

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA



Laboratório de Termoquímica de Materiais



SÍNTESE DE SÍLICA E FILOSSILICATOS ORGANOFUNCIONALIZADOS - ESTUDOS DE ADSORÇÃO E TERMOQUÍMICA DE INTERAÇÃO COM CÁTIONS METÁLICOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Candidato: Maurício Alves de Melo Junior Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoldi

Fevereiro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

M491s	Melo Junior, Maurício Alves de. Síntese de sílica e filossilicatos organofuncionalizados - Estudos de adsorção e termoquímica de interação com cátions metálicos / Maurício Alves de Melo Junior Campinas, SP: [s.n], 2008.
	Orientador: Claudio Airoldi.
	Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 Sílica. 2. Filossilicato. 3. Agente sililante. Adsorção. I. Airoldi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Synthesis of organofunctionalized silica and phyllosilicates -Study of adsorption and thermochemistry of interaction with metallic cations

Palavras-chaves em inglês: Silica, Phyllosilicate, Silylating agent, Adsorption

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Claudio Airoldi (orientador), Maria Gardênnia da Fonseca (DQ-UFPB), Ítalo Odone Mazali (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 20/02/2008

Γ

Dedico este trabalho às três formas de relação fundamentais ao sucesso, aqui representadas da melhor maneira possível:

À mãe, Maria Valdinete de Oliveira, pelo empenho, orações e pelo amor incondicional.

Ao irmão, Renato de Oliveira Melo, pelo apoio, serenidade e pelo coração enorme, que o torna uma pessoa inigualável.

Ao amigo, Caio Augusto Pinotti, pela amizade, respeito e confiança.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudio Airoldi por, antes de tudo, permitir que eu fizesse parte de seu conceituado grupo de pesquisa e, também, pela preciosa e sábia orientação desde os tempos da iniciação científica.

Um agradecimento muito especial ao grande e imprescindível amigo Fernando Volpi. Sempre presente em qualquer dificuldade, seja no âmbito profissional ou pessoal. Este trabalho também é seu, irmão. À toda minha família, em especial, ao meu pai, Maurício Alves de Melo pela grande ajuda e dedicação, à minha irmã Isabelle, aos irmãos que eu acolhi Paulo Laurence e Nayara, à minha madrasta Maria, às cunhadas Joseane e Virlene e ao meu sobrinho Levi, o mais novo integrante dessa equipe.

À diretoria do sucesso formada pelos incomparáveis amigos Camilex, Edson Filho, Fezinho e Patty. Ótimas companhias nos ambientes de trabalho e de descontração, sempre mostrando, de várias formas diferentes, do que são constituídas pessoas da mais alta qualidade. Como foi bom ter vocês do meu lado durante estes dois anos!

À beleza, compreensão, apoio e carinho de Camila Fernandes Ferreira.

Às minhas tias Deolinda e Lourdes, que foram de fundamental importância na minha formação.

Ao pessoal que enfrentou comigo os quatro anos de graduação, toda turma da Química O2, em especial ao Ramon, Itapira, Maíra, Sara, Luzia, Geanne, Xaiane, Gandhi e Pati Gi.

À turma da Química 01, em especial à Barbarete, Sabrina e Paulete.

À Turma 03, em especial à Mariana, Thiagão, Deleon, Gustavo Gaiotto e Adriana.

À turma O4, em especial ao Peixe, Virto, Scler, Marcéria, Gisele, Paulinha, Mulão, Paulutcha e Bruno Ito.

Ao pessoal da Jatada, o nosso "point", Cassapa, Flávio, Franco, Ogrinho, Paiotinho e Pica-pau, grandes personalidades e grandes amigos. E ao restante da galera 05, em especial à Vanessa, China e LG.

À comissão da folia formada por Marthola, Zeine, Nicola, Zeique e Kátia Cachaça.

À turma 06, em especial à Gabi Durães, Jéssica, Mari, Giggio, Douglas e Marga. À galera da pós-graduação da Unicamp: Ilton, Loira Xou, Fernanda, Glauciene, Carla Perez, Vanda e Lucas.

Aos amigos Mariana Velcic e Claudião, pelos bons momentos vividos e à amiga Vanessa Piolho, desde sempre.

À galera da república: Miguel, Hugo, Roberton, Filipe, Theo, Cadinho e André.

Aos Augustos, série especial de amigos que exercem grande influência.

- Paulo Augusto (Paulão), companheiro de longas datas, presente em momentos importantíssimos, grande caráter.
 O primeiro e eterno grande amigo.
- Tatiana Augusto (Tati), excêntrica e adorável, muitas risadas, muitos momentos divertidos. Uma enorme afinidade. Amiga que vale ouro!
- Caio Augusto (Moita), um grande exemplo. Humor incomparável e contagioso. A genialidade personificada. Grande orgulho! Ah, garooooooooto!
- Felipe Augusto (Bixona) por aqueles bons momentos de muita risada e valiosa amizade.

Х

Aos membros da banca examinadora, Professores Ítalo Odone Mazali e Maria Gardênnia da Fonseca.

Aos colegas de laboratório que contribuíram positivamente para a realização deste trabalho.

Aos professores Carla Bottoli e Gilson Dias pelas importantes sugestões e participação no Exame de Qualificação, e ao professor Edvaldo Sabadini pela dedicação.

Ao professor Fernando Sígoli, pela atenção e disponibilidade.

Ao amigo Cléo Pires pela contribuição com a microscopia eletrônica de varredura.

À equipe de profissionais do Instituto de Química que realizaram as análises necessárias para a concretização do trabalho: Helena, Raquel, Thiago, Sônia, Vanessa e Fabiana.

Aos representantes da CPG, Izabel, Izabel e Wesley, pela cooperação.

xi

Ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Currículo

1. Dados Pessoais

Nome:	Maurício Alves de Melo Junior
Data de Nascimento:	29/07/1981
Nacionalidade:	Brasileira
Endereço Profissional:	Universidade Estadual de Campinas Cidade Universitária "Zeferino Vaz" Barão Geraldo – Campinas / SP CP6154 Telefone: 19 3521-3109
E-mail:	mmelo@iqm.unicamp.br

2. Formação Acadêmica

2002-2005 – BACHARELADO EM QUÍMICA Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

3. Produção científica

3.1. Iniciação científica

Projeto: Ancoramento de Agente Sililante Diretamente em Sílica e Através do Processo Sol-gel – Efeitos Comparativos das Atividades Instituição Financiadora: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) Período: 08/2004 a 07/2005 Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoldi Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

3.2. Resumo dos trabalhos científicos apresentados em congresso

Imobilização em sílica do agente sililante após a incorporação da molécula de etanolamina, M. A. Melo Junior, C. Airoldi, 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007, **Livro de Resumos da Sociedade Brasileira de Química**, pp. 93. Período: 31/05 a 03/06/2007.

O uso do agente sililante contendo a molécula de etanolamina na síntese de filossilicato de níquel, M. A. Melo Junior, C. Airoldi, 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007, **Livro de Resumos da Sociedade Brasileira de Química**, pp. 93.

Período: 31/05 a 03/06/2007

Synthesis and characterization of a novel layered hybrid nickel phyllosilicate, M. A. Melo Junior, C. Airoldi, 13th Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Fortaleza, 2006, **Program and Abstracts of XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, pp. 178. Período: 03 a 06/09/2006

A versatilidade no ancoramento para a obtenção de grupos pendentes em sílica gel e macroporosa, M. A. Melo Junior, J. A. A. Sales, C. Airoldi, XIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas, 2005, **Caderno de Resumos do XIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp**, p.E402.

Período: 28 e 29/09/2005

Ancoramento em sílica do agente sililante sintetizado a partir da dietanolamina e 3-glicidoxidopropiltrimetoxissilano, M. A. Melo Junior, J. A. A. Sales, C. Airoldi, 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2005, Livro de Resumos da 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, p.QI103.

Período: 30/05 a 02/06/2005

3.3. Publicação

Melo Junior, M. A., Oliveira, F. J. V. E., and Airoldi, C., Novel talc-like nickel phyllosilicates functionalized with ethanolamine and diethanolamine, Applied Clay Science, 2008, no prelo.

4. Outros

4.1 Monitorias

Participação no Programa Auxiliar Didático (PAD) na disciplina QG 100 – Química Experimental (Engenharia Elétrica) Local: Instituto de Química da Unicamp Período: 08 a 12/2005

Participação no Programa de Estágio Docente (PED) Grupo C na Disciplina QG 564 – Química Orgânica e Inorgânica Experimental Local: Instituto de Química da Unicamp Período: 03 a 07/2007

RESUMO

Título: SÍNTESE DE SÍLICA E FILOSSILICATOS ORGANOFUNCIONALIZADOS - ESTUDOS DE ADSORÇÃO E TERMOQUÍMICA DE INTERAÇÃO COM CÁTIONS METÁLICOS

Aluno: Maurício Alves de Melo Junior

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoldi

Palavras-chave: Sílica, Filossilicato, Agente sililante, Adsorção, Calorimetria

Dois novos agentes sililantes foram sintetizados através das reações individuais das moléculas etanolamina e dietanolamina com o precursor 3glicidoxidopropiltrimetoxissilano. Estas interações foram possíveis pela abertura do anel epóxido, presente na extremidade da cadeia do precursor, com os centros básicos das aminas. As sínteses destes novos agentes foram confirmadas por espectroscopia na região do infravermelho, mostrando a ausência das bandas referentes às deformações simétrica e assimétrica do anel epóxido.

Os agentes sililantes foram, então, utilizados na modificação da superfície da sílica gel e também nas sínteses de filossilicatos de níquel e cobalto. A modificação da sílica foi realizada através das rotas homogênea e heterogênea, originando materiais com estruturas semelhantes, quando foram empregados os mesmos sililantes, porém, houve uma superioridade significante no grau de funcionalização através da rota homogênea, como comprovado pela análise elementar.

As sínteses dos filossilicatos organofuncionalizados foram realizadas através do processo sol-gel, cujas estruturas são similares à do talco natural,

xvii

ou seja, filossilicatos de estrutura 2:1 trioctaédricos, sendo que os metais níquel e cobalto ocupando os sítios octaédricos. Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear dos núcleos de ¹³C e ²⁹Si e termogravimetria. Informações estruturais dos filossilicatos ainda foram fornecidas por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Os materiais foram usados em adsorção de íons bário e cobre, sendo que as sílicas modificadas apresentaram maior capacidade de adsorção de bário que os filossilicatos. O comportamento contrário foi observado para os íons cobre, que apresentou maior adsorção com os filossilicatos, que contêm maiores quantidades de grupos orgânicos pendentes. Este fato pode ser explicado devido ao maior raio iônico do bário, o que possivelmente dificulta a interação com os centros básicos pendentes no espaço interlamelar.

Os resultados de calorimetria com o cobre indicaram que os processos de adsorção apresentaram valores exotérmicos de entalpia, com valores negativos de energia livre de Gibbs e valores positivos de entropia. Esses dados termodinâmicos indicam que a interação cátion/centro básico na interface sólido/líquido é favorável.

ABSTRACT

Title:SYNTHESISOFORGANOFUNCTIONALIZEDSILICAANDPHYLLOSILICATES-STUDYOFADSORPTIONANDTHERMOCHEMISTRYOFINTERACTIONWITH METALLIC CATIONS

Author: Maurício Alves de Melo Junior

Advisor: Prof. Dr. Claudio Airoldi

Keywords: Silica, Phyllosilicate, Silylating agent, Adsorption, Calorimetry.

Two new silylating agents were synthesized through individual reactions of ethanolamine and diethanolamine molecules with 3-glicidoxypropyltrimethoxysilane. Through these interactions the epoxide ring in the extremity of the precursor chain was opened by the action of the basic centers of the amines. These syntheses were confirmed by infrared spectroscopy, which spectra showed the absence of symmetrical and asymmetrical bands of the epoxide group.

The silylating agents applied silica surface were on gel organofunctionalization and also to synthesize nickel and cobalt phyllosilicates. Chemical modification of silica was performed through homogeneous and heterogeneous routes, originating materials with similar structures when the same silvlating agent was employed, nevertheless there was an increase of the degree of functionalization on the silicas prepared through homogeneous route, as confirmed by elemental analysis.

The syntheses of organofunctionalized phyllosilicates was achieved through sol-gel process, whose structures are similar to natural talc, that is, phyllosilicates with 2:1 trioctahedral structures, with nickel and cobalt metals

xix

located in the octahedral sites. All synthesized materials were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance of ¹³C and ²⁹Si and thermogravimetry. Additional structural information was obtained by X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques.

The materials were used on barium and copper adsorption, in which the modified silicas presented higher capacity on barium adsorption than phyllosilicates. On the other hand, it was observed that copper acted more effectively on organofunctionalized phyllosilicates, in agreement with their higher amount of pendant organic groups. This fact can be explained due to the higher barium ionic radius, which can difficult its interaction with pendant basic centers into the interlamellar space.

The calorimetry results with copper showed that the adsorption processes of the metallic cations onto pendant basic centers gave exothermic enthalpies, negative Gibbs free energies and positive entropy values. This set of thermodynamic data indicates that cation/basic center interaction at the solid/liquid interface is favorable.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	xxiii
ÍNDICE DE FIGURAS	XXV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Sílica gel	3
1.1.1. Superfície	4
1.1.2. Modificações Químicas da Superfície	7
1.2.Filossilicatos	10
1.2.1. Folha Tetraédrica	11
1.2.2. Folha Octaédrica	13
1.2.3. Lamela do Talco Natural	15
1.2.4. Filossilicatos Organicamente Modificados	16
1.3 Modificações Químicas	18
1.4. Adsorção	21
1.5. Calorimetria em Solução	24
2. OBJETIVOS	27
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1 Reagentes e Solventes	
3.2 Tratamento e Ativação da Sílica gel	30
3.3 Funcionalização da Sílica gel	
3.3.1 Rota Heterogênea	
3.3.2 Rota Homogênea	31
3.4 Sínteses dos Filossilicatos	
3.5 Caracterização dos Materiais	34
3.5.1 Análise Elementar	

3.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região d	0							
Infravermelho	5							
3.5.3 Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C e ²⁹ Si								
3.5.4 Termogravimetria								
3.5.5 Difratometria de Raios X								
3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	7							
3.6 Adsorção	7							
3.7 Calorimetria	9							
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	1							
4.1 Análise Elementar4	1							
4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho44								
4.3 Ressonância Magnética Nuclear5	5							
4.3.1 Silício	5							
4.3.2 Carbono64								
4.4 Termogravimetria74								
4.5 Difratometria de Raios X83								
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura89	9							
4.7 Adsorção92	1							
4.7.1 Bário91								
4.7.2 Cobre								
4.8 Calorimetria105	5							
5. CONCLUSÕES	5							
6. REFERÊNCIAS	1							

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Unidade tetraédrica formadora da rede inorgânica da sílica3
Figura 2: Representação dos grupos funcionais presentes na superfície e interior da estrutura da sílica
Figura 3: Diferentes formas de grupos silanóis na superfície da sílica gel: livres (a), vicinais (b) e geminais (c)6
Figura 4: Esquema ilustrativo das maneiras de como o agente sililante pode se ligar à superfície da sílica: mono (a), bi (b) e tridentada (c)
Figura 5: Esquema representativo das duas rotas empregadas na modificação da superfície da sílica: heterogênea (A) e homogênea (B)9
Figura 6: Vista de uma folha ou camada formada pelo compartilhamento de átomos de oxigênio entre unidades tetraédricas adjacentes de SiO ₄ 11
Figura 7: Vista lateral da camada tetraédrica formada por planos atômicos paralelos de oxigênio (O) e silício (•)12

Figura 13: Fotos do equipamento utilizado nas medidas calorimétricas......39

Figura 14: Espectros na região do infravermelho de G (a), E (b), GE (c)......45

Figura	15:	Espectros	na	região	do	infravermelho	de	G	(a),	D	(d)	e	GD
(e)	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••		•••••	•••••	•••••	••••	• • • • • • • •	••••	.46

Figura 16: Espectro na região do infravermelho da sílica gel original......47

Figura 19: Espectros na região do infravermelho dos filossilicatos de níquel funcionalizados com etanolamina, FENi (a) e dietanolamina, FDNi (b).......53

Figura 20: Espec	etros n	a região do inf	raverme	elho d	los	filossilicatos de	cobalto
funcionalizados	com	etanolamina,	FECo	(c)	e	dietanolamina,	FDCo
(d)			•••••	•••••	••••		54

Figura 21: Espectro de RMN de ²⁹Si da sílica original......56

Figura 22: Conformações do silício nas espécies Q^4 (a), Q^3 (b) e Q^2 (c)......57

Figura 25: Espectros de RMN de ²⁹ Si para os filossilicatos de níquel FENi (a)
FDNi (b)61

Figura 30: Espectros de RMN de ¹³C dos filossilicatos de níquel modificados com etanolamina, FENi (a) e dietanolamina, FDNi (b)......68

Figura 31: Espectros de RMN de ¹³C dos filossilicatos de cobalto modificados com etanolamina, FECo (a) e dietanolamina, FDCo (b)......70

Figura 36: Curvas termogravimétricas das sílicas organofuncionalizadas SiDM (a), SiEM (b), SiDT (c), SiET (d) e da sílica pura (e)......76

Figura 37: Curva termogravimétrica da sílica modificada com etanolamina pelo método homogêneo, SiEM, e sua respectiva derivada......77

Figura 38: Curvas termogravimétricas dos filossilicatos organofuncionalizados FDNi (a), FENi (b) FECo (c) e FDCo (d)......80

Figura 43: Micrografias dos compostos	FENi (a), FDNi (b), FECo (c) e FDCo
(d)	

Figura 44: Isotermas da interação de bário com as sílicas modificadas SiDT (a), SiET (b), SiEM (c) e SiDM (d)......92

Figura 48: Isotermas de adsorção de íons cobre para as sílicas organofuncionalizadas SiET (a), SiDT (b), SiEM (c) e SiDM (d).....100

Figura 50: Isoterma de adsorção de íons cobre para os filossilicatos FENi (a), FECo (b), FDNi (c) e FDCo (d)......102 Figura 51: Linearização da isoterma de adsorção com íons cobre para o filossilicato de cobalto funcionalizado com etanolamina, FECo......103

1. INTRODUÇÃO

Estudos focando materiais híbridos inorgânico-orgânicos têm sido extensivamente realizados nas últimas décadas devido às suas propriedades inovadoras e pelo vasto campo de aplicação a que são destinados. A obtenção envolve processos de modificações químicas que são aplicados a uma grande variedade de polímeros orgânicos e inorgânicos, com o intuito de se obter materiais com novas características, unindo, em um só composto, propriedades provenientes de duas ou mais espécies distintas, para atender às mais variadas finalidades, não somente na área acadêmica, mas também, em aplicações tecnológicas^{1,2}. Estes polímeros são modificados através de reações simples ou complexas que ocorrem em suas superfícies, poros ou regiões interlamelares, devido à presença de sítios reativos capazes de interagir com diferentes espécies, incorporando às estruturas destes, moléculas com funcionalidades desejadas^{3,4}. Alguns polímeros mais comumente utilizados nos processos de modificações são: sílica gel⁵, quitosana^{6,7}, zeólitos^{8,9}, vidros¹⁰, cascas de frutas¹¹, fosfatos inorgânicos¹², celulose¹³ e filossilicatos¹⁴⁻ ¹⁸. Nessa escolha, a busca por características como razoável estabilidade química e térmica, bem como alta resistência mecânica tem sido incessante pelos grupos de estudos dessa área¹⁹.

Dependendo das funções imobilizadas nas estruturas poliméricas, os materiais assim obtidos são destinados a diversas aplicações como suporte de catalisadores²⁰, fases estacionárias em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)²¹, como sensores químicos²² e, principalmente, como adsorventes de espécies poluentes como metais pesados²³, pesticidas²⁴, surfatantes²⁵ e corantes²⁶.

