preparação das amostras

Dissolveu-se em 50 ml de etanol absoluto as seguintes misturas: a primeira de CuCl_2 e ZnCl_2 , a segunda de CuCl_2 e CdCl_2 , a terceira de CdCl_2 e ZnCl_2 e por último a mistura dos três metais, sendo que a concentração em cada uma das misturas foi de $3,8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ para CuCl_2 , $3,8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ para ZnCl_2 e $3,9 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ para CdCl_2 . Cada uma das soluções contendo as misturas foi adicionada sobre 0,1g do material Al/SiO₂-dabcosilsesquioxano 0,33 e foi agitada por 1 hora num banho termocontrolado a 25°C. A solução do sobrenadante foi decantada e analisada por polarografia.

3.3.2.2.2- Determinação dos íons metálicos por polarografia

A quantidade de íons metálicos que fica em solução após atingir o equilíbrio na interface sólido-solução foi determinada por polarografia. Usou-se um potenciostato/polarógrafo da EG&G modelo 264. As curvas potencial versus corrente foram registradas em um registrador do tipo XY da EG&G modelo RE0150. O eletrodo usado para análise foi um eletrodo de mercúrio do tipo SMDE da EG&G modelo 303. A solução de trabalho foi a solução contendo os íons, na presença de $\text{KCl } 0,10 \text{ mol l}^{-1}$, usado como eletrólito. Usou-se um eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina como contra eletrodo. As soluções foram desaeradas com nitrogênio por 15 min.

O tempo de pré-concentração dos íons foi de 10 s em $-1,20 \text{ V}$ (ECS) (eletrodo de calomelano saturado), e a velocidade de varredura de potencial foi de 20 mV s^{-1} . O intervalo de potencial foi de $-1,20 \text{ V}$ a $-0,20 \text{ V}$.

A Figura 8 mostra o sistema eletroquímico utilizado para a determinação dos íons.

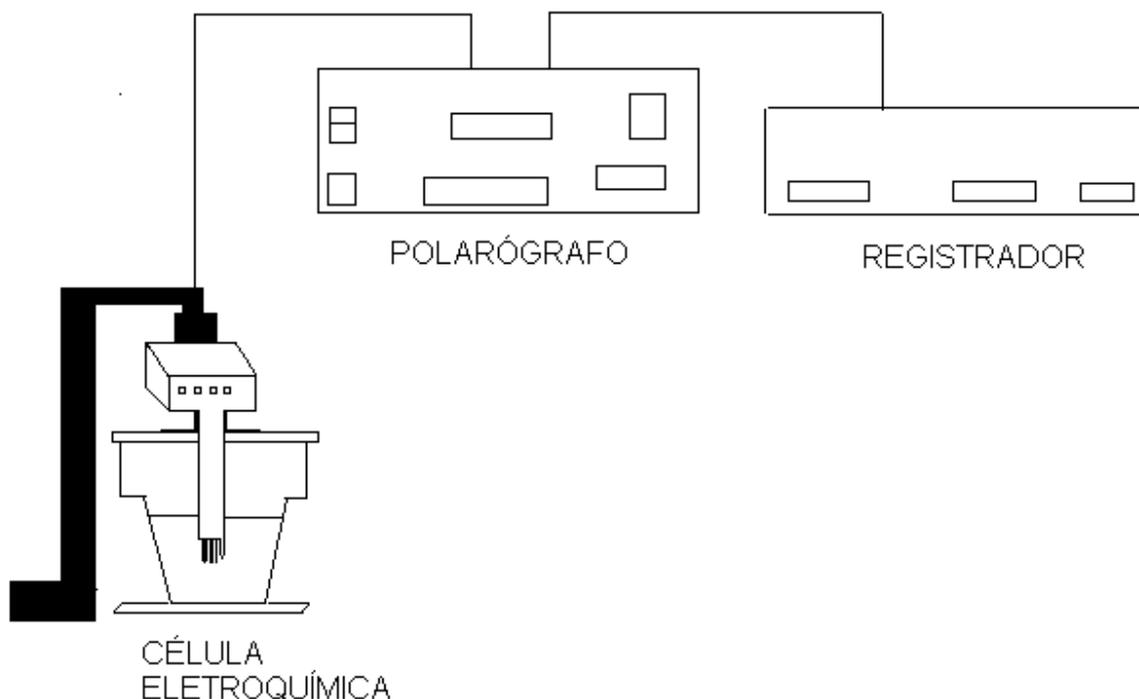


Figura 8: Esquema do sistema eletroquímico, usado para fazer as análises de seletividade.

3.4- Síntese dos polímeros híbridos, cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabiciclo [2.2.2]octano silsesquioxano, com relação molar TEOS/dabcosil de 1,5 a 49

A síntese destes polímeros foi feita pelo método sol-gel, usando como precursor orgânico o dabcosil, cuja síntese está descrita no item 3.1.1.

Foram preparadas 5 amostras, variando a relação molar TEOS/dabcosil, 1,5; 3; 9; 19 e 49, conforme é apresentado na Tabela 2. A solução contendo o precursor orgânico dabcosil foi dividida em volume de tal maneira, que as amostras X1,5 e X3 continham 5 mmol de dabcosil cada uma, as amostras X9 e X19 continham 2 mmol de dabcosil cada uma, e a amostra X49 tinha 1 mmol de dabcosil. A cada uma das amostras X3, X9, X19, e X49 foi adicionado etanol (Merck), considerando que a relação em volume do solvente / volume de TEOS fosse igual a 2,6 conforme especifica a Tabela 2. Sob constante agitação foi adicionado em cada uma das amostras, determinado volume de TEOS e água mantendo a razão molar de 1:4, como indica a Tabela 2, finalmente foi adicionado 0,1 ml de HF 98%. Após 30 min de homogeneização em constante agitação, o pH resultante da mistura em todas

as amostras foi de 3 a 4. As amostras foram deixadas para gelatinização em recipientes fechados, a temperatura ambiente. Sete dias foram suficientes para a completa evaporação dos solventes. Os xerogéis obtidos foram submetidos a sucessivas lavagens com acetona e etanol, e posteriormente foram secadas a 100°C na estufa.

Tabela 2. Parâmetros da síntese dos polímeros híbridos dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil de 1,5 a 49.

Polímero	TEOS/dabcosil (relação molar)	Matéria orgânica (mmol)	Volume solvente (ml)	Relação volumétrica Solv./TEOS	TEOS (ml) ± 0,01 ml	Água (ml) ± 0,01 ml
X1,5	1,5	5	8,0	4,8	1,66	0,81
X3	3,0	5	9,0	2,6	3,40	1,35
X9	9,0	2	10,7	2,6	4,11	1,40
X19	19,0	2	22,6	2,6	8,70	2,80
X49	49,0	1	29,1	2,6	11,2	3,60

3.5- Caracterização

3.5.1- Análise elementar CHN

A quantidade de matéria orgânica presente nos xerogéis foi obtida através da análise da porcentagem de C, H e N, empregando-se um analisador CHN Perkin Elmer M CHNS/O Analyser, 2400. As amostras foram previamente aquecidas a 100°C durante 1 hora, sob vácuo.

3.5.2- Análise no infravermelho

A análise por espectroscopia no infravermelho dos xerogéis obtidos foi realizada da mesma forma como foi descrita no item 3.3.1.3.

3.5.3- Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos xerogéis obtidos foi realizada da mesma maneira como foi descrita no item 3.2.3.

3.5.4- Obtenção de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

A obtenção de isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio dos xerogéis obtidos foi feita como se descreve no item 3.3.1.4. Tanto a distribuição de tamanho de poros como área superficial dos xerogéis foram obtidos como foi descrito neste mesmo item.

3.5.5- Microscopia eletrônica de varredura

Os xerogéis obtidos foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 5800, usando-se 20 kV e ampliação de 60000 vezes. Através desta técnica foi possível obter informações sobre a morfologia dos materiais (textura, tamanho e forma da partícula). O diâmetro médio das partículas foi calculado mediante amostragem manualmente escolhida em imagens processadas pelo software estatístico Quantikov⁴⁹.

3.6- Aplicação na adsorção de íons cádmio

As isotermas de adsorção do íon cádmio em solução aquosa pelos xerogéis X3 e X9 foram obtidas pela técnica da batelada.

Num frasco de polietileno cônico de 50 ml, foi pesado $20,00 \pm 0,09$ mg do xerogel, foram adicionadas 5 ml da solução padrão de Cd^{2+} (em concentrações que variam de $8,90 \times 10^{-6}$ a $3,11 \times 10^{-3}$ mol l^{-1}) e 10 ml da solução tampão acetato de sódio ácido acético de pH 5,1. O frasco foi agitado horizontalmente num banho termocontrolado a 25°C por 1 hora.

Subseqüentemente, a fase aquosa foi separada da fase sólida por filtração e finalmente foi determinada a concentração de Cd^{2+} .

O cádmio que não foi retido pelo xerogel foi determinado por espectrofotometria usando o reagente 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR)⁵⁰, a $\lambda=510$ nm usando o espectrofotômetro FEMTO 600 S spectrophotometer. De acordo ao seguinte procedimento: na célula Hellma cuvette (10 mm de caminho óptico), adicionou-se uma alíquota de 500 μl de solução que contem o íon cádmio (da fase aquosa ou padrão), 1000 μl de uma solução 0,25 mol l^{-1} $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - 0,07 mol l^{-1} HNO_3 (pH 9,1), 500 μl de $2,0 \times 10^{-4}$ mol l^{-1} do reagente PAR. A mistura foi agitada e foi feita a leitura no espectrofotômetro.

