

campo cuja simetria é imposta pelos grupos organofuncionais ancorados.

Os nossos estudos anteriores sobre as isotermas de adsorção demonstraram que tanto Fe(III) ou Mn(II) foram imobilizados na superfície da sílica organofuncionalizada através da formação da ligação entre o metal e o nitrogênio livre do grupo imidazólico<sup>3</sup>. Como o grupo funcional não possui carga, a adsorção do ion ocorre juntamente com o seu contra-ion.

Os valores de  $\lambda$ , ajustados de acordo com os métodos acima citados, forneceram os valores  $\lambda = 0,22 \pm 0,04$  e  $E = 0,044 \pm 0,009$  para o Mn(II) (ver tabela). Estes valores são perfeitamente comparáveis com aqueles obtidos para os complexos hexacoordenados  $MnCl_2L_4$  ( $L =$  pirazol, o-fenantroline, piridina e biureto)<sup>15</sup>. Estes complexos, que apresentam uma simetria  $D_{4h}$ , possuem os valores de  $\lambda$  compreendidos entre 0,1 a 0,27. Podemos supor então que no complexo formado na superfície da sílica organofuncionalizada, o Mn(II) está hexacoordenado tendo os seus dois átomos de Cl colocados no eixo axial.

O pequeno valor de  $E$  para o complexo de Fe(III), sugere também que o sistema possui simetria axial, o que implica que o complexo deve possuir um eixo ternário e número de coordenação cinco. Esta suposição teve como base a comparação com os espectros de RPE dos compostos  $Fe(Ph_3PO)_2(SCN)_3$ ,  $Fe(Ph_3PO)_2(NO_3)_3$  e  $Fe(Ph_3AsO)_2(NO_3)_3$ <sup>16</sup>. Estes complexos que apresentam números de coordenação cinco, com simetria de grupo pontual  $D_{3h}$ , possuem os valores de  $\lambda$  compreendidos entre 0,1 a 0,067.

Podemos concluir deste trabalho que a técnica de RPE mostrou ser bastante conveniente e talvez uma das poucas disponíveis no estudo de íons metálicos com a configuração eletrônica  $d^5$ , quando estes se encontram adsorvidos numa matriz sólida organofuncionalizada. Técnicas como a espectroscopia eletrônica não trazem muitas informações no presente caso, desde que íons  $d^5$  possuindo um estado funda-

mental  $^6S$ , apresentam bandas de campo ligante extremamente fracas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Castrillo T.; Knozinger H.; Lieto J.; Wolf M.; Inorg. Chim. Acta., (1980), 44, L239.
- 2 Castrillo T.; Knozinger H.; Wolf M.; Inorg. Chim. Acta., (1980), 45, L235.
- 3 Gushikem Y.; Moreira J.C.; J. Colloid Interface Sci. (1985), 107, 70.
- 4 Gushikem Y.; da Silva M.A.A.; J. Colloid Interface Sci., (1985), 107, 81.
- 5 Field R.S.; Leyden D.E.; Murthy R.S.S.; Anal. Chim. Acta., (1986), 186, 123.
- 6 Leyden D.E.; Kendall D.S.; Burggraf L.W.; Pern F.J.; De Bello M.; Anal. Chem., (1982), 54, 101.
- 7 Tancredo A.; Moreira J.C.; Gushikem Y.; Nascimento O.R.; Colloids Surfaces, (1986), 19, 41.
- 8 Bleaney B.; Stevens K.W.H.; Rep. Prog. Phys., (1953), 16, 108.
- 9 Sands R.H.; Phys. Rev., (1955), 99, 1222.
- 10 Castner T.; Newell G.S.; Holton W.C.; Slichter C.P.; J. Chem. Phys., (1960), 32, 668.
- 11 Loreridge D.; Parke S.; Phys. Chem. Glasses, (1971), 12, 19.
- 12 Griscom D.L.; Griscom R.E.; J. Chem. Phys., (1967), 47, 2711.
- 13 Dowsing R.D.; Gibson J.F.; J. Chem. Phys., (1969), 50, 294.
- 14 Wickman H.H.; Klein, M.P.; Shirley D.A.; J. Chem. Phys., (1965), 42, 2113.
- 15 Dowsing R.D.; Nieuwenhuijse B.; Reedijk J.; Inorg. Chim. Acta., (1971), 5, 301.
- 16 Cotton S.A.; Gibson J.F.; J. Chem. Soc. (A), (1971), 859.