O que se pretende em modificações de polímeros, denominados também de suportes, é que o agente a ser incorporado tenha uma efetiva ligação com o sólido, de tal maneira que, após atingir a etapa final de uma seqüência de reações, a estrutura polimérica do material permaneça inalterada. A sílica gel é bastante usada para este propósito por oferecer grande estabilidade térmica e química, exceto para alguns nucleófilos como OH⁻ e F⁻, além de possuir altas áreas superficiais e tamanhos de poros no intervalo de microporos a mesoporos. A estrutura da sílica consiste de dois tipos de grupos funcionais, os siloxanos (Si-O-Si) e os silanóis (Si-OH). Desta maneira, a modificação da sílica pode ocorrer através da reação direta de uma molécula em particular com grupos silanóis ou com grupos siloxano, apesar das reações com as funções silanóis constituírem a principal rota de modificação²⁷.

Dentre as várias classes de silicatos, a dos filossilicatos é uma das que possuem maior participação dentro da química de materiais. Eles são classificados convenientemente com base no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar, em oito diferentes grupos. Esses grupos são ainda subdivididos de acordo com o tipo de camada octaédrica (di ou tri), composição química, geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar²⁸⁻³². As modificações químicas desses sólidos possibilitam, no geral, o desenvolvimento de reações que ocorrem somente na superfície, ou também na lacuna interlamelar, dependendo do tipo de filossilicato³³. Dentre os processos mais utilizados para as sínteses dos filossilicatos híbridos inorgânico-orgânicos, está o método sol-gel, no qual a fase inorgânica, quando formada, passa a incorporar automaticamente um grupo orgânico em sua estrutura³⁴⁻³⁶. Maiores detalhes a respeito das estruturas e funcionalidades da sílica e dos filossilicatos serão apresentados ao longo deste texto.

1.1. Sílica gel

A sílica é uma das substâncias mais comuns encontradas no planeta, sendo constituinte da maioria das rochas existentes. Suas diversas formas estruturais são formadas por unidades tetraédricas, unidas por pontes de siloxanos, em que cada átomo de silício é rodeado por quatro átomos de oxigênio, como mostrado na Figura 1. A sílica ocorre na natureza como uma fase cristalina, e está presente em minerais como o quartzo, e em plantas como o bambu, o arroz e a cevada, entretanto, a maioria da sílica usada em aplicações químicas tem origem sintética³⁷.



Figura 1: Unidade tetraédrica formadora da rede inorgânica da sílica.

O quartzo, a principal forma cristalina natural da sílica, possui estrutura periódica de tetraedros conectados pelos vértices, cujo átomo de silício ocupa o centro e os oxigênios se localizam nos ápices, em uma forma regular. Os grupos ativos do material, que podem participar de muitas interações químicas ou físicas, são limitados à superfície externa em partículas cristalinas³⁸. A sílica também é encontrada na forma não-cristalina, denominada sílica vítrea, em que os átomos não formam um arranjo regular, mesmo possuindo as mesmas razões atômicas da forma cristalina e também sendo formadas por unidades tetraédricas elementares. Um interessante papel é delegado à sílica não-cristalina porosa devido ao fato de que a porosidade introduz uma grande área superficial nas partículas da sílica, o que aumenta sua reatividade e a sua eficiência quando destinada a aplicações químicas e físicas³⁹.

A sílica não-cristalina pode ser transformada em formas cristalinas como a tridimita e a cristobalita por aquecimento a altas temperaturas, aproximadamente 1143 e 1743 K, respectivamente. Entretanto, este processo é estritamente dependente da pressão e do ambiente químico em que é realizado⁴⁰.

1.1.1. Superfície

A superfície da sílica exerce um papel dominante em suas características físicas e químicas, e são estas características que fazem da sílica um material atrativo para uso em catálise, cromatografia e como adsorvente. A natureza dos grupos presentes na superfície deste sólido é fortemente dependente das condições usadas em sua preparação⁴¹.

A sílica gel contém dispersa por toda a superfície, uma elevada quantidade de grupos silanóis (-OH), que são centros extremamente reativos, propensos a sofrer diversas reações com uma grande gama de espécies

existentes. No interior de sua rede existem ligações do tipo ≡Si-O-Si≡, que são denominados grupos siloxano⁴², como mostrado na Figura 2.



Figura 2: Representação dos grupos funcionais presentes na superfície e interior da estrutura da sílica.

Os grupos silanóis são provenientes da condensação do ácido silícico durante o processo de preparação da sílica gel e são esses grupos que conferem à sílica suas propriedades polares. São considerados sítios de adsorção eficientes, e por isso mesmo, podem ser hidratados através da adsorção de moléculas de água. Os grupos silanóis podem se distribuir na superfície da sílica gel de três modos diferentes: a) livres (isolados), onde os átomos de silício da superfície se ligam a três átomos de oxigênio do interior da rede inorgânica e a apenas um grupo OH; b) vicinais, onde dois grupos hidroxila são ligados a diferentes átomos de silício e estão suficientemente perto para formar ligação de hidrogênio, e por último, c) os silanóis geminais, que consistem de dois grupos hidroxila ligados a apenas um átomo de silício⁴³. Os três tipos de configuração são ilustrados na Figura 3.



Figura 3: Diferentes formas de grupos silanóis na superfície da sílica gel: livres (a), vicinais (b) e geminais (c).

Assim como a maioria das superfícies hidroxiladas, a superfície da sílica gel pode formar ligações de hidrogênio com diversas espécies. Desta maneira, podem existir na superfície, além dos grupos silanóis, moléculas de água ligadas por ligações de hidrogênio ou fisicamente adsorvidas. Esta cobertura dos grupos silanóis pelas moléculas de água influencia na própria reatividade da superfície. A sílica seca adsorve água diretamente da atmosfera, aumentando sua massa em até 20 $\%^{40}$.

A remoção das moléculas de água por tratamento térmico é um fator importante para tornar livres os grupos silanóis e conseqüentemente melhorar a reatividade da superfície da sílica. As moléculas de água fisicamente adsorvidas podem ser removidas na faixa de temperatura de 373 a 423 K, sendo que o suporte é ativado sem afetar a quantidade de grupos silanóis. Esta ativação consiste em eliminar as moléculas de água residuais, através de vácuo com aquecimento a 423 K. Acima desta faixa de temperatura, os grupos silanóis começam a condensar formando grupos siloxanos, reduzindo desta forma, a reatividade da superfície⁴⁴.

1.1.2. Modificações Químicas da Superfície

Existem em torno de 4,5 a 5,0 mmol de grupos silanóis por nm² por grama de sílica, e estes grupos são os responsáveis, como se sabe, pela reação da sílica com os agentes sililantes, que podem ser ancorados à superfície para a formação do híbrido inorgânico-orgânico⁴⁵.

Os agentes sililantes são compostos triorganossilil, genericamente representados por Y_3SiEX . A aplicabilidade destes silanos bifuncionais é determinada pelas reatividades dos seus grupos Y e X; E é uma cadeia carbônica, também denominada como grupo espaçador. Por outro lado, Y pode ser um haleto ou mesmo um grupo amina, porém é mais comumente encontrado como grupo alcóxido. Estes compostos são utilizados em trabalhos semelhantes ao que é descrito neste texto para a incorporação de grupos orgânicos em suportes^{3,46}.

Após o processo de imobilização aplicado, a superfície muda suas propriedades e passa a ser denominada como superfície organofuncionalizada. A funcionalização da sílica com os agentes sililantes ocorre através da reação entre os grupos silanóis da superfície e os grupos Y dos organossilanos, por isso é indispensável realizar a ativação dos grupos silanóis, ou seja, a remoção de moléculas de água adsorvidas na superfície, para que ocorra a organofuncionalização. Este procedimento facilita, então, a ligação dos grupos Y dos organossilanos à superfície⁴⁵.

Como dito, a maioria dos agentes sililantes empregados em processos de modificação contém grupos alcóxidos que são extremamente sensíveis à hidrólise, e por isto, a imobilização do agente deve ser feita em atmosfera inerte, livre de umidade⁴⁷. A efetividade de ancoramento do grupo orgânico na superfície da sílica gel depende da disponibilidade dos grupos silanóis na

formação de ligações covalentes com o agente sililante, estas ligações podem ocorrer de maneira monodentada, bidentada ou tridentada, sendo que as formas mono e bidentadas são as mais comuns. A Figura 4 mostra um esquema genérico das maneiras de como pode acontecer a ligação do agente sililante na superfície da sílica gel. Os grupos alcóxidos que não reagem com os grupos silanóis, provavelmente sofrem hidrólise durante procedimentos de tratamento e lavagem do produto final.



Figura 4: Esquema ilustrativo das maneiras de como o agente sililante pode se ligar à superfície da sílica: mono (a), bi (b) e tridentada (c).

Quando o silano empregado na organofuncionalização da superfície da sílica ainda sofre modificação através da incorporação de um outro composto, resultando em um agente sililante maior, como ocorre no presente trabalho, o ancoramento pode ser realizado através de duas rotas distintas, conhecidas como rotas homogênea e heterogênea⁴⁸. Elas apresentam diferenças apenas na seqüência em que ocorrem as reações, sendo que os produtos finais obtidos devem ser os mesmos. Um esquema simplificado das duas rotas é mostrado na Figura 5.



Figura 5: Esquema representativo das duas rotas empregadas na modificação da superfície da sílica: heterogênea (A) e homogênea (B).

Através da rota A, rota heterogênea, o composto organossilano é ancorado à superfície, sendo posteriormente modificado pela incorporação do substituinte nucleofílico. Este substituinte contém a função que determinará a aplicação a que o material final será destinado. Já a rota B, rota heterogênea, consiste de um procedimento inverso ao anterior, desta maneira, ocorre primeiramente a incorporação da molécula desejada no silano precursor, seguida do ancoramento do agente sililante resultante na superfície do suporte. A rota A apresenta maiores facilidades operacionais quando comparada à rota B, porém, a segunda proporciona melhores condições no processo de caracterização, levando inclusive, em muitos casos, à fixação de maior quantidade de grupos orgânicos na superfície da matriz. De acordo com a literatura, a sílica gel tem sido um dos materiais inorgânicos mais utilizados no processo de ancoramento, envolvendo uma enorme variedade de agentes sililantes⁴⁹⁻⁵¹.

1.2. Filossilicatos

O termo filossilicato é comumente usado para um grupo de silicatos lamelares que contém em suas estruturas átomos de magnésio ou alumínio, com tamanho de partículas menores que 2 μ m. Em muitos destes minerais naturais, alguns cátions metálicos, como lítio, magnésio e alumínio agem como substitutos integrais ou parciais para magnésio, alumínio ou silício, respectivamente, possuindo, ainda, metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes como cátions trocáveis nas regiões interlamelares. Ferro (di ou trivalente) também é um substituto comum de alumínio e magnésio^{30,52}.

Os filossilicatos são, basicamente, compostos de dois tipos de folhas, a octaédrica e a tetaédrica, designadas por O e T, respectivamente. Cada folha é composta de planos de átomos auto-arranjados uns sobre os outros, um plano de hidroxilas e/ou oxigênios seguido de um plano de alumínios e/ou magnésios ou silícios, e assim por diante. As variações entre os filossilicatos e as diferenças em suas propriedades físicas e químicas ocorrem devido às várias combinações das folhas tetraédricas e octaédricas e aos efeitos eletrostáticos provenientes de substituições químicas³³.

Os grupos comuns de filossilicatos que ocorrem em solos e sedimentos são os grupos caulinita-serpentina, talco-pirofilita, vermiculita, esmectita, ilita, clorita e sepiolita-paligorsquita, eles são assim classificados com base no tipo
de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar. Esses grupos são ainda subdivididos de acordo com o tipo de camada octaédrica (di ou tri), composição química, geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar²⁹.

1.2.1. Folha Tetraédrica

Ligações contínuas de tetraedros de SiO₄ compartilhando os átomos de oxigênio com três tetraedros adjacentes produzem uma folha com uma rede planar. Uma representação é mostrada na Figura 6, notando-se que cada tetraedro contém o átomo de silício no centro, o qual se interliga por átomos de oxigênio nos vértices, numa projeção planar infinita, para formar uma folha ou camada.



Figura 6: Vista de uma folha ou camada formada pelo compartilhamento de átomos de oxigênio entre unidades tetraédricas adjacentes de SiO₄.

Os grupos tetraédricos são arranjados na forma de uma rede hexagonal que é repetida indefinidamente para formar uma camada com a composição $[Si_4O_{10}]^{4}$. Uma vista lateral da folha tetraédrica, exibida na Figura 7, mostra que ela é composta de três planos atômicos paralelos, que são compostos por oxigênios, silícios e oxigênios, respectivamente. O tetraedro é arranjado de tal forma que todos os seus ápices estão na mesma direção com suas bases no mesmo plano. Os oxigênios formam uma rede hexagonal aberta neste plano, geralmente referida como plano oxigênio hexagonal. Na realidade, a sílica tetraédrica é levemente distorcida e, consequentemente, as cavidades rodeadas por seis oxigênios são ditrigonais ao invés de hexagonais. Este plano de oxigênio contribui de maneira relevante nas propriedades de superfície dos filossilicatos. Cada átomo de oxigênio é covalentemente ligado a dois átomos de silícios, sendo, desta maneira, o componente ativo do grupo Si-O-Si (siloxano)²⁹.



Figura 7: Vista lateral da camada tetraédrica formada por planos atômicos paralelos de oxigênio (O) e silício (•).

Os átomos de alumínio podem substituir os silícios nos sítios tetraédricos, contribuindo, assim, para a criação de uma carga negativa na

camada. Em muitos minerais, esta substituição é muito pequena, mas em micas, cerca de 25 % dos silícios são substituídos por átomos de alumínio.

A substituição de alumínio por silício muda as propriedades da superfície do plano de oxigênio, porque os grupos Si-O-Al, conhecidos como grupos alumino-siloxano, são melhores doadores de pares de elétrons que os grupos Si-O-Si^{53,54}.

1.2.2. Folha Octaédrica

A folha octaédrica é obtida através da condensação de octaedros simples de $Mg(OH)_6^{4-}$ ou $Al(OH)_6^{3-}$, como mostra a Figura 8.



Figura 8: Desenho esquemático de um octaedro simples de $Mg(OH)_6^{4-}$ ou $Al(OH)_6^{3-}$ (a) e da camada octaédrica formada a partir da condensação dos octaedros simples (b), sendo O os grupos hidroxila (OH) ou oxigênio e • os átomos de magnésio ou alumínio.

Cada átomo de oxigênio é compartilhado por três octaedros, mas dois deles podem compartilhar apenas dois átomos de oxigênio vizinhos. Nesta folha, os grupos octaedros são arranjados para formar uma rede hexagonal, que é repetida, indefinidamente, para formar uma camada de $[Mg_6O_{12}]^{12-}$ ou $[Al_4O_{12}]^{12-}$. Os minerais brucita, Mg(OH)₂, e gibsita, Al(OH)₃, possuem estas

estruturas. Uma vista lateral da folha octaédrica, exibida na Figura 8, mostra que esta é altamente empacotada, sendo composta por um plano de átomos de magnésio ou alumínio entre dois planos de grupos hidroxila. Todos os octaedros são ocupados por átomos de magnésio na brucita ou seus derivados lamelares, mas apenas dois terços dos octaedros são ocupados por átomos de alumínio na gibsita e nos seus derivados⁵⁵. Os filossilicatos derivados da brucita e gibsita são, conseqüentemente, classificados como tri e dioctaédricos, respectivamente. O plano hidroxila contribui de forma importante para as propriedades da superfície de alguns filossilicatos³¹.

Átomos divalentes de magnésio podem substituir alumínios trivalentes em camadas octaédricas de minerais dioctaédricos. Similarmente, alumínio trivalente e lítio monovalente podem substituir átomos de magnésio divalente em minerais trioctaédricos. Substituições de cátions trivalentes por divalentes ou de cátions divalentes por monovalentes deixam uma carga negativa na rede da folha octaédrica. Em vários argilominerais alguns sítios octaédricos são vazios e essas vacâncias também contribuem para a carga negativa da folha. Muitos cátions de metais de transição, especialmente ferro di e trivalente, são encontrados na folha octaédrica devido à substituição isomórfica de magnésio ou alumínio⁵⁶. No caso de minerais dioctaédricos há somente a pequena limitação na substituição de alumínio por outros cátions trivalentes. No caso de minerais trioctaédricos somente uma pequena fração de magnésio divalente é trocada por cátions trivalentes de alumínio ou ferro. Esta substituição resulta no aumento da carga positiva na rede da folha octaédrica. Por outro lado, há muitos minerais trioctaédricos com magnésio substituído por outros cátions divalentes^{31,54,57}.

1.2.3. Lamela do Talco Natural

A lamela de minerais do grupo talco-pirofilita é composta de uma folha octaédrica localizada entre duas outras tetraédricas, condensadas em uma 2:1 única camada designada "tetraédrica-octaédrica-tetraédrica", ou representada por TOT⁵⁸. Um desenho esquemático deste tipo de lamela é exibido na Figura 9. Nesta camada, os ápices da estrutura da sílica de uma folha tetraédrica são condensados com um dos planos OH da folha octaédrica, e também os ápices da estrutura da sílica de uma segunda folha tetraédrica são condensados com o segundo plano OH da folha octaédrica. Neste processo de condensação, dois planos são obtidos em ambos os lados da folha octaédrica, designados planos O, OH, comuns a ambas as folhas tetraédricas e octaédrica da lamela. Uma vista lateral da camada TOT da Figura 9 mostra que esta é composta de sete planos atômicos paralelos. Esses são os planos O; Si; O,OH; Mg; O,OH; Si e O³⁰, que compõem a estrutura ideal da lamela do talco com fórmula geral [Mg₆Si₈O₂₀](OH)₄. Um cristal do mineral consiste de camadas TOT contínuas na direção a e b, empacotados uma acima da outra na direção c com espaçamento basal de 0,95 a 1,00 nm. As camadas são unidas por atracões fracas do tipo van der Waals³².

O presente trabalho trata das sínteses de materiais com estruturas semelhantes à do talco natural, sendo que, neste caso, os átomos metálicos níquel e cobalto substituirão o magnésio no sítio octaédrico. Essa modificação química ocorrerá através de reações que visam os compostos derivados orgânicos de filossilicatos sintéticos através do uso de agentes sililantes.



Figura 9: Desenho esquemático de lamelas consecutivas do mineral talco, em que O representa os grupos hidroxila (OH) ou oxigênio, ● é o átomo de magnésio e • é o átomo de silício.

1.2.4. Filossilicatos Organicamente Modificados

Os métodos mais utilizados para a síntese de silicatos híbridos inorgânico-orgânicos envolvem reações que partem de uma matriz precursora, na qual um reagente orgânico modificador é incorporado à superfície do material e/ou no espaço interlamelar, ou ainda, através do método sol-gel, no qual a fase inorgânica, quando formada, passa a incorporar simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura^{59,60}.

O processo de organofuncionalização de uma superfície consiste no uso de um modificador que contém um determinado grupo orgânico, neste caso um alquilalcoxissilano, que é ligado à superfície do suporte, geralmente por interação entre o radical alcoxi e as hidroxilas superficiais^{61,62}. O grupo orgânico contido na extremidade da cadeia poderá, ainda, sofrer novas reações, aumentando o número de carbonos das cadeias imobilizadas⁶³.

Em anos recentes, os silicatos lamelares modificados organicamente são freqüentemente obtidos pelo processo sol-gel que, no caso específico, trata de reações de copolimerização de íons metálicos com trialcoxissilanos do tipo (RO)₃SiEX, sendo E uma cadeia orgânica, também denominada de grupo espaçador, e X uma função desejada. Desse modo, uma série de compostos híbridos com diferentes funcionalidades pode ser sintetizada, dependendo do agente sililante e do sal metálico de partida^{35,36}.