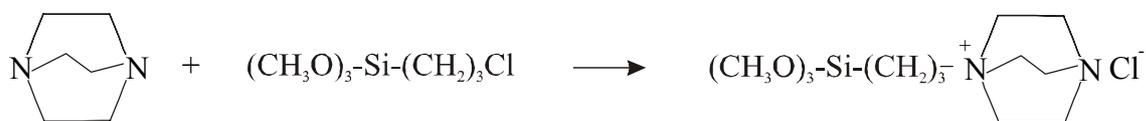
As soluções de cádmio com concentrações elevadas foram diluídas até uma concentração de $8,90 \times 10^{-5}$ mol l^{-1} com água destilada.

A quantidade de Cd^{2+} adsorvido pelos xerogéis foi calculada através da Eq. 1.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Síntese e caracterização dos polímeros, cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo [2.2.2] octano silsesquioxano, com relação molar TEOS/dabcosil de 0 a 1,5

A síntese do polímero dabcosilsesquioxano foi executada em duas etapas. Primeiramente foi obtido o cloreto de 3-n-propiltrimetoxisilano-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano (dabcosil) por uma reação tipo substituição nucleofílica entre o dabco, que atuaria como nucleófilo, e 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS). A reação que ocorre está descrita na Eq. 2. O dabcosil é solúvel nos solventes utilizados etanol/acetona 1:1. É importante que a reação ocorra com ausência total de água, já que esta provocaria a hidrólise e condensação do CTPMS formando-se um produto insolúvel. Foi dado um tempo suficiente de 48 horas a refluxo constante para garantir a total reação entre o dabco e o CPTMS. Quando esta reação foi feita com tempos menores de 24 horas em refluxo constante, resultou um polímero insolúvel em água após a policondensação com TEOS e HF, o qual é indicativo de que o CPTMS não reagiu por completo com o dabco.



Eq. 2

Na segunda etapa foram adicionados ao dabcosil TEOS, HF, e água para promover o processo de hidrólise e policondensação e a gelatinização do polímero silsesquioxano (Eq 3). Este polímero foi sintetizado utilizando-se várias relações molares TEOS/dabcosil, 0; 0,05; 0,18; 0,33; 0,54; 1,0 e 1,5 e cada um destes polímeros deve apresentar a fase orgânica inserida na rede amorfa conforme é proposto na Eq. 3, sendo que, na medida em que existir um maior conteúdo inorgânico, os grupos contendo a matéria orgânica encontram-se mais dispersos.

$$W_{dp} = W_{dabcosil} + (f_{TEOS}/f_{dabcosil}) W_{TEOS} \quad \text{Eq. 4}$$

Tabela 3. Massas dos polímeros que contém 1 mol de grupo orgânico.

TEOS/dabcosil (relação molar)	Massa do polímero ^(*) g mol ⁻¹
0,00	268,5
0,05	273,5
0,18	285,4
0,33	300,5
0,54	320,2
1,00	365,0
1,50	412,0

(*) que corresponde a 1 mol de dabco.

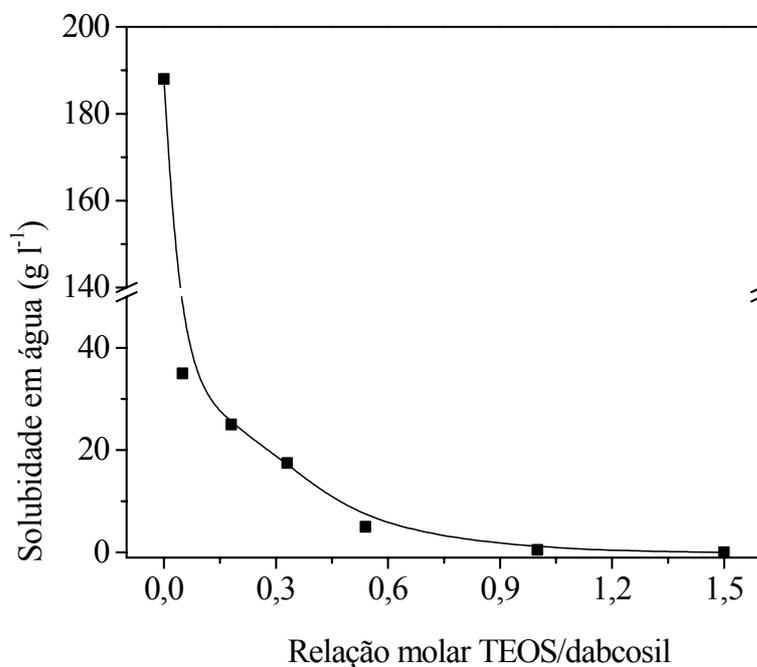


Figura 9. Solubilidade em água a 25°C dos polímeros dabcosilsesquioxano com relação molar de 0 a 1,5.

Os polímeros dabcosilsesquioxano apresentam um dos átomos de nitrogênio formando um sal de azônia, portanto é esperado que sejam solúveis em solventes com alta constante dielétrica como a água. Assim, no estudo da solubilidade do polímero dabcosilsesquioxano com as diferentes relações molares neste solvente, resumidas na Figura 9, pode-se observar que apresentam uma maior solubilidade as amostras contendo alta incorporação orgânica e baixa relação molar TEOS/dabcosil. Os polímeros com elevada relação molar TEOS/dabcosil praticamente são insolúveis devido ao maior conteúdo inorgânico existente na rede. A solubilidade pode ser interpretada considerando-se as interações do tipo íon-dipolo do sal de azônia do grupo orgânico com as moléculas de água.

As amostras do polímero dabcosilsesquioxano com as diferentes relações molares TEOS/dabcosil foram analisadas por espectroscopia no infravermelho. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 10 em ordem crescente da relação molar TEOS/dabcosil, juntamente com o espectro do gel de sílica utilizado para comparação. É possível observar no espectro do gel de sílica (espectro h) as bandas de absorção típicas do estiramento dos tetraedros SiO_4 entre 1000 e 1200 cm^{-1} . Para as amostras de silsesquioxano estas bandas são mais definidas (espectro a - g). De acordo com a literatura, as bandas em 1200 cm^{-1} aparecem com número de onda maior quando a sílica encontra-se orgânico funcionalizada como ocorre no presente caso^{51,52}. Este fato pode ser interpretado pela formação de oligômeros nos polímeros sintetizados. A inserção de grupos orgânicos estabiliza os oligômeros e evita a propagação fortuita da rede de sílica^{51,52}. Assim, nos oligômeros as unidades elementares que os formam encontram-se melhor organizadas do que na rede da sílica que não possui matéria orgânica. Por conseguinte, as bandas de estiramento do Si-O-Si apresentam melhor definição em espécies oligoméricas do que na rede do gel de sílica. O fato de que as amostras de dabcosilsesquioxano sejam solúveis em água também pode ser explicado pela formação de oligômeros, já que os oligômeros formados apresentam grupos azônia carregados positivamente que interagem com a água. Na Figura 10 a banda 1215 cm^{-1} identifica a presença de espécies oligoméricas nos polímeros dabcosilsesquioxano sintetizados. Com aumento da relação molar TEOS/dabcosil os espectros mostram que os materiais adquirem uma estrutura mais entrelaçada assemelhando-se ao gel de sílica. O progresso de formação da rede da sílica é acompanhado pela redução na solubilidade em água das amostras.

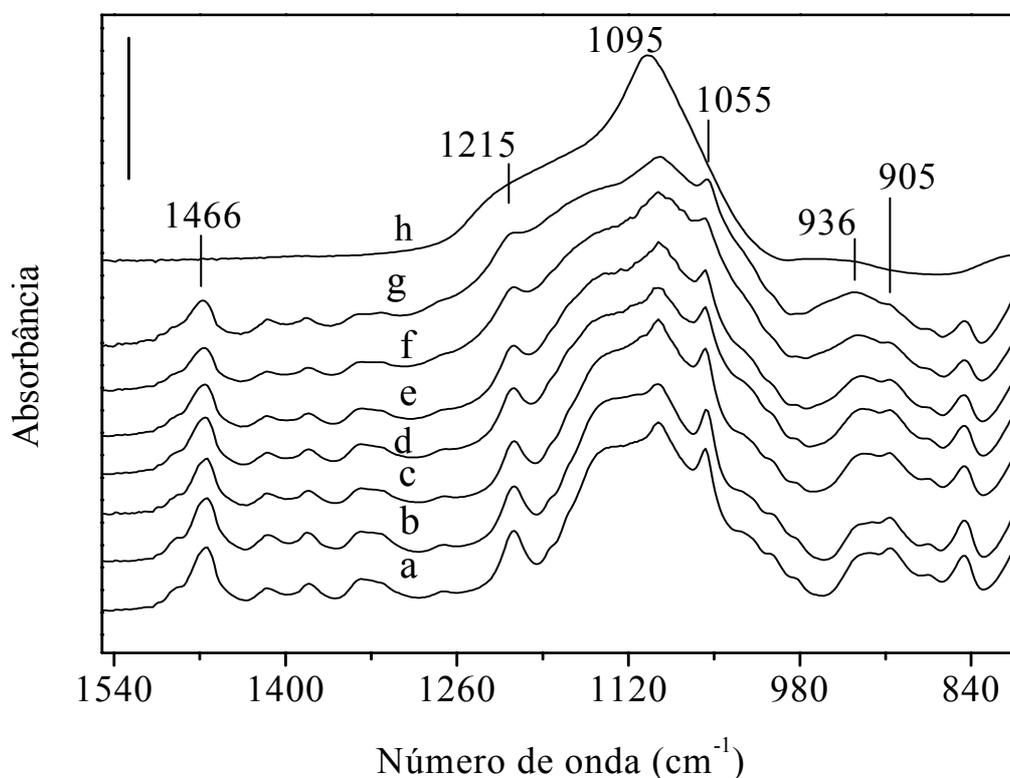


Figura 10. Espectro no infravermelho das amostras poliméricas dabcosilsesquioxano com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. a) 0; b) 0,05; c) 0,18; d) 0,33; e) 0,54; f) 1,0; g) 1,5 e h) gel de sílica . O valor da barra é 1,5.