## ARTIGO

### UMA CONVENIENTE ASSOCIAÇÃO DE TÉCNICAS TITULOMÉTRICAS USADA NO ESTUDO DA INTERAÇÃO ÁCIDO-BASE EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL

Claudio Airoidi<sup>a</sup> e Luiz S. Santos Jr.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química - UNICAMP,  
C. Postal 6154; 13.081 - Campinas (SP)

<sup>b</sup>Departamento de Química - UFPI; 64000 - Teresina (PI)

(Recebido em 1/7/87)

## ABSTRACT

The silanol groups attached to the  $SiO_2$  skeleton of silica gel were calorimetrically and chromatographically

titrated by bases in 1,2-dichloroethane. From the variation of enthalpies of these interactions in forming hydrogen bond, an order of basicity was established.

## INTRODUÇÃO

Investigações envolvendo superfície de sólidos abrangem uma importante área de conhecimento, que está intimamente ligada à Química dos materiais. Um dos enfoques dado ao estudo de superfície está relacionado ao poder interativo de pequenas moléculas com polímeros e mesmo macromoléculas.<sup>1</sup> O campo de pesquisa de que trata este tipo de trabalho é considerado como sendo intermediário entre a investigação que se faz com pequenas moléculas e a ciência dos sólidos.<sup>2</sup> Daí, a importância crescente deste conhecimento, cujos subsídios propiciam o entendimento das propriedades de materiais.<sup>3</sup>

Substâncias contendo os chamados elementos inorgânicos em polímeros de alta massa molecular, formando um sólido ordenado, despertam interesse não só na Química Inorgânica, mas em vários setores de atividades de pesquisa, com o intuito de se conhecer as propriedades, bem como de se explorar a potencialidade em aplicações tecnológicas.<sup>1</sup> Dentre inúmeros polímeros inorgânicos, destaca-se a sílica gel, que apresenta na sua constituição de esqueleto unidades de SiO<sub>2</sub>, com repetições contínuas.<sup>4</sup>

A superfície da sílica gel é inteiramente coberta por grupos hidroxilas, ou também chamados silanóis, sendo que as propriedades reacionais deste polímero refletem as características desta função química.<sup>5</sup> No entanto, dois aspectos distintos de reatividade envolvem os grupos silanóis: a) modificação de superfície através de uma série de reações, ocorrendo ancoragem de moléculas orgânicas, covalentemente ligadas à superfície, desempenhando os grupos funcionais desta cadeia diversas atividades.<sup>6</sup> b) interações fracas dos grupos silanóis com pequenas moléculas envolvendo pontes de hidrogênio,<sup>4,7</sup> que é o objetivo deste trabalho, o acompanhamento desta reação é feito com várias técnicas, sobressaindo a absorção na região do infravermelho.<sup>8</sup> Porém, algumas investigações empregaram métodos calorimétricos e espectrais.<sup>9</sup>

A interpretação dos resultados de ponte de hidrogênio<sup>10</sup> formada entre o grupo ácido silanol e a base orgânica, conclui que, qualitativamente, as interações são de mesmo teor de força, tanto na superfície sólida, como em solução.<sup>11</sup> Porém, para se ter uma escala onde possa ser levado em conta um teor quantitativo na formação de ponte, quando várias bases são investigadas, estabeleceu-se a medida da mínima concentração da base que iniba a formação do precipitado gelatinoso do ácido silícico. Como é de se esperar, a precipitação do ácido é inibida por agentes formadores de pontes de hidrogênio, sendo este ponto determinado experimentalmente. O padrão usado é o dimetoxitetraetilenoglicol, ao qual é atribuído o valor cem, como máximo valor da escala. Para as demais bases, os valores relativos obtidos compõem uma escala de efetividade relativa.<sup>12</sup>

Na busca de um método alternativo de classificação de bases, propõe-se, aqui, uma sistemática envolvendo a determinação quantitativa da interação ácido-base, através de titulação calorimétrica associada à titulação cromatográfica, em meio não-aquoso.

