



LUELC SOUZA DA COSTA

**MATERIAIS HÍBRIDOS MESOESTRUTURADOS FUNCIONALIZADOS VIA CO-
CONDENSAÇÃO APLICADOS NA SORÇÃO**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

LUELC SOUZA DA COSTA

**MATERIAIS HÍBRIDOS MESOESTRUTURADOS FUNCIONALIZADOS VIA CO-
CONDENSAÇÃO APLICADOS NA SORÇÃO**

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR LUELC SOUZA DA COSTA, E ORIENTADA PELO PROF.DR. CLAUDIO AIROLDI.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2012**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

C823m Costa, Luelc Souza da (1984-).
Materiais híbridos mesoestruturados funcionalizados
via co-condensação aplicados na sorção / Luelc Souza
da Costa. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Claudio Airoidi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Sílica mesoporosa. 2. Híbridos. 3. Sorção.
4. Co-condensação. 4. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês:

Functionalized mesostructured hybrid materials by co-condensation applied to sorption

Palavras-chave em inglês:

Mesoporous silica

Hybrids

Co-condensation

Sorption

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Claudio Airoidi [Orientador]

Daniela Zanchet

Eduardo Nicolau dos Santos

Data de defesa: 30/07/2012

Programa de pós-graduação: Química

"Tudo isso, na complexa beleza do mundo real, totalmente resistente às categorizações simplistas em termos do bem e do mal, assim como são a personalidade humana e a arte - tudo isso é química."

Roald Hoffman

Dedico aos meus queridos pais, irmãos, irmã e minha amada Amanda. Obrigado a todos por todo amor, carinho, orientação e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e os guias espirituais que me ajudaram a chegar aqui e vencer mais essa etapa da minha vida. Muito obrigado por fazerem parte da minha vida.

Ao meu orientador, Professor Dr. Claudio Airoidi, com quem aprendi muito durante o mestrado não somente química, mas muito aprendizado que levarei para o resto da vida. O meu muito obrigado.

A todos os professores que participaram dessa etapa de pós-graduação com empenho, dedicação e amizade agradeço e de maneira especial aos Professores José de Alencar Simoni (Unicamp) pela as importantes sugestões experimentais nas etapas de calorimetria, CHN e sorção, Alviclér Magalhães (Unicamp) e a Daniela Zanchet (Unicamp) pelas importantes contribuições e sugestões no exame de qualificação, Francisco dos Santos Dias (UFC) com o grande apoio desde a minha iniciação científica e que continuaram no mestrado, Nágila Ricardo (UFC) na qual foi responsável pela a minha vinda para Unicamp, serei eternamente grato. Dentre muitos outros agradeço de coração.

Á infraestrutura do IQ da Unicamp, representado pelo pessoal relacionado às técnicas de caracterização e análises, pela amizade, competência e seriedade. Especialmente ao Anderson e Arthur, pela dedicação na obtenção dos espectros de RMN e dona Alice(Técnica do laboratório) pelos os momentos de descontração e amizade.

A todos os colegas do Laboratório LATEMAT Adriana, Ramon, Cleo, Ricardo, Maurício, Ana, Cintia, Syed, Adnan, Khalid, Fozia, Ali, Vaeudo, Kaline

Júlio e Irlene muitos dos quais são hoje grandes amigos, têm o crédito como parceiros no desenvolvimento deste trabalho nas mais variadas etapas, desde os momentos descontraídos até as exaustivas reações em que precisei de ajuda.

Aos colegas do IQ, Karine, Abdur, Lucas, Martins, Thiaguin, Sol(Adriano), Sergio, Thiago, Natalia, Camila, Hipassia, Eliane, Ricardo e Renan (Gêmeos), Marcos, Fernando, Benedito, Laiane, Juliana, Mirla, Manú, Gabriel (alemão safado), Psico, Michas, Zé(baiano) que também muito são hoje verdadeiros amigos.

Agradecer de todo coração toda galera nordestina de Campinas: piauienses, sergipanos, a Dri do Maranhão, baianos, paraibanos e cearenses. Em especial a galera da República baixa da égua: Rômulo, Lívia, Pedro (The Godfather), Gih, Lair, Sol (integrada) e lolana(agregada) meu eterno carinho para vocês que ajudaram a abrandar a saudade dos familiares do calor humano que só os nordestinos têm.