Na Figura 10, observam-se também duas bandas pequenas com máximos em 905 e 936 cm^{-1} , estas bandas foram muito estudadas por vários autores e foram atribuídas a modos de estiramento $\nu\text{Si-OCH}_3$ e $\nu\text{Si-OH}$, respectivamente⁵¹⁻⁵⁴. Nos espectros a–g das amostras de dabcosilsesquioxano pode se observar que com o aumento da relação molar TEOS/dabcosil há um incremento relativo da intensidade da banda $\nu\text{Si-OH}$ (936 cm^{-1}) e simultaneamente há uma diminuição da intensidade da banda $\nu\text{Si-OCH}_3$ (905 cm^{-1}), este fato é típico da evolução da formação da rede da sílica com conseqüente diminuição na incorporação orgânica⁵¹. A presença da banda $\nu\text{Si-OCH}_3$ em todas as amostras de dabcosilsesquioxano é indicativo também de que a hidrólise de dabcosil não foi completa. Além disso, todos os espectros das amostras de dabcosilsesquioxano apresentam uma banda em 1055 cm^{-1} , atribuída ao

estiramento $\nu\text{SiO-C}^{52,55,56,57}$, que confirma a hipótese de que não houve uma completa hidrólise do dabcosil. A presença de dabco pode ser identificada pela banda em 1466 cm^{-1} .⁵⁸ Não se pode descartar também a contribuição de absorção de grupos propil (deformação angular de CH_2) e o metoxi não hidrolisado (deformação angular assimétrica CH_3), nessa região.

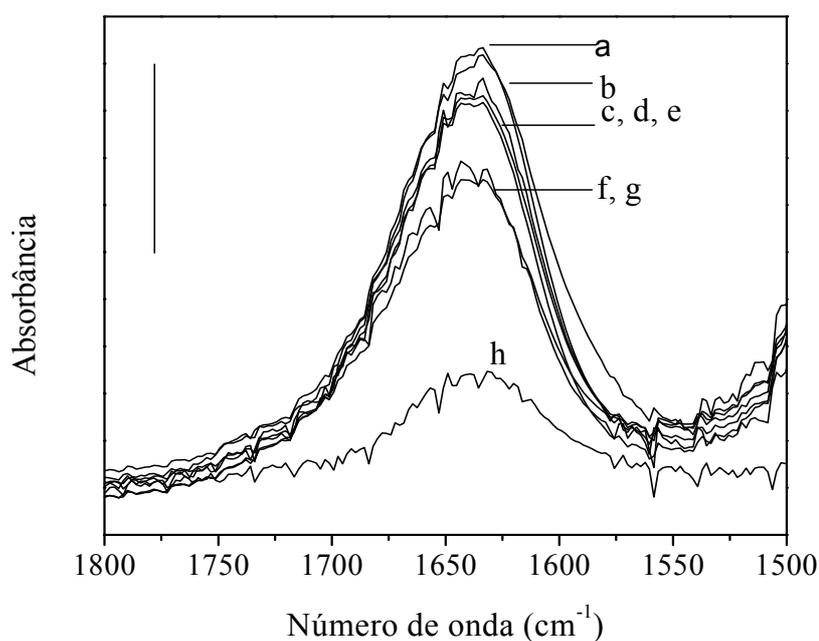


Figura 11. Espectro no infravermelho das amostras poliméricas dabcosilsesquioxano mostrando a região de deformação angular da água, obtida para diferentes relações molares TEOS/dabcosil. a) 0; b) 0,05; c) 0,18; d) 0,33; e) 0,54; f) 1,0; g) 1,5 e h) gel de sílica. O valor da barra é 0,2.

Na Figura 11 mostra-se o espectro da banda de deformação angular da água em 1630 cm^{-1} . A intensidade desta banda pode ser usada para estimar o conteúdo de água nas amostras de dabcosilsesquioxano sintetizadas^{59,60}. Observa-se que existe uma diminuição no conteúdo de água adsorvida nas amostras com o aumento da relação molar TEOS/dabcosil, de a até g. Este resultado está de acordo com a solubilidade dos polímeros em água. Pois os polímeros com maior relação molar TEOS/dabcosil são menos solúveis e tem menor afinidade pelas moléculas de água.

Resultados de análise termogravimétrica destes materiais são apresentados na Figura 12. Observa-se que até 140°C existe uma perda de massa atribuída à dessorção de água^{60,61}. Esta perda de massa diminui com o aumento da relação molar TEOS/dabcosil nestes materiais. Estes resultados concordam com os resultados obtidos na solubilidade e na análise no infravermelho destes materiais, sendo que, com o incremento da relação molar TEOS/dacosil, os polímeros tornam-se mais insolúveis em água e o conteúdo de água adsorvida diminui. As amostras poliméricas dabcosilsesquioxano mostraram uma boa estabilidade térmica, pois não existe perda de massa até a temperatura de 300°C. É observado também que a estabilidade térmica destes materiais aumenta com o aumento da relação molar TEOS/dabcosil. Entre 300 e 620°C pode-se observar uma perda de massa atribuída à dessorção de matéria orgânica⁶²⁻⁶⁵, e também a reações de desidroxilação dos grupos silanóis em ponte. Considerou-se também que a partir de 700°C a massa residual corresponde apenas à fase inorgânica que foi tanto mais elevada quanto maior é a relação molar TEOS/dabcosil.

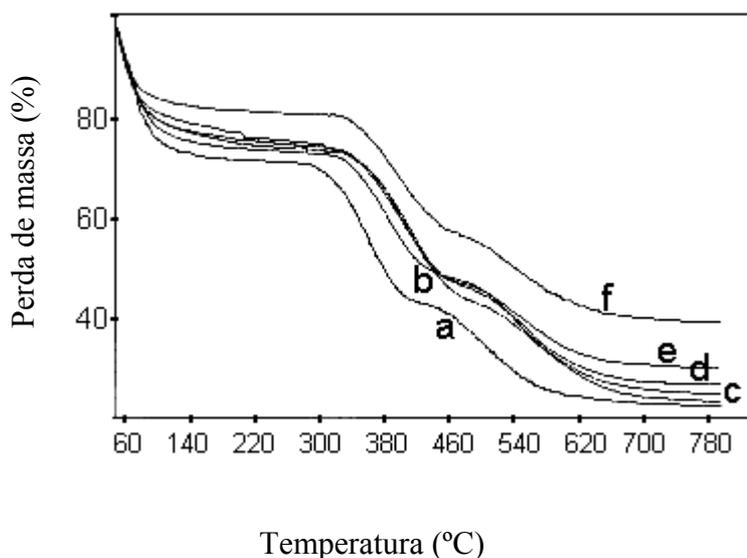
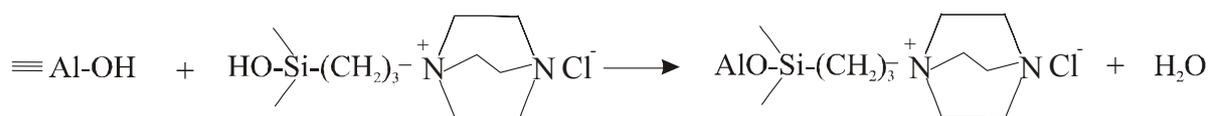


Figura 12. Curvas termogravimétricas dos polímeros dabcosilsesquioxano obtidos com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. a) 0; b) 0,05; c) 0,18; d) 0,33; e) 0,54 e f) 1,0.

4.1.1- Propriedades e aplicações dos polímeros dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil de 0 a 1,5

O polímero dabcosilsesquioxano tem uma propriedade interessante, pois apesar de ser solúvel em água pode ser depositado facilmente por um processo de impregnação em matrizes com área superficial alta, como a sílica, alumina ou a sílica modificada com um filme de óxido de alumínio (Al/SiO₂). Neste trabalho foi realizado o enxerto do óxido de alumínio sobre a matriz de sílica. A relação atômica Al/Si nesta matriz determinada por análise EDS é 0,21.

O polímero dabcosilsesquioxano com relação molar de 0,33 foi depositado por impregnação em sílica gel, alumina γ e Al/SiO₂. Para estudar o grau de aderência do polímero nestas matrizes foi determinada a fração de polímero que sofre lixiviação em água, em cada caso. A determinação foi feita considerando que, a quantidade de polímero existente na água é igual à quantidade de cloreto livre em solução a qual foi determinada por titulação potenciométrica com AgNO₃. Considerou-se então que 1 mol de cloreto livre corresponde a 1 mol de polímero lixiviado. A Figura 13 ilustra a quantidade de grupos orgânicos que lixivia das superfícies das matrizes. É possível observar que o polímero dabcosilsesquioxano adere-se mais fortemente nas superfícies de alumina e Al/SiO₂. Depois de 48 horas a quantidade de polímero na solução alcançou um valor constante de aproximadamente 55% para a alumina e Al/SiO₂ e de aproximadamente 75% para o SiO₂. A melhor aderência do polímero dabcosilsesquioxano na superfície de alumina e Al/SiO₂ é presumivelmente devido a sua alta afinidade com os grupos $\equiv\text{AlOH}$ presentes tanto na alumina como na Al/SiO₂ formando ligações Al-O-Si como já foi reportado^{4,32}. A Eq. 5 mostra a reação de condensação que ocorre, entre o polímero dabcosilsesquioxano e o grupo hidroxilado ao Al.



