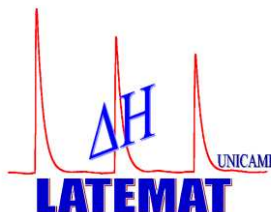




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA
LABORATÓRIO DE TERMOQUÍMICA DE MATERIAIS



**Híbridos Inorgânico-Orgânicos Nanoestruturados de Sílica Mesoporosa e
Filossilicatos - Energética da Remoção de Cátions na Interface Sólido/Líquido**

TESE DE DOUTORADO

Aluno: **Syed Badshah**
Orientador: **Prof. Dr. Claudio Airoidi**

Campinas – SP

Fevereiro/2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

B144h	<p>Badshah, Syed. Híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados de sílica mesoporosa e filossilicatos - Energética da remoção de cátions na interface sólido/líquido / Syed Badshah. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi.</p> <p>Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Sílica mesoporosa. 2. Filossilicatos. 3. Sorção. 4. Cátions.</p> <p>I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: Nanostructured inorganic-organic hybrids based on mesoporous silica and phyllosilicates - Energetics of cations removal at the solid/liquid interface

Palavras-chaves em inglês: Mesoporous silica, Phyllosilicates, Sorption, Cations

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Claudio Airoidi (orientador), Prof. Dr. Alviclér Magalhães (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP), Profa. Dra. Marilda das Dores de Assis (IQ-UFPB), Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos (DQ-USP-SP)

Data de defesa: 25/02/2011

Dedicação

Ao meu irmão

Mr. Yahya Khan

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a ALLAH por ter me concedido esta existência e por me conceder a oportunidade de realizar o Doutorado no Brasil.

Gostaria de agradecer a muitas pessoas que tornam possível a redação desta tese.

Sou grato a meus parentes, por seus afetos intermináveis, apoios, e encorajamentos. Gostaria também de estender meus agradecimentos à minha respeitável família por sua orientação, apoio e atitude amigável.

Agradeço ao prof. Dr. Claudio Airoidi, que tem sido um orientador ideal ao longo de meu trabalho, pelo comportamento cordial e gentil, pelos conselhos, por seu encorajamento e paciência durante a redação desta tese.

Meus sinceros agradecimentos a meus colegas por me estimularem durante meu trabalho e por criarem um ambiente divertido no qual eu pude aprender e me desenvolver. Sou especialmente grato às seguintes pessoas: Kaline, Fozia, Elaine, Edson, Thais, Cleo, Andréa, Maurício, Alane, Ricardo, Luelc, Vaeudo, Ramon, Julio, Irlene, Adriana, Sérgio, Fernando, Margarete e Camila.

Gostaria de agradecer ao meu melhor amigo, Adnan, por me ajudar e me acompanhar durante os períodos difíceis, e por todo apoio emocional, camaradagem, hospitalidade que ele proporcionou. Gostaria de agradecer também ao Gabriel, por ter me auxiliado em vários momentos e por seus esforços ao longo da redação desta tese. Meus agradecimentos aos meus companheiros paquistaneses: Sabir, Haleem, Alamgir, Hameed (Amir saib), Zulqarnain, Hameed, Ziarat e Rahim.

Meus sinceros agradecimentos ao professor Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe por sua assistência, orientação e amizade durante meu doutorado. Também sou grato ao professor Dr. José de Alencar Simoni (Cajá) por seu apoio nos estudos calorimétricos.

Para mim é uma honra agradecer aos membros de minha banca do exame geral de doutorado: prof. Dr. Claudia Longo, Fernando Aparecido Sigoli e Italo Odone Mazali; aos professores que participaram em minha qualificação de área: prof. Dra. Heloise de Oliveira Pastore, prof. Dr. Celso Aparecido Bertran e ao prof. Dr. Italo Odone Mazali por sua acessabilidade e valorosas discussões que permitiram com que eu pudesse concluir esta tese.

Por fim, gostaria de agradecer aos seguintes técnicos do Instituto de Química na Universidade Estadual de Campinas: Raquel (DRX, ICP), Fabiana (TG), Anderson e Fábio (RMN), Priscila (CHN e Área Superficial), Daniel (SEM), Alice (Lab AI-100), à CPG, em especial à Isabel, que me auxiliou durante meu doutorado e a todas as outras pessoas que diretamente ou indiretamente contribuíram em meu trabalho. Dedico a minha mais sincera gratidão à TWAS (“The Academy of Sciences for development World” – Trieste- Italy) e ao CNPq (“Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico” - Brazil) por me fornecer a bolsa de estudos.

CURRÍCULO RESUMIDO DO AUTOR

Formação

⇒ Doutor em Química.
Universidade de Campinas (UNICAMP).
ANO DE CONCLUSÃO: 2011.

⇒ Mestre em Química.
University of Peshawar (UOP, Paquistão).
ANO DE CONCLUSÃO: 2004.

⇒ Graduação.
Gomal University (G.U. Dera I. KHAN, Paquistão).
ANO DE CONCLUSÃO: 2001.

Artigos Publicados

1. **Syed Badshah**, Claudio Airoidi, *Layered organoclay with talc-like structure as agent for thermodynamics of cations sorption at the solid/liquid interface*, *Chemical Engineering Journal*, Volume 166, Issue 1, 1 January (2011), Pages 420-427.
2. Adnan Khan, **Syed Badshah**, Claudio Airoidi, *Biosorption of toxic metal ions by chitosan modified with glycidylmethacrylate and diethylenetriamine*, *Chemical Engineering Journal* (submitido).
3. Adnan Khan, **Syed Badshah**, Claudio Airoidi *Dithiocarbamated chitosan as a potent biopolymer for toxic cation remediation*, *Colloids and Surfaces: B, Biointerfaces* (Submitido).

Trabalhos apresentados em congressos científicos

4. **Syed Badshah**, Claudio Airoidi. *“Layered inorganic-organic hybrid based on Mg-phyllosilicate containing amide function in galleries- Synthesis, characterization and cation*

- removal'', *Taibah International Chemistry Conference, POST-395, Al-Madinah Al-Munawarah - Saudi Arabia, 2009.*
5. **Syed Badshah**, Claudio Airoidi. "Layered inorganic-organic talc like hybrid with heterocyclic chelating ligand inside the lamellar spaces- Synthesis, characterization and cation removal'', *11th international conference on advance materials-ICAM, S517, Rio de Janeiro, 2009.*
 6. Adnan Khan, **Syed Badshah**, Claudio Airoidi. "Two step chitosan modification based on glycidylmethacrylate and triethylenetetramine-synthesis, characterization and cation removal'', *11th international conference on advance materials-ICAM, L557, Rio de Janeiro, 2009.*
 7. Khan, A., **Badshah**, S., Airoidi, C. *Modificação ambientalmente amigável da quitosana através da reação com dissulfeto de carbono e acrilamida. 32a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, QM 177, Fortaleza, 2009.*
 8. **Syed Badshah**, Adnan Khan, Claudio Airoidi. "Síntese Limpa de um Novo Organossilano com Tiocarbamato – Inserção em Filossilicato de Magnésio Sintetizado pelo Processo Sol-gel e Remoção de Chumbo'', *33a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Águas de Lindóia, 2010.*
 9. **Syed Badshah**, Adnan Khan, Vaeudo V. Oliveira, Claudio Airoidi. "Síntese de Sílica Mesoporosa Hexagonal Híbrida Obtida Através doTautômero Iminotiol/Tiouréia''. *33a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Águas de Lindóia, 2010.*
 10. Adnan Khan, **Syed Badshah**, Claudio Airoidi. "Multistep modification of chitosan based on glycidylmethacrylate and ethylenediamine thermochemical study of cation removal''. *V SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE QUITINA, Santiago, Chile, 2010.*

11. Adnan Khan, **Syed Badshah**, Claudio Airoidi. “Ancoramento do agente quelantes 1-4,bis(3-aminopropil)piperazina e acetilhidrazina no biopolímero quitosana para remoção de cátions” 33a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Águas de Lindóia, 2010.

Workshop

1. 2nd International Workshop on Organic Chemistry - Unicamp, Campinas, fevereiro, 2010.

RESUMO

Título: Híbridos Inorgânico-Orgânicos Nanoestruturados de Sílica Mesoporosa e Filossilicatos - Energética da Remoção de Cátions na Interface Sólido/Líquido

No presente trabalho, híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados de sílica mesoporosa e de filossilicatos de magnésio lamelares com estrutura similar ao talco foram sintetizados e caracterizados. A máxima capacidade sorptiva de cátions dos híbridos e as características energéticas das interações dos cátions com centros básicos, na interface sólido/líquido, foram também estudadas. A sílica mesoporosa análoga aos materiais SBA-15 tem sido sintetizada por meio do tribloco co-polímero EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ (P123 – Pluronic[®]), que atua como um agente direcionador estrutural. Os materiais SBA-15 sintetizados foram funcionalizados com vários agentes sililantes, os quais apresentam os seguintes grupos funcionais: amida, nitrila e marfolina ou base de Schiff do anel tiofênico. Os agentes sililantes com os grupos funcionais mencionados acima foram sintetizados por meio de reações de adição de Michael do acceptor de Michael α,β – insaturado (acrilamida, acrilonitrila e 4-acriloilmarfolina), ou por meio da reação de base de Schiff do 2-tiofenocaboxaldeído com os agentes sililantes aminados, comercialmente disponíveis. As técnicas de espalhamento de raios X a baixa ângulo (SAXS) e de adsorção/desorção de nitrogênio para a SBA-15 pura e a SBA-15 funcionalizada mostraram um arranjo estrutural hexagonal bem-ordenado nos materiais.

Os filossilicatos lamelares híbridos com diferentes porções orgânicas presentes dentro dos nanoespaços lamelares foram sintetizados por meio de reações sol-gel de uma única etapa. Com esse intuito, os agentes sililantes com vários grupos funcionais (tiopropanamida, tiocarbamato, nitrila e base de Schiff ou anel tiofênico) foram sintetizados e reagiram com uma

solução metanólica de nitrato de magnésio, sob condições básicas. A difratometria de raios X indicou distâncias basais maiores de que 1 nm para os filossilicatos híbridos sintéticos. A técnica de difração de raios X também mostrou que a estrutura inorgânica dos filossilicatos híbridos era similar àquela do talco natural. A estrutura inorgânica do filossilicato híbrido é composta de camadas octaédricas ocupadas pelo átomo de magnésio hexacoordenado presentes entre duas camadas tetraédricas silícicas, em que a porção orgânica está covalentemente ligada à camada tetraédrica da estrutura em camadas.

A integridade das porções orgânicas ligadas à rede inorgânica da sílica mesoporosa ou dos filossilicatos foi confirmada por meio da Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier e por meio da técnica de Ressonância Magnética no estado sólido para os núcleos ^{29}Si e ^{13}C . A máxima incorporação de porções orgânicas foi determinada por meio da análise elementar. As porções orgânicas ligadas aos materiais híbridos contêm: nitrogênio, oxigênio e enxofre, os quais correspondem aos sítios básicos disponíveis para a remoção de espécies como: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} . As capacidades sorptivas máximas dos materiais híbridos para tais cátions foram obtidas por meio de Isotermas de adsorção de Langmuir. Os resultados revelam que os filossilicatos lamelares híbridos apresentam elevada capacidade para remoção de cátions em comparação com os materiais SBA-15, devido ao elevado grau de funcionalização. A energética das interações entre os cátions e os centros básicos ao longo da interface sólido/líquido foram determinadas através da microcalorimetria. As variações negativas da energia de Gibbs, de entalpia e os valores positivos de variação entrópica indicam interações espontâneas e favoráveis entre os sólidos e os íons metálicos. Esses resultados favoráveis indicam que os híbridos sintetizados podem ser úteis na remoção de cátions tóxicos de soluções aquosas, auxiliando na despoluição de ecossistemas.

ABSTRACT

Title: Nanostructured Inorganic-Organic Hybrids Based on Mesoporous Silica and Phyllosilicates - Energetics of Cations Removal at the Solid/Liquid Interface

In the present work, nanostructured inorganic-organic hybrids based on mesoporous silica and lamellar magnesium phyllosilicates with talc-like structure were synthesized and characterized. The maximum cations sorption capacity of the hybrids and energetic features from cation- basic center interactions at the solid liquid interface were also studied. The mesoporous silica analogous to SBA-15 materials has been synthesized through the triblock co-polymer EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ (P123 – Pluronic[®]) as a structured directing agent. The synthesized SBA-15 materials were functionalized with various silylating agents having organic functional groups of amide, nitrile, and morpholine or Schiff base of thiophenic ring. The silylating agents with the aforementioned functional groups were synthesized either by the Michael addition reactions of α,β -unsaturated Michael acceptor (acrylamide, acrylonitrile and 4-acryloylmorpholine) or by the Schiff base reaction of 2-thiophenecarboxaldehyde with commercially available aminated silylating agents. Small angle X-ray scattering (SAXS) and nitrogen adsorption/desorption experiments for both SBA-15 and functionalized SBA-15 showed well-ordered hexagonal array structure.

The lamellar phyllosilicates hybrids with different organic moieties inside the lamellar nanospaces were synthesized through a single step sol-gel reaction. For this purpose, silylating agents with various functional groups (thiopropamide, thiocarbamate, nitrile and Schiff base of thiophenic ring) were synthesized and reacted with methanolic solution of magnesium nitrate

under basic conditions. The X-ray diffraction showed basal distances of more than 1 nanometer for the synthetic hybrid phyllosilicates. The XRD also showed that the inorganic structure of the hybrid phyllosilicates was similar to that of natural talc. The inorganic network of the hybrid phyllosilicate is composed of octahedral sheet occupied by hexacoordinated magnesium atom sandwiched between two tetrahedral silicic sheets, and the organic moiety is covalently bonded to the tetrahedral sheet of the layered structure.

The integrity of organic moieties attached to the inorganic network of mesoporous silica or phyllosilicates was confirmed by the Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance in the solid-state for the ^{29}Si and ^{13}C nuclei. The maximum incorporation of organic moieties was determined through elemental analysis. The attached organic moieties of the hybrid materials contain nitrogen, oxygen or sulfur basic centers available for divalent lead, copper, cadmium and nickel cation removal. The maximum sorption capacities of the hybrids for such cations were obtained through Langmuir adsorption isotherms. The results reveal that the lamellar magnesium phyllosilicate hybrids present high capacity for cations removal as compared to functionalized SBA-15 materials, due to a high degree of functionalization. The energetic of cation-basic centers interactions at the solid/liquid interface were determined through microcalorimetry. The negative Gibbs energy, exothermic enthalpy and positive entropic values indicate spontaneous and favorable interactions between the solids and metal ions. These favorable results indicated that the synthesized hybrids can be useful for removal of toxic cations from aqueous solutions for the improvement of ecosystem.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS.....	xx
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	xxii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiv
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Materiais híbridos.....	1
1.1.1 Classificação dos materiais híbridos.....	5
1.2 Materiais porosos e sílica mesoporosa híbrida.....	10
1.2.1 Síntese da sílica mesoporosa.....	15
1.2.2 Mecanismo de formação da sílica mesoporosa.....	17
1.2.2.1 Mecanismo de agente direcionador na fase de cristal líquido.....	18
1.2.2.2 Rota de cristais líquidos silicatrópicos.....	20
1.2.2.3 Mecanismo da correspondência da densidade de carga.....	22
1.2.2.4 Generalização dos mecanismos sintéticos dirigidos eletrostaticamente.....	22
1.2.3.5. Interação via ligação de hidrogênio.....	24
1.3 Sílicas mesoporosas com superfícies modificadas organicamente.....	26
1.3.1 Métodos de imobilização pós-sintéticos.....	27
1.3.2 Síntese em uma única etapa de sílicas mesoporosas modificadas organicamente.....	30
1.4 Filossilicatos.....	33
1.4.1 Estrutura dos filossilicatos.....	36
1.4.2 Talco e híbridos sintéticos semelhantes ao talco.....	42
1.5 Sorção de metais pesados.....	47
1.5.1 Isotermas de Langmuir.....	53

1.5.2 Calorimetria.....	54
2.0 OBJETIVOS.....	56
3.0 PARTE EXPERIMENTAL.....	57
3.1 Reagentes e solventes.....	57
3.2 Síntese de sílica mesoporosa.....	57
3.2.1 Síntese de SBA-15 e modificação química.....	58
3.2.2 Síntese dos novos agentes sililantes.....	59
3.2.2.1 Síntese de novos agentes sililantes com amida.....	61
3.2.2.2 Síntese de novos agentes sililantes com nitrila.....	62
3.2.2.3. Síntese de novos agentes sililantes com marfolina.....	63
3.2.2.4. Síntese de novos agentes sililantes através da base de Schiff.....	64
3.2.3. Imobilização dos agentes sililantes na sílica SBA-15.....	65
3.3. Síntese através do processo sol-gel de filossilicatos híbridos de magnésio.....	66
3.3.1. Síntese de filossilicatos híbridos de magnésio com tiopropanamida.....	67
3.3.2. Síntese de filossilicatos com nitrila.....	68
3.3.3. Sínteses de filossilicatos híbridos de magnésio com base de Schiff.....	70
3.3.4. Síntese de filossilicatos com tiocarbamato.....	71
3.4. Sorção e estudo calorimétrico de remoção catiônica.....	74
4. Caracterização.....	76
4.1 Difractometria de raios X.....	77
4. 2 Análise elementar.....	78
4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido.....	79
4.4 Sorção de nitrogênio.....	80

4.5 Espectroscopia na região do infravermelho.....	87
4.6 Termogravimetria.....	88
4.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	89
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
5.1. Espectroscopia na região do infravermelho de sílicas mesoporosas.....	91
5.2. Espectroscopia na região de infravermelho de filossilicatos híbridos de magnésio.....	95
5.3. Ressonância magnética nuclear no estado sólido para o núcleo de silício.....	100
5.4. Ressonância magnética nuclear no estado sólido para o núcleo de carbono.....	110
5.5 Análise Elementa.....	124
5.6 Difração de raios X.....	130
5.6.1 Difractometria de raios X a baixo ângulo (SAXS).....	130
5.6.2 Difração de raios X para os filossilicatos.....	137
5.7 Sorção de Nitrogênio.....	142
5.8 Termogravimetria.....	149
5.9 Microscopia eletrônica de varredura.....	158
5.10 Microscopia eletrônica de transmissão.....	160
6.0 Sorção e termodinâmica de cátions.....	161
6.1 Sorção de cátions.....	162
6.2 Titulação Calorimétrica.....	173
7.0 CONCLUSÕES.....	181
8.0 REFERÊNCIAS.....	183
APÊNDICE A.....	195
APÊNDICE B.....	207

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos argilominerais e dos filossilicatos.....	36.
Tabela 2. Parâmetros estruturais para o talco.....	45.
Tabela 3. lista os reagentes o solventes.....	57.
Tabela 4. Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) obtidos por análise elementar de amostras de sílicas mesoporosas híbridas, nN e nS correspondem à quantidade desses elementos nas cadeias pendentes.....	126.
Tabela 5. Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) obtidos por meio da análise elementar dos filossilicatos, nN e nS correspondem à quantidade desses elementos nas cadeias pendentes.....	127.
Tabela 6. Comparação entre os valores molares experimental (C/N exp) e calculado (C/N calc) e a quantidade de sítios básicos de Lewis, (nN + nS), das sílicas mesoporosas híbridas.....	128.
Tabela 7. Comparação entre os valores molares experimentais (C/N exp) e os calculados (C/N calc) com a quantidade total de sítios básicos de Lewis, (nN + nS), dos filossilicatos.....	129.
Tabela 8. Parâmetros estruturais dos materiais: parâmetro de cela unitária (a_0), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro obtido pelo método BJH (D_p) e espessura das paredes dos poros (W_p).....	145.

Tabela 9. Percentuais de perdas de massa (Δm) e respectivos intervalos de temperatura (ΔT) para as sílicas mesoporosas modificadas.....	154.
Tabela 10. Percentuais de perdas de massa (Δm) e respectivos intervalos de temperatura (ΔT) para as os filossilicatos.....	157.
Tabela 11. Percentuais de perdas de massa (Δm) e respectivos intervalos de temperatura (ΔT) para as os filossilicatos.....	158.
Tabela 12. Quantidade de matéria sorvida (N_f), capacidade sorptiva máxima (N_s), constante de equilíbrio (b) e coeficiente de correlação (r) para a interação de nitratos de metais divalentes (M_{2+}) com as sílicas mesoporosas modificadas, a 298 ± 1 K.....	169.
Tabela 13. Número de moles sorvidos (N_f), capacidade máxima de sorção (N_s), constante de equilíbrio (b) e coeficiente de correlação (r) para a interação de nitratos de metais divalentes (M_{2+}) com os filossilicatos de magnésio a 298 ± 1 K.....	170.
Tabela 14. Valores das grandezas termodinâmicas relacionadas com as interações dos cátions com as sílicas mesoporosas modificadas a $298,15 \pm 0,20$ K.....	179.
Tabela 15. Valores das grandezas termodinâmicas relacionadas com a as interações dos cátions com os filossilicatos a $298,15 \pm 0,20$ K.....	180.

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo da reação de adição de Michael: Estruturas de ressonância do receptor de Michael com α,β -insaturado (a) e Ataque nucleofílico de uma amina no receptor de Michael α,β -insaturado (b).....	60
Esquema 2. Mecanismo de formação de uma base de Schiff em uma reação de uma alquilamina com um aldeído, catalisada em meio básico.....	61
Esquema 3. Representação esquemática dos novos agentes sililantes sintetizados AA e AA2.....	62
Esquema 4. Representação esquemática para a síntese dos agentes sililantes AN e AN2.....	63
Esquema 5. Representações esquemáticas para a síntese dos agentes sililantes MF e MF2.....	64
Esquema 6. Representação esquemática da síntese dos agentes sililantes SF e SF2.....	65
Esquema 7. Representação esquemática da modificação da sílica SBA-15 dos agentes sililantes sintetizados.....	66
Esquema 8. Síntese sol-gel de filossilicatos híbridos com o uso dos novos agentes sililantes sintetizados [3-(3-(trimetoxissililpropil)tiopropanamida e N-((3-(3-(trimetóxissilil)propiltio)-propanamida)metil)acrilamida].....	69
Esquema 9. Síntese através do processo sol-gel de filossilicatos híbridos de magnésio, Mg-AN e Mg-AN2, contendo grupo nitrila presente nos espaços lamelares.....	70

Esquema 10. Síntese sol-gel de filossilicatos híbridos de magnésio, Mg-SF e Mg-SF₂, com anel tiofênico de uma base de Schiff ligado dentro dos espaços lamelares.....72

Esquema 11. Sínteses sol-gel dos filossilicatos híbridos de magnésio, Mg-DT e Mg-FT, em que o grupo tiocarbamato se encontra presente nos espaços lamelares.....73

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Concha de um molusco gastrópode (A), e imagens de microscopia de varredura (MEV) da vista lateral da microestrutura nacarosa da coluna lamelar interna da concha do gastrópode, recentemente fraturada (B) e (C), as quais mostram diferentes ampliações da estrutura lamellar.....2
- Figura 2.** O azul Maya foi empregado neste mural, o qual representa caules de milho, descoberto em um sítio arqueológico em Cacaxtla (México).....3
- Figura 3.** Corte de uma partícula hipotética porosa presente em vários exemplos de porosidade: poro fechado (A); poro cego (B); através do poro (C) e em poro interconectado (D).....11
- Figura 4.** Estruturas da sílica mesoporosa hexagonal MCM-41, em duas dimensões (a); sílica cúbica MCM-48 (b) e sílica lamelar MCM-50 (c).....14
- Figura 5.** Processo de formação de materiais mesoporosos por meio de um mecanismo de agente direcionador da fase de cristal líquido (a) e o mecanismo do direcionador cooperativo da fase de cristal líquido (b).....20
- Figura 6.** Mecanismo de agente reformador cooperativo.....21
- Figura 7.** Esquema das diferentes interações entre uma das extremidades do surfatante e as sílicas, para diferentes valores de pH na mistura reacional: As diferentes interações eletrostáticas estão representadas como: S^+T^- , $S^+X^- I^+$, $S^-X^+ I^-$ e ST^+23
- Figura 8.** Esquema das interações de ligação de hidrogênio entre a cabeça do surfatante e a sílica.....25
- Figura 9.** Ilustração esquemática do processo de imobilização.....27

Figura 10. Ilustração esquemática da co-condensação do TEOS com um precursor terminal modificado organicamente, sendo R uma função orgânica.....	31
Figura 11. Estrutural geral de um filossilicato.....	34
Figura 12. Lamela tetraédrica de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ em visão superior (A), anel hexagonal formado pelos tetraedros em que a espécie OH^- está presente no centro (B) e vista lateral da lâmina tetraédrica (C), sendo que (\circ) representa os átomos de oxigênio os quais formam o plano dos mesmos e (\bullet) representa o plano dos átomos de silício.....	37
Figura 13. Representação da lâmina octaédrica com vista superior da camada trioctaédrica da brucita ou de seus argilominerais (Mg^{2+}) (A), vista superior da camada dioctaédrica da gibsitita e seus argilominerais (Al^{3+}) (B) e vista lateral (C).....	40
Figura 14. Esquema estrutural para a formação de uma camada do tipo 1:1 (TO) em um silicato, como no caso da caulinita ou serpentina.....	41
Figura 15. Esquema estrutural para a formação da camada de um silicato do tipo 2:1 (TOT) como acontece com o talco ou a pirofilita.....	42
Figura 16. Estrutura cristalina do talco em vista superior (A). As esferas grandes (vermelho) representam oxigênio em ponte. As pequenas esferas (roxo) são tetraedros de silício, as esferas brancas são hidrogênios de grupos OH, os poliedros triangulares são tetraedros de silício (amarelo escuro) e os outros poliedros são octaedros de magnésio (rosa). A vista lateral de uma camada TOT é mostrada em (B).....	44
Figura 17. Diagrama dos tipos característicos de isotermas.....	83
Figura 18. Representações características dos quatro tipos de padrão de histerese.....	85
Figura 19. Espectros na região do infravermelho das sílicas mesoporosas modificadas Si-AA (a) e Si-AA2 (b).....	93

Figure 20. Espectros na região do infravermelho das sílicas mesoporosas modificadas Si-MF (a) e Si-MF2 (b).....	93
Figure 21. Espectros na região do infravermelho das sílicas mesoporosas modificadas Si-AN (a) e Si-AN2 (b).....	94
Figure 22. Espectros na região do infravermelho das sílicas mesoporosas modificadas Si-SF (a) e Si-SF2 (b).....	94
Figura 23. Espectros na região do infravermelho dos filosilicatos Mg-AA (a) e MG-BA (b).....	96
Figura 24. Espectros na região do infravermelho dos filosilicatos Mg-AN (a) e Mg-AN2 (b).....	97
Figure 25. Espectros na região do infravermelho dos filosilicatos Mg-SF (a) e Mg-SF2 (b).....	98
Figure 26. Espectro na região do infravermelho do filosilicato Mg-DT.....	99
Figure 27. Espectro na região do infravermelho do filosilicato Mg-FT.....	100
Figura 28. Espécies de silício presentes nas estruturas inorgânicas, sendo Q4 (a), Q3 (b), Q2 (c), T1 (d), T2 (e) e T3 (f), sendo R a cadeia pendente ligada.....	102
Figura 29. Espectro de ressonância de silício da sílica mesoporosa SBA-15.....	102
Figura 30. Espectros de ressonância de silício da sílica mesoporosa SBA-15 quimicamente modificada Si-AA (a) Si-AA2 (b) Si-AN (c) e Si-AN2 (d).....	103

Figura 31. Espectros de ressonância de silício da sílica mesoporosa SBA-15 quimicamente modificada Si-MF (a) e Si-MF2 (b).....	105
Figura 32. Espectros de ressonância de silício da sílica mesoporosa SBA-15 quimicamente modificada Si-SF (a) e Si-SF2 (b).....	105
Figura 33. Espectros de ressonância de silício dos filossilicatos de magnésio Mg-AA (a) e Mg-BA (b).....	106
Figura 34. Espectros de ressonância de silício dos filossilicatos de magnésio Mg-AN (a) e Mg-AN2 (b).....	107
Figura 35. Espectros de ressonância de silício dos filossilicatos de magnésio Mg-SF (a) e Mg-SF2 (b).....	107
Figura 36. Espectros de ressonância de silício dos filossilicatos de magnésio Mg-DT (a) e Mg-FT (b).....	108
Figura 37. Possíveis espécies T1, T2 e T3 presentes na estrutura dos filossilicatos de magnésio.....	109
Figura 38. Espectros de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-AA.....	110
Figura 39. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-AA2.....	111
Figura 40. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-AN.....	112
Figura 41. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-AN2.....	113
Figura 42. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-MF.....	113

Figura 43. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-MF2.....	114
Figura 44. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-SF.....	115
Figura 45. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-SF2.....	116
Figura 46. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-AA.....	117
Figura 47. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-BA.....	117
Figura 48. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-AN.....	119
Figura 49. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-AN2.....	119
Figura 50. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-SF.....	120
Figura 51. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-SF2.....	121
Figura 52. Estruturas propostas para a cadeia orgânica ligada dentro dos espaços lamelares para o material Mg-SF2.....	122
Figura 53. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-DT.....	123
Figura 54. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-FT.....	123
Figura 55. Difratograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa SBA-15.....	131
Figura 56. Difratograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa modificada Si-AA.....	132
Figura 57. Difratograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-AA2.....	133

Figura 58. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-AN.....	133
Figura 59. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-AN2.....	134
Figura 60. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-MF.....	135
Figura 61. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-MF2.....	135
Figura 62. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-SF.....	136
Figura 63. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-SF2.....	136
Figura 64. Difratoogramas de raios X para os híbridos sintetizados Mg-BA (a) e Mg-AA (b).....	138
Figura 65. Difratoogramas de raios X para os híbridos sintetizados Mg-AN2 (a) e Mg-NA (b).....	140
Figura 66. Difratoogramas para os híbridos sintetizados: Mg-SF2 (a) e Mg-SF (b).....	141
Figura 67. Difratoograma de raios X do filossilicato híbrido Mg-DT.....	141
Figura 68. Difratoograma de raios X para o filossilicato híbrido Mg-FT.....	142
Figura 69. Isoterma de sorção e distribuição de poros da sílica SBA-15.....	144

Figura 70. Isotermas de adsorção e distribuição dos poros da sílica funcionalizada Si-AA.....	146
Figura 71. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-AA2.....	146
Figura 72. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-AN.....	147
Figura 73. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-MF.....	147
Figura 74. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-MF2.....	148
Figura 75. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-SF.....	148
Figura 76. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-SF2.....	149
Figura 77. Curva termogravimétrica e derivada da amostra de SBA-15 pura.....	150
Figura 78. Curva termogravimétrica e derivada para o material Si-AA.....	152
Figura 79. Curvas termogravimétricas das sílicas mesoporosas modificadas.....	153
Figura 80. Curva termogravimétrica e derivada para o material Mg-AA.....	155
Figura 81. Curva termogravimétrica e derivada para o material Mg-AN.....	155
Figura 82. Curvas termogravimétricas para os filossilicatos híbridos.....	156
Figura 83. Curvas termogravimétricas para os filossilicatos híbridos.....	157
Figura 84. Microscopia eletrônica de varredura, (a) SBA-15, (b) SBA-15 modificada (Si-AN).....	159

Figura 85. Imagens de TEM da amostra SBA-15. a) orientada ao longo dos canais, escala = 10 nm, b) duas partículas, escala = 100 nm e c) orientada perpendicularmente as aberturas dos poros, escala = 100 nm.....	161
Figura 86. Isotermas de sorção de cobre em Si-NA (■), Si-AN2 (●), Si-AA2 (▲) e Si-AA (▼) a 298 ± 1 K.....	163
Figura 87. Isotermas de sorção de níquel para Si-NA (■), Si-AN2 (●), Si-AA2 (▲) e Si-AA (▼), a 298 ± 1 K.....	165
Figura 88. Isotermas de sorção de cobre e níquel: Si-MF [Ni ²⁺ (■)], Si-MF2 [Ni ²⁺ (●)], Si-MF [Cu ²⁺ (▲)] e Si-MF [Cu ²⁺ (▼)] a 298 ± 1 K.....	166
Figura 89. Isotermas de sorção de cobre e chumbo para: Si-SF [Cu ²⁺ (■)], Si-SF [Pb ²⁺ (●)], Si-SF2 [Cu ²⁺ (▲)] e Si-SF2 [Pb ²⁺ (▼)] a 298 ± 1 K.....	167
Figura 90. Isotermas de sorção de Pb ²⁺ (■), Cd ²⁺ (●) e Ni ²⁺ (▼) em Mg-AA a 298 ± 1 K.....	171
Figura 91. Curva calorimétrica referente à titulação de 0,0195 g de Si-AN2 com solução 0,10 mol dm ⁻³ de cobre a $298,15 \pm 0,20$ K.....	174
Figura 92. Curva de titulação calorimétrica de cobre com Si-AN2, sendo apresentados os efeitos térmicos integrais da titulação Qt (■), diluição Qd (●) e resultantes Qr (▼).....	177

Figura 93. Isoterma de titulação calorimétrica de cobre ($0,1000 \text{ mmol dm}^{-3}$) com Si-AN2. A forma linearizada foi obtida para temperatura igual a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$178

1. Introdução

1.1. Materiais híbridos

Os materiais híbridos inorgânico-orgânicos correspondem de um modo geral à interface natural entre duas áreas da Química, cada qual com contribuições significantes, correspondendo à área da ciência de materiais. A vantagem mais óbvia de tais materiais é que estes relacionam a uma combinação favorável e de forma não semelhante de componentes orgânicos e inorgânicos, em um simples material. Os materiais orgânicos e inorgânicos são normalmente muito diferentes entre si, no tocante as suas propriedades. Assim os materiais inorgânicos tais como os vidros e as cerâmicas são duros, não sendo resistentes ao impacto, enquanto que os materiais orgânicos polímero/oligômeros são resistentes. Todavia, os polímeros orgânicos geralmente apresentam algumas desvantagens inerentes tais como: a instabilidade térmica e a tendência à degradação natural com o tempo. Em geral, as espécies inorgânicas possuem boa estabilidade mecânica e térmica, bem como propriedades ópticas [1].

Muitos materiais naturais consistem de blocos de construção inorgânicos e orgânicos, que se encontram distribuídos em escalas macromolecular e nanométrica. Na maioria dos casos, a parte inorgânica confere força mecânica e uma estrutura geral aos objetos naturais, enquanto que a parte orgânica causa a ligação entre os blocos inorgânicos e/ou a estrutura plana. Um exemplo interessante desses materiais se refere à concha de moluscos gastrópodes (*Trochus niloticus*). O corte da concha deste molusco como mostra a Figura 1, indica a presença de uma microestrutura lamelar altamente organizada, de aragonita, ou seja, cristais de carbonato de cálcio com 0,50 μm

de espessura, separados por uma camada fina de 50 nm de matéria orgânica protéica. A força resultante e a dificuldade para se fraturar a microestrutura de tal material “tijolo e argamassa” são de uma ordem de magnitude maior que para cada um de seus componentes [2].

Com relação ao surgimento de materiais híbridos sintetizados pelo ser humano, não se sabe exatamente na história se a arte da mistura de componentes orgânicos e inorgânicos foi realizada no mundo antigo. Como exemplo, pode ser citado um material antigo de construção conhecido como adobe, que era empregado pelas pessoas para construir casas, formado a partir da mistura da argila e palha, sendo que o último componente confere propriedades mecânicas à argila. No entanto, o conceito moderno de materiais híbridos se situa além do conceito simples de uma mistura, em que as propriedades de cada parte são eliminadas, para se formar um novo material com propriedades diferentes.

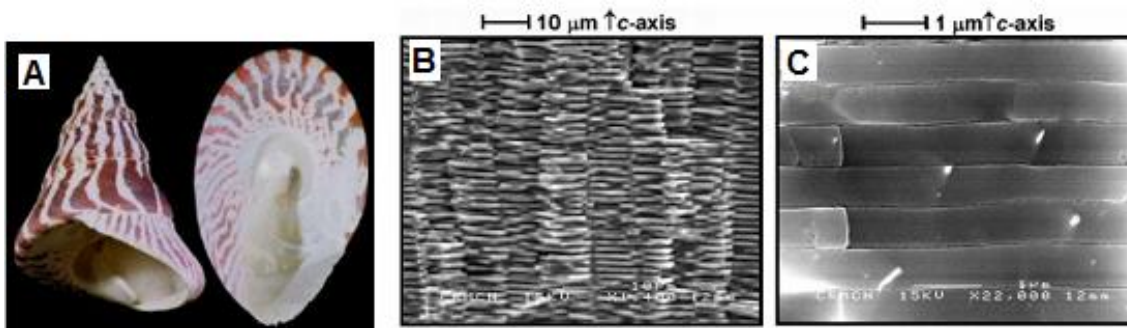


Figura 1. Concha de um molusco gastrópode (A), e imagens de microscopia de varredura (MEV) da vista lateral da microestrutura nacarosa da coluna lamelar interna da concha do gastrópode, recentemente fraturada (B) e (C), as quais mostram diferentes ampliações da estrutura lamelar [2].

Outro exemplo de um material híbrido antigo corresponde à cor azul Maya, que ainda mantém sua cor brilhante mesmo após 1200 anos como mostra a Figura 2. Além de sua bela aparência, tal tintura não corresponde a um poluente ambiental, sendo também resistente ao ataque de ácidos minerais diluídos, álcalis, solventes, agentes oxidantes, ao aquecimento brando, e até a bio-corrosão.

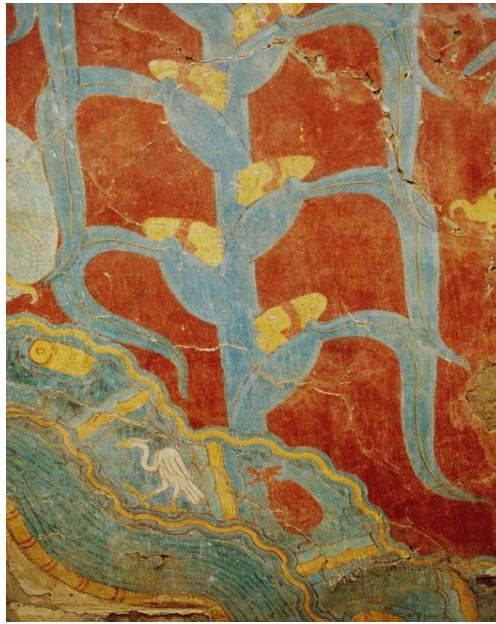


Figura 2. O azul Maya foi empregado neste mural, o qual representa caules de milho, descoberto em um sítio arqueológico em Cacaxtla (México).

Em sua constituição há argilas finamente particuladas, em que se destaca a paligorskita misturada com pequenas quantidades de sepiolita e de montmorilonita. Em 1966, van Olphen corou a paligorskita com o índigo sintético ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) e aqueceu a mistura a 423 K por 20 h, obtendo um pigmento com propriedades similares a aquelas do azul Maya [3]. O índigo é um pigmento de origem vegetal presente em brotos novos de plantas chamadas xiuquilita (*Indigofera*

sp.), conhecido por civilizações antigas da Ásia, Europa e da América pré-colombina. Tal corante se dissolve em solventes apolares e em outros corantes, sendo resistente aos ataques de ácidos e a bio-corrosão. Todavia, a questão central seria o porquê da mistura de um tipo de argila e um composto orgânico originarem uma coloração azul resistente ao ataque de ácidos.

Todavia, as mais recentes técnicas científicas de investigação tornaram possível o entendimento da razão pela qual essa cor não perdeu seu brilho ao longo dos séculos. Foram investigadas amostras do azul Maya em 1996 para se descobrir a origem desta cor e para se estudar a resistência ao ataque ácido e à bio-corrosão, através de técnicas relevantes tais como a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, a espectroscopia de perda em energia eletrônica dispersiva e a microanálise de raios X [4]. Os estudos de amostras autênticas de regiões ocupadas pela civilização Maya mostraram que o corante contém cristais de paligorskita na forma de um grande retículo, o qual é provavelmente formado ao se misturar tais cristais com o índigo. Também foi observado que a porção de silicato amorfo do azul Maya contém a inclusão de nanopartículas de metal encapsuladas no substrato, e também nanopartículas de óxidos sobre a superfície, de forma que pôde ser constatado que o azul Maya empregado na antiguidade corresponde a um híbrido inorgânico-orgânico que apresenta similaridade com materiais híbridos modernos, podendo ainda ser aplicado em pinturas.

Os autores desse estudo também produziram o azul Maya no laboratório, o que foi possível quando as nanopartículas de metal e os cristais de paligorskita corados com índigo estavam presentes. Com base em tais constatações, pode ser inferido que os Mayas já eram peritos em Química. A principal idéia associada ao desenvolvimento de materiais híbridos se resume em aproveitar as vantagens das melhores propriedades de cada componente que constitui o material

híbrido. Esse processo consistiu em se reduzir ou se eliminar as desvantagens concernentes, garantindo-se que tal desafio proporcione uma oportunidade para o desenvolvimento de novos materiais que apresentam comportamento sinérgico, resultando em uma maior eficiência ou em novas propriedades úteis [5]. Tais materiais têm se originado de diferentes áreas da Química, incluindo-se os aspectos relacionados à intercalação. Não obstante, o conceito de materiais híbridos está muito em voga graças ao recente surgimento de processos químicos de compostos inorgânicos, em que se emprega a terminologia designada como “*Chimie Douce*”, ou seja “Química Suave”. Com base nessa metodologia avançada, condições sintéticas brandas permitem um acesso versátil a materiais híbridos inorgânico-orgânicos quimicamente projetados para determinada finalidade. Essas características brandas, proporcionadas por processos da Química branda (“soft chemistry”), tornam a inserção de moléculas orgânicas em retículos inorgânicos em um procedimento mais adequado e fácil [6,7].

1.1.1. Classificação dos materiais híbridos

Os materiais híbridos podem ser classificados em diferentes modos, dependendo: da composição relativa dos componentes dos constituintes, da natureza das interações químicas entre eles, ou das ligações químicas envolvidas [8,9]. O critério para a classificação dos materiais híbridos está bem estabelecido pela comunidade científica, se baseia no tipo de interação ou na natureza das ligações químicas entre as espécies orgânica e inorgânica. Com base nesse critério, os diferentes híbridos inorgânico-orgânicos podem ser classificados nas seguintes classes:

- **Classe I:** Corresponde a sistemas híbridos em que as moléculas orgânicas, oligômeros ou polímeros orgânicos estão simplesmente fixados firmemente em uma matriz orgânica. Os componentes orgânicos e inorgânicos interagem somente por meio de interações fracas, tais como ligações de hidrogênio, atração eletrostática ou forças dispersivas do tipo van der Waals.
- **Classe II:** Sistemas híbridos em que há certa quantidade de ligações químicas mais atuantes entre os compostos orgânicos e inorgânicos, na forma de ligações: covalente, íon-covalente ou ácido-base de Lewis.

As classes de materiais híbridos acima relatadas podem ser classificadas em três subclasses.

Tal classificação está baseada no método empregado para a síntese dos materiais.

- **Híbridos que se baseiam na intercalação:** O termo **intercalação** denota o processo em que uma molécula ou um íon denominado hóspede é inserido em um retículo. A estrutura do retículo que abriga a espécie química permanece não modificada, ou apresenta pequena alteração no complexo constituído, que corresponde a um composto de intercalação. A reação de intercalação é normalmente reversível em termos químicos e térmicos. Outras terminologias como a **inserção**, **inclusão** ou **reação topotática** (“topotactic reaction”) são freqüentemente empregadas para as reações de intercalação, sendo que todos esses termos se associam à definição apresentada acima. As reações de intercalação proporcionam um modo de se realizar a síntese de novos sólidos, permitindo mudanças sistemáticas controladas de suas propriedades físicas. Esses materiais apresentam muitas aplicações como, por exemplo, catalisadores, sorventes, telas eletrocromáticas, eletrodos para baterias secundárias como as de lítio, e componentes para células combustíveis. Nessa direção uma importante publicação de 1939 reporta a

intercalação em um filossilicato 2:1, do tipo montmorilonita [10]. O pesquisador realizou a substituição de íons metálicos substituíveis, localizados no espaço interlamelar, por diferentes cátions orgânicos, tais como: alquilamônio, azul de metileno e o íon anilínio, sendo que todas as preparações foram feitas em soluções aquosas. Posteriormente, estabeleceu-se que essa classe de espécies orgânicas que atuam como se fossem hóspedes estava fortemente ligadas às camadas negativamente carregadas, por meio de interações eletrostáticas, bem como por meio de forças do tipo van der Waals entre as cadeias alquílicas e os átomos de oxigênio da superfície da espécie receptora dos cátions orgânicos [11]. Similarmente, a intercalação de moléculas neutras nos filossilicatos da família dos argilominerais foi reportada pela primeira vez já em meados da década de quarenta [12,13]. Em tais intercalações, a polaridade das moléculas que atuam como hóspedes desempenham um papel importante na tendência destas de serem inseridas entre as camadas inorgânicas e com relação à estabilidade dos novos materiais híbridos resultantes. Uma grande variedade de compostos apresentando diferentes funcionalidades orgânicas tais como álcoois, compostos carbonílicos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, aminoácidos etc é capaz de intercalar em filossilicatos como a caulinita, esmectitas e vermiculitas [14-16]. A intercalação de moléculas neutras dentro dos espaços lamelares de tais materiais pode ser lograda através de diferentes tipos de interação, tais como forças de van der Waals, ligação de hidrogênio, ligações íon-dipolo, transferência de próton etc.

- **Híbridos com estrutura inorgânica e com a imobilização de grupos orgânicos:** Nesta classe de materiais, um grupo orgânico reage na superfície de um sólido inorgânico. A

sililação corresponde ao método mais comumente empregado para a modificação superficial de vários sólidos inorgânicos. Alguns exemplos estão associados à imobilização do composto 3-mercaptopropiltrimetoxissilano sobre a superfície da sílica gel [17], aos óxidos cerâmicos finamente particulados como Al_2O_3 , ZrO_2 e TiO_2 [18] e à bentonita [19], via grupos hidroxila presentes ao longo da superfície destes óxidos inorgânicos para fixar nos híbridos inorgânico-orgânicos. Similarmente, ácidos silícicos lamelares tais como a magadeíta ácida (H-mag), originada a partir do silicato de sódio original, apresentam grupos silanol dentro da região entre as lamelas [20,21]. A imobilização do grupo funcional orgânico dentro da H-mag lamelar pode ser obtida por meio da reação do agente sililante com os disponíveis grupos silanol no espaço entre as lamelas. Com esse intuito, as camadas da H-mag são primeiramente expandidas com alguns reagentes polares, tais como dimetilsulfóxido (DMSO) ou N-metilformamida (NMF), para permitir a penetração dos agentes sililantes, assim como para se facilitar a ocorrência da correspondente reação de imobilização intracristalina.

- **Materiais híbridos sol-gel:** A técnica sol-gel foi explorada no passado para se produzir óxidos cerâmicos cristalinos e não-cristalinos. Tendo em mente a flexibilidade dessa técnica, componentes orgânicos podem ser incorporados na rede sol-gel de ligações cruzadas, para gerar materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Existem, em princípio, três rotas conhecidas para se lograr tal intento [22]; primeiramente, devido à natureza porosa dos óxidos no estado gel, criada com base na metodologia sol-gel, compostos orgânicos podem ser impregnados nestes espaços de forma a se gerar o híbrido. Não há conexões covalentes entre os componentes orgânicos e inorgânicos por meio dessa rota. Um

exemplo deste tipo de híbrido consiste na impregnação dos poros da sílica gel com metilmetacrilato líquido que foi posteriormente polimerizado, gerando um filme híbrido transparente [23]. Na segunda rota, o composto orgânico pode ser adicionado à reação sol-gel antes da formação do gel, quando a mistura ainda está no estado líquido. A formação de um gel do óxido inorgânico resulta no aprisionamento do componente orgânico dentro de uma rede tridimensional. Os híbridos preparados deste modo não apresentam ligações covalentes entre as duas fases. Os óxidos no estado gel são impregnados por meio dessa rota, com materiais orgânicos tais como corantes [24], poli(metilmetacrilato), policarbonato (PC), poli(vinilacetato), poli (2-piridina) [26], poli (vinil álcool) [27] e poli(etiloxazolina). A terceira rota de síntese de híbridos através do processo sol-gel envolve a reação de moléculas orgânicas apropriadamente funcionalizadas diretamente na rede inorgânica. Ao se proceder desta maneira, ligações covalentes passam a existir entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Espécies moleculares tais como certos compostos organometálicos baseados em alcóxidos de vários elementos, tais como silício, titânio, estanho, alumínio ou zircônio, atuam como precursores para a síntese dos híbridos no processo sol-gel. As características brandas oferecidas pelo processo sol-gel permitem a introdução de moléculas orgânicas dentro de uma matriz inorgânica. Assim, os organopolissiloxanos constituem num grupo mais importante de materiais híbridos preparados por meio da metodologia sol-gel. Essa classe de compostos contém ligações Si-O-Si muito estáveis que podem ser produzidas por meio de uma grande variedade de organossilanos que atuam como precursores, apresentando grupos alcóxi hidrolizáveis ou funções derivadas dos halogênios. Tais híbridos são extremamente versáteis em sua composição, processamento e propriedades

ópticas e mecânicas. Os híbridos sintetizados com essa técnica envolvem compostos orgânicos de baixa massa molar que foram denominados como ormóceros e ormocilas [29].

1.2. Materiais porosos e sílica mesoporosa híbrida

Os materiais porosos de elevada área superficial são de grande interesse, apresentando aplicação em várias áreas da ciência e da tecnologia. Um sólido é dito poroso quando contém cavidades, canais ou interstícios, os quais apresentam maiores dimensões de diâmetros. Quase todos os materiais conhecidos são porosos, com a exceção dos metais e das cerâmicas que são submetidos a elevadas temperaturas. Até mesmo na natureza, muitos materiais são porosos, incluindo-se: madeiras como a cortiça, esponjas marinhas, ossos, ou os elementos estruturais de organismos muito simples como as diatomáceas, radiolários etc.

Os poros desses sólidos podem ser de dois tipos: abertos ou fechados. No último caso, tais estruturas são envoltas completamente por materiais estruturais, os quais isolam os poros do exterior, tornando-os sem utilidade em várias operações importantes em que a acessibilidade a um determinado fluido é necessária, tais como em catálise, sorção e filtração. Os materiais com poros abertos podem apresentar diferentes naturezas; estes podem apresentar uma simples conexão à superfície ou podem estar abertos a ambos os lados. Em alguns casos, os poros abertos podem estar também interconectados. Um exemplo esquemático de um corte cruzado associado a uma partícula porosa genérica é mostrado na Figura 3.

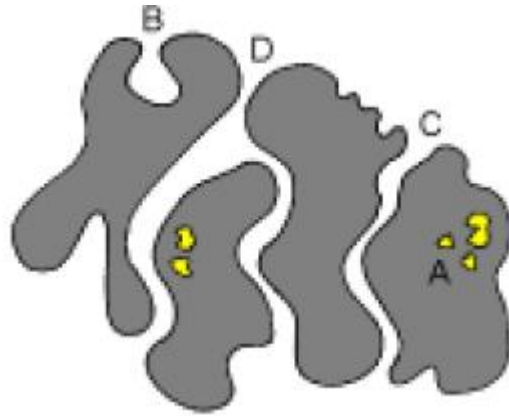


Figura 3. Corte de uma partícula hipotética porosa presente em vários exemplos de porosidade: poro fechado (A); poro cego (B); através do poro (C) e em poro interconectado (D).

A humanidade vem usando os materiais porosos por um longo tempo, desde tempos pré-históricos, a exemplo da aplicação do carvão vegetal em pinturas rupestres, ou com o emprego de tal sólido na purificação de águas ou em tratamentos médicos. Todavia, foi somente na primeira metade do século XX que o desenvolvimento intencional de materiais porosos se tornou possível. Exemplos primitivos incluem materiais tais como aerogéis com porosidades acima de 95%, ou o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para retículos cristalinos de zeólitas, com tamanhos de poros e estruturas definidos. As abordagens mais promissoras, baseadas em agentes direcionadores (templates) para materiais porosos estão avançando rapidamente desde o final do século XX, em que um típico exemplo se associa aos materiais do tipo M41S, com estrutura inversa à opala. Além disso, a faixa de composições vem se estendendo dramaticamente desde materiais puramente inorgânicos como metais ou óxidos metálicos até materiais orgânicos porosos e carbonos, isto é, polímeros tais como poliestireno-poli(divinilbenzeno ou espumas orgânicas tais como poliuretanas. Uma grande variedade de

materiais porosos que são híbridos inorgânico-orgânicos estão acessíveis atualmente, constituindo-se em exemplos muito expressivo das estruturas tridimensionais metálica-orgânicas (ETMOs).

Na maioria das aplicações, o tamanho dos poros é de maior relevância, porém, existem muitos modos possíveis de se classificar os materiais porosos. Um destes se relaciona com a definição de tamanho de poros, conforme recomendação da IUPAC [30]. Segundo esta, os materiais porosos podem ser divididos nos seguintes grupos:

- Materiais microporosos – apresentam tamanho de poros menores de que 2 nm;
- Materiais mesoporosos – apresentam tamanho de poros entre 2 e 50 nm;
- Materiais macroporosos – apresentam tamanhos de poros maiores de que 50 nm.

Os materiais porosos podem ser classificados com base em seus graus de ordenação: sólidos completamente cristalinos como zeólitas, ordenados em um escala de comprimento mesoscópica, mas amorfos na escala de comprimento atômica como materiais moldados com surfatantes, ou completamente desordenados como na sílica gel [31]. As zeólitas microporosas são de grande importância em razão das excelentes propriedades que apresentam, tais como: atividade e seletividade catalítica, estabilidade térmica, distribuição de tamanho de poros estreita e elevadas áreas superficiais, que as tornam materiais mais empregados em catálise [32]. Similarmente, devido à elevada área superficial, porosidade e baixo custo dos carbonos ativados, estes encontram grande aplicação em muitos processos industriais, sendo que a reatividade dos carbonos em alguns casos pode limitar o emprego destes.

As zeólitas e as peneiras moleculares com estrutura similares frequentemente cumprem os requisitos de materiais porosos ideais, tais como a presença de uma distribuição de poros estreita

e a possibilidade de se ajustar o tamanho de poros em uma ampla faixa, porém limitada a microporosa [33]. Todavia, apesar da possibilidade de muitas aplicações comerciais importantes de zeólitas, em que a ocorrência de um sistema microporoso bem definido é desejada, há uma demanda contínua por materiais mesoporosos cristalinos em razão de suas aplicações potenciais na catálise de processos de craqueamento de óleos na conversão catalítica de moléculas maiores, meios de separação ou em aplicações de materiais avançados, em que abrigam moléculas orgânicas volumosas. Até recentemente, a maioria dos materiais mesoporosos era amorfa e apresentava com frequência, distribuições de poros de grande extensão. No entanto, em 1992 houve a descoberta de materiais mesoporosos do tipo MCM (Mobil Composition of Matter)- 41 [33]. Estes novos aluminossilicatos apresentavam tamanhos de poros bem definidos de 2-10 nm, considerando-se a restrição de tamanho de poros < 2 nm para zeólitas microporosas. Tais materiais também apresentavam áreas superficiais extremamente elevadas, na maioria $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e estreitas distribuições de poros.

Ao invés do emprego de pequenas moléculas orgânicas como agentes direcionadores no caso de zeólitas, cientistas da Mobil usaram moléculas de surfatante de longa cadeia como agentes direcionadores estruturais durante as sínteses desses materiais altamente ordenados [33]. O conjunto dessas moléculas é responsável pela formação de sistemas porosos, obedecendo-se a energética de soluções, ao invés do emprego de um agente direcionador molecular individual que participa no ordenamento dos reagentes.

O conceito de direcionamento supramolecular tem originado uma família de materiais cuja estrutura, composição e tamanho de poros podem ser estabelecidos durante a síntese ao se variar

a estequiometria do reagente, a natureza da molécula do surfatante, ou por meio de técnicas de funcionalização pós-síntese.

Um exemplo se relaciona ao sólido MCM-41, o qual contém arranjos regulares de poros hexagonais na forma de um favo de mel. Assim, também o composto MCM-48 exibe simetria cúbica, enquanto que o MCM-50 corresponde a um silicato lamelar [34], como mostra a Figura 4.

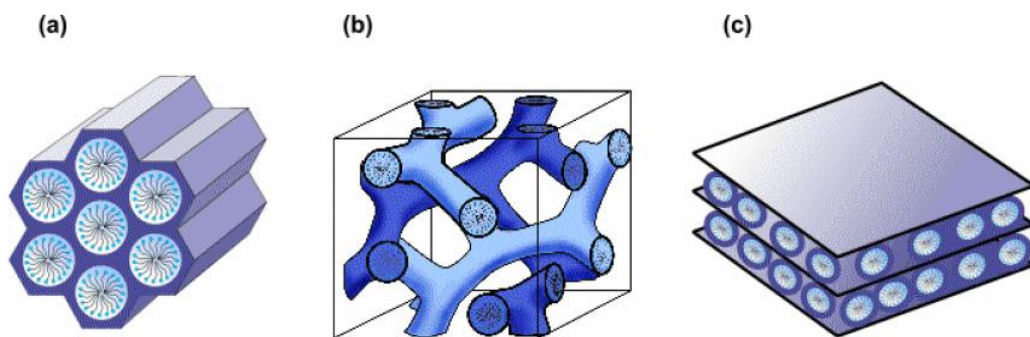


Figura 4. Estruturas da sílica mesoporosa hexagonal MCM-41, em duas dimensões (a); sílica cúbica MCM-48 (b) e sílica lamelar MCM-50 (c) [33].

Uma patente de 1971 trata de um procedimento de síntese similar ao empregado pelo grupo da Mobil, cujo material obtido foi descrito como sílica de baixa densidade [35]. O procedimento registrado na patente foi reproduzido e o produto apresentava todas as características de uma estrutura bem desenvolvida para o sólido MCM-41, como indicado por

meio da microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e a sorção de nitrogênio. Todavia, na patente original foram identificadas somente algumas propriedades de grande relevância. Porém, foram os pesquisadores da Mobil que realmente reconheceram as interessantes propriedades de tais óxidos mesoporosos ordenados.

