UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ZrSiF

INSTITUTO DE QUÍMICA

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

***ADSORÇÃO DE DI-2-PIRIDIL CETONA
SALICILOILHIDRAZONA (DPKSH) EM SÍLICA-GEL***

PATRICIA ANTONIO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROFA. DRA. MARIA ENCARNACIÓN VÁZQUEZ SUÁREZ IHA
ORIENTADORA**

SÃO PAULO

2003

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005600

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Antonio, Patricia
A635a Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH)
em sílica-gel / Patricia Antonio. -- São Paulo, 2003.
161p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Suárez Iha, Maria Encarnación Vázquez

1. Química analítica 2. Adsorção : Físico-química I. T.
II. Suárez Iha, Maria Encarnación Vázquez, orientador.

543 CDD

***“Adsorção de di-2-piridil cetona
saliciloilhidrazona (DPKSH) em sílica-gel”***

PATRICIA ANTONIO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Mestre em Química - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Profa. Dra. MARÍA ENCARNACIÓN VÁZQUEZ SUÁREZ IHA
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO
IQ – USP

Profa. Dra. MARIA CLAUDIA FRANÇA DA CUNHA FELINTO
IPEN – SP

SÃO PAULO
29 DE AGOSTO 2003.

Aos meus queridos e maravilhosos pais,

Maria do Carmo Antonio e Rubens Antonio,

dedico este trabalho carinhosamente à vocês, pelo espelho e exemplo de vida, por todo seu amor, carinho, amizade, atenção e apoio incansável. Agradeço por vocês estarem sempre ao meu lado e serem pais tão especiais, tão presentes e tão amigos. Obrigada por tudo!

Ao grande amor da minha vida,

Marcos Fabrício de Menezes Freitas,

dedico esse trabalho especialmente à você conseguido graças ao seu amor sem limites, ao carinho e força que você me transmitiu, pelo apoio, incentivo, otimismo, companheirismo e entusiasmo em todos os momentos dessa jornada. Muito obrigada por toda coragem transmitida!

À minha família,

*Marcio, Bruna, Bude, Cláudia, Aida, Cida,
Marcos Antonio, Cristina, Paloma, Lilica,
Dumbo e Peleleco,*

meus companheiros constantes que sempre estiveram
presentes em minha vida dando apoio, carinho, amor e
amizade. Compartilho esse trabalho com todos vocês!

À Profa. Dra. Maria Encarnación V. Suárez Iha,

todo o meu reconhecimento e gratidão pela orientação sem limites, contribuição em minha formação profissional, pelas inúmeras oportunidades por ensinar Química Analítica de forma tão interessante. Amiga eterna que contribuiu de forma inestimável para a elaboração deste trabalho e por mostrar acima de tudo o exemplo de como deve ser um ótimo orientador, preocupando-se tanto com a técnica quanto com o lado pessoal. Não tenho palavras para te agradecer por tudo o que você fez e ainda faz por mim. Que Deus te abençoe e te ilumine sempre!

*Aos Profs. Dr. Antonio Machado Fonseca Netto
(in memoriam) e Dra. Alice Cunio M. Fonseca,*

dedico esse trabalho à vocês com todo o meu amor,
carinho e afeto, por toda ajuda no início e durante a
minha carreira acadêmica, na minha formação
profissional e pessoal, pelas sugestões, ensinamentos,
incentivo e comentários. Muito Obrigada!

*Aos Profs. Walter Borzani, Adelino Martins Ferreira
Gomes, Hector Alexandre Chaves Gil e Edison Paulo
De Ros Triboli,*

dedico esse trabalho à vocês pelo incentivo, orientação,
pelas sugestões nos relatórios, ensinamentos, confiança,
apoio em meu curso de mestrado e sobretudo pela nossa
grande amizade!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Koshum Iha pela amizade, conhecimento, aprendizagem e interpretação das isotermas de adsorção.

Aos Profs. Ivano Gutz, Nina Coichev, Lúcio Angnes, Jorge Masini, Silvia Serrano e Marina Tavares por contribuírem em minha formação nas disciplinas lecionadas no IQ-USP.

Aos Profs. Fábio R.P. Rocha e Lucildes Matos pela ótimas sugestões realizadas no exame de qualificação.

A amiga Marilda Duarte do Instituto Adolfo Lutz pela força e coragem transmitidas no início da minha carreira acadêmica.

Ao Instituto Mauá de Tecnologia pelo apoio e incentivo em meu curso de pós-graduação.

A todos os Profs. e amigos do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Escola de Engenharia Mauá, especialmente para José Luiz Fejfar, Luiz José Mesquita, Lincoln Couto, Luis Geraldo, Sérgio Dovidauskas, Rodrigo Liegel, Moacyr J. Elias, Rafael A. Villen, Maria Tereza A. Freire, Antonia M. Iguti, Elizena A.G. Seravalli, Inês A.Santana, Renato N. Rangel, Tah W. Song, Edilene A.A. Adell, Marcello Nitz, Gustavo F. Leonhardt, Eliana Paula Ribeiro, Cynthia J.Kunigk, Leo Kunigk, Alessandra F. Baroni, Suzana M. Ratusznei, Eduardo Satio Miura, José

Alberto D. Rodrigues e Eduardo Pereira, Roselaine A.V. de Sousa, Sandra M. C. Pereira e José Ricardo da Silva.

Aos amigos Profs. Thiago A.G. De Tolosa e Ciro Corrêa Leite pelo exemplo de vida, apoio e entusiasmo.

As amigas Rita Corrêa da biblioteca da Escola de Engenharia Mauá e Adriana de Almeida Barreiros da biblioteca do Instituto de Química da USP, pela ajuda na busca dos artigos.

A todos os colegas que passaram pelo LABEQ-IQ durante esses anos, pelo companheirismo e incentivos diários.

Aos os colegas da USP, Ivanise, Márcia, Roberta, Célia, Lúcia, Marcel, Ricardo, Denise, Fernanda, Thiago(s), Alexandra, Denis e Roberto pela amizade e alegre convívio.

SUMÁRIO

GLOSSÁRIO	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
I - INTRODUÇÃO	01
II – SÍLICA-GEL	04
II.1 – Histórico	05
II.2 – Propriedades da sílica-gel	06
II.3 – Ativação da superfície de sílica-gel	11
II.4 – Tipos de sílica-gel	12
II.5 – Síntese da sílica-gel	13
II.6 – Aplicações não analíticas da sílica-gel	15
II.7 – Aplicações analíticas da sílica-gel	16

III – DI-2-PIRIDIL CETONA SALICILOILHIDRAZONA(DPKSH)	18
III.1 – Introdução.....	19
IV – ADSORÇÃO	32
IV.1 – Histórico.....	33
IV.2 – Aspectos gerais.....	33
IV.3 – Aspectos termodinâmicos.....	36
IV.4 – Mecanismos de adsorção	39
IV.5 – Principais aplicações da adsorção.....	42
IV.6 – Principais características de um adsorvente no processo de adsorção	43
IV.7 – Isotermas de adsorção.....	45
IV.7.1 – Modelos de isotermas de adsorção.....	49
IV.7.1.1 – Modelo de Freundlich.....	49
IV.7.1.2 – Modelo de Langmuir.....	54
IV.7.1.3 – Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	58
V – PARTE EXPERIMENTAL	61
V.1 – Aparelhagem e acessórios.....	62
V.2 – Reagentes e soluções.....	63
V.3 – Limpeza da vidraria e acessórios.....	65

V.4 – Síntese do DPKSH.....	65
V.5 – Lavagem da sílica-gel.....	66
V.6 – Curva analítica do DPKSH em $\text{pH}_{\text{ap}} = 1$ e 4,7, em meio etanólico 3% (v/v).....	67
V.7 – Estudo cinético da modificação de sílica-gel com DPKSH em 3% de etanol (v/v) em diferentes valores de pH_{ap} : 1 e 4,7.....	68
V.8 – Obtenção das isothermas de adsorção do DPKSH em sílica-gel em 3% de etanol (v/v) em diferentes valores de pH_{ap} : 1 e 4,7.....	70
V.9 – Titulações condutométricas.....	70
V.10 – Curva analítica do complexo Cu(II)/DPKSH em pH_{ap} 4,7, etanol 3% (v/v).....	71
V.11 – Estudo da adsorção de Cu(II) no sistema SiO_2 /DPKSH em pH_{ap} 4,7, etanol 3% (v/v).....	72
VI – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	75
VI.1 Obtenção das características espectrais do DPKSH em pH_{ap} 1, 4,7 e 12 em meio 3% de etanol (v/v).....	76

VI.2 Obtenção da curva analítica do DPKSH em pH _{ap} 1 e 4,7 em meio etanólico 3 % (v/v).....	77
VI.3 Adsorção de DPKSH em matrizes de sílica-gel em pH _{ap} 1 e meio 3% de etanol (v/v).....	80
VI.3.1 Estudo da cinética de adsorção do DPKSH em sílica-gel em pH _{ap} 1 em 3% de etanol (v/v).....	82
VI.3.2 Estudo das isotermas de adsorção do DPKSH em sílica-gel, pH _{ap} 1, em 3% de etanol (v/v) e tempo de contato 6 horas	84
VI.3.2.1 Isoterma de Langmuir – pH _{ap} 1.....	85
VI.3.2.2 Isoterma de Freundlich – pH _{ap} 1.....	87
VI.3.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) – pH _{ap} 1.....	89
VI.4 Adsorção de DPKSH em matrizes de sílica-gel em pH _{ap} 4,7 e meio 3% de etanol (v/v).....	91
VI.4.1 Estudo da cinética de adsorção do DPKSH em sílica-gel em pH _{ap} 4,7 em 3% de etanol (v/v).....	91
VI.4.2 Estudo das isotermas de adsorção do DPKSH em sílica-gel em pH _{ap} 4,7, em 3% de etanol (v/v) e tempo de contato 24 horas.....	94

VI.4.2.1 Isoterma de Langmuir – pH _{ap} 4,7.....	94
VI.4.2.2 Isoterma de Freundlich – pH _{ap} 4,7.....	96
VI.4.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) – pH _{ap} 4,7.....	97
VI.5 – Comparação e avaliação dos resultados da adsorção de DPKSH em sílica-gel.....	99
VI.6 – Espectrofotometria no Infravermelho (IV).....	109
VI.7 – Titulações condutométricas.....	113
VI.7.1 – Estudo da mistura Etanol 3% / água (v/v).....	114
VI.7.2 – Estudo da solução de DPKSH em 3% de etanol (v/v).....	116
VI.7.3 – Estudo da sílica-gel em 3% de etanol (v/v).....	120
VI.7.4 – Estudo da sílica modificada pela adsorção de DPKSH em pH 1 e 4,7 em etanol 3% / água (v/v).....	122
VI.8 Estudo preliminar sobre a retenção de íons Cu(II) na superfície de sílica-gel modificada.....	128
VII – CONCLUSÕES.....	136

VIII – PERSPECTIVAS FUTURAS.....	142
IX – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145
CURRICULUM VITAE.....	151

GLOSSÁRIO

pH_{ap}	pH aparente
UV	ultra violeta
VIS	visível
(v/v)	volume / volume
$\mu\text{g L}^{-1}$	micrograma por litro
mmol g^{-1}	milimol por grama
mg	miligrama
kg	kilograma
g	grama
Å	Angstrom
g mol^{-1}	grama por mol
$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	metro quadrado por grama (área específica do sólido)
$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	centímetro cúbico por grama (volume do sólido)
g cm^{-3}	grama por centímetro cúbico (densidade do sólido)
Ac^-	acetato
SiO_2	sílica-gel
DPKSH	di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona
DPKBH	di-2-piridil cetona benzoilhidrazona
RNH^+	forma protonada do DPKSH

RNH	forma neutra do DPKSH
RNH ⁻	forma aniônica do DPKSH
C ₄ Cl ₂ S	gás mostarda
h	hora
min	minuto
J	joule
cal	caloria
Si-O-Si	siloxano
Si-OH	silanol
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
d	diâmetro médio do poro
PAPHY	piridina-2-aldeído 2-piridilhidrazona
DNPH	2,4-dinitro fenilhidrazina
HTTA	“2-thenoyltrifluoroacetate”
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia
ΔS	variação da entropia
Si ₄ Al ₄ O ₁₀ (OH) ₈	aluminossilicato
CaSiO ₃	metassilicato de cálcio
<i>m_{ads}</i>	massa de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente (g adsorbato / g adsorvente)

C_{DPKSH}	concentração inicial de DPKSH
C_{eq}	concentração do adsorbato em equilíbrio com o adsorvente (mol L^{-1})
A	absorbância
n	heterogeneidade energética dos sítios de adsorção
K_F	constante de Freundlich, parâmetro empírico
$m_{\text{ads}}^{\text{max}}$	massa máxima de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente (g adsorbato / g adsorvente)
K_L	constante de Langmuir, relativa ao equilíbrio de adsorção (L g^{-1})
K_H	constante de Henry
B	constante energética
ε	Potencial de Polanyi
C_{ads}	concentração de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente (mol L^{-1} adsorbato / g adsorvente)
K_{DR}	constante de Dubinin-Radushkevich (D-R), relativa à massa máxima adsorvida de adsorbato por grama de adsorvente
E	variação de energia livre quando 1 mol de soluto é transferido da solução para a superfície do adsorvente
D-R	isoterma de Dubinin –Radushkevich
EtO^-	liato
EtOH_2^+	liônio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Superfície da sílica-gel.....	07
Figura 2 – Esquema dos tipos de grupos silanóis normalmente encontrados na superfície da sílica.....	08
Figura 3 – Representação genérica da superfície de uma partícula de sílica-gel (aspecto físico).....	09
Figura 4 – Micrografia de uma partícula de sílica-gel.....	10
Figura 5 – Ativação (remoção da água fisissorvida) da superfície de sílica-gel na temperatura e tempo ideais.....	12
Figura 6 – Condensação dos grupos silanóis com a formação de grupos siloxanos totais.....	12
Figura 7 – Reação da sílica-gel com um agente silanizante genérico $(OR)_3Si(CH_2)_3-X$	17
Figura 8 – Estrutura genérica de uma hidrazona.....	19
Figura 9 – Reação de síntese do DPKSH.....	20
Figura 10 – Diagrama de distribuição das espécies de DPKSH em função do pH	24

Figura 11 – Formatos típicos de isothermas de adsorção de soluções ou gases em sólidos.....	47
Figura 12 – Modelo hipotético de adsorção, sítios energéticos Homogêneos.....	52
Figura 13 – Modelo hipotético de adsorção, sítios energéticos Heterogêneos.....	53
Figura 14 – Modelo hipotético de adsorção em monocamada.....	55
Figura 15 – Espectros de absorção de soluções de DPKSH em 3% de etanol (v/v) com pH _{ap} : a = 1 (HCl); b = 4,7 (HAc/NaAc); c = 12 (NaOH); DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	77
Figura 16 – Espectros de absorção do DPKSH em meio etanólico 3% (v/v), em pH _{ap} 1; DPKSH: a) $5,07 \times 10^{-6}$; b) $1,00 \times 10^{-5}$; c) $2,02 \times 10^{-5}$; d) $3,03 \times 10^{-5}$; e) $4,04 \times 10^{-5}$; f) $5,05 \times 10^{-5} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	79
Figura 17 – Curva analítica do DPKSH em meio etanólico 3% (v/v), em pH _{ap} 1, $\lambda_{\text{analítico}} = 343 \text{ nm}$	79
Figura 18 – Espectros de absorção do DPKSH em meio etanólico 3% (v/v), em pH _{ap} 4,7; DPKSH: a) $5,07 \times 10^{-6}$; b) $1,00 \times 10^{-5}$; c) $2,02 \times 10^{-5}$; d) $3,03 \times 10^{-5}$; e) $4,04 \times 10^{-5}$; f) $5,05 \times 10^{-5} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	81

- Figura 19** – Curva analítica do DPKSH em meio etanólico 3% (v/v), em pH_{ap} 4,7, $\lambda_{\text{analítico}} = 319 \text{ nm}$81
- Figura 20** – Espectros de absorção da solução de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH_{ap} 1, após o respectivo tempo de contato com a sílica: a = 0; b = 10; $\ell = 300$; m = 360 min e n = 1440 min.....83
- Figura 21** – Estudo Cinético da adsorção de DPKSH em sílica-gel, DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; m sílica = 0,2 g; etanol (3%) (v/v); pH_{ap} 1 (HCl) em 343 nm.....83
- Figura 22** – a) isoterma de Langmuir; b) forma linearizada da isoterma de Langmuir; concentrações analíticas de DPKSH ($5,04 \times 10^{-6}$ até $1,51 \times 10^{-4}$) mol L^{-1} , pH_{ap} 1, etanol 3%(v/v) e tempo = 6 horas de contato.....86
- Figura 23** – Isoterma de Freundlich para a adsorção de DPKSH ($5,04 \times 10^{-6}$ até $1,51 \times 10^{-4}$) mol L^{-1} em sílica-gel, pH_{ap} 1, em 3% etanol (v/v) e tempo = 6 horas de contato.....88
- Figura 24** – Isoterma de Dubinin-Radushkevich para a adsorção de DPKSH ($5,04 \times 10^{-6}$ até $1,51 \times 10^{-4}$) mol L^{-1} em sílica-gel, pH_{ap} 1 e meio 3% etanólico (v/v).....90

- Figura 25** – Espectros de absorção da solução de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$, após o respectivo tempo de contato com a sílica: a = 0; $\ell = 300$; m = 360 e n = 1440 min.....92
- Figura 26** – Estudo cinético da adsorção de DPKSH em sílica-gel, DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; m sílica=0,2g; etanol 3%(v/v); $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ (HAc/NaAc) em 319nm.....93
- Figura 27** – a) Isoterma de Langmuir; b) forma linearizada da isoterma de Langmuir; concentrações analíticas de DPKSH ($5,05 \times 10^{-6}$ até $6,05 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} , $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$, etanol 3% (v/v) e tempo = 24 horas de contato.....95
- Figura 28** – Isoterma de Freundlich para a adsorção de DPKSH ($5,05 \times 10^{-6}$ até $6,05 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} em sílica-gel, $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$, em 3% etanol (v/v) e tempo = 24 horas de contato.....97
- Figura 29** – Isoterma de Dubinin-Radushkevich para a adsorção de DPKSH ($5,05 \times 10^{-6}$ até $6,02 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} em sílica-gel, $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ e meio 3% etanólico (v/v).....98
- Figura 30** – Estudos cinéticos da adsorção de DPKSH em sílica-gel em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ (NaAc/HAc) e $\text{pH}_{\text{ap}} = 1$ (HCl), DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; m sílica=0,2 g; etanol 3% (v/v).....101

Figura 31 – Isotermas de Langmuir para o DPKSH ($5,05 \times 10^{-6}$ até $6,02 \times 10^{-5}$) mol L ⁻¹ adsorvido em SiO ₂ em pH _{ap} 1 e 4,7 em 3% de etanol (v/v).....	103
Figura 32 – Isoterma de Langmuir calculadas para a adsorção de DPKSH em: pH _{ap} = 1: C DPKSH, inicial = ($5,04 \times 10^{-6}$ até $1,51 \times 10^{-4}$) mol L ⁻¹ ; pH _{ap} = 4,7: C DPKSH, inicial = ($5,05 \times 10^{-6}$ até $6,02 \times 10^{-5}$) mol L ⁻¹	105
Figura 33 – Espectro de infravermelho do ligante DPKSH.....	110
Figura 34 – Espectro de infravermelho da sílica limpa	112
Figura 35 – Variação da condutância de uma solução aquosa contendo etanol 3% (v/v) em função da adição de solução de HCl $9,7 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , (25 ± 0,1) °C.....	116
Figura 36 – Variação da condutância de soluções aquosas, em função da adição de solução de HCl $9,7 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ a (25 ± 0,1) °C, de: a) etanol 3% (v/v); b) DPKSH $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ contendo etanol 3% (v/v).....	117
Figura 37 – Condutância em função de volume de HCl nas titulações a (25 ± 0,1) °C de: a) solução de etanol 3% (v/v) com HCl $9,7 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; b) solução de DPKSH ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹) em 3% de etanol (v/v) com HCl $9,7 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; c) solução de DPKSH ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹) em 3% de etanol (v/v) com HCl $9,7 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹	118

Figura 38 – Variação da condutância de uma solução aquosa de DPKSH em etanol 3% (v/v) em função da adição de solução de NaOH $9,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$119

Figura 39 – Condutância em função de volume de HCl $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ nas titulações a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ de: a) solução de etanol 3% (v/v); b) SiO₂ (0,1g) em solução de etanol 3% (v/v).....120

Figura 40 – Condutância em função de volume de NaOH $9,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nas titulações a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ de: a) SiO₂ (m = 0,1 g) em 3% de etanol (v/v); b) SiO₂ modificada com DPKSH ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), m = 0,1 g, 3% etanol (v/v), em pH_{ap} 1; c) SiO₂ modificada com DPKSH ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$), m = 0,1 g, 3% etanol (v/v), em pH_{ap} 4,7.....122

Figura 41 – Condutância em função de volume de HCl $9,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ nas titulações a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ de: a) SiO₂ modificada (0,1 g) com DPKSH ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), 3% de etanol, em pH_{ap} 1; b) SiO₂ (0,1 g) em solução de etanol 3% (v/v)123

Figura 42 – Condutância em função de volume de HCl $9,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na titulação da SiO₂ modificada com DPKSH ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), m = 0,1 g, 3% etanol (v/v), em pH_{ap} 4,7, $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$125

Figura 43 – Espectros de absorção de soluções de Cu(II)
 $(2,83 \times 10^{-6} - 2,82 \times 10^{-5}) \text{ mol L}^{-1}$; DPKSH $1,14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
 em 3% de etanol com $\text{pH}_{\text{ap}} = 4,7$131

Figura 44– Curva analítica da solução de íons Cu(II) $2,83 \times 10^{-6}$,
 $5,59 \times 10^{-6}$, $8,42 \times 10^{-6}$, $1,97 \times 10^{-5}$ e $2,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,
 DPKSH $1,14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, contendo 3% de etanol (v/v),
 em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$, $\lambda_{\text{analítico}} = 382 \text{ nm}$131

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Classificação, segundo a <i>IUPAC</i> , dos poros de adsorvente segundo seu diâmetro médio.....	13
Tabela II – Propriedades físicas da sílica, de forma geral.....	15
Tabela III – Valores de pK_1 e pK_2 do DPKSH em meio 3 e 50% de etanol/água (v/v).....	23
Tabela IV – Comprimento de onda de máxima absorbância (nm) e absortividade molar, entre parênteses, ($10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dos complexos de vários íons metálicos com DPKSH em meio de água e benzeno e diferentes valores de pH.....	28
Tabela V – Histórico sobre adsorção – principais dados cronológicos.....	34
Tabela VI – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Pb(II) em aluminossilicato ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) e metassilicato de cálcio (CaSiO_3).....	38
Tabela VII – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Co-HTTA em espuma de poliuretano em pH 5,5 em diferentes temperaturas.....	38
Tabela VIII – Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.....	41

Tabela IX – Parâmetros da equação de Freundlich para a adsorção de íons cobre nos solos estudados.....	54
Tabela X – Principais propriedades físicas da sílica-gel utilizada.....	64
Tabela XI – Parâmetros relativos às curvas analíticas das soluções de DPKSH em pH _{ap} 1 e 4,7 contendo 3% de etano (v/v).....	100
Tabela XII – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção de DPSKH em SiO ₂	102
Tabela XIII – Número de onda (em cm ⁻¹) de grupos característicos da sílica e do ligante DPKSH.....	111
Tabela XIV – Resultados das titulações condutométricas com soluções de NaOH e HCl.....	127
Tabela XV – Titulação condutométrica utilizando NaOH e HCl 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ relacionando a mistura etanol/água (v/v).....	128
Tabela XVI – Resultados preliminares do estudo de retenção de íons Cu(II) na SiO ₂ /DPKSH, 3%de etanol (v/v) e pH _{ap} 4,7.....	133

RESUMO

RESUMO

Di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) é uma hidrazona que forma compostos de coordenação com diversos íons metálicos. DPKSH adsorve facilmente em superfícies de vidro e pode ser determinado por espectrofotometria. Estudos de adsorção do DPKSH em matrizes de sílica-gel foram efetuados em pH_{ap} 1 e 4,7 e meio 3% de etanol (v/v), a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Massas conhecidas de sílica-gel foram colocadas em contato com soluções de DPKSH em concentrações conhecidas, sob agitação durante certo intervalo de tempo. A concentração de DPKSH adsorvida foi calculada considerando-se a diferença entre a concentração inicial e a concentração residual na solução sobrenadante, ambas obtidas a partir de medidas de absorbância. Estudo cinético permitiu encontrar o tempo adequado de contato sílica/DPKSH para adsorção máxima. Diferentes modelos de isothermas foram aplicados aos dados experimentais.