Eq. 5

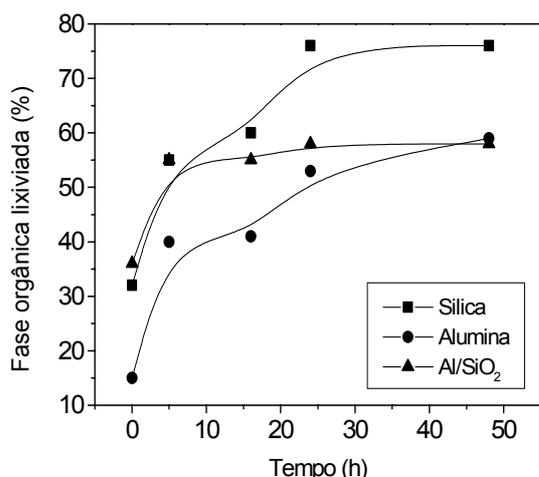


Figura 13. Lixiviação em água da fase orgânica de superfícies de matrizes impregnadas com o polímero dabcosilsesquioxano com uma relação molar TEOS/dabcosil de 0,33.

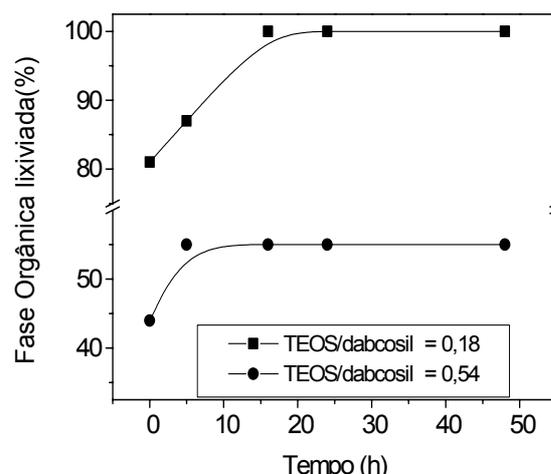


Figura 14. Lixiviação da fase orgânica em água da superfície de Al/SiO₂ impregnado com dabcosilsesquioxano com diferente relação molar TEOS/dabcosil.

Considerando a boa resistência à lixiviação em água e também a boa aderência do polímero disperso em Al/SiO₂, foram repetidos experimentos com esta matriz usando-se também amostras de dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil de 0,18 e 0,54 impregnados nesta matriz. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 14. Observa-se que as amostras com dabcosilsesquioxano de relação molar TEOS/dabcosil de 0,33 e 0,54 (Figura 13 e Figura 14) tem um comportamento similar. Os valores absolutos de polímero que ficam na superfície após permanecer 48 h em água, em constante agitação, foram de 0,11 e 0,09 mmol g⁻¹, respectivamente. Este resultado é evidência de que ocorreu uma saturação na superfície. Na amostra com dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil 0,18 praticamente todo o polímero foi lixiviado da superfície. Este fato pode ser devido a que o polímero com relação molar 0,18 é muito mais solúvel em água e uma vez disperso na superfície de Al/SiO₂ é mais susceptível à lixiviação até por que apresenta maior quantidade de grupos orgânicos os quais interagem com a água.

Para acompanhar as reações de enxerto da sílica com óxido de alumínio e a impregnação de dabcosilsesquioxano sobre esta matriz, estes materiais foram analisados por espectroscopia no infravermelho. Na Figura 15 mostram-se os espectros obtidos da sílica, Al/SiO₂ e Al/SiO₂ impregnado com o polímero dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil de 0,33 (Al/SiO₂-dabcosilsesquioxano 0,33) após um tratamento térmico em vácuo na cela IV. Observa-se, no espectro x do gel de sílica uma banda a 976 cm⁻¹ que

corresponde ao estiramento Si-OH⁵¹, esta banda desaparece depois que a sílica foi recoberta com o filme de óxido de alumínio (espectro y). Este resultado é indicativo de que os grupos silanóis estão cobertos pelo óxido de alumínio. No espectro z que corresponde ao Al/SiO₂ impregnado com o dabcosilsesquioxano com relação molar 0,33 observa-se uma banda a 1466 cm⁻¹ atribuída à deformação angular de CH₂ do dabco e do propil⁵⁸, comprovando desta maneira que o dabcosilsesquioxano com relação molar 0,33 foi impregnado sobre a superfície de Al/SiO₂.

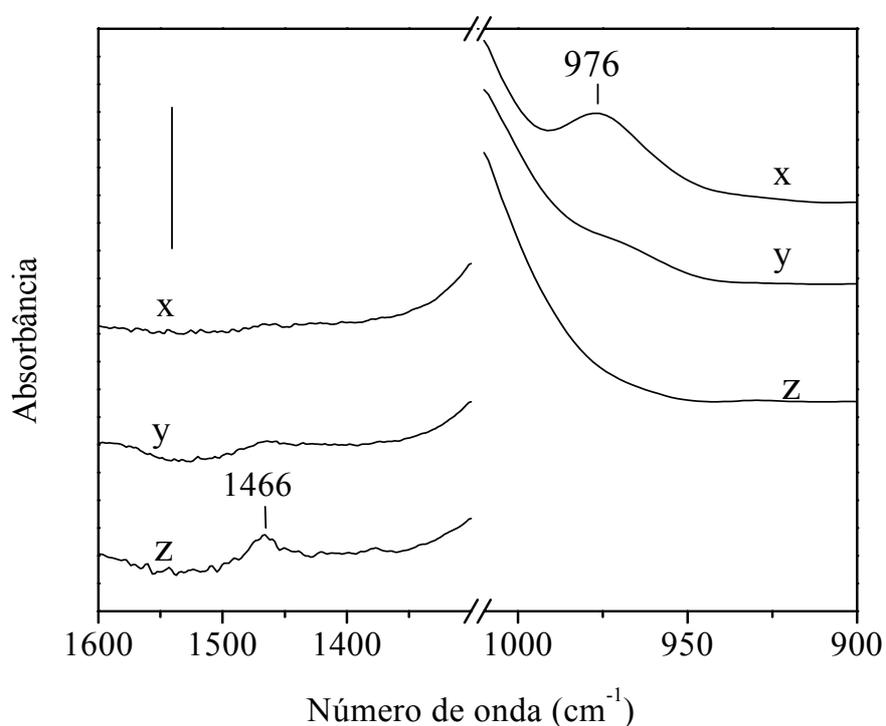


Figura 15. Espectro no infravermelho da sílica (x), sílica enxertada com um filme de óxido de alumínio (Al/SiO₂) (y) e o dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil 0,33 impregnado sobre Al/SiO₂ (z).

As reações de enxerto também podem ser comprovadas, através da distribuição de tamanho de poros destes materiais, obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH. Os resultados são mostrados na Figura 16. A curva x que corresponde ao gel sílica, apresenta duas regiões com máximos em 3,5 e 9 nm, já na distribuição de tamanho de poros obtida para a sílica recoberta com óxido de alumínio (curva y) estes máximos foram deslocados para valores menores de 2 e 8 nm

respectivamente, o mesmo ocorre na distribuição de tamanho de poros obtida para o dabcosilsesquioxano com relação molar 0,33 disperso na superfície Al/SiO₂ (curva z), existe um pequeno deslocamento dos máximos para valores menores ainda. Não obstante, as áreas superficiais obtidas pelo método de BET foram 203, 202 e 188 m² g⁻¹ para SiO₂, Al/SiO₂ e Al/SiO₂-dabcosilsesquioxano 0,33 respectivamente, o que indica que as reações de enxerto aconteceram homoganeamente na superfície destas matrizes sem formação de aglomeração de partículas.

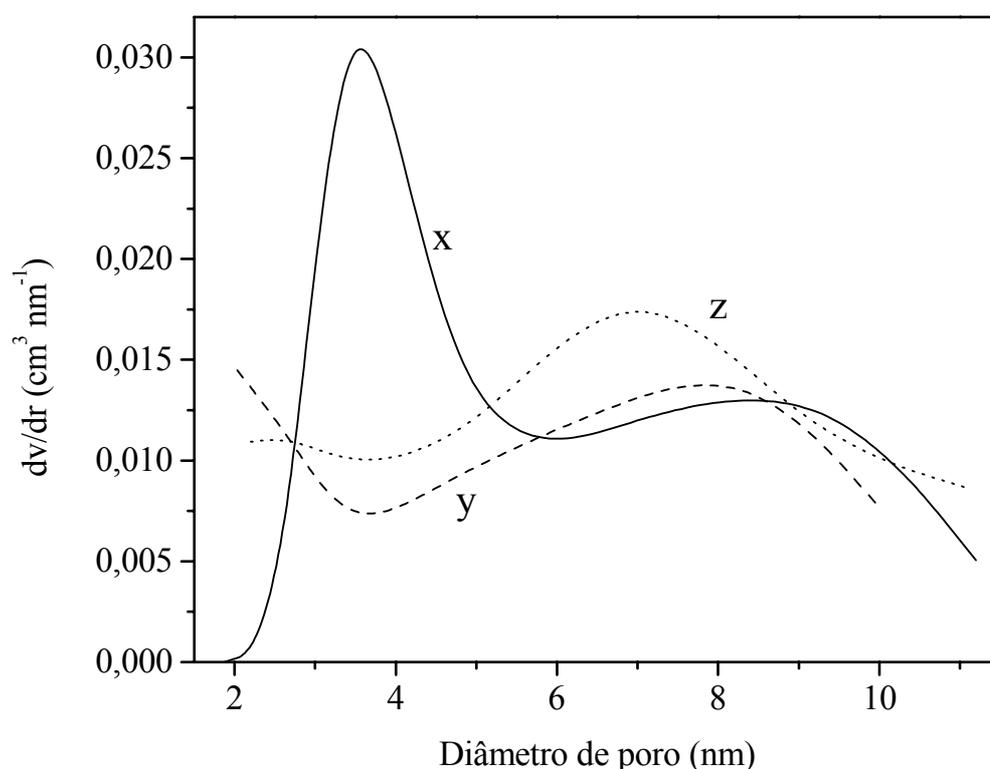


Figura 16. Distribuição do tamanho dos poros da sílica (x), sílica enxertada com um filme de óxido de alumínio (AlSiO₂) (y) e o dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil 0,33 impregnado sobre Al/SiO₂ (z).