O processo sol-gel é baseado na polimerização de precursores moleculares, tais como os alcóxidos metálicos $M(OR)_n$. As reações de hidrólise e condensação desses alcoxissilanos levam à formação de oxopolímeros metálicos. Uma das características principais oferecidas pelo processo sol-gel é permitir a inserção de moléculas orgânicas em uma rede polimérica inorgânica. Os componentes inorgânicos e orgânicos desejados podem, então, ser combinados, originando os híbridos inorgânico-orgânicos. Esta técnica apresenta algumas vantagens inerentes sobre outras na obtenção desses híbridos, como o controle da estrutura e porosidade, com formação de materiais meso ou microporosos, composição homogênea, pureza e habilidade para preparação de materiais modulados com partículas esféricas, fibras ou filmes finos⁴⁰.

Esse processo sintético é, geralmente, dividido em dois estágios: hidrólise do alcóxido onde são produzidos os grupos hidroxilas e

policondensação dos mesmos com os grupos alcóxidos remanescentes, podendo estas reações ocorrer tanto em meio ácido como básico³⁴.

No caso de filossilicatos modificados obtidos pelo processo sol-gel, os grupos orgânicos estão presentes na superfície e entre as lamelas, conferindo, ao material, funcionalidades específicas, dependendo da natureza química do grupo X ligado ao alcoxissilano de partida^{64,65}. A importância dessas sínteses está na obtenção de materiais híbridos com estrutura similar ao talco, contendo os grupos orgânicos entre as lamelas e sem as impurezas comumente encontradas na estrutura do mineral natural, como ferro e níquel, por exemplo.

1.3 Modificações Químicas

Os agentes sililantes sintetizados neste trabalho resultaram das interações entre o silano precursor 3-glicidoxidopropiltrimetoxissilano (G) com as moléculas etanolamina (E), para a formação do agente GE, e dietanolamina (D), gerando o agente GD. O precursor G é um silano, que possui fórmula molecular similar à àquela dos agentes sililantes, como descrito anteriormente, em que o grupo funcional X é um anel epóxido posicionado na extremidade da cadeia orgânica e o grupo Y corresponde ao grupo metóxi. A fórmula molecular das espécies G, E e D são apresentadas na Figura 10.

O anel epóxido é um heterociclo de três membros composto por um átomo de oxigênio. Devido à alta tensão associada ao anel de três membros, os grupos epóxidos são mais reativos que os demais éteres, estando propensos a sofrer clivagem da ligação carbono-oxigênio com maior facilidade. Desta maneira, este anel epóxido é tão reativo que reage prontamente com espécies nucleofílicas, como, por exemplo, as bases etanolamina e dietanolamina utilizadas neste trabalho, através de um mecanismo $S_N 2$. O relaxamento da tensão do anel do grupo epóxido é o que fornece a força direcionadora para a reação⁶⁶.



Figura 10: Fórmulas moleculares do precursor 3glicidoxidopropiltrimetoxissilano (G), da etanolamina (E) e dietanolamina (D).

A alta reatividade do grupo epóxido presente na extremidade da cadeia orgânica do silano frente a moléculas nucleofílicas foi, então, explorada na síntese dos novos agentes sililantes propostos neste trabalho. Sugere-se que a interação entre as moléculas de etanolamina e dietanolamina com o 3-glicidoxidopropiltrimetoxissilano ocorra pela abertura do anel epóxido através da reação deste com os centros básicos das aminas, formando agentes sililantes maiores que possuem centros básicos distribuídos ao longo das cadeias orgânicas resultantes⁶⁶⁻⁶⁸.

Têm-se, desta maneira, a formação de dois novos agentes sililantes que são empregados nas modificações das estruturas inorgânicas da sílica e de filossilicatos de níquel e de cobalto.

As modificações das sílicas utilizando esses novos agentes sililantes foram efetuadas através das duas rotas sintéticas mencionadas anteriormente, ou seja, as rotas homogênea e heterogênea. Desta maneira, quatro sílicas modificadas foram obtidas, sendo que, dentre estas, aquelas modificadas com o mesmo agente possuem as mesmas estruturas finais, não importando a rota de síntese adotada.

Realizaram-se, também, as sínteses, através do método sol-gel, de quatro filossilicatos organofuncionalizados contendo os metais níquel ou cobalto ocupando os sítios octaédricos das estruturas lamelares, onde foram utilizados os mesmos agentes sililantes empregados nas modificações das sílicas. Este procedimento gerou quatro materiais híbridos com estruturas distintas.

Todas as matrizes obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear dos núcleos de carbono e silício e termogravimetria. As técnicas de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) ainda

foram utilizadas para a caracterização dos filossilicatos. As isotermas de adsorção de íons cobre e bário foram construídas para a avaliação da capacidade de adsorção máxima desses íons pelos materiais. Os efeitos energéticos de interação entre as matrizes e íons cobre foram estudados por titulações calorimétricas.

1.4. Adsorção

A adsorção é um processo que consiste na interação de uma espécie denominada adsorbato com outra contendo sítios com função adsorvente. Esta interação ocorre na interface sólido/líquido, sólido/gás, líquido/gás, etc, devido a interações fracas do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo e do tipo van der Waals ou até mesmo através de ligações iônicas e covalentes entre as espécies^{69,70}.

Todos estes tipos de interações citados são os mesmos que operam entre dois átomos ou moléculas, porém, no caso de adsorção, as interações distinguem-se das que ocorrem em gases, pelo fato de que as distâncias entre as moléculas do adsorbato e superfície adsorvente são menores, quando comparadas com as distâncias entre moléculas no estado gasoso. Desta maneira, pode-se dizer que as interações adsorvente/adsorbato são análogas às interações moleculares que ocorrem em solução⁷¹⁻⁷³.

Um processo extensivamente estudado nas últimas décadas é a capacidade de adsorção de cátions metálicos por matrizes funcionalizadas por grupos orgânicos que contém centros básicos como nitrogênio, oxigênio, enxofre ou fósforo. O aumento da quantidade de átomos com pares de elétrons desemparelhados presentes nas cadeias orgânicas pendentes causam um

Introdução

aumento considerável na ação complexante sobre os cátions dispersos na fase líquida. Vários tipos de ligantes contendo centros básicos oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo são explorados, e ainda pode ser que estes ligantes contenham uma combinação de todos estes centros básicos resultando em cadeias mais complexas, cujos centros podem coordenar cátions de maneira mono ou polidentada. De um modo geral, quanto maior a quantidade desses grupos, maior a efetividade do agente quelante na retirada de cátions metálicos das soluções^{74,75}.

Dentre muitos modelos desenvolvidos para a explicação do comportamento do fenômeno de adsorção de moléculas gasosas sobre uma superfície encontra-se o modelo matemático de Langmuir, que possui grande aceitação nos dias atuais. Este modelo considera a adsorção das moléculas em monocamada sobre determinada superfície, sendo que este processo pode produzir um efeito térmico com intensidade proporcional às interações existentes entre átomos e moléculas, quando o adsorbato está no estado sólido. Outros modelos de adsorção também bastante aplicados são Freundlich e Brunauer-Emmet-Teller (BET), entre outros. O modelo de Langmuir também já sofreu algumas adaptações, como, por exemplo, a teoria de Brunauer, Emmett e Teller, que é uma ampliação do modelo original para englobar também adsorção gasosa em multicamada^{76,77}.

Processos de adsorção em solução possuem grande importância prática e o modelo monomolecular de Langmuir é bastante utilizado para o estudo de sistemas deste tipo. A adsorção em solução é um processo mais complicado que uma adsorção gás-sólido, devido às interações adicionais envolvidas no sistema, como interações adsorvente/solvente, solvente/solvente e solvente/adsorbato, as quais devem ser consideradas, quando se analisa cuidadosamente sistemas desse tipo⁷⁸⁻⁸⁰.

É possível avaliar quantitativamente a capacidade de adsorção do da adsorvente através da obtenção isoterma, que é modelada matematicamente, respeitando as condições do modelo teórico aplicado ao sistema. A análise da isoterma de adsorção propicia o conhecimento da quantidade de soluto que foi adsorvida pela matriz em função da sua concentração no equilíbrio do processo. A determinação dessa capacidade de adsorção é dada pela diferença entre as concentrações inicial e final do adsorbato em solução. Desta forma, esse parâmetro representa quantitativamente a capacidade máxima de adsorção da superfície modificada⁸¹⁻⁸³.

O modelo matemático para a isoterma de Langmuir diz respeito à adsorção de gases, supondo assim um comportamento ideal, na interface sólido/gás em monocamada. Este modelo considera que as moléculas são adsorvidas em sítios definidos e distribuídos homogeneamente pela superfície e a adsorção é tida como máxima quando uma camada monomolecular recobre totalmente a superfície do adsorvente, sendo que cada sítio pode receber apenas uma espécie a ser adsorvida. Considera, ainda, que a energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios e não sofre influência de suas vizinhanças. Portanto, tendo em vista todos estes critérios adotados, este modelo é ideal e não leva em conta alguns efeitos importantes como energias de solvatação e a presença de sítios de adsorção diferentes. Por isto, dependendo do material empregado, é possível a obtenção de isotermas que não seguem o padrão imposto pela equação de Langmuir^{84,85}.

1.5. Calorimetria em Solução

A calorimetria é uma ferramenta de fundamental importância para o conhecimento da termodinâmica química de um sistema. Muitas propriedades termodinâmicas de soluções das mais variadas naturezas são obtidas através de titulações calorimétricas⁸⁶⁻⁸⁸.

O número de pesquisas direcionadas à calorimetria em solução, nos últimos tempos, teve um considerável aumento devido à descoberta de novos materiais e tecnologias de ponta para a construção de novos calorímetros e de seus acessórios. Em decorrência destes avanços, houve também melhorias no que diz respeito ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de procedimentos calorimétricos, promovendo a obtenção de resultados mais precisos, melhores condições de avaliação dos resultados finais e pronta divulgação de resultados⁸⁹.

A titulação calorimétrica é um método que combina termoquímica e aplicação analítica, permitindo determinar, juntamente com a variação de entalpia, a constante de equilíbrio do processo estudado e, consequentemente, a variação de energia livre de Gibbs e variação de entropia do sistema. Neste trabalho, a titulação calorimétrica foi utilizada para a determinação dos efeitos energéticos relacionados à adsorção de íons divalentes cobre, em solução, nas interfaces sólido/líquido dos materiais modificados, sendo que os parâmetros termodinâmicos dos sistemas foram determinados pela aplicação da equação de Langmuir modificada, na qual algumas correlações foram estabelecidas⁹⁰⁻⁹⁵.

A interpretação dos dados das interações que ocorrem na interface sólido/líquido, que caracteriza o sistema heterogêneo, torna-se complexa, pois diversos processos físicos e químicos influenciam na energia de adsorção

observada. As interações que ocorrem entre grupos funcionais imobilizados nas superfícies dos sólidos e uma espécie em solução são diferentes daquelas que ocorrem nas reações em solução em meio homogêneo. Essas diferenças estão relacionadas a efeitos de solvatação, efeitos de dipolos e impedimento resultante depende estérico. 0 efeito interativo da reatividade e disponibilidade do grupo funcional na interface, em relação às espécies presentes na solução. Alguns estudos nesta direção, têm sido realizados, para obter o efeito térmico envolvido na interação da matriz funcionalizada com complexantes orgânicos e cátions divalentes de transição^{86,87,90,96,97}.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

O presente trabalho teve como objetivo as sínteses de sílicas e filossilicatos modificados pela imobilização de agentes sililantes contendo centros básicos nitrogênio e oxigênio, obtidos através das interações entre o silano precursor 3-glicidoxidopropiltrimetoxissilano com as moléculas etanolamina e dietanolamina, separadamente. Estes materiais foram assim obtidos para o estudo das capacidades de adsorção dos centros básicos pendentes nestes sólidos frente a íons bário e cobre e dos efeitos energéticos envolvidos nas interações ácido-base que ocorrem entre íons cobre e os centros básicos de Lewis presentes nas matrizes sintetizadas.

2.2. Objetivos Específicos

 a) Síntese de novos agentes sililantes contendo centros básicos oxigênio e nitrogênio;

 b) Utilização dos agentes preparados na modificação da superfície da sílica gel através das rotas homogênea e heterogênea;

c) Obtenção de novos filossilicatos de níquel e de cobalto organofuncionalizados, de estruturas do tipo 2:1 trioctaédricas, via método sol-gel;

d) Exploração das capacidades dos centros básicos nitrogênio e oxigênio pendentes nas matrizes sintetizadas na adsorção de íons bário e cobre e

avaliação da influência das propriedades das espécies envolvidas nos processos de adsorção nas quantidades de cátions adsorvidos;

e) Determinação dos efeitos energéticos resultantes das interações entre os íons cobre e os centros básicos pendentes nas estruturas inorgânicas das matrizes.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes 3-glicidoxidopropiltrimetoxissilano (G) (Aldrich) e etanolamina (E) (Vetec) foram utilizados sem prévia purificação. A dietanolamina (D) (Vetec) foi purificada através de destilação fracionada a pressão reduzida em linha de vácuo na faixa de temperatura de 387 a 397 K. Os solventes utilizados foram purificados por destilação ou por agentes secantes, conforme as condições exigidas para a realização das reações. A sílica gel utilizada foi do tipo 60 (Fluka) de granulação entre 70-230 mesh e foi submetida ao prévio tratamento de remoção de impurezas e ativação.

Na preparação dos filossilicatos foram usados os reagentes nitrato de níquel hexahidratado (Vetec), nitrato de cobalto hexahidratado (Vetec), hidróxido de sódio (Synth), metanol P.A. (Synth), etanol P.A. (Synth) e água desionizada Millipore $Mili-Q^{(B)}$, todos utilizados sem prévia purificação. Nitrato de cobre II trihidratado (Vetec) e cloreto de bário dihidratado (Vetec) foram usados nos experimentos de adsorção.

O reagente 3-glicidoxidopropiltrimetoxissilano foi manuseado sob atmosfera inerte de nitrogênio devido à facilidade dos grupos alcóxidos sofrerem hidrólise quando expostos ao ar.

3.2 Tratamento e Ativação da Sílica gel

A ativação da superfície da sílica gel é de fundamental importância para garantir que os grupos silanóis estejam acessíveis para as reações de modificação a que serão submetidos. O objetivo do procedimento de ativação é a eliminação de moléculas de água adsorvidas na superfície do polímero por ligações de hidrogênio e também a remoção de impurezas que podem estar presentes.

Nesta operação foram adicionados cerca de 100 g de sílica gel em 1,0 dm³ de uma solução de ácido clorídrico 1,0 mol dm⁻³ e a suspensão resultante foi mantida sob agitação por 24 h. A sílica foi filtrada em funil de placa porosa e lavada com água desionizada até que o filtrado apresentasse pH neutro. Por fim, o produto final foi seco a 423 K por 12 h em linha de vácuo.

Ainda assim, antes de ser utilizada em cada síntese, a sílica, já ativada, foi deixada sob vácuo a 423 K durante um período de 12 h.

3.3 Funcionalização da Sílica gel

A funcionalização da superfície da sílica foi realizada através de duas rotas distintas, como já mencionadas, as rotas heterogênea e homogênea.

3.3.1 Rota Heterogênea

Foram adicionados 100 cm^3 de tolueno seco e 10 g da sílica previamente ativada em um balão de fundo redondo de três bocas em agitação mecânica. Transferiram-se para o meio reacional 10,0 cm³ (45,5 mmol) do

precursor G e a mistura foi mantida sob refluxo em atmosfera de nitrogênio durante 72 h na temperatura de 323 K.

O sólido resultante (SiG) foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com etanol e tolueno e seco em linha de vácuo a 323 K por 24 h.

Na etapa seguinte, 5,0 g de SiG foram suspensas em 120 cm³ de tolueno seco, com adição de 1,38 g (22,6 mmol) de E e manteve-se o sistema sob agitação mecânica e refluxo em atmosfera de nitrogênio por 72 h à temperatura de 323 K. O sólido foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com etanol e, logo em seguida, realizou-se extração Soxhlet com etanol. Posteriormente, o material (SiET) foi seco em linha de vácuo a 323 K por 24 h.

O mesmo procedimento foi realizado substituindo-se a etanolamina por $2,17 \text{ cm}^3$ (22,6 mmol) de dietanolamina, gerando o sólido SiDT.

3.3.2 Rota Homogênea

Em um balão de fundo redondo de três bocas contendo 100 cm³ de metanol, adicionaram-se 5,0 cm³ (23,0 mmol) de G e 1,36 cm³ (23,0 mmol) de E. A mistura foi mantida sob agitação mecânica a 323 K e refluxo, sob atmosfera de nitrogênio seco por 72 h. Uma representação esquemática da aparelhagem utilizada nesta síntese é mostrada na Figura 11.



Figura 11: Representação esquemática da aparelhagem utilizada na síntese dos agentes sililantes aplicados na modificação da sílica através da rota homogênea.

A solução resultante foi adicionada a uma suspensão de 5,0 g de sílica em 100 cm³ de tolueno seco e mantida sob refluxo, agitação mecânica e atmosfera de nitrogênio seco durante 72 h à temperatura de 323 K. O sólido resultante foi filtrado e lavado com etanol em Soxhlet. Posteriormente, secouse o material, denominado SiEM, em linha de vácuo a 323 K durante 24 h.

Procedimento semelhante foi realizado substituindo-se a etanolamina por 2,21 cm³ (23,0 mmol) de dietanolamina, gerando o sólido SiDM.

3.4 Sínteses dos Filossilicatos

Para essas sínteses, os agentes sililantes foram preparados em processo homogêneo como descrito anteriormente. Foi necessário, durante as sínteses, manter a relação Si/M = 4/3, sendo que M corresponde a níquel ou cobalto, para que os filossilicatos resultantes apresentassem estruturas semelhantes ao talco natural, porém, neste caso, o magnésio é substituído pelos cátions níquel ou cobalto nos sítios octaédricos das estruturas.

Os filossilicatos de níquel foram sintetizados reagindo-se 7,63 g (26,0 mmol) de Ni(NO₃)₂.6H₂O com 35,0 mmol do agente sililante. O sal foi dissolvido em 200 cm³ de água desionizada e a solução foi agitada sob aquecimento a 323 K. A esta foi adicionada lentamente uma solução do silano de interesse dissolvido em metanol. Terminada a adição do silano, um volume de 200 cm³ de solução aquosa de hidróxido de sódio 0,10 mol dm⁻³ foi lentamente adicionado sob agitação, enquanto a temperatura foi mantida a 323 K. A suspensão resultante foi envelhecida por 5 dias na mesma temperatura e o sólido verde formado foi centrifugado, lavado repetidas vezes com água desionizada e seco a 323 K por 3 dias em linha de vácuo^{98,99}. O filossilicato de níquel contendo a molécula de etanolamina foi denominado FENi, e aquele contendo a dietanolamina foi denominado FDNi.

O mesmo procedimento foi adotado nas sínteses dos filossilicatos de cobalto, utilizando-se, neste caso, 7,64 g (26,0 mmol) de $Co(NO_3)_2.6H_2O$. Este processo gerou os materiais FECo e FDCo, contendo as molécula de etanolamina e dietanolamina, respectivamente, que são sólidos de coloração cinza.

Uma representação esquemática da aparelhagem envolvida nas sínteses dos filossilicatos é apresentada na Figura 12.



Figura 12: Desenho esquemático da aparelhagem utilizada na síntese dos filossilicatos através do método sol-gel.

3.5 Caracterização dos Materiais

3.5.1 Análise Elementar

O grau de imobilização das cadeias dos silanos incorporados nas sílicas e nos filossilicatos modificados foi determinado através das quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio indicados pela análise elementar. O instrumento utilizado para as análises foi o analisador elementar *Perkin-Elmer* modelo 2400.

3.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm⁻¹, a 40 varreduras, em um espectrofotômetro *BOMEM* série *MB* com transformada de Fourier.

As pastilhas analisadas foram preparadas utilizando-se uma relação em massa de 10:1 entre brometo de potássio e as amostras dos materiais, visando melhores definições dos espectros obtidos. As misturas foram maceradas em almofariz de ágata e prensadas, resultando nas pastilhas que foram inseridas no aparelho para a realização das medidas. As amostras líquidas dos silanos foram analisadas em janelas de cloreto de sódio, sempre com resolução de 4 cm⁻¹.