1.2.1. Síntese da sílica mesoporosa

Várias estratégias diferentes de síntese têm sido propostas e empregadas com sucesso para se preparar nanoestruturas com distribuição de tamanho uniforme de poros. Uma publicação pioneira de 1990 consistiu na síntese de uma sílica mesoporosa [36], a partir da reação da kanemita sódica como surfatante, em uma faixa de pH entre 8 e 9. Como se sabe a kanemita sódica corresponde a um material lamelar que pode ser encontrado na natureza ou ser sintetizado em laboratório. O espaço interlamelar é ocupado pelos íons sódio. Assim, nesse processo sintético tais íons foram substituídos por moléculas do surfatante. Após a intercalação com os cátions alquiltrimetilamônio ($C_nH_{2N+1}(CH_3)_3N^+$) entre as camadas flexíveis da kanemita, os difratogramas de raios X e de ressonância de silício 29 (RMN/MAS) indicaram que a condensação parcial das camadas dos silicatos havia ocorrido e que a rede tridimensional de sílica SiO_2 tinha sido formada. A fase orgânica foi removida por meio de calcinações, originando um silicato de estrutura aberta, apresentando área superficial específica de aproximadamente $900\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e um arranjo hexagonal de canais unidimensionais de tamanho uniforme [37]. A estrutura hexagonal desses materiais mesoporosos baseados na kanemita se encontrava preservada a

temperaturas acima de 1270 K ao ar, indicando uma excelente estabilidade térmica e sua utilidade potencial como suportes metálicos na preparação de catalisadores.

A primeira vez que foi usado o método sol-gel [33] para se preparar silicatos mesoporosos e aluminossilicatos data de 1992. A novidade associada a este trabalho consistia no emprego de conjuntos de moléculas de surfatante como agente direcionador, ao invés do emprego de simples espécies orgânicas catiônicas, tais como as empregadas nas sínteses de zeólitas. Os surfatantes são moléculas orgânicas de grande dimensão, no caso dos cátions alquiltrimetilamônio, com fórmula $C_nH_{2N+1}(CH_3)_3N^+$, com uma extremidade hidrofílica ligada a uma longa cadeia hidrofóbica de comprimento variável, que depende do surfatante. Em solução aquosa, essas espécies se arranjam próximas umas das outras e podem formar, dependendo de condições na solução, micelas esféricas ou cilíndricas, ou até mesmo fases mais ordenadas [38]. Com o sucesso dessa preparação foi reportada a primeira síntese de silicatos mesoporosos periódicos em condições ácidas [39,40]. Dessa forma, foi proposto um mecanismo de síntese com um agente direcionador em meio neutro, baseado na ligação de hidrogênio entre aminas primárias e espécies inorgânicas neutras [41]. *A posteriori* várias outras mesofases denominadas genericamente como SBA-x (x = 11, 12, 14, 15 e 16) foram preparadas ao se empregar surfatantes oligoméricos não-iônicos do tipo PEO, alquilpoli(óxido de etileno)] e copolímeros em bloco do tipo poli(óxido de etileno) em meio ácido [42,43]. De particular interesse é a mesofase da sílica SBA-15 de estrutura hexagonal (p6mm). Tal mesofase exhibe tamanhos de poros na faixa de 5 a 30 nm, elevada área superficial e paredes espessas de 3 a 6 nm com aumento de dureza [42,43]. Esta sílica também foi sintetizada de forma reprodutível em muitos laboratórios, cuja metodologia está baseada no procedimento original, que emprega o copolímero

tribloco neutro Plurônico P123 (EO₂₀ PO₇₀EO₂₀) como agente direcionador estrutural sob condições ácidas.

De um modo geral, os pesquisadores da área postulam que a formação dessas peneiras moleculares está diretamente associada aos conceitos estruturais do agente direcionador.

A expressão agente direcionador ou também agente reformador foi definida, de uma maneira geral, como um processo em que espécies orgânicas atuam como uma estrutura central sobre a qual porções de óxidos se organizam de forma que haja formação de um retículo cristalino [44-46]. De forma estrita, esse agente possui uma estrutura, contendo normalmente um componente orgânico, que ao redor do qual um material freqüentemente inorgânico sofre nucleação e cresce na forma de uma forte película. Dessa maneira, após a remoção da estrutura do reformador, suas características geométricas e eletrônicas propiciam reprodutibilidade nos materiais inorgânicos.

1.2.2. Mecanismo de formação da sílica mesoporosa

Há uma série de modelos propostos para se explicar a formação de materiais mesoporosos e para proporcionar uma base racional para as várias rotas sintéticas. Considerando a sistemática mais comum, esses modelos são estabelecidos com a presença de surfatantes em uma solução para se orientar a formação da mesoestrutura inorgânica a partir dos precursores inorgânicos. Os surfatantes contêm extremidades hidrofílica (cabeça) e hidrofóbica (cauda), sendo esta normalmente de grande extensão. Esses compostos químicos são capazes de se auto-organizar de tal forma a minimizar o contato entre suas extremidades. Todavia, através do estabelecimento de

várias rotas sintéticas, a formação de modelos e as classes resultantes de materiais mesoporosos são dependentes do tipo de interação entre o surfatante e o precursor inorgânico.

1.2.2.1. Mecanismo de agente direcionador na fase de cristal líquido

Esse mecanismo foi proposto com base na similaridade entre conjuntos de surfatantes em um cristal líquido, com formação de fases liotróficas e a sílica mesoporosa M41S. As suas rotas mecanísticas foram postuladas por pesquisadores da Mobil.

De acordo com a primeira rota, o surfatante em solução forma a fase de cristal líquido liotrófico, sem que haja necessidade de um material precursor inorgânico, que normalmente é o tetraetilortossilicato (TEOS) ou o tetrametilortossilicato (TMOS). A deposição dos precursores inorgânicos ocorre em forma de bastões micelares da fase de cristal líquido que se encontra pré-formada. A subsequente polimerização dos precursores inorgânicos resulta na formação de uma mesoestrutura inorgânica-orgânica. Tal estrutura pode ser observada como um arranjo hexagonal de bastões micelares de surfatantes, presentes em uma matriz de sílica. Com o processo de calcinação, o agente reformador orgânico é degradado, originando cilindros inorgânicos que apresentam poros, em um arranjo hexagonal, todavia, tal proposição sobre essa rota sintética não é bem suportada. Porém, outros pesquisadores [47] destacaram que a fase cristal líquida no sistema $C_{16}TMACl/água$, a 298 K não é formada, a menos que a concentração da espécie $C_{16}TMACl$ exceda 40 %, sendo que em concentrações mais baixas, somente existem micelas em solução. Em razão disso o composto MCM-41 poder ser formado em concentrações de

surfatantes tão baixas quanto 1 % com relação ao teor de água, conforme modelo segundo o qual o cristal líquido é formado foi questionado pela primeira vez. Além disso, espectros de ressonância de nitrogênio 14, *in situ* (^{14}N RMN) revelaram que a fase de cristal líquido hexagonal/CTMA (H_1) não estava presente em qualquer instante durante a formação do sólido MCM-41 [48]. Assim, a primeiro esquema de síntese proposto [49] foi abandonado.

De acordo com o segundo modelo proposto por pesquisadores da Mobil, o ordenamento das moléculas de surfatante na fase de cristal líquido hexagonal é iniciado por meio de precursores inorgânicos, TEOS ou TMOS, figura 5. Isto foi postulado como um auto-ordenamento cooperativo de surfatantes contendo amônio e de silicatos como precursores à baixa concentração, sendo essa segunda rota mais aceita na literatura. Como se nota, nenhuma fase de cristal líquido pré-formada foi identificada, que seria necessária para a formação do MCM-41, mas os atuais detalhes da formação deste composto ainda não estão bem estabelecidos.

Foi também proposto [48] que micelas de surfatante em formas de bastão, distribuídas aleatoriamente, são formadas inicialmente e interagem com silicatos que atuam como oligômeros, gerando-se micelas de surfatante aleatoriamente orientadas que estão cercadas por duas ou três monocamadas de sílica. O espectro isotrópico de ressonância *in situ* (^{14}N RMN) obtido era consistente com a presença de micelas em solução na forma de bastões, como esperado, com base nos comportamentos dependentes da concentração e da temperatura para o composto surfatante CTMABr [48]. Um processo de condensação catalisado em meio básico entre silicatos em bastões adjacentes ocorreu com aquecimento posterior. Tal processo inicia o ordenamento hexagonal em longa extensão, que corresponde à configuração de mínima energia para o empacotamento dos bastões.

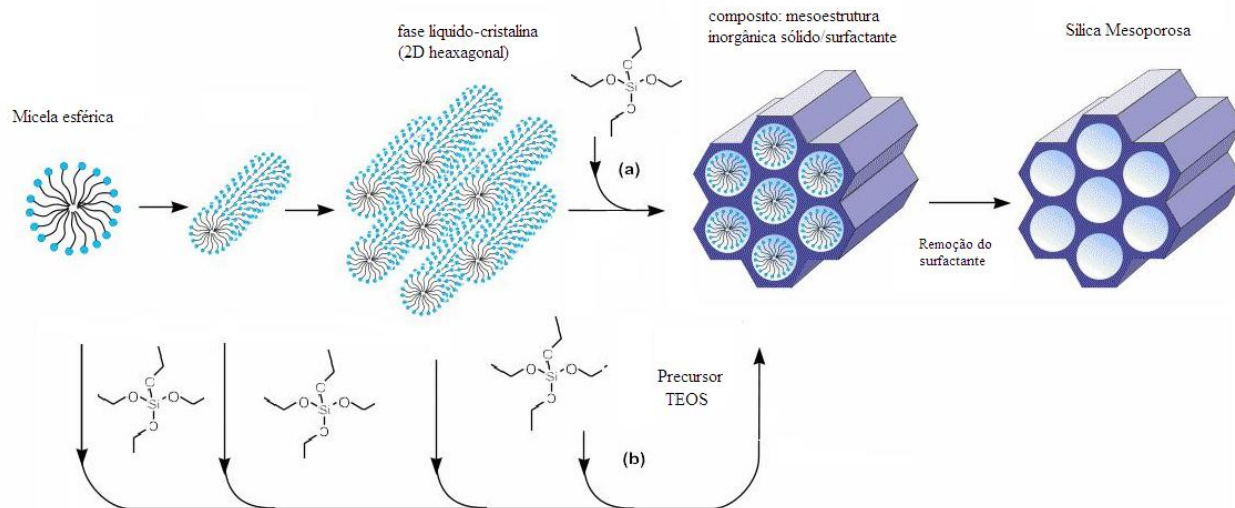


Figura 5. Processo de formação de materiais mesoporosos por meio de um mecanismo de agente direcionador da fase de cristal líquido (a) e o mecanismo do direcionador cooperativo da fase de cristal líquido (b).

1.2.2.2. Rota de cristais líquidos silicatrópicos

Sob as condições de síntese que previnem a condensação dos silicatos, tais como baixa temperatura e elevado pH [14], se tornou possível propor um auto-ordenamento cooperativo dos silicatos e dos surfatantes. Assim, foram mostrados conclusivamente, por meio das espectroscopias de ^2H e de ^{29}Si RMN e de espalhamento de nêutrons, que uma solução micelar de CTAB era transformada em uma fase hexagonal na presença dos ânions silicato. Tal constatação era consistente com o efeito dos eletrólitos em transições de fases micelares [50].

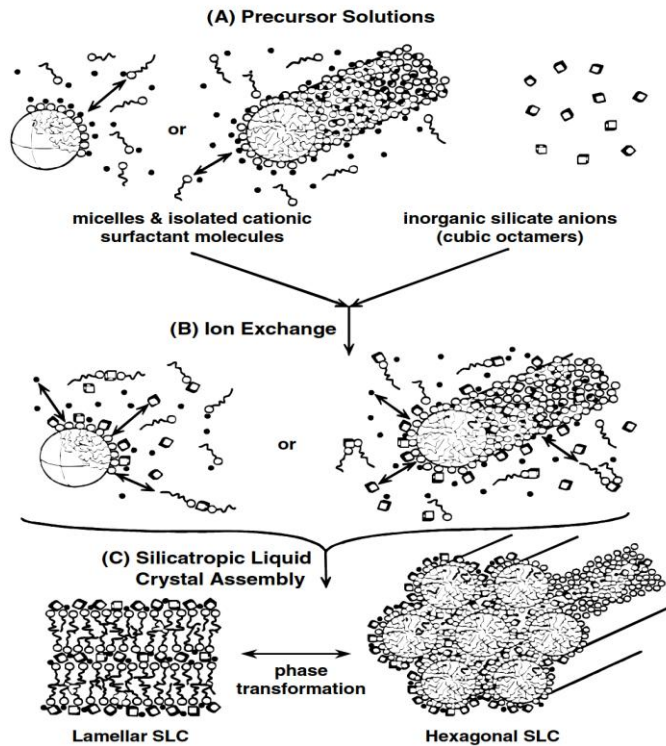


Figura 6. Mecanismo de agente reformador cooperativo [50].

Como se nota na Figura 6, os ânions silicato trocados com os haletos dos surfatantes formam uma fase de cristal líquido silicatrópico (SLC), que se relaciona com a micelas cilíndricas recobertas com silicatos. A fase SLC exhibe um comportamento muito similar com sistemas liotrópicos típicos, com a exceção de que as concentrações dos surfatantes eram muito menores e de que os contra-íons dos silicatos eram reativos [51]. O aquecimento da fase SLC resultava na condensação irreversível dos silicatos, originando o sólido MCM-41.

1.2.2.3. Mecanismo da correspondência da densidade de carga

Foi introduzido em 1994 um novo conceito, conhecido como “Mecanismo de Confronto da Densidade de Carga”, para se explicar a maneira que havia a formação da mesoestrutura. Dessa forma, essa proposição proporciona a ilustração de um modelo geral para a formação de materiais mesoporosos. A partir de estudos com difração de raios X, foi confirmado que durante a síntese a fase inicial formada se encontrava estruturada em camadas, o que era devido à interação eletrostática de atração entre os grupos catiônicos dos surfatantes e os precursores aniônicos. A etapa subsequente de condensação resultou em uma redução na densidade de cargas dos silicatos, o que os levou a equilibrar essa densidade de cargas por meio da introdução de uma curvatura nas camadas. Como resultado, a estrutura lamelar foi transformada em uma mesofase hexagonal.

1.2.3.4. Generalização dos mecanismos sintéticos dirigidos eletrostaticamente

Para que haja formação de materiais mesoporosos ordenados devem ocorrer interações atrativas entre a estrutura do agente direcionador (EAD) e a fonte de silício, de modo a se garantir a fixação do EAD sem que haja separação de fase. As diferentes interações atrativas que se estabelecem entre os componentes inorgânicos com uma das extremidades do EAD, conforme sugestões de pesquisadores [53,54] são mostradas na Figura 7.

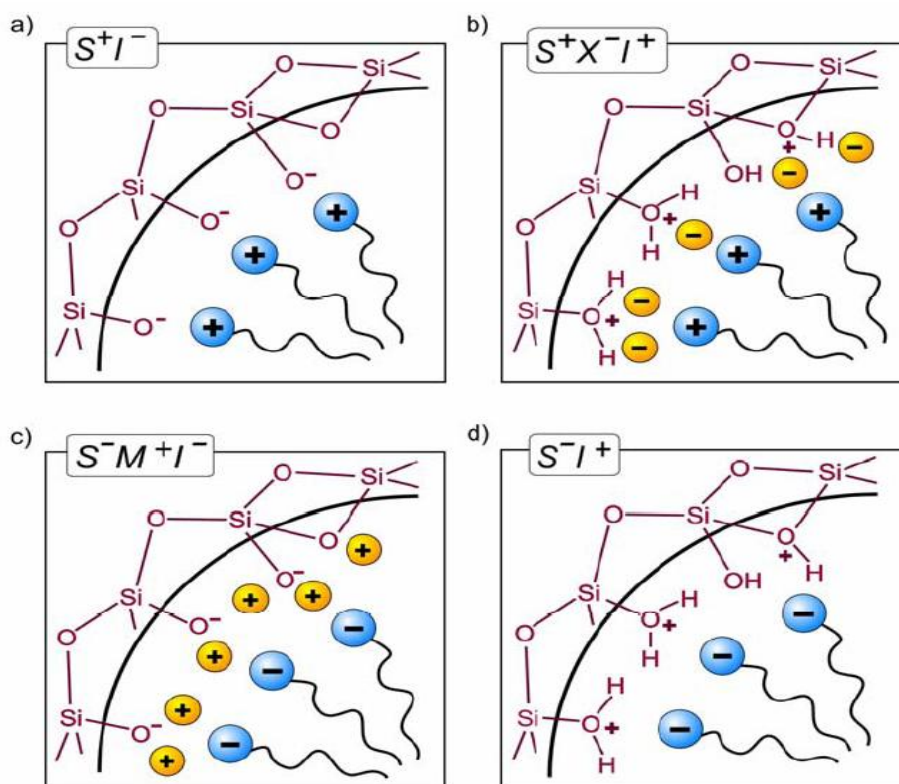


Figura 7. Esquema das diferentes interações entre uma das extremidades do surfatante e as sílicas, para diferentes valores de pH na mistura reacional: As diferentes interações eletrostáticas estão representadas como: S^+I^- , $S^+X^-I^+$, $S^-M^+I^-$ e S^-I^+ .

Uma reação sob condições básicas em que os precursores inorgânicos atuam como ânions e no caso da estrutura do agente direcionador, como os surfatantes com amônio quaternário, atua como um cátion segue uma rota descrita por S^+I^- , em que S^+ representa uma molécula de surfatante carregada positivamente, enquanto que I^- representa uma espécie inorgânica carregada negativamente (a). Se as sínteses ocorrem sob condições ácidas (abaixo do ponto isoeletrônico

das espécies inorgânicas que apresentam Si-OH, dando $\text{pH} \approx 2$, as interações atrativas entre a espécie inorgânica carregada positivamente e as moléculas de surfatante com o amônio quaternário podem ser produzidas somente com a incorporação de um íon mediador, como haletos, na maioria dos casos, sendo tais processos identificados como $\text{S}^+\text{X}^- \text{I}^+$ (b). Para as reações que contêm moléculas de surfatante com grupos aniônicos em uma de suas extremidades, como o EAD, duas rotas posteriores são descritas, sendo dependentes do valor do pH da solução. Para as sínteses sob condições básicas, a presença de um íon mediador se torna necessária para que se estabeleçam interações atrativas entre as moléculas do surfatante e os precursores aniônicos inorgânicos, sendo tais processos representados como $\text{S}^-\text{X}^+ \text{I}^-$ (c). Em reações sob condições ácidas, interações atrativas diretas entre as espécies inorgânicas carregadas positivamente e as moléculas de surfatante ocorrem, resultando na rota S^+I^+ (d).

1.2.3.5. Interação via ligação de hidrogênio

Dentre os vários aspectos envolvendo a síntese de sílica mesoporosa foi proposto que o sucesso de obtenção está relacionado com o estabelecimento da ligação de hidrogênio de um grupo alquilamina (S^0) presente em uma das extremidades de um surfatante e o TEOS. As ligações de hidrogênio entre componentes inorgânicos com os grupos alquilamina são representadas na Figura 8. Os materiais carecem de ordenamento de poros em longa extensão e apresentaram maiores quantidades de mesoporosidade entre as partículas, em razão da ausência dos efeitos de interação eletrostática em longa extensão, que normalmente controlariam o

empacotamento dos bastões micelares. Tal rota neutra de agente direcionador produziu silicatos mesoporosos com paredes mais espessas e com maior estabilidade térmica em comparação com os silicatos derivados do LCT [56]. A matriz do silicato na mesofase resultante se encontrava neutra, de modo que os surfatantes poderiam ser removidos por meio da extração com solvente.

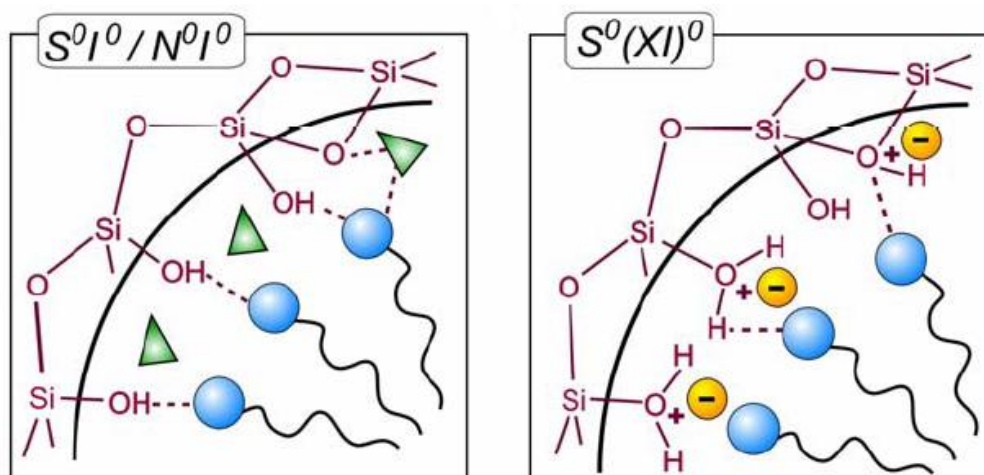


Figura 8. Esquema das interações de ligação de hidrogênio entre a cabeça do surfatante e a sílica.

O procedimento de eliminação do surfatante foi posteriormente explorado [57] através do uso da rota S^0I^0 com o emprego de alquilaminas presentes em uma das extremidades que se encontrava bipartida (a,w-dialquilamina), gerando-se mesoestruturas lamelares porosas. Em outra rota sintética com formação de ligação de hidrogênio houve emprego de surfatantes que apresentam o grupo óxido de polietileno [58]. Em razão do comprimento da extremidade que

continha esse óxido e do grupo presente na cauda poderem ser ajustados, poros tão grandes quanto 5,8 nm puderam ser sintetizados sem o emprego de agentes responsáveis pela expansão estrutural. O óxido de polietileno não é iônico (N^0), diferentemente da amina (S^0) que não se encontra carregada, mas, pode sofrer adição de carga. A rota não-iônica (N^0T^0) aparentemente proporcionaria um maior ordenamento de poros que a rota neutra (S^0T^0), mas ainda assim careceria de um ordenamento hexagonal em longa extensão, porém, podem apresentar poros em formato vermiforme.

1.3. Sílicas mesoporosas com superfícies modificadas organicamente

Os materiais mesoporosos atuam como “andaimes” que podem abrigar outras espécies, apresentando muitas aplicações e podendo proporcionar excelentes possibilidades na Química do organossilício ao permitir a incorporação de componentes orgânicos na sílica mesoporosa. A incorporação de uma funcionalidade orgânica dentro desses sólidos mesoporosos vem expandindo significativamente e avançando suas aplicações tais como em sorção, catálise, cromatografia, armazenamento de gases, dispositivos óticos e elétricos, e assim por diante. A modificação química das superfícies de sílicas mesoporosas por meio da ligação covalente de moléculas orgânicas tem obtido sucesso ao se empregar duas estratégias gerais. O procedimento de pós-síntese foi o primeiro a ser empregado como já foi descrito em trabalhos pioneiros com as sílicas M41S da Mobil e FSM-16 da Toyota [49,59]. Subseqüentemente, procedimentos de co-condensação foram introduzidos e bastante aplicados por escolas de diferentes pesquisadores [60-63].

1.3.1. Métodos de imobilização pós-sintéticos

A imobilização geralmente se refere à pós-síntese de um suporte de sílica mesoporosa pré-fabricado por meio da ligação de frações funcionais orgânicas à superfície dos mesoporos, como mostra a Figura 9. A sílica mesoporosa apresenta silanóis superficiais (SiOH) que podem estar presentes em elevada concentração e que podem atuar como pontos de ancoragem para grupos funcionais orgânicos. Em princípio existem duas principais aproximações para a modificação superficial que consiste nos processos de pós-síntese ou na derivatização da sílica mesoporosa [62,63].

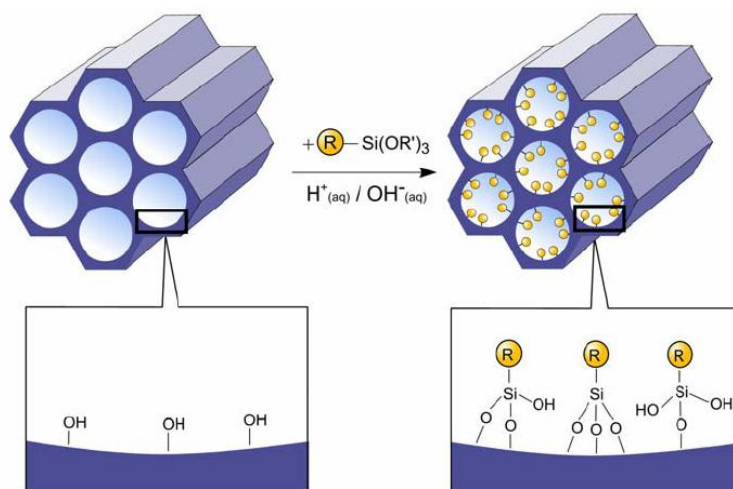


Figura 9. Ilustração esquemática do processo de imobilização [65].

A principal modificação por meio da imobilização direta consiste na reação de um organossilano adequado com a superfície da sílica ao se empregar um solvente apropriado sob

condições de refluxo [64,65]. A imobilização através da utilização de agentes de acoplamento do silano tais como clorossilanos, alcoossilanos e sililaminas, sempre em condições anidra, é mais comumente referido como sililação [66]. A sililação pode também ser efetivada na presença de reagentes dissilazânicos $[\text{HN}(\text{SiR}_3)_2]$, sob condições brandas [67]. Sempre as reações em que há imobilização empregam grupos silanóis presentes ao longo da superfície da sílica. Existem três diferentes tipos de silanóis superficiais, isto é: simples, ligado por meio de ligações de hidrogênio e os grupos hidroxila geminais [63,68,69]. Somente os grupos silanóis livre (SiOH) e geminais $[\text{Si}(\text{OH})_2]$ participam de reações de sililação, sendo que grupos silanóis ligados por ligação de hidrogênio são menos acessíveis à modificação, pois formam redes hidrofílicas [63]. Outra aproximação se refere à modificação superficial secundária que corresponde à transformação de funcionalidades que já foram imobilizadas por meio de tratamentos adicionais. Como exemplo, pode também ser incorporados grupos funcionais básicos por meio das modificações primária e secundária em dois estágios, em que no primeiro foi imobilizado o cloropropiltrióxissilano, havendo um refluxo na presença da piperidina e do tolueno [70]. Em um dos primeiros estudos de relevância se destaca a modificação química da sílica MCM-41 com poros de 5 nm, empregando ligantes monoméricos tais como a trimetilsilil, butildimetilsilil, octildimetilsilil e 3-aminopropilsilil do tipo polimérico e o octilsilil [71]. Com base na caracterização extensiva dos materiais obtidos, as seguintes conclusões foram obtidas: (i) a área superficial específica diminuiu; (ii) os diâmetros de poros diminuíram quando os tamanhos dos ligantes aumentaram; (iii) a ligação química não alterou o ordenamento estrutural do material de partida e (iv) a afinidade da superfície pela água era fortemente dependente da natureza dos ligantes. Outros tipos de sílicas mesoporosas tais como a SBA-15 e a FSM-16 também foram modificadas superficialmente empregando-se diferentes agentes sililantes. Também foi

derivatizado o sólido FSM-16 calcinado e tratado em meio ácido [55]. A cobertura máxima superficial para os materiais calcinados foi igual a 73 %, enquanto que para os materiais tratados com ácido atingiu 100 %, em razão da presença de maiores quantidades de grupos silanol ao longo da superfície exposta para a reação.

O fato do ordenamento da mesoestrutura do material de partida não ser afetado por esse procedimento é vantajoso, mas para os materiais híbridos tal procedimento de imobilização ou inserção apresenta muitas desvantagens. A inserção de funcionalidades orgânicas nas superfícies de poros causa uma redução das áreas superficiais específicas e dos diâmetros de poros do material. Uma funcionalização completa é impossível, pois muitos grupos silanol livres permanecem ao longo da superfície. Se os organossilanos reagem preferencialmente nas aberturas dos poros durante o estado inicial do processo de inserção, o diâmetro do poro é reduzido e desse modo, a difusão posterior de organossilanos em direção a rede de poros sofre interferência. Nesse processo ocasiona um aumento com o incremento do tamanho dos organossilanos. Até mesmo um completo bloqueio dos poros é possível se a funcionalidade orgânica do organossilano for volumosa, o que caracteriza o efeito de bloqueio do poro. Esses materiais são aplicados em reações fotoquímicas, ácidas, básicas, oxidativas ou em catálise quiral, bem como na imobilização de enzimas e em biocatálise.

O procedimento de inserção é também de grande interesse para a síntese de materiais de separação funcionalizados, empregados em aplicações cromatográficas. As clássicas fases reversas (FR) são sintetizadas por meio da inserção de uma cadeia de hidrocarbonetos na superfície de uma sílica pura, como descrito acima. No caso de materiais de separação, um processo de inserção incompleto pós-sintético causa problemas, pois o comportamento sorptivo

da fase estacionária é influenciado pela coexistência de cadeias de hidrocarbonetos e por grupos silanol na superfície. Essa combinação de uma fase normal contendo grupos silanol com uma fase tipicamente reversa, formada por cadeias de hidrocarbonetos inseridas ou cadeias de hidrocarbonetos com funcionalidades orgânicas sobre a superfície da material, não é útil em processos de separação. Para se evitar que os grupos silanol remanescentes na superfície atuem, os materiais são encapsulados, o que significa dizer que ocorre uma reação com trimetilclorossilano, seguida por um processo de inserção. A pequena quantidade de grupos silanol que permanecem após o processo de encapsulamento não influencia na qualidade da separação do material. Os tamanhos de poros, tipicamente entre 10 e 30 nm, compreendem uma faixa extensa, o suficiente para um material com superfícies internas e diâmetros de poro aceitáveis, após a inserção das funcionalidades orgânicas ao longo da superfície dos poros.

1.3.2. Síntese em uma única etapa de sílicas mesoporosas modificadas organicamente

Um método alternativo para a que haja incorporação de funcionalidades orgânicas em sílicas mesoporosas corresponde ao método de co-condensação. Na co-condensação envolvendo um tetraalcoxissilano, como TEOS ou TMOS e um ou mais organoalcoxissilanos com ligações Si-C consiste num método alternativo de se produzir redes híbridas inorgânica-orgânicas por meio do processo sol-gel [72]. Tais reações de co-condensação, também chamadas de síntese em uma única etapa (one-pot syntheses) são aplicadas em processos envolvendo vários agentes direcionadores associados aos surfatantes, como mostrado na Figura 10.

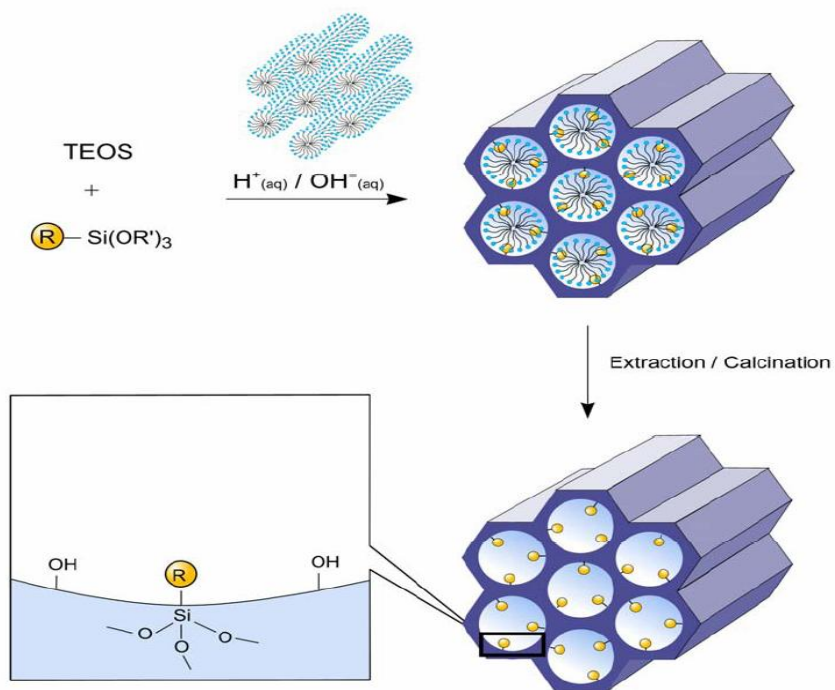


Figura 10. Ilustração esquemática da co-condensação do TEOS com um precursor terminal modificado organicamente, sendo R uma função orgânica [65].

Vários grupos de pesquisas bem estabelecidos contribuíram para o desenvolvimento dessa sistemática de reações de co-condensação [60,61,73-75], na obtenção de silicatos mesoporosos híbridos sob uma extensa faixa de condições reacionais. Alguns critérios comuns na escolha do sistema reacional de co-condensação incluem a necessidade de se evitar a separação de fase dos precursores para se obter distribuições uniformes de grupos funcionais e a necessidade de se evitar a clivagem de ligações Si-C durante a reação sol-gel, principalmente quando se trata de remoção do surfatante. A síntese sol-gel em uma única etapa de sílicas mesoporosas funcionalizadas organicamente (MCM-41 ou SBA-n) podem reduzir o efeito de bloqueio de poros

devido à incorporação direta da porção orgânica à matriz inorgânica. A distribuição das funcionalidades orgânicas é mais heterogênea que o é, quando se emprega o processo de inserção, sendo que esse processo sintético apresenta algumas desvantagens.

O aumento na concentração dos organossilanos na mistura reacional resulta em uma diminuição do ordenamento mesoscópico do material. Normalmente, concentrações maiores que 40 % em mol originam materiais completamente desorganizados. Portanto, a proporção dos grupos orgânicos terminais que são incorporados nas redes das paredes dos poros é geralmente menor do que corresponderia à concentração inicial da mistura reacional. Essas observações podem ser explicadas pelo fato de que um incremento na proporção do organossilano $[(RO)_3SiR]$ na mistura reacional favorece reações de homocondensação, com a necessidade de reações de co-condensação de ligação cruzada com precursores da sílica. A tendência a reações de homocondensação, que ocorre com diferentes velocidades de hidrólise e de condensação de precursores estruturalmente diferentes é um problema constante em co-condensação, pois a distribuição homogênea de diferentes funcionalidades orgânicas na matriz não pode ser assegurada. Além disso, um incremento no carregamento de grupos orgânicos incorporados pode resultar em uma redução do diâmetro e volume de poros, e nas áreas superficiais específicas. Outra desvantagem, em termos metodológicos, que se associada ao método de co-condensação, é que deve se ter cuidado para não destruir a funcionalidade orgânica durante a remoção do surfatante, o que justificaria a razão pela qual somente os métodos extrativos podem ser usados, enquanto que a calcinação não é um processo adequado na maioria dos casos.

1.4. Filossilicatos

Os filossilicatos correspondem a um grupo de minerais que é composto fundamentalmente por camadas planas e estendidas que estão ligadas por tetraedros de silício e átomos de oxigênio. O termo *phylion*, derivado do grego, significa folha. Isso se justifica porque todos os membros dessa classe de silicatos apresentam um hábito lamelar e são passíveis de sofrer uma indesejada clivagem [76]. Os minerais são geralmente flexíveis, apresentando elasticidade se as folhas são suficientemente finas. Os minerais dessa classe são originados com o intemperismo de rochas, tendo participações importantes nos solos. Dentre as funções desempenhadas por estes materiais pode ser destacado o aspecto que torna útil no controle da liberação de minerais ao solo, sendo estes indispensáveis ao crescimento dos vegetais, também auxiliando na manutenção da umidade dos solos.

A estrutura dos filossilicatos consiste em lâminas de anéis hidratados de SiO_4 , cujas espécies se encontram hidratadas, pois há um íon hidroxila $[\text{OH}^-]$ na região mediana de cada anel e em uma lâmina octaédrica de AlO ou MgO [77]. A lâmina de silicatos é principalmente responsável pelas seguintes propriedades: a) organização lamelar em camadas que resultam na formação de materiais lamelares, b) presença de hábito planar, c) presença de uma única clivagem pronunciada, d) baixa densidade específica, e) planaridade e f) possível flexibilidade e elasticidade das camadas de clivagem. A distância do ponto inicial de uma camada ou lamela ao ponto inicial da camada subsequente é referida como distância basal, enquanto que o espaço entre duas camadas adjacentes é conhecida como distância interlamelar, como indicado na

Figura 11. As distâncias interlamelares podem ser usadas no processo de inserção de algumas moléculas [78].

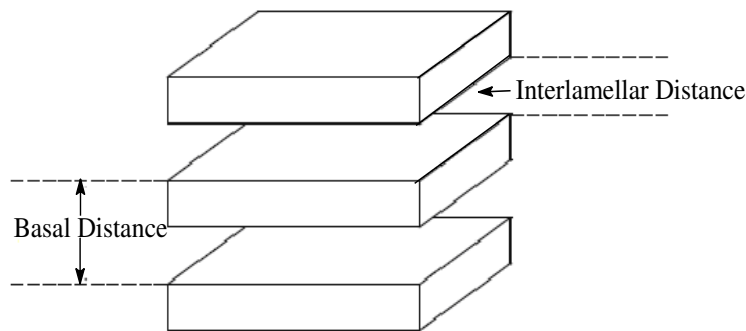


Figura 11. Estrutural geral de um filossilicato.

O filossilicato mais simples corresponde a uma única camada octaédrica, como no caso da brucita, em que há espécie MgO e no caso da gibsita, se a camada octaédrica é de AlO. Todavia, a maioria dos filossilicatos é composta pelo arranjo de camadas tetraédricas e octaédricas, combinadas na razão 1:1 ou 2:1. Uma camada tetraédrica ligada a uma camada octaédrica origina uma estrutura 1:1, como acontece na caulinita, quando uma camada octaédrica de AlO faz parte da estrutura e a antigorita se a camada octaédrica consiste da espécie MgO. Outros argilominerais tais como o talco e a pirofilita são compostos por uma estrutura 2:1, sendo duas camadas tetraédricas ao redor de uma camada octaédrica [78]. Em ambas as estruturas, 1:1 e 2:1, existe uma fraca carga residual entre as camadas. Tal carga entre essas camadas consiste na fonte de interações do tipo van der Waals, que mantêm as lamelas dispostas uma sobre a

outra. Essas ligações fracas entre as camadas são facilmente rompidas e permite que as lâminas possam deslizar, resultando em pequena dureza, o que justifica essa propriedade característica dos argilominerais.

Os filossilicatos assim descritos seguem uma proposição estrutural bem comportada, porém, alguns derivados podem perturbar o sistema lamelar. Como exemplo podem ser citadas as micas, as quais são formadas quando átomos de alumínio substituem os átomos de silício na lâmina tetraédrica. Em razão desses dois elementos apresentarem diferentes cargas, a carga líquida das camadas 2:1 é então aumentada. O resultado é que possa existir uma ligação entre as camadas que é mais intensa que aquelas caracterizadas como de van der Waals e que resulta em uma clivagem perfeitamente planar e em uma dureza ligeiramente maior por parte das micas [78].

Os filossilicatos podem ser classificados com base no tipo de camada que apresentam em proporção 2:1 ou 1:1, com carga presente nas camadas e o tipo de material que existe entre as camadas. Tal classificação está indicada na Tabela 1. Subdivisões podem ser realizadas com base na natureza das camadas octaédricas, originando os subgrupos dioctaédrico e trioctaédrico, em politipos ou politipóides, com base no modo em que as unidades estruturais são fixadas para formar os cristais e também com base na composição química das espécies minerais [79]. A carga que aparece na última coluna da Tabela 1 corresponde à quantidade negativa por fórmula de camada unitária, $O_2(OH)_4$ para minerais de camada 1:1 e $O_{10}(OH)_2$ para a mica, mica quebradiça, vermiculita e esmectita.

Tabela 1. Classificação dos argilominerais e dos filossilicatos.

Tipo de camadas	Grupo	Carga
1:1	serpentina-caulinita	0
2:1	talco-pirofillita	0
	Esmectita	0,2 - 0,6
	Vermiculita	0,6 – 0,9
	Mica	1,0
	Mica quebradiça	2,0
	Clorita	Variável
Fitas 2:1 invertidas	Sepiolita-paligorskita	Variável

1.4.1. Estrutura dos filossilicatos

Como foi mencionado anteriormente, a estrutura dos filossilicatos consiste em lâminas tetraédricas (T) e octaédricas (O). A estrutura básica do filossilicato se baseia em uma ligação contínua de tetraedros de SiO_4 por meio do compartilhamento de três átomos de oxigênio com três tetraedros adjacentes, o que origina uma lâmina com uma rede planar, conforme mostra a Figura 12. Numa lamela os tetraedros de silício estão arranjados na forma de uma rede hexagonal [80] que se encontra repetida indefinidamente para formar um filossilicato com uma composição $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, como ilustrado na Figura 12A. A maioria dos filossilicatos contém o íon hidroxila, OH, localizado no centro de um anel de seis membros, como indicado na Figura 12B, com o grupo unitário $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})^{3-}$. Quando outros cátions estão ligados às lâminas de SiO_4 , eles

compartilham os oxigênios apicais e os íons OH^- , os quais se ligam a outros cátions em uma coordenação octaédrica. Isto forma uma camada de cátions, em que normalmente pode haver presença dos cátions Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Al^{3+} , ocorrendo na coordenação octaédrica, com a presença dos íons O^{2-} e OH^- na camada tetraédrica. Como indicado aqui, os triângulos se tornam as faces dos grupos octaédricos, os quais podem se ligar às camadas tetraédricas.

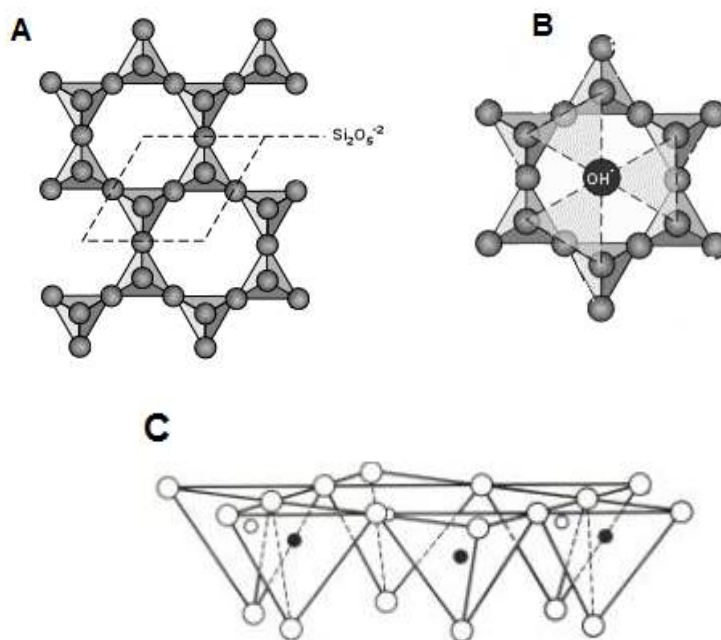


Figura 12. Lamela tetraédrica de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ em visão superior (A), anel hexagonal formado pelos tetraedros em que a espécie OH está presente no centro (B) e vista lateral da lâmina tetraédrica (C), sendo que (\circ) representa os átomos de oxigênio os quais formam o plano dos mesmos e (\bullet) representa o plano dos átomos de silício.

Uma visão lateral da camada tetraédrica nos mostra que esta é composta por três planos atômicos paralelos, os quais são formados por átomos de oxigênio e silício, respectivamente. Os

tetraedros estão arranjados de tal forma que todos os ápices apontam na mesma direção com suas bases no mesmo plano [78]. O oxigênio forma uma rede hexagonal nesses planos, freqüentemente referida como hexagonal ou como plano de oxigênio. Na realidade, os tetraedros de sílica estão ligeiramente distorcidos e conseqüentemente, as cavidades formadas pelos seis átomos de oxigênio são ditrigonais ao invés de serem hexagonais [81]. Esse plano formado por átomos de oxigênio é um importante contribuinte para as propriedades superficiais dos filossilicatos. Desta forma, cada átomo de oxigênio está covalentemente ligado a dois átomos de silício, tornando-se assim o componente ativo do grupo siloxano Si-O-Si.

Os átomos de alumínio podem substituir os átomos de silício na lâmina tetraédrica, contribuindo desse modo para a carga negativa da lâmina. Em muitos minerais essa substituição é realmente pequena, mas em micas corresponde a aproximadamente 25 % dos átomos de silício quando substituídos por átomos de alumínio. A substituição do alumínio pelo silício pode mudar as propriedades superficiais do plano hexagonal de oxigênios, pois os grupos Si-O-Al atuam de uma melhor maneira como doadores de elétrons do que os grupos Si-O-Si.

A lâmina octaédrica é obtida através da condensação de octaedros simples de $Mg(OH)_6^{4-}$ ou $Al(OH)_6^{3-}$, como mostra a Figura 13. Cada átomo de oxigênio é compartilhado por três octaedros, sendo que dois octaedros podem compartilhar somente dois átomos de oxigênio vizinhos. Nesta lamela os grupos octaédricos estão arranjados de modo a se formar uma rede hexagonal que é repetida continuamente, originando uma camada com as espécies $[Mg_6O_{12}]^{12-}$ ou $[Al_4O_{12}]^{12-}$ [82]. Os minerais brucita $[Mg(OH)_2]$ e gibbsite $[Al(OH)_3]$ apresentam tal estrutura lamelar. Uma vista lateral das lâminas octaédricas mostra que esta se encontra arranjada de uma forma compacta, tendo um plano hexagonal denso de átomos de magnésio ou alumínio, os quais estão entre dois planos hexagonais densos de hidroxilas. Todos os octaedros estão preenchidos

com átomos de magnésio nos filossilicatos trioctaédricos, correspondendo à brucita ou seus argilominerais, mas somente dois terços dos octaedros estão preenchidos com átomos de alumínio nos filossilicatos dioctaédricos como em gibsita e seus argilominerais [83]. Sempre o grupo hidroxila contribui significativamente nas propriedades superficiais de alguns argilominerais [78].

Os íons Mg^{2+} podem substituir os íons Al^{3+} nas lamelas octaédricas dos minerais dioctaédricos. De modo similar, as espécies Al^{3+} e Li^+ podem substituir os íons Mg^{2+} nos minerais trioctaédricos. A substituição de um cátion trivalente por um divalente, ou a de um divalente por um monovalente resulta em uma carga resultante negativa na lâmina octaédrica. Em vários argilominerais alguns sítios octaédricos estão vazios, o que contribui para a carga resultante negativa nas lâminas octaédricas [78]. Muitos cátions de metais de transição, especialmente as espécies de ferro divalente e trivalente são encontradas em lamelas octaédricas devido à substituição isomórfica do magnésio ou do alumínio. No caso dos minerais dioctaédricos há somente uma pequena limitação na substituição da fração dos íons Mg^{2+} que são substituídos pelos íons Al^{3+} ou Fe^{3+} . Essa substituição resulta em um aumento na carga resultante positiva na lâmina octaédrica. Todavia, existem muitos materiais trioctaédricos com o magnésio substituído por outros cátions divalentes.

A condensação das lâminas tetraédrica e octaédrica, mencionada acima, leva à formação de uma camada no filossilicato. Se uma simples lâmina tetraédrica se condensa com uma simples lâmina octaédrica, um mineral do tipo 1:1 ou tetraedro-octaedro (TO) é formado. As camadas do mineral do grupo serpentina-caulinita são formadas por uma simples lâmina tetraédrica e por uma lâmina octaédrica. Em tal camada, os oxigênios que estão localizados nos ápices dos

tetraedros de sílica da lâmina tetraédrica são condensados com um dos dois planos de hidroxilas da lâmina octaédrica [78], como indicado na Figura 14.

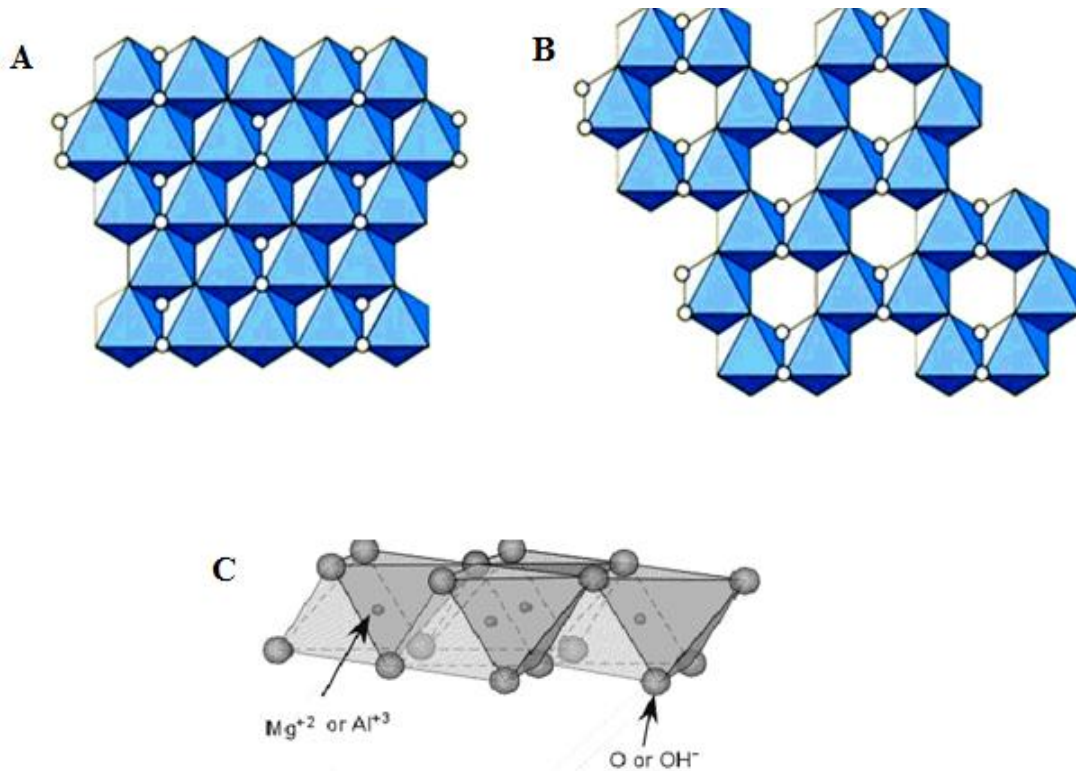


Figura 13. Representação da lâmina octaédrica com vista superior da camada trioctaédrica da brucita ou de seus argilominerais (Mg^{2+}) (A), vista superior da camada dioctaédrica da gibsitita e seus argilominerais (Al^{3+}) (B) e vista lateral (C).

No caso dos filossilicatos 2:1, a camada do mineral é formada por uma lamela central octaédrica localizada entre duas lamelas tetraédricas paralelas. Há uma condensação entre duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica de modo a originar uma única camada designada

como 2:1 ou tetraedro-octaedro-tetraedro (TOT). Assim, os filossilicatos do grupo talco-pirofilita são compostos por minerais lamelares do tipo 2:1. Em tais lâminas, o átomo de oxigênio dos ápices das sílicas de uma lâmina tetraédrica estão condensados com um dos planos contendo hidroxilas da lâmina octaédrica, sendo que os ápices da sílica da segunda lâmina tetraédrica estão condensados com o segundo plano contendo hidroxilas da lâmina octaédrica [78], como mostra a Figura 15.

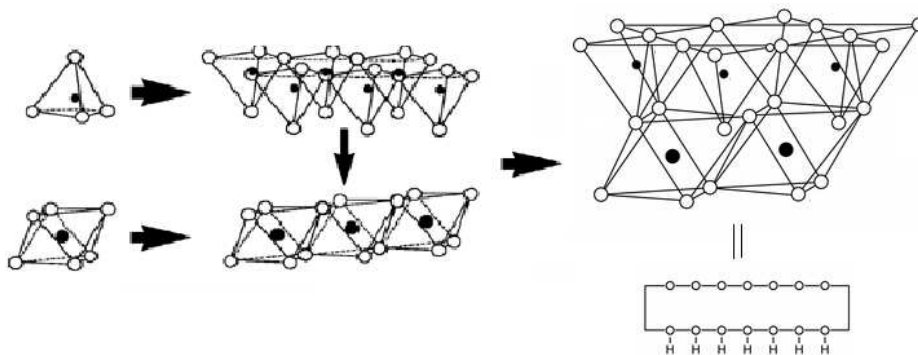


Figura 14. Esquema estrutural para a formação de uma camada do tipo 1:1 (TO) em um silicato, como no caso da caulinita ou serpentina.

Como exposto anteriormente, esse campo de pesquisa é por demais rico e versátil, abrindo amplas perspectivas para o trabalho de investigação, no sentido de se obter novos híbridos inorgânico-orgânicos baseados em filossilicatos com estrutura semelhante ao talco, empregando uma variedade de grupos funcionais orgânicos presentes dentro das galerias lamelares.

Como se sabe, o talco é conhecido por sua limitada reatividade química de modo que as sínteses de filossilicatos híbridos sintéticos semelhantes ao mesmo torna-se dificultoso, no que

se recorre ao processo sintético através da rota sol-gel, que possibilita à obtenção de compostos com alta pureza e auto-arranjados, do ponto de vista estrutural.

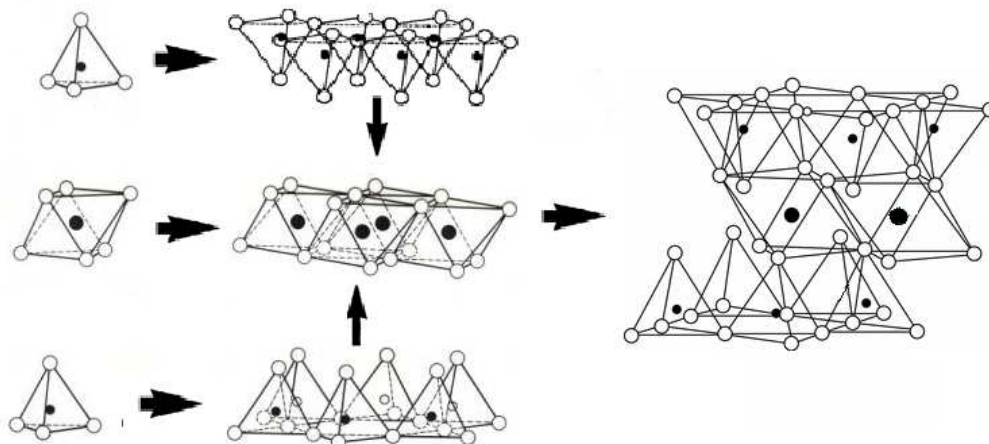


Figura 15. Esquema estrutural para a formação da camada de um silicato do tipo 2:1 (TOT) como acontece com o talco ou a pirofilita.

1.4.2. Talco e híbridos sintéticos semelhantes ao talco

O nome associado ao talco provavelmente é derivado da palavra árabe “talk”, significando puro e se relacionando a sua cor branca. A rocha compacta chamada talco, quando está frequentemente misturada com serpentina e calcita é chamada de esteatita, sendo que uma variedade compacta impura se conhece como sendo a pedra-sabão. O último nome se refere ao tato saponáceo, enquanto que o primeiro se relaciona com a palavra grega baseada no vocábulo latino “steatitis”, que significa pedra preciosa [84].

O talco é um mineral de ocorrência natural que corresponde ao silicato cristalino de

magnésio em forma hidratada, sendo que sua forma pura apresenta a seguinte fórmula química da cela unitária: $[\text{Si}_4](\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [85], em que o cátion representado entre colchetes está presente em um buraco tetraédrico, enquanto que o cátion representado entre parênteses está presente em um buraco octaédrico. Em termos de óxidos, a fórmula química pode ser escrita como: $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, enquanto que a composição química esperada apresenta os seguintes valores percentuais para os componentes sílica, óxido de magnésio e água de cristalização, tendo os valores: 63,37, 31,88 e 4,75 %, respectivamente.

O talco é um dos mais importantes materiais naturais devido as suas propriedades, as quais tornam o emprego deste diversificado. Ele é largamente empregado comercialmente em razão de seu hábito lamelar, flexibilidade, por ser claro, apresentar grande capacidade de retenção, brilho e pureza química. Outras importantes propriedades comerciais do talco são: sua inércia química, pequena abrasão, elevadas condutividade térmica e estabilidade, baixa condutividade elétrica e elevada capacidade sorptiva de óleos e de graxas [86,87].

O talco é um argilomineral do tipo 2:1, sendo porém, eletrostaticamente neutro. Ele apresenta a estrutura lamelar TOT, em que camadas ligadas de octaedros de $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$ estão presentes entre duas camadas de tetraedros de SiO_4 , sendo que estes estão ligados em anéis de seis membros [88], como mostrado na Figura 16. Duas lâminas de tetraedros e uma lâmina octaédrica originam a estrutura de uma camada de 0,95 nm de espessura [88]. Nessas camadas, os átomos estão ligados por meio de ligações covalentes, enquanto que as lamelas estão mantidas justapostas por meio de uma combinação de interações de van der Waals, predominantemente fracas, correspondendo a um valor de $71,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [89-91], havendo também uma menor atração iônica resultante, dando um valor de no máximo de $17,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, apesar da carga lamelar insignificante [92], de forma que o talco prontamente

sofre clivagem para formar partículas lamelares. As faces basais das camadas, que descrevem 90 % da superfície total, não contêm grupos hidroxila ou íons ativos, sendo que as faces das bordas contêm somente alguns grupos $-Si-OH$ e $-Mg-OH$, portanto, o talco é caracteristicamente hidrofóbico [93].

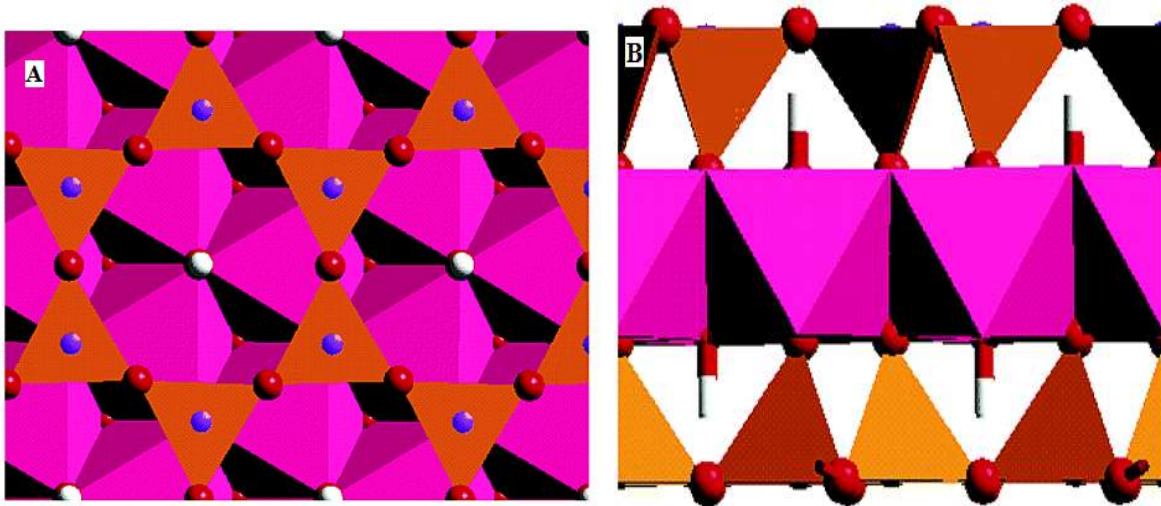


Figura 16. Estrutura cristalina do talco em vista superior (A). As esferas grandes (vermelho) representam oxigênio em ponte. As pequenas esferas (roxo) são tetraedros de silício, as esferas brancas são hidrogênios de grupos OH, os poliedros triangulares são tetraedros de silício (amarelo escuro) e os outros poliedros são octaedros de magnésio (rosa). A vista lateral de uma camada TOT é mostrada em (B).