Titulações condutométricas permitiram caracterizar as propriedades ácidas/básicas da sílica e da sílica modificada.

Fez-se também um estudo preliminar sobre a retenção de íons Cu(II) na superfície de sílica-gel modificada com DPKSH.

ABSTRACT

Di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone (DPKSH) is a hydrazone that gives sensitive reactions with most of metal ions forming colored chelates. DPKSH solutions present a visible adsorption onto glass when stored in glass bottles and can be determined by spectrophotometry. The adsorption of DPKSH onto silica gel has been investigated, at $(25\pm 1)^{\circ}\text{C}$ and pH_{ap} 1 and 4.7 at aqueous solution containing 3%(v/v) ethanol. Masses well-known of silica gel were placed in contact with known concentration DPKSH solutions, under agitation during certain intervals of time. The quantity of DPKSH adsorbed was calculated considering the difference between the initial DPKSH concentration and the residual one in the sobrenadant solution after achieved the equilibrium, both obtained from absorbance measurements. Kinetic studies allowed to find the optimal time for the contact silica/DPKSH in order to obtain the maximum adsorption. Different models of isotherms were applied to the experimental data.

Conductometric titrations led to acid/basic characteristics of silica and modified silica.

A preliminary study of Cu(II) ions retention into silica gel surface modified with DPKSH was carried out.

I - INTRODUÇÃO

Uma importante área da Química Analítica refere-se à aplicação de materiais adsorventes para preparação da amostra, isolamento da matriz e pré-concentração de íons metálicos. A disponibilidade destes adsorventes depende, então, do desenvolvimento de diferentes materiais e do conhecimento de suas propriedades e possíveis aplicações.

Assim, neste trabalho, considerando que a di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) apresenta propriedades gerais de uma hidrazona, interessantes à pré-concentração e determinação de íons metálicos, e que adsorve visivelmente em superfícies de vidro, estudou-se sua adsorção em matrizes de sílica-gel (suporte sólido, SiO_2).

Efetuuou-se um estudo de modificação da superfície de sílica-gel com solução de DPKSH em pH_{ap} 1 e 4,7 e meio 3% de etanol (v/v). A técnica utilizada foi a espectrofotometria UV-Visível.

No início deste trabalho são apresentadas algumas considerações sobre a sílica-gel, tais como aplicações em cromatografia e processos de pré-concentração, e características gerais como área superficial e tamanho de poro; sobre o DPKSH (di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona), e aspectos gerais sobre adsorção incluindo um breve histórico, definição, tipos, aplicações, etc.

Para o estudo da adsorção do DPKSH em sílica-gel otimizaram-se parâmetros analíticos tais como: porcentagem de etanol, influência do pH, tempo de contato sílica/DPKSH, massa de sílica e concentração de DPKSH.

Espectros de absorção foram obtidos e forneceram os comprimentos de onda analíticos para solução de DPKSH e para o complexo Cu(II)/DPKSH. Curvas analíticas permitiram determinar as absorvidades molares, relativas ao DPKSH (pH_{ap} 1 e 4,7) e ao complexo Cu(II)/DPKSH.

Foram aplicados três modelos de isotermas de adsorção aos dados experimentais, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich em $\text{pH}_{\text{ap}} = 1$ e 4,7 e os ajustes mostraram-se bastante favoráveis.

Com o objetivo de evidenciar a adsorção de DPKSH em sílica-gel e para a caracterização das propriedades ácidas/básicas da sílica limpa e da sílica modificada foram realizadas titulações condutométricas com soluções de NaOH e HCl em meio etanólico 3% (v/v).

Finalmente, realizou-se um estudo preliminar da adsorção de íons Cu(II), presentes em amostras sintéticas, sobre a sílica-gel modificada com DPKSH. Foram avaliados o tempo de pré-concentração da solução de Cu(II) com o suporte modificado, a capacidade de retenção e a ação de diferentes eluentes em diversas concentrações.

No capítulo “*Resultados e Discussões*” são apresentados os resultados obtidos nos diferentes estudos e as correlações possíveis.

As conclusões finais sobre todos os estudos efetuados estão representadas no capítulo que precede as “*Perspectivas Futuras*”.

II - SÍLICA-GEL

II.1 Histórico

A história do uso da sílica-gel^(1,2) teve início por volta de 1914, durante a 1ª. Guerra Mundial, quando o gás mostarda (C_4Cl_2S) estava sendo usado para matar centenas de soldados americanos. Diversos cientistas dos Estados Unidos foram convocados a encontrar um produto que neutralizasse o efeito dessa substância. Esse gás causa inicialmente cegueira, irritação na pele, sufocamento e posteriormente a morte.

Patrick^(1,2) realizou experimentos que levaram ao desenvolvimento da primeira aplicação da sílica-gel, ou seja, o uso como agente adsorvente nas máscaras contra gases.

Por volta de 1919^(1,2), quando a guerra terminou, a sílica sintética começou a ser usada em outras aplicações, umas das quais foi a utilização em desumidificadores. Esses primitivos aparelhos consistiam em caixotes cheios de sílica colocados nas janelas das casas. Com a corrente de ar passando através deles, ocorria a desumidificação do ar criando assim um ambiente mais agradável. Foi justamente a aplicação da sílica nesses aparelhos que justificou a sua produção em escala industrial.

Em 1945, durante a 2ª Guerra Mundial^(1,2), usou-se a sílica principalmente como agente desidratante para proteger da umidade o equipamento militar, pólvora e munições.

II.2 Propriedades da sílica-gel

A sílica-gel é a forma hidratada do dióxido de silício, $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}^{(3-5)}$. É um polímero inorgânico produzido sinteticamente, por exemplo, por meio de uma reação química de um silicato de sódio com ácido sulfúrico. Encontra-se no estado sólido e não possui forma cristalina definida (amorfo).

É pouco solúvel em solvente orgânicos tais como metanol e cloreto de metileno, entre outros utilizados na cromatografia. Em solução aquosa torna-se apreciavelmente solúvel em meios alcalinos com valores de pH aproximadamente maiores que 8⁽⁵⁾.

A sílica-gel pode ser considerada um ácido fraco com valor de pK_a aproximadamente igual a 9,5⁽⁵⁾.

Reage com ácido fluorídrico perdendo suas propriedades iniciais, transformando-se em um composto solúvel conhecido como hexafluorsilício como mostra a reação⁽³⁾:

Possui granulometria específica, ou seja, parâmetros como área superficial, tamanho da partícula, volume e diâmetro médio do poro são definidos. Estes parâmetros caracterizam cada tipo de sílica e são importantíssimos nos estudos de adsorção e para a compreensão dos mecanismos envolvidos.

O estudo da superfície da sílica-gel é muito complexo. A sílica-gel é composta quimicamente por grupos siloxanos (Si-O-Si) e grupos silanóis (Si-OH). Tanto na parte externa da partícula de sílica quanto na interna, existem grupos silanóis (Si-OH), siloxanos (Si-O-Si) e água adsorvida por meio de ligações de hidrogênio⁽⁴⁻⁶⁾. A maior concentração dos grupamentos siloxanos está na parte interna da sílica e dos silanóis na externa como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Modelo hipotético da estrutura de sílica-gel relativo à distribuição dos grupos silanóis e siloxanos⁽⁵⁾.

A presença dos grupos silanóis foi descoberta em 1936, por Kiselev⁽⁶⁾, e a partir desse ano muitos estudos e pesquisas foram desenvolvidos de forma

crescente com o objetivo de calcular o número destes grupos, representado por $\alpha_{\text{OH}}/\text{nm}^2$. Os grupos silanóis⁽⁴⁻⁶⁾ são os responsáveis pelas modificações químicas e/ou físicas que possam ocorrer na superfície da sílica. Esses grupos possuem uma desigual distribuição de densidade eletrônica, fazendo com que os mesmos apresentem comportamento ácido, caracterizando-se como ácido de Brönsted, e respondam pela reatividade da sílica.

Os grupos silanóis normalmente encontrados na superfície da sílica-gel distribuem-se aleatoriamente e, dependendo da maneira como estão dispostos, são denominados como vicinais, isolados ou geminais⁽⁴⁻⁶⁾, representados na Figura 2.

Livre ou Isolado

Geminal com 2 hidroxilas

Vicinal

Geminal com 3 hidroxilas

Figura 2 – Esquema dos tipos de grupos silanóis normalmente encontrados na superfície da sílica.

Portanto, pode-se atribuir à sílica que contém estes diferentes tipos de grupos silanóis uma superfície heterogênea sob o ponto de vista energético, ou seja, os sítios de adsorção são energeticamente diferentes. Esta característica afeta a funcionalização e, conseqüentemente, o mecanismo de retenção. Os silanóis são grupamentos ácidos e podem interagir fortemente com vários tipos de moléculas com caráter básico e adsorvê-las⁽⁷⁾.

Também a sílica-gel é usualmente considerada como um óxido ácido⁽⁴⁾. Sob o ponto de vista da teoria ácido-base, o oxigênio da superfície e o oxigênio da hidroxila podem ser considerados sítios básicos e estes sítios têm participação importante nos processos, tais como adsorção⁽⁸⁾.

Considerando que cada partícula de sílica apresenta uma superfície esférica com irregularidades, ou seja, fisicamente heterogênea pois apresenta elevações e depressões, o diâmetro que a caracteriza é considerado um “diâmetro médio”, Figura 3⁽⁴⁾. Isso pode levar a diferentes interações do adsorbato com a superfície da sílica, nos seus diferentes sítios de adsorção.

Figura 3 – Representação genérica da superfície de uma partícula de sílica-gel.

Por exemplo, a entrada do adsorbato numa elevação pode ser facilitada (contato de superfície), mas se o adsorbato for grande, sua entrada numa depressão pode ser difícil e a adsorção poderá ou não ocorrer.

A superfície heterogênea de uma partícula foi caracterizada por Unger⁽⁴⁾ ao obter uma micrografia, Figura 4. A heterogeneidade é função dos parâmetros físico e energético.

Figura 4 – Micrografia eletrônica de varredura de uma partícula de sílica-gel, diâmetro da partícula: 10 μ m e diâmetro médio do poro: 400nm. Escala: 1mm $\approx$ 100nm⁽⁴⁾.

II.3 Ativação da superfície de sílica-gel

Segundo Airoidi e Farias⁽⁶⁾ quando se trabalha com a adsorção de gás em sílica-gel, é desejável que os grupos silanóis estejam livres de possíveis interações antes da ocorrência de quaisquer reações, pois esses grupamentos respondem à reatividade da sílica.

Desta maneira, uma operação importante que deve ser realizada é a ativação desse suporte, que consiste em eliminar a água fisiossorvida na superfície da sílica-gel, por meio do aquecimento de uma certa massa de sílica, em estufa, num certo período de tempo⁽⁴⁾.

Na ativação por aquecimento, alguns cuidados devem ser tomados. A ativação da sílica na temperatura e tempo ideais (dados que podem ser fornecidos pelo fabricante) leva somente à perda da água adsorvida na superfície de sílica-gel, permanecendo os grupos silanóis ativos. Este equilíbrio é reversível e está representado na Figura 5.

Entretanto acima da temperatura ou tempo ideais de ativação pode ocorrer a condensação dos grupos silanóis, Figura 6, com a formação de grupos siloxanos na superfície ou até a desativação da mesma por alteração na estrutura da sílica.

Figura 5 – Ativação (remoção da água fisissorvida) da superfície de sílica-gel na temperatura e tempo ideais.

Figura 6 – Condensação dos grupos silanóis com a formação de grupos siloxanos totais.

II.4 Tipos de sílica-gel

Atualmente existem três tipos de sílica-gel: dessecante, micronizada e precipitada⁽⁹⁾. A sílica-gel dessecante é encontrada na cor branca, azul (pigmentada com sais de cobalto, atuando como indicador de saturação de água)

e sílica-gel mista proveniente da mistura de porcentagens diferentes de sílica branca com azul.

Os três tipos de sílica acima citados são diferenciados por sua granulometria.

A *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* classifica os tamanhos dos poros de materiais adsorventes de acordo com o “diâmetro médio”⁽⁵⁾, classificando-os em microporos, mesoporos ou macroporos, conforme Tabela I.

A sílica-gel dessecante geralmente é encontrada nas três porosidades, a micronizada somente em microporos e a precipitada na forma de macroporos.

Tabela I – Classificação, segundo a *IUPAC*, dos poros de adsorvente segundo seu diâmetro médio⁽⁵⁾.

Porosidade	Diâmetro médio do poro (Å)
microporo	$d < 20$
mesoporo	$20 < d < 500$
macroporo	$d > 500$

IL.5 Síntese da sílica-gel

Sílica-gel é um produto sintético e uma das maneiras de sintetizá-lo é por meio da reação de silicato de sódio e ácido sulfúrico⁽²⁾. A sua fabricação pode

ser feita em escala industrial ou em escala laboratorial, quando devem ser fixadas variáveis experimentais, a fim de obter um produto reprodutível, isto é, com as mesmas características físico-químicas⁽⁵⁾. Este fato explica porque algumas colunas cromatográficas de diferentes fabricantes ou mesmo, em muitos casos, do mesmo fabricante, possuem características físico-químicas diferentes, ocasionando eficiência, resoluções, estabilidade mecânica e química diferentes. Além do mais, muitos dos produtos que intervêm na fabricação podem conter impurezas que podem alterar a sua natureza superficial⁽⁵⁾.

Ao misturar silicato de sódio e ácido sulfúrico, forma-se um hidrosol^(2,9), que lentamente se contrai para formar uma estrutura sólida de sílica-gel, chamada hidrogel. O gel sólido é quebrado e lavado para remoção do subproduto da reação, o sulfato de sódio, e criação de sua estrutura porosa. A seguir o gel é processado para chegar a diferentes produtos: sílica-gel dessecante, micronizada e precipitada.

A viabilidade do suporte a ser estudado depende fundamentalmente de algumas características, como tamanho e forma da partícula, área superficial e tamanho de poro⁽¹⁰⁾.

A Tabela II apresenta, de forma geral, as principais propriedades físicas da sílica⁽⁵⁾.

Tabela II – Propriedades físicas da sílica, de forma geral⁽⁵⁾.

Propriedades	Parâmetros Gerais
Área superficial específica	até 800 m ² g ⁻¹
Volume do Poro	0,5 a 1 cm ³ g ⁻¹
Diâmetro médio do Poro	50 a 4000 Å
Densidade	0,3 a 0,6 g cm ⁻³

II.6 Aplicações não analíticas da sílica-gel

Por se tratar de um poderoso agente desidratante de extrema eficiência, simplicidade de uso e baixo custo, a sílica-gel vem conquistando espaços cada vez maiores.

Aplicações interligadas das sílicas^(2,9): produtos farmacêuticos e armazenagem, prevenção da aglomeração ou aglutinação de pó, dessecadores de laboratório, engradados para frete, armazenagem e proteção de alimentos, equipamentos fotográficos e ópticos, desumidificação, proteção contra corrosão de lâminas, fios de metal, motores, peças de motores automotivos, aéreos e marítimos, vestuário e produtos em couro, equipamentos médicos e sistemas de fiação eletrônicos e de telecomunicações.

Também existem alguns tipos de indústrias que utilizam a sílica-gel^(2,9), tais como, indústria de tintas (transformam tintas ou vernizes brilhantes em

foscas), indústria de plásticos (promovem a auto-adesão), indústria cervejeira (responsáveis pela clarificação e estabilização do líquido).

II.7 Aplicações analíticas da sílica-gel

As técnicas de preparação de filmes finos de uma espécie química sobre a superfície de adsorvente com algumas características, tais como, alta resistência mecânica, química, térmica e elevada área superficial são de grande interesse do ponto de vista tecnológico⁽¹¹⁾.

Segundo Bereznitski e colaboradores⁽¹²⁾ a sílica-gel vem sendo amplamente estudada em diversas áreas pelo fato de preencher a maioria dos requisitos acima citados sobre as características de um suporte e também por sua capacidade de adsorção. Este material pode ser usado como fase estacionária na cromatografia em fase líquida (LC) e em fase gasosa (GC), como suporte de catalisadores e em processos catalíticos.

Sob o ponto de vista cromatográfico, os grupos silanóis (Si-OH) permitem a imobilização de uma grande variedade de moléculas organofuncionais em sua superfície.

Uma das maneiras de explorar a reatividade dos grupos silanóis na superfície da sílica⁽⁶⁾ consiste na reação de silanização, ou seja, um alcoxissilano passa a ser quimicamente ligado à superfície da sílica-gel ocorrendo um recobrimento da mesma por ligações covalentes (Si-C) conhecido como

organofuncionalização, representado genericamente na Figura 7. Nesta Figura, R pode ser formado pelos radicais CH_3 (metila), $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (etila), etc e X por Cl, SH, NCO, $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$.

Os grupos silanóis livres, geminais ou vicinais podem interagir de maneira efetiva, além dos siloxanos dependendo das condições operacionais.

Assim, a sílica organofuncionalizada encontra diversas aplicações, uma delas como fase estacionária para cromatografia ou suporte para materiais com propriedades catalíticas.

Figura 7 – Reação da sílica-gel com um agente silanizante genérico $(\text{OR})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-X}^{(6)}$.

III – DI-2-PIRIDIL CETONA
SALICILOILHIDRAZONA (DPKSH)

III.1 Introdução

Representada por DPKSH, a di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona foi inicialmente sintetizada por Garcia-Vargas e colaboradores⁽¹³⁾.

Este reagente pertence ao grupo das aroilhidrazonas, as quais são caracterizadas pelo grupo triatômico C=N-N e se diferenciam de outros compostos como as iminas, oximas e outras pela presença de dois átomos de nitrogênio interligados⁽¹⁴⁾.

Generalizando, as hidrazonas possuem a estrutura apresentada abaixo, onde R, R', X e Y podem ser iguais a H, alcanos, RCO e grupos carbonílicos⁽¹⁵⁾, segundo Figura 8.

Figura 8 – Estrutura genérica de uma hidrazona

As hidrazonas são usualmente denominadas considerando o composto carbonílico do qual são derivadas. Por exemplo, o composto sintetizado a partir da reação da di-2-piridil cetona e da benzoilhidrazida é denominado di-2-piridil cetona benzoilhidrazona (DPKBH)⁽¹⁶⁾.

O DPKSH⁽¹³⁾ é um sólido cristalino amarelo com fórmula molecular $C_{18}H_{14}N_4O_2$ ($318,33 \text{ g mol}^{-1}$). O ponto de fusão do DPKSH está entre 172 e 174 °C.

O DPKSH pode ser facilmente preparado a partir da reação entre a saliciloilhidrazida e a di-2-piridil cetona em um solvente adequado, conforme representado na Figura 9.

Figura 9 – Reação de síntese do DPKSH

A solubilidade do DPKSH em água é baixa, porém em solventes orgânicos como etanol, benzeno, clorofórmio e dimetilformamida é relativamente elevada⁽¹³⁾.

Em solução, o DPKSH apresenta um equilíbrio tautomérico entre as formas cetônica e enólica de acordo com o equilíbrio I.

O equilíbrio do DPKSH depende do valor do pH do meio⁽¹⁶⁾. Em pH baixo, o nitrogênio de uma das piridinas do DPKSH é protonado e esta espécie encontra-se em equilíbrio com a espécie neutra do DPKSH, equilíbrio II. O equilíbrio II está relacionado com a constante de ionização do DPKSH, representada por K_1 . A constante K_1 pode ser determinada pelo método espectrofotométrico⁽¹⁶⁾, porque as espécies protonada e neutra em equilíbrio apresentam características espectrais diferentes.

Em pH alto, tem-se a saída de um íon de hidrogênio de um dos grupos OH. O equilíbrio entre o DPKSH neutro e aniônico está representado no equilíbrio III. As espécies neutra e aniônica em equilíbrio apresentam características espectrais diferentes. O equilíbrio III está relacionado com a constante de dissociação do DPKSH, representada por K_2 .

Garcia Vargas e colaboradores⁽¹³⁾ e Bragil e colaboradores⁽¹⁷⁾ determinaram as constantes de ionização/dissociação desse ligante em meio 3 %

e 50 % de etanol, respectivamente, utilizando a técnica espectrofotométrica. Os valores de pK_1 e pK_2 encontram-se na Tabela III:

Tabela III - Valores de pK_1 e pK_2 do DPKSH em meio 3 e 50% de etanol/água (v/v).