3.5.3 Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e ²⁹Si

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de ¹³C e ²⁹Si dos materiais organofuncionalizados foram gerados em um espectrômetro *Bruker* AC 300/P à temperatura ambiente, utilizando a técnica de polarização cruzada com rotação do ângulo mágico (CP/MAS). Aproximadamente 1 g de cada amostra foi compactado em um rotor de óxido de zircônio de 7 mm. As medidas foram realizadas nas freqüências de 75,47 e 59,61 MHz para carbono e silício, respectivamente, com velocidade de rotação de 4 kHz e pulsos de repetição de 1 e 3 s e tempos de contato de 1 e 3 ms.

Foram realizadas 22000 varreduras para o núcleo de silício e 19000 para carbono.

3.5.4 Termogravimetria

Através do aparelho termogravimétrico 9900 da *DuPont* acoplado à uma termobalança *DuPont* 951, utilizando-se massas entre 5,0 e 15,0 mg de cada amostra, foram obtidas as curvas de perda de massa, que fazem referência às estabilidades térmicas dos compostos à efetividade das reações de modificação. As análises foram efetuadas na faixa de temperatura entre a temperatura ambiente até 1273 K, a um fluxo de aquecimento de 0,167 K s⁻¹, em atmosfera de argônio.

3.5.5 Difratometria de Raios X

A proposta inicial sugeria que os filossilicatos sintetizados possuíssem estruturas semelhantes ao do talco natual, ou seja, filossilicatos do tipo 2:1 (ou TOT) trioctaédricos. Para a verificação das estruturas obtidas foram, então, realizadas análises dos difratogramas de raios X, com valores de 2 θ variando de 1,4 a 70°, obtidos através do instrumento *Shimadzu*, modelo XD3 A. A velocidade de varredura foi de 0,5 ° min⁻¹, utilizando a fonte de radiação Cu K α , com comprimento de onda de 154 pm.

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias dos filossilicatos preparados foram obtidas por detecção de elétrons secundários em um microscópio eletrônico de varredura *JSM* 6360LV, sob vácuo, com aceleração do feixe de 20 kV. As amostras foram suportadas em porta-amostras de cobre após dispersão destas em acetona, por sonicação. Após o preparo, as amostras sofreram metalização com ouro para então, serem analisadas. Essas determinações foram importantes para seguir a morfologia e tamanho médio de partículas.

3.6 Adsorção

O método da batelada foi usado para as medidas de adsorção de íons bário e cobre em meio aquoso nas matrizes sintetizadas. Para isto, amostras de, aproximadamente, 20 mg dos materiais a serem analisados foram suspensas em 25,0 cm³ de soluções de BaCl₂ e Cu(NO₃)₂ com concentrações que variavam de 1,2 x 10^{-4} a 7,0 x 10^{-3} mol dm⁻³, contidas em frascos de polipropileno. Os valores adequados das concentrações destas soluções diluídas foram previamente calculados com base nas quantidades de grupos imobilizados, indicados por análise elementar. As suspensões foram mecanicamente agitadas em banho termostatizado a (298 ± 1) K durante 6 h, para garantir que este sistema atingisse o equilíbrio, de acordo com experimentos cinéticos de adsorção realizados previamente.

Após este processo, as misturas foram centrifugadas e as concentrações finais dos sobrenadantes foram determinadas por espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP-OES), em aparelho *Perkin-Elmer* 3000DV.

Desta maneira foi, então, possível determinar o número de moles de íons adsorvidos nas matrizes por grama do material (n_f) através da diferença entre o número de moles iniciais (n_i) e o número de moles no equilíbrio do processo (n_s) , divida pela massa de cada amostra.

$\mathbf{n}_{\mathbf{f}} = (\mathbf{n}_{\mathbf{i}} - \mathbf{n}_{\mathbf{s}}) / \mathbf{m}$

O tratamento matemático para os dados obtidos pelo método da batelada foi realizado através do modelo de Langmuir, cuja equação é dada pela seguinte expresão¹⁰⁰:

$$n_f = \frac{bN^S C_S}{1 + bC_S}$$

Nessa expressão n_f é a quantidade de espécies de soluto adsorvidas por massa de adsorvente, Cs é a concentração de soluto do processo no equilíbrio, b é a própria constante de equilíbrio e representa a afinidade entre a superfície e o soluto e N^s é o número de moles de soluto necessário para a formação da monocamada, ou seja, a capacidade máxima de adsorção.

O número de moles de íons necessário para a formação da monocamada (N^s) e a constante de equilíbrio de adsorção (b) para cada matriz foram determinados pelas curvas geradas pela equação modificada de Langmuir, apresentada abaixo.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^s} + \frac{1}{N^s b}$$

sendo N_f o número de moles fixados na matriz e Cs a concentração final do sobrenadante¹⁰¹⁻¹⁰².

Essa equação é obtida pela regressão linear da isoterma de Langmuir, em que o gráfico Cs/N_f versus Cs gera uma reta de coeficiente angular correspondente a $1/N^s$ e o coeficiente linear é dado por $1/(N^sb)$. Então, os valores de N^s e b são obtidos através dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente.

3.7 Calorimetria

Foram realizadas titulações calorimétricas dos materiais sintetizados com solução de nitrato de cobre 0,050 mol dm⁻³ em um calorímetro isotérmico da Thermometric, modelo LKB 2277, mostrado na Figura 13.



Figura 13: Fotos do equipamento utilizado nas medidas calorimétricas.

Para a determinação da energia envolvida nessas interações foram pesadas, aproximadamente, 20 mg de cada amostra no vaso calorimétrico (Figura 13a), que sofreu a adição de 2,0 cm³ de água desionizada. O vaso calorimétrico foi acoplado à torre do sistema (Figura 13b) e inserido no canal do equipamento (Figura 13c). O sistema foi agitado vigorosamente e o controle de temperatura foi realizado com o auxílio de um banho termostatizado a (298,15 ± 0,20) K. Após a estabilização do canal do equipamento, foram realizadas vinte e uma adições de 10 μ L da solução de fons cobre. O efeito térmico da diluição da solução de cobre em água também foi determinado por titulação calorimétrica e descontado do valor integral. Através da equação modificada de Langmuir, os valores de entalpia dos processos (Δ H), assim como os valores de variação de energia livre de Gibbs (Δ G) e variação de entropia (Δ S), foram calculados, esta equação é mostrada abaixo.

$$\frac{X}{\Delta_R h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{\text{int}}h} + \frac{X}{\Delta_{\text{int}}h}$$

sendo que X corresponde à fração molar do íon metálico em solução no equilíbrio do processo, após cada adição de titulante, $\Delta_{int}h$ é a entalpia integral de reação (J g⁻¹), K é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e $\Delta_R h$ representa a entalpia específica do processo interativo^{90,103}.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Elementar

A primeira evidência de que as cadeias carbônicas das moléculas de etanolamina e dietanolamina foram efetivamente ancoradas nas estruturas inorgânicas foi fornecida pela análise elementar. Esta técnica apontou a presença dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) nos sólidos resultantes, que é conseqüência da presença de grupos orgânicos pendentes na estrutura inorgânica, indicando também as quantidades de cada um destes elementos nas matrizes. Os teores de nitrogênio obtidos foram utilizados para o cálculo das quantidades de moléculas orgânicas incorporadas nos materiais, relacionando a massa de nitrogênio em 1,0 g de material e dividindo-se este valor pela massa atômica deste elemento. Como cada molécula de sililante possui apenas um átomo de nitrogênio, este valor corresponde à quantidade de cadeias imobilizadas por massa de sólido, sendo aqui expresso como densidade de grupos funcionais imobilizados, ou grau de funcionalização (g). Estes cálculos não seriam totalmente confiáveis se fossem baseados nos percentuais de carbono, pois é possível que existam alguns grupos alcóxidos remanescentes que não sofreram reações de hidrólise e, assim, as quantidades de carbono nas cadeias pendentes não seriam constantes para todos os grupos. A presença de água adsorvida nas superfícies dos sólidos também impossibilita o cálculo do grau de funcionalização utilizando as quantidades de hidrogênio. Assim, os resultados obtidos pela análise elementar são mostrados na Tabela 1.

	C (%)	H (%)	N (%)	g (mmol g-1)
SiG	$7,73 \pm 0,08$	$1,45 \pm 0,03$	/	$1,07 \pm 0,01$
SiEM	$10,31 \pm 0,10$	$1,80 \pm 0,06$	$1,47 \pm 0,04$	$1,05 \pm 0,03$
SiET	$2,40 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,06$	$0,22 \pm 0,04$
SiDM	$11,86 \pm 0,05$	$2,50 \pm 0,09$	$1,24 \pm 0,00$	$0,89 \pm 0,00$
SiDT	$5,46 \pm 0,29$	$1,24 \pm 0,06$	$0,40 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$
FENi	$29,52 \pm 0,03$	$5,89 \pm 0,09$	$4,31 \pm 0,59$	$3,08 \pm 0,42$
FDNi	$25,16 \pm 0,07$	$5,70 \pm 0,72$	$3,15 \pm 0,00$	$2,25 \pm 0,03$
FECo	$34,26 \pm 0,25$	$6,12 \pm 0,20$	$4,64 \pm 0,07$	$3,31 \pm 0,05$
FDCo	$35,52 \pm 0,01$	$6,04 \pm 0,50$	$4,31 \pm 0,10$	$3,08 \pm 0,07$

Tabela 1: Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e densidade (g) de moléculas imobilizadas.

As sílicas modificadas apresentaram graus menores de funcionalização que os filossilicatos devido à rota sintética adotada, como, por exemplo, em SiEM e FECo, que são a sílica e o filossilicato com maiores densidades de grupos orgânicos, os valores são $1,05 \pm 0,03$ e $3,31 \pm 0,05$ mmol g⁻¹, respectivamente, ou seja, o grau de funcionalização alcançado no filossilicato é maior que o triplo do valor obtido na sílica funcionalizada. No caso dos filossilicatos utilizou-se o processo sol-gel, o que resultou em uma incorporação maior das moléculas orgânicas na estrutura do sólido. O processo sol-gel possibilita a formação da estrutura do polímero inorgânico simultaneamente à incorporação do agente sililante através de sucessivas reações de hidrólise e condensação. O ancoramento direto do agente sililante na superfície da sílica gel, por sua vez, possui algumas desvantagens em relação ao método citado anteriormente. Primeiramente, a superfície da sílica precisa ser ativada para que os grupos silanóis estejam livres para reagir com o agente sililante, mesmo assim, grande parte destes não está acessível para a reação, o que torna difícil a obtenção de um material com alto grau de funcionalização. Em segundo lugar, este processo exige que as condições de reação sejam bem controladas para evitar a presença de água, o que pode hidrolisar o agente sililante e, conseqüentemente, reduzir o rendimento da reação.

Dentre as sílicas, aquelas preparadas através da rota homogênea apresentaram maiores graus de funcionalização que as sintetizadas através da rota heterogênea, indicando, desde já, a maior eficiência da primeira rota no processo de funcionalização das estruturas. Esta tendência é bem evidente quando se compara a sílica funcionalizada com etanolamina pelo método homogêneo (SiEM) com a sílica modificada com a mesma molécula através da rota heterogênea (SiET), já que a primeira possui densidade de grupos orgânicos pendentes de $1,05 \pm 0,03$ mmol g⁻¹, que é um número bem superior aos $0,22 \pm 0,04$ mmol g⁻¹ existentes em SiET. Uma diferença de funcionalização de mesma magnitude foi observada na nas sílicas preparadas com dietanolamina através das duas rotas. Este fato é recorrente em trabalhos deste tipo, apesar da maior facilidade operacional da rota heterogênea¹⁰⁴⁻¹⁰⁷.

Um ponto relevante observado também nos resultados apontados por análise elementar é que, no geral, os materiais funcionalizados com a etanolamina apresentaram maiores densidades de grupos orgânicos pendentes. A sílica SiEM, por exemplo, exibe maior densidade de grupos orgânicos que a sílica modificada com dietanolamina através da mesma rota (SiDM), que possui densidade de $0,89 \pm 0,00$ mmol g⁻¹. O mesmo ocorre com os filossilicatos, onde os materiais FENi e FECo mostram densidades de grupos funcionais de $3,08 \pm 0,42$ e $3,31 \pm 0,05$ mmol g⁻¹, respectivamente, que são maiores que os valores $2,25 \pm 0,03$ e $3,08 \pm 0,07$ mmol g⁻¹ obtidos para FDNi

e FDCo, respectivamente. Esta tendência está provavelmente relacionada ao maior volume da molécula dietanolamina com relação ao da etanolamina, o que gera um impedimento estérico nos processos de modificação adotados para as sínteses dos materiais híbridos.

4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é um método de determinação rápido, econômico e não-destrutivo aplicado universalmente em análises estruturais. Pode ser usado tanto como fonte para a elucidação das relações qualitativas entre espécies¹⁰⁸. Esta técnica foi de grande utilidade para a constatação de que os agentes sililantes propostos foram efetivamente obtidos e que os mesmos foram ancorados nas estruturas dos materiais resultantes, por apresentar bandas referentes às vibrações das ligações de grupos pertencentes à parte orgânica dos materiais sintetizados¹⁰⁸.

As sínteses dos novos agentes sililantes ocorreram através das reações da espécie 3-glicidoxidopropiltrimetoxissilano com as moléculas etanolamina (E) e dietanolamina (D). Estas interações ocorrem porque as moléculas de E e D possuem em suas estruturas centros básicos amino, que agem na abertura do anel epóxido do precursor G, gerando, assim, moléculas maiores que são os agentes sililantes propostos¹⁰⁴. As Figuras 14 e 15 mostram os espectros de infravermelho dos componentes envolvidos nas sínteses dos agentes sililantes, assim como dos produtos finais das reações GE e GD.



Figura 14: Espectros na região do infravermelho de G (a), E (b), GE (c).



Figura 15: Espectros na região do infravermelho de G (a), D (d) e GD (e).

O que evidencia a interação do anel epóxido de G com as aminas e conseqüente formação dos agentes sililantes propostos é o fato de que os espectros das novas moléculas GE e GD não apresentam as bandas atribuídas às deformações axiais simétrica e assimétrica do anel epóxido que deveriam aparecer nas regiões de 1200 cm⁻¹ e 910 cm⁻¹, respectivamente, e que fazem parte do espectro de $G^{104,109}$.

Antes da análise dos resultados obtidos para as sílicas modificadas é desejável uma breve discussão a respeito do espectro de infravermelho da sílica gel, quando ainda não sofreu o processo de modificação, este espectro é mostrado na Figura 16.



Figura 16: Espectro na região do infravermelho da sílica gel original.
Como esperado, o espectro da sílica pura apresenta bandas típicas dos grupos constituintes da superfície e do interior de sua rede polimérica. Na região em torno de 3400 cm⁻¹ estão localizados os estiramentos dos grupos hidroxila dos silanóis, em ligações de hidrogênio entre si, e também de moléculas de água adsorvidas à superfície do óxido através de ligações de hidrogênio. A presença de água pode ser confirmada através da banda em 1630 cm⁻¹, referentes às deformações de moléculas de água ligadas à estrutura inorgânica. A banda intensa na região de 1100 cm⁻¹ é atribuída aos estiramentos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) internos à rede inorgânica. Uma banda fraca observada em 965 cm⁻¹ refere-se à deformação dos grupos Si-OH livres na superfície da rede inorgânica³⁷.

As sílicas modificadas com as moléculas etanolamina e dietanolamina através do processo homogêneo e heterogêneo apresentaram espectros bastante similares entre si, porém, como esperado, mostraram alterações marcantes com relação ao espectro da sílica pura, por apresentarem bandas relacionadas a novos grupos funcionais adquiridos pelos sólidos devido às incorporações de moléculas orgânicas durante os processos de funcionalização que geraram os materiais híbridos. Os espectros dos materiais SiEM e SiET, que são as sílicas modificadas com a molécula de etanolamina pelos métodos homogêneo e heterogêneo, respectivamente, são mostrados nas Figuras 17, enquanto os espectros na região do IV dos materiais SiDM e SiDT, as sílicas modificadas com dietanolamina pelos métodos homogêneo e heterogêneo, respectivamente, são exibidos na Figura 18.



Figura 17: Espectros na região do infravermelho das sílicas modificadas com etanolamina pelas rotas homogênea, SiEM (a) e heterogênea, SiET (b).



Figura 18: Espectros na região do infravermelho das sílicas modificadas com dietanolamina pelos métodos homogêneo, SiDM (c) e heterogêneo, SiDT (d).

Os espectros das sílicas funcionalizadas também apresentaram bandas na região de 3500 cm⁻¹, que, como no caso da sílica pura, são atribuídas à presença de moléculas de água adsorvidas nas superfícies dos sólidos por ligações de hidrogênio e também devido à presença de grupos silanóis que não sofreram reação. Porém, neste caso, estas bandas são intensificadas pela presença, também, de grupos OH provenientes das composições originais das moléculas de etanolamina e dietanolamina, que agora estão incorporadas às estruturas inorgânicas. Outra banda presente nos espectros é observada em 1630 cm⁻¹ e, como no caso da sílica pura, deve-se à presença de água nas superfícies dos compostos. A banda intensa na região de 1100 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento das ligações siloxanos (Si-O-Si) que formam o esqueleto estrutural do suporte inorgânico, a presença desta banda sugere que a composição da rede inorgânica inicial é mantida após os processos de modificação^{110,111}.

Nos espectros das sílicas modificadas com etanolamina e dietanolamina, SiET e SiDT, as bandas na região de 965 cm⁻¹, que são atribuídas à deformação dos grupos silanóis livres (Si-OH), são mais evidentes que nos espectros de SiEM e SiDM. Pode-se, então, relacionar a intensidade destas bandas com as quantidades de grupos silanóis dispersos nas superfícies dos compostos, levando à suposição de que o processo homogêneo de síntese foi mais efetivo, com relação à quantidade de moléculas imobilizadas, do que o processo heterogêneo, já que as modificações das superfícies ocorrem através de reações entre os grupos silanóis e os agentes sililantes. As bandas localizadas nas regiões de 2945 e 2869 cm⁻¹ não aparecem no espectro da sílica pura e são, neste caso, de fundamental importância para a constatação de que a funcionalização das estruturas foi obtida com êxito, já que estas bandas

são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações formadas entre átomos de carbono e hidrogênio⁹⁷.

As bandas referentes aos estiramentos das ligações N-H, que são esperadas nos espectros dos materiais funcionalizados com a etanolamina, não são observadas nos espectros de SiEM e SiET porque estão sobrepostas às bandas correspondentes aos estiramentos dos grupos hidroxila, que são muito intensas.

Todos os filossilicatos obtidos também foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e seus espectros são mostrados nas Figuras 19 e 20.

Os filossilicatos organofuncionalizados apresentaram espectros bastante similares, o que é esperado, já que todos devem possuir os mesmos grupos funcionais, como proposto. As bandas apresentadas por estes espectros mostraram-se mais intensas que aquelas dos espectros das sílicas modificadas devido ao fato dos filossilicatos possuírem maior quantidade de grupos orgânicos em suas estruturas.

Observam-se, em todos os espectros, bandas na região de 3500 cm⁻¹ referentes ao estiramento das ligações O-H presentes nos grupos orgânicos pendentes, provenientes das moléculas de etanolamina e dietanolamina, e também nas moléculas de água intercaladas entre as lamelas. Os filossilicatos possuem também grupos O-H em suas redes inorgânicas nos vértices não compartilhados das unidades octaédricas^{60,98}.



Figura 19: Espectros na região do infravermelho dos filossilicatos de níquel funcionalizados com etanolamina, FENi (a) e dietanolamina, FDNi (b).



Figura 20: Espectros na região do infravermelho dos filossilicatos de cobalto funcionalizados com etanolamina, FECo (c) e dietanolamina, FDCo (d).