Agradeço também aos grandes amigos Saulo, Marcos (Markim-UFC), Rafael, Adonay, Marcus, Jeann, Flávia, Elayne, Liliane (Agronomia), todas as amigas do curso de Economia Doméstica – UFC, Joel, Nizomar, João Victor, Núbia, Prof. Sasaki (Física- UFC), Prof. Igor(Eng. De Materiais), Zilma, Joseane, Yuri

Nada disso faria sentindo sem minha família: meu pai Luis, minha mãe Silvia, meus irmãos Lincoln e Luan, minha irmã Luana, minha tia Silvana, meus sogros Bertelli e Hilaryah, cunhado André Bertelli e minha namorada Amanda Bertelli que é simplesmente a mulher da minha vida que encontrei justamente

nessa etapa da minha vida acadêmica. Muito obrigado por sempre me apoiarem nos momentos difíceis e por estarmos unidos nos momentos de alegria.

Meus agradecimentos também à CAPES pelo auxílio financeiro com a manutenção das bolsas de auxílio.

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome Luelc Souza da Costa
Nascimento 08/08/1984 Fortaleza/CE - Brasil
Email luelc.costa@iqm.unicamp.br
luelcs@gmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

- 2010 - 2012** Mestrado em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
Título: Materiais híbridos mesoestruturados funcionalizados via co-condensação aplicados na sorção
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2009 - 2010** Iniciação Científica – Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto pelo o método Sol-gel protéico.
Orientador: Prof. Dr. Marcos Sasaki
Bolsista do CNPq.
- 2007 - 2009** Iniciação Científica – Síntese de organosílicas mesoporosas periódica funcionalizadas para o estudo em catálise.
Orientador: Prof. Dr. Luiz Costantino G. Vasconcellos
Bolsista do(a): Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2006 - 2010** Graduação em Licenciatura em química.
Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, Brasil
Título: Experimentos químicos em sala de aula: uma ferramenta antiga sempre atual
Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
-

Formação complementar

- 2012** Workshop em Biothermodynamics - International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT 2012) and 67th Calorimetry Conference (CALCON)
- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Métodos avançados de caracterização de materiais.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil
- 2009 - 2009** Workshop SBQ/SBPMat– Materiais para um desenvolvimento sustentável
Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, SBPMAT, Rio De Janeiro, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em mini curso de catálise industrial.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil

- 2007 - 2007** Curso de curta duração em nanotecnologia e materiais nanoestruturados. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em Síntese e caracterização de peneiras moleculares. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
-

Atuação profissional

- 1- Química
- 2- Química Inorgânica
- 3- Química de materiais

Prêmios e títulos

- 2009** Prêmio de melhor painel apresentado, Sociedade Brasileira de Química
-

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Moura, Cicero P., Vidal, Carla B., Barros, Allen L., COSTA, L. S., Vasconcellos, Luiz C.G., Dias, Francisco S., Nascimento, Ronaldo F.

Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. Journal of Colloid and Interface Science.v.363, p.626 - 634, 2011.

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT 2012) and 67th Calorimetry Conference (CALCON)2012.** (Congresso)

Synthesis and thermochemical study of mesoporous silica functionalized with sulfonates and amino groups applied for copper sorption

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT 2012) and 67th Calorimetry Conference (CALCON)2012.** (Congresso)

Epichlorohydrin chemically incorporated on silica gel in presence or absence of solvent: thermodynamic study of copper interaction

3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.** (Congresso)

Síntese e Caracterização de nanopartículas de Ferritas de Cobalto produzidas através do método do sol-gel protéico..

4. Apresentação Oral no(a) **XXVIII Encontro de Iniciação Científica, 2009.** (Encontro)
PREPARAÇÃO DE UM CATALIZADOR HÍBRIDO (PMO) NANOPOROSO FUNCIONALIZADO PARA ESTUDO DE REATIVIDADE EM CATÁLISE.

5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste., 2009.** (Encontro)

Síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto pelo método sol-gel protéico..