% Etanol (v/v)	pK_1	K_1	pK_2	K_2	Ref.
3	$(3,5 \pm 0,1)$	$3,16 \times 10^{-4}$	$(6,85 \pm 0,05)$	$1,41 \times 10^{-7}$	13
50	$(2,68 \pm 0,01)$	$2,09 \times 10^{-3}$	$(8,05 \pm 0,01)$	$8,91 \times 10^{-9}$	17

A Figura 10 representa o diagrama de distribuição α versus pH para as diferentes espécies de DPKSH. Este diagrama foi construído a partir dos valores de K_1 e K_2 obtidos por Garcia Vargas e colaboradores⁽¹³⁾ em 3 % de etanol. A mesma Figura mostra que em valores de pH abaixo de 2,7 tem-se a predominância da espécie protonada (RNH^+), enquanto que em valores de pH entre 4 e 7 predomina a espécie neutra (RN). E para valores de pH superiores a 8 ocorre a predominância da espécie aniônica (RO^-).

As hidrazonas tem uma grande importância por sua aplicação em diversas áreas⁽¹⁸⁾, tais como:

➤ Agricultura: utilização em herbicidas, rodenticidas, inseticidas, nematocidas e reguladores do crescimento de plantas;

Figura 10 – Diagrama de distribuição das espécies de DPKSH em função do pH calculado considerando: $pK_1 = 3,5$ e $pK_2 = 6,85^{(13)}$. Meio etanol (3%) / água (v/v); RN = ROH = DPKSH; RNH⁺ = DPKSH protonado (grupo piridínico protonado); RO⁻ = DPKSH deprotonado (forma aniônica do DPKSH).

➤ Medicina: tratamento de leprose, tuberculose, leucemia e outros^(14,18,19);

➤ Indústria: plastificantes, estabilizadores de polímeros⁽¹⁸⁾;

➤ Química analítica: a) detecção e isolamento de compostos contendo o grupo carbonila (o complexante 2,4-dinitro fenilhidrazina, DNPH^(15,20,21), foi empregado em meio aquoso e clorofórmio em soluções ácidas, neutras e alcalinas para determinar compostos com grupos carbonila); b) em titulações como indicadores ácido-base (a hidrazona conhecida como piridina-2-aldeído 2-piridilhidrazona, PAPHY^(15,19,22), complexada com certos íons metálicos, tais como, Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ni(II) e Cd(II) foi utilizada como indicador ácido-base na reação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio); c) na detecção espectrofotométrica e determinação de íons metálicos^(14,17,23,24), principalmente os metais de transição, formando complexos coloridos. Tem-se como exemplos a determinação de Cu (II) em polpa de papel⁽²⁵⁾, soro humano⁽²⁶⁾, plantas⁽²⁷⁾, metais⁽²⁸⁾; a determinação de sulfeto de cádmio em alimentos empregando a bisciclohexanona oxalilhidrazona⁽²⁹⁾; de íons Co (II) em água do mar e salmoura empregando a 2,2-bipiridil 2-bipiridilhidrazona⁽³⁰⁾, BPPH, enquanto que íons Fe(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II) podem ser determinados com 2-benzoilpiridina 2-piridilhidrazona⁽³¹⁾.

Além disso, a potencialidade das hidrazonas como agente de pré-concentração em processos de extração líquido-líquido para vários íons metálicos a nível de traço tem sido estudada^(14,18). Por exemplo, a di-2-piridil

cetona benzoilhidrazona, DPKBH, foi utilizada por Zatar e colaboradores⁽³²⁾ para determinar Fe(II) e Fe(III) simultaneamente em amostras sintéticas. Os íons Fe(II) e Fe(III) complexam com DPKBH, em pH=5 e meio de etanol/água 50%(v/v), sendo que o complexo Fe(II)/DPKBH apresenta duas bandas de absorção com máximos em 360 e 650 nm. Já o complexo Fe(III)/DPKBH apresenta uma banda com máximo de absorção em 360 nm. Desta forma, as concentrações de íons Fe(II) e Fe(II+III) foram determinadas com medidas de absorção em 650 e 360 nm, respectivamente. Os complexos formados entre o DPKBH e os íons Fe(II) e Fe(III) apresentam absortividades molares iguais a $3,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $2,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{analítico}} = 360 \text{ nm}$).

A concentração de Fe(III) foi determinada pela diferença entre as concentrações de Fe(II+III) e Fe(II). Este método segue a Lei de Beer, numa faixa de concentração variando de $1,79 \times 10^{-6}$ a $3,58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para os íons Fe(II) e Fe(III), em 360 nm, e para os íons Fe(II), de $7,16 \times 10^{-6}$ a $8,95 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em 650 nm.

A di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona, DPKSH, é uma hidrazona muito interessante pois complexa com vários íons metálicos como Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Pb(II), Bi(III), Au(III), Ga(III), V(V) e U(VI), em baixos valores de pH⁽¹³⁾, apresentando absortividades molares entre 1000 e 10000 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

A Tabela IV apresenta, a partir de dados espectrofotométricos, o comprimento de onda de máxima absorbância e absortividade molar de vários íons metálicos coordenados ao DPKSH.

No estudo realizado por Garcia Vargas e colaboradores⁽¹³⁾, observa-se a grande variedade de íons metálicos que formam compostos de coordenação com este ligante, mostrando a vasta aplicação analítica do DPKSH para o estudo da especiação^(13,22).

Areias e colaboradores^(18,33) desenvolveram um método para determinação espectrofotométrica simultânea de íons Fe(II) e Fe(III) em águas naturais. Para isso realizaram o estudo da complexação desses íons metálicos com DPKSH em meio etanólico 50% (v/v). O DPKSH e seus complexos com Fe(II) e Fe(III), foram caracterizados utilizando técnicas tais como, espectrofotometria no UV-Visível, espectrometria de infravermelho e de massas, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Para o desenvolvimento do método foram estabelecidas as condições ótimas tais como a porcentagem de etanol, influência do pH, razão ligante/metál, estabilidade dos complexos, efeito de vários íons interferentes e ordem de adição dos reagentes.

Como os complexos de Fe(II) e Fe (III) com DPKSH apresentam bandas isoladas que permitem a distinção dos dois complexos no mesmo espectro, foi possível realizar a especiação^(18,33).

Tabela IV – Comprimento de onda de máxima absorbância (nm) e absortividade molar, entre parênteses, ($10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dos complexos de vários íons metálicos com DPKSH em meio de água e benzeno e diferentes valores de pH⁽²²⁾.

Metal	Cloroacetato (pH=3)		Acetato (pH=4,7)	
	Água	Benzeno	Água	Benzeno
Fe (II)	380 (8,1)	385 (9,2)	360 (22,3)	390 (18,6)
Fe (III)	385 (10,9)	380 (11,4)	360 (19,6)	*
Cu (II)	390 (19,5)	395 (28,8)	380 (35,6)	390 (45,8)
Co (II)	390 (30,3)	420 (20,4)	375 (43,2)	390 (19,6)
Ni (II)	390 (30,8)	400 (52,8)	375 (49,3)	390 (82,2)
Zn (II)	390 (1,6)	405 (4,6)	360 (53,2)	390 (56,7)
Cd (II)	*	*	370 (12,4)	390 (11,5)
Hg (II)	*	*	375 (62,7)	390 (80,2)
Pb (II)	390 (1,3)	400 (0,2)	375 (16,0)	395 (6,5)
Bi (III)	395 (23,8)	400 (29,6)	380 (27,2)	*
Au (III)	400 (1,2)	*	*	*
Ga (III)	395 (22,9)	395 (19,5)	360 (7,0)	395 (6,1)
V (V)	400 (22,7)	416 (26,0)	355 (8,3)	*
U (VI)	380 (3,5)	395 (9,8)	355 (7,9)	385 (21,0)

* valores não determinados

Os complexos de Fe(II) apresentam bandas de absorção com máximos em 375nm e 644nm enquanto que os complexos de Fe(III) apresentam uma única banda com máximo em 375nm.

O valor de pH ótimo encontrado para a complexação de íons Fe(II) e Fe(III) com DPKSH foi 4,1 utilizando tampão HAc/NaAc^(18,33).

Para o complexo Fe(II)/DPKSH a curva analítica foi obtida para concentrações de Fe(II) na faixa de $5,09 \times 10^{-7}$ a $8,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e DPKSH $2,40 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (complexação quantitativa), em meio 50% de etanol e pH igual a 4,1. Nas mesmas condições de concentração de DPKSH, etanol e pH, a curva para Fe(III)/DPKSH foi estabelecida na faixa compreendida entre $5,3 \times 10^{-7}$ e $7,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A absorvidade molar dos complexos de Fe(II) é igual a $4,21 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (375nm) e $1,25 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (644nm)^(18,33). O complexo Fe(III)/DPKSH apresenta absorvidade molar igual a $1,26 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (375nm).

Segundo Areias e colaboradores^(18,33), as concentrações de ferro total Fe(II+III) e Fe(II) foram determinadas a partir do conhecimento das absorbâncias medidas em 375 e 644 nm, respectivamente. Como a absorbância é uma propriedade aditiva, a concentração de íons Fe(III) foi encontrada subtraindo a concentração do Fe(II) daquela de ferro total obtida. Para isso também foram construídas as curvas analíticas da mistura Fe(II+III)/DPKSH,

em 375 e 644 nm, com soluções contendo $5,08 \times 10^{-7}$ a $2,03 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Fe(II) e $2,12 \times 10^{-7}$ a $9,54 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de íons Fe(III), em meio 50% de etanol (v/v), DPKSH $2,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e pH mantido em 4,1. O valor da absortividade molar encontrado para o sistema Fe(II+III)/DPKSH em 375 nm foi igual a $3,14 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹ e para o sistema Fe(II)/DPKSH em 644 nm quando em mistura com Fe(III) igual a $1,27 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹ concorda com o valor encontrado igual a $1,25 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹, na ausência de Fe(III), indicando não haver nenhuma interação substancial entre os complexos formados.

A interferência de íons prováveis de serem encontrados em águas naturais foi avaliada. Os íons F⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃²⁻, NO₂⁻, AsO₂⁻, H₃CCOO⁻ causam interferência negativa e outros íons provocaram interferência positiva.

Gaubeur e colaboradores^(16,34) utilizaram também o DPKSH e desenvolveram métodos espectrofotométricos para a determinação de zinco em amostras biológicas e farmacêuticas em condições estacionária e em fluxo. O complexo amarelo de Zn(II)/DPKSH foi caracterizado utilizando diferentes técnicas analíticas, tais como, espectrofotometria no UV-Visível, espectrometria no infravermelho, de massas e de massas com ionização por “Eletrospray”, análise térmica e elementar.

Para condição estacionária, Gaubeur e colaboradores^(16,34) verificaram que em 50% de etanol e pH 4,0 (tampão acetato/ácido acético) o complexo apresenta

máximo de absorbância em 376 nm, sem interferência do ligante cujo comprimento de onda de absorbância máxima é 320 nm, numa banda deslocada em relação à do complexo.

O comportamento do ligante complexado com íons Zn(II) foi estudado em diferentes porcentagens de solvente (etanol), já que o DPKSH apresenta baixa solubilidade em água^(16,34). A faixa de linearidade ótima que se aplica ao método estático, absorbância (376nm) versus concentração de Zn(II), é $(0,0293 \text{ a } 2,01) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O coeficiente linear da reta resultou $(1,71 \pm 1,16) \times 10^{-3}$ e o coeficiente angular, que corresponde à absorvidade molar do complexo é $(4,83 \pm 0,01) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e o coeficiente de correlação encontrado foi 0,9999.

Este método foi aplicado a preparações farmacêuticas e a tecidos biológicos. O método foi também desenvolvido em fluxo e aplicado com sucesso às mesmas amostras do método estático.

A solubilidade do DPKSH^(16,34) foi determinada em etanol 100% sendo aproximadamente igual a $11,0 \text{ g L}^{-1}$.

Considerando as informações obtidas sobre a di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) e que este composto mostra visível adsorção quando mantido em recipientes de vidro, o presente estudo tratará da avaliação do comportamento da sílica (suporte sólido, SiO_2) em presença desse ligante.

IV - ADSORÇÃO

IV.1 Histórico

A utilização de processos de adsorção teve início em meados de 1550a.C, quando os egípcios utilizavam carvão para fins medicinais, por exemplo na adsorção de vapores emitidos por tecidos biológicos em estado de putrefação⁽³⁵⁾.

O termo “sorção”, amplamente utilizado, proposto por McBain refere-se aos dois fenômenos, adsorção e absorção^(35,36).

O termo adsorção finalmente foi introduzido por Kayser, em 1881, para representar o processo de condensação de gases sobre superfícies livres, em contraste com a absorção de gases, penetração do gás numa certa massa do adsorvente sólido.

A Tabela V mostra os principais dados cronológicos relacionados aos estudos da adsorção⁽³⁵⁾.

IV.2 Aspectos gerais

Adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida.

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry*⁽³⁶⁾ (IUPAC), adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, ou seja, é um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida ou gasosa para a superfície de uma fase sólida⁽³⁷⁻³⁹⁾.

Tabela V– Histórico sobre adsorção – principais dados cronológicos⁽³⁵⁾.

Data	Pesquisadores	Significado
1550 a.C	Egípcios	Utilizavam o carvão para adsorver vapores de odores de ferimentos.
1773	Scheele	Primeiro registro na literatura sobre a assimilação de gases por carvão e argilas de diferentes fontes.
1785	Lowitz	Uso de carvão para descolorir alguns líquidos.
1814	De Saussure	Estudos de adsorção de vários gases por substâncias porosas como cortiça, carvão e amianto. Descobriu o caráter exotérmico dos processos de adsorção.
1881	Kayser	Introduziu os termos “adsorção” e “isoterma” e alguns conceitos relativos à teoria de adsorção monomolecular.
1888	Bemmelen, Boedocker, Freundlich	van Bemmelen propôs uma equação empírica que descreve o processo de adsorção em certas condições. Esta equação recebe o nome de Freundlich, pois foi por ele divulgada e popularizada.
1903	Tswett	Introduziu o termo: cromatografia de adsorção em coluna sólido-líquido, representando um novo campo da pesquisa sobre fenômenos de superfície.
1918	Langmuir	Desenvolveu o conceito da teoria de adsorção em monocamada formadas em superfícies sólidas energeticamente homogêneas. Introduziu os conceitos de fisiossorção e quimiossorção. Recebeu o Prêmio Nobel pelos trabalhos desenvolvidos na área de superfícies.
1938	BET	Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo de adsorção para multicamadas.
1946	Dubinin-Radushkevich	Propôs um modelo para diferenciar a fisiossorção da quimiossorção com base no potencial de adsorção introduzido por Eucken e Polanyi.

Denomina-se adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção e adsorbato a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente.

Assim, quando duas fases imiscíveis (sólido-líquido ou líquido-gás) são colocadas em contato, ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra, dá-se o nome de adsorção^(10,40).

A velocidade com que ocorre a adsorção pode depender de alguns fatores como o tamanho e estrutura da molécula do adsorbato, natureza do solvente e porosidade do adsorvente.

As possíveis etapas do processo de adsorção de um adsorbato (substância a ser adsorvida) pelo adsorvente (material que deverá adsorver) estão descritas a seguir:

1. Difusão do adsorbato até a superfície (transporte de massa interfase);
2. Difusão do adsorbato para dentro dos poros (transporte de massa intrafase);
3. Adsorção do adsorbato sobre a superfície;
4. Rearranjo ou reação química na camada adsorvida;
5. Dessorção do adsorbato;
6. Difusão do adsorbato para fora dos poros;
7. Difusão do adsorbato para dentro da corrente do fluido.

IV.3 Aspectos termodinâmicos

O fenômeno da adsorção é um processo espontâneo^(5,36,37,41,42), representado pela diminuição na energia livre superficial do sistema, conhecida como energia livre de Gibbs (ΔG).

Por se tratar de um processo exotérmico, na maioria dos processos de adsorção, baseando-se na aplicação do princípio de *Le Chatelier*, um aumento de temperatura (introdução de calor no sistema) deve provavelmente diminuir a quantidade de material adsorvido.

Saeed e colaboradores⁽⁴³⁾ estudaram a adsorção e as características termodinâmicas do complexo Hg(II)/SCN^- adsorvido em espuma de poliuretano. Nesse trabalho, foram realizados o estudo cinético, a fim de determinar o tempo mínimo de contato para que o sistema (Hg(II)/SCN^-)/poliuretano atinja o equilíbrio, o estudo das isotermas de adsorção mostrando que os dados experimentais se ajustaram aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, e o estudo termodinâmico com a determinação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Verificaram que a adsorção do complexo Hg(II)/SCN em poliuretano é um processo exotérmico e que com o aumento da temperatura a adsorção era desfavorecida. A 298 K, a adsorção torna-se mais favorável e o sistema atinge o equilíbrio aproximadamente em cinco minutos, ou seja, a adsorção é rápida e a entropia assume um valor muito baixo evidenciando ótima organização do sistema.

Yadava e colaboradores⁽⁴⁴⁾ estudaram o efeito da temperatura na remoção de Pb(II) em águas naturais pela adsorção nos seguintes adsorventes: aluminossilicato ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) e metassilicato de cálcio (CaSiO_3). Estes adsorventes foram caracterizados quimicamente e, para ambos, estudou-se o efeito da temperatura e do tempo de contato para uma adsorção máxima do Pb(II). Além disso, os parâmetros termodinâmicos foram obtidos a 20, 30 e 40 °C e os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir. A Tabela VI apresenta os resultados de ΔG , ΔH e ΔS relativos aos dois adsorventes estudados. O processo de adsorção é exotérmico e espontâneo, sendo favorecido em baixas temperaturas.

Saeed e colaboradores⁽⁴⁵⁾ estudaram o comportamento do complexo Co(II)/“2-thenoyltrifluoroacetate” (HTTA) adsorvido em espuma de poliuretano. O estudo do efeito do pH, da temperatura e do tempo de agitação foram relacionados com a capacidade de adsorção e os dados experimentais de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. A adsorção de Co(II)/HTTA em poliuretano é um processo espontâneo, mas com o aumento da temperatura a adsorção é favorecida o que evidencia, contrariamente à grande maioria dos processos de adsorção, comportamento endotérmico, conforme mostra a Tabela VII.

Tabela VI – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Pb(II) em aluminossilicato ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) e metassilicato de cálcio (CaSiO_3)⁽⁴⁴⁾.

<i>Adsorventes</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>ΔG (kJ mol⁻¹)</i>	<i>ΔH (kJ mol⁻¹)</i>	<i>ΔS (J K⁻¹ mol⁻¹)</i>
$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	293	-8,08	-112,04	-409,98
	303	-4,53	-48,77	-175,91
	313	-3,07	-	-
CaSiO_3	293	-2,36	-25,22	-94,13
	303	-1,58	-17,51	-63,00
	313	-1,05	-	-

Tabela VII – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Co-HTTA em espuma de poliuretano em pH 5,5, em diferentes temperaturas⁽⁴⁵⁾.

<i>Temperatura (K)</i>	<i>Constante de Equilíbrio (Kc)</i>	<i>ΔG (kJ mol⁻¹)</i>	<i>ΔH (kJ mol⁻¹)</i>	<i>ΔS (J K⁻¹ mol⁻¹)</i>
288	1,839	-1,458	-	174,7
293	2,648	-2,333	-	174,7
298	3,648	-3,206	48,88	174,7
303	5,053	-4,081	-	174,7
308	6,924	-4,955	-	174,7

Kubota e colaboradores⁽⁴⁶⁾ estudaram a adsorção de Cr(VI) em sílica-gel modificada com óxido de titânio (IV), TiO₂. O efeito do pH, da temperatura e a pré-concentração do analito no sistema modificado com TiO₂ foram estudados. A capacidade de adsorção da sílica modificada está consideravelmente relacionada à temperatura. A massa máxima adsorvida de íons CrO₄²⁻ na sílica-gel modificada foi $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ a 423 K e diminuiu com o aumento de temperatura sendo $5,3 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ e $3,4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ a 573 K e 673 K, respectivamente. Portanto, para este sistema, o aumento da temperatura não favorece a adsorção de Cr(IV) na sílica-gel modificada com TiO₂.

IV.4 Mecanismos de adsorção

A adsorção pode ser unimolecular/monomolecular, isto é, pode ocorrer numa única camada de moléculas ou multimolecular ocorrendo em diversas camadas^(5,10,36,37,41,42). O esquema abaixo mostra um modelo hipotético de adsorção em monocamada (I) e multicamada (II).

Existem dois tipos de adsorção bem diferenciados, que podem ser classificados em: adsorção física (fisiossorção ou imobilização) e adsorção química (quimiossorção ou organofuncionalização)^(5,10,36,37,41,42). Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, a adsorção pode ser física ou química.

Em relação às unidades estruturais situadas no interior de um sólido, as atrações intermoleculares de van der Waals se encontram completamente saturadas. O mesmo não acontece com os átomos, moléculas ou íons superficiais. A não completa saturação da superfície explica a atração em relação a substâncias presentes no meio, ou seja, se traduz na manifestação de forças atrativas capazes de atuar sobre as partículas polares ou íons presentes na solução⁽⁴⁰⁾.

A adsorção física é caracterizada por forças de interação fracas, tipo van der Waals, do adsorbato e o adsorvente e o calor liberado está compreendido entre 2 a 6 kcal mol⁻¹.

Já a adsorção química envolve interação específica (ligações covalentes) entre o adsorbato e o adsorvente com energia tão alta quanto a de formação de ligações químicas, que raramente é menor que 10 kcal mol⁻¹^(5,10,36,37,41,42). Estas ligações podem ser determinadas, por exemplo, com a técnica espectroscopia no infra-vermelho⁽⁵⁾.

Os principais critérios para diferenciar a adsorção física e a química estão descritos na Tabela VIII.

Tabela VIII – Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Fisiossorção / Imobilização	Quimiossorção / Organofuncionalização
Interações reversíveis causadas por forças de van der Waals, possibilitando a dessorção	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não apresenta sítios ativos específicos de adsorção. As moléculas adsorvidas estão livres para cobrir a superfície toda do sólido	As moléculas estão fixadas em sítios específicos, não se encontram livres para migrar em torno da superfície
Calor de adsorção: (2 a 6) kcal mol ⁻¹	Calor de adsorção (10 a 200) kcal mol ⁻¹
Pode ocorrer formação de mono ou multicamadas	Somente há formação de monocamadas
Lenta ou rápida	Lenta
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado

Sarkar e colaboradores⁽⁴⁷⁾ investigaram a pré-concentração de íons Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) e Fe(II) em sílica-gel modificada fisicamente (adsorção

física) com salicilaldoxima, em método estático e em fluxo, por espectrometria de absorção atômica (AAS).

Lazarin e colaboradores⁽¹¹⁾ estudaram técnicas de preparação de filmes finos de óxido de zircônio (ZrO_2) adsorvidos quimicamente sobre a superfície de sílica-gel, substrato este com características tais como grande resistência mecânica e elevada área superficial a fim de pré-concentrar íons Cr(VI) .