Outra propriedade do polímero dabcosilsesquioxano é sua capacidade de adsorver metais em solução. Esta propriedade é atribuída ao grupo orgânico dabco inserido, que atua como ligante formando complexos estáveis com o metal². O material Al/SiO₂-dabcosilsesquioxano 0,33 foi utilizado para avaliar a capacidade de adsorção de íons

metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} , e Cd^{2+} em solução etanólica. A quantidade de grupos orgânicos dispersos, dabco por grama da matriz foi determinada como $0,15 \text{ mmol g}^{-1}$.

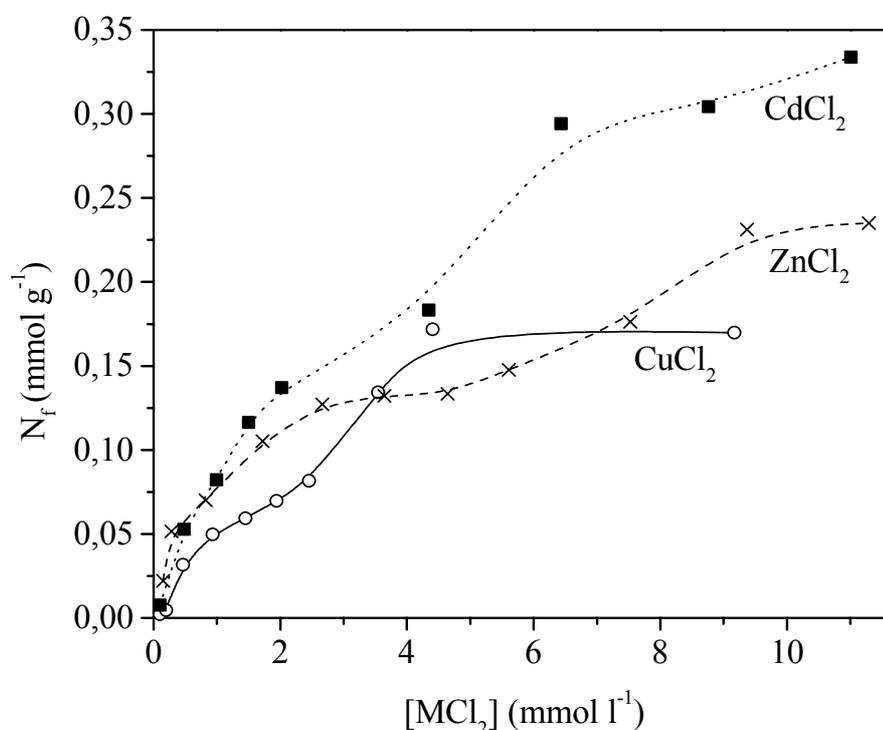


Figura 17. Isotermas de adsorção do CuCl_2 , ZnCl_2 e CdCl_2 em etanol absoluto a 25°C .

A Figura 17 mostra as isotermas de adsorção obtidas para CuCl_2 , ZnCl_2 e CdCl_2 em solução etanólica na superfície da Al/SiO_2 -dabcosilsesquioxano 0,33, segundo Giles a classificação destas isotermas correspondem ao subgrupo tipo 4-L⁶⁶. Neste tipo de isotermas observa-se dois patamares de adsorção, sendo que a adsorção dos íons metálicos ocorre em dois lugares diferentes, o primeiro patamar que corresponde à adsorção química gerado pela reação do dabco que atua como ligante com os metais, o segundo patamar corresponde à adsorção física como consequência de processos de difusão do metal na matriz². Considerando o primeiro patamar a capacidade de adsorção dos íons metálicos em solução etanólica está dada na seguinte ordem $\text{CdCl}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{CuCl}_2$.

Avaliou-se o comportamento do Al/SiO_2 -dabcosilsesquioxano 0,33 frente à mistura de íons em solução etanólica em situação equimolar. Determinou-se a seletividade deste material frente a estes íons. A competitividade dos mesmos também foi determinada utilizando a adsorção de íons por esta matriz. Primeiramente foi feita a adsorção da mistura

de CuCl_2 e ZnCl_2 , seguiu-se a adsorção da mistura CuCl_2 e CdCl_2 , logo após a adsorção da mistura ZnCl_2 e CdCl_2 e finalmente a adsorção da mistura dos três íons. A determinação dos íons em solução etanólica após alcançar o equilíbrio de adsorção foi feita por polarografia. Usou-se esta técnica por ser rápida, de fácil execução, de grande reprodutibilidade e por apresentar uma grande sensibilidade. A estratégia usada nesta técnica foi manter o eletrodo de SMDE polarizado a $-1,20$ V (ECS) durante 10 s com a finalidade de pré-concentrar os íons metálicos na gota de mercúrio. A etapa seguinte, foi varrer o potencial do eletrodo no sentido anódico até $-0,20$ V, com uma velocidade constante 20 mV s^{-1} , para re-oxidar os íons reduzidos⁶⁷. As curvas polarográficas obtidas tanto das misturas de íons-padrão como dos íons depois do contato com a fase sólida mostram-se na Figura 18. Observa-se que a electrooxidação de cada metal ocorre em um potencial específico. Um resultado importante desta experiência está relacionado com os picos de electrooxidação dos íons das soluções após o contato com a fase sólida, estes apresentam uma intensidade de corrente menor que os picos de corrente dos íons das soluções-padrão, indicando assim que uma quantidade dos íons metálicos foi adsorvida pela fase sólida.

Para visualizar melhor o grau de seletividade do Al/SiO_2 -dabcosilsesquioxano 0,33 calculou-se a porcentagem de retenção dos metais mediante a Eq. 6:

$$\% \text{ Retenção} = \frac{Q_T - Q_{\text{Eq}}}{Q_T} \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Onde Q_T e Q_{Eq} são as áreas dos picos de re-oxidação de metal, antes e depois do equilíbrio de adsorção, respectivamente.

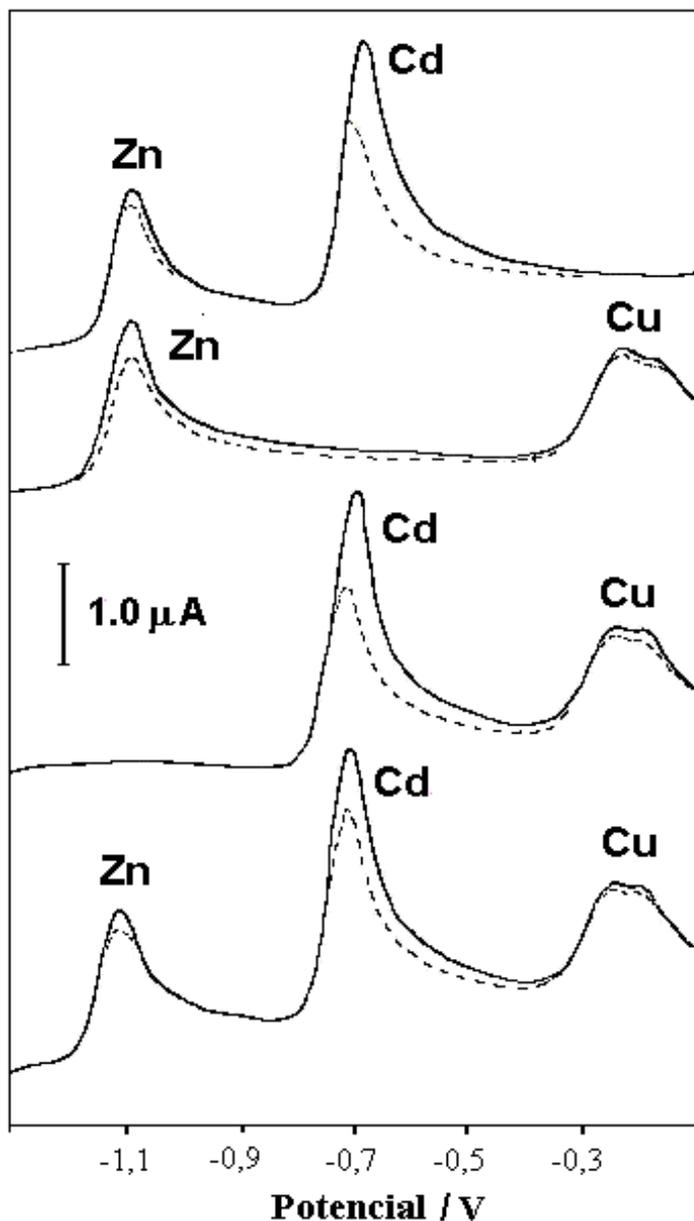


Figura 18. Polarogramas obtidos para as soluções: (—) padrões e (----) para a soluções contendo os íons metálicos após o contato com Al/SiO₂-dabcosilsesquioxano 0,33. O tempo de pré-concentração foi de 10 s em -1,20 V, a velocidade de varredura de potencial foi de 0,020 V s⁻¹.

A Tabela 4 mostra as porcentagens de retenção dos íons pela fase sólida em todas as experiências. Observa-se uma maior porcentagem de retenção para o cádmio tanto na mistura de zinco com cádmio, como na mistura de cobre com cádmio ou na mistura dos três metais. Portanto o material é mais seletivo para este metal nas condições estudadas e o íon

cádmio mostrou-se mais competitivo na adsorção por este material do que os demais metais. Os resultados para a mistura de zinco e cobre evidenciaram que o material apresentou uma maior seletividade para o zinco. Estes resultados obtidos concordam com os resultados observados nas isotermas da adsorção.

Tabela 4. Competitividade e seletividade dos íons metálicos em solução etanólica na superfície de Al/SiO₂-dabcosilsesquioxano 0,33, obtidos por polarografia.