6. Apresentação de Poster / Painel no(a) **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009. (Congresso)

Síntese e caracterização de organosílicas mesoporosas periódicas (PMOs) funcionalizadas para estudo de reatividade em catálise..

7. **XVI Encontro Jacques Danon de Espectroscopia Mössbauer**, 2009. (Encontro)

8. Apresentação Oral no(a) **XXVII Encontro de Iniciação Científica**, 2008. (Encontro)

SÍNTESE DE ORGANOSÍLICA PERIÓDICA NANOPOROSA PARA ESTUDO DE REATIVIDADE EM CATÁLISE..

9. Apresentação de Poster / Painel no(a) **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais**, 2008. (Congresso)

Síntese e Caracterização de PMOs Contendo Cyclam e Bezeno.

10. **ENEQUI XXVI**, 2007. (Encontro)

RESUMO

A síntese de sílicas mesoporosas funcionalizadas pela a rota de co-condensação tem despertado a atenção de diversos grupos de pesquisas devido a sua praticidade. Esta síntese consiste na condensação simultânea entre as moléculas dos organossilanos e as moléculas da fonte de silício (TEOS) através do método sol-gel. Isso faz com que a incorporação de grupos orgânicos na estrutura da sílica ocorra de forma direta. No entanto, em muitos casos, os híbridos preparados dessa forma podem apresenta uma má formação estrutural devido a presença dos grupos orgânicos. Nesse trabalho foram sintetizados materiais híbridos com o agente direcionador copolímero tribloco EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ (P123 – Pluronic®). Foram escolhidos grupos organossilanos contendo em suas estruturas sítios básicos Lewis tais como grupos carbonílicos, enxofre e nitrogenados. Os espectros na região do infravermelho juntamente com a análise elementar e ressonância magnética nuclear mostraram concordância que o ancoramento dos grupos orgânicos na matriz inorgânica dos híbridos ocorreu de forma satisfatória. As isotermas de sorção e dessorção de nitrogênio mostraram que todas as isotermas são do tipo IV com histerese do tipo H1 que são característicos de matérias mesoporosos e que os poros dos materiais estão na faixa de mesoporosidade, a área superficial é dependente do tamanho da molécula utilizada na funcionalização. Foram observados os sinais da reflexão típica de materiais do grupo *p6mm*, denominada 2D-hexagonal, análogas ao material SBA-15. Portanto, todos os híbridos foram sintetizados de forma ordenada como proposto. Os materiais híbridos foram aplicados em sorção de íons metálicos, e na sorção de corantes. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isoterma de sorção de Langmuir, Freudlich e Sips usando os métodos de regressão não linear. As sílicas apresentaram boa capacidade de sorção tanto para os metais quanto para o corante. Fato esse devido aos sítios básicos de Lewis, de nitrogênio e enxofre presentes e a possibilidade desses grupos serem protonados em solução e estes sítios interajam com os grupos sulfonados do corante.