O talco se cristaliza em dois sistemas cristalinos diferentes: monoclinico [95] e triclinico [96]. Nas respectivas celas unitárias [95,96] os parâmetros da estrutura cristalina foram determinados como representado na Tabela 2. Contudo, a título de uma melhor compreensão, os resultados representam a revisão mais recente da estrutura do talco.

Tabela 2. Parâmetros estruturais para o talco.

Parâmetros da cela unitária	Monoclínico [95]	Triclínico [96]
a (nm)	0,53	0,53
b (nm)	0,92	0,92
c (nm)	1,89	0,95
α (°)	90,0	98,7
β (°)	100,2	119,9
γ (°)	90,0	85,3

O talco natural apresenta composição química próxima à ideal, ou seja, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, todavia, dependendo de sua origem, as diferentes variedades do talco podem conter quantidades de ferro, ou ainda contendo espécies do alumínio e flúor, além de traços de manganês, titânio, cromo, níquel, cálcio, sódio e potássio [97-100]. Algumas vezes os átomos de silício podem ser substituídos por outros elementos nos sítios tetraédricos e octaédricos, sendo que em algumas vezes o talco pode estar associado com outro material tal como a clorita. A vantagem dos minerais sintéticos em relação aos naturais se deve à possibilidade de obtenção de amostras com composição química bem definida, elevada pureza, e com porosidade homogênea e controlada. Essas propriedades são necessárias em processos catalíticos, como demonstram certos sistemas constituídos por híbridos baseados no talco, que apresentam melhores propriedades em oxidações de alcanos e alcenos do que o catalisador molecular [101]. Nestes sistemas catalíticos o talco corresponde ao suporte para catalisadores do tipo ferro/porfirina, com o aparecimento de ligação covalente.

Os híbridos lamelares inorgânico-orgânicos covalentemente ligados, baseados em estruturas semelhantes ao talco, podem ser obtidos através de dois métodos: síntese sol-gel em uma etapa [102-107], ou através da imobilização de moléculas orgânicas em uma matriz

inorgânica [108,109]. No primeiro método, vários trabalhos indicam como se preparar sob temperatura ambiente nanocompósitos lamelares inorgânico-orgânicos ligados covalentemente, baseados na estrutura do talco. Estes materiais são normalmente obtidos por meio do procedimento de copolimerização de organoalcoxissilanos com sais de magnésio. Com o emprego desse método, porções orgânicas são ligadas covalentemente à matriz inorgânica, sendo que a presença de grandes quantidades de matéria orgânica resulta normalmente em sólidos que apresentam baixa cristalinidade. No segundo método, as poucas funções silanol localizadas ao longo da superfície do talco são capazes de formar ligações covalentes com grupos químicos adequados tais como as funções anidrido ou alcoxissilanos. Os derivados do talco que estão imobilizados com grupos orgânicos foram obtidos com o emprego dos agentes de acoplamento 3-aminopropil, N-propiletilenodiamina e N-propiltrielenodiaminatrietóxissilano, sob condições anidras [108]. Tal reação de inserção não modifica a estrutura original do suporte inorgânico, enquanto que os grupos orgânicos são suportados sobre a superfície basal das estruturas. Este fenômeno podem ser explicado pela difícil esfoliação do talco devido à elevada energia entre as lâminas do talco natural [110]. Contudo, ao se recobrir a superfície das partículas com grupos orgânicos, tem-se a modificação das propriedades superficiais dos sólidos, sendo que essas reações podem ser controladas para aplicações específicas [101]. Do mesmo modo que no processo de inserção covalente, a cristalinidade do talco não mudou, mas a quantidade incorporada da porção orgânica foi menor de que em comparação com o método sol-gel. Isto pode ser atribuído à menor quantidade de grupos hidroxila ao longo das bordas do talco. Dessa forma, podem ser preparados híbridos sintéticos estruturalmente semelhantes ao talco para a remediação de cátions. Portanto, o método sol-gel é potencialmente empregado para se

preparar híbridos semelhantes ao talco com elevados teores de grupos funcionais, presentes dentro dos espaços lamelares.

1.5. Sorção de metais pesados

Desde a era do bronze o ser humano percebeu que os metais são importantes materiais em diferentes propósitos. Nos tempos atuais, os metais são importantes em infra-estruturas, transportes e até mesmo em vários bens que dispomos no dia-a-dia como os materiais eletrônicos, baterias e filmes fotográficos, como exemplos. Embora os metais sejam úteis aos seres humanos, os pesados tornaram a principal fonte poluidora do meio ambiente.

A expressão “metais pesados” se aplica ao grupo de metais e metalóides que apresentam uma densidade atômica maior de que $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ [111]. Embora esta corresponda a uma definição vaga, este termo é amplamente reconhecido e normalmente aplicado a elementos como: cádmio, cromo, cobre, mercúrio, cobalto, níquel, chumbo e zinco, os quais estão geralmente associados com a poluição ambiental. Apesar da utilidade dos metais, estes podem ser muito perniciosos aos seres humanos e ao meio ambiente devido à toxidez inerente que apresentam.

Os efeitos dos íons metálicos podem ser classificados em: agudos e crônicos. Os efeitos agudos estão associados com distúrbios sensoriais e com a disfunção do sistema digestivo. Assim se uma elevada dose de metal é aplicada, a mesma ser fatal. Danos ao sistema nervoso e distúrbios cardíacos correspondem aos efeitos crônicos comuns dos metais pesados. Os metais pesados, diferentemente de outros poluentes, não são biodegradáveis no meio ambiente, de modo que ao serem expostos ao ambiente são passíveis de serem acumulados ao longo de cadeias alimentares e de persistirem no ambiente por um longo tempo, o que pode causar danos em

longo prazo nos solos, na fauna e na flora de ambientes aquáticos [112], também podendo ser responsáveis por envenenamentos em seres humanos [113]. Exemplos de catástrofes causadas pelos metais pesados estão presentes ao longo da história. O acidente com rejeitos de minas em Aznalcollar, Espanha [114], o despejo de mercúrio na Baía de Minamata, no Japão [115] e a contaminação de águas subterrâneas, com o arsênio, em Bangladesh [116], são alguns exemplos de desastres ambientais causados pela liberação deliberada ou acidental de metais pesados.

A contaminação de águas com metais tóxicos continua sendo uma questão ambiental importante tendo grande impacto na saúde pública e na economia. As aplicações industriais de metais e de outros processos domésticos tais como a queima de combustíveis fósseis, a incineração de resíduos, gases de exaustão de veículos, processos de fundição, emprego de lodo de esgoto como material de aterros e como fertilizante têm introduzido quantidades substanciais de metais pesados potencialmente tóxicos na atmosfera e em ambientes aquáticos e terrestres [117,118].

Os metais poluentes podem ser classificados em elementos essenciais e não-essenciais [119]. A primeira classe compreende os elementos presentes em fluidos biológicos em quantidade diminutas, com teores menores de 1 µg por grama de massa úmida [120]. Entre estes elementos, o ferro, o cobre, o zinco e o manganês estão presentes em várias enzimas que participam do controle de várias rotas metabólicas e de sinalização, também sendo essenciais na manutenção da saúde de diferentes organismos [121]. No entanto, um excesso desses metais pode gerar problemas a saúde humana e ao meio ambiente. Como exemplo pode ser citado o cobre, o qual quando em excesso pode causar a doença de Wilson, que trata de uma cirrose infantil [122]. Excessivas concentrações de cobre também podem causar fraqueza, letargia e anorexia, assim como danos ao sistema gastrointestinal [123].

Os elementos não-essenciais são prioritariamente poluentes com riscos potenciais à saúde humana e ao ambiente. Tais elementos incluem: o alumínio, o cádmio, o mercúrio e o chumbo, os quais como se sabe não são necessários aos seres humanos, sendo que a exposição a tais espécies está associada a uma toxidez reconhecida [124]. A contaminação de águas com metais pesados tais como: o mercúrio, o cádmio e o chumbo é perniciosa à vida humana e ao ambiente devido à toxidez aguda que é inerente até mesmo quando essas espécies estão presentes em diminutas concentrações [125]. Esses metais não são degradados biologicamente como ocorre com os poluentes orgânicos, podendo prejudicar as funções orgânicas ao se acumularem em órgãos vitais e glândulas tais como: coração, cérebro, rins, ossos, fígado e glândulas tireóides [126]. Os elementos não-essenciais também podem causar o deslocamento de minerais vitais nos organismos, como observado no caso do chumbo ou do cádmio, os quais têm a capacidade de substituir o cálcio em uma reação enzimática, afetando sua atuação em uma grande extensão [124].

O chumbo não desempenha um papel fisiologicamente relevante no organismo humano [127], mas pode causar uma grande variedade de efeitos prejudiciais. Não somente o chumbo, mas também outros metais pesados podem originar radicais reativos que podem danificar estruturas celulares, incluindo-se o DNA e as membranas celulares [121]. O chumbo interfere nos metabolismos dos ossos e dos dentes, sendo capaz de alterar a permeabilidade dos vasos sanguíneos e a síntese do colágeno [128], induzindo uma série de disfunções fisiológicas, bioquímicas e comportamentais em animais e em seres humanos [124,129], no sistema nervoso central e periférico [130], nos sistemas hematopoiético [131] e cardiovascular [132], nos rins [133], fígado [134] e nos sistemas reprodutivos masculino e feminino [135,136]. O dano irreversível causado ao sistema nervoso e a deficiência causada à inteligência podem ocorrer

devido a doses extremamente baixas de chumbo [137]. As crianças são especialmente suscetíveis de sofrer envenamento com o chumbo, pois absorvem e retêm este metal proporcionalmente as suas massas corpóreas [138,139].

O cádmio se acumula principalmente no fígado e nos rins, possuindo uma meia-vida biológica de 17 a 30 anos em humanos [140]. Ele atua como um potente carcinógeno, estando associado com tumores na garganta, próstrata, pâncreas e nos rins [121]. Esse metal também interfere no metabolismo do cálcio e da vitamina D nos rins, causando uma moléstia chamada de hipercalciúria, a qual apresenta severidade suficiente para aumentar a susceptibilidade à osteoporose [141]. Quando associado ao chumbo no corpo o cádmio pode causar dano estrutural e funcional às glândulas tireóideas [142].

Os íons dos metais pesados são desse modo poluentes altamente tóxicos ao meio ambiente, sendo que o desenvolvimento de técnicas para a remoção destes de ambientes aquáticos representa, portanto, uma área de pesquisa muito ativa [143]. As tecnologias comuns para a remoção de metais pesados de meios aquosos incluem a precipitação química, a eletrodeposição e os processos sorptivos [144].

A precipitação química é um processo que gera aglomerados metálicos por meio da adição de compostos químicos, por exemplo, hidróxidos ou sulfetos quando adicionados às águas residuais. Tal tecnologia é simples e aperfeiçoada para o tratamento de águas, não sendo adequada no tratamento de íons metálicos diluídos que são freqüentemente encontrados em águas residuais, uma vez que deveriam ser adicionadas em doses maiores de quantidades de compostos químicos. Outras espécies químicas que são adicionadas se tornam poluentes secundários, o que requer cuidados especiais em tratamento adicional. A adição de compostos químicos alcalinos, por exemplo, cal e soda são ainda bem aplicadas na remoção da maioria os

íons metálicos de águas residuais, incluindo-se o cobre, o níquel, o zinco e o chumbo, enquanto que o uso de sulfetos, por exemplo, sulfeto de hidrogênio e sulfeto de amônio causam precipitação de poluentes metálicos aniônicos tais como o molibdênio, o vanádio, o tungstênio e o arsênio.

De maneira similar, a eletrodeposição ou a extração corresponde a outro método importante para a remoção de metais da solução aquosa. Neste processo, os metais presentes em águas residuais são reduzidos com a passagem de uma corrente elétrica. Este processo é freqüentemente empregado para se remover complexos metálicos que apresentam remoção difícil através do processo de precipitação. Todavia, existe desvantagem na aplicação dessa metodologia por ser cara devido ao elevado consumo energético associado. A substituição freqüente dos eletrodos é necessária após a operação, em razão da exposição às águas residuais causar freqüentemente deterioração por meio de processos erosivos e incrustações, resultando em uma perda de eficiência. Reações indesejáveis também são inevitáveis, pois o processo não é seletivo. Vários outros métodos também são relatados para se remover metais pesados de corpos d'água, os quais incluem: a coagulação, a tecnologia de membranas e a troca-iônica [145,146]. Todavia, entre todos os processos de tratamento mencionados, a sorção é um dos mais simples, baratos e efetivos para a remoção de metais pesados de meios aquosos.

A sorção é um processo de superfície, o qual ocorre quando um soluto gasoso ou líquido que atuam como sorventes, forma um filme molecular ou atômico no sorbato. Esse processo é diferente da sorção, em que uma substância se difunde a um líquido ou sólido para formar uma solução. O termo sorção abrange ambos os processos, enquanto que a dessorção corresponde ao processo inverso. Similarmente à tensão superficial, a sorção existe como consequência da energia superficial. Isto acontece em razão de que as moléculas presentes ao longo da interface

de um fluido são atraídas a partir da região interna e também a partir das regiões laterais. Nas regiões mais internas, as moléculas experimentam interações de atração contrabalançadas em todos os lados. Todavia, as espécies químicas presentes no meio menos denso estabelecem interações menos intensamente, pois estas não estão muito envolvidas por outras espécies. Sendo assim, as moléculas do meio mais denso, presentes ao longo da interface, experimentam uma atração resultante em direção às regiões mais internas, de forma que há uma maximização das atrações. Em razão das interações desbalanceadas, as superfícies de líquidos e sólidos apresentam de uma maneira geral o que se denomina de tensão superficial. Isto faz com que as moléculas na superfície apresentem uma energia maior que aquela presente em regiões internas. Desse modo, quando a superfície do líquido ou sólido atrai outras moléculas, essa energia é reduzida. A natureza exata da atração entre as moléculas da superfície e as moléculas do sorbato depende da natureza das espécies envolvidas. Dependendo da natureza das forças atrativas existentes entre o sorbato e o sorvente, a sorção pode ser classificada como física ou química.

Na sorção física os efeitos interativos de atração entre as moléculas do sorbato e do sorvente são do tipo de van der Waals. Em razão das interações serem fracas, o processo de fissiorção pode ser facilmente revertido por meio do aquecimento ou por meio da diminuição da pressão do sorbato, como acontece no caso dos gases. Quando se trata da quimiossorção, as interações de atração entre o sorbato e o sorvente são muito mais intensas, sendo que as moléculas do sorbato formam ligações químicas com as moléculas do sorvente presentes em toda da superfície disponível para que se efetue o processo.

A sorção é normalmente descrita por meio de isotermas, isto é, funções aplicadas aos modelos matemáticos que expressam a relação que há entre a quantidade do sorbato e a quantidade do sorvente com a pressão (gases) ou a concentração (líquidos). Podem ser

encontrados na literatura vários modelos que descrevem os processos de sorção como Langmuir, BET etc. Sempre após a obtenção dos resultados de sorção as isotermas devem ser ajustadas os dados aos modelos disponíveis, no sentido de avaliar a eficiência da remoção de cátions de meios aquosos. Porém, quase que invariavelmente o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos dados experimentais.

1.5.1. Isotermas de Langmuir

A teoria de Langmuir foi empregada originalmente para descrever a sorção de gases em sólidos [147,148] e se baseia nas seguintes hipóteses:

- i) A sorção não ocorre além de uma monocamada;
- ii) Todos os sítios disponíveis sobre a superfície do sorvente são equivalentes, em que a superfície é perfeitamente uniforme, isto é, plana;
- iii) A habilidade da molécula gasosa em ser sorvida em um sítio particular é independente da ocupação de sítios vizinhos, o que implica que não há interação entre moléculas sorvidas adjacentes;
- iv) Um equilíbrio dinâmico existe entre as moléculas sorvidas e as moléculas de gás que se encontram livres.

Inicialmente, uma vez que a superfície está completamente desocupada, cada molécula de gás que se choca com a superfície do sólido pode ser sorvida. Após algum período, as moléculas de gás que podem ser sorvidas são aquelas que se chocam com a parte da superfície que não se encontrava recoberta. Isto significa que inicialmente, a velocidade de sorção é elevada, diminuindo quanto menor for a área superficial disponível para a sorção.

Uma vez que há um equilíbrio entre as moléculas sorvidas e aquelas livres de gás, há uma indicação de que as primeiras também sofrem dessorção, provavelmente devido à agitação

térmica. Quando a velocidade de sorção se iguala à velocidade de dessorção, assim o equilíbrio será estabelecido.

A forma original da equação de Langmuir [149] é representada através da equação (1)

$$N_f = \frac{bN_s C_s}{1 + bC_s} \quad (1)$$

em que, N_f corresponde á quantidade de soluto sorvido por unidade de massa do sorvente; C_s corresponde à concentração de equilíbrio do soluto; b é a constante de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio e se relaciona com a energia livre de sorção, a qual indica a afinidade entre a superfície do sorvente e o soluto, enquanto que N_s é uma constante representando o recobrimento dos sorbatos na forma de uma monocamada.

1.5.2. Calorimetria

A calorimetria é a técnica mais apropriada para o estudo da energia envolvida nas interações que ocorrem ao longo interface sólido/líquido [150]. O conhecimento do tipo de espécie sorvida e da sua energia de interação pode fornecer subsídios para um detalhamento dos sítios da superfície. Sua principal vantagem é que a termodinâmica da sorção é totalmente determinada de forma direta. Em outros métodos é necessária uma série de experimentos a diferentes temperaturas para que sejam obtidos os mesmos parâmetros, sempre supondo que estes são independentes da temperatura na faixa estudada [151].

Alguns estudos de sorção são realizados através de métodos calorimétricos [152-160]. No entanto, descrições através de parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs ainda não são encontradas na literatura com facilidade.

A interpretação de dados calorimétricos para as interações que ocorrem na interface sólido/solução em sistema heterogêneo é bastante complexa, uma vez que vários processos físicos e químicos contribuem para a energia de sorção [161]. As interações entre um grupo funcional imobilizado e uma espécie em solução são diferentes daquelas que ocorrem nas reações em solução em sistema homogêneo. As diferenças podem ser atribuídas a fatores como: efeito da solvatação, efeitos de dipolos e restrições estéricas [162], sendo que a interação resultante depende da reatividade e acessibilidade do grupo funcional na interface em relação às espécies presentes na solução. Estudos sobre reatividade de grupos funcionais imobilizados em superfícies indicam que as reações químicas em meio homogêneo são passíveis de serem transferidas para reações em superfícies [163].

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é de se preparar novos materiais híbridos inorgânico-orgânicos contendo grupos funcionais que apresentam o nitrogênio e o enxofre, os quais sejam capazes de favorecer a remoção de contaminantes de soluções aquosas, sendo também de interesse:

- preparação de sílicas mesoporosas nanoestruturadas contendo grupos funcionais nitrogênio e enxofre;
- síntese de novos silicatos lamelares híbridos de magnésio com cadeias orgânicas pendentes dentro de cavidades, que apresentam átomos de nitrogênio, enxofre e de oxigênio e que possam atuar como agentes quelantes para a complexação de cátions de soluções aquosas;
- caracterização de todos os compostos obtidos através de várias técnicas;
- determinação de parâmetros termodinâmicos relacionados com a sorção de cátions na interface sólido/líquido.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

A Tabela 3 lista os reagentes e os solventes utilizados nas sínteses realizadas neste trabalho.

No.	Nome do reagente	empresa
1	3-(trietoxissilil)propylisocinato	Aldrich
2	1,2-etanoditiol	Aldrich
3	2-tiofeno carboxildialdeído	Aldrich
4	N-[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina	Aldrich
5	3-aminopropiltrimetoxissilano	Aldrich
6	acrilamida	Aldrich
8	Acrilonitrila	Vetec
9	nitrato de magnésio hexaidratado	Vetec
10	ácido clorídrico	Vetec
11	toluene	Vetec
12	etanol	Vetec
13	metanol	Vetec
14	4-acriloilmorfolina	Aldrich
15	N,N-metileno bisacilamida	Aldrich
16	nitrato de cobalto hexaidratado	Vetec
17	nitrato de cádmio tetraidratado	Vetec
18	nitrato de níquel hexaidratado	Vetec
19	nitrato de cobre monoidratado	Vetec
20	nitrato de chumbo	Vetec

3.2. Síntese de sílica mesoporosa

Os materiais mesoporosos híbridos sintetizados apresentam estruturas baseadas na sílica SBA-15, possuindo simetria hexagonal dimensional. Estes materiais híbridos foram sintetizados

por meio da imobilização de vários grupos funcionais orgânicos sobre uma sílica SBA-15 pura pré-formada, usando-se uma metodologia de pós-funcionalização. As três seguintes etapas estão envolvidas durante os processos sintéticos de tais materiais:

- ✓ Síntese da sílica mesoporosa SBA-15;
- ✓ Síntese de novos agentes sililantes;
- ✓ Imobilização dos agentes sililantes sobre a SBA-15 .

3.2.1. Síntese de SBA-15 e modificação química

A sílica ordenada SBA-15 foi sintetizada conforme procedimento estabelecido na literatura [43], empregando-se o método hidrotérmico em um meio ácido, pois o tratamento em água aquecida após o processo sol-gel resulta na completa condensação, solidificação e também na melhoria da organização estrutural.

Em um típico procedimento sintético, 4,0 g do copolímero P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) foram dissolvidos em 30,0 cm³ de água e em 120,0 g de uma solução de HCl de concentração igual a 2,0 mol dm⁻³, sob agitação vigorosa a 308 K. Após a completa dissolução, 8,50 g de TEOS foram adicionados lentamente, mantendo-se a mistura sob agitação por 1 h a 308 K, mantido em repouso por 24 h à mesma temperatura. Após esse período, a mistura reacional foi transferida a uma autoclave de Teflon e mantida por 24 h a 373 K. Então, o material foi isolado e calcinado por 5 h em um mufla a 823 K, para se remover o agente direcionador estrutural (P123).

3.2.2. Síntese dos novos agentes sililantes

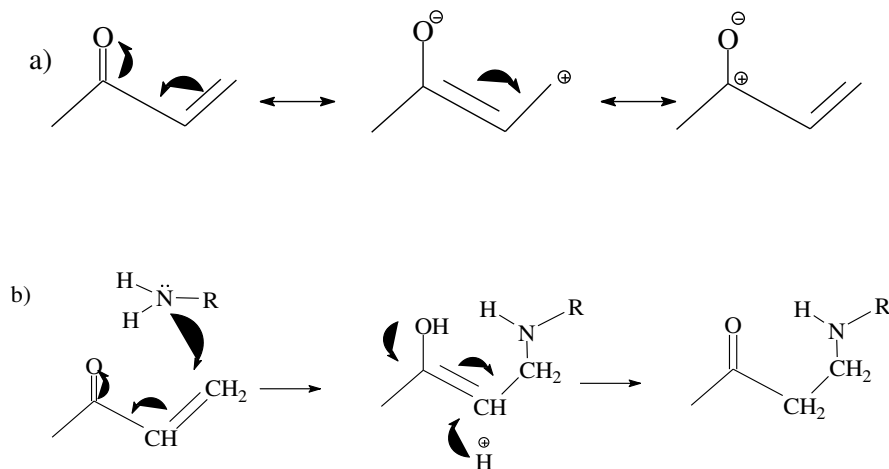
Os novos agentes sililantes foram obtidos por meio de reações de adição aza de Michael do composto comercialmente disponível 3-aminopropiltrimetoxissilano ou N-(3-trietoxissililpropil)etilenodiamina com olefinas insaturadas, com compostos carbonílicos α,β -insaturados, ou por meio de reações de formação de base de Schiff dos agentes sililantes com o 2-tiofenocarboxaldeído.

A reação de adição de Michael, cujo nome é uma homenagem ao químico Arthur Michael, corresponde a uma das reações mais exploradas em química orgânica [164]. Esta reação é normalmente designada como adição conjugada, ocorrendo entre olefinas ativadas e alcinos, em que o nucleófilo é adicionado ao longo de uma ligação múltipla carbono-carbono.

A reação de Michael se refere tipicamente à adição catalisada por base de um nucleófilo tal como o ânion enolato, que corresponde ao doador de Michael, a um composto carbonílico α,β -insaturado, que é o receptor de Michael [165]. Todavia, com o passar dos anos o escopo desta reação tem aumentado enormemente para incluir uma vasta faixa de receptores e de adições do tipo de Michael com espécies doadoras que não contêm átomos de carbono.

Existem muitos tipos de reações de adição de Michael na literatura, ou seja: adição para formar ligação carbono-carbono, que é a adição carbono-Michael, adições em nitrogênio como e amina ou aza-Michael, e as reações de tiois com receptores de Michael. Neste trabalho, somente foram utilizados os dois últimos tipos de adições de Michael. Durante estas adições, os nucleófilos: amina ou tiol, que são doadores de Michael, são adicionados a uma olefina

eletrofílica ativada, que são receptores de Michael, resultando em um aduto. O mecanismo esquemático geral para as reações de adição de Michael está indicado no Esquema 1.

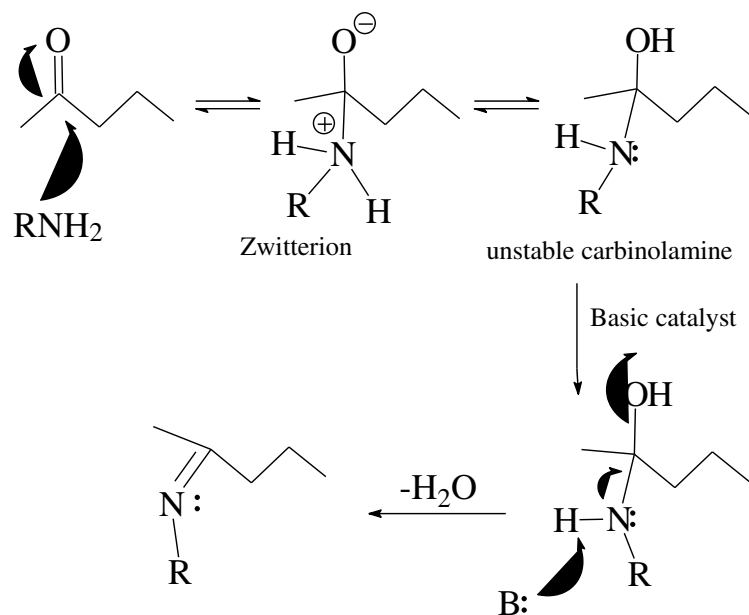


Esquema 1. Mecanismo da reação de adição de Michael: Estruturas de ressonância do receptor de Michael com α,β -insaturado (a) e Ataque nucleofílico de uma amina no receptor de Michael α,β -insaturado (b).

De maneira similar, a reação de formação da base de Schiff, cuja denominação é uma homenagem ao químico alemão Hugo Schiff (1834-1915), corresponde a uma reação de condensação e nesse envolve a reação entre aldeídos e aminas, sendo os produtos designados como bases de Schiff, cujo processo é relatado desde 1864.

As bases de Schiff compreendem uma classe de compostos de fórmula geral $RR'C=NR$, que são obtidos tipicamente por meio da condensação de um aldeído ou uma acetona com uma amina primária como anilina, havendo eliminação de água e polimerização instantânea, em que tais bases são sintetizadas a partir de aldeídos alifáticos, que são em geral intermediários em

sínteses orgânicas e em alguns casos com corantes. O mecanismo esquemático da formação de uma base de Schiff está indicado no Esquema 2.

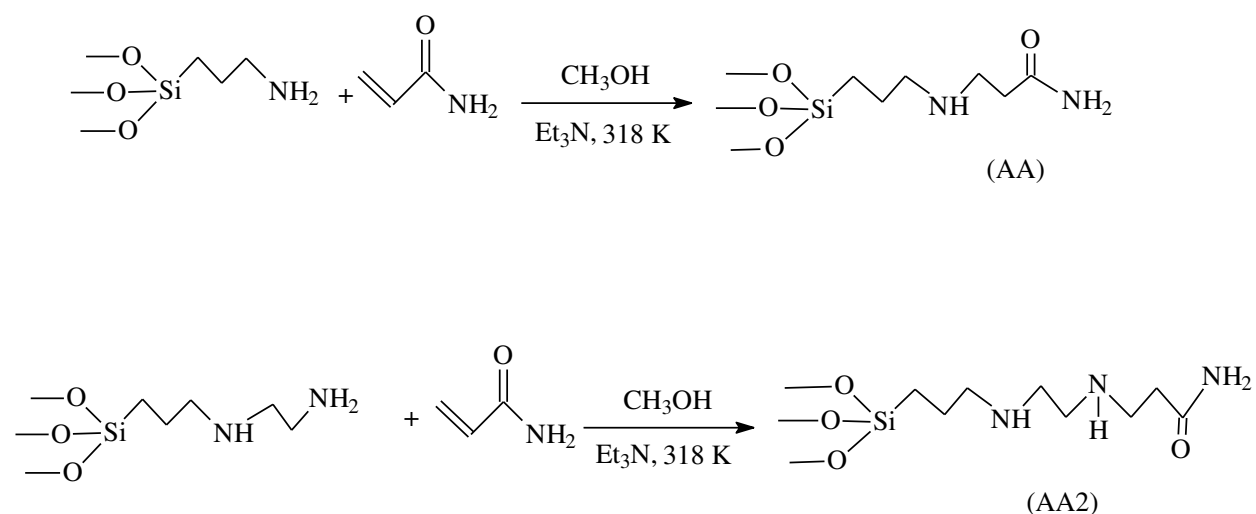


Esquema 2. Mecanismo de formação de uma base de Schiff em uma reação de uma alquilamina com um aldeído, catalisada em meio básico.

3.2.2.1. Síntese de novos agentes sililantes com amida

Dois novos agentes sililantes foram sintetizados por meio da reação equimolar do composto 3-aminopropiltrimetoxissilano ou N-(3-trietoxissililpropil)etilenodiamina com uma solução metanólica de acrilamida, que foi designada como AA e como AA2, respectivamente. Em um procedimento típico 1,4 g de acrilamida foram dissolvidos em 50,0 cm³ de metanol e transferidos a um balão de fundo redondo de três bocas. A esta solução 0,50 cm³ de trietilamina

foi adicionado como catalisador, tendo sido a mistura agitada por 15 min a 318 K. Após este procedimento, 20,0 mmol de cada agente sililante correspondente foram adicionados com uma seringa, em experimentos individuais. A mistura reacional foi agitada magneticamente por 18 h, a 318 K, sob atmosfera de nitrogênio, para que se formasse os agentes desejados. Uma representação esquemática desta reação é mostrada no Esquema 3.

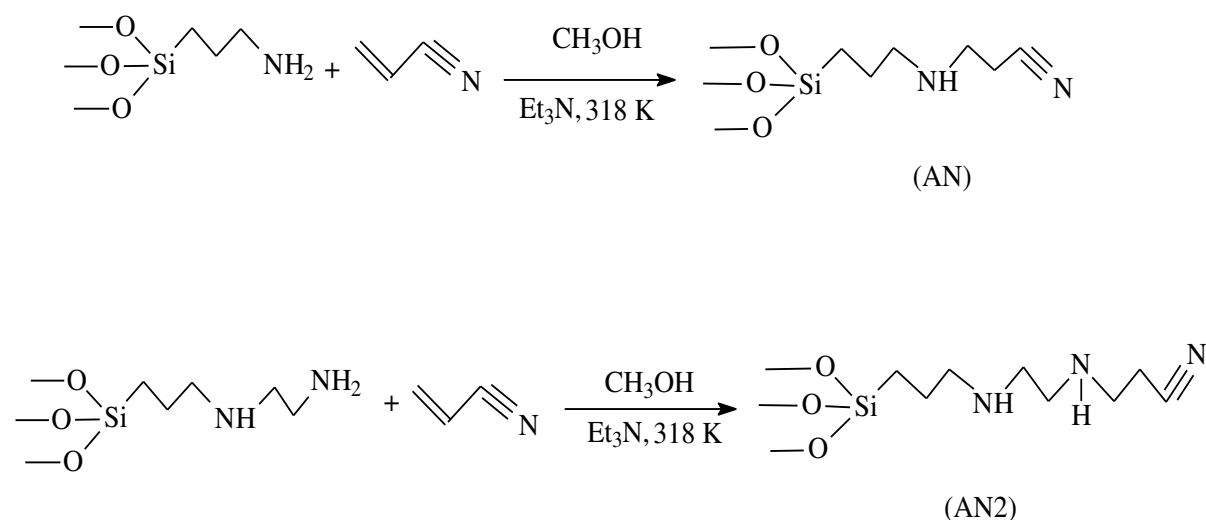


Esquema 3. Representação esquemática dos novos agentes sililantes sintetizados AA e AA2.

3.2.2.2. Síntese de novos agentes sililantes com nitrila

O alcoxissilano disponível comercialmente, que contém um e dois grupos amina na cadeia orgânica, 3-aminopropiltrimetoxissilano e N-(3-trietoxissililpropil)etilenodiamina, reagiram com acrilonitrila em metanol. Os novos agentes sililantes obtidos foram identificados como AN ou AN2, com base na quantidade de átomos de nitrogênio presentes em seus

alcoxissilanos associados. Em um procedimento típico 20,0 mmol de acrilonitrila e 0,50 cm³ de trietilamina foram adicionados em balões de três balões de fundo arredondado, contendo 50,0 cm³ de metanol e a solução foi agitada por 15 min em agitador magnético. Em seguida, 20,0 mmol do alcoxissilano mencionado foram adicionados com uma seringa e mantidos sob agitação e em uma atmosfera de nitrogênio por 18 h a 318 K. Uma representação esquemática destas reações está indicada no Esquema 4.

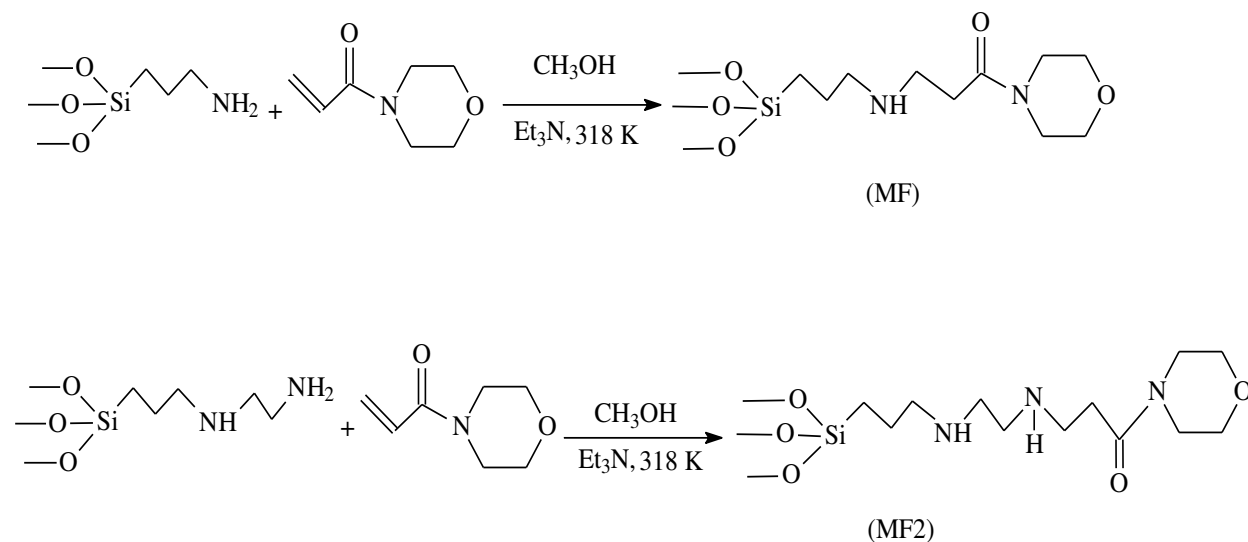


Esquema 4. Representação esquemática para a síntese dos agentes sililantes AN e AN2.

3.2.2.3. Síntese de novos agentes sililantes com marfolina

Dois novos agentes sililantes MF e MF2 foram sintetizados por meio da reação de um receptor de Michael, 4-acriloilmarfolina com 3-aminopropiltrimetoxissilano e o N-(3-trietoxissililpropil)etilenodiamina, respectivamente. Em um procedimento sintético típico, 20,0

mmol de 4-acriloilmarfolina e 0,50 cm³ de trietilamina foram adicionados a um balão de fundo redondo contendo 50,0 cm³ de metanol. A reação foi agitada por 18 h a 318 K, sob condição anidra e essas reações de síntese de tais agentes sililantes estão indicadas no Esquema 5.

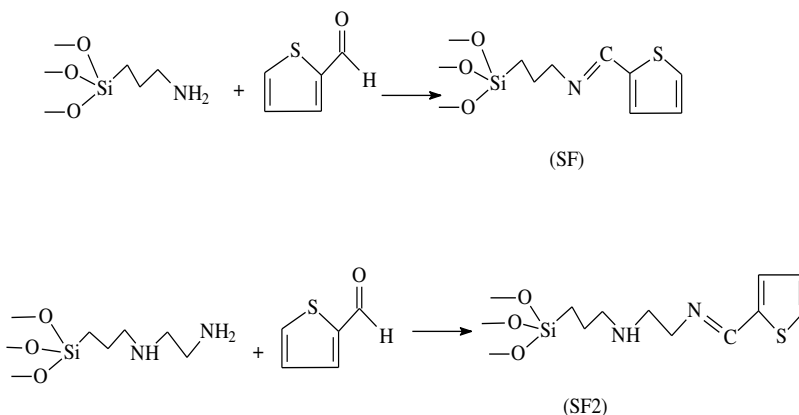


Esquema 5. Representações esquemáticas para a síntese dos agentes sililantes MF e MF2.

3.2.2.4. Síntese de novos agentes sililantes através da base de Schiff

Os dois novos agentes sililantes relacionados com reações de base de Schiff foram obtidos por meio da reação do composto 2-tiofenocarboxaldeído com o 3-aminopropiltrimetoxissilano, ou com a N-(3-trietoxissililpropil)etilenodiamina, tendo sido designados os produtos como SF e SF2, respectivamente. Em um procedimento típico, uma amostra de 20,0 mmol de 3-aminopropiltrimetoxissilano ou N-(3-trietoxissililpropil)etilenodiamina reagiram 20,0 mmol do composto 2-tiofenocarboxaldeído

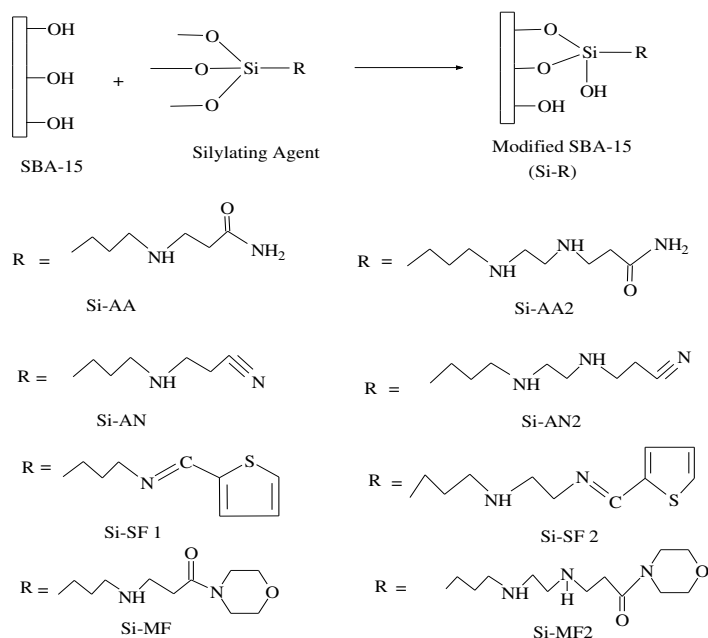
dissolvido em 50,0 cm³ de metanol, em presença de 0,50 cm³ de trietilamina. A mistura foi agitada por 15 h a 318 K sob atmosfera de nitrogênio anidro e as reações de síntese de tais agentes sililantes estão indicadas no Esquema 6.



Esquema 6. Representação esquemática da síntese dos agentes sililantes SF e SF2.

3.2.3. Imobilização dos agentes sililantes na sílica SBA-15

Uma amostra de 2,0 g da sílica SBA-15 foi ativada por 5 h a 373 K sob vácuo, por 5 h e depois foi suspensa em 50,0 cm³ de tolueno anidro em balão de fundo redondo de três bocas. Em seguida, 20,0 mmol de cada um dos agentes sililantes sintetizados foi adicionado e cada mistura foi agitada mecanicamente por 18 h sob refluxo, em uma atmosfera de nitrogênio. A sílica SBA-15 modificada para cada agente foi então filtrada, lavada com duas porções de 30,0 cm³ de tolueno e de outras duas de 20,0 cm³ de etanol. Os produtos foram secos sob vácuo por 12 h a 333 K a representação esquemática dessas modificações estão indicadas no Esquema 7.



Esquema 7. Representação esquemática da modificação da sílica SBA-15 dos agentes sililantes sintetizados.

3.3. Síntese através do processo sol-gel de filossilicatos híbridos de magnésio

Os filossilicatos híbridos de magnésio com estrutura semelhante a do talco foram sintetizados através de uma rota sintética sol-gel em uma única etapa. Para este propósito, vários agentes sililantes novos apresentando vários grupos funcionais orgânicos, como tiopropanamida, nitrila, tiocarbamato e base de Schiff do anel tiofênico foram sintetizados a partir de organossilanos disponíveis comercialmente. Estes agentes sililantes reagiram com um sal de magnésio sob condições básicas para se obter o filossilicato correspondente. Todavia, durante a

síntese sol-gel do filossilicato semelhante ao talco é necessário se manter a razão Si/Mg igual a 1,33, a qual é característica para o talco natural.

3.3.1. Síntese de filossilicatos híbridos de magnésio com tiopropanamida

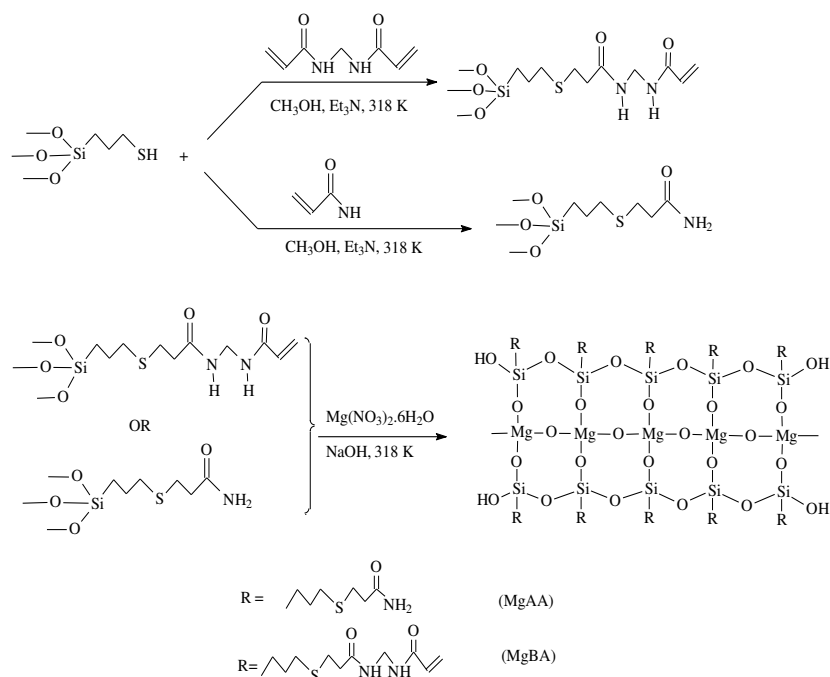
Dois filossilicatos lamelares de magnésio inorgânico-orgânicos com estruturas semelhantes à do talco (MgAA e MgAB) foram sintetizados através de uma rota sol-gel de uma etapa sob condições brandas, empregando-se novos agentes sililantes sintetizados que contêm grupos tiopropanamida.

Em um procedimento típico, os dois agentes sililantes foram sintetizados sob condições anidras, a partir de 3,0 g (37,3 mmol) de acrilamida ou 5,7 g (37,3 mmol) de N,N-metilenobisacrilamida dissolvida em 100,0 cm³ de metanol em balão de fundo redondo de três bocas de 250,0 cm³, tendo sido agitada a mistura reacional por 5 min à temperatura ambiente. A esta solução, 7,0 cm³ (37,3 mmol) de (3-mercaptopropiltrimetoxissilano) foram adicionados na presença de 1,9 cm³ (14,8 mmol) de trietilamina como catalisador. A mistura reacional foi agitada por 24 h a 318 K sob atmosfera de nitrogênio anidro. Após o término da reação, a solução metanólica dos agentes sililantes correspondentes [3-(3-(trimetoxissililpropil)tiopropanamida)] ou [N-((3-(3-(trimetoxissilil)propil)tiopropanamida)-metil)acrilamida] foram empregados imediatamente para se evitar qualquer hidrólise na etapa seguinte, durante a síntese sol-gel do material híbrido.

Os filossilicatos híbridos de magnésio com estrutura semelhante ao talco foram sintetizados com a mistura da solução metanólica do agente sililante mencionado acima (37,3 mmol) com uma solução metanólica de nitrato de magnésio hexahidratado (27,2 mmol), mantendo-se a razão molar Si/Mg igual a 1,33, para ambos os híbridos. Desse modo, o nitrato de magnésio hexahidratado (7,0 g) foi dissolvido em 75,0 cm³ de metanol em frasco de polietileno. A esta solução metanólica, o correspondente agente sililante (37,3 mmol) foi adicionado gota a gota sob agitação magnética vigorosa à temperatura ambiente. A suspensão esbranquiçada foi precipitada graças à lenta adição de uma solução de hidróxido de sódio 0,50 mol dm⁻³ até que o pH atingisse um valor igual a 11,5 [166]. O precipitado branco foi mantido sem agitação, por 24 h a 318 K, realizando-se em seguida duas lavagens com 300,0 cm³ de água bidestilada. Os sólidos resultantes (MgAA ou MgBA) foram secos sob vácuo por 24 h a 323 K. Uma representação do processo sol-gel, empregado para se sintetizar os materiais lamelares híbridos inorgânico-orgânicos com o grupo tiopropanamida está indicada no Esquema 8.

3.3.2. Síntese de filossilicatos com nitrila

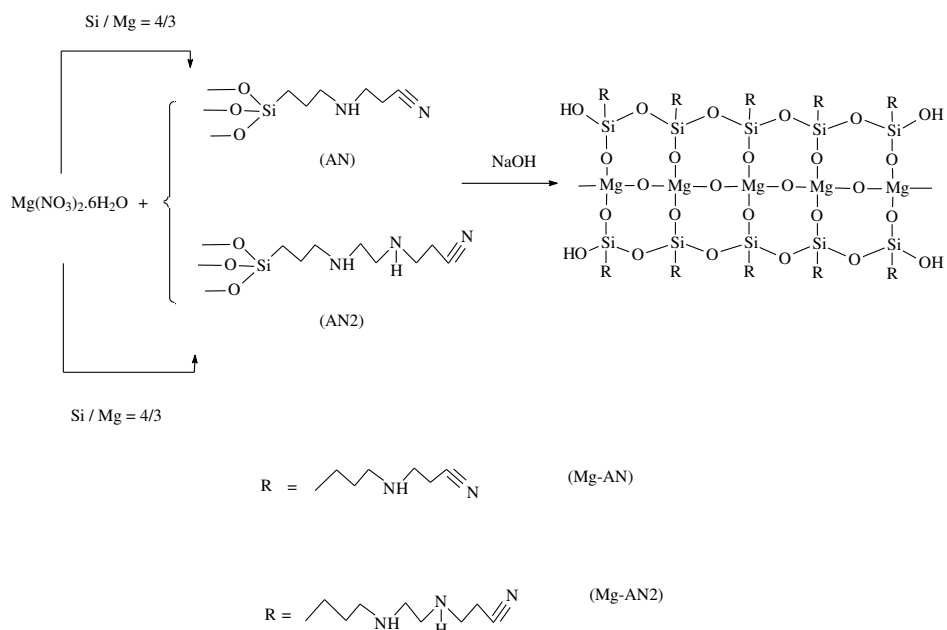
Para estas sínteses, os agentes sililantes com grupo o grupo nitrila foram preparados por meio da reação homogênea do composto 3-aminopropiltrimetoxissilano ou o N-(3-trietoxissililpropil)etilenodiamina, com acrilonitrila. O procedimento sintético detalhado para tais agentes sililantes já foi mencionado no caso dos materiais mesoporosos híbridos relacionados à sílica SBA-15.



Esquema 8. Síntese sol-gel de filossilicatos híbridos com o uso dos novos agentes sililantes sintetizados [3-(3-(trimetoxissililpropil)tiopropanamida e N-((3-(3-(trimetóxissilil)propiltio)-propanamida)metil)acrilamida].

Durante as sínteses dos filossilicatos híbridos, uma solução de 27,2 mmol (7,0 g) de nitrato de magnésio hexahidratado dissolvido em 75,0 cm³ de metanol foi adicionada a um frasco de polietileno. Soluções metanólicas dos agentes sililantes recentemente sintetizados foram adicionadas gota a gota por meio de um funil de adição. A razão molar Si/Mg foi mantida de acordo com aquela do talco natural, a qual é igual a 1,33 (Si/Mg = 4/3). A solução foi agitada lentamente por 1 h, à temperatura ambiente. Após este período, uma solução de hidróxido de sódio 0,50 mol dm⁻³ foi adicionada gota a gota até que valor do pH fosse igual a 11,5 [166], o

que resultou na formação de um precipitado branco. Este precipitado foi mantido sem agitação, por 24 h a 318 K, tendo sido realizadas duas lavagens com água bidestilada. Os sólidos resultantes, Mg-AN ou Mg-AN2, foram secos sob vácuo por 24 h, a 323 K. Uma representação do processo sol-gel sobre o processo sintético para obter os materiais híbridos lamelares inorgânico-orgânicos com o grupo nitrila está indicada no Esquema 9.



Esquema 9. Síntese através do processo sol-gel de filossilicatos híbridos de magnésio, Mg-AN e Mg-AN2, contendo grupo nitrila presente nos espaços lamelares.

3.3.3. Sínteses de filossilicatos híbridos de magnésio com base de Schiff

Os agentes sililantes foram preparados a partir da reação equimolar de 37,3 mmol do composto 3-aminopropiltrimetoxissilano ou N-(3-trietoxissililpropil)etilenodiamina com o composto 2-

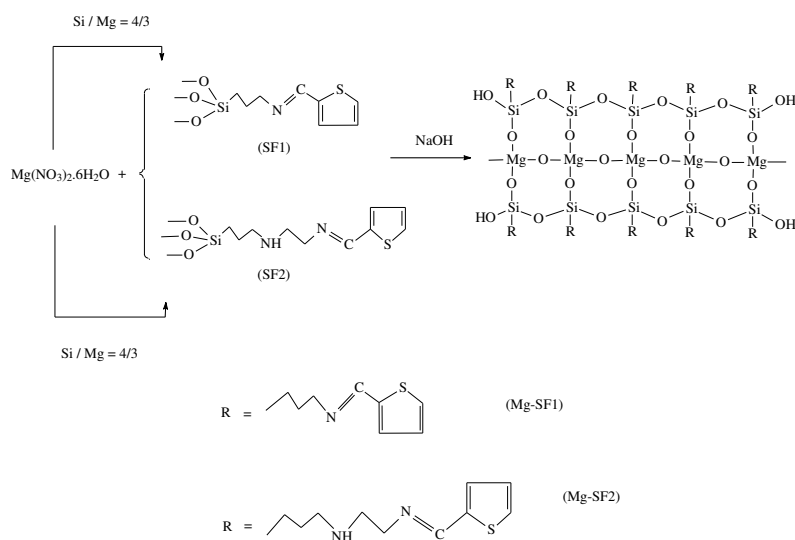
tiofenocaboxaldeído, em 50,0 cm³ de metanol, na presença de 0,5 cm³ de trietilamina. O procedimento sintético detalhado de tais agentes sililantes já foi mencionado na parte experimental dos materiais híbridos mesoporosos relacionados à sílica SBA-15.

A mistura reacional foi agitada por 24 h, a 318 K sob atmosfera de nitrogênio. Tais agentes sililantes foram adicionados a uma solução contendo 7,0 g (27,2 mmol) de nitrato de magnésio hexahidratado, dissolvidos em 75,0 cm³ de metanol, sob agitação magnética, em razão molar Si/Mg igual a 1,33. Após a adição completa do silano, a suspensão foi mantida sob agitação por 1 h à temperatura ambiente. Após este intervalo de tempo, uma solução de hidróxido de sódio 0,50 mol dm⁻³ foi adicionada gota a gota até que o pH atingisse o valor igual a 11,5 [166], gerando-se do mesmo modo, um precipitado branco [34]. O precipitado branco foi mantido sem agitação por 24 h a 318 K, realizando-se duas lavagens com 300,0 cm³ de água bidestilada. Os sólidos resultantes, Mg-SF ou Mg-SF₂, foram secos sob vácuo por 24 h a 323 K. Uma representação desse processo sol-gel para a síntese dos materiais híbridos inorgânico-orgânicos com base de Schiff e anel tiofênico está indicada no Esquema 10.

3.3.4. Síntese de filossilicatos com tiocarbamato

Dois organossilanos novos contendo o grupo tiocarbamato foram sintetizados sem o uso de solvente e de catalisador com a reação do composto 3-(trietoxissilil)propilisocianato com o composto 1,2-etanoditiol ou 2- furilmetanotiol. Em uma síntese típica, 37,3 mmol do composto 1, 2-etanoditiol ou 2- furilmetanotiol foram adicionados gota a gota a 37,3 mmol (9,2 cm³) do

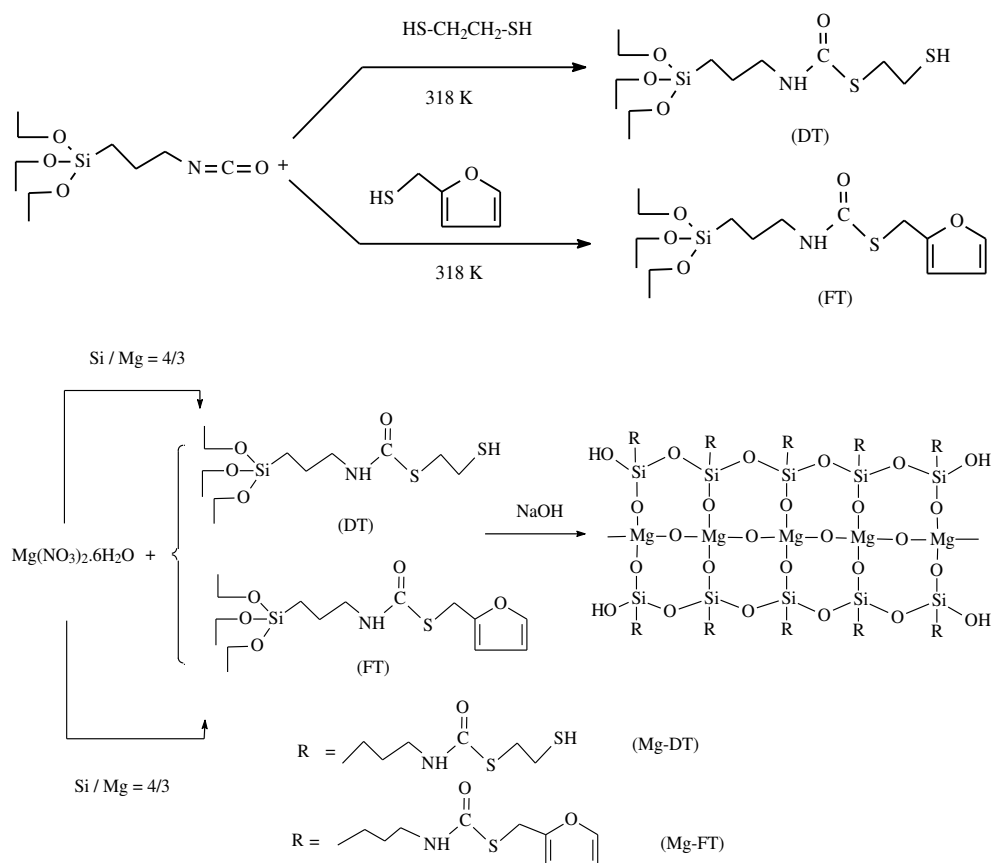
composto 3-(trietoxissilil)propilisocianato, sob uma atmosfera de nitrogênio, havendo agitação contínua por 30 min a 318 K. Os componentes da mistura reacional foram resfriados a temperatura ambiente, tendo sido obtido um novo organossilano com o grupo funcional tiocarbamato.



Esquema 10. Síntese sol-gel de filossilicatos híbridos de magnésio, Mg-SF e Mg-SF2, com anel tiofênico de uma base de Schiff ligado dentro dos espaços lamelares.

O filossilicato híbrido de magnésio apresentando estrutura semelhante à do talco foi obtido ao adicionar o novo agente sililante sintetizado em uma solução metanólica de nitrato de magnésio, mantendo-se a razão molar Si/Mg igual a 1,33. Para esta reação, 7,0 g (27,2 mmol) de nitrato de magnésio hexahidratado foram dissolvidos em 75,0 cm³ de metanol em um frasco de polietileno. A solução metanólica do novo agente sililante sintetizado foi adicionada gota a gota,

à temperatura ambiente, sob agitação magnética vigorosa. A suspensão esbranquiçada foi precipitada a partir da lenta adição de uma solução de hidróxido de sódio $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$, até que o pH fosse igual a 11,5 [166]. O precipitado branco foi mantido sem agitação por 24 h, a 323 K, tendo sido lavado com $300,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada e sendo seco sob vácuo por 24 h a 323 K. O esquema 11 mostra as reações do tipo sol-gel que originam os filossilicatos híbridos de magnésio, Mg-DT e Mg-FT, em que o grupo tiocarbamato se encontra presente ligado nos espaços lamelares.