A reação química deste estudo pode ser representada conforme esquema abaixo:

Além da preparação e caracterização do material, Lazarin e colaboradores⁽¹¹⁾ efetuaram o estudo cinético e das isotermas de adsorção do Cr(VI) em diversos valores de pH da solução.

IV.5 Principais aplicações da adsorção

O fenômeno de adsorção de gases e líquidos por superfícies sólidas é fonte de grande interesse teórico e experimental, sendo aplicado em diversas áreas de pesquisa e tecnologia^(35,39,48). A adsorção está relacionada a uma série de processos industriais, tais como: clarificação de açúcar, recuperação de

solventes, confecção de máscaras contra gases, processos catalíticos heterogêneos, pré-concentração, processos cromatográficos, etc.

Com o avanço das pesquisas e conhecimentos na área de superfícies, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química⁽³⁹⁾.

Considerando que, atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, dois processos industriais de adsorção são empregados:

- Percolação: consiste na passagem de líquido ou gás em fluxo contínuo por meio de um reator, onde internamente existe uma massa fixa de adsorvente (fase estacionária) até atingir o equilíbrio. Então, o adsorvente modificado é removido do reator e trocado por um outro ou regenerado;
- Contato: consiste no contato, sob agitação, de um adsorvente com baixa granulometria, com um fluido geralmente líquido. O adsorvente é separado por filtração após um certo tempo de contato.

IV.6 Principais características de um adsorvente no processo de adsorção

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha capacidade adsortiva significativa algumas características devem ser consideradas, tais como forma da partícula, área superficial e tamanho de poro⁽³⁶⁾ e de algumas outras propriedades^(49,50), enunciadas a seguir:

- ✓ Deve ser quimicamente estável;

- ✓ Deve possuir grande área superficial;
 - ✓ Deve ser poroso;
 - ✓ Deve ser resistente mecanicamente para suportar variações de fluxo;
 - ✓ Deve oferecer várias opções de propriedades superficiais, de forma repetitiva de lote para lote.
- ✓ Deve ser facilmente encontrado e, se possível, ter baixo custo.

Estes quesitos dificilmente são encontrados num único suporte, assim a escolha deve considerar os principais atributos associados à finalidade.

A fase sólida pode ser constituída de materiais derivados de compostos orgânicos, principalmente espuma de poliuretano^(43,45), resina de troca iônica⁽⁵¹⁾, e também de materiais inorgânicos tais como sílica-gel, alumina, carvão ativado, peneiras moleculares (alumino-silicatos), etc.

Os chamados adsorventes amorfos – carvão ativo, sílica-gel e alumina – apresentam áreas superficiais específicas variadas podendo chegar até a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma faixa de distribuição de poros bem ampla, enquanto que as peneiras moleculares (zeólitas), por serem materiais cristalinos, apresentam um tamanho de poro da ordem de grandeza molecular definido pela sua estrutura cristalina, e que não varia.

IV.7 Isotermas de adsorção

A distribuição do adsorbato, que pode ser líquido ou gasoso, entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelo princípio da termodinâmica. Estes dados de equilíbrio são geralmente registrados na forma de isotermas de adsorção, que são modelos que descrevem as relações, no equilíbrio, entre a quantidade do elemento adsorvido por uma matriz sólida e a quantidade remanescente na solução, numa dada temperatura^(52,53).

As isotermas são representadas por equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, à temperatura constante^(52,53), o que permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção.

Segundo Cerutti⁽⁵⁴⁾, a determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorvente/adsorbato e a partir desta fase, com a obtenção de informações sobre o sistema, faz-se a estimativa da quantidade total de adsorvente necessária para tal finalidade e conseqüentemente no dimensionamento de equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorativo. Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido⁽⁴²⁾, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental

importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material.

O método usado para gerar os dados da isoterma de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida de soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente⁽⁵⁵⁾.

Existem fatores importantes que devem ser levados em consideração no estudo das isotermas, tais como, natureza da interação entre o adsorvente e o adsorbato, a velocidade de adsorção, a forma da isoterma e sua interpretação, extensão da adsorção (monocamada ou multicamada), interação do solvente com a superfície sólida e os efeitos da temperatura e pH.

O aspecto da curva de equilíbrio (isoterma de adsorção) depende do tipo de adsorvente (características físicas), pH, temperatura e das propriedades do adsorbato^(40,42,52,53).

Segundo Teixeira e colaboradores⁽⁴²⁾ várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde⁽⁴²⁾. A Figura 11 mostra os seis tipos de isoterma existentes.

A isoterma tipo I é característica de sólidos com microporosidade (microporos) e mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva, que pode ser atribuído à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Após o recobrimento, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa e o sistema tende a um equilíbrio^(10,40,41,42,55).

Figura 11 - Formatos típicos de isotermas de adsorção de soluções ou gases em sólidos⁽⁵⁵⁾.

As informações sobre a área do sólido são extraídas a partir da primeira região da curva, ou seja, da região onde se tem a formação de uma monocamada, geralmente representadas pelo modelo de Langmuir.

As isotermas do tipo III e V são características de sistema onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido, desta forma estes dois tipos de isoterma não apresentam interesse para estudos de processos de adsorção^(10,40,41,42,55).

A isoterma do tipo II é típica de macroporos; mostra um aumento rápido da quantidade de material adsorvido para valores baixos de concentração no equilíbrio, que se torna mais lento para valores intermediários. Esse comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas do adsorbato com os sítios mais ativos do adsorvente^(10,40,41,42,55). Após o preenchimento desses sítios o adsorvente passa a interagir com os de mais baixa energia. Este comportamento pode ser percebido pela menor inclinação da região central da isoterma. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Na região final ocorre um aumento rápido da quantidade adsorvida, provavelmente devido à formação de multicamadas.

A isoterma do tipo IV é também para sólidos que tenham poros razoavelmente grandes (macroporos)^(10,40,41,42,55).

A primeira inclinação corresponde à cobertura de uma monocamada e a segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar (para gases) ou a dessorção (para líquidos).

A isoterma do tipo VI pode ser aplicada à adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.

IV.7.1 Modelos de isotermas de adsorção

Neste capítulo segue uma descrição dos modelos de isoterma de adsorção^(56,57). Dentre os modelos mais utilizados, destacam-se os de Langmuir⁽⁵⁸⁾ e Freundlich⁽⁵⁹⁾. Já um modelo relativamente mais recente de isoterma de adsorção que vem sendo aplicado a muitos trabalhos, conhecido como modelo de Dubinin-Radushkevich⁽⁶⁰⁾ (D-R) foi proposto em meados de 1946 e também será utilizado no presente estudo.

IV.7.1.1 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorbato⁽³⁸⁾.

O modelo de adsorção de Freundlich representa uma relação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento de concentração, sendo representada segundo a Equação 1.

$$m_{ads} = K_F \times C_{eq}^{1/n} \quad (1)$$

- m_{ads} : massa de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente (g adsorbato / g adsorvente);
- C_{eq} : concentração do adsorbato em equilíbrio com o adsorvente (mol L^{-1});
- $1/n$: indica a heterogeneidade energética dos sítios de adsorção;
- K_F : constante de Freundlich, parâmetro empírico.

Os valores de K_F e $1/n$ são úteis para comparar diversos sistemas que envolvem processo de adsorção, desde que estudados nas mesmas condições experimentais.

Linearizando a Equação 1, obtém-se uma equação de reta, Equação 2. Ao construir o gráfico de $\log m_{ads}$ na ordenada e $\log C_{eq}$ na abscissa, obtém-se uma reta cujo coeficiente linear é o parâmetro $\log K_F$ e o coeficiente angular é $1/n$ da Equação (2).

$$\log m_{ads} = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C_{eq} \quad (2)$$

Cal⁽⁶¹⁾ descreve a equação de Freundlich como sendo uma expressão empírica usada para descrever isotermas de adsorção, quando existir uma relação linear entre a capacidade de adsorção e a concentração no equilíbrio, ambos em função logarítmica. Também considera que as variáveis K_F e $1/n$ são constantes empíricas que podem ser obtidas aplicando os resultados experimentais na Equação 2 e são exclusivas para cada sistema nas condições de operação.

Lopes e colaboradores⁽⁵²⁾ estudaram a influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol (1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-)1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol) pelo solo aplicando o modelo de Freundlich. Assim, amostras de solo com diferentes teores de matéria orgânica foram utilizados no estudo da adsorção. Antes de aplicar o modelo, foi realizado um estudo para se determinar o tempo mínimo de contato para se estabelecer o equilíbrio de adsorção e a faixa de concentração da solução de triadimenol em contato com a matriz sólida.

Para uma solução padrão de triadimenol $60 \mu\text{g mL}^{-1}$, o tempo necessário para estabelecimento do equilíbrio no sistema foi de 36 horas. A faixa de concentração do fungicida foi de 5 a $80 \mu\text{g mL}^{-1}$. Os dados experimentais foram aplicados ao modelo de Freundlich e os parâmetros K_F e $1/n$ foram calculados para cada sistema. Tais parâmetros são característicos de cada sistema solo-

agrotóxico: K_F representa a capacidade adsortiva do solo e $1/n$ reflete o grau em que a adsorção é função da concentração.

Segundo Barrow⁽⁶²⁾, os parâmetros n e K_F da isoterma de Freundlich descrevem bem a adsorção dentro de certos valores de concentração, mas acima deles apresentam certas limitações, entre elas, a dificuldade de considerar adequadamente a quantidade de íons presentes no adsorvente (K_F).

Sposito⁽⁶³⁾ estudou as derivações da equação de Freundlich para íons trocáveis no solo e observou uma relação qualitativa entre o parâmetro n e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides no solo.

Quando $n=1$, todos os sítios se equivalem, ou seja, tem-se uma superfície energeticamente homogênea e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir, onde a massa adsorvida é função direta da concentração no equilíbrio. A Figura 12 mostra um modelo genérico para esse caso⁽⁶³⁾.

Quando $n > 1$, Figura 13, há a indicação de sítios altamente energéticos e supostamente estes são os primeiros a serem ocupados. Quanto maior o valor de n mais energeticamente heterogêneos são os sítios de adsorção.

Figura 12 – Modelo hipotético de adsorção, sítios energéticos homogêneos.

Figura 13 – Modelo hipotético de adsorção, sítios energéticos heterogêneos.

Sodré e colaboradores⁽⁵³⁾ aplicaram o modelo de Freundlich no estudo do comportamento de íons cobre em diferentes tipos de solos argilosos conhecidos como Latossolo Roxo (LR), Litólico (R) e Solo Vertissolo (V), da região metropolitana de Maringá. Os dados experimentais se ajustaram ao modelo de Freundlich e a Tabela IX mostra os resultados obtidos para os diferentes tipos de solos. Em sua interpretação, Sodré considerou que n indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do solo e K_F pode indicar quantitativamente a intensidade da adsorção do íon no solo. Os valores de n para os solos estudados apresentaram valores acima de 1, indicando a presença de sítios altamente energéticos e sugerindo que esses são os primeiros a serem ocupados pelo cobre.

O maior valor de n para o solo LR ($n=1,90$) pode indicar uma maior heterogeneidade relacionada aos sítios de adsorção em oposição ao solo V ($n=1,36$).

Tabela IX – Parâmetros da equação de Freundlich para a adsorção de íons cobre nos solos estudados⁽⁵³⁾.

Solos	Isoterma de Freundlich		
	K_F	n	r^2
LR	13	1,90	0,99
R	158	1,73	0,97
V	482	1,36	0,98

IV.7.1.2 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir^(58,64), proposto em meados de 1918, é um dos mais utilizados nos estudos de adsorção. Foi inicialmente utilizado para descrever a adsorção de gases por sólidos.

Sua principal vantagem é permitir a quantificação da capacidade de adsorção de espécies em adsorventes e avaliar a constante relacionada ao equilíbrio de adsorção⁽⁵³⁾. Este modelo não dá informações sobre o mecanismo de reação^(38,58) e constitui-se num procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos são válidos apenas para as condições nas quais o experimento foi desenvolvido.

A teoria de Langmuir^(10,40,55,64) baseia-se em algumas hipóteses apresentadas a seguir:

- A quantidade máxima possível de adsorção corresponde à monocamada em superfície homogênea;
- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície chamadas “sítios de adsorção”;
- Cada sítio pode manter apenas uma molécula adsorvida;
- O calor de adsorção é o mesmo para todos os sítios e não depende da fração coberta, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético.

Portanto esse modelo foi originalmente desenvolvido para representar a adsorção em monocamada sobre uma superfície ideal, onde o calor de adsorção deve ser independente da cobertura da fase sólida. Por sua simplicidade e versatilidade, este modelo é amplamente empregado para representar as isotermas do tipo I, com bons resultados, mesmo quando tais condições não são satisfeitas. Assim, a equação de Langmuir tem sido utilizada por muitos pesquisadores para estimar a capacidade de adsorção de vários solutos⁽⁶⁴⁾. A Figura 14 mostra um modelo hipotético desse tipo de adsorção em monocamada.

Figura 14 – Modelo hipotético de adsorção em monocamada.

A isoterma de Langmuir falha em muitos aspectos⁽³⁸⁾, e essa falha deve-se à heterogeneidade da superfície sob o ponto de vista físico e energético. Em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Noutros, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, formado por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia dos cantos, acarretando, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção. Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

A equação de Langmuir está representada segundo a Equação 3 e apresenta uma relação entre a massa adsorvida de adsorbato por grama de adsorvente (eixo das ordenadas) e a concentração no equilíbrio (eixo das abscissas).

$$m_{ads} = \frac{m_{ads}^{max} \times K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}} \quad (3)$$

➤ m_{ads} : massa de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente (g adsorbato / g adsorvente);

- m_{ads}^{max} : massa máxima de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente (g adsorbato / g adsorvente);
- K_L : constante de Langmuir, relativa ao equilíbrio de adsorção ($L\ g^{-1}$);
- C_{eq} : concentração de equilíbrio ($mol\ L^{-1}$).

Essa curva foi comparada com um modelo matemático segundo a Equação 4.

$$Y = \frac{a \times b \times X}{1 + b \times X} \quad (4)$$

A partir dessa comparação e fazendo o ajuste à curva pode-se determinar os parâmetros m_{ads}^{max} representados na equação matemática por “a” e K_L por “b”. Pode-se aplicar aos dados experimentais esse modelo apresentado ou também a forma linearizada, representada na Equação 5.

$$\frac{1}{m_{ads}} = \frac{1}{m_{ads}^{max} \times K_L \times C_{eq}} + \frac{1}{m_{ads}^{max}} \quad (5)$$

Construindo a curva $(1/m_{ads})$ versus $(1/C_{eq})$, obtém-se uma reta representada pela Equação 5, cujo coeficiente linear fornece o parâmetro $(1/m_{ads}^{max})$ enquanto o coeficiente angular corresponde a $[1 / (m_{ads}^{max} \times K_L)]$.

Desta forma, pode-se obter os valores de m_{ads}^{max} e K_L .

Em geral, para uma superfície homogênea e a baixas pressões ou concentrações, a isoterma toma uma forma linear com uma inclinação limite constante, e a relação pode ser expressa pela Lei de Henry, uma vez que o produto $K_L \times C_{eq}$ no denominador da Equação 3, é muito menor que 1. A Equação 6 expressa essa Lei:

$$m_{ads} = K_H \times C_{eq} \quad (6)$$

Significa que, nessas condições a massa de adsorbato adsorvida, seja por adsorção física ou por adsorção química, é proporcional à concentração no equilíbrio.

A Lei de Henry é bastante útil para baixas concentrações do adsorbato, mas ao aumentar-se gradativamente essa concentração, aumentam as interações entre as moléculas adsorvidas e ocorre uma saturação na fase adsorvida.

IV.7.1.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)⁽⁶⁰⁾ é de grande importância pois, com a aplicação dos dados experimentais, pode-se distinguir entre a adsorção física e a química.

A isoterma de D-R é mais geral que a de Langmuir uma vez que ela não assume uma superfície homogênea ou um potencial de sorção constante⁽⁵⁶⁾. A Equação 7 representa a isoterma de D-R.

$$C_{ads} = K_{DR} \times e^{(-B \times \varepsilon^2)} \quad (7)$$

- B : constante energética;
- ε : Potencial de Polanyi ; $(\varepsilon) = R \times T \times \ln [1 + (1/C_{eq})]$ onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin;
- C_{ads} : concentração de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente ($\text{mol L}^{-1} \text{ g}^{-1}$);
- K_{DR} : constante de Dubinin-Radushkevich (D-R), relativa à massa máxima adsorvida de adsorbato por grama de adsorvente.

Aplicando o logaritmo natural à Equação 7, obtêm-se uma relação linear entre a massa adsorvida por grama de adsorvente e o potencial de Polanyi, Equação 8. Construindo-se um gráfico de $\ln C_{ads}$ versus ε^2 encontra-se uma reta. O tratamento dos respectivos dados por regressão fornece os coeficientes linear e angular que correspondem respectivamente, aos valores de K_{DR} e B .

$$\ln C_{ads} = \ln K_{DR} - B \times \varepsilon^2 \quad (8)$$

De acordo com Saeed e colaboradores⁽⁴³⁾, se a superfície adsorvente for considerada heterogênea e o modelo de Langmuir for considerado válido com todos os sítios energeticamente equivalentes, a quantidade $B^{1/2}$ pode ser

relacionada a estes sítios, ou seja, $B^{1/2}$ pode ser relacionada com a energia de adsorção média E , Equação 9:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2 \times B}} \quad (9)$$

➤ E : considerado a variação de energia livre quando 1 mol de soluto é transferido da solução para a superfície do adsorvente.

Segundo Mastral e colaboradores⁽⁶⁴⁾, esse modelo assume a existência de um potencial de adsorção e a energia livre de adsorção é relacionada ao grau de preenchimento dos poros. A aplicação desses modelos matemáticos às isotermas experimentais mostra que a natureza do adsorbato afeta o processo de adsorção. Esse modelo descreve o processo como um efeito de preenchimento de poro mais do que uma adsorção camada a camada, de forma que a exatidão da equação D-R varia para diferentes sistemas adsorvente-adsorbato e diferentes faixas de concentração. A isoterma D-R ajusta-se somente a dados experimentais relativos a concentrações baixas, quando ocorre preenchimento dos poros.

V - PARTE EXPERIMENTAL

V.1 – Aparelhagem e acessórios

- Espectrofotômetro HITACHI, modelo U-3000;
- Cubetas de quartzo com caminho óptico igual a 1,00 cm da Hellma;
- Medidor de pH Metrohm, modelo 654;
- Eletrodo de vidro combinado da Metrohm, com referência Ag/AgCl (NaCl_{sat});
- Mesa agitadora - TE 140 – Tecnal;
- Centrífuga Incibrás - Spin IV;
- Balões volumétricos de vidro;
- Tubos de plástico para centrífuga com capacidade de 15 mL;
- Recipientes de plástico com capacidade de 100 mL;
- Micropipetas de volumes variáveis;
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, Perkin-Elmer, modelo AA 1750 ($500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ em discos de KBr);
- Condutivímetro da Micronal modelo B330;
- Célula de condutividade – Analyser modelo 7A04;
- Célula com camisa de termostatização;
- Banho termostático da Heto-Lab Equipment;
- Agitador magnético;
- Bureta de pistão Metrohm com capacidade para 10 mL;

- Aparelho de Eletrogravimetria da Sargent-Slomin, electrolytic analyser.

V.2 – Reagentes e soluções

Todos os reagentes a serem utilizados, exceto o DPKSH, tem grau analítico (P.A.) de procedência Merck e suas soluções foram preparadas com água desionizada ou em etanol absoluto.

As soluções de DPKSH foram preparadas dissolvendo-se os cristais do ligante em etanol absoluto⁽¹³⁾, devido à baixa solubilidade em água. Após a preparação do DPKSH, considerou-se a di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) como padrão primário.

Para o ajuste do pH das soluções de medida empregaram-se vários reagentes⁽⁶⁵⁾, conforme a faixa de pH a ser estudada, tais como: solução tampão de ácido acético e acetato de sódio HAc/NaAc (pH = 4,7), ácido clorídrico HCl (pH = 1) e hidróxido de sódio NaOH (pH = 12), todos de procedência Merck.

A solução de sulfato de cobre $6,97 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foi padronizada por eletrogravimetria⁽⁶⁶⁾.

Para a padronização da solução de NaOH utilizou-se hidrogenoftalato de potássio, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$. Padronizou-se a solução de ácido clorídrico (HCl) condutometricamente por meio da titulação com solução de NaOH previamente padronizada.

O suporte sólido utilizado apresenta a seguinte especificação: SiO₂ 60 – (230 – 400 mesh) grade 9385, segundo a Tabela X, de procedência Aldrich Chemical.

Tabela X – Principais propriedades físicas da sílica-gel utilizada.

Propriedades	Parâmetros gerais da sílica-gel
Área específica	500 m ² g ⁻¹
Volume do poro	0,75 cm ³ g ⁻¹
Diâmetro médio do poro	60 Å
Tamanho da partícula	(230 - 400) mesh

Gaubeur e colaboradores⁽¹⁶⁾ verificaram que os valores de pH sofrem alteração com o aumento da fração de etanol. Tal evidência foi observada na determinação das constantes de ionização/dissociação da di-2-piridil cetona benzoilhidrazona (DPKBH) em diferentes porcentagens de etanol. Deste modo, para apresentar os valores de pH dos tampões e do complexo Zn(II)/DPKBH como “valores verdadeiros” seria necessária efetuar a calibração do eletrodo de vidro com uma solução tampão preparada em meio 50% de etanol. Assim todos os valores de pH apresentados no trabalho⁽¹⁶⁾, foram colocados em *itálico* (*pH*) por serem considerados aparentes. Nesse presente trabalho, o DPKSH será adsorvido em matrizes de sílica-gel em diferentes valores de pH 1 e 4,7 em meio

3% de etanol, portanto os valores de pH serão também chamados de pH_{ap} (pH aparente).

V.3 – Limpeza da vidraria e acessórios

Devido às condições favoráveis de adsorção do DPKSH sobre o vidro, nas etapas em que se utilizou vidraria, ou quartzo (cubetas), o DPKSH adsorvido foi removido com solução de HNO_3 10%, seguido de água destilada e desionizada. Em plástico, a adsorção não foi pronunciada.