As bandas intensas observadas em 2935 e 2870 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C-H, enquanto que uma pequena banda localizada na região de 1200 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação Si-C. A presença destas bandas confirma o efetivo ancoramento das cadeias orgânicas na estruturas inorgânicas. As bandas intensas observadas em 1035 e 1110 cm⁻¹ estão relacionadas aos estiramentos das ligações silício-oxigênio-silício, formadoras do esqueleto inorgânico dos filossilicatos^{60,98}.

As bandas na região de 1650 cm⁻¹ são atribuídas à vibração angular das moléculas de água ligadas à rede inorgânica. Para estes híbridos, a presença de oxigênio ligado aos átomos metálicos da estrutura inorgânica provoca a aparição de bandas de absorção em 670 cm⁻¹ e 630 cm⁻¹ devido às presenças das ligações Ni-O e Co-O, respectivamente. Os espectros ainda mostram algumas outras bandas características destes tipos de materiais, como as bandas que se encontram em 916 e 780 cm⁻¹ e são atribuídas às deformações das ligações Si-O e Si-C, respectivamente. A banda intensa e estreita mostrada na região de 1384 cm⁻¹ do espectro é atribuída à presença de grupos nitrato, provenientes dos sais utilizados para as sínteses dos materiais, que encontram-se intercalados entre as camadas das estruturas¹¹²⁻¹¹⁴.

4.3 Ressonância Magnética Nuclear

4.3.1 Silício

A ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo de ²⁹Si no estado sólido é uma ferramenta muito importante para a caracterização de materiais semelhantes aos sintetizados neste trabalho, pois permite diferenciar os átomos de silício presentes em suas estruturas de acordo com suas vizinhanças e, desta maneira, contribui significativamente para o entendimento da distribuição dos grupos orgânicos nas superfícies dos sólidos e para a confirmação da imobilização pela identificação de átomos de silício ligados a carbono. No caso do espectro de RMN da sílica pura, mostrado na Figura 21, aparecem apenas três sinais que são atribuídos às espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 . Estes sinais estão relacionados aos grupos siloxanos (silício ligado a quatro átomos de oxigênio), aos grupos silanóis isolados [(SiO)₃SiOH] e aos grupos silanóis geminais [Si(OSi)₂(OH)₂], respectivamente, estas conformações são mostradas na Figura 22. Estes sinais aparecem em valores aproximados de deslocamento químico de -110, -100 e -95 ppm, respectivamente¹¹⁵.



Figura 21: Espectro de RMN de ²⁹Si da sílica original.



Figura 22: Conformações do silício nas espécies Q^4 (a), Q^3 (b) e Q^2 (c).

As reações da sílica com os alcoxissilanos promovem o surgimento de novos picos referentes à presença de silício ligado a um grupo orgânico como resultado da imobilização do agente sililante. As novas formas de silício que ocorrem dependem da maneira como os alcoxissilanos estão ligados à superfície e são conhecidas como espécies T^3 , $T^2 e T^1$, que são as formas tri, bi e monodentadas, respectivamente¹¹⁶. Uma representação das conformações das espécies 'T' é mostrada na Figura 23.



Figura 23: Conformações das espécies T^1 (a), T^2 (b) e T^3 (c).

Os espectros de RMN de ²⁹Si das sílicas modificadas são mostrados na Figura 24. Nota-se marcante diferença com relação ao espectro da sílica pura, pois além dos picos referentes às espécies 'Q' há a presença de sinais nas regiões entre -70 e -50 ppm, as espécies 'T'. Estes sinais comprovam que os grupos orgânicos foram incorporados nas estruturas inorgânicas, pois dizem respeito a átomos de silício ligados a carbono.

Todos os espectros apresentaram quatro sinais característicos Q^3 , Q^4 , T^2 e T^3 nos mesmos valores de deslocamento químico. A presença das espécies Q^4 nestes espectros deve-se às ligações siloxano constituintes da rede inorgânica interna da sílica, enquanto que os sinais Q^3 aparecem devido à existência de grupos silanóis que não sofreram reações de condensação com os grupos metóxi dos agentes sililantes.

Os sinais em -64 e -56 ppm (T³ e T²), referentes aos silícios ligados a grupos orgânicos, mostraram a efetiva ligação entre os agentes sililantes sintetizados e a superfície da sílica gel. Os picos em -64 ppm são atribuídos aos átomos de silício representados pela espécie T^3 de fórmula R-Si-(OSi)₃, onde R corresponde à cadeia carbônica do agente sililante ancorado. Neste caso o agente sililante está ligado à rede inorgânica de maneira tridentada, ou seja, todos seus grupos alcóxidos sofreram reações de condensação. O outro pico em -56 ppm correspondente à espécie T^2 que também pode ser escrita como R-Si-(OSi≡)₂-(X), sendo X um grupo hidroxila (-OH) ou grupo metóxi (-OCH₃) que não sofreu posterior reação de hidrólise após processo de lavagem e secagem dos materiais⁴⁹. Os grupos orgânicos, então, aqui neste caso, estão ligados de maneira bidentada à rede inorgânica, sendo que apenas dois dos grupos alcóxidos do agente sililante sofreram reações de condensação. Nenhum dos espectros das sílicas modificadas apresentou a espécie T¹, mostrando que as rotas de síntese adotadas foram eficientes no que diz respeito à obtenção de bom grau de condensação entre os grupos silanóis e os grupos metóxi dos agentes sililantes.



Figura 24: Espectros de RMN do núcleo de ²⁹Si das sílicas modificadas SiEM (a), SiET (b), SiDM (c) e SiDT (d).

As intensidades dos sinais $T^2 e T^3$ em relação aos sinais $Q^3 e Q^4$ podem ser relacionados com as quantidades de grupos orgânicos ligados ao silício, e, desta maneira, é proporcional ao grau de funcionalização de cada material. Nota-se, nos espectros dos materiais SiEM e SiDM, que os sinais $T^2 e T^3$ apresentaram-se mais intensos que os mesmos sinais nos espectros dos materiais SiET e SiDT. Como os dois primeiros foram sintetizados através da rota homogênea, pode-se concluir que esta rota foi mais eficiente no processo de modificação do que a rota heterogênea, reforçando tendências já apontadas por análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho.

Os espectros de RMN de ²⁹Si dos filossilicatos de níquel e cobalto, exibidos nas Figuras 25 e 26, respectivamente, mostram sinais nas regiões de -66 e -57 ppm que são atribuídos às espécies T³ e T², mostrando a existência de cadeias orgânicas covalentemente ligadas ao átomo de silício, comprovando a efetividade do processo de funcionalização. Os filossilicatos do tipo talco, como os preparados neste trabalho, não apresentam em suas estruturas, as espécies Q, que são caracterizadas por bandas que aparecem na região entre -110 e -90 ppm do espectro, pois não existem, na rede inorgânica, átomos de silício que não estejam ligados a grupos orgânicos, já que as únicas fontes de silício utilizadas nas sínteses dos materiais foram os agentes sililantes preparados³². Uma representação ilustrativa desta configuração é mostrada na Figura 27.



Figura 25: Espectros de RMN de ²⁹Si para os filossilicatos de níquel FENi (a) e FDNi (b).



Figura 26: Espectros de RMN de ²⁹Si para os filossilicatos de cobalto FECo (c) e FDCo (d).



Figura 27: Representação bidimensional de duas lamelas dos filossilicatos de níquel funcionalizados, indicando as presenças das espécies T^1 , $T^2 \in T^3$, em que R representa os grupos orgânicos pendentes.

4.3.2 Carbono

Espectros de RMN do núcleo de ¹³C no estado sólido indicam o ambiente químico de cada carbono pertencente às cadeias pendentes nas estruturas da sílica e dos filossilicatos. A análise dessa vizinhança permite identificar a configuração com que as cadeias orgânicas foram incorporadas à rede inorgânica de cada híbrido. Os sinais apresentados por cada espectro dos materiais indicaram que os agentes sililantes estão ligados covalentemente às estruturas inorgânicas¹¹¹. Os espectros de RMN de ¹³C das sílicas modificadas com etanolamina em meios homogêneo (SiEM) e heterogêneo (SiET) são mostrados na Figura 28.

Ambos os espectros exibem sinais nas mesmas regiões, com valores de deslocamento químicos de 10,7; 24,2; 61,6 e 74,2 ppm^{110,111}. Esta equivalência dos valores de deslocamento dos picos comprova a semelhança das estruturas formadas, já que os dois materiais sintetizados através das duas rotas diferentes devem possuir as mesmas estruturas finais, como já proposto.

A estrutura inserida nos espectros mostra que a conformação proposta da cadeia orgânica ligada à matriz inorgânica está em boa concordância com os sinais gerados. O espectro da sílica funcionalizada em condições heterogênea, SiET, entretanto, apresenta um pico a mais que o espectro de SiEM, localizado na região de 50 ppm. Este fato pode refletir a existência de grupos epóxido que não sofreram abertura pela ação dos centros básicos das aminas, neste caso o carbono 6 corresponde a um dos carbonos ligados ao oxigênio do anel. Estes dados comprovam que, através da rota heterogênea, alguns grupos epóxi não sofrem abertura pela ação das aminas, resultando também em uma menor quantidade de grupos orgânicos contendo átomos de nitrogênio, como mostra a análise elementar.



Figura 28: Espectros de RMN de ¹³C das sílicas modificadas com etanolamina através das rotas homogênea, SiEM (a) e heterogênea, SiET (b).

Os espectros de RMN dos núcleos de ¹³C das sílicas modificadas com dietanolamina, SiDM e SiDT, exibidos na Figura 29, mostram sinais com os valores de deslocamento químico nas mesmas regiões, que são também as mesmas regiões observadas nos espectros de SiEM e SiET, os deslocamentos químicos correspondem a 8,5; 23,3; 58,8 e 72,8 ppm^{117,118}. Apesar de etanolamina e dietanolamina serem compostos diferentes, eles possuem carbonos em ambientes químicos parecidos devido à semelhança de suas estruturas, a dietanolamina possui apenas um grupo etóxi, a mais, ligado ao átomo de nitrogênio. Devido a esta característica o sinal correspondente ao carbono 8, ligado ao grupo hidroxila terminal, desloca-se para regiões de campo mais alto, já que a influência da eletronegatividade do nitrogênio é amenizada pela introdução do grupo orgânico etóxi adicional. Nota-se, também para o caso do espectro de SiDT, a aparição do sinal na região de 50 ppm, devido à presença de grupos epóxido que não sofreram clivagem. Os sinais mostrados nos espectros das sílicas modificadas com a dietanolamina também apresentaram boa concordância com a conformação estrutural da cadeia orgânica ligada à superfície proposta, como mostrada pela numeração da representação estrutural inserida na Figura 29.

Os filossilicatos também foram analisados através da técnica de ressonância magnética nuclear do núcleo de carbono, apresentando, em todos os casos, sinais com valores de deslocamento químico nas mesmas regiões que aqueles obtidos para as sílicas modificadas, mostrando que as estruturas orgânicas estão ligadas da mesma maneira também nestas matrizes. Os espectros de RMN dos filossilicatos de níquel são apresentados na Figuras 30.



Figura 29: Espectros de RMN de ¹³C das sílicas modificadas com dietanolamina através do método homogêneo, SiDM (a) e heterogêneo, SiDT (b).



Figura 30: Espectros de RMN de ¹³C dos filossilicatos de níquel modificados com etanolamina, FENi (a) e dietanolamina, FDNi (b).

Os sinais encontrados nos espectros de FENi e FDNi encontram-se nas mesmas regiões, correspondendo aos deslocamentos químicos de 10,2; 24,1; 61,5 e 74,0 ppm e são atribuídos da forma como as estruturas anexadas na Figura 30 sugerem, mostrando que as configurações estruturais dos grupos orgânicos ancorados estão em boa concordância com os sinais obtidos nos espectros^{117,118}. Em todos os casos, tanto para as sílicas, como para os filossilicatos, nota-se que ocorre mudança no valor de deslocamento químico do carbono 8 quando há a presença de uma outra cadeia orgânica ligada ao nitrogênio, ou seja, quando a molécula imobilizada é a dietanolamina. Este comportamento deve-se à mudança de ambiente químico que este carbono sofre quando há a adição da nova cadeia. Outra característica interessante encontrada nos espectros de FENi e FDNi é o aumento da intensidade dos picos referentes aos carbonos 7 e 8 quando a molécula imobilizada é a dietanolamina, este aumento é esperado, pois a dietanolamina possui maior quantidade de carbonos neste ambientes químicos, com relação à etanolamina.

Os quatro sinais no espectro de FECo apresentaram deslocamentos químicos de 12,9; 22,5; 60,2 e 74,4 ppm, sendo que o material FDCo apresentou sinais com valores de deslocamento nas mesmas regiões. Estes sinais também estão bem próximos dos sinais obtidos para todos os outros materiais aqui estudados. Os comportamentos observados nos espectros de RMN de ¹³C dos filossilicatos de níquel se repetiram nos espectros dos filossilicatos de cobalto, que são mostrados na Figura 31.



Figura 31: Espectros de RMN de ¹³C dos filossilicatos de cobalto modificados com etanolamina, FECo (a) e dietanolamina, FDCo (b).

Com os resultados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho, que revelaram os grupos funcionais presentes nos sólidos, e com os resultados mostrados pela ressonância magnética nuclear dos núcleos de ²⁹Si e ¹³C, que elucidaram como as cadeias orgânicas estão ligadas às matrizes, foi possível inferir como ocorreram as formações dos agentes sililantes propostos, assim como se processou a incorporação destes agentes nos sólidos estudados, estes resultados são relatados a seguir.

As equações químicas que representam as reações das sínteses dos agentes sililantes finais são mostradas na Figura 32.



Figura 32: Equações das sínteses dos agentes sililantes utilizados nas modificações das estruturas da sílica e dos filossilicatos.

De acordo com estas equações, a abertura do anel epóxido do precursor 3-glicidoxidopropiltrimetoxissilano ocorre através da ação dos centros básicos nitrogênio presentes nas moléculas de etanolamina e dietanolamina, e não dos oxigênios, formando as estruturas finais dos agentes sililantes mostradas⁶⁶⁻⁶⁸. Ficam, então, posicionados nas extremidades das cadeias formadas de ambos os agentes, os grupos OH, enquanto os átomos de nitrogênio ficam localizados no meio das cadeias carbônicas. Tanto os oxigênios dos grupos hidroxila, quanto os átomos de nitrogênio são os centros responsáveis pela efetividade dos materiais formados na adsorção de cátions metálicos. As modificações das sílicas utilizando esses novos agentes sililantes foram efetuadas através das duas rotas sintéticas mencionadas anteriormente, ou seja, as rotas homogênea e heterogênea. Desta maneira, quatro sílicas modificadas foram obtidas, sendo que, dentre estas, aquelas modificadas com o mesmo agente possuem as mesmas estruturas finais, não importando a rota de síntese adotada.

Na rota homogênea, após a formação dos agentes sililantes, ou seja, após a incorporação das moléculas de etanolamina e dietanolamina na cadeia carbônica do precursor G, estes reagiram com a superfície da sílica, como sugere a Figura 33, formando os materiais finais.



Figura 33: Esquemas de ancoramento dos agentes sililantes sintetizados na superfície da sílica gel através da rota homogênea.

Ainda, através da rota heterogênea, primeiramente o precursor G foi ancorado na superfície da sílica pela condensação entre os grupos silanóis da superfície e os grupos metóxi do agente. Esta reação é representada pela equação mostrada na Figura 34.



Figura 34: Ancoramento do precursor 3-glicidoxidopropiltrimetoxissilano na superfície da sílica.

O sólido gerado nesta primeira etapa é então submetido à reação com a etanolamina e a dietanolamina, separadamente, formando as estruturas finais. Esta etapa da síntese heterogênea é mostrada na Figura 35.



Figura 35: Incorporação das moléculas de etanolamina e dietanolamina no agente sililante ancorado.

As análises espectroscópicas aplicadas, então, foram de grande valia para a elucidação das estruturas finais dos sólidos formados e também das reações que se processaram para que estas estruturas fossem alcançadas.

4.4 Termogravimetria

A termogravimetria fornece dados referentes à estabilidade térmica dos materiais sintetizados, da temperatura de degradação dos grupos pendentes ligados às estruturas e, também, da quantidade de moléculas imobilizadas, reforçando as informações quantitativas já indicadas por análise elementar e pelos métodos espectroscópicos. Através da termogravimetria se pode, também, estimar a quantidade de grupos silanóis disponíveis na superfície da sílica gel^{119,120}. Dados como esses auxiliam de maneira importante no planejamento estequiométrico de uma reação específica na superfície do polímero inorgânico, de modo que essa informação é fundamental para efetuar reações de imobilização em superfície ou qualquer outro processo desejado.

Nesta técnica, uma quantidade definida de cada amostra é submetida a um aumento gradual da temperatura em um forno, sob atmosfera controlada, e a perda de massa produzida pelos processos decorrentes deste aumento de temperatura é detectado por uma termobalança. Este procedimento gera curvas termogravimétricas, que representam a perda de massa de amostra em função da temperatura do forno.

A curva termogravimétrica da sílica pura, mostrada na Figura 36, indica a primeira perda de massa de 0,7 % devido à liberação de moléculas de água adsorvidas em sua superfície através de ligações de hidrogênio, seguida por outra perda em função da condensação dos grupos silanóis, formando novas ligações siloxano na estrutura final do óxido inorgânico e concomitante liberação de moléculas de água^{98,99}. Este teor de perda de água corresponde a 2,0 %.

As curvas termogravimétricas das sílicas organofuncionalizadas SiEM, SiET, SiDM e SiDT são apresentadas na Figura 36. Em todos os casos, entre a temperatura ambiente até 550 K ocorre perda de massa atribuída à saída de moléculas de água fisissorvidas na superfície do sólido por ligações de hidrogênio. Apesar dos materiais terem sido secos sob vácuo durante 4 h antes da análise, os grupos silanóis, que não reagiram com o agente sililante, possuem grande facilidade de adsorver moléculas de água. Desta maneira, torna-se muito difícil a obtenção de superfícies totalmente isentas de água^{121,122}.

A sílica modificada com etanolamina pelo método homogêneo, SiEM, apresentou perda de massa total de 18,0 % no processo de aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura de 1273 K, já a perda de SiET foi de 6,8 %, enquanto as perdas de SiDM e SiDT foram de 23,7 % e 11 %, respectivamente, no mesmo intervalo de temperatura. Esta perda é o resultado global da combinação dos eventos de decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado, associada à perda de água adsorvida e à condensação dos grupos silanóis remanescentes, formando ligações siloxano.

Dentre as sílicas modificadas, a que apresentou maior perda de massa foi SiDM seguida por SiEM, estes materiais correspondem àqueles sintetizados pela rota homogênea. A maior parcela de massa perdida na análise diz respeito à decomposição da parte orgânica, e, desta maneira, a maior perda de massa destes materiais significa que estes possuem maiores quantidades de grupos orgânicos pendentes em suas estrutura quando comparados com SiET e SiDT, preparados através da rota heterogênea. Estes resultados de termogravimetria para as sílicas modificadas confirmam, novamente, a maior eficiência do processo homogêneo frente ao processo heterogêneo no ancoramento das moléculas orgânicas na superfície da sílica gel.



Figura 36: Curvas termogravimétricas das sílicas organofuncionalizadas SiDM (a), SiEM (b), SiDT (c), SiET (d) e da sílica pura (e).

As derivadas das curvas termogravimétricas são de grande valia, pois indicam mais claramente os sinais para cada inflexão da curva, mostrando quantos eventos de perda de massa ocorreram, efetivamente, nas análises dos É 37, materiais. mostrada, Figura exemplo, na como a curva termogravimétrica do material SiEM juntamente com sua derivada. Na curva derivada pode-se ver, claramente, que ocorrem três eventos sucessivos de perda de massa. O primeiro deles, referente à liberação de água adsorvida, ocorre no intervalo de 355 a 480 K, enquanto que o segundo evento ocorre no intervalo de 500 a 930 K, esta perda é atribuída à decomposição dos grupos orgânicos pendentes nas estruturas orgânicas dos materiais.