Esquema 11. Sínteses sol-gel dos filossilicatos híbridos de magnésio, Mg-DT e Mg-FT, em que o grupo tiocarbamato se encontra presente nos espaços lamelares.

3.4. Sorção e estudo calorimétrico de remoção catiônica

A capacidade de remoção catiônica dos materiais híbridos foi determinada por meio do método de batelada. Para tanto, uma série de amostras de 20,0 mg do material híbrido foram suspensas em 25,0 cm³ da solução catiônica correspondente, cuja faixa de concentração variou de $7,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³, empregando um série de frascos em temperatura constante em 298 ± 1 K. O tempo necessário para se alcançar o estado de equilíbrio foi previamente estabelecido como 14 h para todos os experimentos, sendo que 16 h foram eleitas para se assegurar que se lograsse a máxima sorção.

Após ocorrer o processo sorptivo dos cátions nos materiais híbridos, a partir de uma solução aquosa, as concentrações remanescentes dos cátions foram analisadas por meio da técnica de ICP-OES (*“Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy”*). Por essa técnica as amostras são submetidas a elevadas temperaturas, que podem resultar na clivagem de ligações de moléculas, bem como resultar na excitação de átomos presentes nas amostras. O plasma acoplado indutivamente é empregado como uma fonte de aquecimento para gerar átomos e íons excitados que desta forma podem emitir radiação eletromagnética segundo comprimentos de onda característicos aos tipos de elementos químicos. Durante as análises, a amostra líquida é atomizada com um nebulizador sob um fluxo de argônio, sendo os analitos transportados através de um plasma na forma de um “spray”, em que os elementos em solução são excitados. Os átomos excitados eventualmente sofrem processos de decaimento a estados de menor energia, resultando na emissão de radiação que pode ser detectada por meio de tubos fotomultiplicadores.

Ao se medir a radiação emitida e sua respectiva intensidade, a partir de uma amostra, as concentrações dos elementos podem ser determinadas.

No presente trabalho, um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 3000 DV foi empregado para se determinar a quantidade de cátions divalentes remanescente em solução após a ocorrência dos processos sorptivos.

O efeito térmico da interação dos cátions com os centros básicos na interface sólido/líquido foi determinado através da técnica de titulação calorimétrica, realizada em um microcalorímetro LKB 2277 [167]. Para se realizar a titulação calorimétrica, uma quantidade conhecida de argilomineral de aproximadamente 20 mg foi suspensa em 2,0 cm³ de água presente em um vaso calorimétrico, sendo tal sistema vigorosamente agitada a $298,15 \pm 0,20$ K. Uma microseringa com uma solução catiônica correspondente, de concentração conhecida da ordem de 0,10 mol dm⁻³ foi acoplada ao vaso calorimétrico. A adição da solução catiônica ao vaso calorimétrico foi realizada através de uma série de injeções de volumes fixos de 10,0 mm³, com base em um procedimento programado, em intervalos de 2 h, empregando-se um sistema de bombeamento auxiliar. Para este processo, foi observada uma diminuição nos efeitos térmicos, com o progressivo incremento da quantidade de titulante que foi adicionada, podendo ser observado que o efeito térmico de cada adição indicava a existência de um patamar para se definir as isotermas. Para se completar a titulação, a solução com o titulante foi diluída em água e o argilomineral foi disperso no mesmo solvente.

4. Caracterização

No presente trabalho, várias técnicas de caracterização foram empregadas para se examinar os materiais híbridos sintetizados. A caracterização assegura a qualidade dos híbridos em termos de estrutura mesoporosa, cristalinidade, área superficial, química e quantidade de porções orgânicas ao longo da superfície dos híbridos da sílica mesoporosa, ou dentro dos espaços lamelares dos filossilicatos híbridos com estrutura semelhante à do talco. Após o preparo dos sorventes, os experimentos de sorção foram conduzidos e várias técnicas analíticas foram empregadas para se analisar os comportamentos sorptivos. Com essas técnicas foram obtidas as concentrações dos íons metálicos e dos ânions. Neste capítulo, são discutidos os princípios, o preparo das amostras para caracterizações e as técnicas analíticas utilizadas.

4.1. Difratomia de raios X

A técnica de difratometria de raios X para sólidos é bastante útil para materiais mesoporosos ordenados e também para os lamelares cristalinos. As informações obtidas incluem sobre os tipos e a natureza das fases cristalinas presentes, a constituição estrutural das fases, graus de cristalinidade, indicando sobre o teor cristalino do material, além da distância basal entre as camadas adjacentes [168].

Quando uma amostra é irradiada com um feixe de raios X paralelo e monocromático, o retículo atômico da amostra atua como uma grade de difração tridimensional, sendo responsável pela difração dos raios de acordo com ângulos específicos. Quando quanta de radiações colidem sobre uma superfície cristalina segundo um ângulo θ , uma porção das partículas é espalhada por

uma camada atômica na superfície. Os quanta não espalhados podem penetrar para a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, sendo que o teor que passa a uma terceira camada até que a energia seja dissipada completamente. Os efeitos acumulativos dos espalhamentos de raios X são medidos através de um detector que quantifica os raios refletidos do cristal somente se o ângulo de incidência satisfaça a condição expressa pela equação de Bragg (equação 2). Quando o ângulo não satisfaz essa equação, uma interferência destrutiva dos raios X ocorre de modo que passam a não existir radiação refletida do cristal, que possam ser detectados [169].

$$n\lambda = 2d\sin \theta \quad (2)$$

Os difratogramas apresentam picos em vários ângulos de incidência com valores de ângulos, cujo espaçamento d pode ser calculado pela equação de Bragg, o que permite determinar o espaçamento do retículo nos cristais. Na difração cada material cristalino origina um padrão de difração característico, o qual pode atuar como uma “impressão digital” do material. As informações da posição (d) e da intensidade (I) são usadas para se identificar o tipo de material ao se comparar estes com os padrões de aproximadamente 80000 dados oriundos da base de dados do Arquivo Internacional de Difração de Pó (“International Powder Diffraction File”), compilado pelo Comitê da Junta para Padrões de Difração de Pó (“Joint Committee for Powder Diffraction Standards – JCPDS”). Esse procedimento é útil para identificar quaisquer compostos cristalinos, até mesmo em uma amostra complexa. A posição (d) dos picos difratados também proporciona informações sobre como os átomos estão arrançados no composto cristalino, possibilitando conhecer o tamanho da cela unitária ou os parâmetros do retículo. Também a

posição (d) e a intensidade (I) de uma fase podem ser usadas para se estimar quantitativamente uma fase em uma mistura de vários componentes.

Os padrões de pó da difração de raios X dos filossilicatos híbridos sintetizados foram coletados em um difratômetro Shimadzu modelo XD3A (40 kV, 30 mA), na faixa de $2\theta = 1,5$ a $70,0^\circ$, empregando-se radiação Cu-K α filtrada com níquel, com comprimento de onda igual a 0,154 nm. A partir destes dados, os espaçamentos entre os planos dos compostos puderam ser determinados.

Medidas de difração a baixo ângulo para os materiais mesoporosos foram obtidos se empregando radiação síncrotron com $\lambda = 0,149$ nm. Essas medidas foram realizadas na linha de feixes eletrônicos D11A-SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Campinas, Brasil).

4. 2. Análise elementar

A análise elementar é empregada para se quantificar o teor percentual da massa de elementos em substâncias que são capazes de sofrer combustão e pode ser utilizada para se obter informação sobre os teores de matéria orgânica dos materiais híbridos. Com esse procedimento torna-se possível quantificar a incorporação da porção orgânica tanto nos filossilicatos como na sílica mesoporosa.

A quantidade de cadeias orgânicas ligadas à matriz inorgânica dos materiais híbridos foi calculada com base nos teores percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, com o

analisador Perkin Elmer, modelo 2400. Os produtos de combustão água, dióxido de carbono dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio passam então a uma zona de controle de gases no analisador, onde os mesmos são capturados, misturados e homogeneizados. Após isto, a câmara de mistura é despressurizada através de uma coluna na zona de separação do instrumento. Assim que os gases são separados e analisados por meio de um detector de condutividade térmica, presente na zona de detecção do analisador.

4.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido

A técnica de RMN é de grande utilidade em caracterização, em razão das várias informações em termos de estrutura e de conformação que se pode ter acesso com os estudos de diferentes compostos. O fenômeno de ressonância magnética nuclear se baseia no fato de que os núcleos apresentam propriedades magnéticas que podem propiciar informações químicas. As partículas atômicas prótons, nêutrons e elétrons apresentam “spin”, como se observa em átomos como ^{12}C , ^{16}O e ^{32}S , que quando emparelhados se cancelam de modo que o núcleo de um átomo não apresenta um “spin” resultante. Contudo, em muitos outros átomos como em ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N , ^{19}F etc, o núcleo apresenta um “spin” resultante. Para se determinar o “spin” de um determinado núcleo podem ser seguidas as seguintes regras: se a quantidade de nêutrons e prótons dão ambos os números pares, o núcleo apresenta “spin” cujo valor é fracionário, isto é, $1/2$, $3/2$, $5/2$ etc, se a quantidade de nêutrons e a quantidade de prótons corresponde a números ímpares, o núcleo apresenta “spin” inteiro dando os valores 1, 2, 3 etc.

Uma vez que um núcleo é uma partícula carregada em movimento, este gerará um campo magnético e atuará como um diminuto magneto. O princípio associado a RMN se baseia no fato

dos núcleos de alguns isótopos apresentarem um momento angular de “spin” (I). Quando os núcleos com $I \neq 0$ são submetidos a um forte campo magnético, o dipolo magnético nuclear assume um conjunto de orientações quantizadas, dependentes da quantidade de “spins” nucleares. Então, transições entre estados de “spin” são induzidas por pulsos rápidos de radiofrequência. Quando o sistema relaxa, este retorna ao estado fundamental, gerando um sinal de decaimento, FID - “free induction decay”. Um espectro é obtido ao se aplicar a transformada de Fourier a este sinal, obtendo-se um gráfico de intensidade em função da frequência, o qual proporciona informação a respeito do deslocamento químico, podendo ser expressa em unidades em parte por milhão (ppm).

Para os compostos sintetizados os espectros de ^{29}Si RMN no estado sólido foram realizados em um espectrômetro INOVA 500, a temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos com um tempo de repetição de pulsos de 3 s, tempo de contato de 1 min, e frequência de 59,61 MHz. Os espectros de ^{13}C NMR no estado sólido foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker AC 300/P, à temperatura ambiente. As determinações foram realizadas em uma frequência igual a 75,47 MHz, com um “ângulo mágico” igual a 4 kHz. O tempo de repetição dos pulsos era igual a 3 s, enquanto que o tempo de contato era igual a 3 ms. Os deslocamentos químicos se relacionavam ao compostos tetrametilssilano (TMS). Para se aumentar a razão sinal/ruído dos espectros associados ao estado sólido, foram empregadas as seguintes técnicas: polarização cruzada e o “ângulo mágico de spin” (CP/MAS), para ambos os núcleos.

4.4. Sorção de nitrogênio

A maioria dos sólidos é inerentemente porosa, sendo que muitas técnicas foram desenvolvidas para se caracterizar esse tipo de estrutura. As medidas da sorção de gases (fisissorção) compreendem um método não-destrutivo para os materiais meso e microporosos. Este método é empregado para se determinar a área superficial específica, o volume de poros e a distribuição dos tamanhos dos poros, assim como para se estudar propriedades de superfície. Os materiais ordenados estão associados com uma geometria e tamanho de poros estreitos, bem definidos, enquanto que os materiais desordenados exibem poros com uma ampla distribuição de diferentes formas e larguras.

As isotermas de sorção correspondem às principais fontes de informação sobre o processo de sorção e seu mecanismo. Em termos matemáticos, uma isoterma de sorção representa um gráfico da quantidade de gás sorvida em função da pressão de equilíbrio de um gás (ou pressão relativa), a uma temperatura conhecida, em geral, a do nitrogênio líquido, 77 K. A quantidade sorvida de gás expressa em volume para condições padrão de temperatura e de pressão (CPTP) é representada em relação à massa da amostra. Durante as medições, a pressão do gás aumenta desde o vácuo até o valor associado à saturação e então gradualmente diminui até a condição de vácuo. Juntamente com a variação da pressão, dois ramos da isoterma são obtidos: um ramo de sorção e um ramo de dessorção. O termo sorção se refere ao processo em que moléculas se acumulam ao longo da camada interfacial, enquanto que dessorção se refere ao processo oposto.

De acordo com a IUPAC (“International Union of Pure and Applied Chemistry”), a maioria das isotermas de sorção/dessorção pode ser agrupada em seis tipos [170], como indicados na Figura 17. A forma da isoterma depende da textura dos poros dos sólidos. As

isotermas dos tipos: I, II e IV são características dos materiais: micro, macro e mesoporosos, respectivamente [43,54,171]. O ponto B indicado na Figura 17 representa o estágio em que o recobrimento em monocamada está completo, enquanto que uma sorção em multicamadas está começando. As isotermas reversíveis do *tipo I* estão associadas a sólidos microporosos que apresentam superfícies externas relativamente pequenas. A sorção em monocamada ocorre significativamente em valores de pressão parcial relativamente baixos, ou seja, $P/P_0 < 0,5$. As isotermas reversíveis do *tipo II* representam a forma normal de isoterma que pode ser obtida com um sorvente não-poroso ou macroporoso, em que uma sorção em multicamadas é formada devido à forte interação entre as moléculas sorvidas. As isotermas reversíveis do *tipo III* não são comuns, mas existe uma série de sistemas que originam isotermas que apresentam curvatura gradual e um ponto B indistinto. Este tipo de isoterma se origina de sólidos não-porosos e macroporosos. Estas isotermas são características de sólidos em que há interações fracas sorbato/sorvente.

A sorção em sólidos mesoporosos ocorre em multicamadas, seguida pela condensação capilar (isoterma do tipo IV). O processo de sorção é inicialmente similar àquele em sólidos macroporosos, sendo que para maiores valores de pressão a quantidade sorvida se eleva muito rapidamente devido à condensação capilar nos mesoporos. Após se completar o processo sorptivo, os poros são preenchidos e a isoterma de sorção alcança um patamar. A condensação e evaporação capilares não ocorrem freqüentemente à mesma pressão, o que resulta no surgimento de uma histerese. As isotermas do *tipo V* se relacionam às do tipo III, em que as interações sorbato-sorvente são fracas. As isotermas do tipo VI representam processos sorptivos em multicamadas em etapas, ao longo de uma superfície uniforme não-porosa, cujas etapas formadas dependem do sistema e da temperatura.

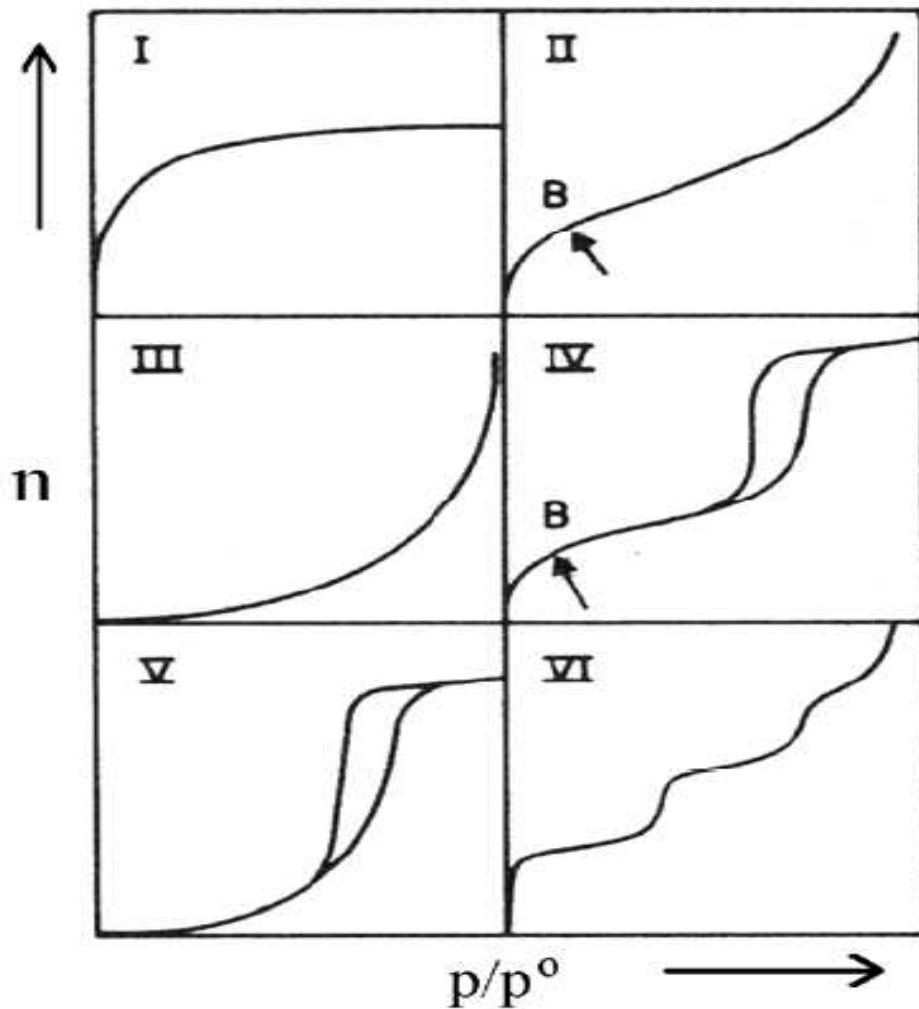


Figura 17: Diagrama dos tipos característicos de isotermas [170].

Normalmente, em isotermas de sorção/dessorção não há coincidência dos processos, permanecendo acima da curva de sorção ao longo da faixa de pressão relativa, originando um padrão de histerese. O fenômeno de histerese surge em uma faixa de multicamadas de isotermas de fisissorção e normalmente está associada com a condensação capilar nas estruturas dos mesoporos. A IUPAC classifica os vários padrões de histerese que são observados

experimentalmente nos tipos: H1, H2, H3 e H4, como indicado na Figura 18 [43,54,171]. O tipo H1 exibe ramos paralelos e aproximadamente verticais, sendo representativo de um sorvente com uma distribuição de mesoporos estreita, relativamente uniforme. A histerese do tipo H2 apresenta um formato triangular e um ramo de dessorção de grande inclinação, sendo tal padrão associado com uma estrutura de poros mais complexa, em que são importantes os efeitos da matriz. Neste tipo de histerese há indicação da presença de poros com aberturas estreitas, denominados “frasco de tinta”. O fenômeno também é observado para materiais com poros uniformes semelhantes a canais, quando o ramo de dessorção parece localizar em valores de pressão na proximidade de um limite mais baixo, com pressão relativa cujo valor é aproximadamente 0,4 para o nitrogênio a 77 K, para um padrão de histerese sorção/dessorção. As histereses do tipo H3 são obtidos freqüentemente com materiais compostos por agregados de partículas planares, originando poros semelhantes a fendas. As isotermas do tipo H4 apresentam ramos paralelos e quase horizontais, sendo que sua ocorrência se atribui à sorção/dessorção em poros estreitos na forma de fendas. Este padrão de isotermas também é observado em materiais com grandes mesoporos incorporados a uma matriz com poros de tamanhos muito menores, por exemplo, esferas ocas com paredes compostas por sílica mesoporosa ordenada.

O método BET é largamente empregado na ciência de superfícies para os cálculos das áreas superficiais dos sólidos através da sorção física de moléculas de gás. Durante as análises em que este método é aplicado, moléculas de nitrogênio sofrem processo de sorção ao longo de uma superfície sólida, na temperatura de ebulição desse gás (77 K).

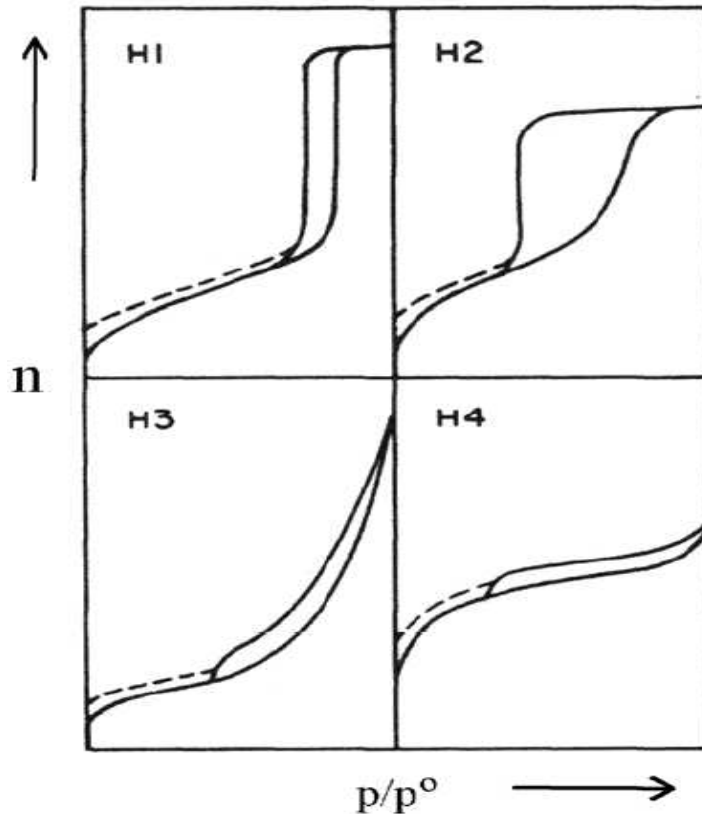


Figura 18: Representações características dos quatro tipos de padrão de histerese [170].

A teoria do modelo BET representa uma extensão do modelo de Langmuir, sendo esta última uma teoria que considera a sorção de uma monocamada molecular, sendo estendida para a sorção em multicamadas, baseando-se nas seguintes hipóteses: (a) as moléculas de gás são sorvidas fisicamente sobre um sólido em camadas infinitas; (b) não há interação entre cada camada de sorção e (c) a teoria de Langmuir pode ser aplicada para cada camada. A equação de BET resultante [170] é expressa por:

$$\frac{p}{Va(p - p_0)} = \frac{(C - 1)p}{VmCp_0} + \frac{1}{VmC} \quad (3)$$

em que p and p_0 representam as pressões de equilíbrio e de saturação dos sorbatos, para determinados valores de temperatura; V_a representa o volume de gás adsorvido quando a pressão apresenta valor igual a p ; V_m é o volume de gás necessário para formar uma monocamada e C é a constante de BET relacionada com a energia de sorção da primeira camada.

Uma isoterma de sorção (equação 4) pode ser representada como uma linha reta quando $p/[V_a(p/p_0)]$ representar a variável y e p/p_0 representar a variável x , cujos valores são estabelecidos experimentalmente e denominado gráfico BET. A relação linear desta equação é mantida somente para a faixa: $0,05 < p/p_0 < 0,35$. O valor da inclinação A e do intercepto y da reta (I) são usados para se calcular a quantidade de gás sorvida na monocamada (V_m) e a constante de BET (C). Assim a área superficial do modelo de BET pode ser avaliada por meio da seguinte equação:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N a}{m 22400} \quad (4)$$

em que N é o número de Avogrado ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); " a " corresponde à área de secção-cruzada das moléculas de gás, sendo $0,162 \text{ nm}^2$ para o nitrogênio, m é a massa da amostra que foi empregada no porta-amostras e 22400 corresponde ao volume ideal de um mol de um gás, para valores de temperatura e de pressão padrão (TPP), em cm^3 .

O método mais comum para se determinar o diâmetro médio dos poros e a distribuição dos volumes e dos tamanhos dos poros é através do modelo de Baret-Joyner-Halenda (BJH). Este método também envolve uma teoria complexa e uma série de equações, admitindo-se que os poros apresentam geometria cilíndrica e que estão localizados em uma das extremidades. Assim, os diâmetros de poros podem ser calculados a partir de dados de isotermas de sorção,

empregando-se o modelo BJH. As medidas da fissosorção do nitrogênio para as amostras mesoporosas foram realizadas com analisadores Micromeritics ASAP 2000 e um Quantachrome Autosorb, utilizando-se o gás nitrogênio a 77 K. As amostras foram degaseificadas durante 8 h a 363 K, no vácuo, antes das medidas de sorção do nitrogênio, que foram realizadas a 77 K .

4.5. Espectroscopia na região do infravermelho

Esta é uma importante técnica para a avaliação qualitativa dos materiais híbridos. Em tal tipo de análise a radiação infravermelho passa através da amostra, sendo parcialmente absorvida por esta. A absorção ocorre quando a molécula sofre uma mudança resultante em seu momento de dipolo como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Se a frequência da radiação é exatamente igual à frequência natural de uma molécula, uma transferência energética resultante ocorre com um aumento abrupto na amplitude da vibração molecular, segundo a qual a radiação na região do infravermelho é absorvida. As posições relativas dos átomos em uma molécula não são fixas, o que acarreta uma movimentação com vários tipos de vibrações e rotações na molécula, dando os estiramentos e as deformações das moléculas. As moléculas somente absorvem em valores de frequência em que a luz infravermelha afeta o momento dipolar da molécula. Quase todas as moléculas absorvem radiação nessa região espectral, com a exceção das moléculas diatômicas homopolares e as monoatômicas, sendo que cada tipo de molécula somente absorve luz infravermelha em certos valores de frequência. Esta propriedade proporciona uma característica única para cada molécula, permitindo a existência de um modo de se identificar o tipo de molécula (análise qualitativa) e a quantidade desta molécula na amostra (análise quantitativa). Importante de se destacar é essa espectroscopia é empregada na

identificação dos grupos funcionais presentes nos compostos. A maior vantagem da espectroscopia FTIR é sua elevada sensibilidade e o acesso relativamente fácil que proporciona à informação desejada a respeito do espectro de absorção na referida região do espectro eletromagnético.

Os espectros das amostras foram avaliados com o emprego de uma espectrofotômetro FTIR Bomen, modelo MB-series, utilizando-se dispersão em KBr e obtendo-se a uma pressão de 5 ton cm^{-2} , realizando-se 32 varreduras na faixa de comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.6. Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica em que a massa de uma substância presente em uma atmosfera inerte ou oxidante é monitorada em função da temperatura. Durante tais ensaios, a amostra é submetida a um programa de temperatura controlado. Tal programa consiste em um aumento linear de temperatura, sendo que estudos isotérmicos também podem ser realizados quando as mudanças nas massas das amostras são monitoradas em função do tempo. A dessorção de moléculas de água, a combustão da matéria orgânica ou a oxidação da amostra podem ser medidos em termos da mudança do valor da massa. Assim, a curva da derivada associada ao registro termogravimétrico pode permitir a identificação desses efeitos e também o ponto no qual a perda de massa acontece.

As curvas termogravimétricas das amostras híbridas foram obtidas com um instrumento TA acoplado a uma termobalança modelo 1090 B. Os experimentos foram conduzidos sob

atmosfera de argônio, com um taxa de fluxo igual a $30,0 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. O intervalo varia desde a temperatura ambiente até 1250 K, com uma rampa de aquecimento igual a $0,167 \text{ K s}^{-1}$.

4.7. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é empregada na análise microestrutural de sólidos. As micrografias são usadas para se estudar a morfologia das partículas, suas formas, e para se estimar seus tamanhos médios. O microscópio eletrônico de varredura apresenta muitas vantagens em relação aos microscópios tradicionais por apresentar maior resolução e, portanto, espécies muito próximas podem ser ampliadas em maiores magnitudes. Em razão de o MEV conter eletromagnetos ao invés de lentes, o pesquisador tem muito maior controle do grau de ampliação. Todas estas vantagens, bem como a imagens muito claras que podem ser obtidas com esta técnica torna o microscópio eletrônico de varredura um dos instrumentos mais úteis em pesquisa nos tempos atuais.

Na microscopia eletrônica de varredura, a superfície da amostra sólida é varrida com um feixe de elétrons de elevada energia. Os elétrons bombardeiam a superfície e produzem vários tipos de sinais, incluindo-se os elétrons retroespalhados e os secundários. Os elétrons retroespalhados são aqueles do feixe incidente que são refletidos, enquanto que os elétrons secundários são os elétrons que lograram escapar da superfície durante o bombardeamento com os elétrons incidentes. Estes sinais servem como base para a microscopia eletrônica de varredura. Os elétrons que conseguem escapar são detectados com detectores de elétrons, possibilitando a

obtenção de uma imagem que pode fornecer informação morfológica e topográfica da superfície do sólido [172].

Os registros da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidos com um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360-LV, operando a 20 kV. As amostras foram fixadas sobre uma fita de carbono de dupla face, aderente a um suporte de ouro, tendo sido recobertas com carbono, empregando-se um dispositivo Bal-Tec MD20.

5. Resultados e Discussão

5.1. Espectroscopia na região do infravermelho de sílicas mesoporosas

Os espectros das sílicas mesoporosas modificadas são mostrados nas Figuras 19 a 22. As principais características de todos estes espectros se relacionam à presença de uma banda larga na região de 3400 a 3200 cm^{-1} , a qual se atribui ao estiramento O-H dos grupos silanol e à hidroxila de moléculas de água que estão sorvidas por meio de ligações de hidrogênio. A presença de moléculas de água sorvidas está também confirmada pela banda de sorção em 1630 cm^{-1} , a qual se atribui à deformação angular dos grupos hidroxila [173]. As bandas nas regiões de 1100 e 800 cm^{-1} são causadas pelos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações siloxano (ν -Si-O-Si), respectivamente [173]. Foi observada a presença de uma banda de baixa intensidade em 965 cm^{-1} , que está associada ao estiramento Si-O dos silanóis, cuja presença depende da existência de grupos silanol livres sobre a superfície dos materiais [174,175]. Todas as sílicas mesoporosas híbridas apresentaram dois picos na região de 2960 a 2850 cm^{-1} , que são atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico de grupos - CH_2 - alifáticos (νCH_2) de cadeias orgânicas. Estas duas bandas são mais intensas no caso do composto Si-AN2 em comparação com as outras sílicas mesoporosas funcionalizadas. Este fato poderia ser relacionado com o grau de organofuncionalização dos materiais, o qual é maior no caso do composto Si-AN2. A presença destas bandas, mesmo que em baixa intensidade, é um indicativo do sucesso da imobilização, que pode ser confirmada por outras técnicas de caracterização.

No caso das sílicas mesoporosas funcionalizadas com a acrilamida, Si-AA e Si-AA2, mostram uma banda intensa em 1472 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento da ligação

C=O ($\nu_{\text{C=O}}$) do grupo funcional amida. Outra banda de baixa intensidade em 3215 cm^{-1} para Si-AA2 está associada ao estiramento do grupo NH_2 . A ausência dessa banda em Si-AA pode relacionar com a quantidade de grupos NH_2 da cadeia orgânica ligada. Como se observa, os materiais Si-AA e Si-AA2 contêm dois e três grupos NH_2 nas cadeias orgânicas pendentes. Em ambos os materiais, uma banda adicional em 1430 cm^{-1} aparece graças à deformação da ligação N-H. De maneira similar, a sílica mesoporosa Si-MF e a Si-MF2 apresentam picos característicos para o estiramento ($\nu_{\text{C=O}}$) em 1700 cm^{-1} , enquanto que outros dois picos em 1634 e 1430 cm^{-1} podem ser atribuídos às deformações O-H e N-H de moléculas de água sorvidas e ao grupo amino da porção orgânica, respectivamente.

As sílicas mesoporosas Si-AN e Si-AN2 apresentam uma banda em 2239 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ do grupo nitrila ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$). A intensidade dessa banda é maior para o material Si-AN2 do que para Si-AN devido ao grau de imobilização da acrilonitrila, enquanto a deformação N-H do grupo amino apareceu em 1450 cm^{-1} em ambos os casos.

Os espectros dos materiais SBA-15 modificados com base de Schiff, Si-SF e Si-SF2, apresentavam uma banda de absorção intensa na região de 1596 a 1634 cm^{-1} , indicando o estiramento -CH=N ($\nu_{\text{CH=N}}$) da base de Schiff que estava sobreposto com a banda de vibração angular do grupo hidroxila da água sorvida [176]. Os estiramentos C-H na região entre 2960 a 2850 cm^{-1} são mais intensos no caso dos compostos Si-SF2, em comparação com o material Si-AF, o que pode estar relacionado com o comprimento da cadeia orgânica alifática da porção orgânica ligada à estrutura inorgânica.

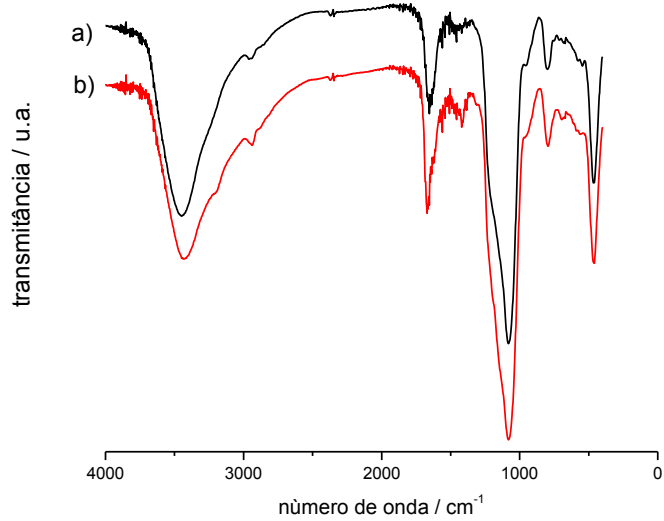


Figura 19. Espectros na região do infravermelho das sílicas mesoporosas modificadas Si-AA (a) e Si-AA2 (b).

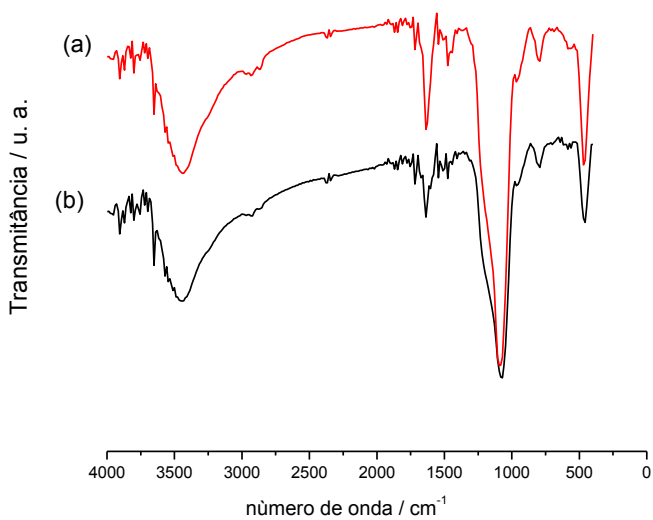


Figure 20. Espectros na região do infravermelho das sílicas mesoporosas modificadas Si-MF (a) e Si-MF2 (b).

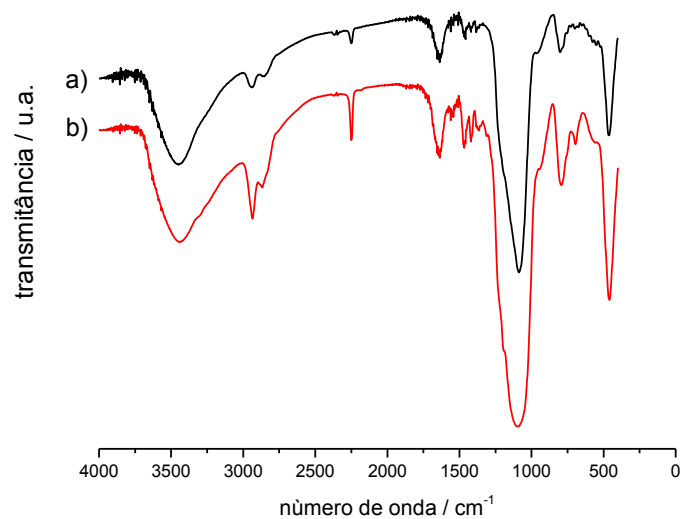


Figure 21. Espectros na região do infravermelho das sílicas mesoporosas modificadas Si-AN (a) e Si-AN2 (b).

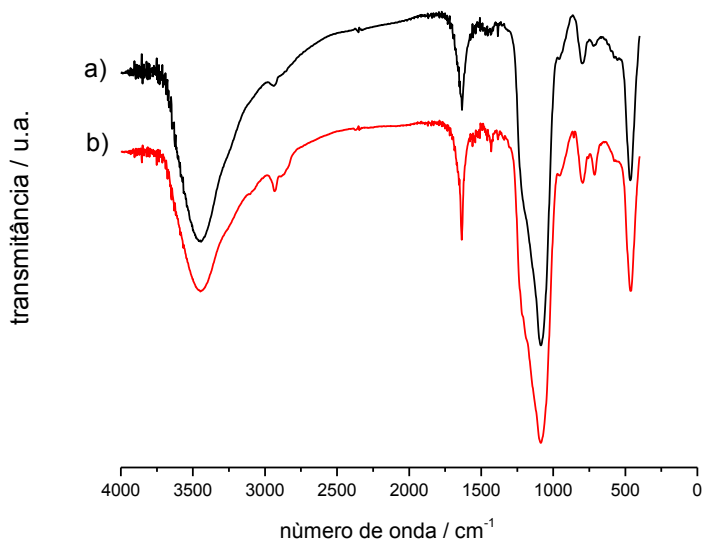


Figure 22. Espectros na região do infravermelho das sílicas mesoporosas modificadas Si-SF (a) e Si-SF2 (b).

5.2. Espectroscopia na região de infravermelho de filossilicatos híbridos de magnésio

Em geral, nos espectros no infravermelho de todos os filossilicatos híbridos de magnésio sintetizados, a banda larga na região de 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos O-H dos silanóis. Além disso, esta banda também pode ser reforçada pelas vibrações dos grupos hidroxila de moléculas de água que estão sorvidas na superfície por meio de ligações de hidrogênio [173]. As bandas na região de 2960 a 2850 cm^{-1} resultam dos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H da porção orgânica, a qual se encontra ligada dentro dos espaços lamelares da estrutura do filossilicato.

Os espectros dos filossilicatos MgAA e MgBA são bastante similares conforme mostra a Figura 23. As bandas largas e fracas associadas aos espectros híbridos em 3415 e 1635 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento OH de moléculas de água e frequências de deformação, estando tais moléculas presentes dentro das camadas dos silicatos. Outras bandas características importantes correspondem ao estiramento e à deformação da ligação N-H que são observadas em 3275 e 1430 cm^{-1} , respectivamente [177]. O grupo metileno da cadeia pendente apresenta estiramentos simétrico e assimétrico em 2850 e 2921 cm^{-1} , respectivamente [155]. No caso do composto MgBA uma banda adicional em 3067 se relaciona com o estiramento $=\text{C-H}$. Uma banda intensa e fina em 1665 cm^{-1} está associada com o estiramento de grupos carbonila $\nu(\text{C=O})$ de amidas, indicando que a cadeia orgânica está presente dentro dos espaços lamelares dos materiais híbridos. As bandas finas e intensas em 1033 e 1130 cm^{-1} estão associados às ligações Si-O-Si da camada tetraédrica da estrutura [178]. Além disso, a presença de ligações do magnésio ao oxigênio podem ser inferidas a partir da existência de uma banda bem definida relacionada com uma deformação angular $\delta(\text{Mg-O})$ em 564 cm^{-1} [177].

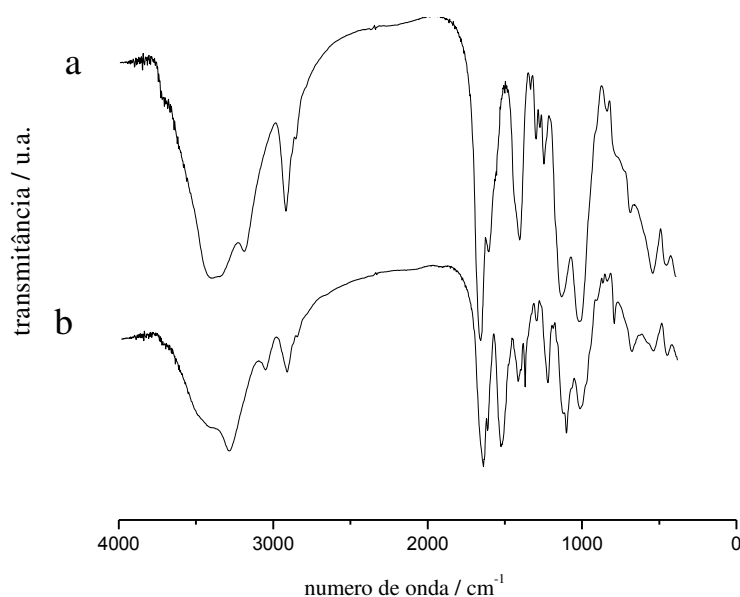


Figura 23. Espectros na região do infravermelho dos filossilicatos Mg-AA (a) e MG-BA (b).

Os espectros dos filossilicatos Mg-AN e Mg-AN2 são mostrados na Figura 24, em que a presença de bandas em 2239 cm^{-1} se relacionam ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$) do grupo nitrila. A intensidade da banda é maior para o composto Mg-AN2 devido ao maior grau de funcionalização da acrilonitrila no primeiro caso. Os estiramentos C-H da cadeia orgânica apareceram na região de 2960 a 2850 cm^{-1} . Uma banda fina e intensa em 1381 cm^{-1} se relaciona ao grupo nitrato, o qual está presente no sal de magnésio durante a reação sol-gel e está intercalado dentro dos espaços lamelares do filossilicato híbrido [179-181]. A deformação N-H do grupo amino se localiza em 1450 cm^{-1} em ambos os casos. Para os compostos Mg-AN e Mg-AN2, uma pequena banda de pequena intensidade surgiu em 1200 cm^{-1} , podendo ser atribuído ao estiramento das ligações Si-C ($\nu\text{Si-C}$) [80,120]. As bandas finas e intensas em 1033 e 1130 cm^{-1} são atribuídas às

ligações Si-O-Si da matriz inorgânica e a banda em 557 cm^{-1} está associado à deformação da ligação Mg-O.

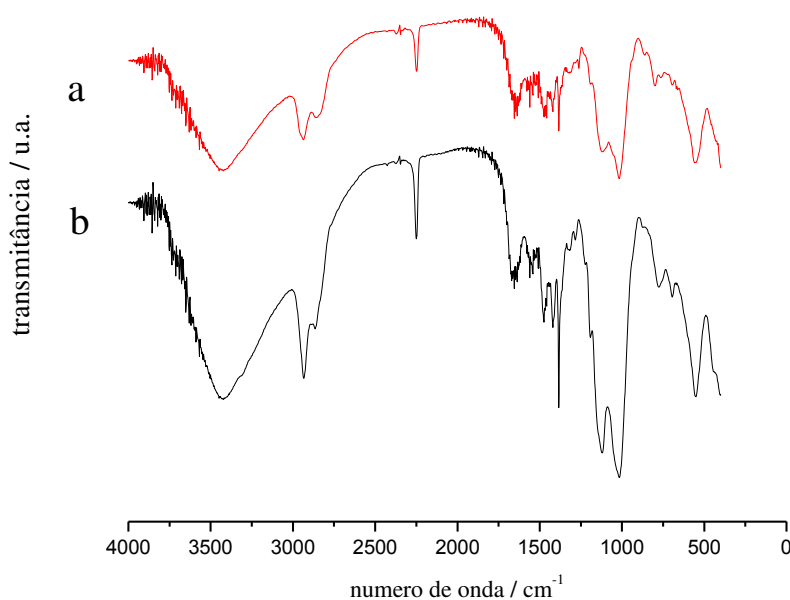


Figura 24. Espectros na região do infravermelho dos filossilicatos Mg-AN (a) e Mg-AN2 (b).

Os espectros dos filossilicatos Mg-SF e Mg-SF2 são mostrados na Figura 25. Uma banda larga em 3400 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento O-H de moléculas de água sorvidas dentro das cavidades das camadas. As bandas em 2960 e 2850 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo metileno ($\nu\text{C-H}$) presente na cadeia orgânica. A banda de absorção muito fina e intensa em 1634 cm^{-1} indica o estiramento da ligação CH=N na base de Schiff ($\nu\text{CH=N}$) o qual estava sobreposto com uma banda de vibração angular do grupo hidroxila de moléculas de água sorvidas [176]. Os materiais identificados como Mg-SF apresenta uma

banda muito fina em 1384 cm^{-1} que está relacionada ao ânion nitrato que deve estar intercalado dentro das estruturas lamelares. A banda adicional em 3073 cm^{-1} está presente nos materiais Mg-SF e Mg-SF2, que pode ser atribuída ao estiramento =C-H do anel tiofênico. As outras bandas importantes que estão relacionados com a porção inorgânica dos híbridos se relacionam com a deformação da ligação Mg-O em 560 cm^{-1} e com os estiramentos Si-O-Si em 1035 e 1110, respectivamente.

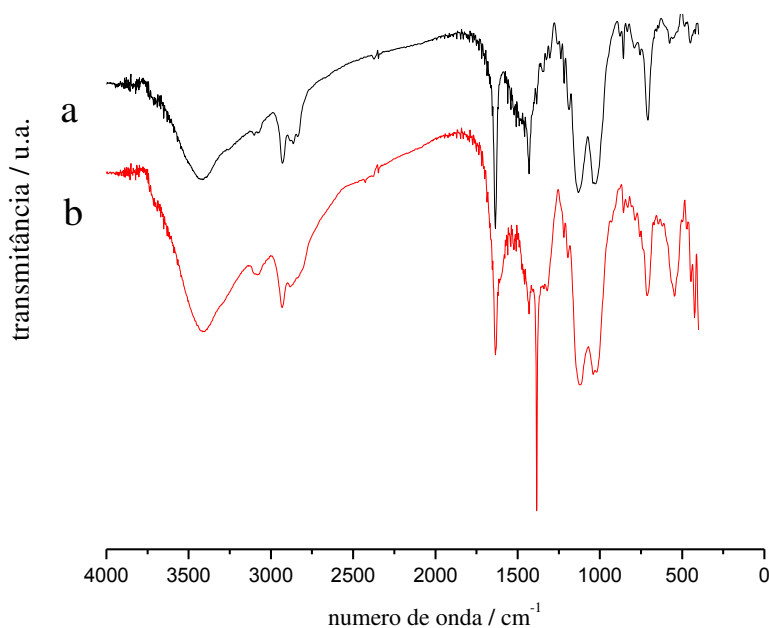


Figure 25. Espectros na região do infravermelho dos filosilicatos Mg-SF (a) e Mg-SF2 (b).

As absorções características dos grupos funcionais e da matriz inorgânica são observadas nos espectros dos compostos Mg-DT e Mg-FT como mostram as Figuras 26 e 27, respectivamente. A porção orgânica ligada covalentemente ao espaço entre as lamelas foi

confirmada com base no surgimento de bandas de vibração atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico em 2920 ($\nu_s\text{CH}_2$) e 2860 cm^{-1} ($\nu_a\text{CH}_2$), respectivamente. Outras bandas características importantes correspondendo ao estiramento N-H e à deformação angular estão localizadas em 3275 e 1420 cm^{-1} , respectivamente. O material híbrido apresentava uma banda intensa e fina em 1675 cm^{-1} , a qual foi atribuída ao estiramento de carbonilas $\nu(\text{C}=\text{O})$, relacionado ao grupo tiocarbamato, indicando que o grupo orgânico está covalentemente ligado à estrutura do material lamelar. Uma banda de estiramento da ligação Si-C foi observada em 1200 cm^{-1} , além de bandas em 1026 e 1121 cm^{-1} , as quais foram atribuídas aos estiramentos Si-O-Si. A presença dessas bandas indica a formação de uma camada tetraédrica no organofilossilicato. Uma banda de vibração em 564 cm^{-1} foi atribuída à presença da ligação Mg-O na camada octaédrica do filossilicato [178].

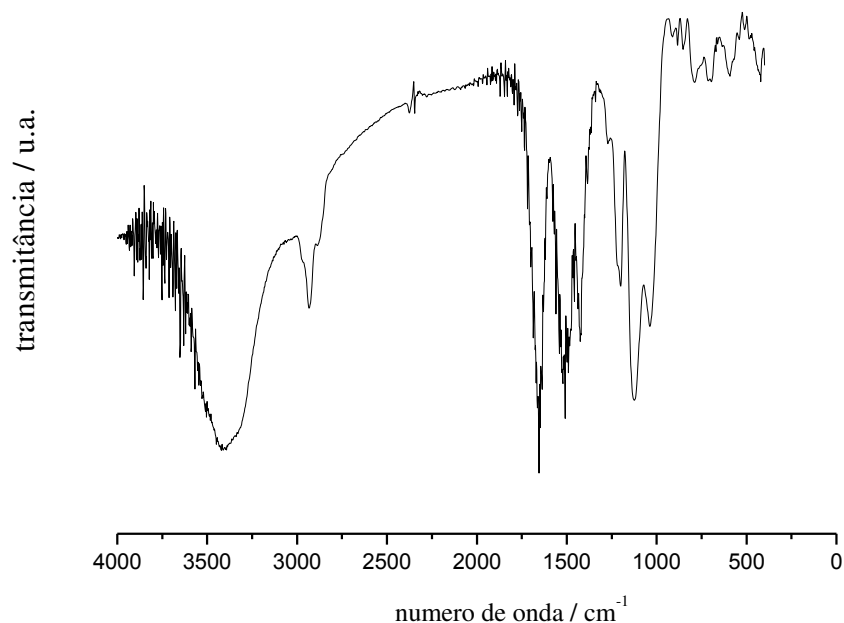


Figure 26. Espectro na região do infravermelho do filossilicato Mg-DT.

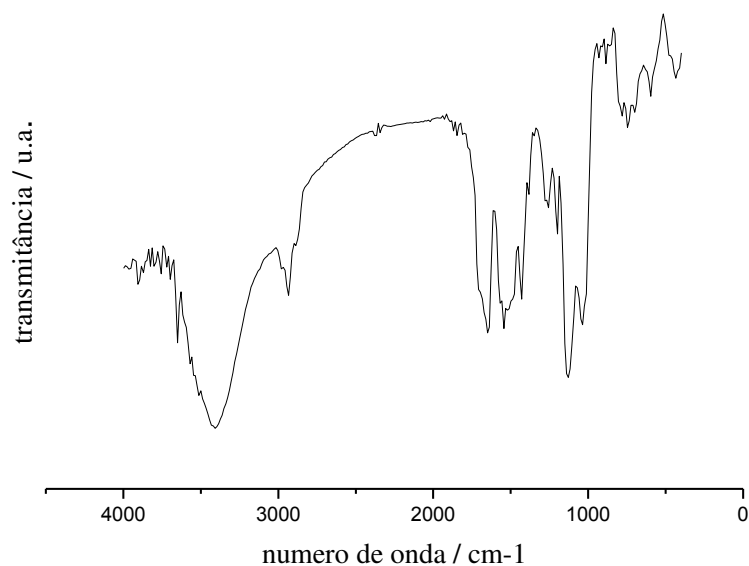


Figure 27. Espectro na região do infravermelho do filosilicato Mg-FT.

5.3. Ressonância magnética nuclear no estado sólido para o núcleo de silício

A ressonância magnética nuclear do núcleo de ^{29}Si 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 através da identificação de átomos de silício ligados ao átomo de carbono [182,183].

A ressonância do núcleo de silício permite determinar a sua configuração com base nos diferentes deslocamentos químicos. Quando o átomo de silício está ligado ao oxigênio ou ao

hidrogênio, os picos são designados pela letra Q. Assim, os picos Q^4 indicam que os átomos de silício estão ligados a quatro átomos de oxigênio que por sua vez estão ligados a outros átomos de silício. Apresentam o sinal correspondendo silício existente na rede do siloxano e, portanto, esses átomos não sofrem reação, ocorrem entre -108 e -120 ppm e podem ser observados pequenos deslocamentos quando o silício vizinho sofre reação. O sinal Q^3 que aparece entre -98 e -105 ppm indica que um átomo de silício está ligado a três outros átomos de oxigênio que por sua vez estão ligados a outros átomos de silício e um oxigênio ligado a um hidrogênio ou cátion, formando o grupo silanol na superfície da estrutura inorgânica. O sinal Q^2 ocorre entre -90 e -100 ppm indica que o átomo de silício está ligado a dois oxigênios que estão ligados a outros átomos de silício e dois silanóis. O sinal Q^1 ocorre entre -80 e -90 ppm e corresponde a um átomo de silício ligado a três silanóis, é assim um sítio bastante reativo [184].

Os sinais do tipo T esperados após a funcionalização com os organossilanos são atribuídos aos átomos de silício que participam da ligação covalente da cadeia pendente ligada à estrutura inorgânica. Dessa forma, as novas formas de silício dependem da maneira como os organossilanos estão ligados à superfície e são conhecidas como espécies T^3 , T^2 e T^1 , que são as formas tri, bi e monodentadas, respectivamente. Sempre os deslocamentos químicos são atribuídos em relação ao tetrametilsilano (TMS) e as configurações para os átomos de silício, conforme descrito, estão apresentadas na Figura 28.

No caso do espectro da SBA-15 pura, mostrado na Figura 29, aparecem apenas três sinais atribuídos às espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 . Estes sinais estão relacionados aos grupos siloxanos, átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio, aos grupos silanóis isolados $[(SiO)_3SiOH]$ e aos grupos silanóis geminais $[Si(OSi)_2(OH)_2]$, respectivamente. Estes sinais aparecem em valores aproximados de deslocamento químico de -110, -100 e -95 ppm, respectivamente [185].

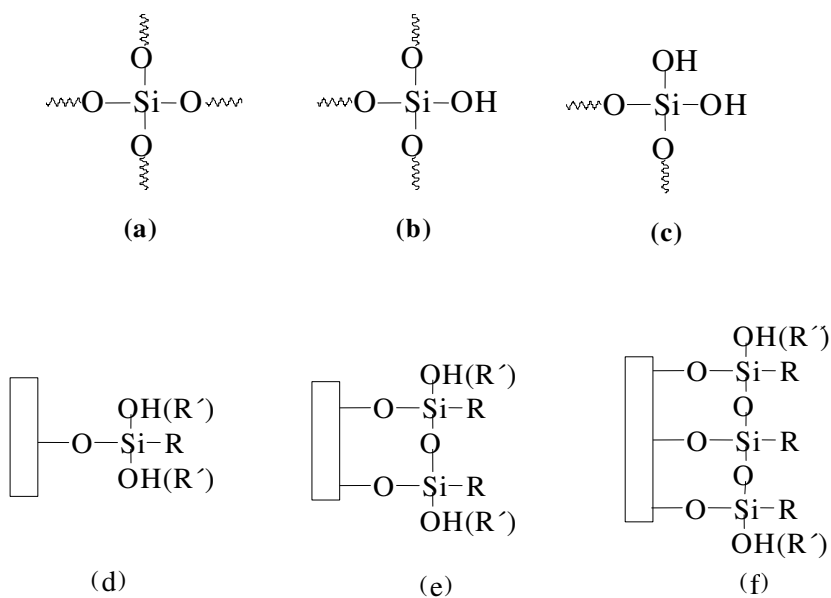


Figura 28. Espécies de silício presentes nas estruturas inorgânicas, sendo Q^4 (a), Q^3 (b), Q^2 (c), T^1 (d), T^2 (e) e T^3 (f), sendo R a cadeia pendente ligada.

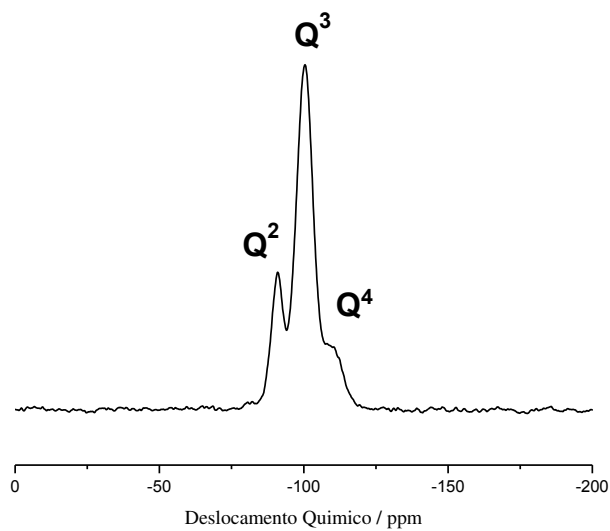


Figura 29. Espectro de ressonância de silício da sílica mesoporosa SBA-15.

Os espectros das sílicas mesoporosa modificadas com grupo amida e nitrila são mostrados nas Figura 30. Nota-se marcante diferença com relação ao espectro da sílica mesoporosa pura, pois além dos picos referentes às espécies ‘Q’ há também a presença de sinais nas regiões entre -70 e -50 ppm, correspondendo às espécies ‘T’. Estes sinais comprovam que os grupos orgânicos foram incorporados nas estruturas inorgânicas, pois dizem respeito a átomos de silício ligados a átomos de carbono.

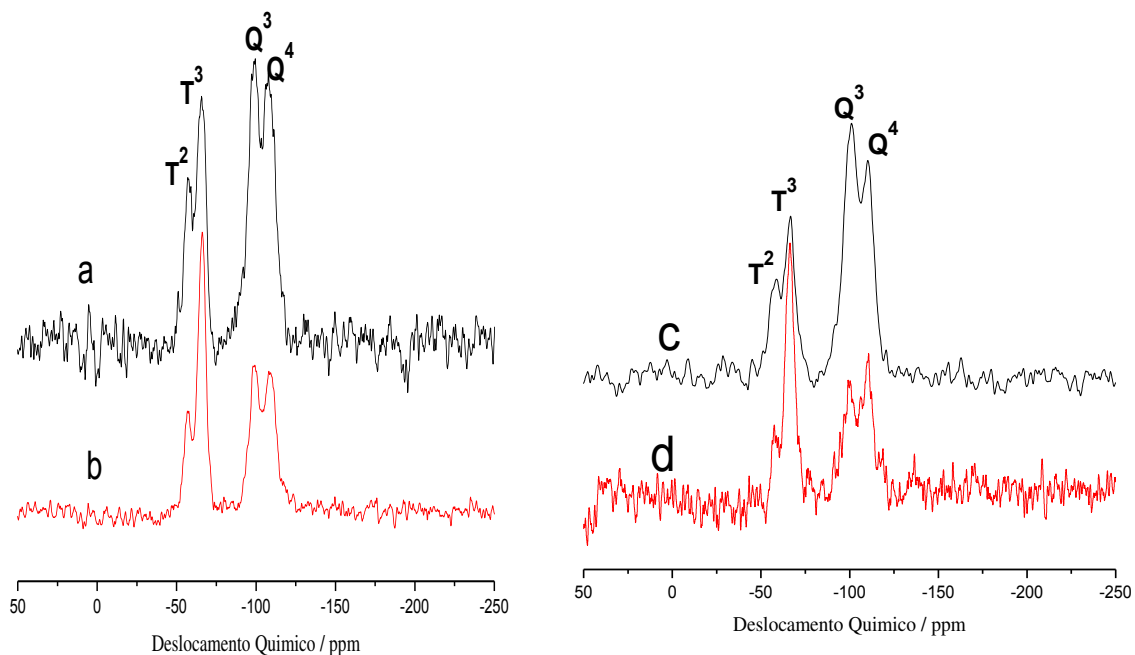


Figura 30. Espectros de ressonância de silício da sílica mesoporosa SBA-15 quimicamente modificada Si-AA (a), Si-AA2 (b), Si-AN (c) e Si-AN2 (d).