V.4 – Síntese do DPKSH

A preparação do DPKSH foi feita de acordo com o procedimento descrito por Garcia Vargas e colaboradores⁽¹³⁾. Quantidades equimolares de di-2-piridil cetona (50 g) e saliciloilhidrazida (41,7 g) foram misturadas em 800 mL de etanol absoluto e adicionaram-se 10 gotas de HCl concentrado. Nesse instante obteve-se uma solução parda de aspecto transparente. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora, a 60°C, em um balão de destilação com duas entradas, uma para o condensador de bolas, e a outra para um termômetro que fica mergulhado na mistura. Após o término do refluxo, obteve-se uma mistura de aspecto transparente e sua coloração passou de parda para amarela. Transferiu-se essa mistura para um béquer.

Após resfriamento, adicionou-se água até uma razão 1:3 (volume de etanol: volume de água); cerca de 600 mL de água foram adicionados. Em seguida, gotas de solução de NaOH 1 mol L⁻¹ foram adicionadas de maneira a aumentar o pH para 5.

A mistura foi deixada em repouso por 24 horas para formação lenta dos cristais. A seguir, filtrou-se a vácuo e recolheram-se os cristais em funil de Büchner. Transferiu-se o conteúdo para um béquer e procedeu-se a recristalização dos cristais. O DPKSH foi dissolvido em volume mínimo de etanol e, sob aquecimento ($\pm 60^{\circ}\text{C}$), fez-se a evaporação do solvente até aparecimento de um filme sobrenadante. A mistura foi deixada para resfriamento lento de forma a obter cristais puros e grandes.

A pureza do produto pode ser confirmada por meio de testes, como: espectro UV-Visível, infravermelho, espectro de massas, ponto de fusão, etc. O ponto de fusão foi determinado (172°C) e resultou concordante com o fornecido pela literatura⁽¹³⁾. Além disso, o espectro UV-Visível em meio aquo-etanólico do DPKSH foi registrado e mostrou-se idêntico ao relatado na literatura⁽¹³⁾.

V.5 – Lavagem da sílica-gel

No processo de lavagem da sílica, uma certa massa foi deixada em contato com 500 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ sob agitação por 24 horas. Após esse

tempo, filtrou-se a vácuo, recolhendo-se em funil de Büchner com papel de filtro para precipitados finíssimos. A sílica foi lavada com água desionizada até o filtrado apresentar pH no intervalo de 5 a 6. A sílica foi, a seguir, colocada em um dessecador por um período de 4 dias, a fim de eliminar a água adsorvida.

V.6 Curva analítica do DPKSH em $\text{pH}_{\text{ap}} = 1$ e 4,7, em meio etanólico 3% (v/v)

Foram preparadas soluções de DPKSH em concentrações diferentes e regularmente distribuídas na faixa de interesse.

A partir de uma solução de DPKSH (massa molar = $318,33 \text{ g mol}^{-1}$) $1,05 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol 100%, prepararam-se soluções de concentração $(0,510; 1,01; 2,03; 3,04; 4,06 \text{ e } 5,06) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em um balão de 10,0 mL em 3% de etanol. O pH da solução foi ajustado em 1 e 4,7, utilizando-se solução estoque de HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e solução tampão HAc/NaAc $(1,5/1,5) \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

As determinações de absorbância foram feitas em duplicata em 319 nm ($\text{pH}_{\text{ap}} = 4,7$) e 343 nm ($\text{pH}_{\text{ap}} = 1$). A ordem de adição utilizada para o preparo das soluções foi DPKSH, tampão, 3% de etanol e água desionizada e para o branco seguiu-se a mesma ordem sem adição do DPKSH.

V.7 – Estudo cinético da modificação de sílica-gel com DPKSH em 3% de etanol (v/v) em diferentes valores de pH_{ap} : 1 e 4,7

Para esse experimento, utilizaram-se tubos de plásticos de 15 mL com tampa rosqueada. Pesou-se 0,2 g de SiO_2 diretamente no tubo de plástico e manteve-se o tubo fechado para impedir que houvesse adsorção de umidade do ar. A estrutura de microporos da sílica proporciona uma vasta área superficial, que atrai e captura as moléculas de água presentes no ar por meio da adsorção⁽⁶⁷⁾.

Na preparação das soluções a serem medidas espectrofotometricamente, utilizou-se micropipetas de 20 a 200 μL , modelo Pipetman - Gilson.

As soluções (amostra e branco) foram preparadas em balões volumétricos aferidos de 10,0 mL cada. A concentração para o DPKSH foi da ordem de $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando solução tampão de (HAc/NaAc) 0,1 / 0,1 mol L^{-1} para $pH_{ap} = 4,7$ e HCl 0,1 mol L^{-1} para $pH_{ap} = 1$. Todas as soluções foram preparadas em meio de 3% de etanol. A ordem de adição foi a mesma da curva analítica; DPKSH, tampão, etanol, água desionizada.

Antes de colocar a solução de DPKSH em contato com a sílica, seu espectro foi obtido, para a determinação da absorbância no tempo zero e obtenção da concentração analítica do adsorbato (DPKSH).

Alíquotas de 10 mL da solução de DPKSH foram transferidas para cada tubo plástico já contendo 0,2 g de sílica-gel. Da mesma maneira para o branco,

os mesmos componentes foram utilizados nas mesmas proporções, com exceção do DPKSH.

Os tubos (amostra e branco) eram colocados em uma mesa agitadora (TE 140 – Tecnal), com velocidade de agitação mantida constante. Os tubos com solução foram fixados na posição horizontal, com adaptação de uma fita adesiva. A temperatura do laboratório foi mantida constante (25 ± 1) °C, por meio de um aparelho de ar condicionado. Terminado o tempo de contato programado entre a sílica e o ligante, a mesa agitadora era desligada e o tubo contendo a mistura era colocado em uma Centrífuga Incibrás - Spin IV durante um intervalo de tempo de 5 minutos, para separar o sólido (sílica-gel) do líquido sobrenadante (DPKSH). Dos tubos de plástico contendo o material em estudo, eram retiradas alíquotas do sobrenadante de ambos frascos, amostra e branco, e em seguida colocadas em cubetas de quartzo para que as medidas espectrofotométricas fossem realizadas.

Ao colocar uma certa massa conhecida e fixa de sílica-gel (0,2 g) em contato com o adsorbato numa concentração conhecida, sob agitação, num determinado pH, pode-se calcular a concentração de DPKSH adsorvida considerando-se a diferença entre a concentração inicial e a concentração resultante na solução sobrenadante. Leituras de absorvância foram efetuadas nos diferentes tempos determinados.

V.8 – Obtenção das isothermas de adsorção do DPKSH em sílica-gel em 3% de etanol (v/v) em diferentes valores de pH_{ap}: 1 e 4,7

Foram preparadas soluções de DPKSH variando de 5×10^{-6} a 2×10^{-4} mol L⁻¹. Estas soluções foram preparadas a partir da solução estoque de DPKSH $5,05 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

Alíquotas de 10 mL de solução de DPKSH foram colocadas em tubo de plástico que já continha sílica-gel, aproximadamente 0,2g. Os diversos tubos foram deixados sob agitação constante durante 24 horas (tempo de adsorção máxima em pH_{ap} = 4,7) e 6 horas (tempo de adsorção máxima em pH_{ap} = 1), à temperatura controlada de (25 ± 1) °C. Após o tempo de contato determinado para cada condição, centrifugou-se durante aproximadamente 5 minutos. Depois disso, a absorbância no correspondente comprimento de onda analítico era obtida para o sobrenadante e a concentração de equilíbrio do DPKSH era calculada a partir da respectiva curva analítica.

V.9 – Titulações condutométricas

As titulações condutométricas foram efetuadas com soluções de ácido clorídrico HCl $9,7 \times (10^{-5}, 10^{-4} \text{ e } 10^{-3})$ mol L⁻¹ e hidróxido de sódio NaOH $9,2 \times (10^{-5}, 10^{-4} \text{ e } 10^{-3})$ mol L⁻¹. As adições de titulante foram feitas com uma bureta de pistão de capacidade 10 mL.

Foi utilizado condutivímetro B330 da Micronal e célula de condutividade Analyser 7A04. A temperatura do banho foi mantida constante ($25 \pm 0,1$) °C durante todas as titulações, utilizando-se o banho termostático Heto-Lab Equipament. Cada sistema foi titulado em duplicata.

As amostras tituladas foram:

- a) 5 mL de etanol 3% em água (v/v);
- b) 0,1 g de sílica em 5 mL de etanol 3% (v/v);
- c) 0,1 g de sílica modificada com DPKSH ($\text{pH}_{\text{ap}} 1$) em 5 mL de etanol 3% (v/v);
- d) 0,1 g de sílica modificada com DPKSH ($\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$) em 5 mL de etanol 3% (v/v);
- e) 5 mL de solução de DPKSH $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

V.10 Curva analítica do complexo Cu(II)/DPKSH em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$, etanol 3% (v/v)

A partir de uma solução estoque de Cu(II) $2,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, prepararam-se soluções de concentração $2,82 \times 10^{-5}$, $1,97 \times 10^{-5}$, $8,42 \times 10^{-6}$, $5,60 \times 10^{-6}$ e $2,83 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, em um balão de 10,0 mL em 3% de etanol (v/v).

Neste mesmo balão, adicionou-se, a partir de uma solução de DPKSH (massa molar = 318,33 g mol⁻¹) $5,12 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em etanol 100%, 100 µL, o equivalente a no mínimo 20 vezes o número de mols de Cu(II) para garantir que todo o metal seja complexado pelo ligante. O pH da solução foi ajustado em 4,7, utilizando-se 700 µL de solução tampão HAc/NaAc (1,5/1,5) mol L⁻¹ levando às concentrações HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹. Manteve-se no balão a proporção etanol/água 3% (v/v).

Mediu-se a absorbância correspondente a cada solução em 382 nm, que é o comprimento de onda analítico do complexo. As determinações foram feitas em duplicata. A ordem de adição utilizada para o preparo das soluções foi Cu(II), DPKSH, tampão HAc/NaAc, etanol e água desionizada e para o branco seguiu-se a mesma ordem sem adição de solução de cobre.

V.11 – Estudo da adsorção de Cu(II) no sistema SiO₂/DPKSH em pH_{ap} 4,7, etanol 3% (v/v).

Para esse experimento, utilizaram-se tubos plásticos de centrífuga de 15 mL com tampa rosqueada onde foram acondicionados cerca de 0,5 g de SiO₂.

A solução DPKSH $1,14 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em pH_{ap} 4,7 foi deixada em contato com a sílica durante 24 horas, a temperatura constante.

Após esse período, a sílica foi colocada em dessecador durante 2 a 3 dias para secar. Então a partir desse experimento conseguimos quantificar a massa adsorvida de DPKSH por grama de sílica-gel, aplicando aos dados experimentais o modelo da isoterma de adsorção de Langmuir.

Soluções de Cu(II) $2,26 \times 10^{-5}$ e $5,60 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ foram preparadas a partir da solução estoque de Cu(II) $2,80 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Estas soluções foram deixadas em contato com a massa de sílica modificada (SiO₂-DPKSH) em tempos variados, numa mesa agitadora a temperatura constante. Após o respectivo período, centrifugou-se a mistura e o sobrenadante foi descartado.

Em seguida partiu-se para o estudo da extração trabalhando-se com três eluentes: (a) solução de DPKSH $1,14 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, (b) HCl 10^{-2} mol L⁻¹ e (c) HCl 10^{-3} mol L⁻¹.

Assim, foi adicionado a esse tubo 5,00 mL de solução de DPKSH $1,14 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em pH_{ap} 4,7 e 3% de etanol/água (v/v) e deixou-se sob agitação constante por 10 minutos. Centrifugou-se e foi realizada uma leitura de absorbância no espectrofotômetro. O branco continha todos os reagentes, exceto íons Cu(II).

Esse mesmo estudo foi realizado com o eluente HCl em diferentes concentrações 10^{-2} e 10^{-3} mol L⁻¹. Após os 10 minutos de contato o sistema foi centrifugado e uma alíquota de 3 mL foi retirada do tubo de plástico e colocada

num balão de 10 mL, onde adicionou-se na sequência solução de DPKSH $1,14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, solução tampão HAc/NaAc (pH_{ap} 4,7), 3% de etanol (v/v) e água.

VI - RESULTADOS E DISCUSSÕES

VI.1 Obtenção das características espectrais do DPKSH em pH_{ap} 1, 4,7 e 12 em meio 3% de etanol (v/v)

Considerando que o DPKSH apresenta absorção molecular a espectrofotometria pode ser utilizada para fazer estudos sobre sua adsorção na superfície da sílica-gel. Tal determinação baseia-se na comparação entre as concentrações de DPKSH, presentes numa solução etanólica 3%(v/v), antes e após manter contato (sob agitação) com a sílica-gel.

Para este estudo deve-se então conhecer previamente as características espectrais do DPKSH no meio reacional. Uma vez conhecidas estas características (região espectral de absorção e comprimento de onda analítico), a curva analítica do DPKSH relativa a cada condição (pH) deve ser determinada.

O espectro de absorção obtido da solução aquosa de DPKSH $4,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, contendo 3% de etanol (v/v), foi registrado em diferentes valores de pH_{ap} (1, 4,7 e 12). Como se pode observar, na Figura 15, o DPKSH apresenta em pH_{ap} 1 duas bandas de absorção com máximos em 265 e 343 nm. Em pH_{ap} 4,7 os máximos ocorrem em 306 e 319 nm e em pH_{ap} 12 em 304 e 363 nm.

Os estudos da modificação de superfície de sílica-gel com DPKSH foram realizados em pH_{ap} 1, no comprimento de onda analítico 343 nm e 4,7 em 319 nm. Em pH_{ap} = 12 a adsorção de DPKSH em sílica-gel não se mostrou favorável, assim os resultados não estão aqui apresentados.

Figura 15 – Espectros de absorção de soluções de DPKSH em 3% de etanol (v/v) com pH_{ap} : a = 1 (HCl); b = 4,7 (HAc/NaAc); c = 12 (NaOH); DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

VI.2 Obtenção da curva analítica do DPKSH em pH_{ap} 1 e 4,7 em meio etanólico 3 % (v/v)

Ao colocar a sílica em contato com o ligante sob agitação, durante um certo intervalo de tempo, observou-se que a absorbância do centrifugado dessas misturas diminui em relação à absorbância no instante da mistura, o que permite concluir que ocorre a adsorção em sílica. A diferença entre a concentração

inicial de DPKSH e a obtida no sobrenadante, após a adsorção, fornece a quantidade de DPKSH adsorvida. Para estas determinações a curva analítica relativa ao DPKSH foi obtida.

A Figura 16 apresenta os espectros de absorção de soluções de DPKSH em diferentes concentrações, pH_{ap} 1 e meio 3% etanólico (v/v) e a Figura 17 apresenta a curva analítica com valores de absorbância medidos em 343 nm.

Observa-se uma faixa de linearidade (lei de Beer), para a absorbância em função da concentração de DPKSH ($0,502$ até $5,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). O coeficiente linear da reta é $(-1,68 \pm 0,25) \times 10^{-2}$ e o coeficiente angular, que corresponde à absorvidade molar do DPKSH, é $(2,09 \pm 0,01) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O coeficiente de correlação encontrado foi 0,9999.

A Equação 10 representa a correlação entre a absorbância e a concentração de DPKSH representada a seguir:

$$A = 2,09 \times 10^4 \times C_{\text{DPKSH}} - 0,016 \quad (10)$$

Em estudos preliminares, também observou-se a adsorção de solução de DPKSH em pH_{ap} 4,7, meio 3% de etanol (v/v), em sílica-gel. Da mesma forma que para o pH_{ap} 1 também foi construída a curva analítica para essa condição.

Figura 16 – Espectros de absorção do DPKSH em meio etanólico 3% (v/v), em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$; DPKSH: a) $5,07 \times 10^{-6}$; b) $1,00 \times 10^{-5}$; c) $2,02 \times 10^{-5}$; d) $3,03 \times 10^{-5}$; e) $4,04 \times 10^{-5}$; f) $5,05 \times 10^{-5}$ (mol L^{-1}).

Figura 17 – Curva analítica do DPKSH em meio etanólico 3% (v/v), em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$, $\lambda_{\text{analítico}} = 343 \text{ nm}$.

A Figura 18 mostra os espectros de absorção de soluções de diferentes concentrações de DPKSH, em pH_{ap} 4,7 e meio 3% de etanol.

A curva analítica foi construída para soluções de DPKSH, em 3% de etanol, e 319 nm e está representada na Figura 19.

Observa-se a mesma faixa de linearidade (lei de Beer), para a absorbância em função da concentração de DPKSH comparada ao pH_{ap} 1.

O coeficiente linear da reta é $(-2,9 \pm 0,59) \times 10^{-2}$, o coeficiente angular, que corresponde à absorvidade molar do DPKSH é $(1,98 \pm 0,02) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e o coeficiente de correlação igual a 0,9996.

Pela regressão linear obteve-se uma correlação da absorbância *versus* concentração de DPKSH, em 3% e etanol/água (v/v) em $\text{pH}_{\text{ap}} = 4,7$ (319 nm), representada pela Equação (11):

$$A = 1,98 \times 10^4 \times C_{\text{DPKSH}} - 0,029 \quad (11)$$

VI.3 Adsorção de DPKSH em matrizes de sílica-gel em pH_{ap} 1 e meio 3% de etanol (v/v)

Neste item será apresentado o estudo cinético de adsorção do DPKSH em sílica-gel em pH_{ap} 1 e 3% de etanol (v/v) e o ajuste dos dados experimentais de adsorção aos diferentes modelos de isotermas.

Figura 18 – Espectros de absorção do DPKSH em meio etanólico 3% (v/v), em pH_{ap} 4,7; DPKSH: a) $5,07 \times 10^{-6}$; b) $1,00 \times 10^{-5}$; c) $2,02 \times 10^{-5}$; d) $3,03 \times 10^{-5}$; e) $4,04 \times 10^{-5}$; f) $5,05 \times 10^{-5}$ (mol L^{-1}).

Figura 19 – Curva analítica do DPKSH em meio etanólico 3% (v/v), em pH_{ap} 4,7, $\lambda_{\text{analítico}} = 319 \text{ nm}$.

VI.3.1 Estudo da cinética de adsorção do DPKSH em sílica-gel em pH_{ap} 1 em 3% de etanol (v/v)

O estudo sobre a influência do tempo de agitação foi realizado para otimizar o método, encontrando “um tempo de agitação ótimo” para o contato do ligante DPKSH e a sílica-gel.

Os estudos foram realizados inicialmente em pH_{ap} 1 utilizando solução estoque de HCl 0,2 mol L⁻¹, levando a concentração para 0,1 mol L⁻¹ na solução de medida.

A Figura 20 representa os espectros de absorção das alíquotas das soluções sobrenadantes de DPKSH (soluto não adsorvido), conforme o tempo da agitação (0, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 e 1440) minutos a (25 ± 1) °C.

Observa-se que a absorbância dessas soluções diminui com o aumento do tempo de contato, o que permite concluir que a adsorção em sílica ocorre, provocando a diminuição da concentração de DPKSH no sobrenadante. Quanto maior o tempo de contato adsorvente/adsorbato, maior se tornou a adsorção. Com o passar do tempo, a absorbância tende a ser constante, o que permite encontrar o tempo de agitação em que a capacidade de adsorção das moléculas de DPKSH na sílica torna-se máxima.

A Figura 21 mostra a variação da massa adsorvida de DPKSH por grama do adsorvente em função do tempo.

Figura 20 – Espectros de absorção da solução de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$, após o respectivo tempo de contato com a sílica: a = 0; b = 10; ℓ = 300; m = 360 e n = 1440 min.

Figura 21 - Estudo Cinético da adsorção de DPKSH em sílica-gel, DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{mSiO}_2 = 0,2 \text{ g}$; etanol (3%) (v/v); $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ (HCl) em 343 nm.

A massa adsorvida foi obtida considerando-se a absorbância medida em 343 nm e a curva analítica do DPKSH obtida em pH_{ap} 1. A concentração calculada refere-se ao DPKSH residual no sobrenadante após o contato com a sílica-gel. Subtraindo-se do valor inicial da concentração do DPKSH tem-se a concentração de DPKSH retido e a partir deste chega-se à massa adsorvida e que, por sua vez, é normalizada para 1 g de sílica.

Na Figura 21, observa-se claramente a variação da quantidade (g) de DPKSH adsorvida por grama de sílica em função do tempo e que a partir de 6 horas de contato a absorbância não sofreu alterações significativas. Desta maneira, o tempo mínimo de contato sílica/DPKSH, para uma adsorção máxima, foi considerado como 6 horas. Este tempo foi adotado para os estudos de modificação de matrizes de sílica com DPKSH neste valor de pH_{ap} .

VL.3.2 Estudo das isotermas de adsorção do DPKSH em sílica-gel, pH_{ap} 1, em 3% de etanol (v/v) e tempo de contato 6 horas

Uma das maneiras de quantificar a massa adsorvida do DPKSH em sílica-gel é por meio das isotermas de adsorção⁽⁵²⁾.

Quando o DPKSH é colocado em contato com uma certa massa de sílica, as moléculas do soluto são adsorvidas preferencialmente na superfície de sílica, mas podem também ser adsorvidas na parte interna da mesma e um equilíbrio dinâmico é estabelecido entre as duas fases.

Conseguiu-se trabalhar numa faixa de concentração analítica de DPKSH variando de $5,04 \times 10^{-6}$ até $1,51 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para a adsorção em certa massa de sílica (0,2g), com tempo de 6 horas de contato estabelecido no estudo cinético.

VI.3.2.1 Isoterma de Langmuir – pH_{ap} 1

O modelo de Langmuir foi ajustado aos dados experimentais e permitiu a quantificação da massa adsorvida por grama de adsorvente em cobertura considerada monocamada.

Os resultados obtidos evidenciaram a adsorção de DPKSH em sílica-gel em pH_{ap} 1. A variação de massa adsorvida em função de valores crescentes de concentração de equilíbrio de DPKSH está representada na Figura 22(a).

Aplicando o modelo de Langmuir, que considera a Equação 3, item IV.7.1.2: $m_{ads} = (m_{ads}^{max} \times K_L \times C_{eq}) / (1 + K_L \times C_{eq})$ aos dados experimentais em pH_{ap} 1, Figura 22(a), os parâmetros K_L e m_{ads} foram obtidos. Os mesmos dados experimentais foram usados para construir a curva a partir da equação de Langmuir linearizada, Equação 5, item IV.7.1.2: $(1/m_{ads}) = (1/m_{ads}^{max} \times K_L \times C_{eq}) + (1/m_{ads}^{max})$, Figura 22(b).

Figura 22 – a) isoterma de Langmuir; b) forma linearizada da isoterma de Langmuir; concentrações analíticas de DPKSH ($5,04 \times 10^{-6}$ até $1,51 \times 10^{-4}$) mol L^{-1} , $\text{pH}_{\text{ap}} 1$, etanol 3% (v/v) e tempo = 6 horas de contato.