Figura 37: Curva termogravimétrica da sílica modificada com etanolamina pelo método homogêneo, SiEM, e sua respectiva derivada.

O terceiro evento de perda de massa, decorrente da condensação dos grupos silanóis em grupos siloxanos, ocorre no intervalo de temperatura de 1000 a 1175 K.

Estudos semelhantes com as derivadas das curvas termogravimétricas das demais sílicas modificadas foram realizados e todos os resultados obtidos estão listados na Tabela 2.

Todas as sílicas organofuncionalizadas apresentaram perdas de massa em intervalos de temperatura próximos, diferenciando, apenas, pela magnitude da perda, principalmente no segundo evento.

SiX	Δm / %	ΔΤ / Κ
SiEM	2,1	356 - 478
	15,4	502 - 930
	0,5	1002 - 1176
SiET	2,2	304 - 489
	4,0	519 - 950
	0,6	987 – 1144
SiDM	3,2	312 - 442
	18,2	517 – 947
	2.3	980 - 1187
SiDT	2,0	323 - 479
	7,8	528 - 959
	1,2	1005 – 1189

Tabela 2: Percentuais de perdas de massa (Δ m) relacionadas à variação de temperatura (Δ T) das sílicas modificadas (SiX).

As curvas termogravimétricas dos filossilicatos híbridos FENi, FDNi, FECo e FDCo, apresentadas na Figura 38, mostram perdas de massa total de 55,7; 59,6; 56,3 e 55,2 %, respectivamente, que, diferentemente do observado para as sílicas modificadas, são valores bastante próximos uns dos outros. Essa perda de massa total dos materiais é atribuída à combinação dos eventos de decomposição da cadeia orgânica do agente sililante, à liberação de moléculas de água e à formação de óxidos inorgânicos⁹⁸.

As perdas de massa totais dos filossilicatos organofuncionalizados foram bem maiores que as observadas para as sílicas modificadas, o que confirma, mais uma vez os resultados apontados pela análise elementar e pelos métodos espectroscópicos de que os filossilicatos possuem maiores densidades de grupos orgânicos pendentes que as sílicas funcionalizadas. Este resultado confirma a superioridade do processo sol-gel frente aos processos de ancoramento direto utilizados nas sínteses das sílicas, com relação aos graus de funcionalização obtidos.

As derivadas das curvas termogravimétricas dos filossilicatos mostram, em todos os casos, três sinais referentes às perdas de massa, que estão relacionadas, no primeiro caso, à liberação de moléculas de água adsorvidas nas superfícies dos sólidos e entre as lamelas, enquanto a segunda perda corresponde à decomposição dos grupos orgânicos pendentes nas estruturas dos materiais, juntamente com adicional liberação de moléculas de água adsorvidas. Já o terceiro sinal é devido ao colapso da estrutura inorgânica, formando óxidos SiO₂ e NiO. Como exemplo, a derivada da curva termogravimétrica do material FDNi é mostrada na Figura 39. As derivadas das curvas dos outros filossilicatos modificados seguiram o mesmo padrão.



Figura 38: Curvas termogravimétricas dos filossilicatos organofuncionalizados FDNi (a), FENi (b) FECo (c) e FDCo (d)



Figura 39: Curva termogravimétrica do filossilicato de níquel modificado com dietanolamina, FDNi, e sua respectiva derivada.

A Tabela 3 mostra, para cada filossilicato, os intervalos de temperatura em que ocorre cada uma das três perdas de massas e a respectiva quantidade.

FX	Δm / %	ΔΤ / Κ
FENi	8,1	311 - 473
	41,4	492 - 790
	6,2	809 - 1017
FDNi	16,3	306 - 476
	39,0	494 - 730
	4,3	775 – 1037
FECo	4,9	311 - 483
	42,2	497 - 834
	9,2	878 – 1090
FDCo	5,4	342 - 443
	40,1	473 - 825
	9,7	835 - 1097

Tabela 3: Percentuais de perdas de massa (Δ m) relacionadas à variação de temperatura (Δ T) dos filossilicatos organofuncionalizados (FX).

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 3 pode-se dizer que a quantidade de massa perdida pelos filossilicatos devido à liberação de moléculas de água adsorvidas é maior que no caso das sílicas. Este fato devese à maior quantidade de água que pode estar adsorvida nos filossilicatos, pois, além das superfícies, estes ainda possuem regiões interlamelares com superfícies internas que contém átomos de oxigênio, que podem fazer ligações de hidrogênio com moléculas de água. Esta característica dos filossilicatos ainda colabora com a explicação para que o material FDNi apresentasse maior perda de massa total em comparação com os outros filossilicatos, mesmo sendo este o filossilicato com menor densidade de grupos orgânicos, como mostrado por análise elementar. O sólido FDNi apresentou maior perda de massa relacionada à perda de moléculas de água adsorvidas que os outros filossilicatos por possuir maior distância interlamelar, como é demonstrado por difratometria de raios X, descrita na próxima seção.

4.5 Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X é uma técnica utilizada na identificação e caracterização de fases cristalinas a partir de seus padrões difratométricos. O raio X é uma radiação eletromagnética de alta energia e de comprimento de onda pequeno, entre 10 e 10.000 pm, da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os átomos formadores da rede cristalina dos sólidos. Sendo assim, através dos fenômenos de difração desta radiação nos planos de átomos das redes cristalinas dos sólidos são gerados difratogramas com picos característicos de cada plano componente da estrutura, possibilitando, assim, a identificação destes planos e elucidação da estrutura cristalina do sólido analisado¹²³.

Esta técnica foi utilizada, então, para verificar se os filossilicatos sintetizados adquiriram, realmente, estrutura 2:1 trioctaédrica similar à do talco natural, como proposto inicialmente, mesmo possuindo grupos orgânicos incorporados às suas redes inorgânicas. Os planos basais que compõem as redes cristalinas dos materiais híbridos foram identificados de acordo com os valores de 2 Θ de cada pico mostrado nos difratogramas dos sólidos, mostrados
na Figura 40. Além dos planos característicos, também é possível obter os valores dos espaçamentos entre duas lamelas consecutivas, constituindo a distância interlamelar (d) através das posições dos picos referentes ao plano 001 de cada difratograma, utilizando a lei de Bragg. Esta característica do espectro é bastante útil neste trabalho, pois, como esperado, os grupos orgânicos pendentes, além de se distribuir nas superfícies dos sólidos, também se posicionam nas regiões interlamelares, provocando certa desordem e variação nos valores esperados de d^{124} .

Os difratogramas de todos os materiais mostram quatro picos bem definidos que são, exatamente, os esperados para filossilicatos organofuncionalizados com a estrutura 2:1 trioctaédrica¹²⁵. O primeiro pico na região entre 5 e 10 ° representa o plano cristalográfico (001), que é paralelo à estrutura da lamela do filossilicato, sendo que a distância entre os planos deste grupo é a própria distância interlamelar.

Outro pico de fundamental importância para a análise das estruturas dos filossilicatos é o sinal associado ao plano (060), que aparece nos difratogramas nos valores de 2θ em 60°. A presença deste plano indica que os filossilicatos sintetizados possuem estruturas trioctaédricas, ou seja, todos os sítios octaédricos estão ocupados pelos átomos de níquel ou cobalto. Neste caso, diferentemente de uma estrutura dioctaédrica, há a presença de planos atômicos paralelos regulamente distribuídos que englobam os átomos metálicos. A reflexão (020) em 20° também é observada e tem relevância para este tipo de material por conferir característica de compostos organominerais¹²⁶. Diferentemente de compostos com estruturas altamente cristalinas, os picos dos difratogramas dos filossilicatos organofuncionalizados apresentam-se largos, pois ocorre significante perturbação estrutural

provocada pela inserção das moléculas orgânicas entre as lamelas ou mesmo nas superfícies¹²⁶.



Figura 40: Difratogramas dos filossilicatos FENi (a), FDNi (b), FECo (c) e FDCo (d).

Em função do valor do ângulo basal, plano (001), foi possível calcular as distâncias entre duas lamelas consecutivas (**d**) dos filossilicatos. Esse valor é definido como a distância entre os extremos superiores de duas lamelas consecutivas, como mostrado na Figura 41. As distâncias interlamelares dos híbridos FENi, FDNi, FECo e FDCo, com valores de 20 em 8,7 °; 7,7 °; 9,3 ° e 8,1 °, foram calculadas dando 1015, 1147, 950 e 1090 pm, respectivamente.



Figura 41: Representação esquemática das lamelas dos filossilicatos com a indicação dos limites que determinam os valores das distâncias interlamelares (d).

A distância interlamelar de um composto natural como o talco, de estrutura similar às sintetizadas neste trabalho, corresponde a 934 pm. Todas as estruturas obtidas apresentaram valores de **d** maiores que a do talco natural, este resultado é esperado devido à incorporação dos grupos orgânicos volumosos nas estruturas, inclusive nas regiões interlamelares, provocando o aumento desses valores¹²⁷.

Ainda nesta questão, os resultados apontados por esta técnica mostram que os valores de **d** para os materiais FDNi e FDCo são maiores que para FENi e FECo, este comportamento é esperado pelo fato de que a molécula de dietanolamina deve ocupar um volume maior que a etanolamina.

Todos estes resultados juntos, portanto, inferem que as cadeias orgânicas estão, de fato, ocupando os espaços interlamelares dos sólidos e que, devido à magnitude do aumento dos valores de **d**, há a indicação de que os grupos pendentes encontram-se em uma conformação inclinada¹¹⁶. Ainda, pode-se dizer que há formação de ligações de hidrogênio entre os grupos terminais OH das cadeias orgânicas e os oxigênios das lamelas da estrutura, fazendo com que a interação entre as lamelas consecutivas aumente, forçando os grupos orgânicos a adquirirem a conformação citada anteriormente.

Nos espectros não se observa qualquer sinal que possa estar relacionado à presença de hidróxido de níquel ou cobalto. Esta hipótese é levantada pelo fato de que a preparação é feita em condições altamente alcalinas, formando, então, os hidróxidos de níquel e cobalto durante as sínteses. No entanto, a estrutura do hidróxido de níquel, por exemplo, estaria caracterizado por picos associados a 2 θ iguais a 18,8; 33,2; 38,8; 51,9; 59,3 e 62,3 °, correspondentes aos planos (001), (100), (101), (102) (110) e (111), respectivamente¹²⁸ e estes picos não estão presentes nos difratogramas mostrados na Figura 40, o que sugere que, nem ao menos, ocorre uma mistura de fases. O hidróxido de

níquel foi sintetizado nas mesmas condições dos filossilicatos modificados, sem a adição dos agentes sililantes, e o difratograma do material resultante é mostrado na Figura 42.



Figura 42: Difratograma do hidróxido de níquel sintetizado nas mesmas condições dos filossilicatos.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito versátil utilizada rotineiramente para análises microestruturais de materiais sólidos, esta análise gera imagens bastante representativas e de fácil interpretação. A grande vantagem do microscópio eletrônico de varredura em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (atualmente existem instrumentos com até 1 nm), enquanto que no microscópio ótico a resolução é de 0,5 μ m.

As micrografias dos filossilicatos de níquel, FENi e FDNi, juntamente com as micrografias dos filossilicatos de cobalto, FECo e FDCo, são mostradas pela Figura 43. Todas estas mostram algumas partículas referentes a cada material analisado, indicando a obtenção de partículas bem formadas, característica esta comum a estruturas geradas a partir do processo sol-gel¹²⁹. A cristalinidade dos materiais obtidos, como indicado pela difratometria de raios X, mostrou-se baixa devido à incorporação das moléculas orgânicas nas estruturas, este fato é mais evidente na estrutura de FDNi, pois a incorporação da molécula de dietanolamina provoca um desarranjo maior na rede cristalina em razão de seu maior volume quando comparada à etanolamina¹³⁰.

As partículas formadas não apresentaram, entretanto, formatos constantes e nem distribuições regulares de tamanhos, estas características podem estar vinculadas aos métodos utilizados na preparação destes materiais, pois os géis obtidos no final da reação foram secos e os produtos foram triturados em almofariz.



(a)

(b)



Figura 43: Micrografias dos compostos FENi (a), FDNi (b), FECo (c) e FDCo (d).

4.7 Adsorção

4.7.1 Bário

Com a abertura do anel epóxido do precursor através da reação com os centros básicos amino das moléculas etanolamina e dietanolamina, ficam disponíveis os centros básicos de Lewis nitrogênio e oxigênio das cadeias pendentes presas ao esqueleto inorgânico. Estes centros promovem a adsorção de cátions dissolvidos em meio aquoso, que neste caso, agem como ácidos de Lewis. Durante o processo de adsorção ocorre a formação de complexos com os metais de transição divalentes, onde as coordenações ocorrem através dos pares de elétrons disponíveis, pertencentes aos átomos de oxigênio ou nitrogênio^{131,132}.

O efeito complexante das matrizes modificadas com os agentes sililantes foi testado no processo de adsorção de íons bário, para isto, os materiais foram submetidos ao contato com várias soluções de diferentes concentrações. A quantidade de íons bário ainda presentes em solução após processo de adsorção, foi medida através da técnica de espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP-OES).

Com os valores da concentração de íons sobrenadantes (Cs), calcularam-se os números de moles fixos do metal nas superfícies das sílicas (n_f) através da expressão:

$\mathbf{n}_{\mathrm{f}} = (\mathbf{n}_{\mathrm{i}} - \mathbf{n}_{\mathrm{s}}) / \mathbf{m}$

sendo, n_i e n_s as quantidades inicial e em equilíbrio de íons em solução, e *m* é a massa da matriz funcionalizada^{4,5,98,101,131}.

As isotermas de adsorção de íons bário para sílicas modificadas são mostradas na Figura 44. Todas as isotermas seguiram o comportamento esperado pela equação de Langmuir variando, somente, quanto à intensidade de adsorção.



Figura 44: Isotermas da interação de bário com as sílicas modificadas SiDT (a), SiET (b), SiEM (c) e SiDM (d).

De acordo com as isotermas, dentre as sílicas, a que apresenta maior capacidade de adsorção de íons bário é SiDM, seguida por SiEM, enquanto que SiDT e SiET mostraram capacidades de adsorção bastante próximas entre si e bem inferiores às outras duas. O fato de SiDM e SiEM apresentarem maiores valores de adsorção já é esperado, pois os dois primeiros possuem maiores densidades de grupos orgânicos pendentes, e, conseqüentemente, maior quantidade de centros básicos disponíveis. É importante ressaltar que estes dois materiais foram preparados através do método homogêneo.

O material SiDM ainda mostra maior capacidade de adsorção que SiEM, pois possui dois oxigênios próximos nas extremidades das cadeias pendentes, promovendo um efeito quelante que torna o processo de adsorção mais intenso e ainda possui um centro básico oxigênio a mais que SiEM. Esta característica torna-se, então, um fator importante, pois os íons bário são ácidos duros, e é esperado que a adsorção destes íons ocorra através dos oxigênios, que são bases mais duras que o nitrogênio. Todos estes fatores também fazem com que SiDT apresente uma ligeira maior capacidade de adsorção que SiET.

Importantes parâmetros relacionados aos processos de adsorção entre as superfícies e os íons metálicos, como, por exemplo, o número de íons, em moles, necessários para a formação da monocamada sobre a superfície (N^s) e a constante de equilíbrio correspondente ao processo de adsorção (b), que são obtidos através das linearizações das isotermas de Langmuir.

As linearizações das isotermas de Langmuir são obtidas através da equação modificada de Langmuir, que é dada pela expressão^{101,133}:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^s} + \frac{1}{N^s b}$$

sendo C_s a concentração do cátion sobrenadante no equilíbrio, N_f o número de moles de íons fixos nas superfícies dos sólidos, N^s a quantidade máxima de soluto adsorvido necessário para a formação da monocamada e b é a constante

de equilíbrio relacionada ao processo. Através dos valores dos coeficientes angular e linear da reta de Cs/N_f em função de Cs, foi possível o cálculo dos valores de N^s e b, respectivamente.

Na Figura 45 é mostrada a isoterma linearizada do material SiEM, sendo que as linearizações das isotermas das outras sílicas funcionalizadas seguiram o mesmo comportamento. Os resultados obtidos através da linearização destas curvas são mostradas na Tabela 4.



Figura 45: Forma linearizada da isoterma de adsorção de SiEM com íons bário.

Os estudos de adsorção dos filossilicatos com íons bário também foram realizados e as isotermas de adsorção mostradas na Figura 46. Os resultados indicam que o material FDNi apresentou maior capacidade de adsorção seguido pelo outro filossilicato de níquel funcionalizado com etanolamina, FENi. Os filossilicatos de cobalto, FDCo e FECo, mostraram capacidades de adsorção inferiores aos outros dois materiais, sendo que FDCo adsorveu mais que FECo, como é de se esperar pelo fato de que FDCo foi funcionalizado com dietanolamina e, por isso, possui centros básicos a mais e um centro quelante na extremidade da cadeia orgânica pendente.



Figura 46: Isotermas de adsorção de íons bário para os filossilicatos FECo (a), FDCo (b), FENi (c) e FDNi (d).

A tendência dos filossilicatos de níquel adsorverem mais íons bário que os filossilicatos de cobalto, quando considerando filossilicatos com grupos orgânicos equivalentes, pode estar relacionado com a distância interlamelar das estruturas e, conseqüentemente, com a disponibilidade dos centros básicos que estão localizados nesta região. Os resultados mostrados pelos difratogramas dos compostos dizem que os filossilicatos de níquel possuem maiores distâncias interlamelares que os filossilicatos de cobalto funcionalizados com as mesmas moléculas. Desta maneira, o acesso dos íons bário, que possuem raios iônicos grandes (136 pm)¹³⁴, aos centros básicos pendentes que estão localizados nas regiões interlamelares dos filossilicatos de cobalto de cobalto é mais difícil de ocorrer que no caso dos filossilicatos de níquel.

Como observado no caso das sílicas modificadas, os filossilicatos funcionalizados com a dietanolamina apresentaram maiores capacidades de adsorção que os filossilicatos de mesma composição estrutural funcionalizados com a etanolamina, devido a razões descritas anteriormente.

A forma linearizada da isoterma de FDNi é mostrada na Figura 47. As linearizações das isotermas dos outros filossilicatos seguiram o mesmo padrão mostrado. A partir das linearizações foi possível obter os valores de N^s e b, que estão listados na Tabela 4.



Figura 47: Forma linearizada da isoterma de adsorção de íons bário para o filossilicato de níquel funcionalizado com a dietanolamina FDNi.

Mt	N ^s / mmol g ⁻¹		
SiEM	0,61 ± 0,06		
SiET	$0,20 \pm 0,02$		
SiDM	$1,05 \pm 0,13$		
SiDT	$0,28 \pm 0,03$		
FENi	$0,54 \pm 0,05$		
FDNi	$0,81 \pm 0,01$		
FECo	$0,43 \pm 0,06$		
FDCo	$0,53 \pm 0,05$		

Tabela 4: Dados de adsorção máxima (N^s) da interação das matrizes (Mt) com íons bário em solução aquosa.

De acordo com os dados da Tabela 4, o material que apresentou maior eficácia na adsorção dos cátions metálicos de bário foi a sílica modificada com dietanolamina pela rota homogênea (SiDM), seguido pelo filossilicato de níquel também modificado com dietanolamina (FDNi). Este comportamento torna-se bastante interessante, já que os filossilicatos apresentaram maiores graus de funcionalização que as sílicas modificadas. Porém, é necessário lembrar que o íon bário possui valor de raio iônico de 136 pm¹³⁴, que é considerado grande quando comparado com outros íons utilizados neste tipo de estudo e quando comparado com o espaço disponível entre as lamelas. Desta maneira, torna-se difícil a penetração destes íons nas regiões interlamelares dos filossilicatos e os processos de adsorção ocorrem, principalmente, na superfície. O simples fato da necessidade da difusão dos íons para o espaço interlamelar já dificulta a interação com os cátions, reduzindo a capacidade de deste tipo de estrutura, em comparação com a sílica, ainda mais quando as regiões interlamelares estão ocupadas por cadeias orgânicas. No caso das sílicas, os centros básicos pendentes estão todos na superfície, não existindo nenhuma espécie de barreira para o alcance dos íons no processo de adsorção.