Todos os espectros apresentaram quatro sinais característicos Q³, Q⁴, T² e T³ nos mesmos valores de deslocamento químico. A presença das espécies Q⁴ 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 metóxido dos agentes sililantes.

Os sinais em -64 e -56 ppm, T^3 e T^2 , referentes aos silícios ligados a grupos orgânicos, mostraram a efetiva ligação entre os agentes sililantes sintetizados e a superfície da sílica mesoporosa. Os picos em -64 ppm são atribuídos aos átomos de silício representados pela espécie T^3 de fórmula $R-Si-(OSi)_3$, sendo que R corresponde à cadeia orgânica do agente sililante ancorado. Neste caso o agente sililante está ligado à rede inorgânica de maneira tridentada, ou seja, todos os 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 metóxido (-OCH₃) que não sofreu posterior reação de hidrólise após processo de lavagem e secagem dos materiais [186]. 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 mesoporosas modificadas quimicamente apresentou a espécie T^1 , 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 metóxido dos agentes sililantes.

Vale acrescentar que idêntico comportamento pode ser observado com as sílicas mesoporosas SBA-15 modificadas quimicamente, Si-Y (Y = MF, MF₂, SF e SF₂), como mostram as Figuras 31 e 32.

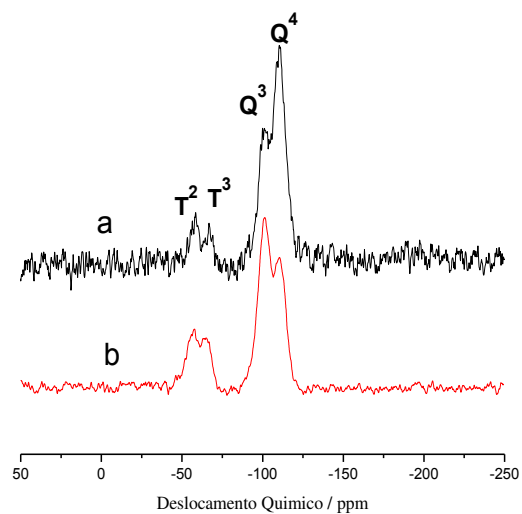


Figura 31. Espectros de ressonância de silício da sílica mesoporosa SBA-15 quimicamente modificada Si-MF (a) e Si-MF2 (b).

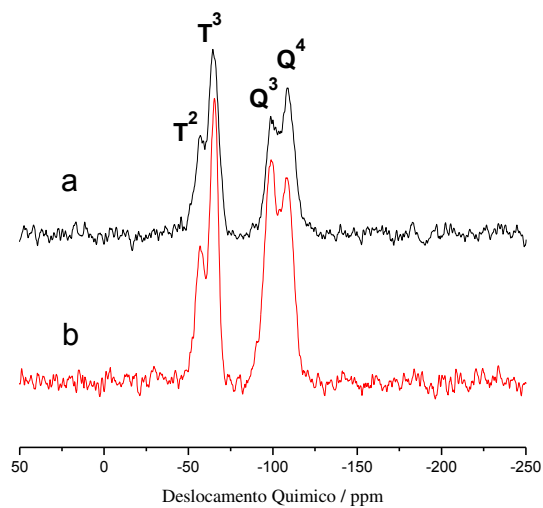


Figura 32. Espectros de ressonância de silício da sílica mesoporosa SBA-15 quimicamente modificada Si-SF (a) e Si-SF2 (b).

Os espectros de RMN de silício no estado sólido dos filossilicatos foram obtidos nas mesmas condições das matrizes das sílicas modificadas quimicamente e a peculiaridade desses materiais consiste no fato de não apresentar espécies Q [187]. Os espectros dos filossilicatos, Mg-AA e Mg-BA, são similares ao tipo talco, no qual também não são observadas as espécies Q na região entre -90 e -110 ppm [188], como mostra a Figura 33.

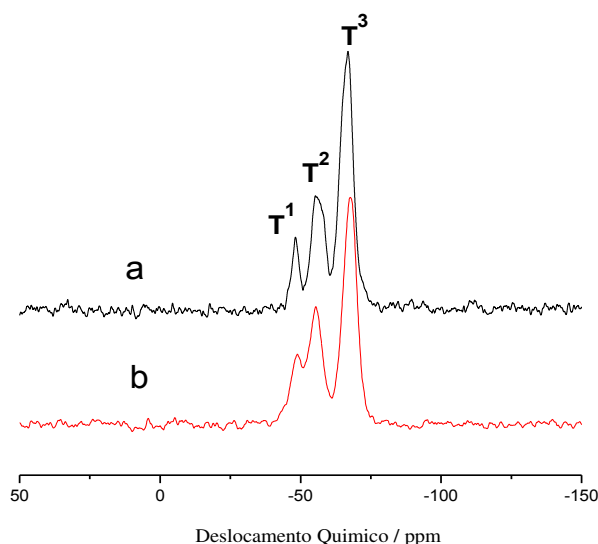


Figura 33. Espectros de ressonância de silício dos filossilicatos de magnésio Mg-AA (a) e Mg-BA (b).

Os espectros obtidos para os filossilicatos de magnésio Mg-X (X = AN, AN2, SF, SF2, DT e FT) são mostrados nas Figuras 34 a 36. Aqui também se observa uma grande similaridade devido a presença das espécies T¹, T² e T³ em -50, -56 e -68 ppm, respectivamente. O aparecimento destas espécies indica a existência de cadeias orgânicas ligadas covalentemente ao

átomo de silício, através da ligação silício-carbono, comprovando a efetividade do processo de funcionalização do agente sililante na estrutura inorgânica [189].

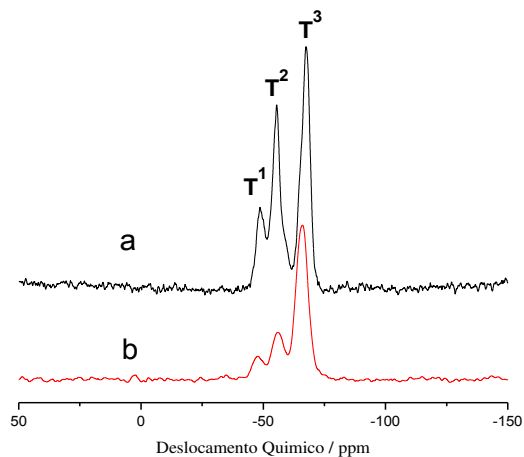


Figura 34. Espectros de ressonância de silício dos filossilicatos de magnésio Mg-AN (a) e Mg-AN2 (b).

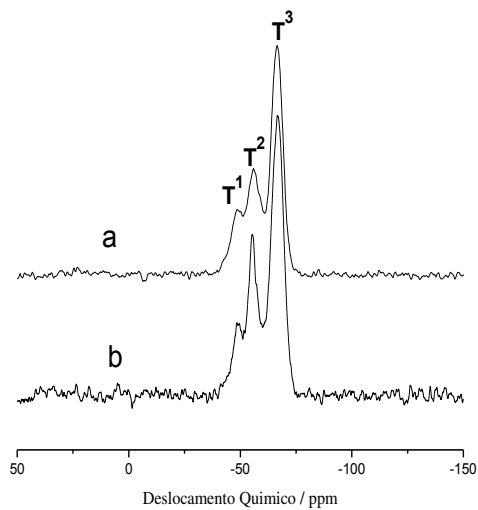


Figura 35. Espectros de ressonância de silício dos filossilicatos de magnésio Mg-SF (a) e Mg-SF2 (b).

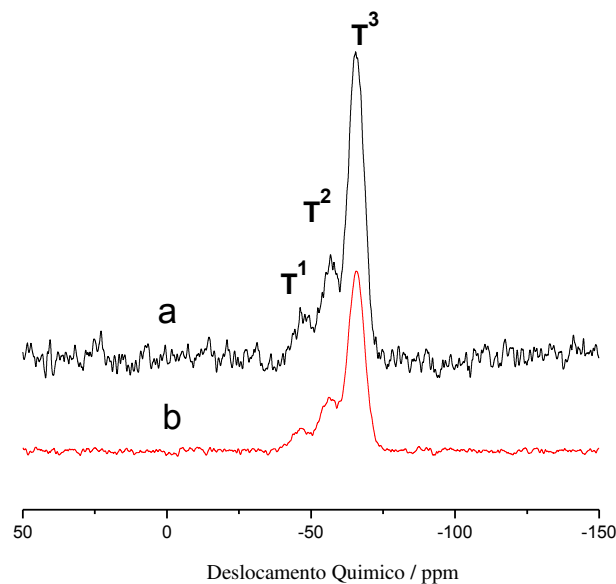


Figura 36. Espectros de ressonância de silício dos filossilicatos de magnésio Mg-DT (a) e Mg-FT (b).

Os filossilicatos do tipo talco, como os preparados neste trabalho, não apresentam em suas estruturas, as espécies Q, que são caracterizadas por picos que aparecem na região entre -110 e -90 ppm do espectro. Isso ocorre porque existem na rede inorgânica somente átomos de silício ligados a grupos orgânicos, já que as únicas fontes de silício utilizadas nas sínteses dos materiais originaram dos agentes sililantes [106]. Se tivessem sido observados os picos das espécies Q poder-se-ia considerar a hipótese de alguma falha experimental no processo sol-gel, que acabaria comprometendo a estrutura lamelar do composto final.

Através de uma reação de copolimerização de íons magnésio com o trialcoxissilano, em meio alcoólico, na presença de base, os grupos alcóxidos do agente sililante se hidrolisam formando os grupos silanóis, que sofrem uma reação de condensação com o hidróxido de

magnésio, para formar a fase inorgânica, através da ligação Si-O-Mg. Desta forma, tem-se a estrutura inorgânica contendo os terminais orgânicos provenientes do agente sililante de partida. Um esquema geral das lamelas de um filossilicato de magnésio mostra as espécies T e alguns grupos silanóis remanescentes podem ser formados apenas na reação de hidrólise, como ilustra a Figura 37.

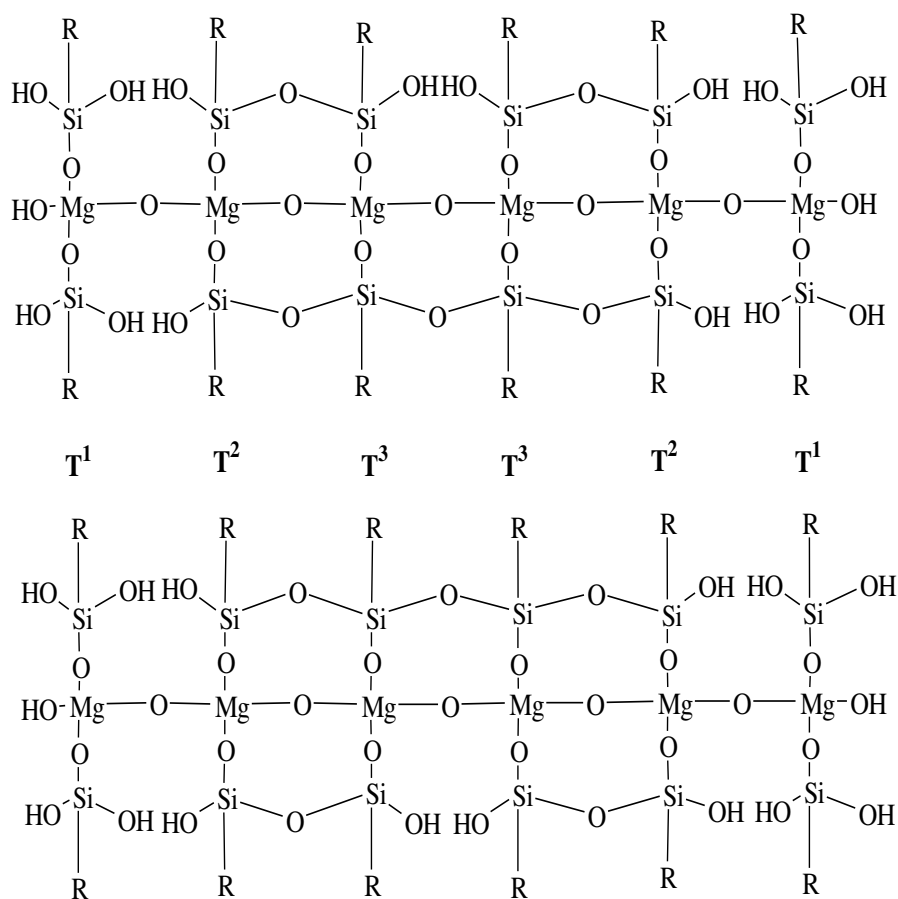


Figura 37. Possíveis espécies T¹, T² e T³ presentes na estrutura dos filossilicatos de magnésio.

5.4. Ressonância magnética nuclear no estado sólido para o núcleo de carbono

A espectroscopia de ressonância do núcleo de carbono no estado sólido é uma importante ferramenta para elucidar as estruturas dos agentes sililantes ligados à matriz inorgânica dos materiais híbridos. Os espectros das sílicas mesoporosas funcionalizadas com amida, Si-AA e Si-AA2, estão indicados nas Figuras 38 e 39. As atribuições das frequências de ressonância foram realizadas com o emprego de um “software” ACDlab/Chemsketch 10,0. Todos os picos foram identificados conforme a numeração presente nas fórmulas inseridas no canto esquerdo das Figuras 39 e 40. Os sinais estão em boa concordância com as estruturas propostas dos agentes sililantes ligados. Para Si-AA aparecem três de ressonâncias em: 10,5; 22,3 e 51,8 ppm, os quais são atribuídos aos carbonos C1, C2 e C3 do grupo metileno da cadeia orgânica ligada. Os picos dos carbonos C4 e C5 do grupo metileno apareceram em 46,2 e 35,2 ppm, respectivamente. Um pico pequeno e fino em 175 ppm é atribuído ao carbono C6 da estrutura proposta, que corresponde ao carbono carbonílico (C=O) do grupo amida.

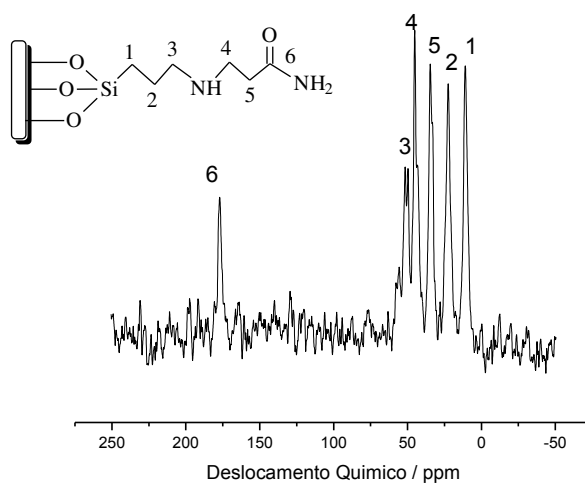


Figura 38. Espectros de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-AA.

No caso do composto Si-AA2, os primeiros três picos em 10,5; 21,8 e 35,5 ppm são atribuídos aos carbonos C1, C2 e C7 do agente sililante ancorado. Dois picos mais largos com ombros menos pronunciados em 52,2 e 47,7 ppm estão relacionados com os carbonos C3 e C4/5/6, respectivamente. Um pico fino e intenso em 175,5 ppm é atribuído ao carbono carbonílico (C8) da cadeia orgânica.

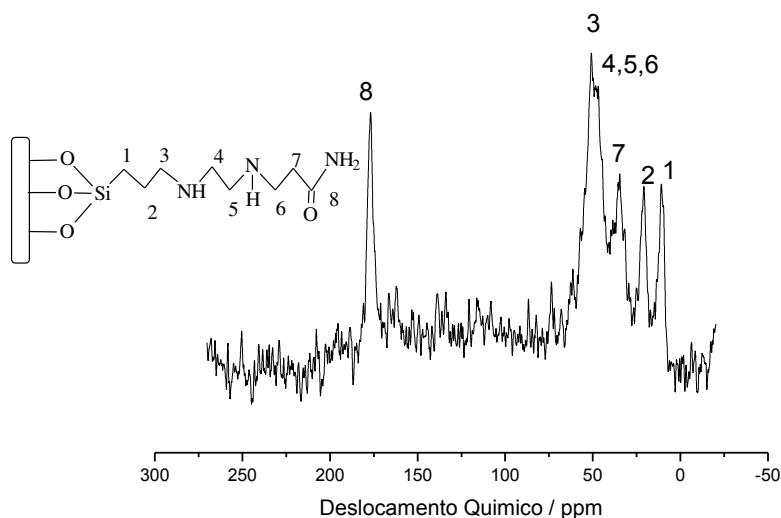


Figura 39. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-AA2.

Os espectros das sílicas mesoporosas funcionalizadas com o grupo nitrila, Si-AN e Si-AN2, são mostrados nas Figuras 40 e 41. Nos espectros para o composto Si-NA os picos de ressonâncias obtidas em 11,6; 19,5 e 23,4 ppm foram atribuídas aos carbonos metilênicos correspondentes a C1, C5 e C2 do agente sililante, respectivamente. Os picos relacionados com os carbonos C3 e C4 da estrutura proposta estão presentes em 52,2 e 44,1 ppm, respectivamente. O pico em 120,1 ppm é atribuído ao C6 do agente sililante sintetizado, sendo um pico característico do grupo nitrila. O espectro da sílica mesoporosa híbrida identificada como Si-

AN2 apresenta seis picos bem formados. O pico estreito de menor intensidade em 11,8 ppm é atribuído ao carbono C1, enquanto que um pico intenso e ligeiramente mais largo em 20,3 ppm se relaciona aos carbonos C2 e C7 do agente sililante incorporado. Os picos em: 45,6; 50,4 e 54,8 foram atribuídos aos carbonos C6, C4/5 e C3, respectivamente. O pico característico do carbono do grupo nitrila aparece em 120,3 ppm.

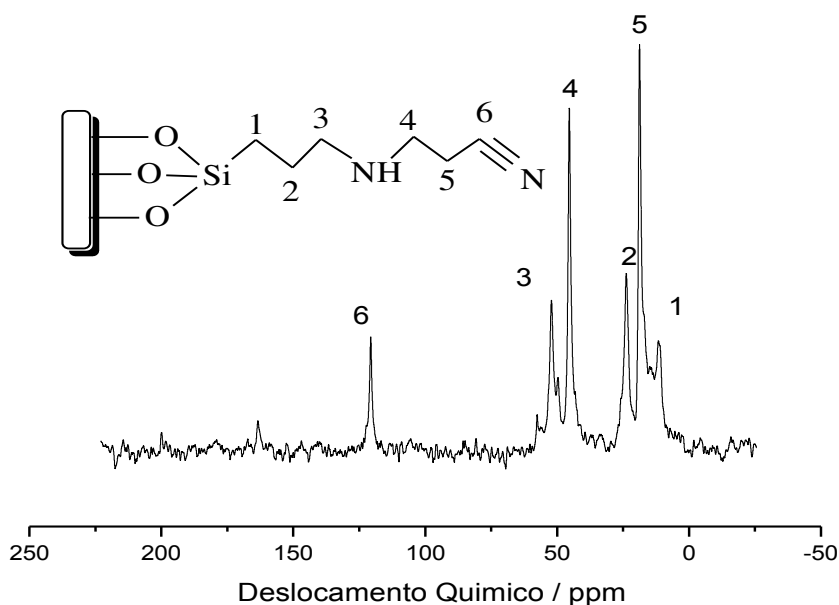


Figura 40. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-AN.

O espectro da sílica mesoporosa híbrida identificada como Si-MF é mostrado na Figura 42. Todos os picos estão atribuídos com relação aos carbonos correspondentes do agente sililante ligado. A estrutura proposta do agente sililante está inserida no canto esquerdo da Figura 42. Os primeiros três picos para o agente sililante ligado em 12,7; 25,4 e 34,1 ppm são atribuídos aos carbonos metilênicos alifáticos C1, C2 e C5, respectivamente. O pico em 173,1 ppm foi atribuído ao carbono do grupo carbonílico presente na cadeia orgânica. Os picos dos carbonos C3 e C4

estão presentes em 53,2 e 50,5 ppm, respectivamente, já para os picos dos carbonos do anel marfolínico (C7 e C8) estão localizados em 44,5 e 67,2 ppm, respectivamente.

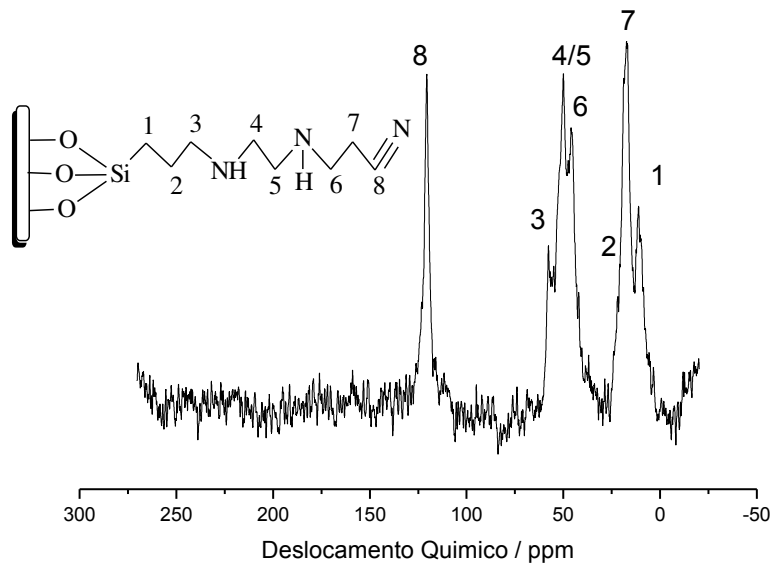


Figura 41. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-AN2.

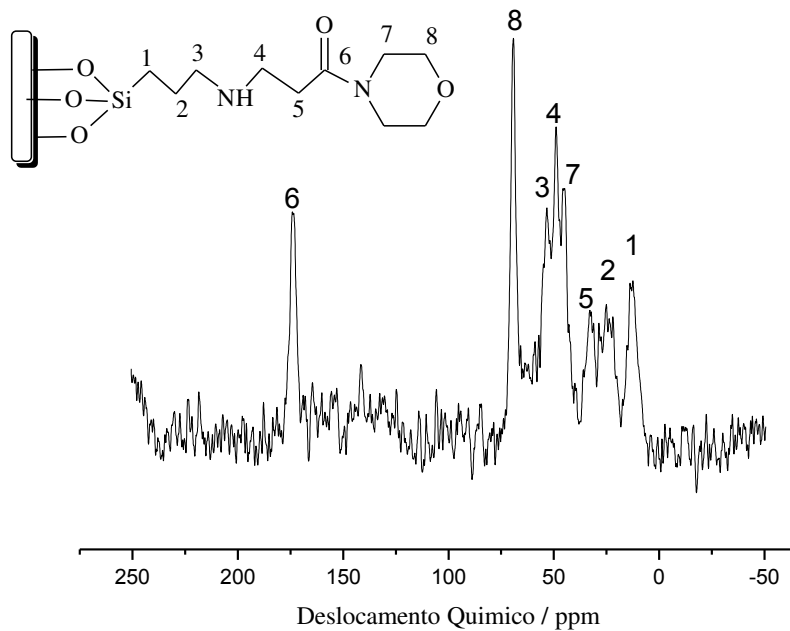


Figura 42. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-MF.

O espectro de ^{13}C RMN no estado sólido para a sílica mesoporosa híbrida Si-MF2 da Figura 43, mostra dois picos característicos em 43,3 e 66,4 ppm, os quais se relacionam com o átomos de carbono do anel marfolínico (C9 e C10), respectivamente. Um pico de ressonância importante em 173,5 ppm se deve ao carbono C8 do grupo carbonílico da porção orgânica ligada. Os picos restantes da cadeia orgânica ligada, os quais apareceram em: 10,5; 22,4; 51,7; 47,5 e 32,6 ppm, foram atribuídos aos carbonos: C1, C2, C3, C4/5/6 e C7 de grupos metileno, respectivamente.

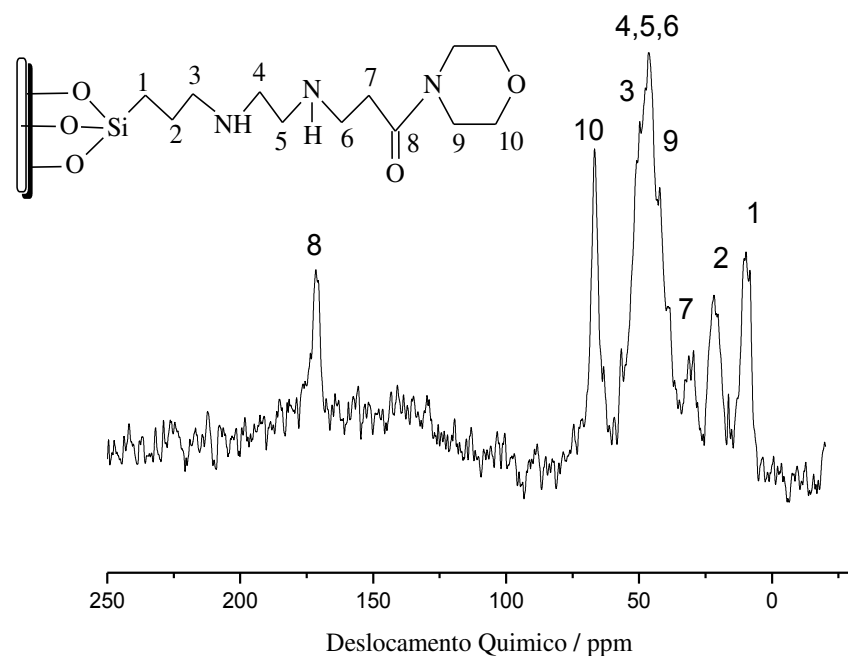


Figura 43. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-MF2.

Os espectros de ^{13}C sílicas mesoporosas híbridas Si-SF e Si-SF2 são mostrados nas Figuras 44 e 45. As diferenças entre os dois espectros se baseiam no surgimento de um pico

em diferentes posições. Este pico se relaciona ao carbono que está diretamente ligado ao átomo de nitrogênio da base de Schiff. No caso do material Si-SF, este carbono representado como C3 na estrutura apresenta ressonância em 65,2 ppm, enquanto que no espectro do composto Si-SF2, o pico de tal carbono numerado como C5 na estrutura apareceu em 56,7 ppm. Isto pode ser explicado com base no diferentes ambientes químicos associados aos carbonos C3 e C5. Um pico adicional mais largo em 53,1 ppm também apareceu no espectro do composto Si-SF2, o qual se relaciona com os átomos de carbono C3 e C4 da cadeia ligada. O pico associado ao carbono da base de Schiff surgiu em 156,2 ppm em ambas as sílicas mesoporosas híbridas. Em cada caso, o pico em 143,4 ppm apareceu devido ao carbono do anel tiofênico, o qual está diretamente ligado ao grupo funcional da base de Schiff. Finalmente, o pico em 127,2 ppm foi atribuído aos carbonos restantes do anel tiofênico das cadeias orgânicas das sílicas mesoporosas híbridas Si-SF e Si-SF2.

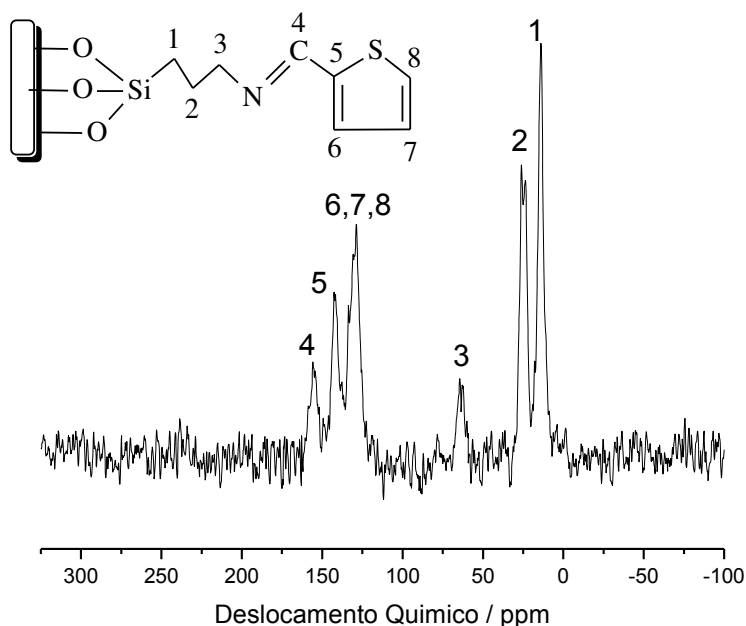


Figura 44. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-SF.

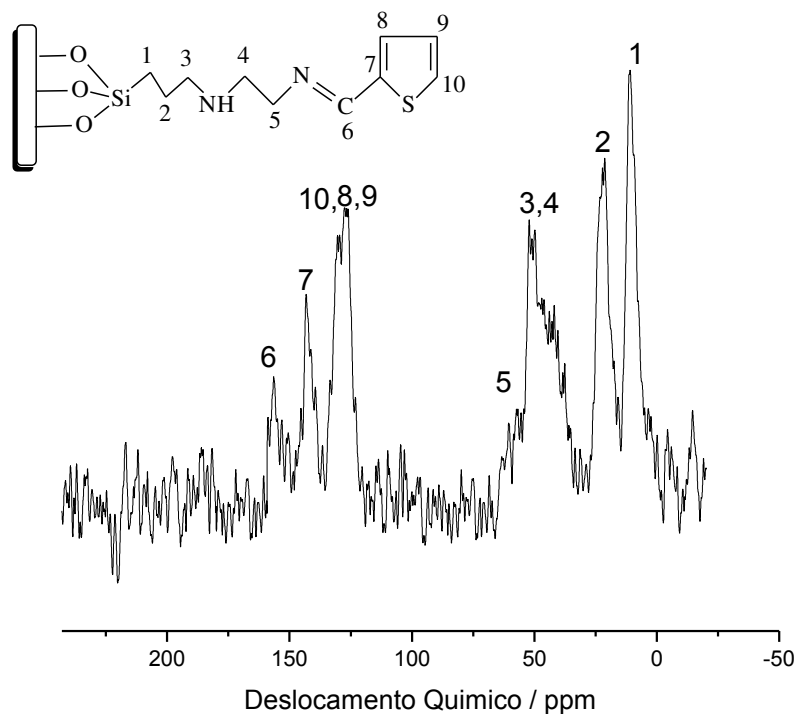


Figura 45. Espectro de ressonância de carbono da sílica mesoporosa Si-SF2.

Os espectros de dos filossilicatos híbridos Mg-AA e Mg-BA estão representados nas Figuras 46 e 47. Os sinais numerados nas fórmulas inseridas estão em concordância com a estrutura proposta dos agentes sililantes incorporados.

No caso do composto MgAA aparecem três picos bem formados em: 13,1; 24,3 e 28,1 ppm que foram atribuídos aos átomos de carbonos C1, C2 e C4 da cadeia orgânica, respectivamente. Os picos relacionados com os átomos de carbono C3 e C5 dos grupos metileno presentes no organossilano são observados em 36 ppm, enquanto que um pico pequeno e fino é observado em 174 ppm e se relaciona com o átomo de carbono carbonílico do grupo amida.

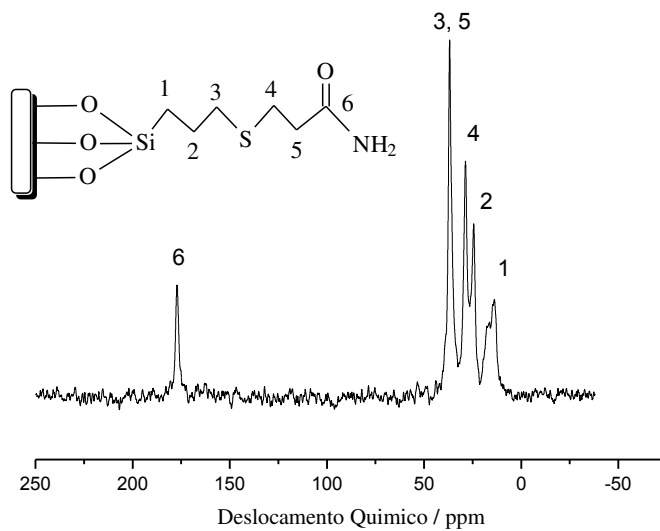


Figura 46. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-AA.

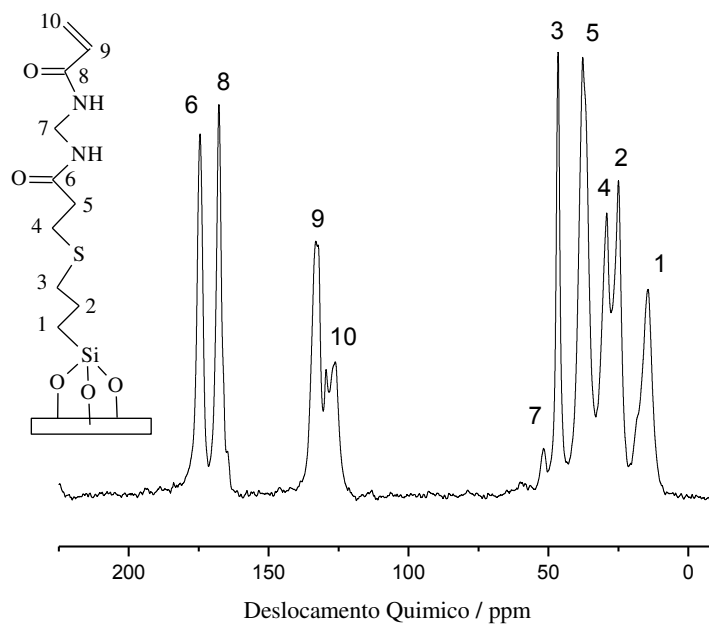


Figura 47. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-BA.

Para o filossilicato híbrido MgBA a presença de três sinais em 14,2; 24,8 e 29,2 ppm foram atribuídos aos carbonos C1, C2 e C4 da cadeia orgânica, respectivamente. Três outros picos em: 46,5; 38,1 e 51,5 ppm se relacionam aos carbonos C3, C5 e C7 dos grupos metilênicos do organossilano sintetizado. Como a porção orgânica do material híbrido apresenta dois grupos amida, cada qual com diferentes ambientes químicos, portanto, foram observados dois picos finos e intensos em 174 e 167 ppm, os quais se relacionam com os átomos de carbono C6 e C8 de grupos carbonílicos das cadeias orgânicas pendente. Os picos com deslocamentos químicos em 131 e 127 ppm estão associados aos carbonos C9 e C10, o que corresponde aos átomos de carbono vinílicos da cadeia orgânica. Todas estas evidências suportam fortemente a idéia da presença da cadeia orgânica dentro das estruturas lamelares dos materiais híbridos.

Os espectros dos filossilicatos de magnésio sintetizados Mg-AN e Mg-AN2 são mostrados nas Figuras 48 e 49. Os espectros de Mg-AN são similares aos espectros observados para a sílica mesoporosa modificada Si-AN, em razão do emprego do mesmo agente sililante em ambos os casos. Os picos obtidos em 11,1; 18,8 e 23,5 ppm foram atribuídos aos correspondentes carbonos metilênicos C1, C5 e C2, do agente sililante incorporado, respectivamente. Os picos relacionados aos carbonos C3 e C4 da estrutura proposta surgiram em 52,4 e 43,7 ppm, respectivamente. O pico que surgiu em 120,1 pmm foi relacionado ao carbono C6 da cadeia orgânica, o qual é característico do grupo nitrila. Similarmente, o espectro de ¹³C RMN para o material híbrido Mg-AN2 é o mesmo de que o espectro do híbrido Si-AN2, em razão de que a mesma cadeia orgânica foi incorporada à matriz inorgânica de ambos os híbridos Mg-AN2 e Si-AN2.

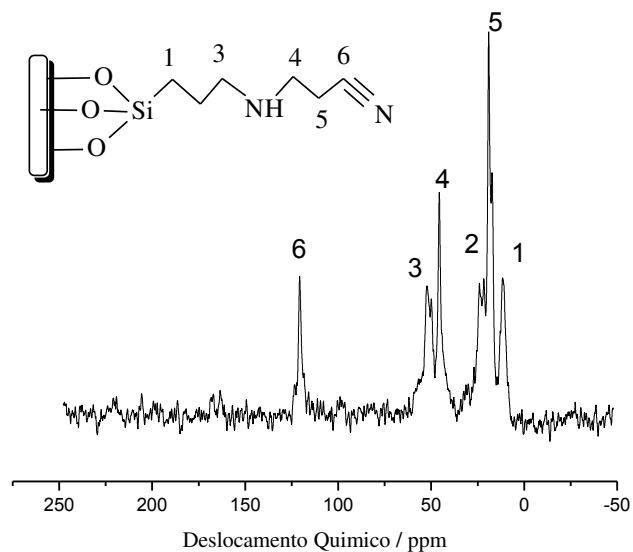


Figura 48. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-AN.

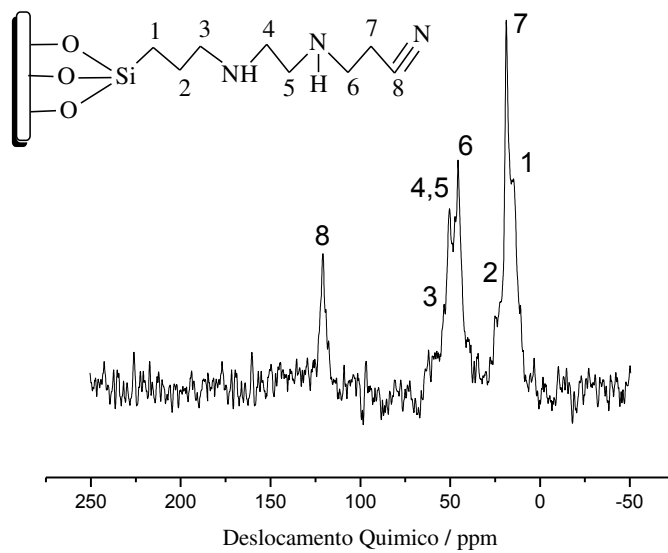


Figura 49. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-AN2.

Os espectros do filossilicato Mg-SF é mostrado na Figura 50, cujos sinais estão em concordância com a estrutura proposta do agente sililante incorporado, conforme a estrutura da própria Figura 50. Três picos bem formados em 11,2; 23,5 e 64,8 ppm foram atribuídos aos átomos de carbono C1, C2 e C3 do grupo metilênico da cadeia orgânica. Dois picos em 144,5 e 127,4 ppm estão relacionados com os carbonos C5 e C6/7/8 do anel tiofênico e o outro pico fino em 156,1 ppm está associado ao átomo de carbono C4 da base de Schiff. Tais dados confirmam a presença da cadeia orgânica dentro da camada inorgânica do filossilicato híbrido.

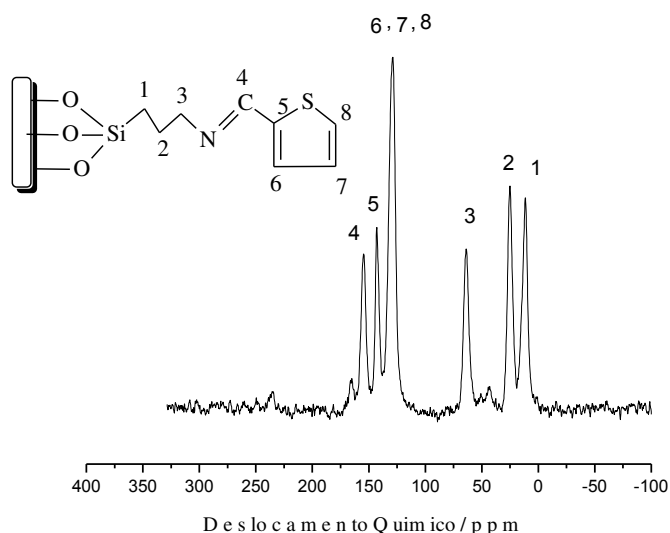


Figura 50. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-SF.

Os três primeiros picos do material híbrido sintetizado Mg-SF2 que aparecem em 11,3; 23,1 e 51,5 ppm estão relacionados aos átomos de carbonos 1, 2 e 3/4 da estrutura proposta, como mostra a Figura 51. O pico em 56,1 ppm foi atribuído ao átomo de carbono que está diretamente ligado ao nitrogênio da base de Schiff. Os picos dos anéis tiofênicos surgiram em 127,2 e 144,3 ppm, os quais foram relacionados com os átomos de carbono: C7 e C8/9/10,

respectivamente. Já o sinal devido ao carbono da base de Schiff surgiu em 155,8 ppm. Todos estes picos estão em concordância com a estrutura proposta para o agente sililante ligado à matriz inorgânica, como mostra a estrutura da Figura 52a. Um pico adicional em 82,8 ppm denotado como (C*) apareceu no espectro do composto Mg-SF2, o qual não está presente no espectro da sílica mesoporosa híbrida Si-SF2, muito embora tenha reagido com o mesmo agente sililante. Isto significa que no caso do material Mg-SF2 algumas moléculas do composto 2-tiofenocarboxaldeído reagiram com a amina secundária do precursor do agente sililante devido à adição de uma solução de hidróxido de sódio durante o processo sol-gel. Na presença dessa base forte o grupo aldeído pode ser facilmente convertido em um álcool, graças à presença de uma amina secundária. A estrutura de tal produto é mostrada na Figura 52b.

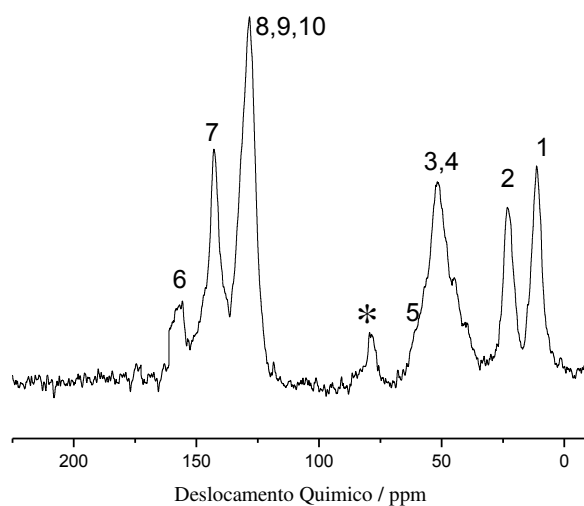


Figura 51. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-SF2.

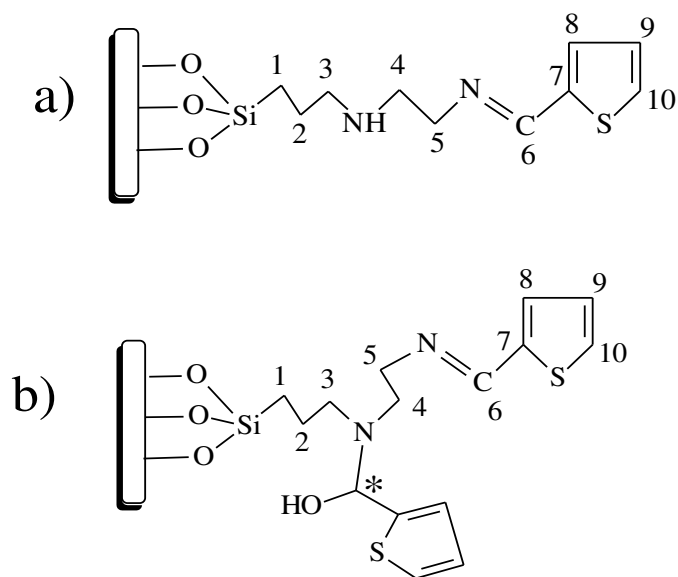


Figura 52. Estruturas propostas para a cadeia orgânica ligada dentro dos espaços lamelares para o material Mg-SF2.

O espectro do filossilicato de magnésio Mg-DT contendo o grupo tiocarbamato é mostrado na Figura 53. Este espectro mostra sinais bem formados em 11,2; 24,8 e 44,3 ppm, atribuídos aos átomos de carbono C1, C2/C6 e C3 da cadeia orgânica, respectivamente. Outro pico em 32,1 ppm foi atribuído ao carbono C5 do grupo metileno do híbrido sintetizado. Um pico intenso e fino com um deslocamento químico igual a 167,6 ppm foi atribuído ao carbono carbonílico C4 do tiocarbamato. Esses dados suportam fortemente que há uma cadeia orgânica dentro da estrutura lamelar inorgânica do híbrido, tendo estrutura similar à do talco. Por outro lado, o espectro de Mg-FT mostrado na Figura 54, indica a presença de sete picos bem formados. Os sinais devido aos átomos de carbono C1, C2/5 e C3 da cadeia orgânica ligada apareceram em: 10,6; 25,7 e 44,4 ppm. A ressonância em 166,7 ppm foi relacionada ao átomo de carbono do

tiocarbamato e os quatro picos restantes em 151,7; 107,4; 111,5 e 142,9 ppm são atribuídos aos átomos de carbono C6, C7, C8 e C9 do anel do furano, respectivamente.

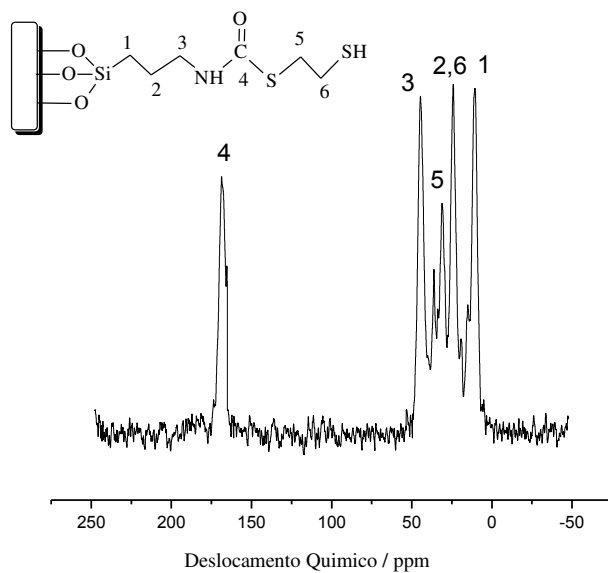


Figura 53. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-DT.

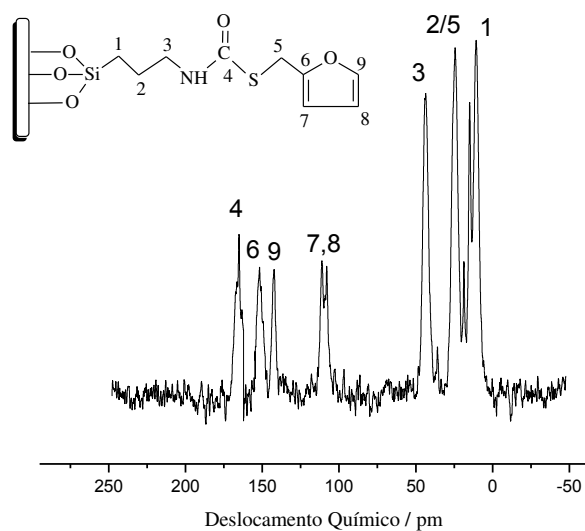


Figura 54. Espectro de ressonância de carbono do filossilicato Mg-FT.

5.5. Análise Elementar

A análise elementar é bastante útil na área de materiais híbridos, por permitir o cálculo da concentração de cadeias orgânicas pendentes ligadas à matriz inorgânica dos materiais híbridos. A determinação quantitativa dos grupos funcionais orgânicos ligados à superfície da sílica mesoporosa ou presente dentro dos espaços lamelares dos filossilicatos de magnésio pode ser obtida através dos teores percentuais de carbono, nitrogênio, enxofre ou hidrogênio.

As quantidades de centros básicos de Lewis por grama dos materiais foram determinadas seja por meio dos percentuais de nitrogênio ou de enxofre. Também é possível de se calcular a concentração dos centros básicos de Lewis com base no teor de carbono ou de hidrogênio, no caso dos materiais híbridos, sendo que neste caso os resultados não são muito precisos. Esta situação ocorre graças à incompleta hidrólise dos grupos alcóxido do agente sililante, o que afeta a real porcentagem de átomos de carbono em um grupo funcional. De maneira similar, as moléculas de água sorvidas fisicamente sobre a superfície da sílica ou dentro dos espaços lamelares do filossilicato, também podem afetar os teores percentuais de hidrogênio de um grupo funcional.

Os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da sílica mesoporosa modificada e de filossilicatos híbridos de magnésio estão listados nas Tabelas 4 e 5, com as respectivas quantidades em moles dos elementos existentes nas cadeias orgânicas pendentes. As razões carbono/nitrogênio (C/N) experimentais e calculadas para as sílicas mesoporosas e para os filossilicatos estão listados nas Tabelas 6 e 7. Tais razões podem proporcionar informação útil a respeito da síntese dos novos agentes sililantes. Caso os valores das razões C/N tanto experimental como calculada forem iguais isto significa que todos os centros ativos dos

precursores reagiram com os agentes sililantes, durante o processo sintético de um novo agente sililante. Todavia, caso os valores destas razões não forem iguais, então existem duas possíveis razões que são responsáveis por esta diferença.

Durante a síntese de um novo agente sililante, é possível que algumas moléculas imobilizadas não reajam com as moléculas dos reagentes de interesse. Deste modo, haverá dois tipos de agentes sililantes consistindo nos produtos da reação, isto é, o agente sililante precursor e o novo agente sililante. O emprego de tais produtos para as sínteses dos materiais híbridos resulta na diferença observada para os valores de C/N experimentais e calculados. A segunda possibilidade se relaciona à hidrólise incompleta dos grupos alcóxido dos agentes sililantes sintetizados durante a síntese sol-gel dos materiais híbridos ou durante a imobilização sobre a superfície da matriz inorgânica.

A quantidade de um centro de Lewis particular, nitrogênio ou enxofre, N ou S, em mmol por grama do material híbrido foi calculada com base nas seguintes equações:

$$nN = \frac{\%N \times 10}{14} \quad (5)$$

$$nS = \frac{\%S \times 10}{32} \quad (6)$$

em que nN e nS representam as quantidades em mmoles do nitrogênio e do enxofre por grama da sílica mesoporosa híbrida ou do filossilicato híbrido de magnésio. Os parâmetros %N ou %S correspondem aos percentuais do nitrogênio e do enxofre por unidade de massa dos materiais híbridos encontrados por análise elementar.

Tabela 4. Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) obtidos por análise elementar de amostras de sílicas mesoporosas híbridas, nN e nS correspondem à quantidade desses elementos nas cadeias pendentes.

Matriz	C/%	H/%	N/%	S/%	nN/mmolg⁻¹	nS/ mmolg⁻¹
Si-AA	15,86	3,42	5,70	-	4,10	-
Si-AA2	14,46	3,61	5,60	-	4,00	-
Si-AN	11,61	2,37	4,26	-	3,04	-
Si-AN2	18,87	3,15	7,46	-	5,33	-
Si-MF	16,12	2,88	3,64	-	2,60	-
Si-MF2	12,65	5,12	3,82	-	2,72	-
Si-SF	20,11	2,53	3,59	4,52	2,56	1,41
Si-SF2	17,74	2,68	4,64	2,87	3,31	0,89

A análise elementar de Si-AN2 indicou um elevado grau de imobilização do agente sililante sobre a matriz inorgânica, o que pode ser explicado ao considerar que pode ter ocorrido uma auto-condensação de algumas moléculas dos agentes sililantes, além da reação com os grupos silanol da sílica mesoporosa.

Tabela 5. Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) obtidos por meio da análise elementar dos filossilicatos, nN e nS correspondem à quantidade desses elementos nas cadeias pendentes.

Matriz	C/%	H/%	N/%	S/%	nN/mmolg⁻¹	nS/mmolg⁻¹
Mg-AA	27,62	5,21	4,79	11,70	3,42	3,65
Mg-BA	35,26	5,95	8,05	8,65	5,75	2,70
Mg-AN	31,97	5,47	12,28	-	8,77	-
Mg-AN2	35,84	6,24	14,44	-	10,31	-
Mg-SF	34,52	4,24	5,43	10,04	3,88	3,13
Mg-SF2	37,38	5,09	9,63	8,42	6,87	2,63
Mg-DT	13,62	2,56	2,69	12,14	1,92	3,79
Mg-FT	16,14	3,65	1,94	3,71	1,38	1,15

A concentração total de bases de Lewis por unidade de massa dos materiais híbridos nos permite conhecer a respeito de seus potenciais máximos de sorção com relação a íons metálicos, ao se realizar experimentos. A análise elementar além de permitir a avaliação da máxima capacidade sorptiva ou da ocupação de sítios básicos, pode também auxiliar no entendimento de alguns aspectos relacionados à reação do agente sililante precursor com outros reagentes, durante

as sínteses de agentes sililantes modificados ou novos. Como mencionado anteriormente, quando um material híbrido é sintetizado por meio de uma reação sol-gel com um alcoxissilano ou através da imobilização do alcoxissilano sobre a superfície da matriz inorgânica, a análise elementar pode sugerir a respeito da hidrólise dos grupos alcóxido dos agentes sililantes. Ao se verificar a razão C/N, pode-se sugerir se os grupos alcóxido do agente sililante foram completamente hidrolizados ou de forma incompleta. As razões C/N experimental e calculada, e a quantidade total de sítios básicos de Lewis, nitrogênio ou enxofre, ligados à cadeia orgânica pendente das sílicas mesoporosas híbridas e dos filossilicatos estão indicadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6. Comparação entre os valores molares experimental (C/N_{exp}) e calculado (C/N_{calc}) e a quantidade de sítios básicos de Lewis, ($nN + nS$), das sílicas mesoporosas híbridas.

Matriz	C/N_{exp}	C/N_{calc}	$(nN + nS)/mmol\ g^{-1}$
Si-AA	3,24	3,00	(4,10+0,00) = 4,10
Si-AA2	3,01	2,70	(4,00+0,00) = 4,00
Si-AN	3,18	3,00	(3,04+0,00) = 3,04
Si-AN2	2,94	2,70	(5,33+0,00) = 5,33
Si-MF	5,16	5,00	(2,60+0,00) = 2,60
Si-MF2	3,87	3,00	(2,72+0,00) = 2,72
Si-SF	6,60	8,00	(2,56+1,41) = 3,97
Si-SF2	4,50	5,00	(3,31+0,89) = 4,20

Nos casos dos materiais mesoporosos híbridos Si-SF e Si-SF2, as grandes diferenças entre os valores experimentais e calculados para a razões C/N podem ser explicadas ao se considerar que há incompleta hidrólise de alguns grupos alcóxido dos agentes sililantes. Há também a possibilidade de que algumas moléculas dos agentes sililantes precursores, (3-aminopropiltrimetoxissilano ou N-[3-(trietoxissilil)propil]etilenodiamina), não reajam com o composto 2-tiofenocarboxaldeído durante as sínteses dos agentes sililantes.

Tabela 7. Comparação entre os valores molares experimentais (C/N_{exp}) e os calculados (C/N_{calc}) com a quantidade total de sítios básicos de Lewis, ($nN + nS$), dos filossilicatos.

Matriz	C/N_{exp}	C/N_{calc}	$(nN + nS)/mmol\ g^{-1}$
Mg-AA	6,72	6,00	$(3,42+3,65) = 7,07$
Mg-BA	5,11	5,00	$(5,75+2,70) = 8,45$
Mg-AN	3,03	3,00	$(8,77+0,00) = 8,77$
Mg-AN2	2,89	2,70	$(10,31+0,00) = 10,31$
Mg-SF	7,41	8,00	$(3,88+3,13) = 7,01$
Mg-SF2	4,53	5,00	$(6,87+2,63) = 9,50$
Mg-DT	5,91	6,00	$(1,92+3,79) = 5,71$
Mg-FT	9,74	9,00	$(1,38+1,15) = 2,53$

Nos casos dos filossilicatos híbridos, com a exceção dos fatores previamente discutidos, as diferenças entre os valores calculados e os experimentais para as razões C/N podem ser atribuídas à presença de nitratos, que podem estar intercalados nos espaços lamelares dos filossilicatos, durante a reação sol-gel do nitrato de magnésio e o organossilano.

As quantidades totais dos sítios básicos de Lewis são maiores no caso dos filossilicatos híbridos de magnésio, em comparação com as sílicas mesoporosas híbridas. Isto pode ser explicado pelo tipo das rotas sintéticas adotadas para as sínteses dos materiais híbridos. No caso dos filossilicatos de magnésio, a síntese foi efetuada através do processo sol-gel de uma etapa total dos agentes sililantes sintetizados. Esta rota normalmente resulta em um elevado grau de imobilização dos agentes sililantes na matriz inorgânica, enquanto que as sílicas mesoporosas híbridas foram obtidas por meio da pós-funcionalização da sílica mesoporosa pré-formada.

5.6. Difractometria de raios X

5.6.1. Difractometria de raios X a baixo ângulo (SAXS)

O uso de difração de raios X a baixo ângulo para caracterização de matérias mesoestruturados é de suma importância, uma vez que as reflexões principais são observadas em uma faixa de 2θ de $0,7$ a $1,5^\circ$, a qual não é possível observar em um difratômetro com radiação normal. Isto porque a extensão da periodicidade da estrutura ordenada que dá origem ao arranjo de poros é inversamente proporcional ao ângulo de Bragg referente ao plano principal. Dessa forma, os maiores valores de tamanho de diâmetro de poros provocam o deslocamento do referido plano a uma região mais em 2θ .

Como mostra a Figura 55, o difratograma da sílica SBA-15 pura, preparada com o copolímero tribloco P123, são observados três picos bem resolvidos indexados como (100), (110), (200), em que essas reflexões são associadas à simetria hexagonal $p6mm$ [42].