Metais em solução etanólica	Retenção (%)		
	Cu	Zn	Cd
CuCl ₂ + ZnCl ₂	11,0	25,0	
CuCl ₂ + CdCl ₂	17,0		26,0
ZnCl ₂ + CdCl ₂		17,0	40,0
CuCl ₂ + ZnCl ₂ + CdCl ₂	1,2	8,0	25,0

4.2- Síntese e caracterização dos polímeros híbridos, cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo [2.2.2] octano silsesquioxano, com relação molar TEOS/dabcosil de 1,5 a 49

Com a finalidade de estudar a morfologia dos materiais híbridos organo inorgânicos dabco/sílica, insolúveis em água, com maior conteúdo inorgânico, foram sintetizadas pelo método sol-gel, a partir do precursor orgânico dabcosil, materiais com relação molar TEOS/dabcosil 3, 9, 19, e 49, as quais serão denominadas X3, X9, X19 e X49 respectivamente.

A solução contendo dabcosil foi completada com etanol considerando que a relação em volume etanol/TEOS fosse de 2,6. Este solvente foi adicionado para garantir o meio necessário para produzir as reações de hidrólise, e evitar a separação das fases líquido – líquido durante esta etapa^{41,43}. Após a adição do TEOS, da água e do catalisador HF, ocorrem as reações de hidrólise e policondensação e os xerogéis formados devem apresentar a fase orgânica inserida na rede amorfa da sílica.

Os resultados da análise elementar CHN dos xerogéis sintetizados, incluído o polímero de relação molar TEOS/dabcosil de 1,5 (X1,5) são mostrados na Tabela 5. Observa-se que o conteúdo orgânico diminui com o aumento da relação molar TEOS/dabcosil, este resultado é confirmado pela análise por espectroscopia no infravermelho e pela análise termogravimétrica destes materiais.

Tabela 5. Análise elementar CHN e dados da análise morfológica.

Amostra	TEOS /Dabcosil (relação molar)	Análise elementar mmol g ⁻¹ (*)	Área superficial m ² g ⁻¹	Volume de poro cm ³ g ⁻¹
X1,5	1,5	2,31	34	0,044
X3	3,0	1,87	39	0,049
X9	9,0	0,97	119	0,290
X19	19,0	0,44	139	0,320
X49	49,0	0,39	306	0,560

(*) de grupo orgânico por grama de xerogel.

A presença da fase orgânica e inorgânica nos xerogéis é confirmada pela análise no infravermelho *in situ* após um tratamento térmico sob vácuo, na cela IV. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 19. A fase orgânica pode ser identificada pela banda a 1463 cm⁻¹ que corresponde à deformação angular do CH₂ do dabco e do grupo propil presente em todos os xerogéis⁵⁸. A intensidade desta banda diminui com o aumento da relação molar TEOS/dabcosil de X1,5 até X49, sendo que o X1,5 tem maior conteúdo orgânico, e X49 tem menor conteúdo orgânico. Este resultado concorda com os resultados obtidos na análise CHN dos xerogéis.

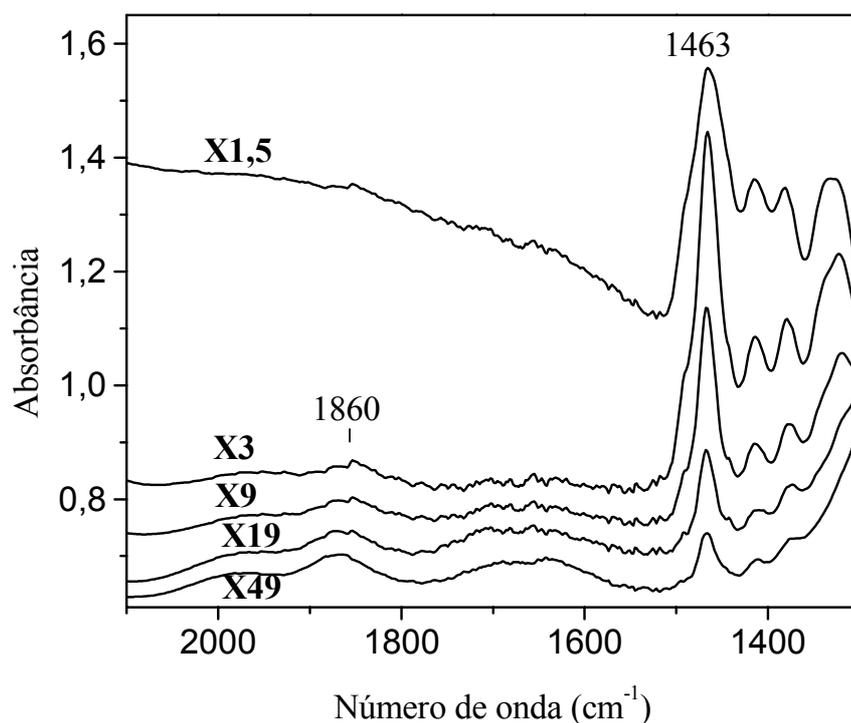


Figura 19. Espectro no infravermelho dos xerogéis obtidos com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. 1,5 (X1,5), 3 (X3), 9 (X9), 19 (X19) e 49 (X49).

A fase inorgânica pode ser identificada pela presença das vibrações de segunda ordem (de frequências múltiplas) com máximo em 1860 cm⁻¹ que são típicas da sílica⁶⁰. Esta banda não se encontra bem definida nos xerogéis com baixa relação molar TEOS/dabcosil. Como estas vibrações correspondem à ligação Si-O-Si da estrutura da rede de sílica, este fato pode ser indicativo de que as amostras com baixa relação molar não apresentam boa reticulação da fase inorgânica. Segundo a literatura, o incremento do conteúdo orgânico produz um baixo entrelaçamento da rede da sílica e isto acontece quando a combinação das fases orgânica e inorgânica ocorre em nível nanométrico ou molecular⁶⁸. Portanto pode-se considerar que a dispersão das fases organo inorgânico dos xerogéis sintetizados aconteceu em nível molecular ou nanométrico, resultando uma sílica com rede fracionada com alta homogeneidade.

A análise termogravimétrica dos xerogéis é mostrada na Figura 20. Observa-se que até 150°C existe uma perda de massa atribuída à dessorção de água^{60,61}. Esta perda de massa diminui com o aumento da relação molar TEOS/dabcosil nestes materiais. Os xerogéis mostraram estabilidade térmica até a temperatura de 300°C. Esse resultado é um indicativo

de que existe ligação covalente entre as fases orgânica e inorgânica. Entre 300 e 700°C pode-se observar uma perda de massa atribuída à dessorção de matéria orgânica⁶²⁻⁶⁵. A partir de 700°C a massa residual corresponde apenas a fase inorgânica que se incrementou com o aumento da relação molar TEOS/dabcosil nestes materiais. Este resultado concorda com os resultados observados na análise por infravermelho e na análise elementar CHN sendo que, existe uma diminuição da quantidade de matéria orgânica com o incremento da relação molar TEOS/dabcosil dos xerogéis sintetizados.

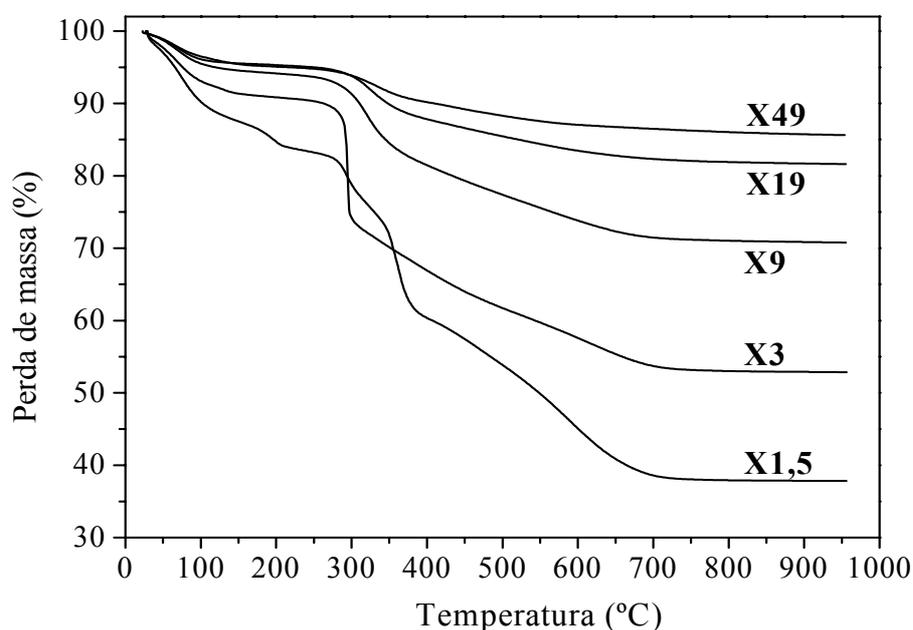


Figura 20. Curvas termogravimétricas dos xerogéis obtidos com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. 1,5 (X1,5), 3 (X3), 9 (X9), 19 (X19) e 49 (X49).

As alterações nas propriedades morfológicas dos xerogéis sintetizados com relação molar TEOS/ dabcosil de 1,5 a 49 foram investigadas por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, pela área superficial determinada pelo método BET, pela distribuição de tamanho de poros determinado pelo método BJH e pela avaliação do tamanho médio de partículas feita por microscopia eletrônica de varredura. A Tabela 5 mostra a área superficial e volume de poros obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos xerogéis sintetizados com as diferentes relações molares TEOS/dabcosil. Observa-se que o

incremento da fase inorgânica nas amostras produz um aumento na área superficial e no volume de poros. Isto é devido a que nos xerogéis com baixa relação molar TEOS/dabcosil existe um recobrimento dos poros pela fase orgânica. Já nos xerogéis com elevada relação molar TEOS/dabcosil a fase orgânica encontra-se mais dispersa na rede apresentando então, maior área superficial e maior volume de poros.