Os parâmetros de Langmuir foram obtidos com auxílio do software *Jandel Sigma Plot 3.0*, com aplicação direta dos dados experimentais às Equações 3 e 5. Utilizando a Equação 3, numa faixa de concentração analítica variando de $5,04 \times 10^{-6}$ a $1,51 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ os resultados obtidos são: $K_L = (1,7 \pm 0,5) \times 10^3$ L mol⁻¹ e $m_{ads}^{max} = (1,5 \pm 0,4) \times 10^{-3}$ g. Fazendo também a regressão linear (Equação 5) os resultados são semelhantes.

Conhecidos os parâmetros de Langmuir, as curvas teóricas foram calculadas e estão representadas nas Figuras 22 (a) e (b), onde se observa o excelente ajuste dos dados experimentais ao modelo.

VI.3.2.2 Isoterma de Freundlich – pH_{ap} 1

Neste trabalho, os dados experimentais foram ajustados ao modelo da isoterma de Freundlich linearizada.

A Figura 23 mostra uma relação linear entre o logaritmo da massa adsorvida de DPKSH por grama de sílica-gel e o logaritmo da concentração de equilíbrio do adsorbato. Segundo a Equação (2), item IV.7.1.1: $\log m_{ads} = \log K_F + (1/n) \times \log C_{eq}$ por meio da regressão linear, foram calculados o coeficiente linear, ou seja, a constante de Freundlich (K_F) e o coeficiente angular que representa o parâmetro energético (n). Os seguintes dados foram obtidos

trabalhando-se na mesma faixa de concentração apresentada no modelo de Langmuir, $n = 1,2 \pm 0,2$ e $K_F = 0,40 \pm 0,04$.

Figura 23 – Isoterma de Freundlich para a adsorção de DPKSH ($5,04 \times 10^{-6}$ até $1,51 \times 10^{-4}$) mol L⁻¹ em sílica-gel, pH_{ap} 1, em 3% etanol (v/v) e tempo = 6 horas de contato.

Conhecidos estes parâmetros gerou-se a curva calculada apresentada na Figura 23 e observa-se o excelente ajuste dos dados experimentais ao modelo.

O parâmetro n indica como estão distribuídos os sítios de adsorção quanto à sua energia. Se o parâmetro n é maior que 1, tem-se a indicação de que

esses sítios são heterogêneos energeticamente e provavelmente há a indicação de sítios altamente energéticos ocupados previamente aos outros menos energéticos.

O parâmetro K_F é característico para cada sistema e só poderia ser comparado a outros sistemas se obtido nas mesmas condições experimentais.

VI.3.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) – pH_{ap} 1

A fim de distinguir entre a adsorção física (fisiossorção) e a adsorção química (quimiossorção) foi aplicado o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) para pH_{ap} 1, representado na Figura 24. O gráfico de $\ln C_{ads}$ versus ε^2 mostrou uma reta para os valores de pH_{ap} 1, conforme a Equação 8, item IV.7.1.3: $\ln C_{ads} = \ln K_{DR} - B \times \varepsilon^2$. Os valores de ε (potencial de Polanyi) foram obtidos aplicando-se a seguinte Equação apresentada no item IV.7.1.3: $(\varepsilon) = R \times T \times \ln [1 + (1/C_{eq})]$, onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

Aplicando-se a regressão linear, aos dados experimentais, foram determinados os parâmetros K_{DR} (coeficiente linear) e B (coeficiente angular) iguais a $(3,25 \pm 0,02) \times 10^{-3}$ e $(-7,4 \pm 0,2) \times 10^{-9}$, respectivamente. O excelente ajuste dos dados ao modelo pode ser confirmado a partir da curva calculada apresentada na Figura 24.

Uma vez conhecido o valor de B , a energia de adsorção (E), foi calculada considerando-se a Equação 9, item IV.7.1.3: $E = 1/(-2 \times B)^{1/2}$.

A energia de adsorção para pH_{ap} 1, em meio 3% de etanol (v/v), foi $8,22 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que corresponde a $1,96 \text{ kcal mol}^{-1}$ nos evidenciando uma adsorção física do DPKSH em sílica-gel.

Figura 24 – Isotherma de Dubinin-Radushkevich para a adsorção de DPKSH ($5,04 \times 10^{-6}$ até $1,51 \times 10^{-4}$) mol L^{-1} em sílica-gel, pH_{ap} 1 e meio 3% etanólico (v/v).

VL.4 Adsorção de DPKSH em matrizes de sílica-gel em pH_{ap} 4,7 e meio 3% de etanol (v/v)

Neste item será apresentado o estudo da adsorção de DPKSH em sílica-gel em pH_{ap} 4,7 e 3% de etanol (v/v), compreendendo o estudo cinético e a aplicação ao modelos de isoterma de adsorção.

VL.4.1 Estudo da cinética de adsorção do DPKSH em sílica-gel em pH_{ap} 4,7 em 3% de etanol (v/v)

A fim de encontrar um tempo mínimo para a adsorção máxima de ligante no material adsorvente foi realizado o estudo sobre a influência do tempo de contato entre uma solução de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH_{ap} 4,7 e meio 3% de etanol (v/v), com uma massa conhecida de sílica-gel a temperatura de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Observou-se que a absorbância inicial dessas misturas diminui com o aumento do tempo de agitação, o que permite concluir que ocorre a adsorção em sílica. A quantidade de DPKSH adsorvida, após certo tempo de contato com a sílica, pode ser calculada pela diferença entre a concentração inicial de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a obtida no sobrenadante.

A Figura 25 representa os espectros de absorção das alíquotas das soluções sobrenadantes de DPKSH, conforme o tempo da agitação. Notou-se

que a adsorção de DPKSH ocorre em sílica-gel, pois a absorbância dessas soluções diminui com o aumento do tempo de contato e quanto maior esse tempo de contato maior a massa adsorvida de DPKSH em sílica.

Também observou-se que com o passar do tempo, a absorbância tende a ser constante, o que permite encontrar o tempo em que o sistema adsorvente/adsorbato atinge o equilíbrio.

Figura 25 – Espectros de absorção da solução de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$, após o respectivo tempo de contato com a sílica: $a = 0$; $l = 300$; $m = 360$ e $n = 1440 \text{ min}$.

Na Figura 26 observa-se a variação da quantidade (g) de DPKSH adsorvida por grama de sílica em função do tempo, e que a adsorção máxima que corresponde ao valor mínimo de absorbância corresponde a um tempo de contato sílica/DPKSH igual a 5 horas. O tempo adotado para os estudos de modificação de matrizes de sílica com DPKSH foi de 24 horas em $\text{pH}_{\text{ap}} = 4,7$ de forma a garantir a adsorção máxima nas mais diversas condições.

O estudo cinético da adsorção do ligante em sílica-gel foi fundamental para otimizar o método e para ter a garantia da total imobilização possível.

Figura 26 – Estudo cinético da adsorção de DPKSH em sílica-gel, DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; m sílica = 0,2g; etanol 3% (v/v); $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ (HAc/NaAc) em 319nm.

VI.4.2 Estudo das isothermas de adsorção do DPKSH em sílica-gel em pH_{ap} 4,7, em 3% de etanol (v/v) e tempo de contato 24 horas

O estudo das isothermas em pH_{ap} 4,7 e meio 3% etanólico (v/v) foi realizado, variando-se a concentração de DPKSH numa faixa de $5,05 \times 10^{-6}$ até $6,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, mantendo-se a massa fixa de adsorvente em contato com DPKSH num tempo de 24 horas, estabelecido no item VI.4.1.

Este estudo segue o mesmo princípio aplicado anteriormente para pH_{ap} 1, ou seja, conseguiu-se quantificar a massa adsorvida de DPKSH por grama de sílica-gel.

VI.4.2.1 Isoterma de Langmuir – pH_{ap} 4,7

A Figura 27(a) mostra a variação da massa adsorvida de DPKSH por grama de sílica-gel em função da concentração de DPKSH no equilíbrio, representada por uma curva. A Figura 27(b) representa a forma linearizada da curva apresentada na Figura 27(a). Os dados experimentais se ajustaram adequadamente ao modelo conforme as duas Equações 3 e 5.

Os parâmetros K_L e m_{ads} foram obtidos, tanto da Figura 27(a) como da 27(b), trabalhando-se numa faixa de concentração variando de $5,05 \times 10^{-6}$ a $6,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e os resultados encontrados são: $K_L = (4,00 \pm 0,08) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ e $m_{ads}^{\max} = (2,89 \pm 0,07) \times 10^{-4} \text{ g}$.

Figura 27 – a) Isoterma de Langmuir; b) forma linearizada da isoterma de Langmuir; concentrações analíticas de DPKSH ($5,05 \times 10^{-6}$ até $6,05 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} , pH_{ap} 4,7, etanol 3% (v/v) e tempo = 24 horas de contato.

As curvas foram calculadas e estão apresentadas nas figuras 27 (a e b) e mostram o excelente ajuste do modelo de Langmuir.

VI.4.2.2 Isoterma de Freundlich – pH_{ap} 4,7

Ao construir o gráfico de $\log m_{ads}$ na ordenada e $\log C_{eq}$ na abscissa, Figura 28, obtém-se uma reta (relação linear entre o logaritmo da massa adsorvida de DPKSH por grama de sílica-gel e o logaritmo da concentração de equilíbrio do adsorbato), cujo coeficiente linear é o parâmetro $\log K_F$ e o coeficiente angular é $1/n$ da Equação (2), item IV.7.1.1:

$$\log m_{ads} = \log K_F + (1/n) \times \log C_{eq}.$$

No tratamento dos dados experimentais observou-se um ajuste ao modelo de Freundlich e assim, foram calculados a constante de Freundlich (K_F) e o parâmetro energético (n).

Numa faixa de concentração inicial de DPKSH igual a $5,05 \times 10^{-6}$ a $6,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, a partir da regressão linear obteve-se: $n = 1,7 \pm 0,1$ e $K_F = 0,07 \pm 0,02$.

Os parâmetros permitiram gerar a curva calculada e esta, conforme se observa na Figura 28, mostra o excelente ajuste ao modelo.

Figura 28 – Isoterma de Freundlich para a adsorção de DPKSH ($5,05 \times 10^{-6}$ até $6,05 \times 10^{-5}$) mol L⁻¹ em sílica-gel, pH_{ap} 4,7 , em 3% etanol (v/v) e tempo = 24 horas de contato.

VI.4.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) – pH_{ap} 4,7

Aplicando o logaritmo natural à Equação (7), item IV.7.1.3:

$C_{ads} = K_{DR} \times e^{(-B \times \varepsilon^2)}$, obtêm-se uma relação linear entre a massa adsorvida por grama de adsorvente e o potencial de Polanyi, Equação (8), item IV.7.1.3: .

$\ln C_{ads} = \ln K_{DR} - B \times \varepsilon^2$. Construindo-se um gráfico de $\ln C_{ads}$ versus ε^2 ,

Figura 29, encontrou-se uma reta para o valor de pH_{ap} 4,7. O tratamento dos

respectivos dados por regressão fornece os coeficientes linear e angular que correspondem respectivamente, aos valores de $K_{DR} = (6,2 \pm 0,1) \times 10^{-4}$ e $B = (-3,8 \pm 0,2) \times 10^{-9}$. Os valores de ϵ (potencial de Polanyi) foram obtidos aplicando-se a seguinte equação apresentada no item IV.7.1.3: $(\epsilon) = R \times T \times \ln [1 + (1/C_{eq})]$, onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

Figura 29 – Isoterma de Dubinin-Radushkevich para a adsorção de DPKSH ($5,05 \times 10^{-6}$ até $6,02 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} em sílica-gel, $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ e meio 3% etanólico (v/v).

Os parâmetros determinados permitiram gerar a reta calculada, Figura 29, e esta mostra o excelente ajuste ao modelo.

Uma vez conhecido o valor de B , a energia de adsorção (E), foi calculada considerando-se a Equação 9, item IV.7.1.3: $E = 1/(-2 \times B)^{1/2}$. Portanto o valor da energia de adsorção para pH_{ap} 4,7, em meio 3% de etanol (v/v), foi $11,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que corresponde a $2,75 \text{ kcal mol}^{-1}$ nos evidenciando uma adsorção física do DPKSH em sílica-gel nesse valor de pH_{ap} .

VI.5 Comparação e avaliação dos resultados da adsorção de DPKSH em sílica-gel

A avaliação dos resultados obtidos para os sistemas de adsorção em pH_{ap} 1 e 4,7 e meio 3% de etanol (v/v) estão apresentados a seguir.

Os espectros de absorção da solução de DPKSH obtidos em pH_{ap} 1 e 4,7 apresentam bandas distintas, com máximos de absorção, respectivamente em 343 e 319 nm. Tal fato deve-se aos diferentes equilíbrios do DPKSH, característicos das diferentes regiões de pH. Conforme se observa na Figura 10, item III.1, em pH_{ap} 1 tem-se o DPKSH na forma protonada (cátion) enquanto que em pH_{ap} 4,7 predomina a forma neutra.

Os parâmetros relativos às curvas analíticas, para ambos os valores de pH_{ap} , estão na Tabela XI.

Tabela XI – Parâmetros relativos às curvas analíticas das soluções de DPKSH em pH_{ap} 1 e 4,7 contendo 3% de etanol (v/v).

pH _{ap}	λ(nm)	Absorbância (A)	Coefficiente de correlação (r ²)
1	343	$A = 2,09 \times 10^4 \times C_{\text{DPKSH}} - 0,016$	0,9996
4,7	319	$A = 1,98 \times 10^4 \times C_{\text{DPKSH}} - 0,029$	0,9999

Em termos cinéticos, o tempo mínimo de contato sílica/DPKSH, para uma adsorção máxima, foi determinado resultando igual a 6 horas em pH_{ap} = 1 e 5 horas em pH_{ap} = 4,7.

Na Figura 30 observa-se a variação da quantidade (g) de DPKSH adsorvida por grama de sílica em função do tempo para as duas condições de pH estudadas.

A adsorção não foi evidenciada em pH_{ap} = 12, provavelmente porque a superfície de sílica-gel apresenta uma maioria de sítios ácidos, e estes reagem com o NaOH preferencialmente ao DPKSH que se encontra na forma deprotonada.

Considerando os parâmetros analíticos previamente estabelecidos (tempo de contato, pH e comprimento de onda analítico), determinou-se a massa máxima adsorvida de DPKSH sobre a matriz de sílica-gel e as constantes empíricas que estão relacionadas ao equilíbrio de reação, por meio do estudo das isotermas.

Figura 30 - Estudos cinéticos da adsorção de DPKSH em sílica-gel em pH_{ap} 4,7 (NaAc/HAc) e pH_{ap} 1 (HCl), DPKSH $4,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; m sílica=0,2 g; etanol 3% (v/v).

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R), Tabela XII. Os parâmetros empíricos foram, então, obtidos trabalhando-se numa faixa de concentração analítica de DPKSH variando de: $5,05 \times 10^{-6}$ a $1,51 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para pH_{ap} 1 e $5,05 \times 10^{-6}$ a $6,02 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para pH_{ap} 4,7

Conforme se observa, a faixa de concentração utilizada alcançou valor bem mais alto na condição de pH_{ap} 1. A faixa experimental para pH_{ap} 4,7 resultou num valor limite superior mais baixo por restrições devido à solubilidade do DPKSH em etanol 3% / água (v/v).

Tabela XII – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção de DPKSH em SiO₂ .

pH _{ap}	Langmuir		Freundlich		Dubinin -Radushkevich (D-R)		
	K _L (L/g)	m máx ads/g sílica (g/g)	K _F	n	K _{DR}	B	E (kJ/mol)
1	(1,7 ± 0,5) x 10 ³	(1,5 ± 0,4) x 10 ⁻³	0,4 ± 0,04	1,2 ± 0,2	(3,25 ± 0,02) x 10 ⁻³	(-7,4 ± 0,2) x 10 ⁻⁹	8,22
4,7	(4,00 ± 0,08) x 10 ⁴	(2,89 ± 0,07) x 10 ⁻⁴	0,07 ± 0,02	1,7 ± 0,1	(6,2 ± 0,1) x 10 ⁻⁴	(-3,8 ± 0,2) x 10 ⁻⁹	11,5

A Figura 31 mostra as isotermas construídas na mesma faixa de concentração inicial que varia de $5,05 \times 10^{-6}$ até $6,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em pH_{ap} 1 e 4,7. Conforme se observa, os comportamentos são bastante distintos em função do pH_{ap} .

Figura 31 - Isotermas de Langmuir para o DPKSH ($5,05 \times 10^{-6}$ até $6,02 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} adsorvido em SiO_2 em pH_{ap} 1 e 4,7 em 3% de etanol (v/v).

O parâmetro K_L é uma constante que se ajusta a cada curva, um para pH_{ap} 1 e outro para pH_{ap} 4,7. O valor encontrado para o pH_{ap} 4,7 foi maior do que para o pH_{ap} 1, Tabela XII, porque conforme se observa na Figura 31, na faixa onde é possível comparar as duas, a adsorção é mais significativa no pH_{ap} 4,7.

Este comportamento diferenciado do sistema sílica/DPKSH em função do pH, observado na Figura 31, é concordante com o verificado também no estudo cinético, Figura 30. Deve-se observar que a concentração de DPKSH utilizada no estudo cinético foi $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ inclui-se na faixa de concentração de DPKSH estudada na isoterma de Langmuir. Essa semelhança confirma que a massa adsorvida de DPKSH em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ é maior do que em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$, nesta faixa considerada.

A Figura 31 mostra que a adsorção do DPKSH em sílica é mais favorável para $\text{pH}_{\text{ap}} = 4,7$ na faixa de concentração estabelecida e tende a alcançar um nível de saturação enquanto que em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ observa-se uma tendência ao aumento da adsorção. Este comportamento diferenciado é também confirmado pelos valores das constantes de Langmuir, K_L , uma vez que o valor em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ é maior que em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$.

A Figura 32 reúne as duas isotermas de Langmuir encontradas para as faixas completas de concentração analítica de DPKSH. Acima de $6,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($C_{\text{eq}} = 5,65 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), só foi possível trabalhar em $\text{pH}_{\text{ap}} = 1$, chegando-se até $1,51 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($C_{\text{eq}} = 1,40 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Nesta faixa para o $\text{pH}_{\text{ap}} 1$, não se observa tendência à saturação e para valores superiores de concentração teve-se a restrição da solubilidade do DPKSH. Entretanto, conhecidos os parâmetros de Langmuir, a curva calculada para $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ pode ser

extendida até $C_{eq} = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DPKSH e, neste caso, pode-se visualizar, Figura 32, uma tendência à saturação.

Figura 32 - Isotermas de Langmuir calculadas para a adsorção de DPKSH em:

$\text{pH}_{ap} 1$: $C \text{ DPKSH, inicial} = (5,04 \times 10^{-6} \text{ até } 1,51 \times 10^{-4}) \text{ mol L}^{-1}$

$\text{pH}_{ap} 4,7$: $C \text{ DPKSH, inicial} = (5,05 \times 10^{-6} \text{ até } 6,02 \times 10^{-5}) \text{ mol L}^{-1}$

Considerando-se as duas curvas apresentadas na Figura 32, justifica-se a diferença na massa máxima adsorvida de DPKSH, Tabela XII, parâmetro esse obtido por meio da isoterma de Langmuir para os dois valores de $\text{pH}_{ap} 1$ e 4,7. A massa adsorvida de DPKSH foi maior em $\text{pH}_{ap} 1$ ($1,5 \times 10^{-3} \text{ g}$) do que em 4,7 ($2,89 \times 10^{-4} \text{ g}$) porque a faixa de concentração utilizada foi maior para $\text{pH}_{ap} 1$.

Também foi observado que na faixa de concentração inicial de DPKSH, comum às duas curvas, em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ obteve-se uma curva e em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ uma reta, Figura 32.

Não existe uma possível explicação para tal fenômeno, mas pode-se dizer que esses sistemas apresentam mecanismos de adsorção diferentes; o adsorbato em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ está na forma neutra e em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ na forma protonada e a superfície da sílica-gel deve apresentar-se também diferente em cada valor de pH_{ap} .

Ainda considerando a faixa comum às duas isotermas, Figura 31, em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ o sistema está se comportando como um “sistema ideal”, onde a massa adsorvida é diretamente proporcional à concentração do equilíbrio e este comportamento segue a Lei de Henry observado nas soluções mais diluídas. Em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ para o trecho inicial de concentração, a Lei de Henry não é válida.

Os dados experimentais também se ajustaram ao modelo de Freundlich para $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ e 4,7, conforme Figuras 23 e 28, respectivamente.

O parâmetro n indica como estão distribuídos os sítios de adsorção quanto à sua energia. Se o parâmetro n é maior que 1, tem-se a indicação de que esses sítios são heterogêneos energeticamente. Caso todos os sítios tivessem a mesma energia (sistema homogêneo), provavelmente seria obtida uma reta (Equação 1), pois todos os sítios seriam ocupados da mesma forma e isso não acontece com o sistema estudado, $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ e 4,7.

Então algumas suposições devem ser consideradas nesse capítulo. Os resultados apresentados para o valor de n , tanto em pH_{ap} 1 e 4,7, apresentaram valores maiores do que 1, portanto há indicação de que em pH_{ap} 4,7 existe uma maior heterogeneidade de sítios energéticos, talvez pela distribuição entre os sítios OH^- e os grupamentos Si-O^- , enquanto que em pH_{ap} 1 a maior parte dos sítios está protonada, Tabela XII. Também nessa discussão cabe ressaltar que provavelmente os primeiros sítios, que podem ser ocupados inicialmente pelo adsorbato, são os de maior energia, diminuindo o número de sítios livres e posterior a isso se o adsorbato entrar, será num sítio de menor energia até o sistema atingir o equilíbrio.

Essa homogeneidade ou heterogeneidade da superfície também está relacionada com as características químicas dos sítios de adsorção e suas propriedades físicas (depressões e elevações).

A constante de Freundlich (K_F) está relacionada com a energia média de adsorção, ou seja, analisando os resultados apresentados na Tabela XII, o DPKSH está mais fortemente ligado em pH_{ap} 1 do que em 4,7. Esta constante empírica é específica para este sistema e nestas condições de trabalho.

Também o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) foi aplicado com o intuito de diferenciar uma possível adsorção química ou física para o sistema adsorvente/adsorbato. A constante K_{DR} , considerada relativa à massa máxima adsorvida de DPKSH por grama de adsorvente, apresenta valores diferentes para

pH_{ap} 1 e 4,7, sendo maior para o primeiro. Estes valores apresentam entre si uma relação semelhante às massas máximas adsorvidas obtidas pela aplicação do modelo de Langmuir, conforme se observa na tabela XII. Pode-se verificar que existe um fator de proporcionalidade entre as constantes de Dubinin-Radushkevich (D-R) e de Langmuir. Para os dois valores de pH_{ap}, este fator é exatamente igual a 2,2.