Para uma mesofase hexagonal, o parâmetro de cela da rede inorgânica, a_0 , correspondendo à distância entre os centros de dois cilindros micelares adjacentes é igual a $2d_{100}/\sqrt{3}$, sendo d_{100} a posição do principal pico de difração e os dois picos de menor intensidade são dados por $d_{100}/\sqrt{3}$ e $d_{100}/2$ [190]. Assim, o pico de maior intensidade, (100), reflete um espaçamento, d , igual a 10,17 nm, correspondendo a um parâmetro de cela unitária $a_0 = 11,7$ nm, que estão na média de valores observados na literatura, quando se utilizam direcionadores poliméricos não-iônicos [43].

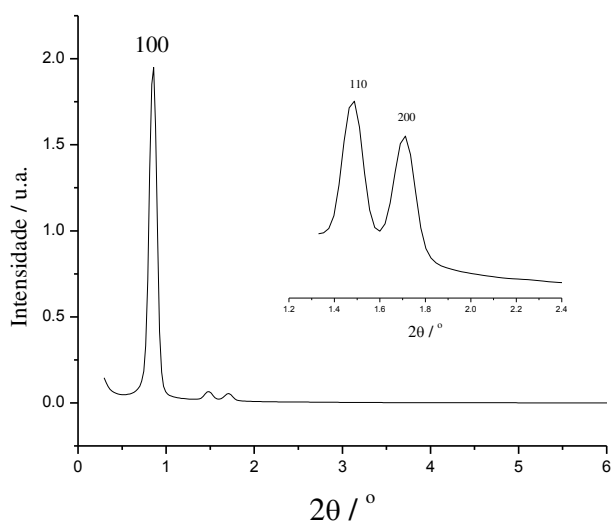


Figura 55. Difratograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa SBA-15.

Os difratogramas de raios X a baixo ângulo das sílicas híbridas mesoporosas Si-AA e Si-AA2 são mostradas nas Figuras 56 e 57. Ambos os materiais modificados apresentaram um pico

principal relacionado com o plano (100) e dois outros picos menores que se relacionam com os planos (110) e (200). As intensidades destes picos diminuíram após a imobilização, o que pode ser explicado por um decréscimo no ordenamento do sistema até certa magnitude, após a inserção da cadeia orgânica [191]. A presença de todos estes picos indica que a simetria hexagonal de ambos os materiais são preservados após as imobilizações.

Os difratogramas para as sílicas mesoporosas modificadas Si-AN e Si-AN2 são mostrados nas Figuras 58 e 59. O difratograma obtido para o material Si-AN apresenta todas os picos característicos que se relacionam aos planos (100), (110) e (200). As intensidades de todos estes picos diminuíram em alguma extensão, mas a estrutura hexagonal do material híbrido foi preservada. O difratograma para o composto Si-AN2 é diferente dos obtidos para a SBA-15 pura e para a SBA-15 modificada. As intensidades dos picos são pequenas e a estrutura não está bem ordenada, isto pode ser explicado com base no elevado grau de imobilização do grupo orgânico. Tal fato também é suportado a partir dos dados de análise elementar.

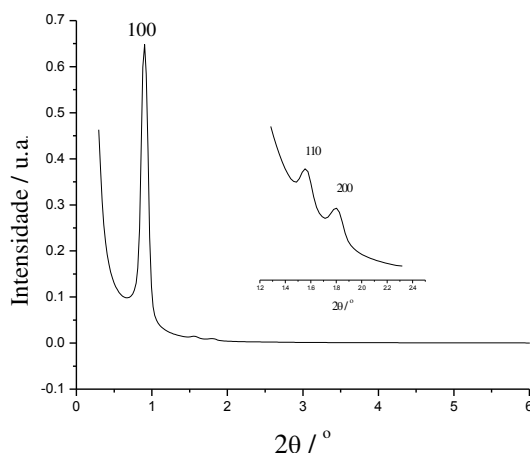


Figura 56. Difratograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa modificada Si-AA.

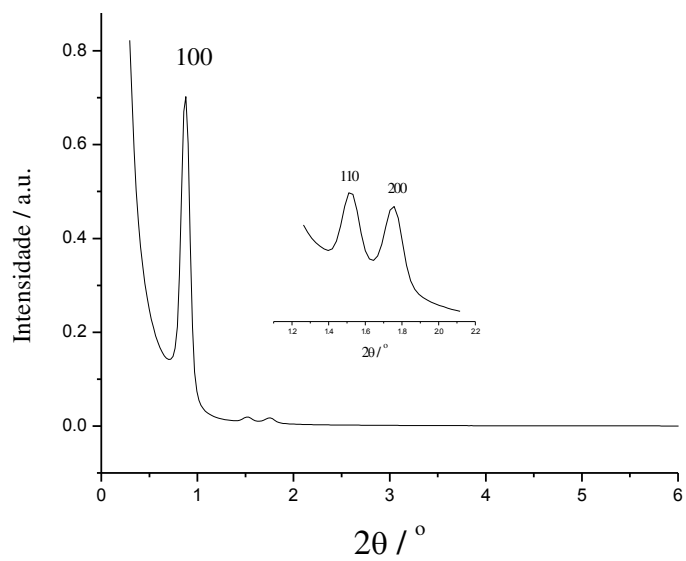


Figura 57. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-AA2.

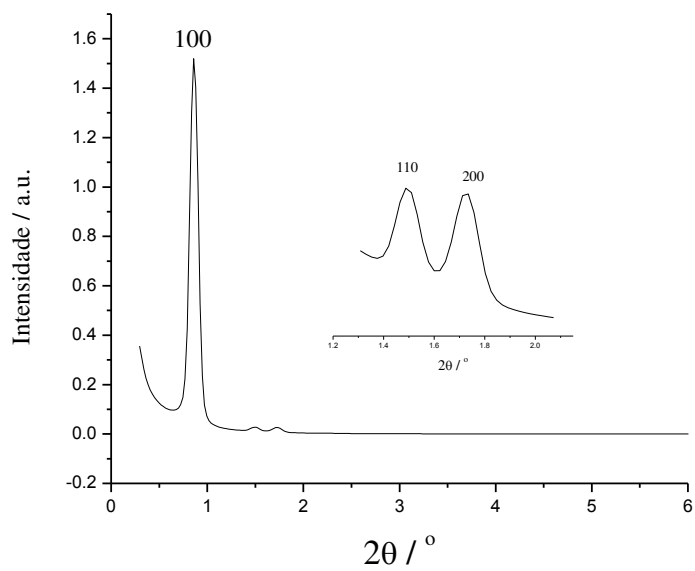


Figura 58. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-AN.

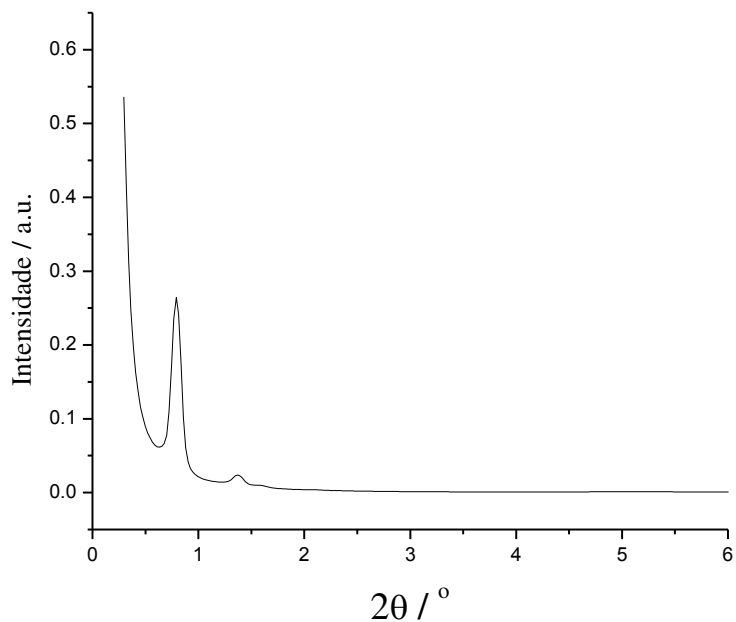


Figura 59. Difratograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-AN2.

De forma similar, os difratogramas obtidos para as demais sílicas mesoporosas híbridas tais como: Si-MF, Si-MF2, Si-SF e Si-SF2 apresentam três picos característicos, que se relacionam com os planos (100), (110) e (200), conforme mostram as Figuras 60 a 63. As intensidades destes picos sofreram uma redução em comparação com os compostos SBA-15 puros. Após a modificação pós-sintética, a diminuição na intensidade de tais reflexões sugere que há uma redução no ordenamento mesoestrutural e/ou há um contraste de espalhamento reduzido entre a parede da sílica e o sistema poroso [192]. Todavia, a presença destas reflexões indica que a estrutura hexagonal de todos esses materiais também foi preservada.

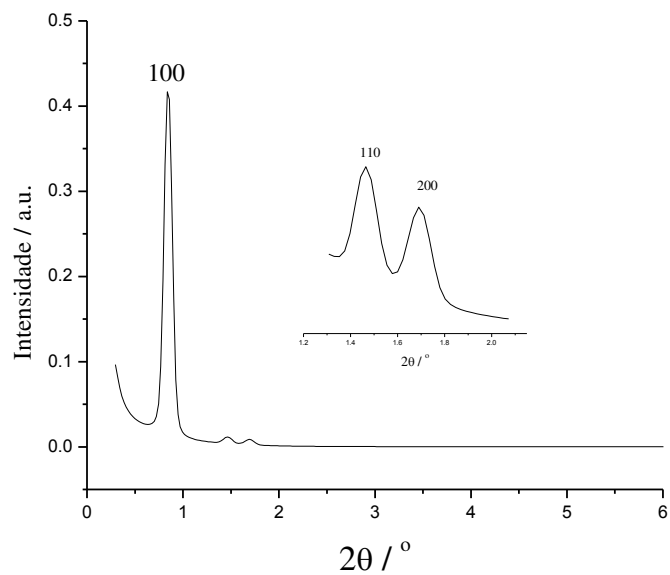


Figura 60. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-MF.

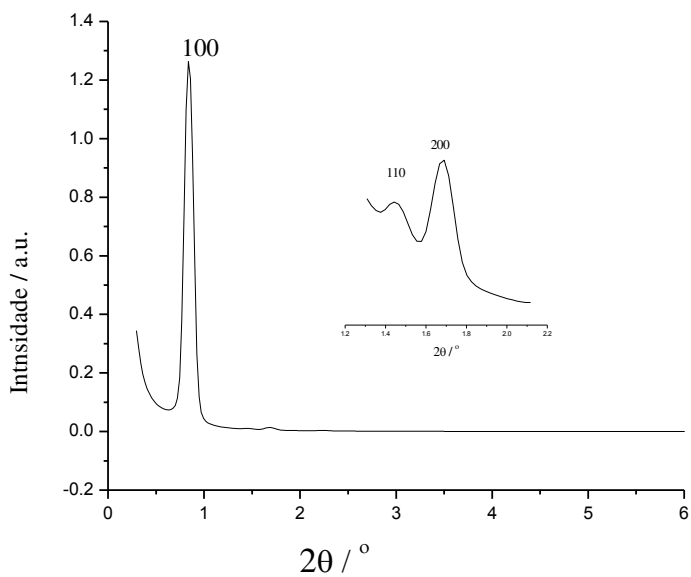


Figura 61. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-MF2.

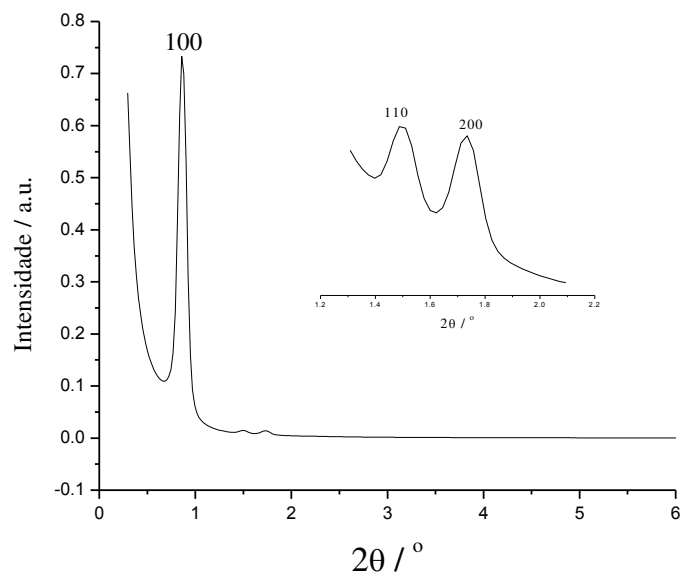


Figura 62. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-SF.

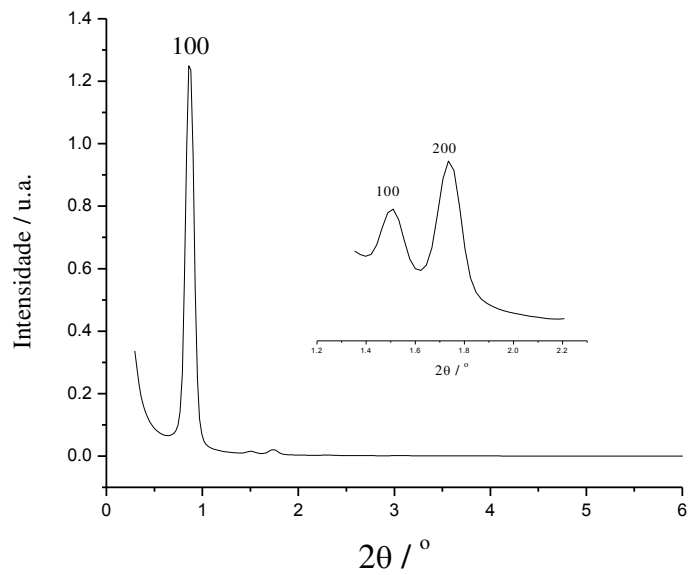


Figura 63. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa Si-SF₂.

5.6.2. Difractometria de raios X para os filossilicatos

As características lamelares e os espaçamentos entre as lamelas dos filossilicatos híbridos de magnésio foram calculados a partir dos difratogramas ao se aplicar à equação de Bragg e os difratogramas dos filossilicatos híbridos sintetizados Mg-AA e Mg-BA são mostrados na Figura 64. Os valores de 2θ em $4,76$ e $4,18^\circ$ foram atribuídos ao plano (001), respectivamente. O difratograma para o material MgBA também apresenta um pico em 2θ em $8,40^\circ$, o que pode ser atribuído à reflexão no plano (002). Ambos os materiais híbridos apresentam três outras reflexões principais que são observadas para valores de 2θ iguais a: $20,0$; $35,0$ e $59,0^\circ$. De acordo com o conjunto geral de difrações para tais híbridos inorgânico-orgânicos com estrutura similar à do talco, esses picos correspondem às reflexões (020, 110), (130, 220) e (060), respectivamente. A periodicidade do d_{001} corresponde à soma da distância entre as camadas e a espessura da camada, a qual se relaciona com a distância basal. No caso do talco natural, o d_{001} é igual a $0,934$ nm, [107] enquanto que para os presentes híbridos foram obtidos valores iguais a $1,85$ nm para o material MgAA, e $2,11$ nm para o MgBA, o que corresponde a um significativo aumento de $0,920$ nm e de $1,18$ nm, que é aproximadamente igual ao dobro da distância basal.

Uma característica interessante se relacionada com as cadeias orgânicas orientadas dentro das cavidades entre as camadas, no caso dos materiais híbridos. Para este propósito, levando-se em consideração os cálculos dos comprimentos das cadeias dos compostos 3-propiltiopropionamida e N-((3-(propiltio)propanamida)metil)acrilamida realizados com o auxílio do programa ACD/ChemSketch 9.04, foi obtida estimativas em $1,13$ e $2,00$ nm.

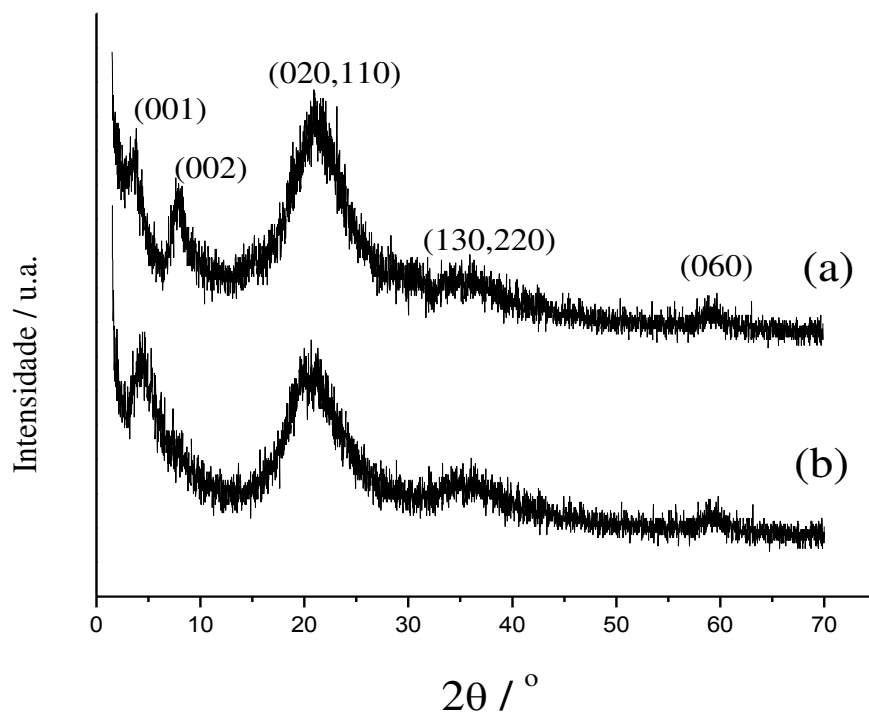


Figura 64. Difractogramas de raios X para os híbridos sintetizados Mg-BA (a) e Mg-AA (b).

Como obtido, os incrementos nas distâncias basais de 0,920 e 1,176 nm, propiciaram um valor menor de que as cadeias pendentes correspondentes, que não favorece a acomodação destas grandes moléculas no espaço disponível. Assim, os resultados indicam que os grupos orgânicos pendentes presentes dentro das cavidades entre as lamelas de ambos os híbridos devem estar principalmente distribuídos em uma maneira inclinada, ao invés de apresentarem uma distribuição ordenada. A presença de um pico de baixa intensidade em 59° corresponde à reflexão nos planos (060), o que está em concordância com a formação de uma camada trioctaédrica [189], que corresponde ao pico característico do talco, que é um filossilicato natural.

As larguras de todos estes picos em comparação com aquelas dos materiais originados do talco estão em concordância com uma menor organização estrutural [105]. Este fato pode ser atribuído à presença da cadeia orgânica ancorada dentro do espaço entre as lamelas, o que resulta em uma matriz inorgânica desordenada, ou em um arranjo turboestrático de placas cristalinas empilhadas, ou ambos [103].

Os espaços entre as lamelas ou as distâncias basais para os filossilicatos híbridos que apresentam cadeia orgânica com o grupo nitrila, Mg-AN e Mg-AN2, ou base de Schiff contendo cadeia orgânica, Mg-SF e Mg-SF2, foram calculados através da posição da reflexão (001). A estrutura lamelar de todos estes híbridos, com semelhança à do talco, foram confirmadas graças à presença da reflexão no plano (060). Para os materiais Mg-AN e Mg-AN2, a posição da reflexão no plano (001) foi obtida em valores de 2θ iguais a $4,70^\circ$ e $4,35^\circ$, respectivamente. Também foram obtidas distâncias basais iguais a 1,87 e 2,02 nm para os materiais Mg-AN e Mg-AN2, respectivamente. Com base nestes valores foi possível calcular os respectivos espaços entre as lamelas para os filossilicatos híbridos, que são iguais a 0,94 e 1,09 nm. Os difratogramas de desses materiais apresentam picos finos e intensos em comparação com Mg-AA e Mg-BA. Em razão dos picos serem mais intensos e menos largos pode sugerir que a estrutura de ambos os híbridos é bem organizada. Os difratogramas para os materiais híbridos Mg-AN e Mg-AN2 estão ilustrados na Figura 65.

Os difratogramas para Mg-SF e Mg-SF2 são mostrados na Figura 66, indicando o plano (001) para ambos os híbridos em valores de 2θ iguais a $5,25^\circ$ e $4,68^\circ$, respectivamente. As distâncias basais e entre as lamelas para esses filossilicatos foram calculadas e deram os valores 1,68 e 0,75 nm, 1,88 e 0,95 nm, respectivamente.

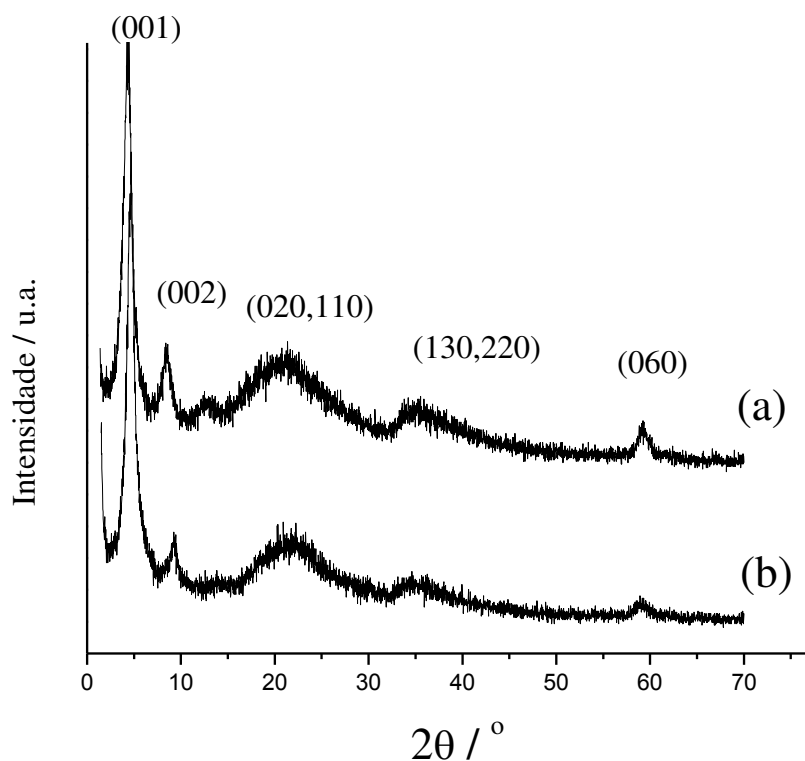


Figura 65. Difratoformas de raios X para os híbridos sintetizados Mg-AN2 (a) e Mg-AN (b).

O incremento nestas distâncias para o sólido Mg-SF2, em comparação ao híbrido Mg-SF pode ser explicado com base em um aumento no comprimento da cadeia orgânica pendente presente dentro dos espaços lamelares para Mg-SF2.

As características lamelares e o espaçamento basal dos híbridos Mg-DT e Mg-FT foram também calculados e em ambos os casos, quatro difrações principais foram observadas, com três difrações ocorrendo com valores de 2θ iguais a 20,0; 35,0 e 59,0°. Ambos os casos se relacionam com os planos (020, 110), (130, 220) e (060), respectivamente. O quarto pico

corresponde com reflexões no plano (001) que apareceram em valores de 2θ iguais a $5,31^\circ$ e $5,14^\circ$, para os compostos Mg-DT e Mg-FT, como indicado nas Figuras 67 e 68.

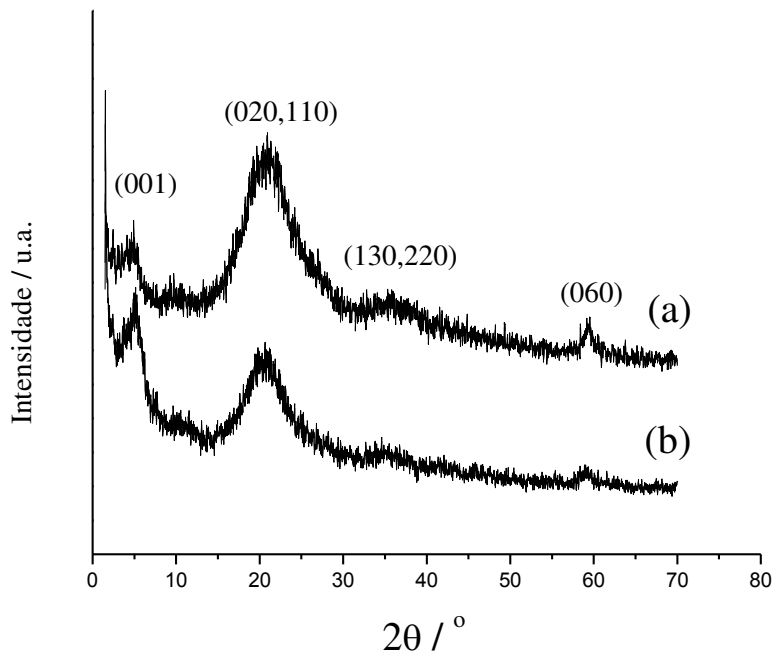


Figura 66. Difratomogramas para os híbridos sintetizados: Mg-SF2 (a) e Mg-SF (b).

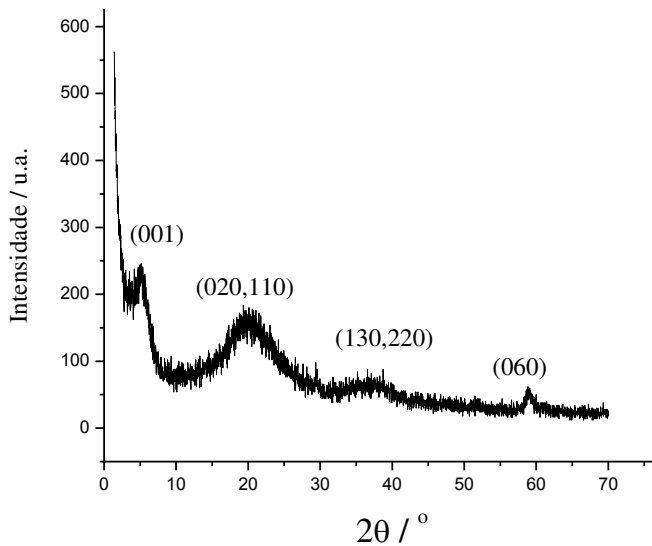


Figura 67. Difrátograma de raios X do filossilicato híbrido Mg-DT.

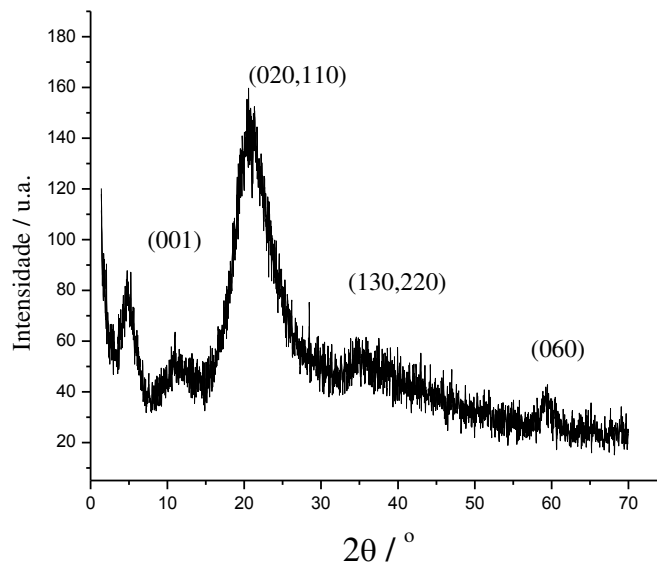


Figura 68. Difratoograma de raios X para o filossilicato híbrido Mg-FT.

Com base na reflexão no plano (001), o valor calculado para a distância basal aumentou para 1,65 e 1,72 nm para os sólidos Mg-DT e Mg-FT, respectivamente, o que diferem do originado com o talco, que é igual a 0,93 nm [107]. O incremento na distância basal pode ser explicado pela presença da cadeia orgânica ligada à camada inorgânica, estando presente dentro dos espaços entre as lamelas nos filossilicatos híbridos.

5.7. Sorção de Nitrogênio

A sorção do nitrogênio é de fundamental importância para estes tipos de materiais, uma vez que mostram através do perfil das isotermas de sorção, características importantes da estrutura como tamanho e volume de poro, além de permitir análise sobre a homogeneidade e grau de organização do arranjo de poros de materiais mesoporosos.

Dessa forma, a Figura 69, apresenta a isoterma de sorção-dessorção de nitrogênio para SBA-15, a qual de acordo com o perfil é classificada pela IUPAC como sendo do tipo IV, que caracteriza materiais com arranjo poroso na faixa mesoporos, compreendidos entre 2 a 50 nm. Este perfil de curva mostra aspectos estruturais através de três regiões bem distintas: (i) sorção mono-multicamada, (ii) condensação capilar e (iii) sorção de multicamadas na superfície externa das partículas. Além disso, observa-se histerese com ramos de sorção e dessorção paralelos, classificados como H1 e com condensação capilar ocorrendo em altas pressões relativas ($P/P_0 \approx 0,7$), indicando que a rede porosa apresenta alta homogeneidade quanto ao arranjo de poros. Ao mesmo tempo, apresenta área superficial BET e volume de poros iguais a $826 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1,27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

A Figura 69 representa a curva de distribuição do tamanho de poro, sendo do tipo gaussiana monomodal e com estreita faixa de distribuição de poros, revelando um diâmetro de poro de 9,45 nm, obtido através do método BJH.

Outro parâmetro importante que se pode calcular é a espessura da parede de poro, W , uma vez que proporciona informações sobre a estabilidade da estrutura. Esta informação pode ser obtida através do parâmetro de cela, a_o , e do diâmetro de poros, D_p , empregando-se a relação: $W = a_o - D_p$. Dessa forma, a espessura da parede dos poros da SBA-15 é igual a 2,35 nm, indicando boa estabilidade da estrutura.

As isotermas de sorção/dessorção do nitrogênio para todas as sílicas mesoporosas híbridas são do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC, apresentando histerese H1, a qual é representativa dos mesoporos. Os volumes sorvidos associados a todas isotermas aumentou significativamente para uma pressão relativa (P/P_0) igual a aproximadamente 0,5, o q-

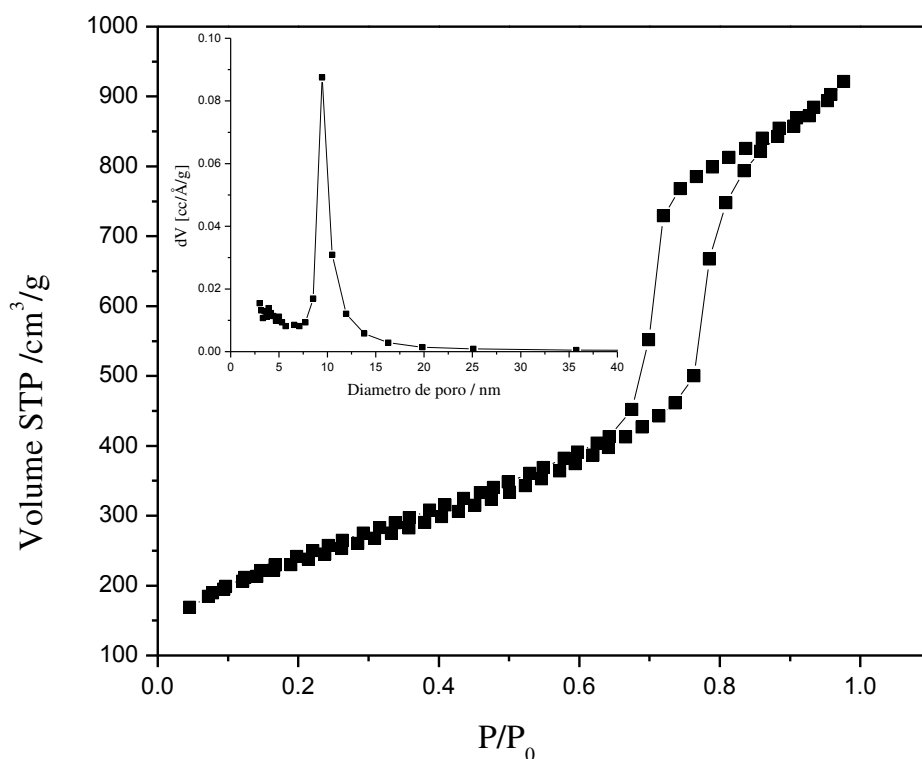


Figura 69. *Isoterma de sorção/dessorção e distribuição de poros da sílica SBA-15.*

ue se relaciona com a condensação capilar do nitrogênio dentro da estrutura mesoporosa uniforme. A posição da inflexão se deslocou ligeiramente em direção a valores mais baixos de pressão relativa, sendo que o volume do nitrogênio sorvido diminuiu com as funcionalizações. Após a funcionalização, houve uma diminuição no volume de poros com base nos modelos BET e BJH, em comparação com a sílica mesoporosa pura. Os parâmetros físicos das isotermas do nitrogênio, tais como a área superficial associada ao modelo BET (S_{BET}), o volume de poro BJH e o diâmetro de poro para as sílicas mesoporosas, o que indica que as propriedades texturais da sílica SBA-15 foram mantidas após a organofuncionalização, como apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros estruturais dos materiais: parâmetro de cela unitária (a_o), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro obtido pelo método BJH (D_p) e espessura das paredes dos poros (W_p).

Material	a_o / nm	S_{BET} / m ² g ⁻¹	V_p / cm ³ g ⁻¹	D_p / nm	W_p / nm
SBA-15	11,8	826	1,27	9,45	2,35
Si-AA	11,7	489	0,78	8,06	3,64
Si-AA2	11,6	437	0,68	8,04	3,56
SBA-15	11,8	783	1,00	8,54	3,26
Si-AN	11,7	405	0,67	6,80	4,90
Si-AN2	-	-	-	-	-
SBA-15	11,8	751	1,11	9,76	2,04
Si-MF	11,7	430	0,78	8,16	3,54
Si-MF2	11,7	396	0,74	8,00	3,70
SBA-15	11,8	723	0,90	8,00	3,80
Si-SF	11,7	252	0,48	6,79	4,91
Si-SF2	11,7	188	0,31	5,82	5,88

No caso da sílica mesoporosa Si-AN2 não foi possível se obter as isotermas de sorção-desorção, o que caracteriza um material desorganizado estruturalmente, como determinado pela técnica de SAXS. Isto pode ser explicado devido ao elevado grau de funcionalização graças a uma auto-condensação, como mostrado pela análise elementar.

As outras isotermas de sorção de nitrogênio para materiais modificados quimicamente são apresentadas nas Figuras 70 a 76.

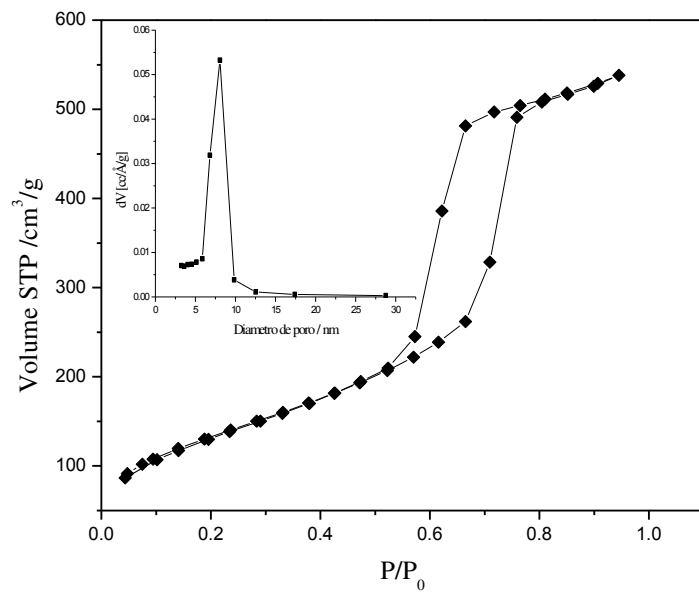


Figura 70. Isotermas de adsorção e distribuição dos poros da sílica funcionalizada Si-AA.

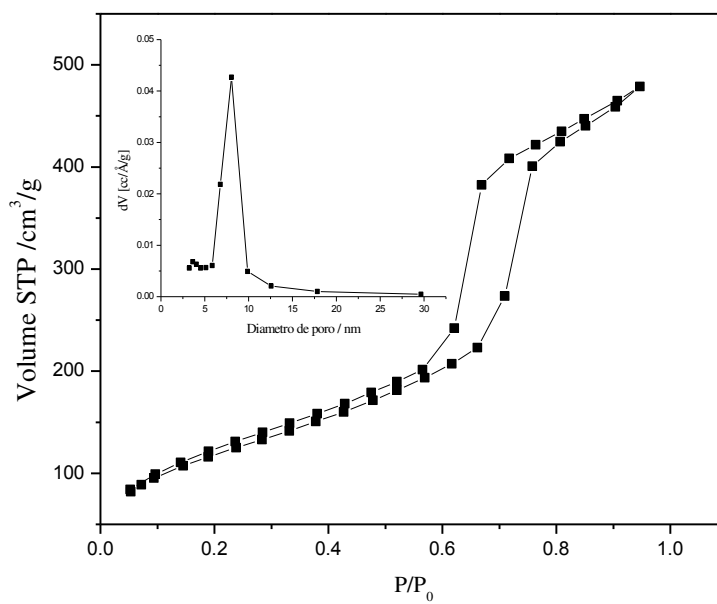


Figura 71. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-AA2.

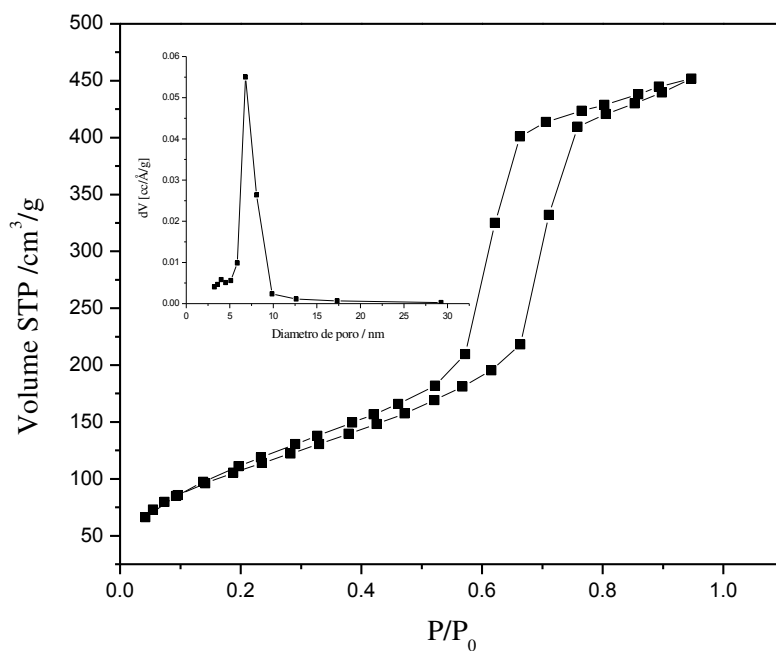


Figura 72. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-AN.

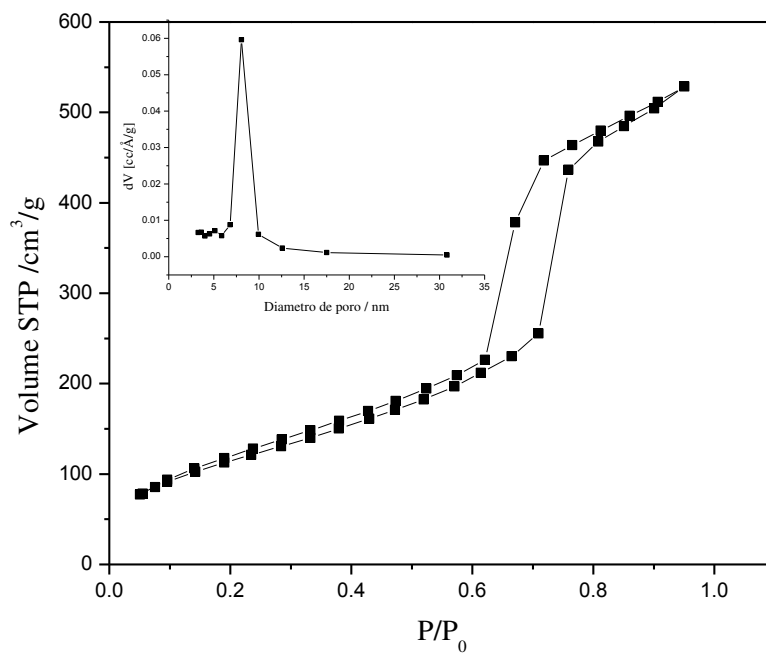


Figura 73. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-MF.

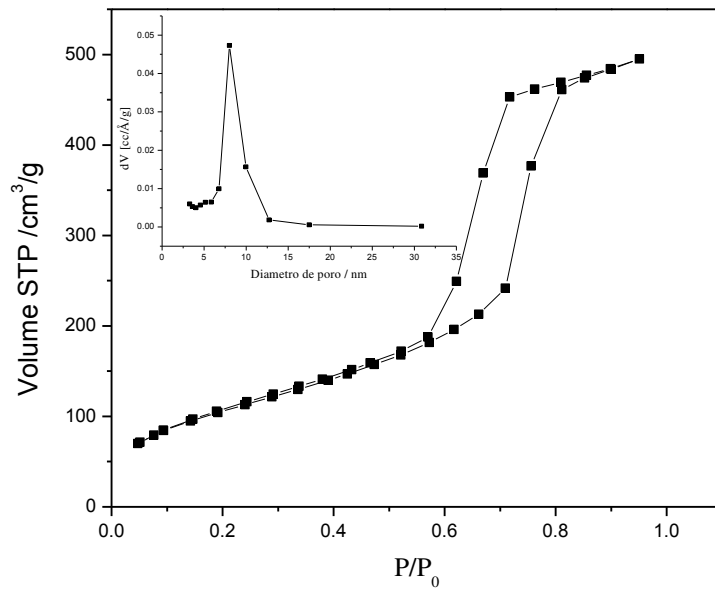


Figura 74. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-MF2.

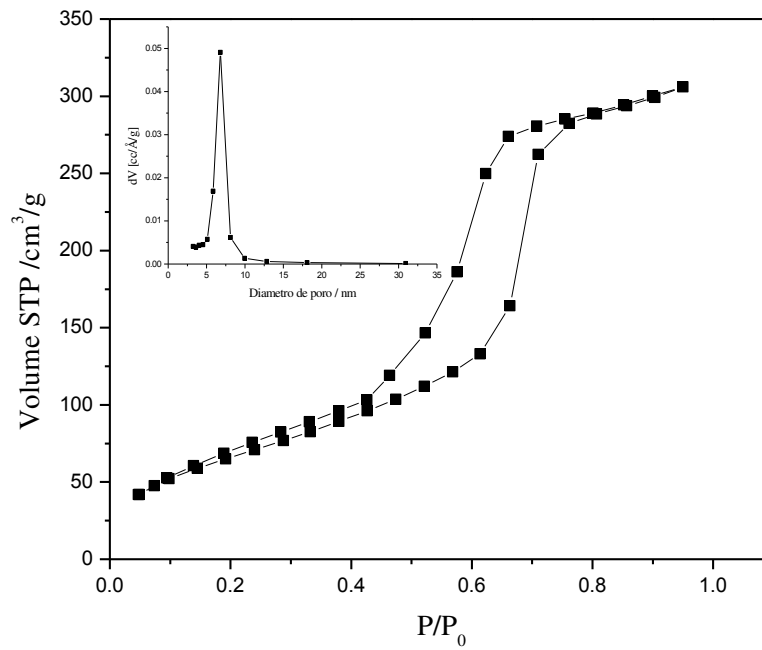


Figura 75. Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-SF.

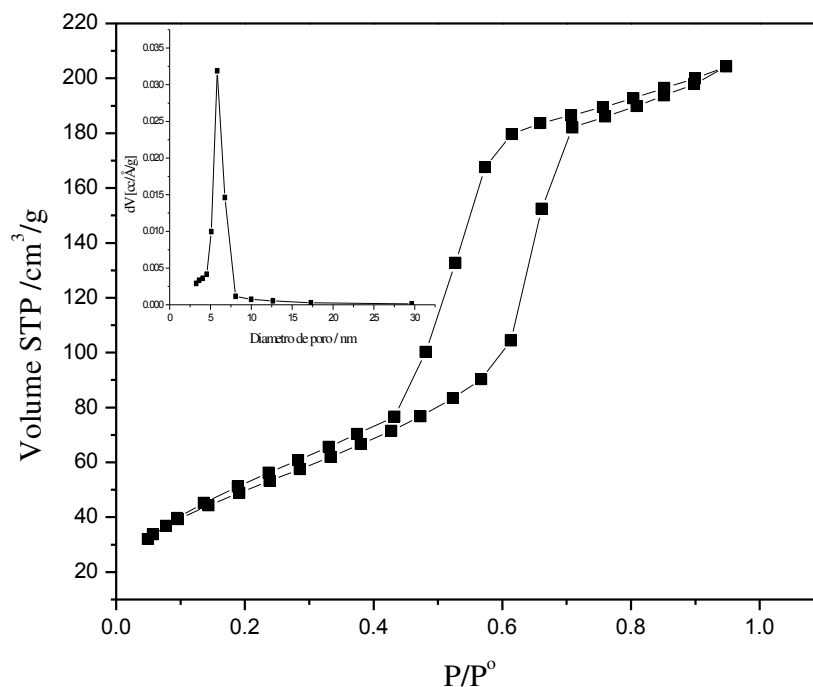


Figura 76. *Isotermas de sorção e distribuição de poros da sílica funcionalizada Si-SF2.*

5.8. Termogravimetria

A técnica mais interessante de caracterização de materiais híbridos dentre as de análise térmica é a termogravimetria, sendo que a curva termogravimétrica da sílica mesoporosa pura, SBA-15, pode ser vista na Figura 77.

Neste caso, era esperado que uma única perda de massa devido à dessorção das moléculas de água. Entretanto, ocorrem duas perdas, sendo que a primeira se relaciona com a liberação de moléculas de água sorvida a uma temperatura 360 K, o que corresponde a 16 % da massa total. A partir de 400 K acontece outra perda, ao longo de uma ampla faixa de temperatura, podendo ser relacionada aos fragmentos orgânicos remanescentes, os quais

apresentariam decomposição neste intervalo de temperatura. Desse modo, investigando-se o percentual em massa a que esta perda corresponde, pois, se trata de apenas 2 %. Pode-se concluir que o segundo evento térmico se relaciona com a liberação de moléculas de água que estejam retidas na estrutura do material, a qual apresenta microporosidade intrínseca, permitindo a retenção dessas moléculas no interior da rede porosa, resultando na existência diferentes intervalos de temperaturas em função da complexidade do sítio, em que se encontram tais moléculas. A curva termogravimétrica mostra que a condensação de grupos silanóis a siloxanos está associada a uma curva bastante sutil, podendo-se inferir que a estrutura bidimensional-hexagonal da SBA-15 é pobre com respeito aos grupos silanóis a serem convertidos a siloxanos, sob elevadas temperaturas.

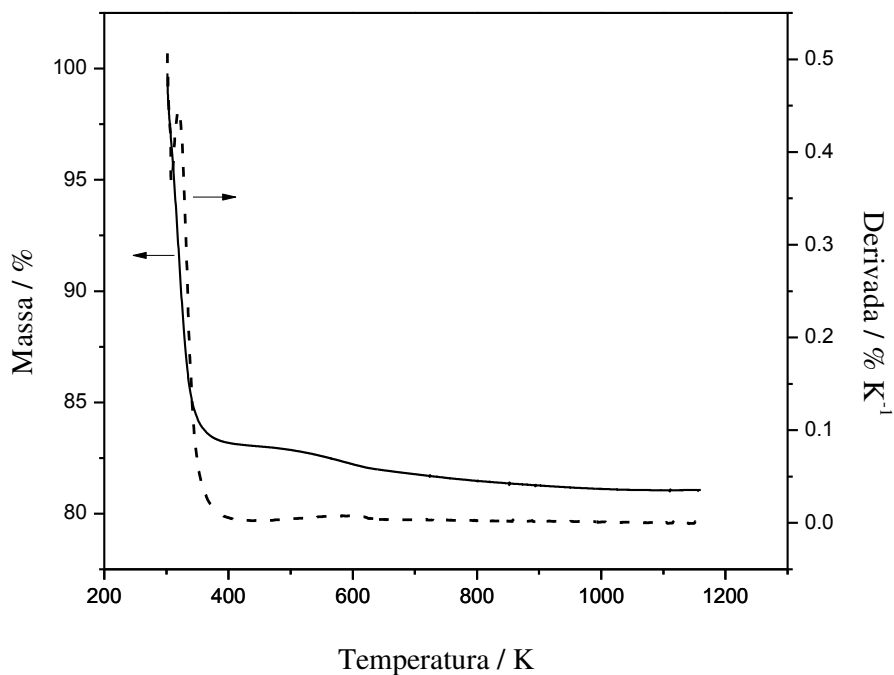


Figura 77. Curva termogravimétrica e derivada da amostra de SBA-15 pura.

As curvas termogravimétricas das sílicas mesoporosas modificadas com grupos orgânicos são mostradas na Figuras 78 e 79. São observadas três distintas regiões de perda de massa ao longo dos perfis das curvas: a) antes de 400 K é atribuída à liberação de moléculas de água sorvidas nas matrizes, b) na ampla região, 400 a 850K, correspondendo à decomposição das cadeias orgânicas penderes, sendo bastante complexa e pode descrever eventos concorrentes tais como a remoção de moléculas de água presentes na estrutura e a decomposição de porções orgânicas, que podem originar fragmentos de diferentes massas em função da temperatura e c) ocorre acima de 900 K, atribuída à condensação dos grupos silanol, Si-OH, originando grupos siloxano, Si-O-Si, os quais são encontrados no interior da estrutura inorgânica [193].

As sílicas mesoporosas funcionalizadas com o grupo amida, Si-AA e Si-AA2, apresentam perfis de curvas quase similares, com perdas de massa de 32 e 27 %, respectivamente. Em ambos os casos, a primeira região se relaciona a dessorção de moléculas que ainda possa estar presente, o qual corresponde a 10 % no caso de Si-AA, igual à quase três vezes o valor para Si-AA2, que é 3%. Numa segunda etapa na região de 436 a 800 K ocorre a perda de massa atribuída à decomposição da cadeia orgânica. Para Si-AA2 uma perda de massa igual a 2 % ocorreu graças à conversão de grupos silanol a siloxanos, pois, tal tipo de perda não foi observado com Si-AA, isto significa que ainda há alguns grupos silanol presentes nessa superfície. A derivada da curva termogravimétrica para Si-AA está indicada na Figura 79, a qual apresenta três picos ao longo das regiões mencionadas anteriormente, como seria de se esperar.

Curvas similares foram obtidas para Si-MF e Si-MF2 e em ambos os casos, uma perda de massa de 3 % ocorreu até 375 K, o que se relaciona com a liberação de moléculas de água fisissorvidas nas superfícies. Para Si-MF2 a porção orgânica foi decomposto em duas regiões,

em que a primeira decomposição ocorreu no intervalo de 378 a 656 K, enquanto que a segunda etapa entre 656 a 900 K. No caso de Si-MF a perda de massa relacionada com a porção orgânica ocorrida em apenas uma etapa na faixa de temperatura de 370 a 900 K. Em ambos os casos, houve a perda de massa de 2 % acima de 900 K, o que novamente se relaciona com a liberação de moléculas de água, devido à conversão de grupos silanol a siloxano.

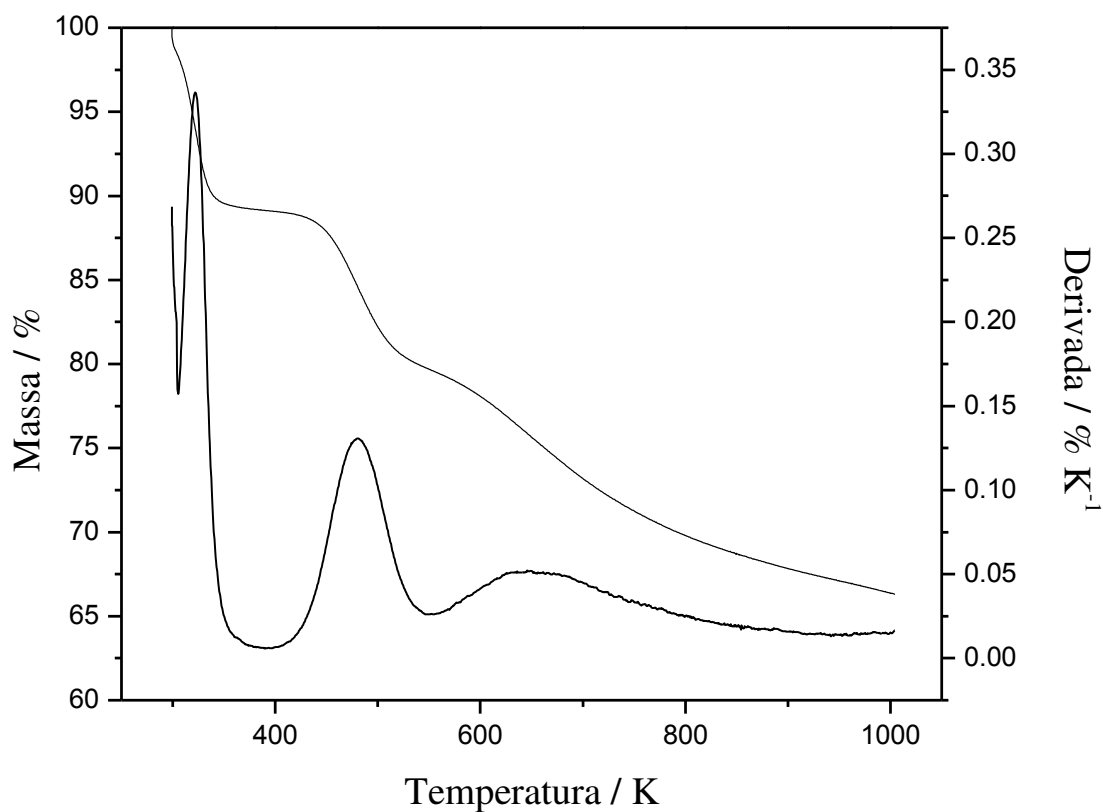


Figura 78. Curva termogravimétrica e derivada para o material Si-AA.

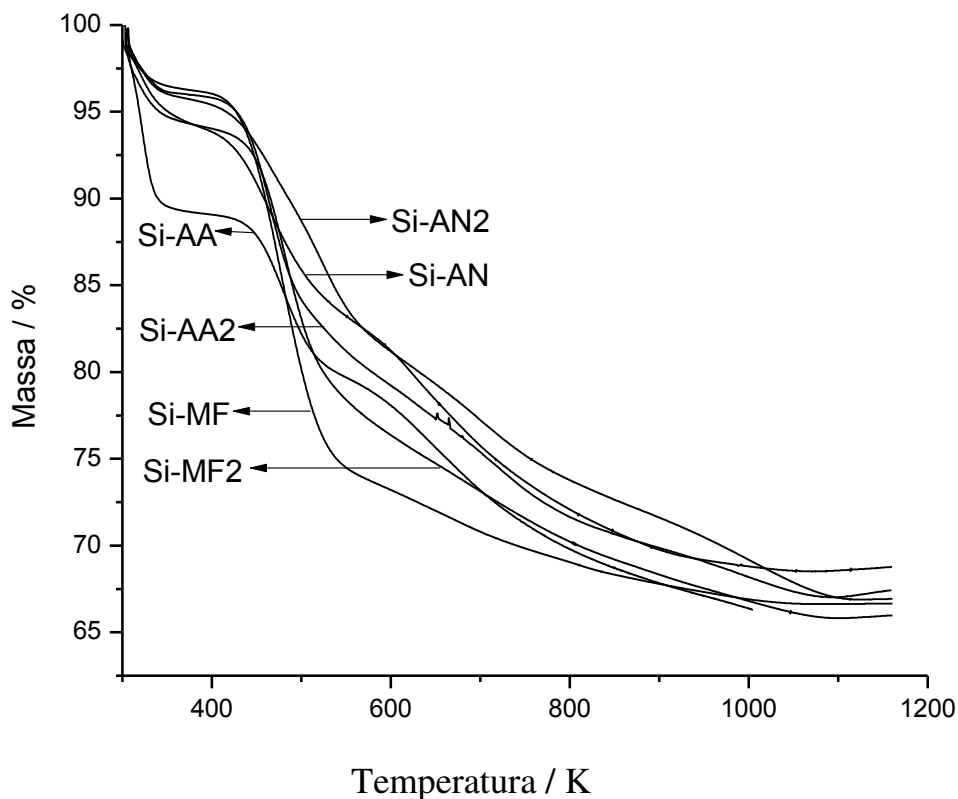


Figura 79. Curvas termogravimétricas das sílicas mesoporosas modificadas.

As curvas termogravimétricas de Si-AN e Si-AN2 apresentam quatro regiões de perdas de massa. A primeira delas se relaciona com a liberação de moléculas de água, as duas subseqüentes correspondem à decomposição da cadeia orgânica, enquanto que a última está associada à formação do siloxano a partir dos silanóis. As faixas de temperatura e as respectivas porcentagens de perda de massa, para cada amostra nesse conjunto de híbridos mesoporosos estão listados na Tabela 9.

Tabela 9. Percentuais de perdas de massa (Δm) e respectivos intervalos de temperatura (ΔT) para as sílicas mesoporosas modificadas.

Amostra	$\Delta T / K$	$\Delta m / \%$
Si-AA	303-361	10
	361-545	9
	545-770	13
Si-AA2	311-358	3
	358-685	14
	685-775	8
	775-1200	2
Si-MF	317-370	3
	370-595	19
	595-1200	2
Si-MF2	315-375	3
	375-656	23
	656-900	2
	900-1200	2
Si-AN	313-380	3
	380-562	8
	562-900	9
	900-1200	2
Si-AN2	310-369	4
	369-590	17
	590-900	10
	900-1200	5

As etapas de degradação térmica dos filossilicatos híbridos, Mg-AA e Mg-AN, são melhores visualizadas através das curvas das derivadas, desde a temperatura ambiente até 1200 K, como mostram as Figuras 80 e 81.

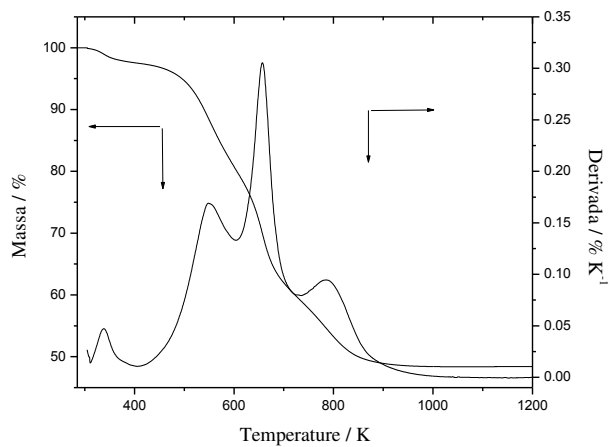


Figura 80. Curva termogravimétrica e derivada para o material Mg-AA.