A Figura 21 mostra as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para os xerogéis com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. Para as amostras com baixa relação molar TEOS/dabcosil X1,5 e X3 as isotermas obtidas não se encontram bem definidas, como é observado na Tabela 5, estas amostras apresentam baixa porosidade. Entretanto as isotermas obtidas para as amostras X9, X19 e X49 são do tipo IV, característico de materiais mesoporosos⁶⁹.

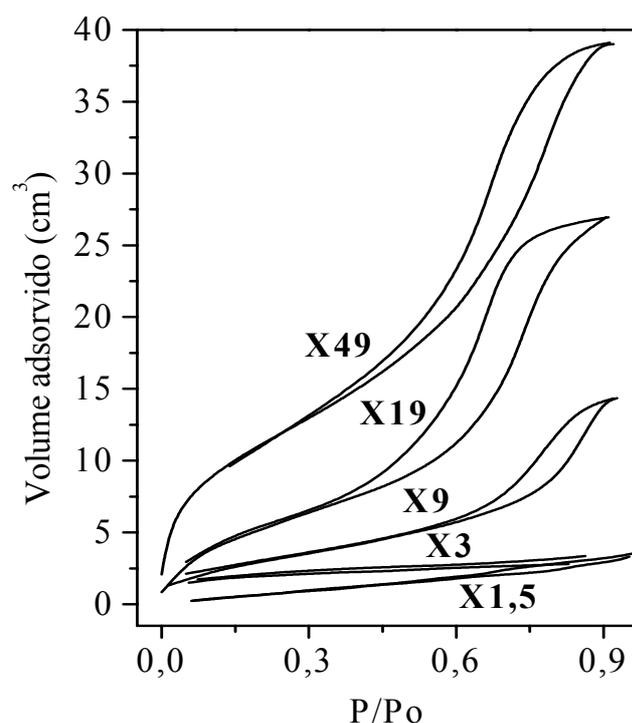


Figura 21. Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos xerogéis obtidos com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. 1,5 (X1,5), 3 (X3), 9 (X9), 19 (X19) e 49 (X49).

As curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis, obtidas pelo método BJH são apresentadas na Figura 22. A distribuição do tamanho de poros para as amostras de baixa relação molar, X1,5 e X3 indicam que não apresentam mesoporos. As amostras X9 e X19 que tem maior conteúdo inorgânico apresentam duas regiões na distribuição de tamanho de poros uma com máximo em 8 nm e a outra região menor que 2nm. A amostra com mais alto conteúdo inorgânico, X49 apresenta uma faixa que tem um máximo em 6 nm.

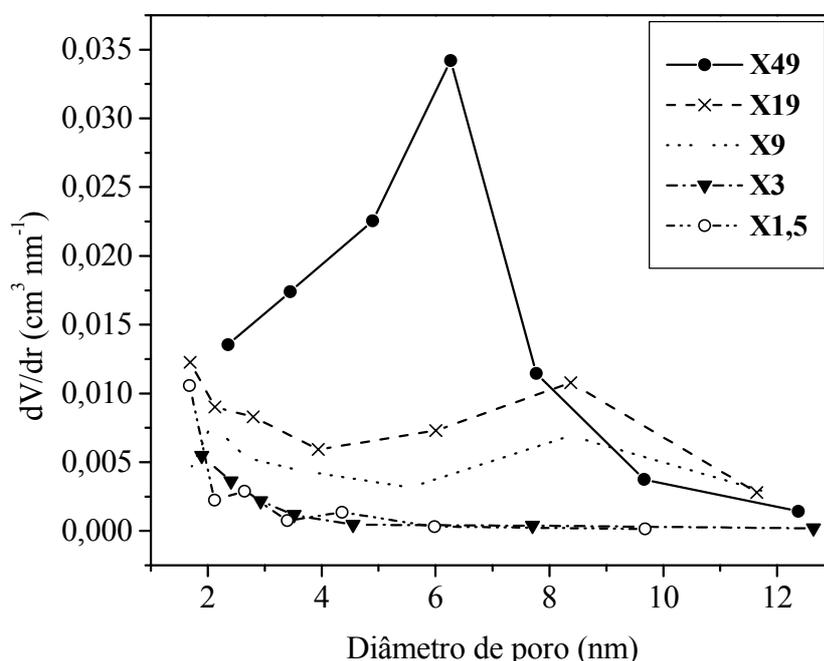


Figura 22. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis obtidos com diferentes relações molares TEOS/dabcosil. 1,5 (X1,5), 3 (X3), 9 (X9), 19 (X19) e 49 (X49).

Na Figura 23 se apresenta as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura, para as amostras X1,5 e X49, através destas micrografias observa-se a influência do aumento do conteúdo inorgânico na formação da micro estrutura do xerogel. Na imagem X49 é possível observar que a amostra está constituída por partículas maiores formadas por partículas primárias, apresentando uma superfície rugosa. O diâmetro destas partículas primárias calculado pelo software Quantikov foi de 82 nm com desvio padrão de 15⁴⁹. Essas

partículas primárias não são observadas na amostra X1,5; nesta micrografia observa-se partículas grandes e compactas.

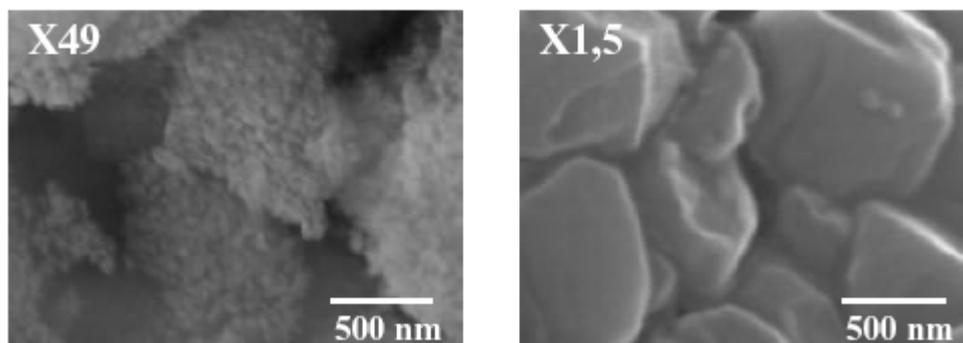


Figura 23. Micrografias xerogéis com relação molar TEOS/dabcosil 49 (X49) e 1,5 (X1,5).

Considerando que os melhores resultados de adsorção dos polímeros impregnados na Al/SiO₂ foram para o cátion cádmio, decidiu-se testar a potencialidade de adsorção de metais dos xerogéis insolúveis utilizando-se este mesmo cátion. Os resultados encontram-se a seguir. Foram testados os xerogéis X3 e X9 na adsorção do cátion cádmio em solução aquosa. Estes materiais apresentam morfologias diferentes. O xerogel X3 tem uma área superficial e volume de poros muito menores do que as do xerogel X9. Além disso, o xerogel X3 tem maior conteúdo orgânico que o xerogel X9 (Tabela 5).

A Figura 24 mostra as isotermas do Cd²⁺ em solução aquosa obtidas para os dois xerogéis X3 e X9. Observa-se que o xerogel X3 tem uma capacidade de adsorção de 0,30 mmol g⁻¹, enquanto que o xerogel X9 tem uma capacidade de adsorção de 0,80 mmol g⁻¹. Embora o xerogel X3 tenha maior conteúdo orgânico em sua estrutura que o xerogel X9, resultou ter menor capacidade de adsorção que o xerogel X9. Este fato pode ser explicado pela morfologia dos xerogéis. O xerogel X3 é um material microporoso, em contato com o Cd²⁺, nem todo o Cd²⁺ conseguirá reagir com o dabco, enquanto que o xerogel X9 é um material mesoporoso o Cd²⁺ conseguirá entrar com facilidade dentro dos poros reagindo com o dabco. Nas curvas da Figura 24 pode-se observar um primeiro patamar em 0,27 mmol g⁻¹ e 0,70 mmol g⁻¹ para as amostras X3 e X9 respectivamente, que corresponde à adsorção nos sítios de coordenação do dabco imobilizado. A diferença entre esse patamar e a capacidade total é atribuída à adsorção da matriz, que é controlado por difusão. Esse processo também é chamado de invasão².

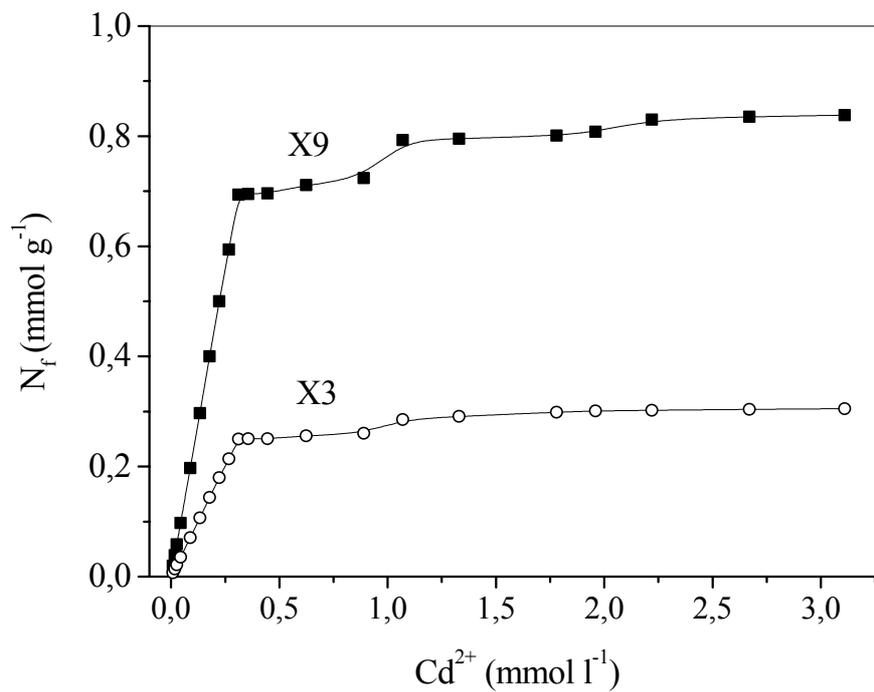


Figura 24. Isotermas de adsorção do Cd^{2+} em solução aquosa a 25°C dos xerogéis X3 e X9.