ABSTRACT

The synthesis of functionalized mesoporous silicas by a co-condensation route has attracted attention of many research groups due to its practicality. The synthesis consists of the simultaneous condensation among organosilane molecules and the molecules of silicon source by sol-gel method. This makes the incorporation of organic groups in the silica structure occurs directly. However, in many cases, the hybrids may this way prepared has a structural deformation due to the presence of the organic groups. In this work were synthesized hybrid materials with directing agent triblock copolymer EO20-PO70-EO20 (P123 - Pluronic ®). Were chosen organosilanes containing groups in their structures Lewis basic sites such as carbonyl groups, nitrogen and sulfur. Infrared spectra combined with elemental analysis and nuclear magnetic resonance proved that the organic chains were satisfactorily anchored to the inorganic matrices. The nitrogen adsorption-desorption analyses generated isotherms of type IV and hysteresis H1 that are typical of mesoporous materials, where as the pore size distribution showed that the pores of the silicas are in the mesoporous range. The BET method was applied to acquire the surface areas of the solids, which were found to be dependent on the size of the molecule used for the functionalization processes. SAXS patterns of all samples demonstrated well-resolved peaks characteristic of the typical $p6mm$ space group, called 2D-hexagonal, similar to SBA-15. The hybrid materials were applied to the sorption of metallic ion and dyes, showing good sorption capacities for both kinds of contaminants. The nitrogen and sulfur Lewis basic sites anchored to the silica inorganic backbone can be protonated to interact with the sulfonated groups of the dyes. The experimental data were fitted to the Langmuir, Freundlich and Sips sorption isotherms using the non-linear regression.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	xxv
ÍNDICE DE FIGURAS	xxvii
1.0 Introdução	1
1.1 Visão geral	1
1.2 Materiais híbridos e classificação.....	3
1.3 Sílicas mesoporosas	5
1.3.1 Agentes direcionadores de estrutura	7
1.3.2 Polimerização da Sílica.....	13
1.3.3 Processo de modificação química	17
1.4 Aplicação ambiental.....	22
1.4.1 Considerações sobre os corantes	23
1.4.2 Considerações sobre os metais pesados	25
1.4.3 Sorção	27
2.0 Objetivo	30
3.0 Procedimento experimental.....	31
3.1 Solventes e reagentes	31
3.2 Síntese de materiais mesoporosos.....	31
3.2.1 SBA-15	31
3.2.2 Síntese dos materiais mesoporosos híbridos	33
3.3 Ensaio de sorção	38
3.4 Modelos de isotermas.....	39
3.4.1 Isotermas de Langmuir	39
3.4.2 Isotermas de Freudlich	40
3.4.3 Isotermas de Sips.....	41
3.5 Técnicas de caracterização	42
3.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho.....	42
3.5.2 Análise elementar.....	43
3.5.2.1 CHN	43

3.5.2.2 ICP-OES	44
3.5.3 Termogravimetria	45
3.5.4 Ressonância magnética nuclear.....	45
3.5.5 Difração de raios X	47
3.5.6 Sorção e desorção de nitrogênio.....	48
3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	54
3.5.8 Microscopia eletrônica de transmissão	55
4.0 Resultados e discussão	57
4.1 Análise elementar	57
4.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....	58
4.3 Termogravimetria.....	62
4.4 Ressonância magnética nuclear.....	66
4.4.1 Ressonância magnética nuclear para núcleo de ^{13}C	67
4.4.2 Ressonância magnética nuclear para núcleo de ^{29}Si	74
4.5 Espalhamento de raios X em baixo ângulo	76
4.6 Sorção e dessorção de nitrogênio	83
4.7 Microscopias eletrônicas de varredura e transmissão	86
4.7.1 MEV	86
4.7.2 MET	92
4.8 Ensaio de sorção	95
4.8.1 Ensaio de corante.....	96
4.8.2 Ensaio de metais pesados.....	102
5.0 Conclusão	106
6.0 Referências	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N) razão molar carbono/nitrogênio esperado (C/N_{esp}) e experimental ((C/N_{exp})) e as densidades de grupos imobilizados (ρ) por grama de material.	57
Tabela 2: Resultados de termogravimetria para as amostras de sílicas modificadas SBA-N, SBA-3N, SBA-META, SBA-TAPTA e SBA-FIT, com intervalo de temperatura (ΔT) e perda de massa (Δm).	66
Tabela 3 Percentagem dos sítios de silício para cada sílica mesoporosa.	76
Tabela 4: Valores dos planos de difração 2θ /grau para SBA-15, SBA-N, SBA3N, SBA-META, SBA-TAPTA e SBA-FIT.	83
Tabela 5: Propriedades texturais das sílicas: Espaçamento entre poros (d), parâmetro de cela unitária (a_0), área Superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro(D_p) e espessura da parede do poro (W_p)	86
Tabela 6: Resultadosdos processos de interação do corante AR-15 com as sílicas híbridas, segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.	99
Tabela 7: Parametros de equilíbrio químico referentes aos processos de interação dos metais Cu^{2+} e Cd^{2+} com o material SBA-FIT, segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, e Sips.	103