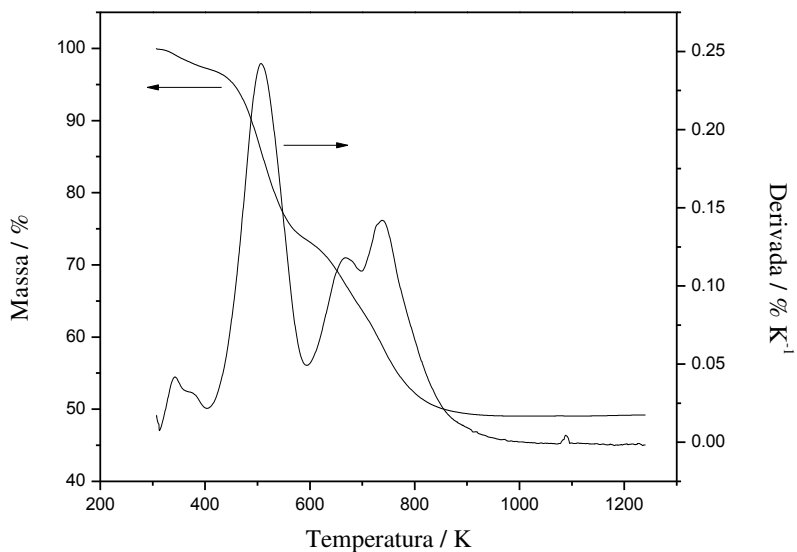


Figura 81. Curva termogravimétrica e derivada para o material Mg-AN.

A curva termogravimétrica apresenta uma perda de massa contínua, sem definir etapas, indicando que as perdas de massa totais que foram iguais a 50,0 e 51,0 % correspondiam a processos de decomposição em quatro etapas para os materiais Mg-AA e Mg-NA, sendo que as correspondentes curvas derivadas confirmam essas etapas de decomposição. Em ambos os casos, a primeira etapa deve estar associada com o metanol remanescente e a moléculas de água que são liberadas a temperaturas mais baixas. Os processos de decomposição das porções orgânicas presentes dentro dos espaços lamelares desses materiais. As curvas termogravimétricas dos filossilicatos híbridos sintetizados mostrados nas Figuras 82 e 83, enquanto que as faixas de temperatura e as respectivas porcentagens de perda de massa para cada filossilicato híbrido estão listados nas Tabelas 10 e 11.

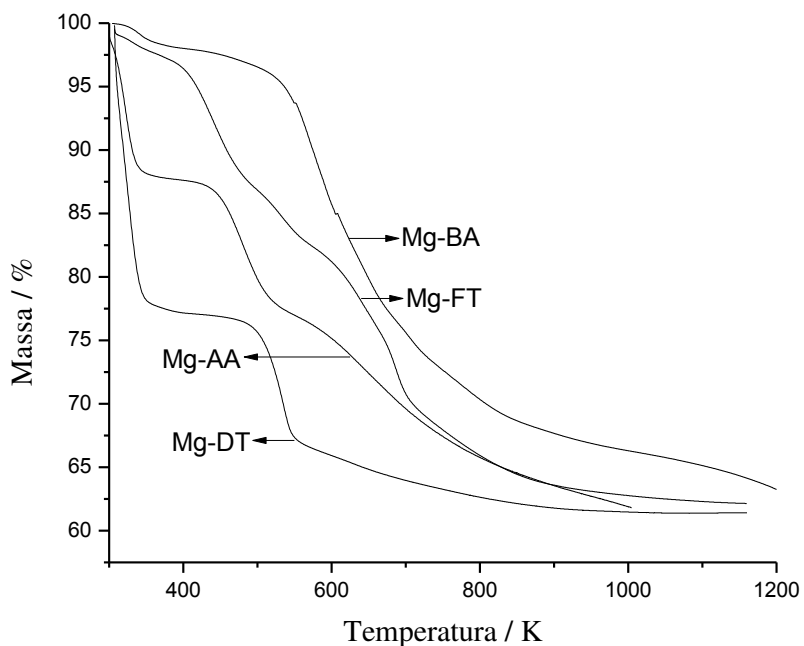


Figura 82. Curvas termogravimétricas para os filossilicatos híbridos.

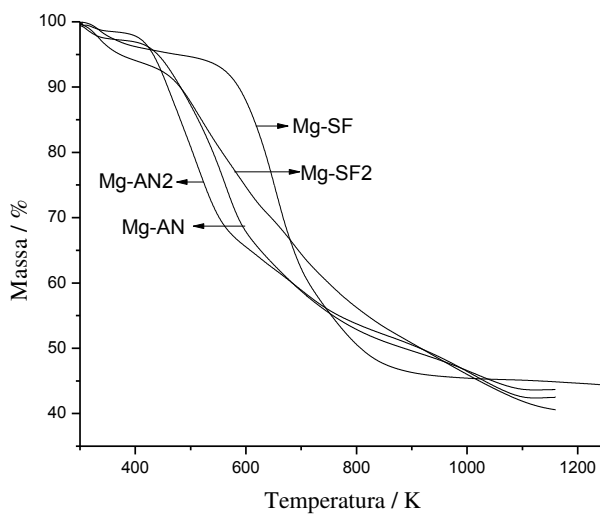


Figura 83. Curvas termogravimétricas para os filossilicatos híbridos.

Tabela 10. Percentuais de perdas de massa (Δm) e respectivos intervalos de temperatura (ΔT) para as os filossilicatos.

Amostra	$\Delta T / K$	$\Delta m / \%$
Mg-AA	312-386	2
	386-604	17
	604-729	21
	729-883	10
Mg-BA	307-397	4
	397-687	48
	687-900	10
	900-1200	7
Mg-DT	311-377	3
	377-569	29
	569-724	21
	724-1200	8
Mg-FT	317-376	3
	376-494	15
	494-737	8
	737-1200	15

Tabela 11. Percentuais de perdas de massa (Δm) e respectivos intervalos de temperatura (ΔT) para as os filossilicatos.

Amostra	$\Delta T / K$	$\Delta m / \%$
Mg-AN	314-400	3
	400-594	23
	594-988	25
Mg-AN2	308-395	6
	395-591	28
	591-900	22
	900-1200	10
Mg-SF	303-393	5
	393-900	50
Mg-SF2	307-400	5
	400-639	21
	639-870	18
	870-1200	10

5.9. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das amostras de SBA-15 foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Micrografias bem representativas das amostras SBA-15 pura e modificada (Si-AN), são mostradas na Figura 84. No caso da SBA-15, Figura 84-a, foram observados aglomerados de

partículas que forma agregados similares a cordas, sendo que as partículas individuais do silicato apresentam um formato quase ortorrômico conectando-se com as demais partículas através da menor face. Esses grãos individuais são relativamente uniformes com relação ao tamanho, que em média corresponde a $0,6 \times 0,8 \times 1,1 \mu\text{m}$. Este hábito morfológico é comumente encontrado na SBA-15, tendo sido reportado em vários trabalhos na literatura [194].

No caso da amostra de SBA-15 funcionalizada, Figura 84-b, o mesmo padrão morfológico foi observado, tanto com relação ao tamanho quanto à forma das partículas e dos aglomerados. Este resultado é condizente com o tipo de modificação que foi realizada, ou seja, uma funcionalização orgânica pós-síntese em condições brandas, o que também está em concordância com as demais caracterizações realizadas.

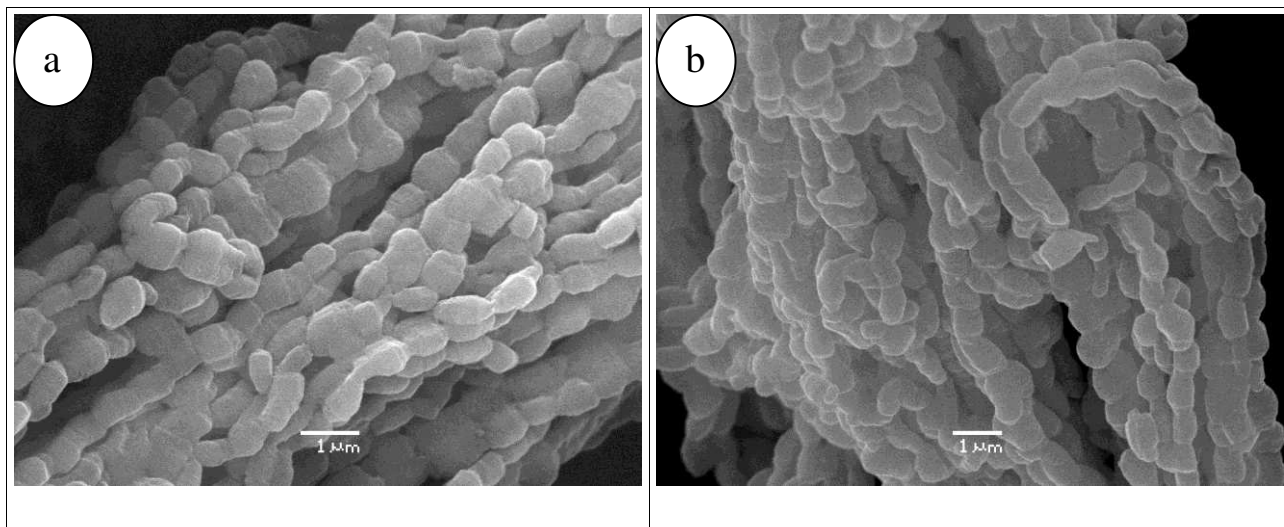


Figura 84. Microscopia eletrônica de varredura, (a) SBA-15, (b) SBA-15 modificada (Si-AN).

5.10. Microscopia eletrônica de transmissão

Algumas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), as quais foram suspensas em álcool isopropílico, sonicadas e depositadas sobre um filme fino de carbono e depois suportado sobre uma grade de cobre. As micrografias foram coletadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), o microscópio utilizado foi o JEM 2100 com voltagem de aceleração de 200 KV.

De modo a investigar aspectos estruturais e texturais da SBA-15 foi utilizado a microscopia eletrônica de transmissão como ferramenta para estas finalidades. As micrografias da SBA-15 ao longo de distintas orientações são mostradas na Figura 85, nas quais se pode observar as variações de tons de cinza em função da espessura em cada ponto. Neste caso a diferença está na presença dos poros ou da parede do material, que nas imagens apresentadas correspondem a preto e branco respectivamente.

Um grande aumento dos canais da SBA-15 é visto na Figura 85a, na qual se pode obter o valores médios da espessura da parede e do poro que são 3,0 e 6,9 nm, que resultam no parâmetro a igual 9,9 nm, resultado em boa concordância com os obtidos por DRX.

Duas partículas em menor aumento são vistas na Figura 85b, onde também se pode observar os canais da SBA-15, os efeitos de sua sobreposição na imagem obtida, e no caso da partícula maior, que está inclinada, pode-se observar também a entrada dos poros do silicato, que apresenta um padrão hexagonal, em concordância com a literatura [195].

A aberturas dos poros da SBA-15 é mostrada na Figura 85c, com um padrão hexagonal, visualizado com mais detalhes que na Figura 85 (b), pode-se medir o valores médios da espessura da parede e o diâmetro de poro que são 3,0 e 8,4 nm, respectivamente, que resultam no parâmetro d igual 11,4 nm, em relativa concordância com os obtidos por adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas e DRX.

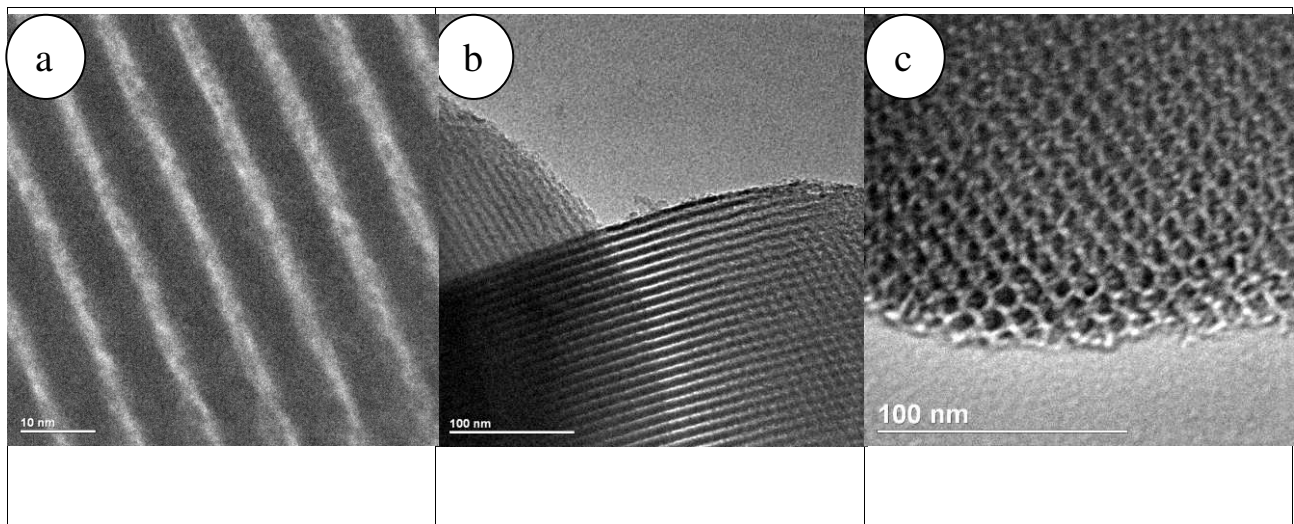


Figura 85: *Imagens de TEM da amostra SBA-15. a) orientada ao longo dos canais, escala = 10 nm, b) duas partículas, escala = 100 nm e c) orientada perpendicularmente as aberturas dos poros, escala = 100 nm .*

6. Sorção e termodinâmica de cátions

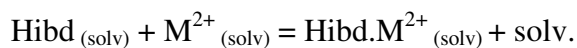
6.1. Sorção de cátions

Os materiais híbridos foram empregados para se extrair cátions divalentes de soluções aquosas, de modo a se explorar a basicidade de Lewis de enxofre, do nitrogênio e do oxigênio, ligados a cadeias orgânicas pendentes. A capacidade sorptiva (mmol g^{-1}) foi calculada por meio da seguinte expressão:

$$Nf = \frac{ni - ns}{m} \quad (7)$$

em que Nf corresponde à quantidade de matéria sorvida pelos materiais híbridos; ni e ns correspondem às quantidades iniciais e do analito no sobrenadante após o equilíbrio, enquanto que m é a massa do material híbrido.

O fenômeno de sorção é um processo competitivo entre moléculas do solvente (solv) e moléculas ligadas à superfície ou camadas dos materiais híbridos (Hibd), e o soluto catiônico (M^{2+}) disperso na solução. As moléculas de solvente são deslocadas gradualmente pelos cátions até que se alcance o equilíbrio, conforme representado na seguinte reação:



Quando a sorção permanece constante pode-se supor que haja formação de uma monocamada, sendo que a interação química entre o íon metálico e os materiais híbridos pode ser avaliada ao se aplicar à isoterma de sorção, como a de Langmuir, como indicada na Figura 86. Os dados experimentais foram ajustados à equação modificada, relacionada ao modelo de Langmuir.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_s b} \quad (8)$$

em que C_s (mmol dm^{-3}) corresponde à concentração do cátion na solução sobrenadante em equilíbrio; N_f é definido como anteriormente (mmol g^{-1}); N_s corresponde à quantidade máxima sorvida de soluto por grama de sorvente (mmol g^{-1}), que também depende da quantidade de sítios sorptivos, enquanto que b é uma constante.

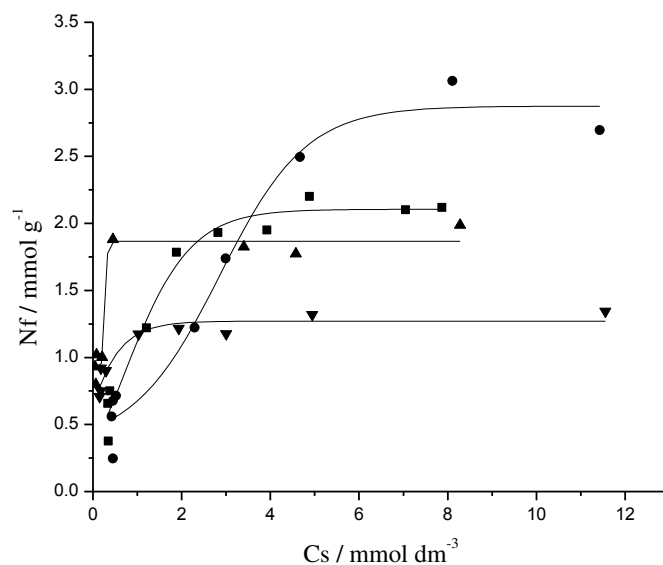


Figura 86. Isotermas de sorção de cobre em Si-AN (■), Si-AN2 (●), Si-AA2 (▲) e Si-AA (▼) a 298 ± 1 K.

Todos esses estudos sorptivos se baseiam na forma linearizada da isoterma de sorção derivada da representação gráfica da relação de C_s/N_f como função de C_s . O coeficiente angular

dos dados linearizados permite a obtenção do valor de N_s , o qual se refere à quantidade de soluto que é necessária para que haja formação de uma monocamada catiônica ao longo da superfície do material híbrido, enquanto que o coeficiente linear permite calcular o valor da constante b . O parâmetro N_s é útil no estudo termodinâmico que é realizado com o auxílio da calorimetria [167].

As isotermas de sorção para o cobre e o níquel, os quais foram sorvidos em sílicas mesoporosas híbridas que contêm os grupos amida e nitrila, são mostradas nas Figuras 87 a 89. As formas linearizadas de todas essas isotermas estão indicadas no apêndice A. Entre as sílicas mesoporosas que contêm o grupo amida na porção orgânica ligada à matriz inorgânica, tais como Si-AA, Si-AA2, Si-FM, Si-FM2 e Si-AA2 apresentam elevada sorção de níquel. A ordem de sorção para esse metal com as sílicas mesoporosas funcionalizadas com o grupo amida é Si-AA2 > Si-AA > Si-FM2 > Si-FM. Tal ordem obedece estritamente à quantidade de centros básicos de Lewis que estão ligados à cadeia orgânica em mmol por grama da sílica mesoporosa híbrida. As quantidades de nitrogênio na cadeia orgânica ligada aos compostos Si-AA (4,10) e Si-AA2 (4,00) são maiores de que para os compostos Si-MF e Si-MF2, sendo que estes dois materiais sorvem quase as mesmas quantidades de níquel. Isso pode ser explicado devido à presença de dois oxigênios (um do grupo carbonila e um do anel marfolínico) nas cadeias orgânicas pendentes dos compostos Si-MF e Si-MF2, enquanto que há somente um oxigênio do grupo carbonila presente nos compostos Si-AA e Si-AA2, em razão do oxigênio ser uma base de Lewis dura e por apresentar maior afinidade por ácidos duros como o níquel. Para a sorção de cobre, a ordem mencionada foi seguida para os compostos: Si-AA2 > Si-AA \approx Si-MF2 > Si-MF. Esta tendência pode ser exemplificada em razão da presença de uma maior quantidade de

nitrogênio por grama nos materiais, ou elevado grau de funcionalização, para os compostos Si-AA2 e Si-AA.

As sílicas mesoporosas funcionalizadas com o grupo nitrila apresentam elevada afinidade pelo cobre em comparação com o níquel. Isto pode ser explicado pela presença do nitrogênio, elemento de fronteira segundo o conceito de moleza/dureza, o qual apresenta maior afinidade por elementos da região de fronteira como o cobre, do que o níquel, que tem maior dureza.

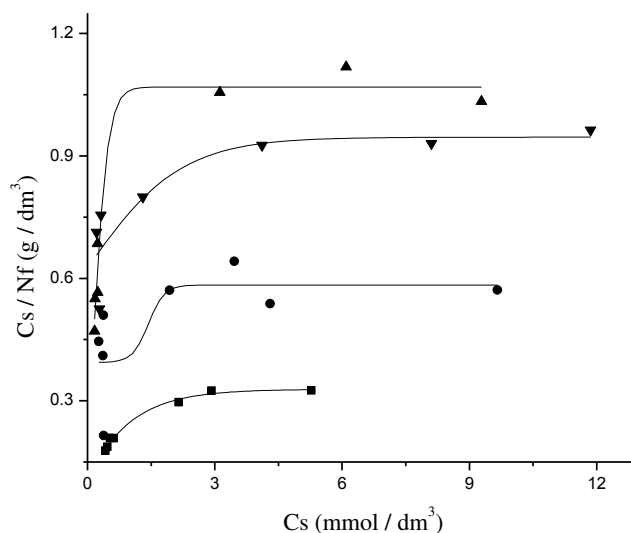


Figura 87. Isotermas de sorção de níquel para Si-AN (■), Si-AN2 (●), Si-AA2 (▲) e Si-AA (▼), a 298 ± 1 K.

As capacidades sorptivas de níquel por parte das sílicas mesoporosas funcionalizadas com o grupo nitrila (Si-AN e SiAN2) são menores de que para todas as sílicas mesoporosas funcionalizadas com o grupo amida, pois estas apresentam centros básicos de maior dureza na cadeia orgânica pendente. Para o caso do cobre é menor em todas as sílicas mesoporosas funcionalizadas com o grupo amida, pois estas apresentam o oxigênio na cadeia orgânica

pendente. Quando se têm as sílicas mesoporosas funcionalizadas com o grupo nitrila o cobre se apresenta com maior capacidade do que com os híbridos funcionalizados com o grupo amida, o que pode ser novamente explicado com base no conceito de dureza e moleza associado a ácidos e a bases.

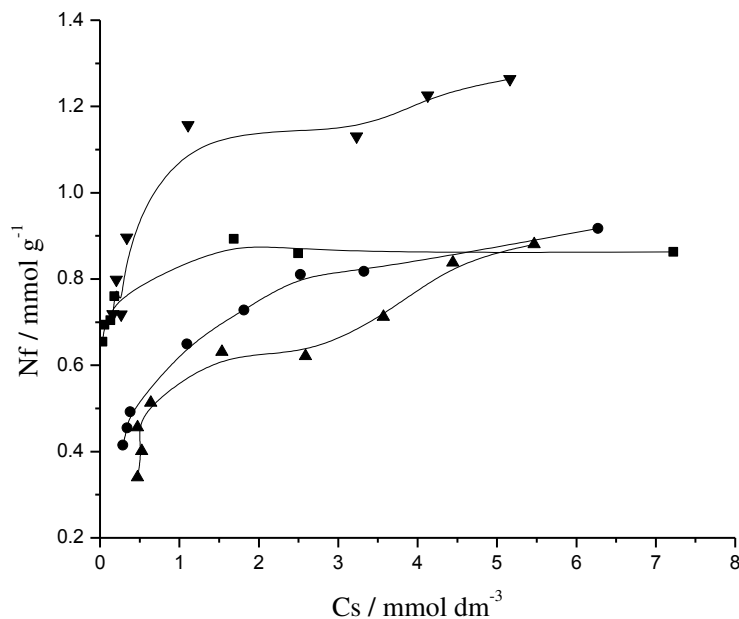


Figura 88. Isotermas de sorção de cobre e níquel: Si-MF [Ni^{2+} (■)], Si-MF2 [Ni^{2+} (●)], Si-MF [Cu^{2+} (▲)] e Si-MF [Cu^{2+} (▼)] a 298 ± 1 K.

As sílicas mesoporosas Si-SF e Si-SF2, mostradas na Figura 89, contêm o anel tiofênico em suas cadeias orgânicas pendentes, de forma que estes materiais foram empregados para se verificar os potenciais sorptivos relacionados com os íons cobre e chumbo em soluções aquosas. Os materiais Si-SF apresentaram um potencial sorptivo ligeiramente maior na remoção dos íons chumbo do que com Si-SF2, enquanto que estes apresentam maior capacidade de remoção relacionada ao cobre. Como é evidente, com base na análise elementar, os materiais Si-SF

apresentam maiores teores de enxofre, o qual deve apresentar maior afinidade pelo chumbo, enquanto que os materiais Si-SF2 apresentam maior quantidade de nitrogênio por grama, o qual possui maior afinidade pelos cátions cobre presentes na região de fronteira.

Entre todas as sílicas mesoporosas modificadas, os materiais que possuem o grupo nitrila na cadeia orgânica pendente, apresentam maior capacidade de remoção de cobre, enquanto que as sílicas mesoporosas funcionalizadas com o grupo amida apresentam maior potencial para a remoção de íons níquel. Isto pode ser explicado por dois fatores: o elevado grau de funcionalização destes materiais e pelo conceito de dureza e de moleza associado aos ácidos e bases.

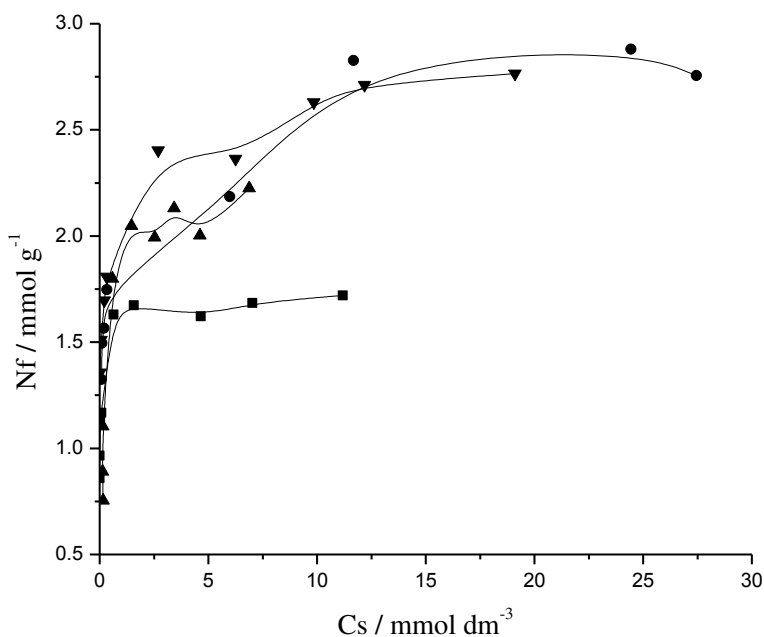


Figura 89. Isotermas de sorção de cobre e chumbo para: Si-SF [Cu²⁺ (■)], Si-SF [Pb²⁺ (●)], Si-SF2 [Cu²⁺ (▲)] e Si-SF2 [Pb²⁺ (▼)] a 298 ± 1 K.

As cadeias orgânicas pendentes, ligadas à matriz inorgânica da sílica mesoporosa ou presentes dentro dos espaços entre as camadas dos filossilicatos contêm os centros básicos que estão disponíveis para que haja formação de complexos com cátions divalentes. Os resultados de sorção obtidos estão listados nas Tabelas 12 e 13.

O filossilicato híbrido de magnésio Mg-AA foi empregado para se remover os cátions Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} de soluções aquosas diluídas. Esse composto apresentou elevada capacidade de remoção dos dois primeiros metais, quando comparado com o níquel, logo, a ordem de sorção é $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. Tal ordem pode ser suportada pela presença do enxofre (base mole) e do nitrogênio, além do oxigênio do grupo carbonila da cadeia orgânica pendente ligada aos espaços lamelares. As isotermas de sorção para os íons: Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} com relação ao composto Mg-AA são mostradas na Figura 90.

Os filossilicatos híbridos que contêm grupos nitrila nas cadeias pendentes, Mg-AN e Mg-AN2, apresentaram maiores capacidades sorptivas com respeito a cátions divalentes. Esses híbridos somente possuem nitrogênios em suas cadeias orgânicas ligadas, de modo que a sorção da Cu^{2+} foi maior do que para Pb^{2+} . A capacidade sorptiva de Mg-AN2 foi maior do que Mg-AN, a qual se relaciona com o elevado grau de funcionalização do primeiro híbrido, como se demonstra por meio da análise elementar do nitrogênio.

No caso do composto Mg-BA esperava-se que este removesse uma variedade de cátions divalentes, tanto duros como moles e de fronteira, em razão das porções orgânicas ligadas dentro das cavidades de tais híbridos conterem o enxofre (base mole), dois nitrogênios (fronteira) e dois

oxigênios (bases duras) na mesma cadeia. Esse híbrido foi empregado para se remover os cátions Pb^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , dando a seqüência sorptiva $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$.

Tabela 12. Quantidade de matéria sorvida (N_f), capacidade sorptiva máxima (N_s), constante de equilíbrio (b) e coeficiente de correlação (r) para a interação de nitratos de metais divalentes (M^{2+}) com as sílicas mesoporosas modificadas, a 298 ± 1 K.

Híbrido	M^{2+}	$N_f / \text{mmol g}^{-1}$	$N_s / \text{mmol g}^{-1}$	b	r
Si-AA	Ni	0,95	1,02	6,13	0,9935
	Cu	1,27	1,07	8,74	0,9982
Si-AA2	Ni	1,06	1,08	17,27	0,9969
	Cu	1,86	1,90	7,56	0,9949
Si-AN	Ni	0,32	0,33	3,97	0,9953
	Cu	2,11	2,47	1,06	0,9934
Si-AN2	Ni	0,59	0,70	3,91	0,9997
	Cu	2,97	3,34	0,51	0,9870
Si-MF	Cu	0,87	0,94	1,29	0,9866
	Ni	0,86	0,81	99,74	0,9887
Si-MF2	Cu	1,25	1,27	7,17	0,9978
	Ni	0,91	0,96	2,17	0,9986
Si-SF	Pb	2,86	2,83	2,79	0,9983
	Cu	1,68	1,70	9,37	0,9985
Si-SF2	Pb	2,75	2,76	3,69	0,9987
	Cu	2,22	1,98	51,35	0,9957

Tabela 13. Número de moles sorvidos (N_f), capacidade máxima de sorção (N_s), constante de equilíbrio (b) e coeficiente de correlação (r) para a interação de nitratos de metais divalentes (M^{2+}) com os filossilicatos de magnésio a 298 ± 1 K.

Matriz	M^{2+}	$N_f / \text{mmol g}^{-1}$	$N_s / \text{mmol g}^{-1}$	b	r
Mg-AA	Pb	2,72	2,95	1,95	0,9983
	Cd	1,02	1,00	25,35	0,9998
	Ni	0,70	0,71	53,38	0,9907
Mg-BA	Pb	5,30	5,40	2,60	0,9953
	Cu	3,82	3,98	3,50	0,9916
	Co	1,60	1,74	1,20	0,9940
Mg-AN	Pb	2,57	2,63	4,03	0,9948
	Cu	4,15	5,08	1,17	0,982
	Cd	1,84	1,85	8,35	0,9952
Mg-AN2	Pb	3,18	3,25	14,32	0,9930
	Cu	6,06	5,99	57,71	0,9958
	Ni	3,44	3,42	3,14	0,9899
Mg-SF	Pb	5,25	5,53	2,62	0,9921
	Cu	2,57	2,67	1,60	0,9838
	Cd	1,61	1,72	7,43	0,9950
Mg-SF2	Pb	6,02	5,94	0,55	0,9894
	Cu	3,88	3,87	11,02	0,9978
Mg-DT	Pb	7,74	7,08	3,25	0,9948
	Cu	3,97	4,01	316,35	0,9988
	Cd	1,85	1,86	73,13	0,9978
Mg-FT	Pb	2,17	2,15	86,29	0,9967
	Cu	3,23	3,25	25,22	0,9987

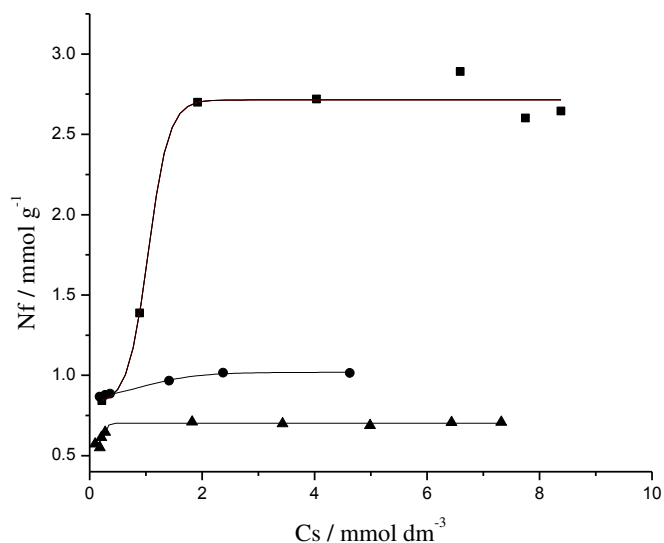


Figura 90. Isotermas de sorção de Pb^{2+} (■), Cd^{2+} (●) e Ni^{2+} (▼) em Mg-AA a 298 ± 1 K.

A ordem observada é difícil de se explicar com base no conceito de dureza e moleza associado à acidez e a basicidade, em razão da análise elementar claramente mostrar que a quantidade de nitrogênio por grama do material híbrido é maior do que o enxofre (base mole). Por esse motivo, seria de se esperar que o cobre seria mais sorvido do que o chumbo.

Os filossilicatos híbridos que contêm grupos nitrila nas cadeias pendentes, Mg-AN e Mg-AN2, apresentaram maiores capacidades sorptivas com respeito a cátions divalentes. Esses híbridos somente possuem nitrogênios em suas cadeias orgânicas ligadas, de modo que a sorção da Cu^{2+} foi maior do que para Pb^{2+} . A capacidade sorptiva de Mg-AN2 foi maior do que Mg-AN, a qual se relaciona com o elevado grau de funcionalização do primeiro híbrido, como se demonstra por meio da análise elementar do nitrogênio.

Os filossilicatos lamelares Mg-SF e Mg-SF contêm o anel tiofênico e um grupo funcional de base de Schiff em suas cadeias orgânicas pendentes. O nitrogênio da base de Schiff e o enxofre do anel tiofênico são excelentes sítios sorptivos para metais pesados. As elevadas sorções dos cátions Pb^{2+} e Cu^{2+} por esses materiais estão em concordância com os resultados da análise elementar.

No caso dos filossilicatos híbridos com tiocarbamato, o Mg-DT apresentou elevada capacidade sorptiva na remoção de chumbo, com pronunciada quantidade que é superior ao total de enxofre e de nitrogênio por grama do material. Isto significa que alguns outros fatores estão envolvidos na sorção independentemente da presença de átomos de nitrogênio e de enxofre das cadeias pendentes. Por outro lado, essa cadeia orgânica ligada à estrutura inorgânica também contém oxigênios do grupo funcional tiocarbamato, os quais podem contribuir no processo de sorção. Outro importante fator que não se pode desconsiderar corresponde à substituição do cátion Mg^{2+} da camada octaédrica por íons Pb^{2+} . Além disso, outra participação não desprezível, pode ser relacionada com a existência da camada tetraédrica da estrutura do filossilicato. Como foi discutida anteriormente, a camada tetraédrica da estrutura dos filossilicatos consiste em tetraedros de silício que estão conectados através de oxigênios em seus ápices. Um sítio reativo associado com esta camada tetraédrica corresponde ao hexágono (ditrigonal) formado pelas bases de tetraedros de silício compartilhando seis ápices. Esta cavidade tem um diâmetro de 0,26 nm e apresenta seis conjuntos de orbitais atômicos que podem ceder pares eletrônicos que estão presentes no anel vizinho de átomos de oxigênio [196]. Estas características estruturais qualificam a cavidade ditrigonal como uma base de Lewis, a qual corresponde a qualquer unidade molecular que emprega orbitais eletrônicos duplamente ocupados ao iniciar uma reação

química [197], neste caso atuando como doador eletrônico. Desse modo, a cavidade formada pelos tetraedros de silício da camada tetraédrica pode auxiliar a sorção de chumbo.

Para o híbrido Mg-FT o grau de funcionalização da cadeia orgânica é baixo em comparação com outros filossilicatos, embora a cadeia orgânica ligada a tal filossilicato contém nitrogênio, enxofre e dois oxigênios. O material híbrido apresentou a maior capacidade sorptiva para o cobre do que para o chumbo. Essa maior capacidade pode ser explicada em razão da presença do nitrogênio (base de fronteira) e dois oxigênios (base dura) na cadeia orgânica pendente. As isotermas de sorção desses materiais estão indicadas no apêndice A.

6.2. Titulação Calorimétrica

O efeito térmico resultante da interação entre os cátions metálicos e os materiais híbridos foi calculado considerando a energética das interações dos íons metálicos (ácidos de Lewis) e dos sítios básicos das matrizes (bases de Lewis) presentes nas cadeias pendentes, com a finalidade de serem obtidas informações energéticas com relação aos processos que ocorrem na interface sólido/líquido, através dos dados termodinâmicos das interações. As interações ácido/base envolvem um valor de energia e podem ser determinadas através da calorimetria solução, utilizando a técnica de titulação (182,167).

A titulação calorimétrica fornece uma curva da potência em função tempo, em que a integração dos picos obtidos possibilita o cálculo dos valores dos efeitos térmicos, permitindo a indicação da saturação dos sítios ativos, podendo confirmar os ensaios realizados pelo método de

batelada. A curva calorimétrica para a sílica mesoporosa modificada Si-AN2 pode ser visualizada na Figura 91.

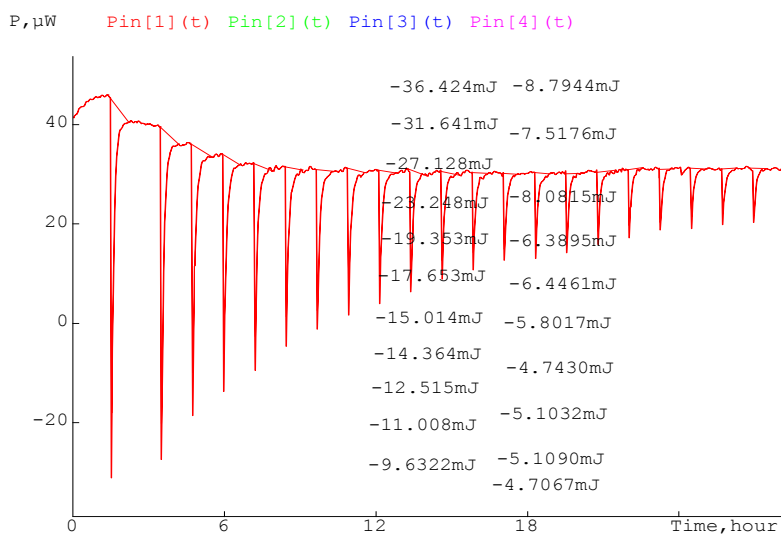
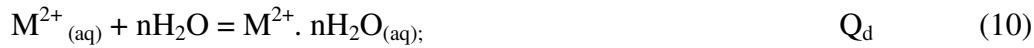


Figura 91. Curva calorimétrica referente à titulação de 0,0195 g de Si-AN2 com solução 0,10 mol dm⁻³ de cobre a 298,15 ± 0,20 K.

A partir da integração da curva da potência em função do tempo podem ser obtidos os valores dos efeitos térmicos interativos, ponto a ponto, para cada incremento do titulante. Essa titulação calorimétrica pode fornecer informação valiosa e relevante a respeito da interação de cátions com centros básicos como o enxofre, o oxigênio e o nitrogênio, os quais possam estar ligados às cadeias pendentes dos materiais híbridos na interface sólido/líquido.

Para se obter os efeitos térmicos resultantes associados a tais interações foram realizados três experimentos calorimétricos separados. O primeiro experimento consiste na obtenção do

efeito térmico com base na interação de uma solução catiônica e o material em suspensão, caracterizando um sistema heterogêneo. O segundo experimento foi realizado para se obter o efeito térmico da diluição da solução catiônica. Esses efeitos térmicos relacionados com um ciclo termodinâmico completo para uma série de titulações envolvem uma suspensão (sp) da sílica mesoporosa híbrida (Hibd) ou dos filossilicatos em soluções aquosas (aq) de cada cátion (M^{2+}), conforme representado através das equações 9 a 12:



Durante cada titulação calorimétrica, o experimento foi realizado em duplicata e os efeitos térmicos da titulação (Q_t), diluição (Q_d) e da hidratação (Q_h) foram determinados para cada ponto. Assim, o efeito térmico resultante (Q_r) da sorção foi obtido por meio da seguinte expressão:

$$\Sigma Q_r = \Sigma Q_t - \Sigma Q_h - \Sigma Q_d \quad (13)$$

Quando o efeito térmico experimental da hidratação para os materiais híbridos sintetizados é nulo ($Q_h = 0$), a equação (13) se reduz a:

$$\Sigma Q_r = \Sigma Q_t - \Sigma Q_d \quad (14)$$

Um exemplo de uma curva calorimétrica de titulação do material Si-AN2 com íons cobre está indicado na Figura 92.

Os efeitos térmicos resultantes para a interação cátion/centro básico foram ajustados à equação de Langmuir modificada, como mostra a equação 15.

$$\frac{\Sigma X}{\Sigma \Delta_r H} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{mono}H} + \frac{\Sigma X}{\Delta_{mono}H} \quad (15)$$

em que ΣX corresponde ao somatório das frações molares da solução catiônica após a sorção e X se relaciona à fração molar obtida para cada ponto de adição do titulante. O parâmetro $\Delta_r H$ corresponde à variação entálpica de sorção integral para cada ponto da titulação calorimétrica, obtido ao se dividir o efeito térmico resultante do processo sorptivo pelo quantidade de matéria do sorbato; K corresponde à constante de proporcionalidade que também inclui a constante de equilíbrio. O parâmetro $\Delta_{mono}H$ se relaciona ao efeito térmico de formação de uma monocamada ao longo da interface do material.

Um exemplo de uma representação gráfica da variável $\Sigma X/\Delta_r H$ em função do ΣX para o íon Cd^{2+} relacionado ao material híbrido Si-AN está indicado na Figura 93, a qual fornece valores de $\Delta_{mono}H$ e de K , obtidos a partir dos coeficientes angular e linear do modelo linear da isoterma calorimétrica, ajustado aos pontos experimentais. A variação entálpica de sorção (ΔH) foi calculada por meio da seguinte expressão:

$$\Delta H = \Delta_{mono}H / N_s \quad (16)$$

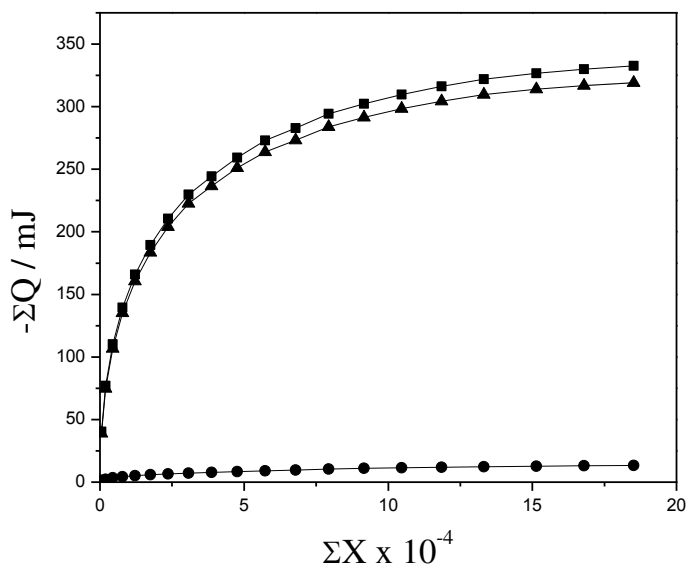


Figura 92. Curva de titulação calorimétrica de cobre com Si-AN2, sendo apresentados os efeitos térmicos integrais da titulação Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

Com base nos valores de K, as energias de Gibbs foram calculadas por meio da expressão:

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (17)$$

O valor da variação entrópica pode ser calculado por meio da equação 18:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

Com os dados obtidos através das isotermas de sorção e da titulação calorimétrica podem-se avaliar os efeitos térmicos das interações dos íons metálicos com os materiais híbridos.

Os valores das grandezas termodinâmicas são obtidos através das equações 16 a 18, cujos resultados estão listados nas Tabelas 14 e 15.

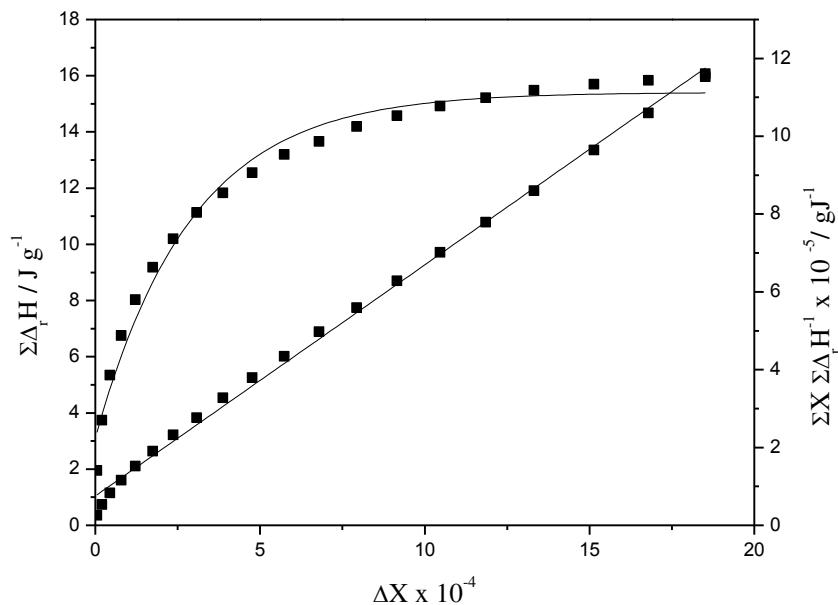


Figura 93. Isoterma de titulação calorimétrica de cobre ($0,1000 \text{ mmol dm}^{-3}$) com Si-AN2. A forma linearizada foi obtida para temperatura igual a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$.

Todos os sistemas estudados apresentam valores de constante de equilíbrio que indicam a formação de complexos ao longo das superfícies dos híbridos, envolvendo os centros básicos, o que se reflete nos valores negativos obtidos para a variação de energia livre (ΔG), o que indica que os processos avaliados são espontâneos.

Os dados das Tabelas 14 e 15 mostram claramente que as interações dos cátions divalentes com o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio, presentes nas moléculas orgânicas pendentes ligadas às estruturas inorgânicas correspondem a processos espontâneos. Com relação

à variação de energia livre, ΔG , há uma contribuição favorável a esta grandeza graças aos valores negativos de variação entálpica e também aos valores positivos de variação entrópica ΔS .

Tabela 14. Valores das grandezas termodinâmicas relacionadas com as interações dos cátions com as sílicas mesoporosas modificadas a $298,15 \pm 0,20$ K.

Matriz	M^{2+}	$-\Delta H / kJ mol^{-1}$	$ln K$	$-\Delta G / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / J mol^{-1} K^{-1}$
Si-AA	Cu	$14,72 \pm 0,01$	8,74	$21,7 \pm 0,2$	23 ± 1
Si-AA2	Ni	$11,41 \pm 0,02$	8,18	$20,3 \pm 0,3$	29 ± 2
	Cu	$7,92 \pm 0,01$	9,00	$22,3 \pm 0,4$	48 ± 2
Si-AN	Ni	$14,93 \pm 0,02$	8,96	$22,2 \pm 0,2$	24 ± 1
	Cu	$6,23 \pm 0,01$	8,61	$21,4 \pm 0,2$	50 ± 1
Si-AN2	Ni	$12,84 \pm 0,03$	8,42	$20,9 \pm 0,2$	27 ± 1
	Cu	$4,77 \pm 0,02$	8,97	$22,2 \pm 0,45$	58 ± 2
Si-SF	Pb	$3,16 \pm 0,02$	9,67	$24,0 \pm 0,4$	69 ± 2
	Cu	$5,10 \pm 0,01$	9,95	$24,7 \pm 0,5$	65 ± 3
Si-SF2	Cu	$4,05 \pm 0,08$	9,7	$24,1 \pm 0,7$	67 ± 2

Tabela 15. Valores das grandezas termodinâmicas relacionadas com a as interações dos cátions com os filossilicatos a $298,15 \pm 0,20$ K.

Matriz	M ²⁺	$-\Delta H / kJ mol^{-1}$	$ln K$	$-\Delta G / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / J mol^{-1} K^{-1}$
MgAA	Pb	$1,62 \pm 0,02$	9,09	$22,6 \pm 0,2$	70 ± 1
	Cd	$9,29 \pm 0,02$	8,31	$20,6 \pm 0,4$	37 ± 2
	Ni	$9,93 \pm 0,01$	8,69	$21,5 \pm 0,3$	38 ± 2
MgBA	Pb	$3,53 \pm 0,01$	7,08	$17,6 \pm 0,1$	47 ± 1
	Cu	$4,48 \pm 0,02$	8,84	$21,9 \pm 0,3$	58 ± 2
	Co	$4,03 \pm 0,02$	8,45	$21,0 \pm 0,1$	57 ± 1
Mg-SF	Pb	$5,31 \pm 0,01$	7,06	$17,5 \pm 0,3$	40 ± 2
	Cu	$2,91 \pm 0,02$	8,75	$21,7 \pm 0,2$	63 ± 2
	Cd	$3,34 \pm 0,01$	9,82	$24,3 \pm 0,4$	70 ± 3
Mg-SF2	Pb	$3,08 \pm 0,01$	8,80	$21,8 \pm 0,2$	62 ± 1
	Cu	$6,53 \pm 0,03$	10,59	$26,2 \pm 0,3$	66 ± 2
Mg-AN	Pb	$15,10 \pm 0,04$	7,59	$18,8 \pm 0,2$	12 ± 1
Mg-AN2	Pb	$10,70 \pm 0,02$	7,09	$17,6 \pm 0,2$	23 ± 1
	Cu	$6,46 \pm 0,01$	7,46	$18,5 \pm 0,4$	40 ± 2
Mg-DT	Pb	$2,90 \pm 0,01$	8,82	$21,9 \pm 0,1$	63 ± 1
	Cu	$4,01 \pm 0,02$	8,58	$21,2 \pm 0,3$	57 ± 2
	Cd	$8,50 \pm 0,01$	8,96	$22,2 \pm 0,3$	46 ± 2
Mg-FT	Pb	$12,34 \pm 0,02$	8,35	$20,7 \pm 0,7$	28 ± 2

Os valores entrópicos positivos sugerem um aumento na desorganização final dos sistemas após os processos de sorção, sendo que a desorganização do sistema se relaciona com o deslocamento de moléculas do solvente, inicialmente sendo estabelecido através da existência

ligações de hidrogênio com os centros básicos presentes nas cadeias pendentes dos híbridos. O deslocamento de moléculas de água ligadas à esfera de coordenação dos cátions também contribui para os valores entrópicos positivos. Quando as interações cátion/centro básico se estabelecem com o progresso da reação na interfase sólido/líquido, moléculas de água são deslocadas à solução catiônica, causando certa desordem, ocorrendo assim um aumento da entropia do sistema. Comportamento similar também é observado para efeitos interativos envolvendo sistemas heterogêneos similares [198].

Os dados termodinâmicos obtidos indicam que há um favorecimento das interações dos cátions com os centros básicos, para todos os materiais híbridos sintetizados.

7. Conclusão

A sílica mesoporosa do tipo SBA-15 foi sintetizada com sucesso através do copolímero tribloco P₁₂₃. A análise SAXS mostrou que essa sílica e suas formas funcionalizadas têm a estrutura hexagonal 2D em grupo espacial *p6mm*. O filossilicato híbrido inorgânico-orgânico de magnésio, com estrutura similar ao talco, foram obtidas através das reações de hidrólise e condensação de novos agentes sililantes com nitrato de magnésio em condições ambientes.

A funcionalização de SBA-15 e a presença de cadeias orgânicas pendentes dentro do espaço lamelar do filossilicatos de magnésio foram confirmados por análise elementar e pelas espectroscopias na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear dos núcleos de carbono e silício.

As isotermas de sorção de nitrogênio das sílicas SBA-15 quimicamente modificadas mostraram um decréscimo em volumes de poros e áreas superficiais BET, quando comparadas com a sílica SBA-15 pura.

Os dados de difratometria de raios X dos filossilicatos estão de acordo com aumento das distâncias basais em relação, ao então, talco natural. Esse aumento pode ser explicado pela presença da cadeia orgânica covalentemente ligada à estrutura inorgânica, que se distribui no interior da cavidade lamelar, que está diretamente relacionado com o acréscimo do tamanho da cadeia orgânica do agente sililante, utilizado na síntese.

Tanto as sílicas como os filossilicatos organofuncionalizados foram aplicados na remoção de cátions de solução aquosa. Em geral, os filossilicatos mostraram ter maior capacidade do que as sílicas na remoção, que deve estar relacionado com o grau de funcionalização dos respectivos agentes sililantes. Tendo em mente a aplicação do modelo de Langmuir em condições ambientes, os filossilicatos contendo centros básicos de enxofre dispostos no espaço interlamelar demonstraram maior efetividade com o cátion de chumbo no processo de sorção, em comparação com cobre, cádmio, níquel ou cobalto. Entre as sílicas mesoporosas modificadas quimicamente, aquela com a base de Schiff e com grupos nitrila também demonstra maior eficiência na sorção de cobre, quando comparadas com as sílicas modificadas com o grupo amida. A capacidade do níquel com as sílicas funcionalizadas com amida foi maior do que aquelas que contém o grupo nitrila.

Os estudos termodinâmicos da sorção de cátions divalentes através da titulação calorimétrica mostram que as interações cátion/centro básico na interface sólido/líquido foram espontâneos e favoráveis, como refletem os valores negativos da energia de Gibbs, os resultados exotérmicos das entalpias e os dados positivos de entropias.

8. Referências

1. Y. H. Han, A. Taylor, M. D. Mantle, K. M. Knowles, *J. Non-Cryst. Solids*, 353 (2007) 313.
2. B. J. F. Bruet, H. J. Qi, M. C. Boyce, R. Panas, K. Tai, L. Frick, C. Ortiz, *J. Mater. Res.*, 20 (2005) 2400.
3. H. Van Olphen, *Science*, 154(1966) 645.
4. M. J. Yacaman, L. Rendon, J. Arenas, M. C. S. Puche, *Science*, 273 (1996) 223.
5. P. G. Romero, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 63-174.
6. C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3061.
7. C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 35.
8. L. Zhao, B. Yan, Q. Wang, *Monats. Chem.*, 136 (2005) 1545.
9. C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.*, 18 (1994) 1007.
10. J. E. Gieseking, *Soil Sci.*, 47 (1939) 1.
11. S. B. Hendricks, *J. Phys. Chem.*, 45 (1941) 65.
12. W.F. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 975.
13. D. M. C. MacEwan, *Nature*, 154 (1944) 577.
14. B. K. G. Theng: *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Adam Hilger Ltd., London, 1974.
15. A. Rausell-Colom, J. M. Serratosa: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, ed A. C. D. Newman, The Mineralogical Society, London, 1987.
16. S. Yariv: in *Organo-clay Complexes and Interactions*, eds S. Yariv and H. Cross, Marcel Dekker Inc., New York, 2002.

17. J. W. De Haan, H. M. van den Bogaert, J. J. Ponjeé, L. J. M. van de Ven, *J. Colloid Interface Sci.*, 110 (1986) 591.
18. M. Abboud, M. Turner, E. Duguet, M. Fontanille, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1527.
19. T. Seçkin, A. Gültek, Y. Onal, E. Yakinci, I. Aksoy, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 265.
20. H. P. Eugster, *Science*, 157 (1967) 1177.
21. J. M. Rojo, E. Ruiz-Hitzky, J. Sanz, J. M. Serratos, *Rev. Chim. Miner.*, 20 (1983) 807.
22. J. D. Mackenzie, Y. J. Chung, and Y. Hu. *J. Non-Cryst. Solids*, 147&148 (1992) 271.
23. E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie. *Mater. Res. Soc. Bull.*, 12 (1987) 29.
24. D. Avnir, D. Levy, R. Reisfield. *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5954.
25. C. J. T. Landry nad B. K. Coltrain. *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 32 (1991) 514.
26. B. M. Novak, N. Ellsworth, T. I. Wallow, and C. Davies. *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 31 (1990) 698.
27. F. Suzuki, K. Onozato, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39 (1990) 371.
28. I. A. David, G. W. Scherer, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 32 (1991) 530.
29. G. Phillip, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1984) 283.
30. K. S. W. Singh, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
31. F. Schutt, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 3604.
32. A. Corma, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2373.
33. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
34. P. Behrens, *Adv. Mater.*, 5 (1993) 127.
35. F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutarte, *Microporous Mater.*, 10 (1997) 283.

36. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988.
37. S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 680.
38. J. H. Fendler, E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, 1975.
39. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176.
40. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature*, 368 (1994) 317.
41. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267 (1995) 865.
42. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024.
43. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
44. M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 756.
45. E. M. Flaigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 13.
46. B. M. Lok, T. R. Cannon, C. A. Messina, *Zeolites*, 3 (1983) 282.
47. C. F. Cheng, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.*, 244 (1995) 117.
48. C. Y. Chen, S. L. Burkett, H-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, 2 (1993) 27.
49. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
50. A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science*, 267 (1995) 1138.

51. A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 3596.
52. G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schuth, *Mol Cryst Liq Cryst.*, 240 (1994) 187.
53. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, 368 (1994) 317.
54. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176.]
55. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267 (1995) 865.
56. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2068.
57. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 271 (1996) 1267.
58. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269 (1995) 1242.
59. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988.
60. S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.*, (1996) 1367.
61. D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, (1996) 1961.
62. T. Maschmeyer, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 3 (1998) 71.
63. A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 1403.
64. J. H. Clark, D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 8 (1998) 853.
65. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 3216.
66. R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Roser, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 3532.
67. R. Anwander, C. Palm, J. Stelzer, O. Groeger, G. Engelhardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117 (1998) 135.
68. K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2950.