5- CONCLUSÕES

- O método sol-gel foi satisfatório para a síntese de uma nova família de polímeros híbridos dabcosilsesquioxano, para todas as relações molares estudadas TEOS/dabcosil de 0 a 49. A fase orgânica é estável até 300°C. Os espectros no infravermelho mostram bandas características de um híbrido organo-inorgânico contendo grupos 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano inseridos na sílica.
- Os polímeros preparados com relação molar TEOS/dabcosil de 0 a 1,0 apresentaram apreciável solubilidade em água que pode ser explicada pela presença de oligômeros de sílica com grupos dabcosil na sua superfície. O conteúdo de água presente no polímero é proporcional ao grau de incorporação orgânica. Estes polímeros apresentaram também uma fácil impregnação na superfície de matrizes inorgânicas, como sílica, alumina e Al/SiO₂. A melhor adesão do polímero ocorre na superfície de alumina e Al/SiO₂.
- O polímero dabcosilsesquioxano com relação molar TEOS/dabcosil, 0,33 impregnado na matriz de Al/SiO₂ mostrou capacidade de adsorver íons metálicos, Cu²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺, sendo que adsorção dos cloretos metálicos em solução etanólica ocorreu na seguinte ordem CdCl₂ > ZnCl₂ > CuCl₂. Numa situação competitiva o material mostrou ser mais seletivo para o Cd²⁺.
- Os polímeros híbridos com relação molar TEOS/dabcosil de 1,5 a 49, são insolúveis em água. A morfologia destes xerogéis foi influenciada drasticamente pelo incremento do conteúdo inorgânico, tanto a área superficial como a porosidade cresceram, como também o aspecto físico das amostras foi modificado como é observada por microscopia eletrônica.
- Resultados preliminares de adsorção de cátions cádmio pelos polímeros X3 e X9 foram satisfatórios, sendo que o melhor resultado foi encontrado para o polímero X9 que possui uma menor incorporação orgânica, porém possui maior número de sítios ativos disponíveis para a adsorção deste íon devido à maior área superficial e maior porosidade do que o X3.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Iamamoto, M.; Gushikem, Y.; *Analyst*. **1989**, 114, 983.
2. Moreira W. C; Gushikem, Y.; Nascimento, O. R.; *Colloid Interface Sci*. **1992**, 150, 115.
3. Senevirate, J.; Cox, J. A.; *Talanta*. **2000**, 52, 135.
4. Fujiwara, S. T; Gushikem, Y.; Alfaya, V. S. R.; *Colloids. Surf A*. **2001**, 178, 135.
5. Taylor, I.; Howard, A. G.; *Anal. Chim. Acta*. **1993**, 271, 77.
6. Liu, A. M.; Hidajat, K.; Kawi, S.; Zhau, D. Y.; *Chem. Commun*. **2000**, 1145.
7. Liu, P.; Pu, Q.; Su, Z.; *Analyst*. **2000**, 125, 147
8. Eiceman, G. A.; Janecka, F. A.; *J. Chromatogr. Sci*. **1983**, 21, 555.
9. Suzuki, T.; Tsunoda, K.; Akaiwa.; *Chem. Lett*. **1994**, 881.
10. Fernandes, J. R.; Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Neto, G. O.; *Anal. Letters*. **1993**, 26, 2555.
11. Steven, M. J.; *J. Non-Cryst. Solids*. **2001**, 291, 206.
12. Schmidh, H.; *J. Non-Cryst. Solids*. **1985**, 13, 684.
13. Wen, J.; Wilkes, G. L.; *Chem. Mater*. **1996**, 8, 1667.
14. Kenneth, G. S.; *Adv. Mater*. **1998**, 15, 1243.
15. Shea, K. J.; Loy, D. A.; *Acc. Chem. Res*. **2001**, 34, 707.
16. Hsu, Y. G.; Lin, K. H.; Chiang, I. L.; *Mater. Sci. Eng*. **2001**, B87, 31.
17. Chung, C. M.; Lee, S. J.; Kim, J. G.; Jang, D. O.; *J. Non-Cryst. Solids*. **2002**, 331, 195.
18. Kickelbick, G.; *Prog. Polym. Sci*. **2003**, 28, 83.
19. Feng, Q.; *PhD Thesis*, Drexel University; Philadelphia, 2001.
20. Schmidt, H.; Tunker, S. H.; *J. Non-Cryst. Solids*. **1986**, 80, 557.
21. Hsiue, G-H.; Lee, R-H.; Jeng, J.; *Chem. Mater*. **1997**, 9, 883.
22. Grate, J. W.; Kagonove, S. N.; Patrash, S. J.; Graig, R.; Bliss, M.; *Chem. Mater*. **1997**, 9, 1212.
23. Redondo, S. U. A.; Radovanovic, E.; Torriani, I. L.; Yoshida, I. V. P.; *Polymer*. **2001**, 42, 1319.
24. Guizard, C.; Lacan, P.; *New J. Chem*. **1994**, 18, 1097.
25. With, G.; Brzesowsky, R. H.; Van Lierop, J. G.; Snijkers-Hendrickx, J. M.; Sweegers, N. A. M.; *J. Non-Cryst. Solids*. **1998**, 226, 105.
26. Schubert, U.; *New J. Chem*. **1994**, 18, 1049.
27. Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakairaba, A.; Suzuky, T.; *Chem. Rev*. **1995**, 95, 1409.
28. Loy, D. A.; Shea, K. J.; *Chem. Rev*. **1995**, 95, 1431.

29. Wallace, W. E.; Guttman, C. M.; Antonucci, J. M.; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, 10, 224.
30. Rahimiam, K.; Loy, D. A.; Wheeler, D. R.; *Macromolecules.* **2002**, 35, 2452.
31. Loy, D. A.; Shea, K. J.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3306.
32. Alfaya, V. S. R.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 213, 438.
33. Shephard, D. S.; Zhou, W.; Maschmeyer, T.; Matters, J. M.; Roper, C. L.; Parsons, S.; Johnson, B. F. G.; Duer, M.; *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2719.
34. Aronson, B. J.; Blanford, C. F.; Stein, A.; *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2842.
35. Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 159.
36. Pavan, F. A.; Franken, L.; Moreira, C. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 241, 413.
37. Franken, L.; dos Santos, L. S.; Caramão, E. B.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Quim. Nova.* **2002**, 25, 563.
38. Hüsing, N.; Schubert, U.; Misof, K.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3024.
39. Pavan, F. A.; Leal, S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, 23, 129.
40. Hofacker, S.; Mechtel, M.; Mager, M.; Kraus, H.; *Prog. Org. Coatings.* **2002**, 45, 159.
41. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, 1990.
42. Alfaya, A. S.; Kubota, T. L.; *Quim. Nova.* **2002**, 25, 835.
43. Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3373.
44. Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; *Polyedron.* **2000**, 19, 307.
45. Somorjai, G.A.; Chen, P.; *Solid State Ionics.* **2001**, 141-142, 3
46. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
47. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
48. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Analytical Chemistry An Introduction*, Saunders College Publishing, 1999.
49. Pinto, L. C. M.; *PhD Thesis*, Universidade de São Paulo; IPEN, 1996.
50. Hashem, E.Y.; *Spectrochim. Acta. Part A.* **2002**, 58, 1401.
51. Fidalgo, A.; Ilharco, L. M.; *J. Non-Cryst. Solids.* **2001**, 283, 144.
52. Niznansky, D.; Rehspringer, J. L.; *J. Non-Cryst. Solids.* **1995**, 180, 191.
53. Boccuzzi, F.; Coluccia, S.; Guiotti, G.; Morterra, C.; Zecchina, A.; *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1298.
54. Perry, C. C.; Li, X.; Waters, D. N.; *Spectrochim. Acta.* **1991**, 47A, 1487.

55. Kim, H. K.; Kang, S. J.; Choi, S. K.; Min, Y. H.; Yoon, C. S.; *Chem. Mater.* **1999**, 11, 779.
56. Papadimitrakopoulos, F.; Bobin, T. P.; Wisniecki, P.; *Chem. Mater.* **1999**, 11, 522.
57. Ogasawara, T.; Nara, A.; Okabayashi, H.; Nishio, E.; O'Connor, C. J.; *Coll. Polym. Sci.* **2000**, 278, 1070.
58. Pouchert, C. J.; *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chem. Comp., Edition III, Wisconsin, 1981.
59. Wood, D. L.; Rabinovich, E. M.; *Appl. Spectrosc.* **1989**, 43, 263.
60. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; da Jornada, J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids.* **1997**, 220, 195.
61. Ying, J. Y.; Benziger, J. B.; Navvrotsky, A.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 2561.
62. Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, 68, 199.
63. Mah, S. K.; Chung, I. J.; *J. Non-Cryst. Solids.* **1995**, 183, 195.
64. Wang, Y. T.; Chang, T. C.; Hong, Y. S.; Chen, H. B.; *Thermochim. Acta.* **2002**, 7145, 1.
65. Wang, J.; He, C.; Lin, Y.; Chung, T. S.; *Thermochim. Acta.* **2002**, 381, 83.
66. Giles, C. H.; Mac Ewan, T. H.; Nakhwa S. N.; Smith, D.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 3973.
67. Band, A. J.; Favikner, L.R.; *Electrochemical Methods*; E.D. John Wiley Sons, New York, 1980, pag 152.
68. Schubert, U. Hüsing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
69. S. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S., Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723.