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Estruturas hexagonal ($p6mm$) (a), cúbica ($la3d$) (b) e lamelar ($p2$) (c). 6
- Figura 2.** Representação esquemática de uma micela. 7
- Figura 3.** Exemplos de estruturas liotrópicas de sistemas surfatante/água: fase hexagonal inversa HII (A), fase fluido lamelar (B), fase cúbica bicontínua inversa $Pn3m$ (C), superfícies P de Schwarz $pm3m$ (D), cúbica bicontínua inversa $la3d$ (E), representação na forma de varetas da sub-figura(F). 9
- Figura 4.** Representação esquemática da síntese de materiais mesoporosos: Mecanismo da auto-organização cooperativa. Formação das esferas micelares (1), que podem formar várias mesofases, nesse exemplo uma mesofase hexagonal (2a), mecanismo de auto-organização cooperativa após a adição da fonte de silício (2b), adição da fonte de sílica e atração entre a sílica e a cabeça dos surfatantes assegurando a forma do material (3), policondensação do precursor resultando em um compósito mesoestruturado (4) e finalmente a etapa de calcinação ou extração (5) o que conduz para a sílica mesoporosa. 10
- Figura 5.** Interações entre as espécies de sílica e surfatantes iônicos considerando as rotas de síntese em meio ácido e básico, tendo a ligação do ânion silicato com o surfatante catiônico, (a) ligação do silicato protonado com surfatante catiônico (b), ligação do ânion silicato com o surfatante aniônico (c) e ligação do silicato protonado com surfatante aniônico (d). 11
- Figura 6** Interação do silicato com surfatante neutro,(a) e (b). 12

Figura 7 Mecanismo de hidrólise ácida na formação da sílica pelo processo sol-gel	15
Figura 8 Mecanismo de hidrólise alcalina na formação da sílica pelo processo sol-gel	15
Figura 9 Mecanismo de condensação ácida na formação da sílica pelo processo sol-gel	16
Figura 10. Fontes de silício mais comuns na formação de materiais mesoporosos: tetraetilortossilicato (TEOS) (A) e tetrametilortossilicato (TMOS) (B):	17
Figura 11. Funcionalização pelo método pós-síntese para sílica mesoporosa com organossilanos terminais do tipo $(R'O)_3SiR$. R = grupo funcional orgânico	18
Figura 12. Funcionalização pelo método de co-condensação (síntese direta) para a modificação orgânica da sílica mesoporosa. R = Grupo funcional orgânico	19
Figura 13. Esquema do efeito da quantidade de grupos funcionais sobre a estrutura do material mesoporoso, poros cilíndricos com arranjo irregular paralelo (a), poros cilíndricos com arranjo irregular (b) e poros irregular na forma de vermes (c).	20
Figura 14. Sistema de vidraria Soxhlet utilizado na extração do direcionador por solvente.	21
Figura 15. Estrutura química dos corantes azul reativo 15.	25

Figura 16. Sistema utilizado na preparação dos materiais híbridos (a), sistema de autoclave utilizado na etapa de tratamento hidrotérmico ou etapa de envelhecimento (b): vaso de Teflon (1), autoclave de aço inox (2) peças utilizadas para vedar completamente o autoclave (3).	32
Figura 17. Reação de obtenção do material mesoporoso funcionalizado.	34
Figura 18. Estruturas dos organossilano utilizados: 3-aminopropiltriétoxissilano (a), N-trimetoxipropilsililtriétilenodiamina (b), 3-trimetoxissililpropilmetacrilato (c) e Si-TAPTA (d).	34
Figura 19. 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).	35
Figura 20. Sistema utilizado na preparação do organossilano Si-TAPTA.	36
Figura 21 Reação de modificação do TMPTA com APTES para formar Si-TAPTA	37
Figura 22. Representação esquemática da síntese do material SBA-FIT	38
Figura 23. Diagrama dos tipos característicos de isotermas [130].	50
Figura 24. Representações características dos quatro tipos de padrão de histerese	52
Figura 25. Espectro na região do infravermelho da SBA-15 antes da extração do P123.	59
Figura 26. Espectros na região do infravermelho dos materiais mesoporosos: SBA-15 (a), SBA-N (b), SBA-3N (c), SBA-META (d), SBA-TAPTA (e).	60

Figura 27. Espectros na região do infravermelho dos materiais mesoporosos:
SBA-FIT (a), SBA-N (b), SBA-15 (c), 61