Com relação ao parâmetro B, considerado uma constante energética, observa-se da Tabela XII que os valores obtidos têm a mesma ordem de grandeza mas em pH_{ap} 1 o valor encontrado é aproximadamente o dobro do valor em pH_{ap} 4,7.

Estes valores foram utilizados para calcular a energia média de adsorção (*E*), Tabela XII. Os valores encontrados são 8,22 kJ mol⁻¹ (1,96 kcal mol⁻¹) para pH_{ap} 1 e 11,5 kJ mol⁻¹ (2,75 kcal mol⁻¹) para pH_{ap} 4,7. Estes resultados evidenciaram que a adsorção, para ambos os valores de pH_{ap}, é física. Conforme estabelecido por Teixeira⁽⁴²⁾, quando a energia de adsorção encontra-se na faixa aproximada de 2 a 6 kcal mol⁻¹, a adsorção é considerada física. Esta é caracterizada por forças de interação fracas tipo van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente. Com relação à faixa de energia estabelecida para a adsorção química, tem-se que as interações específicas (ligações covalentes) se caracterizam por energias elevadas, raramente menores que 10 kcal mol⁻¹.

Desta maneira observou-se que tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich e de D-R adequaram-se bem aos valores de DPKSH adsorvido pela sílica-gel, em toda a faixa estudada.

VL.6 – Espectrofotometria no Infravermelho (IV)

A radiação de infravermelho refere-se, de modo geral, à parte do espectro eletromagnético que está compreendida entre as regiões do visível e microondas^(68,69). Em análise instrumental, geralmente para compostos orgânicos, a região de interesse prático está limitada entre 4000 e 400 cm⁻¹.

O espectro de infravermelho permite, por meio de determinadas frequências, localizar a presença ou não de um certo grupo funcional⁽¹⁶⁾. Entretanto, alguns grupos absorvem na mesma frequência, apresentando sobreposição de bandas, o que ocorre comumente em estruturas complexas. Mas, com o auxílio de outras técnicas como a espectrometria de massas e ressonância nuclear magnética, o infravermelho é de fundamental importância para se tentar identificar e propor a estrutura de compostos desconhecidos.

No presente trabalho, obtiveram-se os espectros IV para os sistemas: a) sílica; b) DPKSH; c) sílica tratada com etanol 3% e d) sílica modificada com DPKSH em 3% de etanol em pH_{ap} = 1 e 4,7.

A Figura 33 mostra o espectro IV para o DPKSH na faixa de 4000 a 500cm⁻¹.

Figura 33 – Espectro de infravermelho do ligante DPKSH.

A Tabela XIII apresenta os principais números de onda dos grupos característicos do DPKSH. Observa-se uma banda de intensidade média em 3059 cm^{-1} devido ao estiramento N-H, uma banda de alta intensidade em 1636 cm^{-1} pela deformação do grupo C=O (amida I), uma banda média em 1583 cm^{-1} para a amida II, uma banda em 1132 cm^{-1} de intensidade média devida à deformação do grupo fenólico C-O e uma banda de intensidade alta em 1466 cm^{-1} devido ao estiramento dos grupos piridínicos.

Tabela XIII – Número de onda (em cm^{-1}) de grupos característicos da sílica e do ligante DPKSH⁽⁶⁸⁾.

DPKSH	Grupos Característicos
3059 M	ν N-H(livre); ν C-H(aromático)
1636 F	ν C=O (amida I)
1466 F	ν C-C, ν C-N (piridínicos)
1329 M	δ O-H (fenólico); ν C-C e ν C-N(piridínicos)
1243 M	ν C-O (fenólico)
1132 M	ν C-O (fenólico)
904 M	δ C-H (fora do plano)
805M	δ C-H (fora do plano)

Obs.: forte (F), médio (M) e fraco (f); ν = deformação axial e δ = deformação angular.

A Figura 34 mostra o espectro de infravermelho para a sílica. Conforme se observa, tem-se uma banda larga com máximo em 3421 cm^{-1} característica dos grupos Si-OH, uma banda média em 1638 cm^{-1} atribuída à presença de água, uma banda forte em 1075 cm^{-1} atribuída aos grupos Si-O-Si e uma banda média em 803 cm^{-1} atribuída aos grupos Si-OH.

Figura 34 – Espectro de infravermelho da sílica limpa.

Os espectros obtidos para a sílica tratada com etanol 3% (v/v) e a sílica modificada com DPKSH em pH_{ap} 1 e 4,7 não estão aqui representados, pois resultaram semelhantes ao da sílica limpa, Figura 34.

Quando se tem processo de adsorção química (ligações covalentes), a técnica da espectrometria IV permite caracterizar algumas das ligações formadas. Entretanto, para adsorção física tal caracterização não é possível, uma vez que as forças de interação adsorvente/adsorbato são fracas, do tipo van der Waals.

No presente estudo, conforme conclusão obtida a partir das energias médias de adsorção calculadas aplicando-se o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), a adsorção foi caracterizada como física. Comprovadamente os espectros de infravermelho, realizados no início do desenvolvimento desse trabalho, estão concordantes com o tipo de adsorção encontrada e por isso não permitem sua caracterização.

VI.7 Titulações condutométricas

Considerando os diferentes equilíbrios do DPKSH, predominantes em diferentes regiões de pH e sua importância nos processos de adsorção, o estudo da modificação de DPKSH em sílica-gel foi completado buscando-se a caracterização das propriedades ácidas/básicas da sílica pura e da sílica modificada pela adsorção do ligante em diferentes condições de pH. Esta

caracterização foi feita por titulações condutométricas com ácido clorídrico e hidróxido de sódio em três diferentes concentrações.

VI.7.1 Estudo da mistura Etanol 3% / água (v/v)

Etanol 3% (v/v) em água (branco) foi titulado com soluções de HCl e NaOH, 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} mol L⁻¹. As titulações do branco com HCl $9,7 \times 10^{-3}$ e $9,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ resultaram numa variação linear da condutância “corrigida” em função do volume de titulante adicionado, não se observando qualquer reação.

Tanto a água como etanol, são exemplos de solventes constituídos de moléculas polares e anfipróticas, ou seja, são capazes de ceder ou capturar um próton. O equilíbrio de dissociação da água (IV) e do etanol (EtOH) (V) estão apresentados a seguir:

Sendo assim, a concentração total de íons com carga positiva presentes na mistura (branco) pode ser escrita como: $[H^+] = [H_3O^+] + [EtOH_2^+]$ e a concentração total de íons com carga negativa, $[M^-] = [OH^-] + [EtO^-]$.

Convém destacar que cada proporção de mistura é considerada um novo solvente. Como trabalhamos com uma solução que contém apenas 3% de etanol em água (v/v), temos que a soma desses equilíbrios daria uma constante de auto-ionização/dissociação muito próxima à da H_2O . Então a quantidade desses íons presentes em solução é muito pequena e quando a titulação com ácido clorídrico $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi realizada, provavelmente houve a protonação dos grupamentos OH^- (hidrônio) e dos grupamentos EtO^- (liato), Figura 35, presentes tanto no equilíbrio da água como do etanol, respectivamente. Para essa titulação houve um consumo de íons H^+ de aproximadamente $1,2 \times 10^{-7} \text{ mols}$ (intersecção das curvas, Figura 35).

No caso das titulações com $NaOH$, $9,2 \times 10^{-3}$ e $9,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ não se observa qualquer reação. Já com $NaOH$ $9,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ as curvas de condutância corrigida versus volume de titulante mostraram uma mudança de inflexão, que corresponde ao consumo de $1,7 \times 10^{-7} \text{ mol}$ de OH^- . Essa inflexão ocorre na mesma posição da titulação com HCl mais diluído, portanto provavelmente houve a reação com os grupamentos H_3O^+ (hidrônio) e grupamentos $EtOH_2^+$ (liônio).

Figura 35 – Variação da condutância de uma solução aquosa contendo etanol 3% (v/v) em função da adição de solução de HCl $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

VI.7.2 Estudo da solução de DPKSH em 3% de etanol (v/v)

Solução aquosa de DPKSH $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo etanol 3% (v/v) foi titulada com soluções de HCl e NaOH, 10^{-2} , 10^{-3} e $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As titulações com NaOH e HCl mais concentradas $9,2 \times 10^{-3}$ e $9,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, não mostraram evidências de reação.

No caso do HCl $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, o aspecto da curva é idêntico ao do etanol 3% para a mesma concentração do titulante, Figura 36; o número de mols

obtido foi praticamente o mesmo ($1,5 \times 10^{-7}$ mol) e o que se observa é a resultante da mistura etanol/água.

Figura 36 – Variação da condutância de soluções aquosas, em função da adição de solução de HCl $9,7 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ a $(25 \pm 0,1)$ °C, de: a) etanol 3% (v/v); b) DPKSH $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ contendo etanol 3% (v/v).

Foi realizada também uma titulação com ácido clorídrico dez vezes mais concentrado ($9,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), Figura 37. Nesta titulação encontrou-se $9,0 \times 10^{-7}$ mol de HCl. A diferença do número de mols entre as soluções de DPKSH e o 3% de etanol ($1,5 \times 10^{-7}$ mol) pode provavelmente será atribuída à protonação do DPKSH, pois observou-se reação com H⁺ na proporção de 1:2. Portanto,

provavelmente existe um deslocamento do equilíbrio de autoprotólise do etanol e a protonação do DPKSH ($pK_1 = 3,05$).

Na Figura 37, encontram-se para efeito de comparação as curvas relativas às titulações de etanol 3% com HCl $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, solução de DPKSH com HCl $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $9,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 37 – Condutância em função de volume de HCl nas titulações a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ de: a) solução de etanol 3% (v/v) com HCl $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; b) solução de DPKSH ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em 3% de etanol (v/v) com HCl $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; c) solução de DPKSH ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em 3% de etanol (v/v) com HCl $9,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Já no caso da titulação da solução de DPKSH com NaOH $9,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, observou-se uma mudança de inflexão e o número de mols obtido foi $2,0 \times 10^{-7}$ muito próximo, portanto, ao sistema etanol/água. Desta forma, nos diferentes casos, o que se observa é somente a reação da base com os grupamentos H⁺ e EtOH₂⁺.

Por essa razão, resolveu-se titular o mesmo sistema que continha $5,0 \times 10^{-7}$ mol de DPKSH iniciais com NaOH $9,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Para essa titulação foram atribuídos $2,0 \times 10^{-7}$ mol de NaOH gastos na titulação e a reação está na proporção de 1:4 - (DPKSH : OH⁻), Figura 38.

Figura 38 – Variação da condutância de uma solução aquosa de DPKSH em etanol 3%(v/v) em função da adição de solução de NaOH $9,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, (25 ± 0,1) °C.

VI.7.3 Estudo da sílica-gel em 3% de etanol (v/v)

A sílica em 3% de etanol mostrou reação com o HCl $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, Figura 39, consumindo $2,4 \times 10^{-7} \text{ mol}$ de H^+ . A diferença do número de mols consumidos pela sílica na titulação e os 3% de etanol ($1,2 \times 10^{-7} \text{ mol}$) pode provavelmente ser atribuída à protonação dos grupos básicos da sílica-gel, grupos siloxanos internos e externos (Si-O-Si e SiO^-). No caso das titulações com HCl $9,7 \times 10^{-3}$ e $9,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ não se observou qualquer reação.

Figura 39 - Condutância em função de volume de HCl $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ nas titulações a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ de: a) solução de etanol 3% (v/v); b) SiO_2 (0,1g) em solução de etanol 3% (v/v).

Com NaOH $9,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, o número de mols gasto do titulante foi $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ e o que se observa é a evidência do equilíbrio de autoprotólise do sistema etanol/água, ou seja, reação da base com os grupamentos H^+ e EtOH_2^+ da mistura.

Já com NaOH $9,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, observou-se uma reação onde a sílica consumiu $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ de OH^- . Esse valor comparado ao da titulação com NaOH $9,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pode ser atribuído à existência de grupos silanóis (internos e externos) de forças diferentes reagindo preferencialmente e, possivelmente, presentes em menor quantidade.

No caso da sílica titulada com NaOH $9,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, Figura 40(a) observou-se uma mudança de inflexão e considerou-se $2,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de OH^- consumidos na reação. Provavelmente pode estar ocorrendo a reação com grupos silanóis totais.

O valor de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ convertida em moles de OH^- consumidos por grama de sílica é igual a $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ($3,0 \times 10^{-5} / 0,1030 \text{ g de SiO}_2$) e pode ser comparada ao número de moles de grupos silanóis/grama de sílica ($4,0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$) determinado a partir de titulação da sílica com solução de Cu (II).

Titulações foram efetuadas também para a sílica ativada durante 3 horas, a 150° C , com HCl e NaOH e o mesmo comportamento da sílica limpa foi observado.

Figura 40 - Condutância em função de volume de NaOH $9,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nas titulações a ($25 \pm 0,1$) °C de: a) SiO₂ (m = 0,1 g) em 3% de etanol (v/v); b) SiO₂ modificada com DPKSH ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), m = 0,1 g, 3% etanol (v/v), em pH_{ap} 1; c) SiO₂ modificada com DPKSH ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$), m = 0,1 g, 3% etanol (v/v), em pH_{ap} 4,7.

VI.7.4 Estudo da sílica modificada pela adsorção de DPKSH em pH_{ap} 1 e 4,7 em etanol 3% (v/v)

A sílica modificada pela adsorção de DPKSH em pH_{ap} 1 e 4,7 foi também titulada com solução 10^{-2} e $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e de NaOH.

Na titulação da sílica (pH_{ap} 1) com ácido, nas duas concentrações, observou-se uma condutância inicial (150-200 mS) bem maior do que das outras

amostras (1mS), evidenciando a presença de H^+ proveniente do meio utilizado no processo de adsorção do DPKSH ($pH_{ap}=1$).

A Figura 41(a) mostra a condutância corrigida em função de volume adicionado de HCl $9,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se uma inflexão evidente, cuja explicação infelizmente não foi encontrada. Este comportamento está comparado ao da sílica limpa na Figura 41(b). No caso da titulação com HCl $9,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ não se observou qualquer reação (Figura não incluída).

Figura 41– Condutância em função de volume de HCl $9,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ nas titulações a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ de: a) SiO_2 modificada (0,1 g) com DPKSH ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), 3% de etanol, em pH_{ap} 1; b) SiO_2 (0,1 g) em solução de etanol 3% (v/v).

No caso das titulações com NaOH, comportamentos distintos foram observados. Houve uma etapa inicial, Figura 40(b), de neutralização do H^+ presente na sílica ($1,6 \times 10^{-5}$ mol), com diminuição da condutância, e uma etapa posterior com consumo de $2,9 \times 10^{-5}$ mol de OH^- , semelhante ao resultado da última etapa da titulação da sílica limpa.

Já para as titulações com NaOH $9,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} , Figura 40(c), observou-se comportamento idêntico ($3,3 \times 10^{-5}$ mol) ao encontrado nas titulações da sílica limpa ($3,0 \times 10^{-5}$ mol) e provavelmente nesta diferença, deve estar ocorrendo reação do hidróxido de sódio com ácido acético residual ($0,3 \times 10^{-5}$ mol).

Já para NaOH $9,2 \times 10^{-4}$ e $9,2 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} o mesmo comportamento da sílica limpa foi observado.

Na titulação da sílica modificada com DPKSH em pH_{ap} 4,7, com ácido clorídrico $9,7 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} , Figura 42, observou-se que aparentemente existe protonação do acetato presente na sílica.

Para as soluções de ácido clorídrico mais diluídas aparentemente não houve mudança significativa.

Figura 42 – Condutância em função de volume de HCl $9,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na titulação da SiO_2 modificada com DPKSH ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $m = 0,1 \text{ g}$, 3% etanol (v/v), em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$, $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$

A Tabela XIV mostra os resultados obtidos nas titulações com HCl e NaOH em três concentrações. Para todas as amostras, exceto a sílica modificada em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$, o NaOH $9,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ provavelmente está reagindo com os grupamentos H^+ e EtOH_2^+ da mistura etanol/água.

Para uma base dez vezes mais concentrada ($9,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), o DPKSH mostrou-se protonado e o NaOH reage com os grupamentos silanóis de forças diferentes, tanto na sílica pura quanto na sílica modificada em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$.

Tabela XIV – Resultados das titulações condutométricas com soluções de NaOH e HCl.

Sistema	NaOH 10^{-2} M	NaOH 10^{-3} M	NaOH 10^{-4} M	HCl 10^{-2} M	HCl 10^{-3} M	HCl 10^{-4} M
Etanol 3%	-	-	$1,3 \times 10^{-7}$ mols	-	-	$1,2 \times 10^{-7}$ mols
DPKSH	-	2×10^{-6} mols	2×10^{-7} mols	-	9×10^{-7} mols	$1,5 \times 10^{-7}$ mols
Sílica	$nOH^{-} = 3 \times 10^{-5}$ mols	5×10^{-6} mols	$2,9 \times 10^{-7}$ mols	-	-	$2,4 \times 10^{-7}$ mols
Sílica mod.pH 1	$nOH^{-,1} = 1,6 \times 10^{-5}$ mols $nOH^{-,2} = 2,9 \times 10^{-5}$ mols	-	-	-	-	-
Sílica mod.pH 4,7	$3,3 \times 10^{-5}$ mols	4×10^{-6} mols	3×10^{-7} mols	$9,7 \times 10^{-6}$ mols	$6,5 \times 10^{-6}$ mols	3×10^{-7} mols

Trabalhando-se com NaOH $9,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, observou-se que para os sistemas: a) sílica limpa; b) sílica modificada em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ e c) sílica modificada em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$; houve uma reação com os grupos silanóis totais. Para b) também houve a reação com o H^+ residual proveniente do meio utilizado no processo de adsorção do DPKSH ($\text{pH}_{\text{ap}}=1$) presente na SiO_2 e para c) a reação da base com o ácido acético residual.

Além disso, não foi possível evidenciar a participação do DPKSH nas reações com HCl e NaOH, provavelmente porque a massa de DPKSH adsorvida em 0,1 g de sílica é extremamente pequena.

Considerando o número de mols de OH^- ($9,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) consumidos na reação com a sílica (0,1g), sua acidez foi calculada resultando $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$. A basicidade foi calculada a partir do resultado da titulação da sílica com HCl ($9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) resultando em $0,002 \text{ mmol g}^{-1}$. Neste caso descontou-se o consumo de HCl pelo etanol 3% (v/v).

A Tabela XV reúne os resultados das titulações com HCl e NaOH $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados encontrados deixam evidente a existência do equilíbrio de autoprotólise da mistura.

Tabela XV- Titulação condutométrica utilizando NaOH e HCl 10^{-4} mol L⁻¹ relacionando a mistura etanol/água (v/v).

Sistema	NaOH 10^{-4} M	HCl 10^{-4} M
Etanol 3%	$1,3 \times 10^{-7}$ mols	$1,2 \times 10^{-7}$ mols
DPKSH	2×10^{-7} mols	$1,5 \times 10^{-7}$ mols
Sílica	3×10^{-7} mols	$2,4 \times 10^{-7}$ mols
Sílica mod.pH 1	-	-
Sílica mod.pH 4,7	3×10^{-7} mols	3×10^{-7} mols

VL.8 Estudo preliminar sobre a retenção de íons Cu(II) na superfície de sílica-gel modificada

Alguns elementos químicos são essenciais à vida e, entre estes, o íon metálico cobre destaca-se devido a algumas características importantes. Em águas potáveis, por exemplo, faz-se o estudo da especiação (determinação das características individuais dos elementos) de íons cobre com o intuito de prevenir problemas referentes à saúde humana⁽⁴⁸⁾.

Uma pequena quantidade de cobre na água potável é benéfica, já que isso é uma exigência do corpo humano para uma boa nutrição. O cobre se combina com algumas proteínas para produzir enzimas que agem como catalisadores para o desempenho de várias funções no corpo, tais como fornecer a energia

necessária para as reações bioquímicas. A intoxicação por cobre se manifesta por problemas estomacais, náusea e diarreia, e cessa quando é eliminada a causa da alta dosagem. Estes efeitos aparecem quando os níveis de cobre ultrapassam em muito os números recomendados pela Organização Mundial de Saúde para a água potável (2 mg L^{-1})⁽⁷⁰⁾.

Diante do exposto e particularmente para o caso de grandes metrópoles, torna-se necessário prover metodologias para a identificação e quantificação desses íons com o objetivo, não só de resguardar a integridade do usuário dessas águas, mas também e principalmente, o da preservação do meio ambiente que reflete diretamente na qualidade de nossas vidas⁽⁴⁸⁾.

Portanto, foi realizado um estudo preliminar da retenção de íons Cu(II) numa certa massa de sílica-gel modificada com DPKSH em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$.

Para a caracterização do complexo Cu(II)/DPKSH foi utilizada a Espectrofotometria no UV-Visível. As medidas espectrofotométricas foram realizadas com cela de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico, num intervalo de varredura de 300 a 600 nm.

Os espectros de absorção foram obtidos da solução aquosa de Cu(II) numa faixa de concentração variando de $2,83 \times 10^{-6}$ até $2,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ complexado com solução de DPKSH $1,14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, contendo 3% de etanol (v/v), em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$.

Como se pode observar, na Figura 43, o complexo Cu(II)/DPKSH apresenta, em $\text{pH}_{\text{ap}} = 4,7$, uma banda de absorção com máximo em 382 nm ($\lambda_{\text{analítico}}$).

Trabalhou-se com uma concentração de DPKSH três vezes maior em relação ao valor máximo da concentração de íons Cu(II) que é $2,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e para as menores o excesso será ainda maior. Este excesso de ligante é necessário para garantir a total complexação do íon metálico, deslocando o equilíbrio para a formação do complexo que é o que se deseja determinar, Equilíbrio VI.

Considerando o comprimento de onda analítico do complexo (382 nm), a curva analítica foi construída para soluções de Cu(II)/DPKSH e está representada na Figura 44. Nesta Figura, observa-se que existe uma faixa de linearidade (lei de Beer), para a absorbância em função da concentração de solução de Cu(II), variando de $2,83 \times 10^{-6}$ até $2,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O coeficiente linear da reta é $(-3,0 \pm 0,4) \times 10^{-2}$, o coeficiente angular, que corresponde à absorvidade molar do complexo é $(3,22 \pm 0,02) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e o coeficiente de correlação igual a 0,9996.