## SISTEMA DE TITULAÇÕES

Para detetar a variação térmica no processo de adsorção, foi feita inicialmente a titulação calorimétrica, envolvendo o seguinte equilíbrio heterogêneo:  
sílica-solvente + base em solvente  $\rightleftharpoons$  sílica-base + solvente em solução

Nesta titulação foi usada massa variável em torno de meio grama de sílica gel (70-230 mesh), previamente degasificada a 150° C durante várias horas no vácuo, cuja determinação de área específica chegou a 579 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. O sólido foi suspenso em 90,0 cm<sup>3</sup> de 1,2 dicloroetano e titulado com base ( $\sim 0,50$  mol l<sup>-1</sup>), dissolvida no mesmo solvente. A escolha deste solvente deve-se ao seu efeito interativo desprezível com o soluto e o adsorvente, sendo, inclusive, utilizado em vários sistemas de medidas entálpicas em solução.<sup>13</sup>

A aparelhagem usada nesta titulação foi um sistema calorimétrico de precisão LKB 8700. A sílica suspensa em solvente sofreu adições incrementais e sucessivas do titulante, sendo que em cada etapa era registrado o efeito térmico. Em cada incremento a linha base refazia-se instantaneamente, mostrando a existência de um equilíbrio rápido, evidenciando condições cinéticas favoráveis. A reprodutibilidade da medida era verificada através de titulações de diferentes massas de sílica gel com a mesma base. Durante o processo da titulação, pelo menos oito incrementos eram feitos, atingindo um volume por volta de 110 cm<sup>3</sup>. A contribuição do efeito térmico de diluição da base também foi considerado, e devido ao seu baixo valor, foram feitos incrementos de maior volume, necessitando, em média, cinco adições, para que se elevasse o volume de 90,0 para 110 cm<sup>3</sup>.

O gráfico representando os efeitos térmicos em função do volume mostra um aumento gradativo do efeito, com a adição incremental da base (curva A); comportamento análogo ocorre com a diluição (curva B), como é visto na figura 1, cujos resultados experimentais encontram-se nas tabelas 1 e 2. A curva calorimétrica resultante (curva C) é obtida pela diferença dos efeitos térmicos,  $Q_{\text{obs}} = Q_C = Q_A - Q_B$ , evidenciando que a superfície torna-se saturada, o que faz com que um patamar seja atingido. Com os dados aí representados, pode-se em princípio, calcular a entalpia do processo. Porém, sabe-se que na interação envolvendo a adsorção, nem todo soluto é responsável pelo efeito térmico, que neste caso substitui o solvente ligado à superfície. Daí a necessidade de se determinar a contribuição da base, no efeito térmico obtido, em cada incremento.

A determinação da base sobrenadante, após a interação na interface sólido-solução, foi feita através de dados obtidos no cromatógrafo CG 35 (Instrumentos Científicos CG Ltda), com detetor de condutividade térmica e equipado com coluna de fase estacionária Porapak Q, tendo como gás de arraste o hidrogênio. Denominamos a sequência de medidas cromatográficas, com variação incremental do soluto, de titulação cromatográfica.

O princípio experimental desta titulação segue de perto a calorimetria. Assim, a experiência foi simulada partindo-

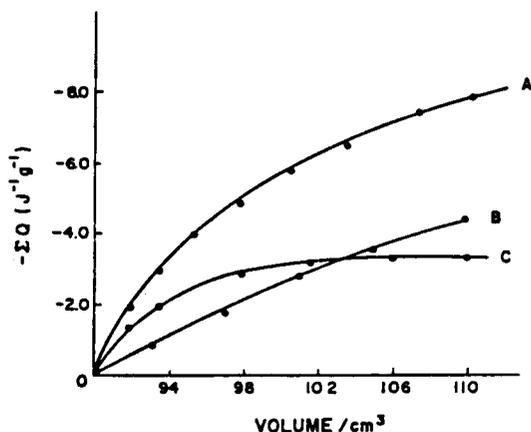


Figura 1. Titulação calorimétrica de 0,52866 g de sílica gel com acetona 0,5032 mol l<sup>-1</sup> em 1,2-dicloroetano: A - titulação de sílica com acetona; B - diluição da acetona e C - curva resultante.

Tabela 1. Volume adicionado (V), efeito térmico observado (Q<sub>obs</sub>) e somatória do efeito (ΣQ<sub>obs</sub>) na titulação de 0,52866 g de sílica gel com acetona 0,5032 mol l<sup>-1</sup> em 1,2-dicloroetano.

V/cm <sup>3</sup>	-Q <sub>obs</sub> /J g <sup>-1</sup>	-ΣQ <sub>obs</sub> /J g <sup>-1</sup>
90,00	0	0
92,04	1,89	1,89
93,57	1,04	2,93
95,48	0,96	3,89
97,98	0,95	4,84
100,74	0,89	5,73
103,74	0,70	6,43
107,51	0,89	7,32
110,35	0,38	7,70

Tabela 2. Volume adicionado (V), efeito térmico observado (Q<sub>obs</sub>) e somatória do efeito (ΣQ<sub>obs</sub>) para diluição de acetona 0,5302 mol l<sup>-1</sup> em 1,2-dicloroetano.