Figura 28 Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas dos materiais híbridos: SBA-N (a), SBA-3N (b), SBA-META (c), SBA-TMPTA (d) e SBA-FIT (e).
..... 63

Figura 29. Espectro de RMN no estado solido de ^{13}C da amostra SBA-N. 67

Figura 30. Espectro de RMN no estado solido de ^{13}C da amostra SBA-3N. 68

Figura 31. Espectro de RMN no estado solido de ^{13}C da amostra SBA-3N. 69

Figura 32. Espectro de RMN no estado solido de ^{13}C da amostra SBA-3N. 70

Figura 33. Espectro de RMN no estado solido de ^{13}C da amostra SBA-FIT. 71

Figura 34. Estruturas das espécies Q^4 , Q^3 , Q^2 , T^1 , T^2 , e T^3 que podem estar presentes nas sílicas. 72

Figura 35 Espectro de RMN para o núcleos de ^{29}Si da amostra SBA-15.
..... 72

Figura 36. Espectro de RMN para núcleos de ^{29}Si da amostra: SBA-15 (a), SBA-N (b), SBA-3N (c), SBA-META (d), SBA-TAPTA (e) e SBA-FIT (f). 74

Figura 37. Espectros das sílicas SBA-15 (a), SBA-N (b), SBA-3N (c), SBA-FIT (d), SBA-META (e) e SBA-TAPTA (f). 75

Figura 38. Difratogramas 2D das amostras sintetizadas. 77

Figura 39 Difratogramas das amostras sintetizadas: SBA-15 (a), SBA-N (b), SBA-TAPTA (c), SBA-META (d), SBA-3N (e) e SBA-FIT (f). 78

Figura 40 Difractogramas dos materiais sintetizados indicando as diferentes intensidades dos planos de difração.	82
Figura 41 Isotermas de sorção e dessorção de nitrogênio (a) e suas respectivas distribuições de poros (b).	84
Figura 42 Microscopia eletrônica de varredura em baixa magnificação para as amostras SBA-15, SBA-N, SBA-TAPTA e SBA-META.	87
Figura 43 Microscopia eletrônica de varredura para a SBA-N: Aumento de 1000x (a) e 5000x (b)	89
Figura 44 Microscopia eletrônica de varredura em alta magnificação para as amostras SBA-15, SBA-N, SBA-TAPTA e SBA-META.	90
Figura 45. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para SBA-15 (a), SBA-N (b), SBA-TAPTA (c) e SBA-META (d).	93
Figura 46 Espectros obtidos para o corante AR-15: Espectro completo (a) e espectro na região de 675 nm antes e após a interação com os materiais uma solução referência (b)., para a solução referência (I), SBA-N (II), SBA-TAPTA (III) e SBA-3N (IV)	97
Figura 47. Isotermas de sorção de AR-15 com os materiais SBA-N, SBA-3N e SBA-TAPTA a 298 ± 1 K.	98
Figura 48 Comparação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos aplicados para o material SBA-N	101
Figura 49 Comparação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos aplicados para o material SBA-3N	101

Figura 50 Comparação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos aplicados para o material SBA-TAPTA. 102

Figura 51. Isotermas de sorção de Cu^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com SBA-FIT 104

1. Introdução

1.1 Visão geral

A nanotecnologia é hoje um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados. Os investimentos na área são mundialmente crescentes e têm atingido valores altíssimos nos últimos anos. Já há no mercado alguns produtos industriais que aplicam a nanotecnologia e aumentam rapidamente. Os nanomateriais foram anunciados por muitos como sendo “a próxima revolução industrial”, com um faturamento estimado superior a um trilhão de euros até 2020[1].

A nanotecnologia tem atraído a atenção da comunidade científica não apenas pelo fascínio que o tema exerce, mas principalmente pela ampla janela de propriedades extraordinárias. Como se sabe quanto menor os tamanhos das partículas, as mesmas dão origem a propriedades especiais, mantendo assim a grande promessa de inovação em quase todos os setores públicos e industriais, incluindo saúde, eletrônicos, transporte e meio ambiente.