69. X. S. Zhao, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1556.
70. A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.*, **62** (1997) 749.
71. C. P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 5503.
72. C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.*, 18 (1994) 1007.
73. D. Sims, S. L. Burkett, S. Mann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 431 (1996) 77.
74. Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1147.
75. M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 4090.
76. R. N. Rothan, C. DeArmitt, *Plast. Addit. Comp*, 4 (2002) 12.
77. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 26 (2003) 699.
78. S. Yariv, H. Cross, “*Organo-Clay complexes and Interactions*”, Marcel dekker, New York, (2002).
79. G. Brown, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 311 (1984) 221.
80. L. A. Noll, *Colloids Surf.*, 26 (1987) 43.
81. E. W. Radoslovich, K. Norish, *Am. Mineral.*, 47 (1962) 559.
82. P. Liu, *Appl. Clay Sci.*, 38 (2007) 64.
83. B. Velde, “*Introduction to clay Minerals*”, Chapman & Hall, Londres, (1992).
84. R. V. Gaines, *et al.*, “*Dana's New Mineralogy*”, Wiley & Sons, New York, (1997).
85. D. Perkins, “*Mineralogy*”, Prentice Hall, New Jersey, (2002).
86. H. Katz, J.V. Milewski, “*Handbook of Fillers for Plastics*”, van Nostrand Reinhold, New York, (1987).
87. R. L. Virta, “*Talc and Pyrophyllite*”, U.S. Geological Survey, (2002).
88. J. H. Rayner, G. Brown, *Clays Clay Miner.*, 21 (1973) 103.
89. W. Ward, J.M. Phillips, *Surf. Sci.*, 25 (1971) 379.

90. J. R. F. Giese, *Clays Clay Miner.*, 26 (1978) 51.
91. S. Okuda, *Int. Clay Conference*, (1969).
92. J. R. F. Giese, *Clays Clay Miner.*, 23 (1974) 165.
93. K. E. Bremmell, J. Addai-Mensah, *J. Colloid Interface Sci.*, 283 (2005) 385.
94. W. A. Deer, “*Rock-Forming Minerals - Sheet Silicates*”, Longmans, New York, 3 (1962).
95. B. Perdikatsis, H. Burzlauff, *Z. Kristallogr.*, 156 (1981) 177.
96. M. Wesolowski, *Thermochim. Acta*, 78 (1984) 395.
97. J. J. Hemley, J. W. Montoya, C. L. Christ, P. B. Hostetler, *Am. J. Sci.*, 277 (1977) 322.
98. F. Martin, P. Micoud, L. Delmotte, C. Marichal, R. Le Dred, P. de Parseval, A. Mari, J.-P. Fortune, S. Salvi, D. Beziat, O. Grauby, J. Ferret, *Can. Mineral.*, 37 (1999) 997.
99. S. Petit, F. Martin, A. Wiewiora, P. Parseval, A. Decarreau, *Am. Mineral.*, 89 (2004) 319.
100. F. Martin, E. Ferrage, S. Petit, P. Parseval, L. Delmotte, J. Ferret, D. Arseguel, S. Salvi, *Eur. J. Mineral.*, 18 (2006) 641.
101. A. L. Faria, C. Airoidi, F. G. Doro, M. G. Fonseca, M. D. Assis, *Appl. Catal., A*, 268 (2004) 217.
102. Y. Fukushima, M. Tani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 241.
103. N. T. Whilton, S. L. Burkett, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 1927.
104. K. A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits, J. V. Muntean, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3766.
105. C. R. Silva, M. G. Fonseca, J. S. Barone, C. Airoidi, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 175.
106. J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 297 (2006) 95.
107. J.-C. Gallego, M. Jaber, J. Mische-Brendle, C. Marichal, *New J. Chem.*, 32 (2008) 407.
108. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 277.

109. J. M. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, P. Dubois, *Macromol. Mater. Eng.*, 293 (2008) 310.
110. J. F. Alcover, R. F. Giese, *Clay Miner.*, 21 (1986) 159.
111. D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, T. F. O'Dwyer, *Biores. Technol.*, 99 (2008) 6709.
112. P. N. Cheremisinoff, "Encyclopedia of Environmental Control Technology: Wastewater Treatment Technology", Gulf Publishing Company, Houston, Texas, Vol. 3 (1989).
113. M. Patra, N. Bhowmik, B. Bandopadhyay, A. Sharma, *Environ. Exp. Bot.*, 52 (2004) 199.
114. J. O. Grimalt, M. Ferrer, E. Macpherson, *Sci. Total Environ.*, 242 (1999) 3.
115. A. Kudo, Y. Fujikawa, S. Miyahara, J. Zheng, H. Takigami, M. Sugahara , T. Muramatsu, *Water Sci. Technol.*, 38 (1998) 187.
116. A. H. Smith, E. O. Lingas, M. Rahman, *Bull. World Health Org.*, 78 (2000) 1093.
117. I. L. Agadic, M. K. Mitchell, B. R. Payne, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001) 984.
118. D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T. F. O'Dwyer, *Bioresour. Technol.*, 99 (2008) 6709.
119. A. B. Ishaque, L. Johnson, T. Gerald, D. Boucaud, J. Okoh, P. B. Tchounwou, *Int. J. Environ. Res. Publ. Health*, 3 (2006) 118.
120. J. G. Reinhold, *Clin. Chem.*, 21 (1975) 476.
121. S. J. S. Flora, M. Mittal, A. Mehta, *Indian J. Med. Res.*, 128 (2008) 501.
122. T. Lech, J. K. Sadlik, *Biol. Trace. Elem. Res.*, 118 (2007) 10.
123. T. Theophanides, J. Anastassopoulou, *Crit. Rev. Oncology/Haematology*, 42 (2002) 57.
124. M. Kim, *Food Addit. Contam.*, 8 (2004) 763.
125. I. E. Agbozu, I. K. E. Ekweozor , K. Opuene, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 4 (2007) 93.
126. S. A. Ray, M. K. Ray, *Al Ameen, J. Med. Sci.*, 2 (2009) 57.

127. L. D. White, D. A. C. Slechta, M. E. Gilbert, E. T. Castiglioni, N. H. Zawia, M. Virgolini, A. R. George, S. M. Lasley, Y. C. Qian, M. R. Basha, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 225 (2007) 1.
128. H. Needleman, *Annu. Rev. Med.*, 55 (2004) 209.
129. H. A. Ruff, M. E. Markowitz, P. E. Bijur, J. F. Rosen, *Environ. Health Perspect.*, 104 (1996) 180.
130. J. Bressler, K. A. Kim, T. Chakraborti, G. Goldstein, *Neurochem. Res.*, 24 (1999) 595.
131. B. P. Lanphear, K. Dietrich, P. Auinger, C. Cox, *Publ. Health Rep.*, 115 (2000) 521.
132. F. K. Manesh, H. C. Gonick, E. W. Weiler, B. Prins, M. A. Weber, R. E. Purdy, *Am. J. Hypertens.*, 6 (1993) 723.
133. M. D. Poprawa, K. K. Sawicka, *Environ. Res.*, 96 (2004) 72.
134. R. P. Sharma, J. C. Street, *J. Am. Vet. Med. Assoc.*, 177 (1980) 149.
135. I. Lancranjan, H. I. Popescu, O. G. A Vanescu, I. Klepsch, M. Serbanescu, *Arch. Environ. Health*, 30 (1975) 396.
136. M. J. J. Ronis, T. M. Bedger, S. J. Shema, *J. Toxicol. Environ. Health*, 54 (1998) 101.
137. H. L. Needleman, D. Bellinger, *Annu. Rev. Publ. Health*, 12 (1991) 111.
138. Committee on Environmental Health, American Academy of Pediatrics, *Pediatrics*, 92 (1993) 176.
139. H. L. Needleman, M. A. Schell, D. Bellinger, A. Leviton, E. N. Allred, *N. Engl. J. Med.*, 322 (1990) 83.
140. S. Hideaki, A. Yasutake, T. Hirashima, Y. Takamure, T. Kitano, M. P. Waalkes, *Toxicol. Vitro*, 22 (2008) 338.

141. J. P. Buchet, R. Lauwerys, A. Vandewoerde, J. M. Pycke, *Food Chem. Toxicol.*, 21 (1983) 19.
142. A. S. Yousif, A. A. Ahmed, *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, 3 (2009) 078.
143. R.C. Schrodén, M. Al-Daous, S. Sokolov, B.J. Melde, J.C. Lytle, A. Stein, M.C. Carbajo, J.T. Fernández, E.E. Rodríguez, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3261.
144. L. Hartinger, “*Handbook of Effluent Treatment and Recycling for the Metal Finishing Industry*”, Finishing Publication Ltd., Stevenage, (1994).
145. T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. H. Lo, S. Babel, *Chem. Eng. J.*, 118 (2006) 83.
146. Y. H. Wang, S. H. Lin, R. S. Juang, *J. Hazard. Mater.*, 102 (2003) 291.
147. J. Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 14308.
148. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361.
149. N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier, *Water Res.*, 37 (2003) 3079.
150. P. C. Gravelle, *Thermochim. Acta*, 96 (1985) 365.
151. A. E. Duisterwinkel, J. J. G. M. Van Bokhoven, *Thermochim. Acta*, 256 (1995) 17.
152. L. M. Nunes, C. Airoidi, *Solid State Chem*, 154 (2000) 557.
153. D. A. Oliveira, N. Barros, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 471 (2008) 86.
154. I. S. Lima, E. S. Ribeiro, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 29 (2006) 501.
155. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 359 (2000) 1.
156. L. N. H. Arakaki, M. G. Fonseca, E. C. Silva Filho, A. P. M. Alves, K. S. Sousa, A. L. Silva, *Thermochim. Acta*, 450 (2006) 12.
157. L. N. H. Arakaki, A. P. M. Alves, E. C. da Silva Filho, M. G. Fonseca, S. F. Oliveira, J. G. P. Espínola, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 453 (2007) 72.
158. C. Airoidi, L. N. H. Arakaki, L. N. H., *Polyhedron*, 20 (2001) 929.

159. O. A. Monteiro Jr., C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 212 (1999) 212.
160. D. L. Guerra, C. Airoidi, K. S. Sousa, *Applied Surf. Sci.*, 254 (2008) 5157.
161. M. Kosmulski, *Colloids Surf.*, 83 (1994) 273.
162. D. G. Kurt, T. Bein, *Langmuir*, 9 (1993) 2965.
163. K. N. Marsh, P. A. G. O'Hare, "Solution Calorimetry", Blackwell Scientific Publications, London, (1994)].
164. C. Mukherjee, A. K. Misra, *Lett. Org. Chem.*, 4 (2007) 54.
165. B. D. Mather, K. Viswanathan, K. M. Miller, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.*, 31 (2006) 487.
166. L. Ukrainczyk, R.A. Bellman, A.B. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, 107 (1997) 531.
167. C.B.A. Lima, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 400 (2003) 51.
168. P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 101.
169. A. D. Skoog, J. J. Leary, "Principles of Instrumental Analyses", Saunders publishing, New York (1992).
170. K. S. W.Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
171. C. Michev, H. Huwe, T. Tsoncheva, D. Paneva, M. Dimitrov, I. Mitov, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.*, 8 (2005) 333.
172. L. Reimer, "Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis", Berlin; Hong Kong, Springer, (1998)].
173. D. Pavia, G. Lampman, G. Griz, "Introduction to Spectroscopy", Harcourt College Publishers, USA, (2001).
174. C.R.Silva, I.C.S.F. Jardim, C. Airoidi, *J. Chromatogr. A.*, 913 (2001) 65.

175. C. R. Silva, I. C. S. F. Jardim, C. Airoidi, *J. Chromatogr. A.*, 987 (2003) 129.
176. I. J. Patel, S. J. Parmar, *E. J. Chem.*, 7 (2010) 617.
177. A. S. O. Moscofian, C. Airoidi, *J. Hazard. Mater.*, 160 (2008) 63.
178. M. Richard, S. Vilminot, M. Guillot, M. Kurmoo, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3829.
179. K. Fujii, S. Hayashi, H. Kodama, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1189.
180. 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, V. N. Parmon, *Mat. Res. Innovat.*, 4 (2001) 251.
181. A. Worayingyoung, P. Kangvansura, S. Ausadasuk, P. Prasertthdam, *Colloids Surf. A*, 315 (2008) 217.
182. V. S. O. Ruiz, G. C. Petrucelli, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 2338.
183. V. S. O. Ruiz, C. Airoidi, *J. Thermal Anal. Cal.*, 71 (2003) 459.
184. M. E. Smith, E. R. H. van Eck, *Progr. Nucl. Res. Spectr.*, 34 (1999) 159.
185. A. S. O. Moscofian, C. R. Silva and C. Airoidi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 107 (2008) 113.
186. D. E. Leyden, *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Ed. Gordon and Breach Science, London, (1986).
187. M. G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1457.
188. M. Luhmer, J. B. d'Espinose, H. Hommel, A. P. Legrand, *Magn. Reson. Chem.*, 14 (1996) 911.
189. S. L. Burkett, A. Press, S. Mann, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1071.
190. T. Dabadie, A. Ayral, C. Guizard, L. Cot, P. Lacanb, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 1789.
191. N. Petkov, N. Stock, T. Bein, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10737.

192. C. Yang, H. Shue, K. Chao, *Adv. Funct. Mater.*, 12 (2002) 143.
193. R. F. Farias, C. Airoidi, *J. Thermal Anal. Calorim.*, 53 (1998) 51.
194. I. Eswaramoorthi, A. K. Dalai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 93 (2006) 1.
195. L. Chen, Y. M. Wang, M. Y. He, *J. Porous Mater.*, DOI: 10.1007/s10934-010-9372-6.
196. G. Sposito, "*The surface chemistry of soil*", Oxford University Press, (1984).
197. W. B. Jensen, "*The Lewis Acid-Base Concept*", John Wiley and Sons, Newyork, (1980).
198. F.J.E.V. Oliveira, E.C.S. Filho, M. A. Melo, C. Airoidi, *Surf. Sci.*, 603 (2009) 2200.

APÊNDICE A

Isotermas de sorção

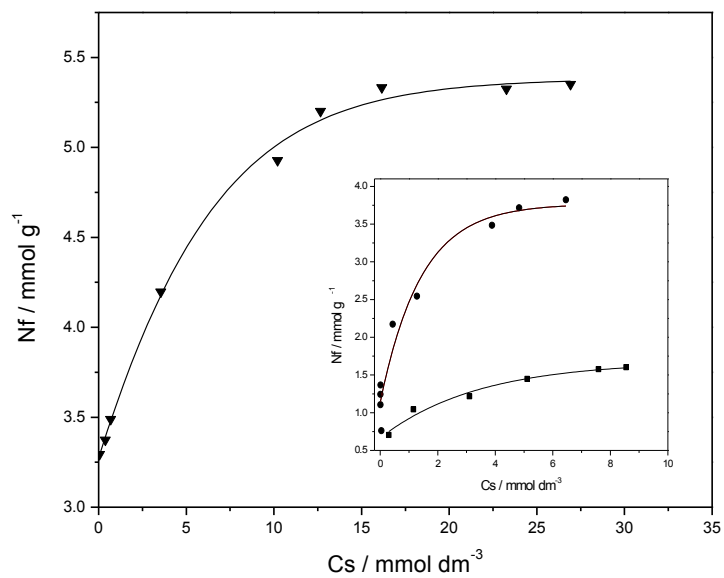


Figura A1. Isotermas de sorção de Pb^{2+} (\blacktriangledown) Cu^{2+} (\bullet) e Co^{2+} (\blacksquare) em Mg-BA

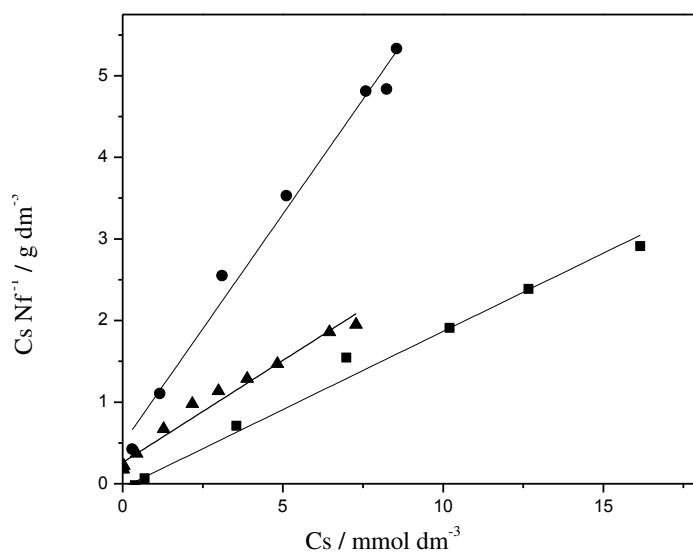


Figura A2. Linearização das isotermas obtidas para Cu^{2+} (\blacktriangleleft), Co^{2+} (\bullet) e Pb^{2+} (\blacksquare) na material

Mg-BA.

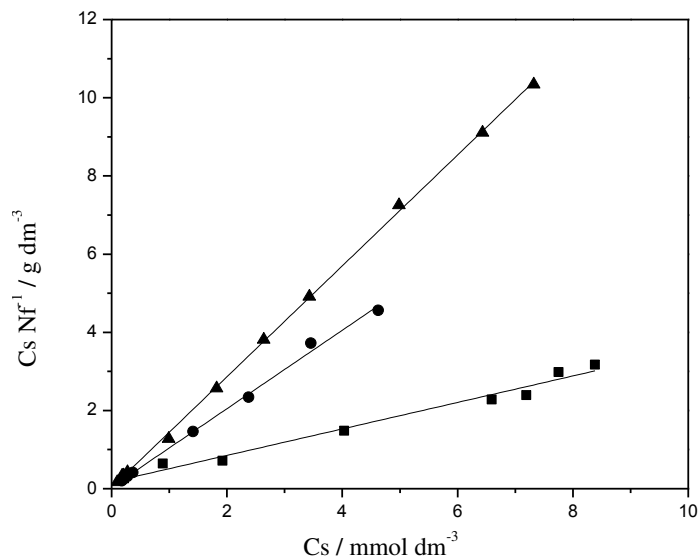


Figura A3. Linearização das isotermas obtidas para Ni^{2+} (◄), Cd^{2+} (●) e Pb^{2+} (■) na material *Mg-AA*.

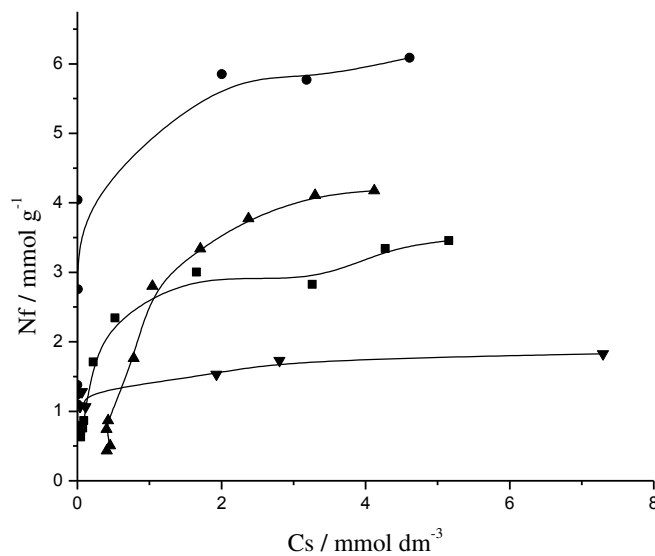


Figura A4. Isotermas de sorção de Cd^{2+} (▼) Cu^{2+} (▲) na matial *Mg-AN* e Isotermas de sorção de Cu^{2+} (●) e Ni^{2+} (■) na material *Mg-AN2*

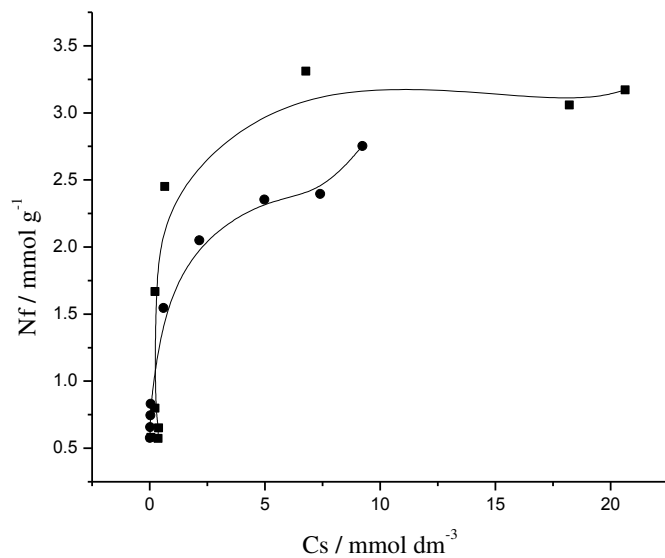


Figura A5. *Isotermas de sorção de Pb^{2+} na Material Mg-AN (●) e Mg-AN2 (■).*

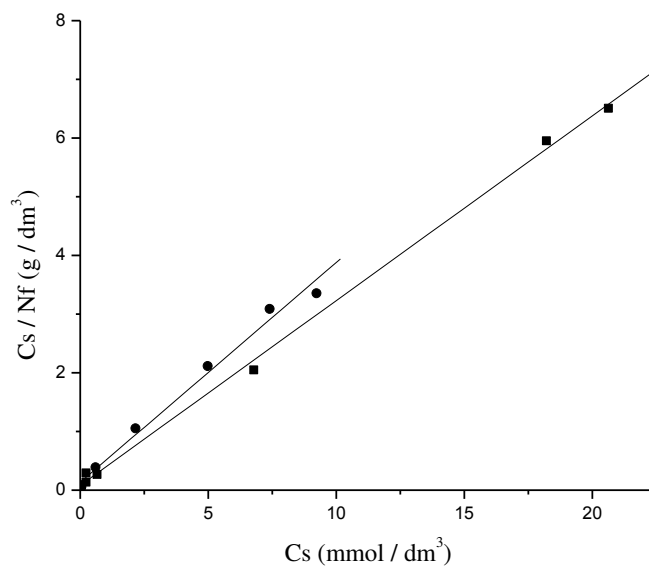


Figura A6. *Linearização das isotermas obtidas para Pb^{2+} na material Mg-AN (●) Mg-AN2 (■)*

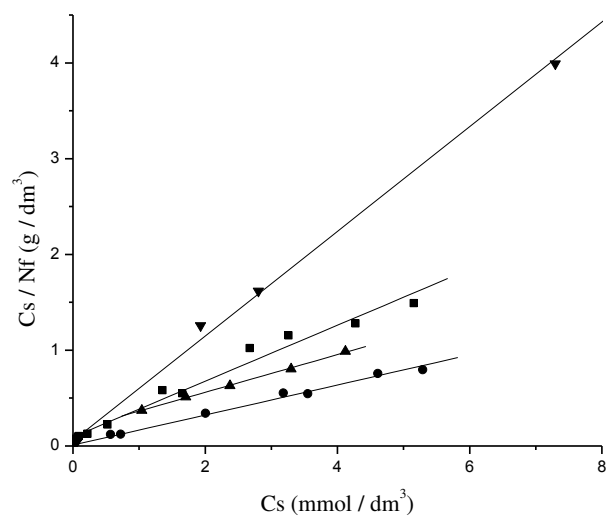


Figura A7. Linearização das isotermas obtidas para Cu^{2+} (●) e Cd^{2+} (▶) na material Mg-AN e Linearização das isotermas obtidas para Cu^{2+} (◄) e Ni^{2+} (■) na material Mg-AN2

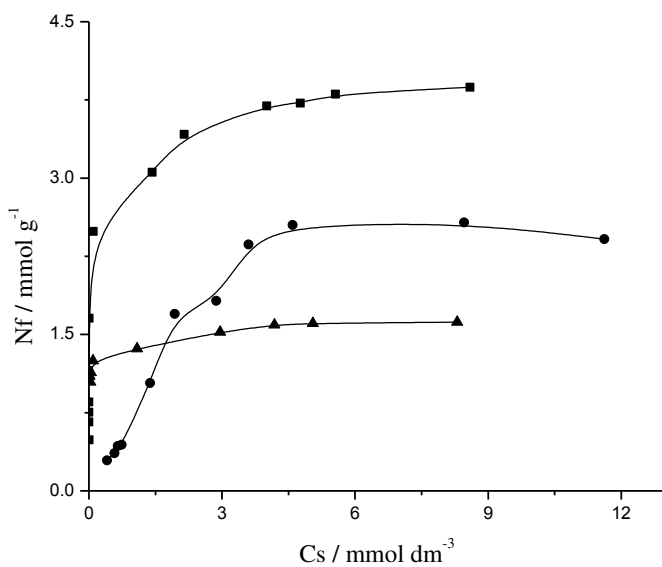


Figura A8. Isotermas de sorção de Cu^{2+} (■) na matial Mg-SF2 e isotermas de sorção de Cu^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) na material Mg-SF.

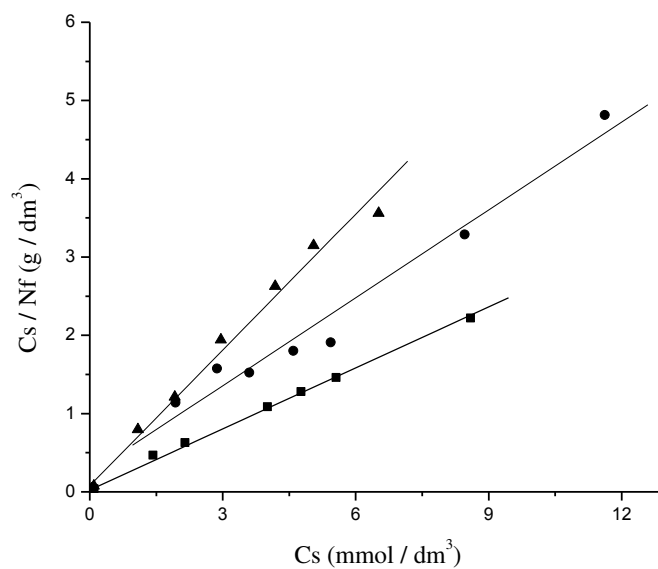


Figura A9. Linearização das isotermas obtidas para Cu^{2+} (●) na material Mg-SF2 e Linearização das isotermas obtidas para Cd^{2+} (◄) e Cu^{2+} (■) na material Mg-SF.

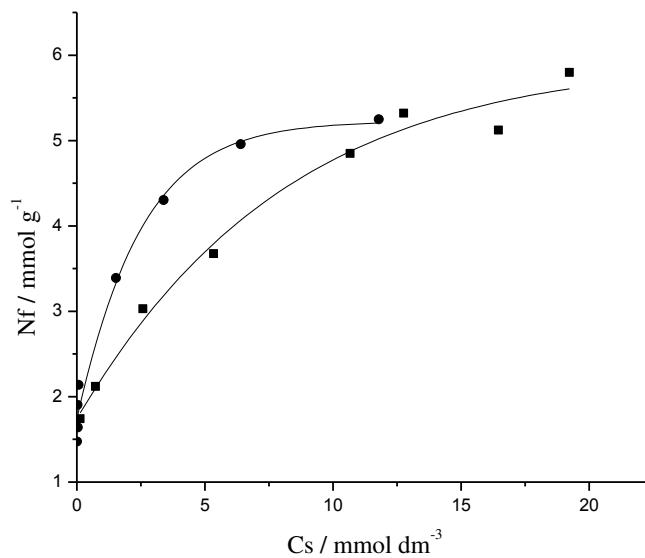


Figura A10. Isotermas de sorção de Pb^{2+} na Material Mg-SF (●) e Mg-SF2 (■)

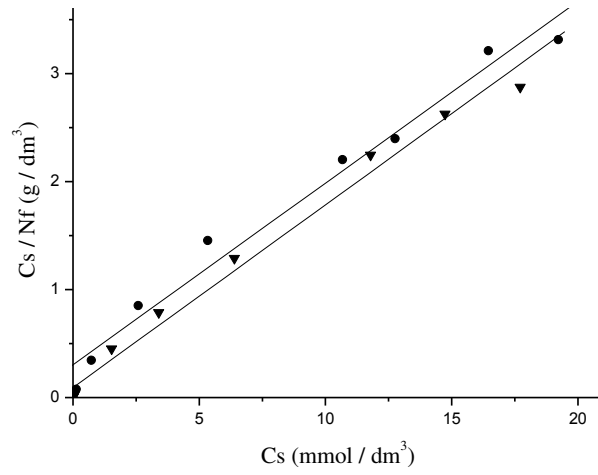


Figura A11. Linearização das isotermas obtidas para Pb^{2+} na material Mg-SF2 (●) e Mg-SF (▼).

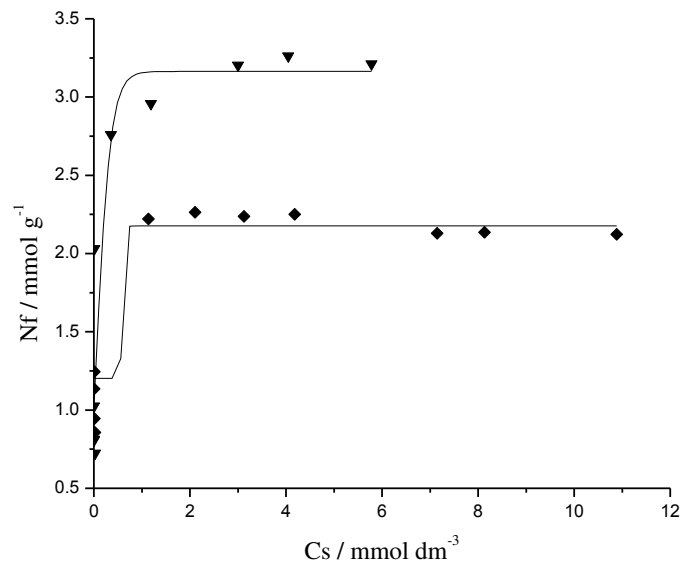


Figura A12. Isotermas de sorção de Pb^{2+} (●) e Cu^{2+} (■) na material Mg-FT.

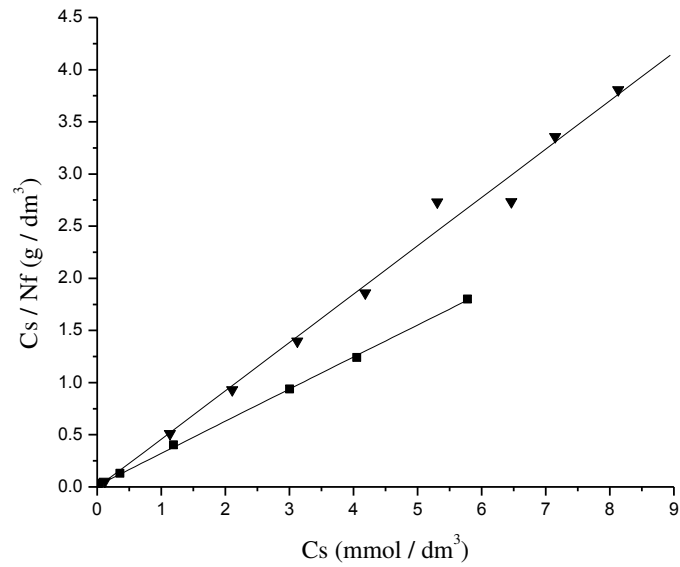


Figura A13. Linearização das isotermas obtidas para Pb^{2+} (●) e Cu^{2+} (■) na material Mg-FT.

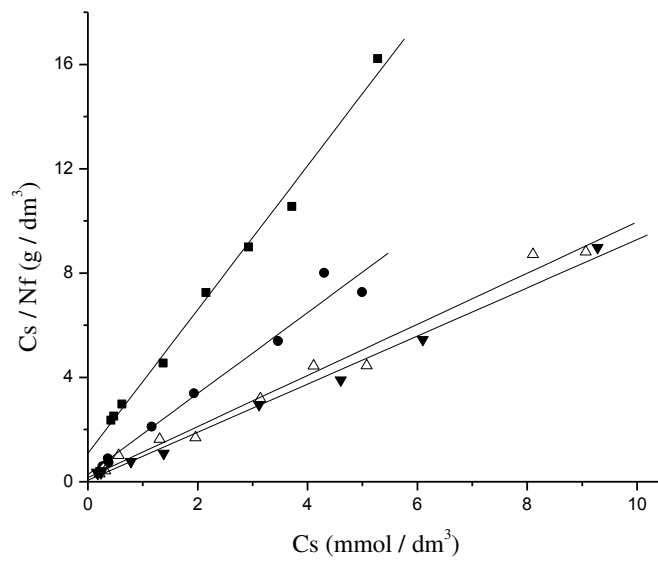


Figura A14. Linearização das isotermas obtidas para Ni^{2+} na material Si-AN (■), Si-AN2 (●), Si-AA (Δ) e Si-AA2 (▶).

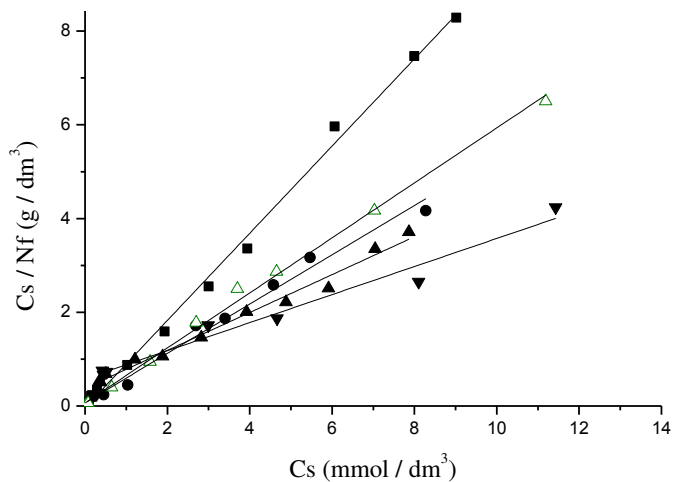


Figura A15 . Linearização das isothermas obtidas para Cu^{2+} na sílica mesoporosa modificada, Si-AA (■), Si-AA2 (●), Si-AN (◄), Si-AN2 (►) e Si-SF (Δ).

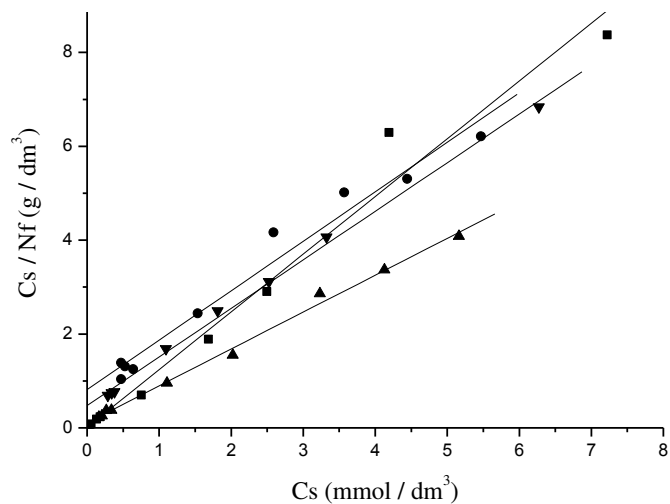


Figura A16. Linearização das isothermas obtidas para Ni^{2+} (■) e Cu^{2+} (●) na sílica mesoporosa modificada (Si-MF), e Linearização para Ni^{2+} (►) e Cu^{2+} (◄) na material Si-MF2.

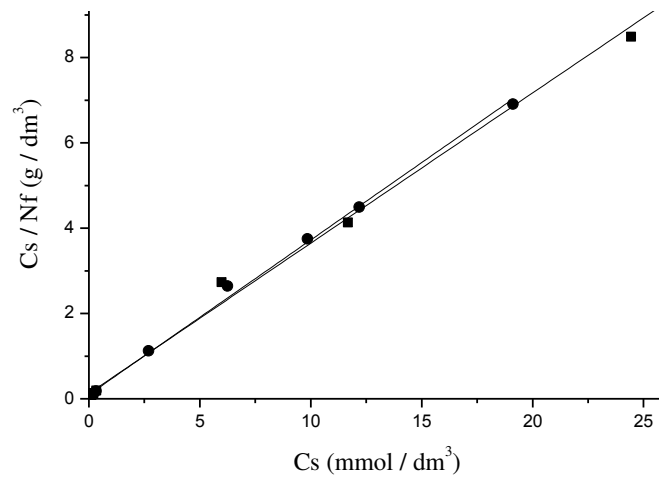


Figura A17. Linearização das isotermas obtidas para Pb^{2+} na material, Si-SF (■) e Si-SF2 (●).

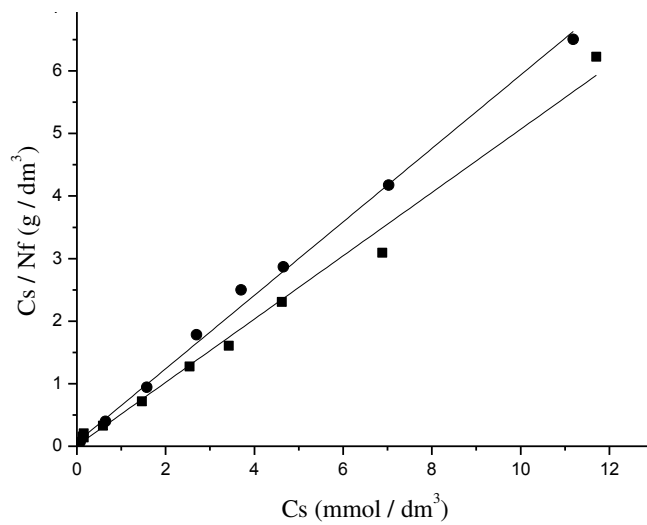


Figura A18. Linearização das isotermas obtidas para Cu^{2+} na material, Si-SF2 (■) e Si-SF (●).

APÊNDICE B

Isotermas calorimétricas

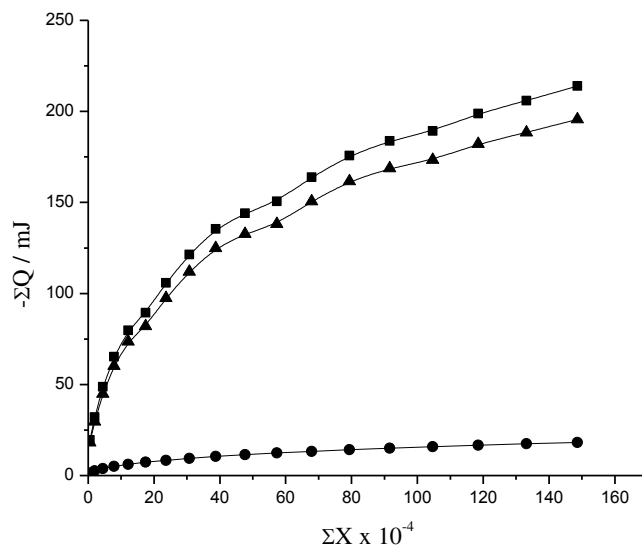


Figura B1. Curva de titulação calorimétrica de interação de Ni^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Si-AN), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

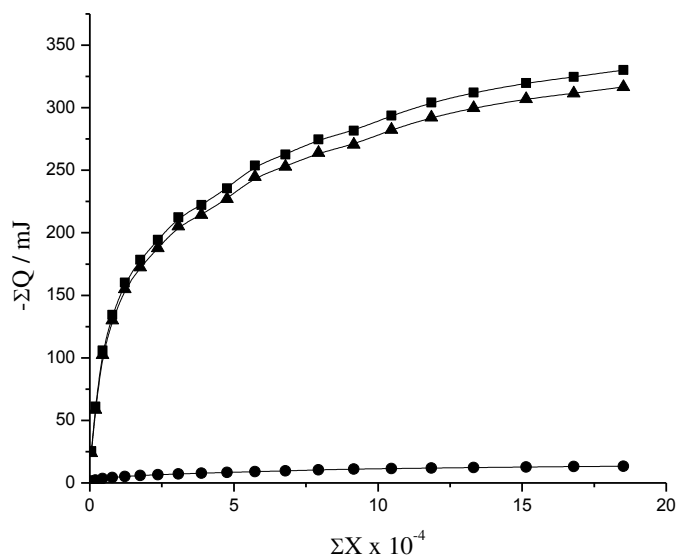


Figura B2. Curva de titulação calorimétrica de interação de Cu^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Si-AA), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

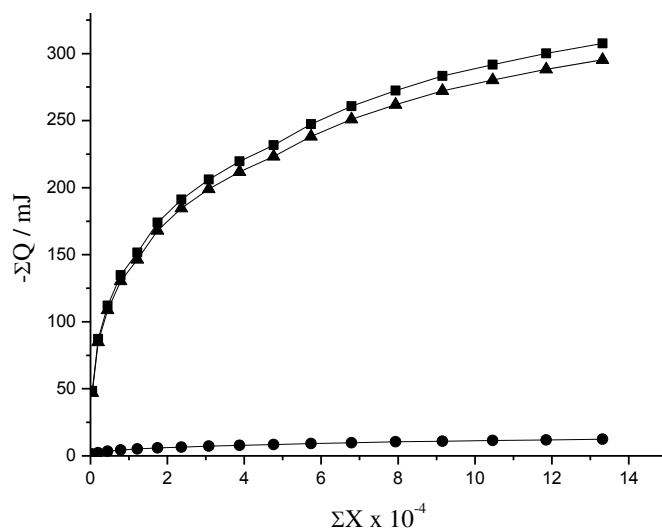


Figura B3. Curva de titulação calorimétrica de interação de Cu^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Si-AA2), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

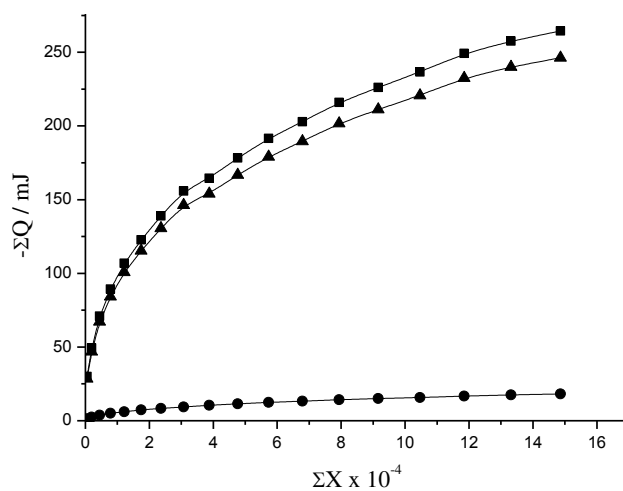


Figura B4. Curva de titulação calorimétrica de interação de Ni^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Si-AA2), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

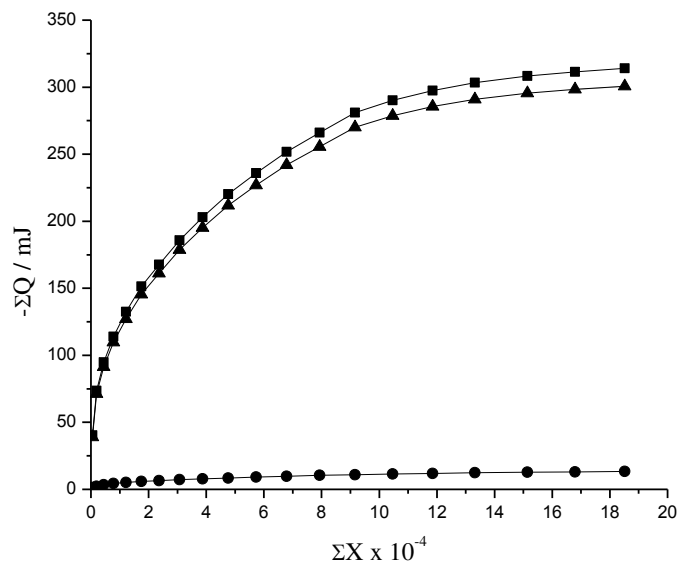


Figura B5. Curva de titulação calorimétrica de interação de Cu^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Si-AN), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_a (●) e resultantes Q_r (▼).

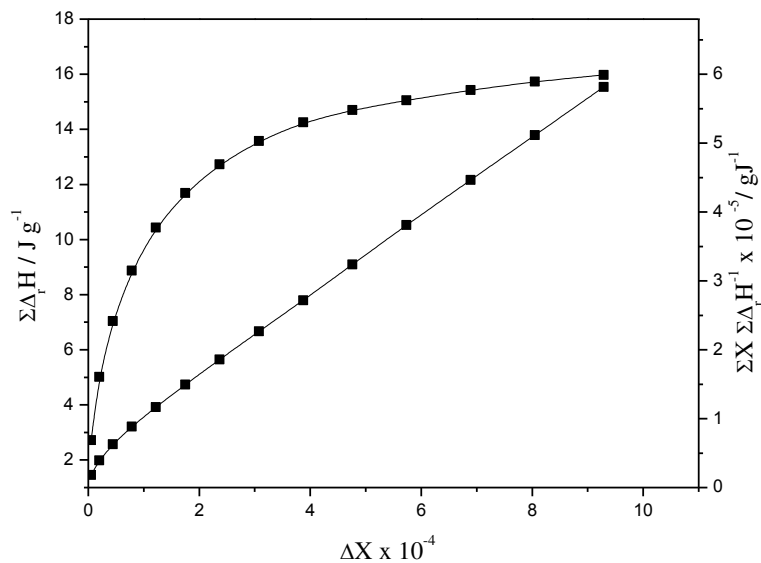


Figura B6. Isotherma da titulação calorimétrica de Cu^{2+} ($0,10 \text{ mmol dm}^{-3}$), em Si-SF e sua forma linearizada a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$.

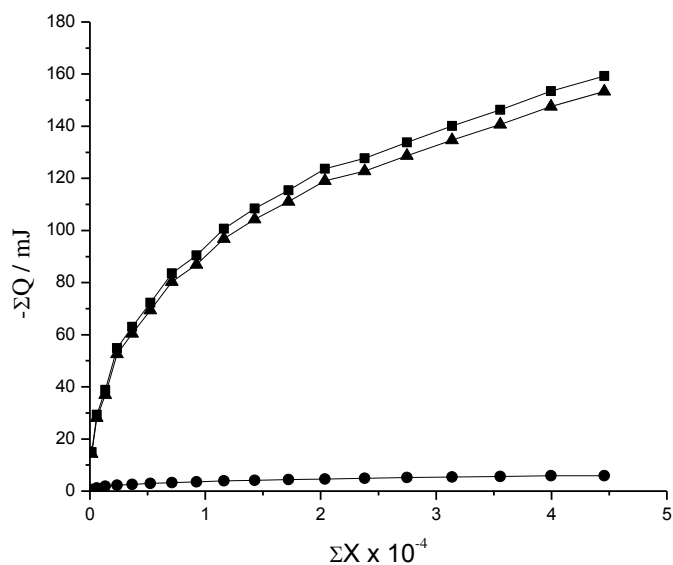


Figura B7. Curva de titulação calorimétrica de interação de Cu^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Si-SF2), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

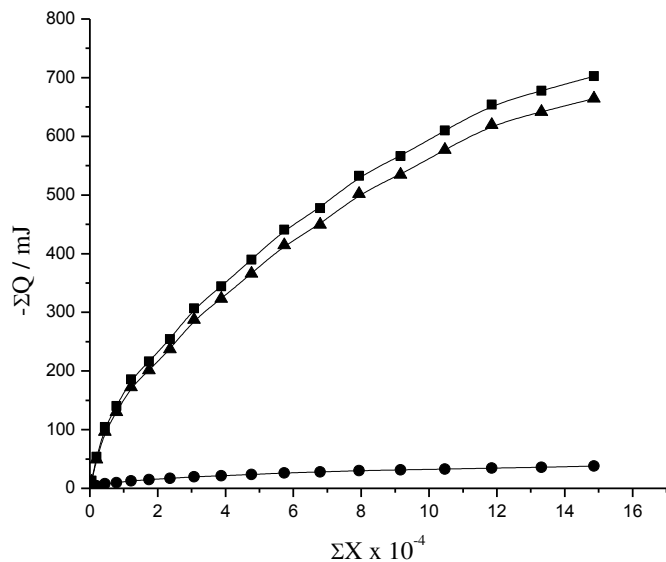


Figura B8. Curva de titulação calorimétrica de interação de Pb^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Mg-AN2), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

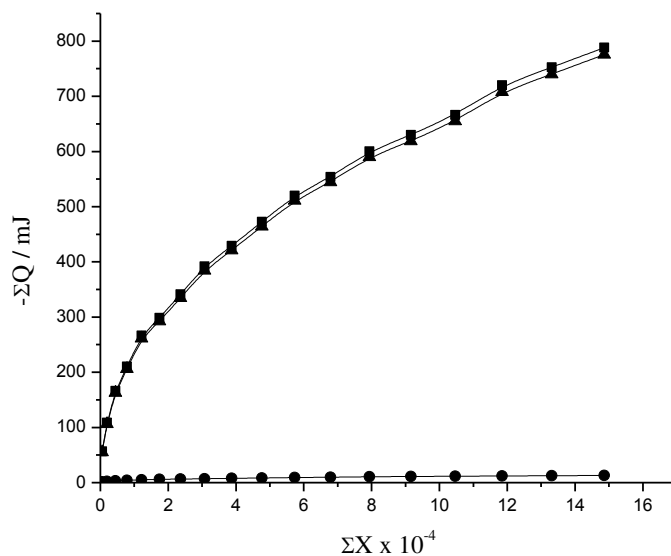


Figura B9. Curva de titulação calorimétrica de interação de Cu^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Mg-AN2), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

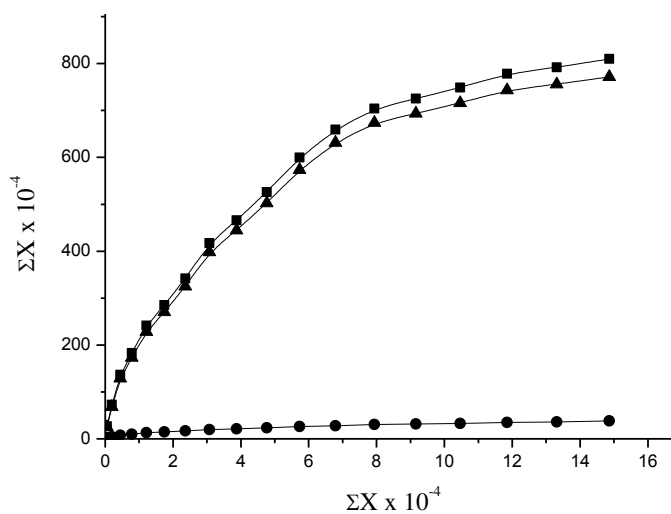


Figura B10. Curva de titulação calorimétrica de interação de Pb^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Mg-AN), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

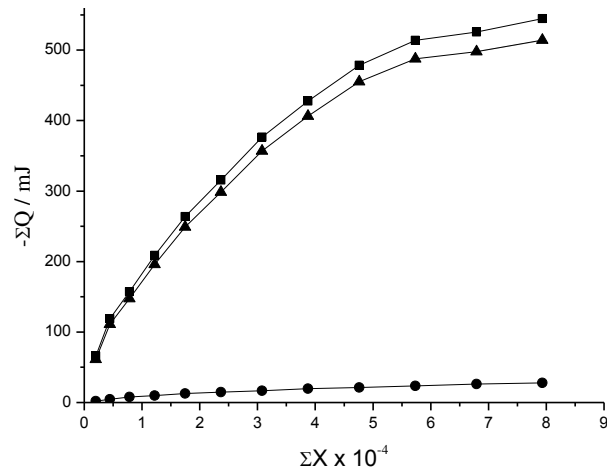


Figura B11. Curva de titulação calorimétrica de interação de Pb^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Mg-FT), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

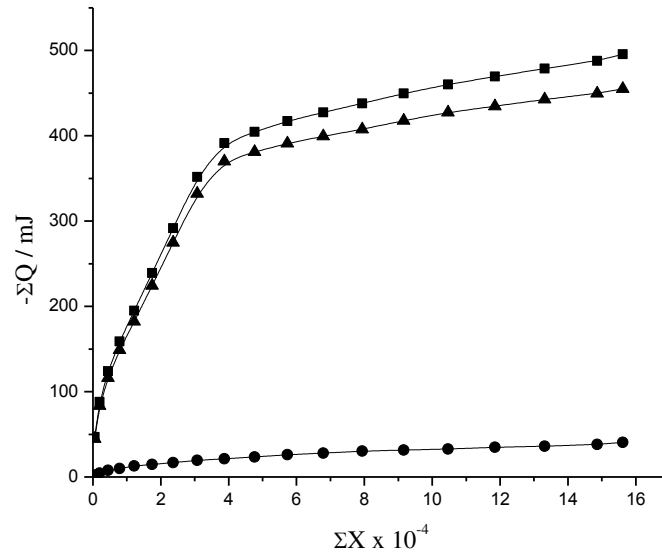


Figura B12. Curva de titulação calorimétrica de interação de Pb^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Mg-SF2), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

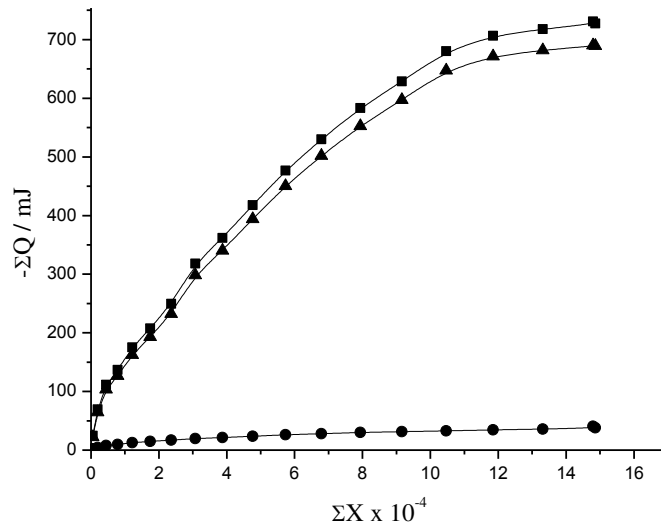


Figura B13. Curva de titulação calorimétrica de interação de Pb^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Mg-SF), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

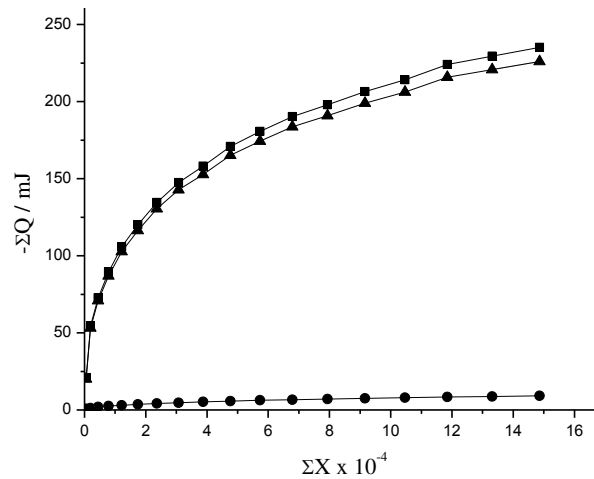


Figura B14. Curva de titulação calorimétrica de interação de Cu^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Mg-SF), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

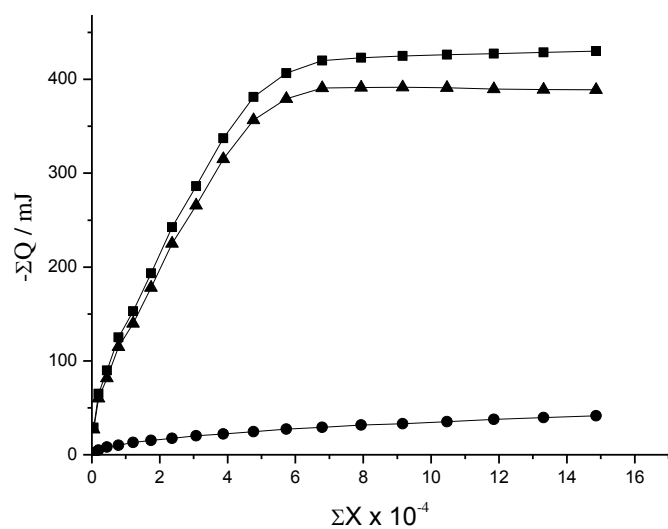


Figura B15. Curva de titulação calorimétrica de interação de Pb^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Mg-BA), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

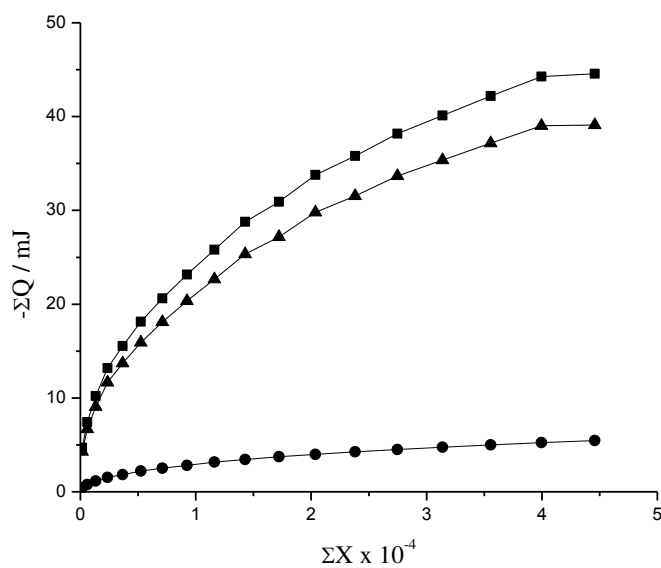


Figura B16. Curva de titulação calorimétrica de interação de Cu^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Mg-BA), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).

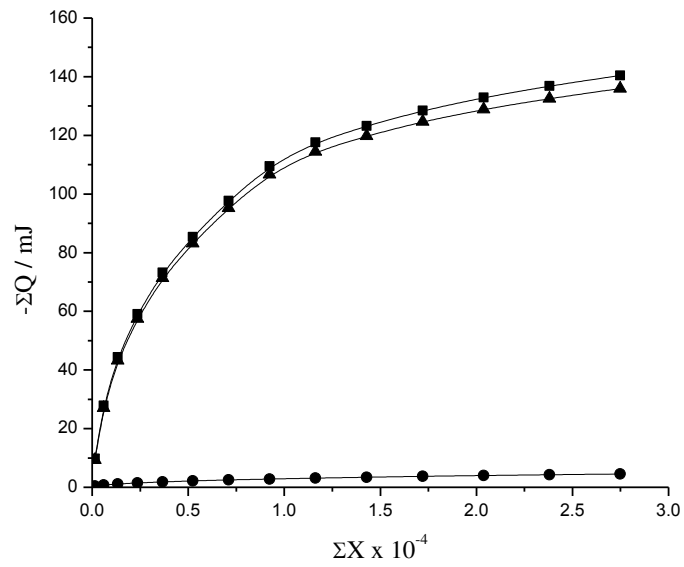


Figura B17. Curva de titulação calorimétrica de interação de Ni^{2+} com a sílica mesoporosa modificada (Mg-AA), onde são apresetados os efeitos térmicos integrais de titulação com Q_t (■), diluição Q_d (●) e resultantes Q_r (▼).