V/cm <sup>3</sup>	-Q <sub>obs</sub> /J	-ΣQ <sub>obs</sub> /J
90,00	0	0
93,19	0,85	0,85
96,94	0,91	1,76
100,94	0,90	2,66
104,94	0,80	3,46
109,90	0,94	4,40

se de sílica (~0,80 g) contida em 90,0 cm<sup>3</sup> de solvente em um balão volumétrico. Numa primeira etapa, 1,0 cm<sup>3</sup> de solução da base (~0,50 mol l<sup>-1</sup>) foi adicionado à suspensão, que, após agitação e decantação, sofre a retirada de uma alíquota de 8,3 μl, por intermédio de uma microseringa e injetada no cromatógrafo, cujo pico da base foi

registrado. Em seguida, nova edição unitária de volume da solução da base foi adicionada à suspensão e feito o mesmo procedimento. Este foi repetido pelo menos mais sete vezes, notando-se nas últimas determinações uma identidade de área de pico, o que significa atingir o patamar de saturação da superfície.

A determinação em branco, isto é, sem a presença da sílica, possibilitou a obtenção do gráfico da área do pico, medido por integração, em função do volume. A partir das áreas dos picos contendo a sílica, levado ao gráfico, foram calculadas as concentrações do soluto sobrenadante e, conseqüentemente, as concentrações da base retida na superfície.

## RESULTADOS

No processo de adsorção de moléculas do soluto em solução de 1,2-dicloroetano na interface sílica gel/solvente, ocorre um deslocamento de moléculas do solvente da superfície, com a conseqüente formação de pontes de hidrogênio do soluto com grupos silanóis da superfície, numa reação típica ácido-base.<sup>10</sup> Esta reação é acompanhada de um efeito térmico, que após ser excluído daquele devido à diluição e relacionado ao número de moles do soluto (nf) por grama de superfície, conduz ao valor da variação da entalpia do processo, ΔH = Q<sub>obs</sub>/nf.<sup>14</sup> Os resultados experimentais mostram uma troca cinética bastante favorecida, possibilitando, assim, a obtenção simultânea de Q<sub>obs</sub> e nf. Entretanto, o valor de nf torna-se conhecido desde que uma alíquota do sobrenadante a cada adição da base, após o equilíbrio na interface sólido/líquido, seja retirada e injetada no cromatógrafo. Por outro lado, os valores de nf correlacionam-se com a concentração, através de dados da titulação cromatográfica, cuja isoterma pode ser escrita como:

$$C/nf = a + bC \quad (\text{eq. 1})$$

onde C é a concentração do soluto na solução, a e b são os coeficientes linear e angular da reta.<sup>15</sup>

A variação de entalpia neste processo de adsorção pode ser calculada pela expressão:<sup>16,17</sup>

$$\frac{N}{Q} = \frac{1}{Q_m (K_e - 1)} + \frac{1}{Q_m} N \quad (\text{eq. 2})$$

onde N é a fração molar do soluto em solução, Q é a entalpia de adsorção por unidade de massa do adsorvente, Q<sub>m</sub> é a entalpia integral de adsorção do soluto na monocamada de um grama do adsorvente e K<sub>e</sub> é uma constante, que inclui um fator de proporcionalidade; daí o gráfico de N/Q em função de N, possibilita a obtenção de Q<sub>m</sub>, como mostra a figura 2, cujos valores foram extraídos da tabela 3.

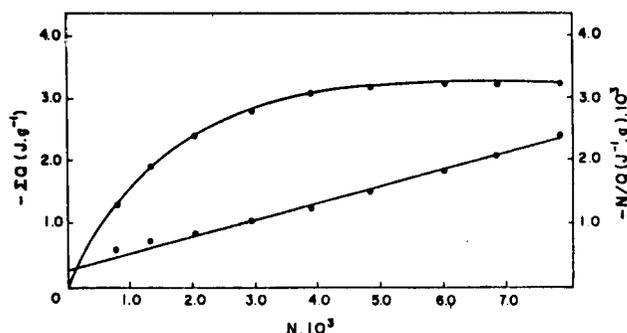


Figura 2. Efeito térmico da adsorção de acetona na superfície da sílica gel versus fração molar em 1,2-dicloroetano. A linha reta é linearização da isoterma de adsorção, com coeficiente de correlação  $r = 0,997$ .