Figura 43 – Espectros de absorção de soluções de Cu(II) ($2,83 \times 10^{-6}$ - $2,82 \times 10^{-5}$) mol L⁻¹; DPKSH $1,14 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em 3% de etanol com pH_{ap} = 4,7.

Figura 44 – Curva analítica da solução de íons Cu(II) $2,83 \times 10^{-6}$, $5,59 \times 10^{-6}$, $8,42 \times 10^{-6}$, $1,97 \times 10^{-5}$ e $2,82 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, DPKSH $1,14 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, contendo 3% de etanol (v/v), em pH_{ap} 4,7, $\lambda_{\text{analítico}} = 382$ nm.

A Equação (12) que mostra esta linearidade está representada a seguir:

$$A = 3,22 \times 10^4 \times C_{\text{Cu(II)}} / \text{DPKSH} - 0,03 \quad (12)$$

Ao colocar a sílica modificada com DPKSH em contato com soluções de Cu(II) $2,26 \times 10^{-5}$ e $5,60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação e temperatura constantes, durante diferentes intervalos de tempo, observou-se que a sílica ficou amarelada no primeiro caso e não tão significativamente no segundo caso.

O estudo da capacidade de retenção e o perfil de eluição da espécie adsorvida (íon metálico) na matriz modificada foi realizado e os resultados estão apresentados na Tabela XVI.

Trabalhou-se com três eluentes, (a) solução de DPKSH $1,14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (b) HCl $1,02 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) HCl $1,04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Em (a) a solução de DPKSH foi deixada em contato com a sílica e o íon metálico Cu(II) $2,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em 20, 60 e 120 minutos, esperando que houvesse a retirada de íons Cu(II). Isso não foi observado, provavelmente porque o DPKSH foi incorporado na sílica. No sobrenadante ficou menos DPKSH livre gerando uma compensação excessiva em relação ao branco que continha solução de DPKSH na mesma concentração inicial. Isto justifica uma absorbância negativa em 60 e 120 min.

Tabela XVI– Resultados preliminares do estudo de retenção de íons Cu(II) na sílica-gel / DPKSH em 3% de etanol (v/v) e pH_{ap} 4,7.

Eluente	Cu ²⁺ 2,26 x 10 ⁻⁵ M				Cu ²⁺ 5,60 x 10 ⁻⁶ M			
	t _{retenção}	t _{extração}	A Cu(II) extraído-382nm	% extraída	t _{retenção}	t _{extração}	A Cu(II) extraído-382nm	% extraída
DPKSH 1,14 x 10 ⁻⁴ M	20 min	10min	0,1094	9,5 %	20 min	10min	0,0191	14%
	60 min	10min	-0,0174	-	-	-	-	-
	120 min	10min	-0,0173	-	-	-	-	-
HCl 10 ⁻³ M	20 min	10min	0,0172	12%	-	-	-	-
	20 min	10min	0,0195	13%	-	-	-	-
HCl 10 ⁻² M	20 min	10min	0,0475	26%	20 min	10min	-0,0073	-
	60 min	10min	0,0421	23%	60 min	10min	0,0097	35%
	120 min	10min	0,0547	29%	-	-	-	-

Em 20 minutos, provavelmente o valor obtido deveria ser um pouco maior, ou seja, nesta medida (0,1094) já está embutido o erro experimental, visto que o DPKSH não conseguiu extrair todos os íons Cu(II). Concluiu-se que o DPKSH não foi um bom eluente para a extração de íons Cu(II) retido na sílica modificada. Esse comportamento também foi observado para a concentração de íons Cu(II) $5,60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, Tabela XVI.

Desta maneira tentou-se usar o eluente c) HCl $1,04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, num tempo de retenção de 20 minutos para solução de Cu(II) $2,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Observou-se que a sílica inicialmente amarela não se descoloriu totalmente pelo contato com este ácido. Conseguiu-se, então, uma extração parcial de 12 e 13%, nas determinações em duplicata.

O uso do ácido dez vezes mais concentrado b) HCl $1,02 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, permitiu observar a descoloração aparentemente total da sílica. Desta maneira estudou-se a influência do tempo de retenção (20, 60 e 120) minutos, e não foram observadas variações na porcentagem de retenção de íons Cu(II) (26; 23 e 29) %, respectivamente. Em função disso não se justifica gastar 60 ou 120 minutos para a etapa de retenção, portanto adotou-se o tempo de 20 minutos.

Para solução de íons Cu(II) $5,60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ observou-se que aos 20 minutos de extração foi obtida uma absorbância negativa e aos 60 minutos um valor de absorbância pequeno mas positivo.

Em termos de grandeza são valores muito próximos e ainda se encontrou uma explicação para tal fato. Estes estudos sofrerão continuidade.

VII - CONCLUSÕES

O presente trabalho de dissertação permitiu chegar às seguintes conclusões, acrescidas de alguns comentários:

Foi possível utilizar a técnica espectrofotometria no UV-Visível para o estudo da adsorção do DPKSH em sílica-gel, uma vez que o adsorvente apresenta um comportamento espectral bastante diversificado em função da variação do pH do meio. A baixa solubilidade do DPKSH exigiu que se trabalhasse com um solvente misto (etanol/água). Entretanto, foi necessário utilizar uma porcentagem mínima, 3 %, de etanol para evitar interferências do próprio solvente.

A utilização do solvente misto exige que se considere com cuidado a escala de pH usual, uma vez que a mesma foi estabelecida com o solvente água. Desta forma, apesar de a porcentagem de etanol ser muito pequena, considerou-se mais conveniente representar os valores de pH medidos como aparentes, pH_{ap} .

Os estudos da modificação de superfície de sílica-gel com DPKSH foram realizados em pH_{ap} 1 e 4,7 e fazendo-se medidas de absorbância nos respectivos comprimentos de onda analíticos, 343 e 319 nm. Os estudos foram iniciados também em $\text{pH}_{\text{ap}} = 12$, entretanto a adsorção não se mostrou favorável.

A avaliação quantitativa da adsorção do DPKSH em sílica-gel teve como base a determinação da concentração do adsorbato antes e após o contato, por tempo determinado e sob agitação, com o adsorvente. Nos dois valores de pH_{ap}

em que a adsorção foi significativa, as respectivas curvas analíticas do DPKSH foram obtidas e as respectivas absorvidades molares foram calculadas como $2,09 \times 10^4$ (pH_{ap} 1) e $1,98 \times 10^4$ (pH_{ap} 4,7) L mol⁻¹ cm⁻¹.

O estudo cinético permitiu conhecer o tempo mínimo de contato, sob agitação constante e temperatura controlada, sílica/DPKSH para que houvesse uma adsorção máxima. Utilizando-se uma concentração de DPKSH $4,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e 0,2 g de sílica, encontraram-se os tempos de 6 horas para pH_{ap} 1 e 5 horas para pH_{ap} 4,7.

Definidas as melhores condições para o estudo da adsorção, um número significativo de dados experimentais foi obtido variando-se a concentração inicial (analítica) do DPKSH. Aos dois conjuntos de dados (pH_{ap} 1 e 4,7), foram aplicados três modelos de isotermas de adsorção, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os três modelos apresentaram ajustes bastante favoráveis para as duas condições de pH. Os parâmetros empíricos foram, então, obtidos trabalhando-se numa faixa de concentração analítica de DPKSH variando de: $5,05 \times 10^{-6}$ a $1,51 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para pH_{ap} 1 e $5,05 \times 10^{-6}$ a $6,02 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para pH_{ap} 4,7. Conforme se observa, a faixa para pH_{ap} 1 foi mais ampla que a de pH_{ap} 4,7, uma vez que a solubilidade do DPKSH apresentou-se maior naquele pH. A explicação para esta solubilidade maior

talvez possa ser atribuída à predominância da espécie protonada do DPKSH, iônica portanto.

A comparação das isotermas de Langmuir na faixa de concentração comum ($0,505$ até $6,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) aos dois valores de pH_{ap} mostra comportamentos distintos na adsorção do DPKSH em sílica-gel. Nos valores mais altos dessa faixa de concentração, em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$, a massa de DPKSH adsorvida tendeu a um patamar, indicando saturação da superfície do adsorvente, ao contrário do observado em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$. Na faixa comum de concentração, a massa de DPKSH adsorvida em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ é maior do que em $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ e este fato foi confirmado pelos valores obtidos para a constante de Langmuir que também é maior ($4,0 \times 10^4 \text{ L g}^{-1}$) $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ do que para $\text{pH}_{\text{ap}} 1$ ($1,7 \times 10^3 \text{ L g}^{-1}$).

Para valores de concentração de DPKSH maiores que $6,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, quando foi possível trabalhar somente em $\text{pH}_{\text{ap}} = 1$, chegando-se até $1,51 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, encontraram-se massas de DPKSH adsorvidas crescentes e não se evidenciou o alcance de um patamar. Considerando-se, então, as diferentes faixas de concentração analítica do DPKSH, as massas máximas adsorvidas resultaram $1,5 \times 10^{-3} \text{ g}$, para $\text{pH}_{\text{ap}} 1$, e $2,89 \times 10^{-4} \text{ g}$ $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$.

A aplicação do modelo de Freundlich aos dados experimentais mostrou um excelente ajuste. Neste caso, obtém-se, além da constante de Freundlich, o

parâmetro n que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Uma vez que o parâmetro n resultou um valor maior que 1 para as duas condições de pH_{ap} , conclui-se pela heterogeneidade energética da superfície. Os valores encontrados mostram que em pH_{ap} 4,7 ($n=1,7$) existe uma maior heterogeneidade de sítios energéticos em relação ao pH_{ap} 1 ($n=1,2$).

Com o intuito de caracterizar a adsorção do presente sistema como química ou física aplicou-se também o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R). Uma vez conhecidos os parâmetros desta isoterma, para os dois valores de pH , foi possível calcular os valores das energias médias de adsorção, sendo $8,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1,96 \text{ kcal mol}^{-1}$) para pH_{ap} 1 e $11,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2,75 \text{ kcal mol}^{-1}$) para pH_{ap} 4,7. Considerando que a adsorção química envolve energias de ligação (do tipo covalente) de pelo menos 10 kcal mol^{-1} , os resultados evidenciam uma adsorção física pois são menores que 3 kcal mol^{-1} . Este tipo de adsorção envolve energias de ligação mais fracas (do tipo van der Waals) que se encontram, geralmente, entre 2 e 6 kcal mol^{-1} .

Os espectros de infravermelho foram obtidos concomitantemente à quantificação da adsorção e foram confirmados posteriormente quando se identificou o tipo de adsorção. Não foi possível, então, caracterizar as ligações envolvidas na interação do adsorbato com o adsorvente.

Os estudos condutométricos evidenciaram que a sílica apresenta acidez e basicidade da ordem de $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$ e $0,002 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente. Os

resultados encontrados deixaram evidente a existência do equilíbrio de autoprotólise do solvente. Além disso, não foi possível evidenciar a participação do DPKSH nas reações com HCl e NaOH, provavelmente porque a massa de DPKSH adsorvida em 0,1 g de sílica é extremamente pequena.

Um estudo preliminar foi realizado para verificar a potencialidade da sílica modificada como agente de retenção de íons metálicos. Para tal finalidade, os experimentos foram realizados com solução de íons Cu(II) e sílica modificada em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$. Para a caracterização dos complexos Cu(II)/DPKSH foi utilizada também a espectrofotometria no UV-Visível. O complexo Cu(II)/DPKSH apresenta, em $\text{pH}_{\text{ap}} = 4,7$, uma banda de absorção com máximo em 382 nm ($\lambda_{\text{analítico}}$) e uma absorvidade molar igual $3,22 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Diferentes parâmetros foram avaliados, incluindo o uso de três eluentes: (a) solução de DPKSH $1,14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (b) HCl $1,02 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) HCl $1,04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Concluiu-se que o eluente (a) não foi eficiente, o HCl mais diluído levou a uma extração parcial de 12% e o HCl mais concentrado permitiu recuperar 26% do cobre, $5,60 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, colocado em contato com a sílica modificada durante 20 minutos (tempo de retenção).

VIII - PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho abriu perspectivas para realização de diversos estudos, os quais são itemizados a seguir:

- A caracterização quantitativa da adsorção do DPKSH em sílica-gel foi feita com a determinação das isotermas. Nestes estudos foi possível identificar a adsorção física e a heterogeneidade da superfície da sílica, além da determinação da massa de DPKSH adsorvida por grama de sílica. Para complementação destes estudos, torna-se interessante conhecer outras propriedades termodinâmicas do sistema DPKSH/sílica. Assim, a avaliação do processo de adsorção em diferentes temperaturas, para pH_{ap} 1 e 4,7, permitirá a obtenção dos valores de entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e da constante de equilíbrio;
- Por se tratar de adsorção física, não foi possível caracterizar, por espectroscopia de infravermelho, as ligações adsorvente/adsorbato. A aplicação da técnica de espectroscopia Raman possivelmente permitirá tal caracterização;
- O estudo sobre a retenção dos íons Cu(II) na sílica-gel modificada foi bastante superficial, uma vez que se pretendia apenas verificar a potencialidade do sistema para pré-concentração de cobre. Desta forma, outras etapas devem ser efetuadas com o objetivo de avaliar todas as características do sistema de pré-concentração e suas possibilidades de aplicação. As etapas a desenvolver são:

- Estudo de diferentes eluentes para o processo de extração;
- Estudo do tempo de pré-concentração e extração de íons metálicos;
- Avaliação sobre a retenção de outros íons metálicos, uma vez que o DPKSH é excelente complexante;
- Desenvolvimento de uma coluna de sílica modificada com DPKSH para pré-concentração de Cu(II) e outros íons metálicos (Extração em Fase Sólida);
- Otimização do método de pré-concentração usando a técnica de Análise por Injeção em Fluxo e aplicação em diferentes amostras.

IX - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lopes, J.M., *Revista Química Industrial*, **1986**, março, 58.
2. <http://www.davison.com.br> ; **2002**, abril.
3. Lee, J.D., "*Concis Inorganic Chemistry*", 5ª edição, Chapman & Hall, **1996**, 216.
4. Unger, K.K., "*Porous Silica: its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1979**, 16, 10.
5. Ciola, R., "*Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho*"; Editora Edgard Blucher, 1ª edição, Brasil, **1981**, 20.
6. Airoidi, C., Farias, R.F., *Química Nova*, **2000**, 23 (4), 496.
7. Tonhi, E., Collins, K.E., Jardim, I.C.S.F., Collins, C., *Química Nova*, **2002**, 25(4), 616.
8. Bunker, B.C., Haalad, D.M., Michalskc, T. A., Smith, W.L., *Surface Science*, **1989**, 222, 95.
9. www.ineossilicas.com; **2002**, abril.
10. Gregs, S.J. e Sing, K.S.W., "*Adsorption, Surface Area and Porosity*", Academic Press, London and New York, **1967**, 224.
11. Lazzarin A. M., Borgo, C.A., Gushiken, Y., *Química Nova*, **2002**, 25 (3), 499.
12. Bereznitski, Y., Jaroniec, M., Kruk.M., *J. Liq. Chrom & Rel. Technol*, **1999**, 10, 1523.
13. Garcia-Vargas, M., Belizón, M., Hernández-Artiga, M.P., Martinez, C. e Pérez-Bustamante, J.A. - *Applied. Spectroscopy.*, **1986**, 40 (7), 1058.
14. Katyal M. e Dutt Y., *Talanta*, **1975**, 22, 151.
15. Gaubeur, I., Areias, M.C.C., Terra, L.H.S.A. e Suárez-Iha, M.E.V, *Anais da ABQ*, **1998**, 47 (3), 220.

16. Gaubeur, I., “*Desenvolvimento de Métodos Espectrofotométricos em Condições Estacionária e em Fluxo para Determinação de Zinco em Amostras Biológicas e Farmacêuticas*”; IQ-USP, **2001**, São Paulo (Tese).
17. Bragil, L., Gaubeur, I., Suárez-Iha, M.E.V., “*Determinação das Constantes de Equilíbrio do DPKSH em 50% de etanol*”, QO 137, 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 25 a 28 de Maio de **1999**, Poços de Caldas, Minas Gerais.
18. Areias, M.C.C., “*Estudos sobre a formação de complexos de Fe (II) e Fe (III) com di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) e sua aplicação no desenvolvimento de métodos analíticos*”, IQ-USP, **1998**, São Paulo (Tese).
19. Mohan, M., Gupta, M.P., Chang, L., Jha, N.K., *Inorg. Chim. Acta.*, **1988**, 61, 151.
20. Budesinsky, B., *Chem. Listy*, **1960**, 54, 916.
21. Terentév, V.A., Andreeva, R.K., *Zh. Anal. Khim.*, **1968**, 23, 1089.
22. Comeron, A.J., Gibson, A., *Anal. Chim. Acta*, **1970**, 51, 249.
23. Singh, R.B., Join, P. & Singh, R.P., *Talanta*, **1982**, 29, 77.
24. Suárez-Iha, M.E.V., Pehkonen, S.O., Hoffmann, M.R., *Environ. Scien. Technol.*, **1994**, 28, 2080.
25. Peterson, R.E., Bollier, M.E., *Anal. Chem.*, **1955**, 27, 1195.
26. Somers, E., Garraway, J.L., *Chem. Ind.*, **1957**, 395.
27. Middleton, K.R., *Analyst*, **1965**, 90, 234.
28. Haywood, L.J.A., Sutcliff, P., *Analyst*, **1956**, 81, 651.
29. Frouthy, F.C., *Anal. Chim. Acta*, **1969**, 47, 511.
30. Kouimtzis, T.H., Apostolopoulos, C., Staphilakis, I., *Anal. Chim. Acta*, **1980**, 113, 185.
31. Going, J.E., Pflaum, R.T., *Anal. Chem.*, **1970**, 42, 1098.

- 32.Zatar, N.A., Abu-Zuhri, A.Z., Al-Nuri, M.A., Maahmoud, F.M., Abu-Obaid, A.A., *Spectroscopy Letters*, **1989**, 22(9), 1203.
- 33.Areias, M.C.C., Ávila-Terra, L.H.S., Gaubeur, I., Suárez-Iha, M.E.V., *Spectroscopy Letters*, **2001**, 34 (3), 289.
- 34.Gaubeur, I., Areias, M.C.C., Terra, L.H.S.A. e Suárez-Iha, M.E.V., *Spectroscopy Letters*, **2002**, 35 (3), 455.
- 35.Dabrowski, A., *Advantaces in Colloid and Interfaces Science*, **2001**, 93, 135.
- 36.Rouquerol,J., Avnir,D., Fairbridge,C.W., Everett,D.H., Haynes,J.H., Pernicone,N., Ramsay,J.D.F., Sing,K.S.W., Unger,K.K, *Pure & Applied Chemistry*, **1994**, 66, 8, 1739.
- 37.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.
- 38.<http://www.icp.csic.es/cyted/monografia/monografiasTeneria/capituloV.htm>; **2001**, abril.
- 39.Ohweiler, O. A., “*Química Inorgânica*”, Editora Edgard Blocher, **1973**, vol 2.
- 40.Kipling, J. J., “*Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*”, Academic Press, London and New York, **1965**.
- 41.Ciola, R., “*Fundamentos da Catálise*”, 1ª edição, Editora Edusp, São Paulo, **1981**, 101.
- 42.Teixeira, V.G., Coutinho, F.M.B., Gomes, A.S., *Química Nova*, **2001**, 24, 6, 808.
- 43.Saeed, M.M., Hasany, S.M., Ahmed, M., *Talanta*, **1999**, 50, 625.
- 44.Yadava, K.P., Tyagi, B.S., Singh, V.N., *J.Chem.Tech Biotechnol.*, **1991**, 51, 47.
- 45.Saeed, M. M., Rusheed, A., Ahmed, N., Tolgyessy, J., *Separation Science and Technology*, **1994**, 29 (16), 2143.

46. Kubota, L.T., Gushikem, Y., Moreira, J. C., *Analyst*, **1991**, 116.
47. Sarkar, A. R., Datta, P.K., Sarkar, M., *Talanta*, **1996**, 43, 1857.
48. Florence, T.M., *Talanta*, **1982**, 29, 345.
49. Hassler, J.W., *Activated Carbon*, Leonard Hill Books, London, 1967.
50. Vaz, J.M., Pitombo, L.R.M., “Avaliação preliminar sobre o desempenho de sistema para extração sólido-líquido, utilizando 8-hidroxiquinoleína imobilizada em sílica-gel, para retenção de etilmercaptana e dimetilsulfeto em solução aquosa”, IQ-USP, **1997**, São Paulo (Tese).
51. Hasany, S.M., Saeed, M.M., Ahmed, M., *Separation Science and Technology*, **2000** 35 (3), 379.
52. Lopes, N.P., Queiroz, M.E.L.R., Neves, A.A., *Química Nova*, **2002**, 25 (4), 544.
53. Sodré, F., Lenzi, E., Costa, A., *Química Nova*, **2001**, 24 (3), 324.
54. www.ecerutti.hpg.ig.com.br/adsorcao.htm, **2003**, maio.
55. Alleoni, L.R.F., Camargo, O.A., Casagrande, J.C., *Sci. Agric*, **1998**, 55 (3), 79.
56. Kilislioglu, A., Bilgin, B., *Radiochim Acta*, **2002**, 90, 155.
57. Hasany, S.M., Khurshid, S.J., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **1999**, 240 (1), 25.
58. Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, 40, 1361.
59. Freundlich, H., *Z. Physik. Chem.*, **1906**, 57, 444.
60. Dubinin, M.M. and Radushkevich, L.W., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, URSS, **1947**, 55, 327.
61. Cal, M.P., “Characterization of gas phase adsorption capacity of untreated and chemically treated activated carbon cloths”, Urbana, Illinois, **1995**.
62. Barrow, N.J., *Soil Sci.*, **1978**, 29, 447.
63. Sposito, G., *Soil Science Society of America Journal*, **1980**, 44, 652.

-
64. Mastral, A.M., Garcia, T., Murillo, R.; Callen, M.S., Lopez, J.M., Navarro, M.V., *Ind. Eng. Chem Res.*, **2003**, 42, 155.
65. Perrin, D.D. e Dempsey, B. "*Buffers for pH in Metal Ion Control*", 1ª edição, Chapman in Hall, London, **1974**.
66. Vogel, Bassett, Denney, Jeffery e Mendham, "*Análise Inorgânica Quantitativa*", 4ª edição, editora Guanabara, Rio de Janeiro, **1981**.
67. www.spldessecantes.com.br, **2003**, fevereiro.
68. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., "*Spectrometric Identification of Organic Compounds*", 5ª edição, **1991**, John Wiley & Sons Inc., New York.
69. Bellamy, L.J., "*Infrared Spectroscopy*", John Wiley & Sons Inc., New York, **1972**, 257.
70. <http://www.procobrebrasil.org>, **2003**, maio.