4.7.2 *Cobre*

A capacidade de adsorção de todas as matrizes também foi verificada para íons cobre. As isotermas de adsorção das sílicas modificadas são apresentadas na Figura 48.

As capacidades de adsorção das sílicas modificadas seguiram a mesma ordem observada no estudo de adsorção de íons bário, porém, no caso de íons cobre, os valores máximos de adsorção atingidos foram menores porque a adsorção ocorre, prioritariamente, pelos sítios básicos de nitrogênio, pois o cobre comporta-se como um ácido de Lewis mais mole, quando comparado com o bário. Desta maneira, os efeitos interativos favorecidos pela presença de átomos de oxigênio nas extremidades das cadeias pendentes não é tão pronunciado como acontece nos estudos com bário.

Realizaram-se as linearizações das isotermas de Langmuir das sílicas modificadas para a obtenção dos valores de N^s e b. Um exemplo para a linearização dos dados obtidos com a matriz SiDM é mostrada na Figura 49. As formas linearizadas das demais isotermas seguiram o mesmo comportamento.



Figura 48: Isotermas de adsorção de íons cobre para as sílicas organofuncionalizadas SiET (a), SiDT (b), SiEM (c) e SiDM (d).



Figura 49: Linearização da isoterma de adsorção da matriz SiDM com íons cobre.

A Figura 50 mostra as isotermas de adsorção de íons cobre com os filossilicatos organofuncionalizados.



Figura 50: Isoterma de adsorção de íons cobre para os filossilicatos FENi (a), FECo (b), FDNi (c) e FDCo (d).

Como esperado, as estruturas modificadas com as moléculas de dietanolamina apresentaram maiores capacidades de adsorção que as modificadas com etanolamina. Nota-se, também, que os materiais funcionalizados com as mesmas espécies apresentaram capacidades de adsorção próximas entre si.

A forma linearizada da isoterma de adsorção do material FECo é apresentada na Figura 51, como exemplo, para ilustrar o procedimento utilizado, sendo que as isotermas dos demais filossilicatos seguem o mesmo comportamento. Os valores de número de moles necessários para a formação da monocamada de adsorção (N^s) e a constante de equilíbrio (b), calculados através das curvas linearizadas são listados na Tabela 5, juntamente com os valores obtidos para as sílicas modificadas.



Figura 51: Linearização da isoterma de adsorção com íons cobre para o filossilicato de cobalto funcionalizado com etanolamina, FECo.

A adsorção de cobre, ao contrário do observado para os íons bário, foi maior para os filossilicatos que para as sílicas, neste caso o comportamento de adsorção das matrizes segue o esperado se for considerado os valores de análise elementar, que dizem que os filossilicatos possuem maiores densidades de centros básicos pendentes nas estruturas inorgânicas.

Tabela 5: Valores máximos de adsorção (N^s) de íons cobre nas matrizes sintetizadas.

Matriz	N ^s / mmol g ⁻¹		
SiEM	$0,39 \pm 0,05$		
SiDM	$0,76 \pm 0,03$		
SiET	$0,29 \pm 0,10$		
SiDT	$0,31 \pm 0,06$		
FENi	$2,04 \pm 0,03$		
FDNi	$2,78 \pm 0,13$		
FECo	$2,16 \pm 0,01$		
FDCo	$2,71 \pm 0,01$		

A adsorção dos filossilicatos com cobre também mostrou-se mais intensa que com bário. Os íons cobre possuem valores de raio iônico de 73 pm¹³⁴, que é bem inferior ao do bário, que é de 136 pm e, desta maneira, a entrada do cobre nas regiões interlamelares é menos impedida e os centros básicos posicionados nestas regiões agem como potenciais sítios para os processos de adsorção, ou seja, os íons cobre conseguem interagir com um maior número de centros básicos nos filossilicatos que os íons bário¹³⁵.

4.8 Calorimetria

A calorimetria foi de extrema importância para obter informações relacionadas à energética envolvida nos processos de interações dos cátions com os centros básicos pendentes nas estruturas das sílicas e dos filossilicatos organofuncionalizados. As entalpias de adsorção dos cátions divalentes com as superfícies funcionalizadas, e posteriormente os valores de energia livre de Gibbs e entropia relacionados aos processos interativos, foram obtidos a partir da medida do efeito térmico resultante da adição de alíquotas da solução titulante no vaso calorimétrico, no intuito de possuir valores numéricos que permitam avaliar a espontaneidade das interações que ocorrem nos sistemas estudados^{101,136,137}.

O estudo da energia envolvida em processo de adsorção nas superfícies modificadas dos novos materiais preparados foi realizado em solução com o cátion metálico cobre utilizando a técnica de titulação calorimétrica. Com os valores das intensidades de fluxo de calor gerado pelas interações foi possível a construção das curvas de titulação calorimétrica referentes a cada processo. A curva de titulação calorimétrica do filossilicato de níquel funcionalizado com dietanolamina (FDNi) com solução de cobre é mostrada na Figura 52, sendo que as curvas dos outros sistemas estudados apresentaram-se semelhantes.

A curva da Figura 52 é resultado do somatório dos efeitos térmicos gerados pelos processos interativos em função do volume de solução de cobre adicionado ao sistema. A curva (a) diz respeito ao efeito térmico provocado pela combinação de todos os processos que ocorrem no sistema, ou seja, tem relação com a energética envolvida no processo de interação dos centros

básicos com os cátions em solução e com os efeitos térmicos relativos à diluição da solução de cobre quando adicionada ao vaso calorimétrico.

Outro processo que ocorre na cela calorimétrica durante o experimento é a hidratação da matriz estudada e, desta maneira, torna-se necessário o conhecimento do efeito térmico relacionado a este fenômeno. É realizado, então, um experimento de quebra de ampola, contendo o material analisado, em água, em um calorímetro isoperibólico. Este procedimento indica que o efeito térmico é nulo e, portanto, torna-se desprezível na análise da termoquímica envolvida nos processos de adsorção.

Desta maneira, para se conhecer apenas os efeitos térmicos envolvidos no processo de adsorção dos cátions, é necessário descontar dos resultados obtidos os efeitos térmicos gerados pela diluição da solução de cobre. Assim, foi realizado também, separadamente, um experimento de adição de alíquotas de cobre na cela de reação contendo água desionizada, na ausência de qualquer matriz, e o efeito térmico gerado, mostrado na Figura 52b, foi descontado dos dados obtidos no experimento, obtendo assim, somente os valores envolvidos nas interações dos centros básicos pendentes com os íons cobre. Estes valores estão representados na curva mostrada na Figura 52c.

A escala utilizada na Figura 52 não deixa evidente a diferença entre os efeitos térmicos correspondentes às curvas das Figuras 52a e 52b, pois o efeito térmico relacionado à diluição dos íons cobre na água é bem inferior ao provocado pela interação cátion/centro básico. Por isto, foi introduzida um pequeno quadro com uma ampliação de uma seção das curvas das Figuras 52a e 52b, que mostra mais claramente a diferença de efeitos térmicos entre ambas.



Figura 52: Curvas de titulação calorimétrica de íons cobre do experimento com a matriz FDNi: curva obtida no experimento (a), curva de diluição de íons cobre em água (b) e a curva resultante (c).

A partir dos somatórios dos valores de entalpia fornecidos pela calorimetria também foi possível a construção de isotermas que seguiram o comportamento previsto pela equação de Langmuir aplicada à calorimetria. A equação modificada de Langmuir permite a determinação do valor de $\Delta_{int}h$ e K, a partir dos valores dos coeficientes angular e linear, respectivamente. Estes dois valores são usados, posteriormente, na determinação dos parâmetros termodinâmicos envolvidos nos processos interativos. A equação modificada de Langmuir aplicada à calorimetria é mostrada abaixo.

$$\frac{X}{\Delta_R h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{\text{int}}h} + \frac{X}{\Delta_{\text{int}}h}$$

sendo que X corresponde à fração molar do íon metálico em solução no equilíbrio do processo, após cada adição de titulante, Δ_R h é a entalpia integral de reação (J g⁻¹), K é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e Δ_{int} h representa a entalpia específica do processo interativo^{13,111}.

A isoterma de Langmuir do processo de adsorção de íons cobre no filossilicato de níquel modificado com dietanolamina, FDNi é mostrada na Figura 53, juntamente com sua respectiva linearização. Neste caso, também, as titulações dos demais materiais sintetizados resultaram em isotermas de adsorção que seguiram o mesmo comportamento mostrado por esta e suas respectivas formas linearizadas possibilitaram, também, os cálculos dos parâmetros termodinâmicos relacionados aos processos de interação cátions/centros básicos pendentes nos respectivos sistemas.



Figura 53: Isoterma de Langmuir e correspondente forma linearizada obtida pelo processo de adsorção de íons cobre no filossilicato de níquel FDNi.

Como dito, a isoterma de Langmuir é de fundamental importância para a obtenção de valores absolutos dos parâmetros termodinâmicos característicos dos processos interativos (Δ H, Δ G e Δ S). O valor de Δ_{int} h, obtido através do coeficiente angular da regressão linear das isotermas são utilizados no cálculo da variação da entalpia molar envolvida no processo de adsorção. A relação entre Δ_{int} h e Δ H é traduzida pela expressão que se segue:

$\Delta \mathbf{H} = \Delta_{\text{int}} \mathbf{h} / \mathbf{N}^{\text{s}}$

em que N^s é o número de mols necessários para formação da monocamada. Este valor foi obtido a partir dos experimentos de batelada.

A entalpia molar é definida como o efeito térmico envolvido no sistema, à pressão constante, devido às interações cátions/centros básicos e sua variação é medida calorimetricamente acompanhando-se a variação de temperatura que ocorre no vaso calorimétrico.

Através da titulação calorimétrica, os resultados dos efeitos térmicos são obtidos, o sistema de cálculo permite a determinação simultânea da entalpia e da constante de equilíbrio do processo estudado. Assim, com o valor da constante é calculada a variação da energia livre de Gibbs pela expressão:

$\Delta \mathbf{G} = -\mathbf{RTlnK}$

sendo T = 298,15 K e R, o valor constante dos gases ideais (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹). Via de regra, os valores de ΔG são negativos, o que indica que a reação é espontânea.

O valor da entropia do sistema é calculado através dos respectivos valores de ΔH e ΔG pela expressão:

$\Delta \mathbf{G} = \Delta \mathbf{H} - \mathbf{T} \Delta \mathbf{S}$

Todo o conjunto de dados termodinâmicos obtidos pela calorimetria dos experimentos realizados com todos os materiais sintetizados está listado na Tabela 6. As variações de entalpia molar apresentaram valores negativos para todos os sistemas estudados. Estes resultados sugerem que os processos de adsorção de íons cobre nas interfaces sólido-líquido, para este tipo de interação, são exotérmicos.

Matriz	$-\Delta H / kJ mol^{-1}$	lnK	$-\Delta G / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / J K^{-1} mol^{-1}$
SiEM	$9,85 \pm 0,05$	6,12	$15,2 \pm 0,1$	18 ± 1
SiET	$13,14 \pm 0,03$	5,67	$14,1 \pm 0,1$	3 ± 1
SiDM	$12,93 \pm 0,01$	5,38	$13,3 \pm 0,5$	1±1
SiDT	$3,81 \pm 0,01$	7,91	$19,6 \pm 0,1$	53 ± 1
FENi	$4,93 \pm 0,02$	6,27	$15,5 \pm 0,6$	36 ± 2
FDNi	$8,83 \pm 0,03$	4,62	$11,4 \pm 0,5$	9 ± 1
FECo	$2,91 \pm 0,02$	6,01	$14,9 \pm 0,2$	40 ± 2
FDCo	$8,\!16\pm0,\!07$	5,02	$12,4 \pm 0,1$	14 ± 1

Tabela 6: Resultados termodinâmicos referentes às interações das superfícies dos materiais estudados com íons cobre, a 298,15 K.

Dentre as sílicas modificadas com etanolamina SiEM e SiET, o material SiET apresentou valores mais negativos de variação de entalpia pois, neste sólido, os centros básicos estão mais afastados uns com relação aos outros na superfície, minimizando os efeitos de bloqueio estérico e facilitando a interação dos íons cobre com os centros básicos da superfície. A magnitude da variação de entalpia associada à adsorção nesta superfície torna-se intensa. No caso de SiEM, que dentre as sílicas é o material com maior densidade de centros básicos pendentes, como comprovado por análise elementar, um relativo efeito estérico pode ter influenciado na interação entre os centros básicos pendentes em sua superfície com o cobre em solução, fazendo que os valores de entalpia associados fossem menos intensos que os observados para SiET. Supõe-se, ainda, que o cobre adsorve, preferencialmente, no nitrogênio da cadeia orgânica, que é uma base mais mole em comparação com o oxigênio e está localizado no centro da cadeia, ou seja, efeitos estéricos são determinantes nos processos de interação dos cátions com estes centros, nestas duas matrizes.

Já no caso das sílicas modificadas com dietanolamina, aquela funcionalizada através da rota homogênea, SiDM, mesmo possuindo maior densidade de centros básicos que a funcionalizada pela rota heterogênea, SiDT, apresentou valores mais negativos de variação de entalpia, esta tendência é explicada devido à presença de dois centros básicos oxigênio presentes na extremidade da cadeia orgânica pendente que podem agir como centros quelantes, contribuindo, desta maneira, com uma interação mais efetiva destes centros básicos com os íons cobre. Esta característica pode, então, compensar o bloqueio estérico gerado pela maior densidade de grupos orgânicos na superfície.

Dentre os filossilicatos, os que apresentaram maiores variações de entalpia foram aqueles funcionalizados com a dietanolamina exatamente por possuírem os centros básicos oxigênio posicionados na extremidade da cadeia orgânica pendentes, promovendo uma maior interação com os cátions metálicos, e produzindo um efeito térmico mais pronunciado.

Os resultados de variação de energia livre de Gibbs também apresentaram valores negativos que indicam que a adsorção dos cátions nas superfícies de todos os sólidos é espontânea, o que já é esperado devido à potencialidade que os centros básicos nitrogênio e oxigênio, presentes na cadeia orgânica pendente nas estruturas dos materiais, possuem em adsorver cátions metálicos da solução, que neste caso agem como ácidos de Lewis.

Por fim, os resultados de variação de entropia apresentaram-se positivos, e sugerem um aumento na desordem do sistema final, após os processos de adsorção. Esses resultados observados podem ser justificados pelo aumento de moléculas de água que são liberadas para o sistema como resultado da desidratação do cátion metálico, que antes coordenado por água de hidratação e também pela liberação das moléculas de água que estavam ligadas à superfície, quando da formação do complexo cátion/centro básico nas superfícies dos sólidos.

5. CONCLUSÕES

Novos agentes sililantes, GE e GD, resultantes das interações do precursor 3-glicidoxidopropiltrimetoxissilano com as moléculas etanolamina e dietanolamina foram formados devido à abertura do anel epóxido localizado na extremidade da cadeia orgânica do precursor pela ação dos centros básicos presentes nas composições dos aminoálcoois. O sucesso das sínteses desses novos agentes foi confirmado pela ausência das bandas referentes ao anel epóxido nos espectros de infravemelho destes produtos.

Os silanos assim formados foram empregados na modificação da superfície da sílica gel, através das rotas homogênea e heterogênea, e na síntese de filossilicatos de níquel e cobalto organofuncionalizados utilizando o método sol-gel. Estes procedimentos geraram, então, os oito materiais híbridos inorgânico-orgânicos SiEM, SiET, SiDM, SiDT, FENi, FDNi, FECo e FDCo.

As técnicas utilizadas para as caracterizações destes materiais foram análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear dos núcleos de carbono e silício e termogravimetria. Os filossilicatos híbridos ainda foram analisados através de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, que juntas revelaram informações estruturais dos sólidos. As caracterizações de todas as matrizes mostraram-se satisfatórias de acordo com as propostas iniciais de composições, quantidades, forma de ligação das cadeias orgânicas pendentes nos sólidos, estabilidade térmica e composição estrutural.

Primeiramente, as densidades de grupos orgânicos incorporados às matrizes foram fornecidas por análise elementar, indicando que os filossilicatos, que foram sintetizados pelo método sol-gel, possuem maiores quantidades de cadeias orgânicas pendentes. Dentre as sílicas, as que

Conclusões

apresentaram maiores graus de funcionalização foram aquelas sintetizadas através da rota homogênea, SiEM e SiDM. Ainda neste contexto, os materiais funcionalizados com etanolamina mostraram maiores densidades de grupos orgânicos pendentes devido a esta molécula ser menos volumosa que a dietanolamina, promovendo, desta maneira, menor impedimento estérico durante as reações de funcionalização.

Os espectros na região do infravermelho, além de comprovar a abertura do anel epóxido do silano precursor nas sínteses dos agentes sililantes, também foram de grande utilidade para a identificação dos grupos imobilizados nas superfícies dos materiais e também dos grupos que compõem as redes inorgânicas dos sólidos. A presença de bandas referentes a ligações entre carbono e hidrogênio e carbono e silício nos espectros de infravermelho dos sólidos é uma boa indicação de que os agentes sililantes foram incorporados nas estruturas inorgânicas das matrizes.

Informações sobre as composições dos híbridos formados e a respeito das maneiras como os agentes sililantes estão ligados às estruturas foram fornecidas pela ressonância magnética nuclear dos núcleos de silício e carbono. Nos espectros de carbono foram observados os picos característicos dos carbonos constituintes dos agentes sililantes ancorados, indicando como estes carbonos estão ligados uns aos outros e, conseqüentemente, a forma com que o agente sililante está ligado à estrutura inorgânica. Na ressonância magnética de silício das sílicas modificadas, os sinais mostrados pelos espectros são referentes às espécies **Q**, que são características da rede inorgânica da sílica pura, e às espécies do tipo **T**, que dizem respeito a átomos de silício ligados a grupos orgânicos, confirmando que os agentes sililantes imobilizados estão ligados covalentemente à superfície deste óxido inorgânico. Já para os filossilicatos, os espectros de RMN de silício

apresentaram somente sinais correspondentes às espécies do tipo \mathbf{T} , já que, de acordo com o arranjo da rede estrutural das lamelas dos filossilicatos, não existem grupos que representem as espécies \mathbf{Q} . As espécies \mathbf{T} , da mesma forma, confirmam o efetivo ancoramento do agente sililante nas estruturas dos sólidos.

As intensidades dos sinais gerados pelos métodos espectroscópicos foram também relacionadas com as quantidades relativas dos grupos orgânicos nas estruturas, reforçando afirmações feitas pelas avaliações dos dados fornecidos por análise elementar.

A termogravimetria mostrou aspectos relacionados à estabilidade térmica de cada material sintetizado, mostrando a que temperaturas os grupos orgânicos pendentes sofriam decomposição e, também, foi de grande utilidade para uma análise relativa dos graus de funcionalização alcançados em cada híbrido, de acordo com suas curvas termogravimétricas. Com o aumento da temperatura, para todos os materiais, foram observadas três perdas de massa que foram atribuídas, nesta ordem, à liberação de moléculas de água ligadas às superfícies dos sólidos através de ligações de hidrogênio, à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado e, por último, à condensação dos grupos silanóis a grupos siloxanos, no caso das sílicas, e à formação dos óxidos inorgânicos, no caso dos filossilicatos. As magnitudes das perdas de massa com a variação da temperatura têm relação direta com a quantidade de grupos orgânicos imobilizados nas estruturas inorgânicas, que sofrem decomposição com o aquecimento. Os filossilicatos apresentaram maiores perdas de massa que as sílicas funcionalizadas por possuírem maiores quantidades de grupos orgânicos imobilizados. Dentre as sílicas, as que apresentaram maiores perdas de massa foram aquelas sintetizadas através da rota homogênea, SiEM e SiDM, por possuírem maiores densidades de cadeias

orgânicas que as sílicas modificadas pela rota heterogênea. As sílicas modificadas com dietanolamina, por sua vez, mostraram maiores perdas de massa devido à maior massa molar desta em comparação com a etanolamina.