Tabela 3. Valores de  $N, Q$  e  $N/Q$  obtidos para a titulação calorimétrica de sílica gel 0,52866 g com acetona 0,5032 mol  $l^{-1}$  em 1,2-dicloroetano, com coeficiente de correlação  $r = 0,997$ .

$N \cdot 10^3$	$-Q \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	$-N/Q \cdot 10^3 \text{ (g J}^{-1}\text{)}$
0,76	1,30	0,58
1,34	1,90	0,71
2,03	2,40	0,85
2,93	2,80	1,05
3,86	3,10	1,25
4,82	3,20	1,51
6,00	3,25	1,85
6,85	3,25	2,11
7,85	3,25	2,42

Para a determinação da fração molar deve-se considerar a titulação calorimétrica, bem como a cromatográfica, lembrando que não só houve variação de volume, mas também em massa. Para correlacionar estes dados, deduzimos a expressão abaixo, que permite calcular o número de moles do soluto ( $n_s$ ) no equilíbrio:<sup>14</sup>

$$bn_s^2 + (m + aV - bn_0)n_s - aVn_0 = 0 \quad (\text{eq. 3})$$

onde  $n_0$ ,  $m$  e  $V$  são número de moles do soluto adicionado em cada incremento, a massa do adsorvente em grama e o volume total em litro em cada ponto da titulação, respectivamente. Os valores  $a$  e  $b$  são as constantes da isoterma determinada pela equação 1. Assim, a variação de entalpia de adsorção da base na monocamada da sílica pode ser calculada.

## CONCLUSÃO

As titulações calorimétrica e cromatográfica complementam-se no estudo destes equilíbrios heterogêneos.

Na neutralização de grupos silanóis por bases, formando pontes de hidrogênio em meio inerte, os valores de entalpias obtidos refletem quantitativamente esta interação, possibilitando o estabelecimento de uma escala de basicidade, que se correlaciona com o número doador da base; como foi demonstrado para a série de bases ( $-\Delta H/kJ \text{ mol}^{-1}$ ):<sup>18</sup> piridina (7,09) >  $N,N$ -dimetilacetamida (5,84) >  $N,N$ -dimetilformamida (2,25) > acetona (1,29) > acetonitrila (1,28).

## AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer à FINEP pelo auxílio financeiro e à CAPES pela bolsa de estudo concedida a L.S.S. Jr.

## BIBLIOGRAFIA

- Bailey D.C.; Langer, S.H.; Chem. Rev. (1981) 81, 143.
- Allcock, H.R.; Chem. Eng. News (1985, march), 22.
- Lim, Y.Y.; Drago, R.S.; Babich, M.W.; Wong, N.; Dean, P.E.; J. Am. Chem. Soc. (1987) 109, 169.
- Iler, R.K.; "The Chemistry of Silica", John Wiley, New York (1979).
- Burwell Jr.; R.L.; Chemtech (1974) 370.
- Hartley, F.R.; Vezey, P.N.; Adv. Organometal. Chem. (1977) 15, 189.
- Griffiths, D.M.; Marshall, K.; Rochester, C.H.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I (1974) 70, 400.
- Rochester, C.H.; Chem. Ind. (1981) 175.
- Curthoys, G.; Davydov, V.Y.; Kiselev, A.V.; J. Colloid Interface Sci. (1974) 48, 58.
- Stair, P.C.; J. Am. Chem. Soc. (1982) 104, 4044.
- Arnett, E.M.; Mitchell, E.J.; Murty, T.S.R.; J. Am. Chem. Soc. (1974) 96, 3875.
- Iler, R.K.; J. Phys. Chem. (1952) 56, 673.
- Airoldi, C.; Volpe, P.L.O.; Lira, J.M.M.M.; Polyhedron (1983) 2, 1125.
- Airoldi, C.; Gushikem, Y.; Espínola, J.G.P.; Colloid Surf. (1986) 17, 317.
- Adamson, A.W.; "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley, New York, 3rd Ed. (1976).
- Jednacak-Biscan, J.; Pravidic, V.; J. Colloid Interface Sci. (1980) 75, 322.
- Jednacak-Biscan, J.; Pravidic, V.; Thermochim. Acta (1982) 53, 203.
- Airoldi, C.; Santos Jr. L.S.; Thermochim. Acta (1986) 104, 111.