A análise de difratometria de raios X mostrou que os filossilicatos sintetizados possuem estruturas similares à do talco natural, ou seja, são filossilicatos do tipo 2:1 trioctaédricos, mesmo ocorrendo a substituição do magnésio por níquel e cobalto. Os picos largos gerados nos difratogramas são conseqüências da perda de cristalinidade da estrutura pela incorporação de moléculas orgânicas. O parâmetro **d**, referente ao espaçamento interlamelar, apresentou-se maior para os filossilicatos modificados com a dietanolamina devido à presença do grupo orgânico derivado desta, que é mais volumosa que a etanolamina, nas regiões entre as lamelas. As micrografias dos filossilicatos mostraram que suas partículas possuem hábitos lamelares, sugerindo a formação das estruturas formadas por lamelas.

A capacidade de adsorção de todos os materiais sintetizados foi avaliada frente a íons bário e cobre, através do método de batelada. As isotermas de adsorção e as respectivas linearizações indicaram que os filossilicatos funcionalizados com a molécula dietanolamina apresentam maiores capacidades de adsorção de íons cobre com relação aos filossilicatos funcionalizados com etanolamina, por possuírem centros básicos pendentes a mais e também pelo efeito quelante proporcionado pelo posicionamento dos dois oxigênios na extremidade da cadeia orgânica. O efeito quelante da dietanolamina também é responsável pela maior capacidade de adsorção da sílica modificada com dietanolamina através da rota homogênea, SiDM, em comparação às outras sílicas, além de possuir maior densidade de grupos orgânicos pendentes.

As sílicas modificadas pela rota homogênea, SiEM e SiDM, apresentaram maiores capacidades de adsorção de íons bário que os filossilicatos organofuncionalizados, mesmo estes últimos possuindo maiores quantidades de grupos orgânicos pendentes. Esta tendência está relacionada ao impedimento do íon bário, que possui um raio iônico relativamente grande, em alcançar os grupos básicos localizados nas regiões interlamelares dos filossilicatos. Ainda dentre os filossilicatos, aqueles que possuem maiores distâncias interlamelares possuem maiores capacidades de adsorção de bário. Os aspectos energéticos das interações dos centros básicos pendentes nas estruturas inorgânicas das matrizes preparadas com íons cobre em solução aquosa foram analisados por calorimetria. Os íons cobre, nestes sistemas, agem como ácidos de Lewis que possuem afinidade com os centros básicos de Lewis, aqui representados pelo nitrogênio e oxigênio, e é de se esperar, então, que estas interações sejam favoráveis. Os parâmetros termodinâmicos calculados a partir dos dados obtidos nos experimentos de titulação calorimétrica e batelada mostraram que todos os sistemas estudados são energeticamente favoráveis, pois apresentaram resultados negativos de energia livre de Gibbs e entalpia e positivos para a entropia. As magnitudes destes valores refletem a disponibilidade dos centros básicos na interação com os íons cobre e também com que intensidade estas interações ocorrem.

6. REFERÊNCIAS

- [1] M. Richard-Plouet, S. Vilminot and M. Guillot, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 1073-1082.
- [2] P. Rabu and M. Drillon in *Functional Hybrid Materials*, ed. P. Gómez-Romero and C. Sanchez, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [3] L. N. H. Arakaki and C. Airoldi, *Quim. Nova*, 1999, **22**, 246-252.
- [4] D. Pérez-Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo and I. Sierra, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **89**, 58-68.
- [5] J. A. A. Sales and C. Airoldi, J. Non-Cryst. Solids, 2003, 330, 142-149.
- [6] B. Guo, J. Yuan and Q. Gao, *Colloids Surf. B*, 2007, **58**, 151-156.
- [7] G. Huang, Y. Guo, H. Zhou, S. Zhao, S. Liu, A. Wang and J. Wei, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **273**, 144-148.
- [8] A. Dakovic', S. Matijaševic', G. E. Rottinghaus, V. Dondur, P. Pietrass, C.
- F. M. Clewett, J. Colloid Interface Sci., 2007, 311, 8-13.
- [9] A. Kuleyin, J. Hazard. Mater., 2007, 144, 307-315.
- [10] A. Misra, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2007, **17**, 3749-3753.
- [11] F. A. Pavan, I. S. Lima, E. C. Lima, C. Airoldi, Y. Gushiken, *J. Hazard. Mater.*, 2006, **B-137**, 527-533.
- [12] O. G. da Silva, E. C. da Silva Filho, M. G. da Fonseca, L. N. H. Arakaki and C. Airoldi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **302**, 485-491.
- [13] E. C. da Silva Filho, J. C. P. de Melo and C. Airoldi, *Carbohydr. Res.*, 2006, **341**, 2842-2850.
- [14] K. Fujii and S. Hayashi, Appl. Clay Sci., 2005, 29, 235-248.
- [15] M. G. da Fonseca, R. K. S. Almeida, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola and C. Airoldi, *Colloids Surf. A*, 2006, **280**, 39-44.
- [16] M. Guillot, M. Richard-Plouet and S. Vilminot, J. Mater. Chem., 2002, 12, 851-857.
- [17] M. G. Fonseca and C. Airoldi, *Thermochim. Acta*, 200, 359, 1-9.
- [18] Y. Fukushima and M. Tani, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996, 69, 3667-3671.
- [19] I. M. El-Nahhal and N. M. El-Ashgar, J. Organomeal.. Chem., 2007, 692, 2861-2886.
- [20] A. S. Amarasekara, A. R. Oki, I. McNeal and U. Uzoezie, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 1132-1136.
- [21] C. R. Silva, I. C. S. F. Jardim and C. Airoldi, *J. Chromatogr. A*, 2003, 987, 127-138.
- [22] R. Sasai, H. Itoh, I. Shindachi, T. Shichi, K. Takagi, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 2012-2016.
- [23] A. A. El-Nasser, R. V. Parish, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1999, 3463-3466.
- [24] A. M. Faria, L. Maldaner, C. C. Santana, I. C. S. F. Jardim and C. H. Collins, *Anal. Chim. Acta*, 2007, **582**, 34-40.
- [25] R. Zhang, C. Liu and P. Somasundaran, J. Colloid Interface Sci., 2007, 310, 377-384.
- [26] A. S. Özcan, B. Erdem, A. Özcan, *Colloids Surf. A.*, 2005, 266, 73-81.
- [27] P. M. Price, J. H. Clark and D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 101-110.
- [28] T. J. Pinnavaia, Science, 1983, 220, 365-371.
- [29] S. Yariv and H. Cross in *Organo-Clay Complexes and Interactions*, ed. Marcel Dekker, New York, 2002.
- [30] B. Velde, *Introduction to Clay Minerals*, Chapman & Hall, London, 1992.

[31] K. A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits and J. V. Muntean, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3766-3773.

[32] J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira and C. Airoldi, J. Colloid Interface Sci., 2006, 297, 95-103.

[33] M. G. da Fonseca and C. Airoldi, *Quim. Nova*, 2003, 26, 699-707.

[34] C. J. Brinker and G. W. Scherer in *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, ed. H. Brace, Academic Press, San Diego, 1990, ch. 1.

[35] V. G. Kessler, G. I. Spijksma, G. A. Seisenbaeva, S. Hakansson, D. H. A.

Brank and H. J. M. Bouwmeester, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2006, 40, 163-179.

[36] C. R. Silva and C. Airoldi, J. Colloid Interface Sci., 1997, 195, 381-387.

[37] S. K. Parida, S. Dash, S. Patel and B. K. Mishra, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2006, **121**, 77-110.

[38] N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of Elements*, Pergamon Press, England, 1984.

[39] A. R. Cestari and C. Airoldi, J. Colloid Interface Sci., 1997, 195, 1997.

[40] I. M. El-Nahhal and N. M. El-Ashgar, *J. Organometal. Chem.*, 2007, **692**, 2861-2886.

[41] J. Yang and E. G. Wang, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2006, **10**, 33-39.

[42] V. Nguyen, W. Yoshida and Y. Cohen, J. Appl. Polym. Sci., 2003, 87, 300-310.

[43] K. K. Unger, *Porous Silica, Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*, 2nd ed. Elsevier, New York, 1979.

[44] R. K., Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.

- [45] C. Tourné-Péteilh, D. Brunel, S. Bégu, Bich Chiche, F. Fajula, D. A. Lerner and J. Devoisselle, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1415-1418.
- [46] E. F. S. Vieira, J. A. Simoni and C. Airoldi, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 2249-2252.
- [47] C. Airoldi and D. F. C. Alcântara, *Thermochim. Acta.*, 1995, **259**, 95-102
 [48] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado and C. Airoldi, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2647-2651.
- [49] D. E., Leyden, *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Ed. Gordon and Breach Science, London, 1986.
- [50] O. Leal, C. Bolívar, C. Ovalles, J. J. García and Y. Espidel, *Inorg. Chim. Acta.*, 1995, **240**, 183-189.
- [51] L. N. H. Arakaki, V. L. S. Augusto Filha, K. S. de Sousa, F. P. Aguiar,M. G. da Fonseca, J. G. P. Espínola, *Thermochim. Acta.*, 2006, 440, 176-180.
- [52] I. L. Lagadic, Microporous Mesoporous Mater., 2006, 95, 226-233.
- [53] N. L. Dias Filho and D. R. do Carmo, *Talanta*, 2006, **68**, 919-927.
- [54] K. A. Carrado, Appl. Clay Sci., 2000, 17, 1-23
- [55] P. Liu, Appl. Clay Sci., 2007, 38, 64-76.
- [56] M. Jaber, J. Miéhé-Brendlé, L. Delmotte and R. L. Dred, *Solid. State Sci.*, 2005, **7**, 610-615.
- [57] M. Jaber, J. Miéhé-Brendlé and R. L. Dred, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **65**, 155-163.
- [58] E. Scholtzová, D. Tunega, L. T. Nagy, J. Mol. Struc Theochem, 2003,620, 1-8.
- [59] M. G. da Fonseca and C. Airoldi, J. Mater. Chem., 2000, 10, 1457-1463.
- [60] M. G. da Fonseca, J. S. Barone and C. Airoldi, *Clay. Clay Miner.*, 2000, 48, 638-647.
- [61] S. L. Burkett, A. Press and S. Mann, Chem. Mater., 1997, 9, 1071-1073.

[62] M. G. da Fonseca, E. C. da Silva Filho, R. S. A. Machado Junior, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola and C. Airoldi, *J. Solid State Chem.*, 2004, 177, 2316-2322.

[63] S. C. Holmström, A. J. Patil, M. Butler and S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 3894-3900.

[64] K. A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits and J. V. Muntean, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3766-3773.

[65] M. Richard-Plouet, S. Vilminot, M. Guillot and M. Kurmoo, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3829-3836.

[66] P. Cardiano, S. Sergi, M. Lazzari and P. Piraino, *Polymer*, 2002, **43**, 6635-6640.

[67] A. Petri, T. Gambicorti and P. Salvadori, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2004, 27, 103-106.

[68] H. Hussain, H. U. Rehman and Z. Ahmad, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2005, **36**, 239-248.

[69] E.F.S. Vieira, J.A. Simoni and C. Airoldi, *Thermochim. Acta*, 1999, **328**, 247-252.

[70] J. A. Simoni, C. Airoldi, E. F. S. Vieira and A. R. Cestari, *Collois Surf. A*, 2000, **166**, 109-113.

[71] S. Schiewer and S. B. Patil, *Bioresource Technol.*, 2008, **99**, 1896-1903.

[72] K. Jia, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, P. Jiang, C. Hong, B. Pan and Q. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **318**, 160-166.

[73] I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, M. M. Chehimi, P. Bargiela, J. Aquet,
F. Babonneau and J. Livage, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 65, 299-310.

[74] A. Deepatana and M. Valix, *Desalination*, 2008, **218**, 297-303.

[75] H. Bessbousse, T. Rhalalou, J. F. Verchère and L. Lebrun, *J. Membrane Sci.*, 2008, **307**, 249-259.

[76] M. Iqbal and A. Saeed, Process Biochem., 2007, 42, 148-157.

[77] A. Kaledkowski and A. W. Trochimczuk, *React. Funct. Polym.*, 2006, **66**, 957-966.

[78] W. Zheng, X. Li, Q. Yang, G. Zeng, X. Shen, Y. Zhang and J. Liu, J. *Hazard. Mater.*, 2007, **147**, 534-539.

[79] S. Kocaoba, Y. Orhan and T. Akyüz, *Desalination*, 2007, 214, 1-10.

[80] B. M. W. P. K. Amarasinghe and R. A. Williams, *Chem. Eng. J.*, 2007, 132, 299-309.

[81] E. I. El-Shafey, J. Hazard. Mater., 2007, 147, 546-555.

[82] H. Benaïssa, M. A. Elouchdi, Chem. Eng. Process., 2007, 46, 614-622.

[83] K. G. Bhattacharyya and S. S. Gupta, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **310**, 411-424.

[84] A. Baran, E. Biçak, S. H. Baysal and S. Önal, *Bioresource Technol.*, 2006, **98**, 661-665.

[85] Bailez Sandrine, N. Ange, B. Didier, C. Eric and S. Patrick, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **139**, 443-446.

[86] J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira and C. Airoldi, J. Colloid Interface Sci., 2007, **315**, 426-433.

[87] E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, J. A. Simoni and C. Airoldi, *Thermochim. Acta*, 2003, **399**, 121-126.

[88] F. H. Jumean and N. M. Abdo, Thermochim. Acta, 2006, 447, 112-114.

[89] N. Markova and D. Hallén, Anal. Biochem., 2004, 331, 77-88.

[90] A. G. S. Prado and C. Airoldi, *Thermochim. Acta*, 1999, **332**, 71-74.

[91] S. Wang, Z. Tan, Q. Shi, Y. Di, H. Zhang, F. Xu, L. Sun and T. Zhang, *J. Chem. Thermodynamics*, 2005, **37**, 349-355.

[92] R. Ramos, S. Gaisford and G. Buckton, Int. J. Pharm., 2005, 300, 13-21.

[93] D. Sapoundjiev, H. Lorenz and A. Seidel-Morgenstern, *Thermochim*. *Acta*, 2005, **436**, 1-9.

[94] D. S. Kanibolotsky, O. A. Bieloborodova and V. V. Lisnyak, *Thermochim. Acta*, 2005, **438**, 51-62.

[95] N. Barros, C. Airoldi, J. A. Simoni, B. Ramajo, A. Espina and J. R. García, *Thermochim. Acta*, 2006, **441**, 89-95.

[96] B. Dragoi, A. Gervasini, e. Dumitriu and A. Auroux, *Thermochim. Acta*, 2004, **420**, 127-134.

[97] C. Airoldi and L. N. H. Arakaki, *Polyhedron*, 2001, **20**, 929-936.

[98] M. G. da Fonseca, C. R. Silva, J. S. Barone and C. Airoldi, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 789-795.

[99] M. G. da Fonseca, E. C. da Silva Filho, R. S. A. Machado Junior, L. N.

H. Arakaki, J. G. P. Espínola and C. Airoldi, *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**, 2316-2322.

[100] V. S. O. Ruiz, G. C. Petrucelli and C. Airoldi, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2338-2346.

[101] J. A. A. Sales and C. Airoldi, *Thermochim. Acta*, 2005, **427**, 77-83.

[102] P. K. Jal, S. Patel and B. Mishra, *Talanta*, 2004, **62**, 1005.

[103] M. G. da Fonseca, E. C. da Silva Filho, R. S. A. Machado Junior, L. N.
H. Arakaki, J. G. P. Espínola, S. F. Oliveira and C. Airoldi, *Colloids Surf. A*, 2003, 227, 85-91.

[104] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado and C. Airoldi, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2647-2651.

[105] A. G. S. Prado, J. A. A. Sales, R. M. Carvalho, J. C. Rubim and C. Airoldi, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **333**, 61-67.

- [106] C. Airoldi and L. N. H. Arakaki, J. Colloid Interface Sci., 2002, 249, 17.
- [107] L. N. H. Arakaki and C. Airoldi, *Polyhedron*, 2000, **19**, 367-373.
- [108] J. D. Russel and A. R. Fraser in *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, ed. M. J. Wilson, Chapman & Hall, London, 1994.
- [109] C. Sun, R. Qu, C. Ji, C. Wang, Y. Sun, Z. Yue and G Cheng, *Talanta*, 2006, **70**, 14-19.
- [110] C. Liu, N. Naismith, L. Fu and J. Economy, *Chem. Commun.*, 2003, 1920-1921.
- [111] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado and C. Airoldi, *Surf. Sci.*, 2005, **590**, 51-62.
- [112] K. Fujii, S. Hayashi and H. Kodama, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1189-1197.
- [113] A. A. Khassin, T. M. Yurieva, G. N. Kustova, L. M. Plyasova, T. A. Krieger, I. S. Itenberg, M. P. Demeshkina, T. V. Larina, V. F. Anufrienko and V. N. Parmon, *Mat. Res. Innovat.*, 2001, 4, 251-261.
- [114] A. Worayingyoung, P. Kangvansura, S. Ausadasuk and P. Praserthdam, *Colloids Surf. A*, 2008, **315**, 217-225.
- [115] A. S. O. Moscofian, C. R. Silva and C. Airoldi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **107**, 113-120.
- [116] M. G. da Fonseca, C. R. Silva and C. Airoldi, *Langmuir*, 1999, **15**, 5048-5055.
- [117] A. G. S. Prado and C. Airoldi, J. Mater. Chem., 2002, 12, 3823-3826.
- [118] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado and C. Airoldi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2002, **70**, 135-141.
- [119] C. Airoldi and R. F. Farias, *Quim. Nova*, 2000, 23, 496-503.

[120] R. F. Farias and C. Airold, *J. Thermal Anal. Calorim.*, 1998, **53**, 751-756.

[121] A. Loaiza-Gil, J. Arenas, M. Villarroel, F. Imbert, H. del Castillo, B. Fontal, *J. Mol. Catal. A*, 2005, **228**, 339-344.

[122] M. Richard-Plouet and S. Vilminot, Solid State Sci., 1999, 1, 381-393.

[123] E. Paterson and R. Swaffield in *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, ed. M. J. Wilson, Chapman & Hall, London, 1994.

[124] S. L. Burkett, A. Press and S. Mann, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 1071-1073.

[125] T. Vralstad, H. K. Magnusson and J. Sjöblom, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **106**, 155-161.

[126] H. Hussain, H. U. Rehman and Z. Ahmad, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2005, **36**, 239-248.

[127] C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras and C. Caramella, *Appl. Clay Sci.*, 2007, **36**, 22-36.

[128] M. Rajamathi, P. V. Kamath and R. Seshadri, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 503-506.

[129] L. Zhao, Y. Yu, L. Song, M. Ruan, X. Hu, A. Larbot, *Appl. Catal.*, 2004, 263, 171-177.

[130] L. A. Pérez-Maqueda, F. Franco, J. L. Pérez-Rodríguez, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**, 1463-1470.

[131] M. G. Fonseca and C. Airoldi, J. Therm. Anal. Calorim., 2001, **64**, 273-280.

[132] L. N. H. Arakaki, M. G. Da Fonseca, E. C. da Silva Filho, A. P. M. Alves, K. S. de Sousa and A. L. P. Silva, *Thermochim. Acta.*, 2006, 450, 12-15.

[133] A. G. S. Prado and L. N. H. Arakaki and C. Airoldi, *Green Chem.*, 2002, 4, 42-46.

[134] Y. Marcus, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1991, 87, 2995-2999.

[135] W. Wingenfelder, B. Nowack, G. Furrer and R. Schulin, *Water Res.*, 2005, **39**, 3287-3297.

[136] T. R. Macedo and C. Airoldi, *Microporous. Mesoporous. Mater.*, 2006, **94**, 81-88.

[137] J. A. A. Sales, F. P. Faria, A. G. S. Prado and C. Airoldi, *Polyhedron*, 2004, **23**, 719-725.