Utilizando o mesmo raciocínio da dependência das propriedades frente à escala nanométrica, os arranjos porosos encontram espaço compatíveis com o de nanomateriais, uma vez que o diâmetro dessa classe de materiais possui dimensão nanométrica. Pode-se esperar que materiais porosos desta natureza apresentem propriedades únicas, de modo que a geração desses conduzam a diferentes sistemas de porosidade, ou seja, arquiteturas e/ou dimensões diferentes, podendo fazer com que sejam geradas novas e intrigantes propriedades.

Os materiais porosos já são conhecidos há muito tempo na sociedade, como a pedra pome, por exemplo, também conhecida como pedra que ferve, devido à liberação de bolhas quando colocada em contato com a água, que é amplamente utilizada como abrasivo em cosméticos e na construção civil. No entanto, a aplicação dos materiais porosos em pesquisas científicas é mais ampla, cresce rapidamente e exige materiais de alta eficiência com poros na escala de poucos nanômetros. Por outro lado, as zeólitas são materiais

microporosos que apresentam diâmetro médio de poros em torno de 1,2 nm, e apresentam propriedades catalíticas bastante interessantes e importantes, apesar de possuírem limitações devido à magnitude de sua estrutura porosa.

Os materiais mesoporosos tem sido desenvolvidos desde meados dos anos 80, através do estudo de argilas pilarizadas, que são mesoporosas. Porém, os poros retangulares não podem ser totalmente abertos, dificultando o acesso das espécies químicas aos poros. Ainda a distribuição de tamanho dos poros é bastante larga e o arranjo é desordenado, pois nessa época ainda não havia estudos de estruturas direcionadoras na formação desses materiais [2].

A partir da descoberta das sílicas mesoporosas ordenadas na década de 90, muitos pesquisadores se esforçaram para modificar a superfície interior dos poros desses materiais. Essas estruturas baseadas em sílicas possuem características importantes, tais como a sua estabilidade térmica, mecânica e química, além de boa reatividade superficial devido à presença de sítios ativos bem distribuídos na superfície externa e interna, possibilitando reações subsequentes[3-6]. Evidentemente, que o desenvolvimento das rotas de síntese eo conhecimento de novas técnicas de caracterização ampliaram a compreensão desses sólidos multifuncionais. Dessa forma, a habilidade em sintetizar, moldar e modificar os materiais inorgânicos derivados da sílica direcionou inúmeras pesquisas voltadas para aplicação em áreas como catálise, sensores, aplicações biológicas como na imobilização, reconhecimento, liberação de drogas, encapsulamento de microorganismos, dentre outros, sorventes, óptica, membranas, camadas protetoras e cromatografia [7,8].Todas essas características tornam as sílicas mesoporosas, um suporte para aplicação nas áreas ocupadas pelas peneiras moleculares [9,10].

É importante reconhecer que, com o aumento do conhecimento químico sobre os sólidos porosos, muitas matrizes puderam ser sintetizadas por métodos de preparação relativamente simples e que utilizam insumos de baixo custo. Devido às características químicas e físicas descritas, os materiais porosos podem ser planejados e sintetizados para que venham a ter aplicações ambientais como, por exemplo, na remediação de efluentes, tirando partido tanto

de reações de intercalação, quanto da sorção das espécies químicas pela superfície[11].

O desenvolvimento de materiais porosos com alta capacidade de sorção e que possam ser reutilizados ou reciclados vem se tornando um grande desafio, principalmente quando os conceitos envolvidos na Química Verde são levados em conta [12-14].

1.2 Materiais híbridos e classificação

Os materiais híbridos inorgânico-orgânicos correspondem de um modo geral à interface natural entre essas duas áreas da Química, cada uma com contribuições significativas, correspondendo à área da ciência de materiais. A vantagem mais óbvia de tais materiais é que estes relacionam uma combinação favorável de componentes inorgânicos e orgânicos, em um único material [15].

Muitos materiais naturais consistem em blocos de construção inorgânicos e orgânicos, que se encontram distribuídos em escala macromolecular e nanométrica. Na maioria dos casos, a parte inorgânica confere força mecânica à estrutura, enquanto que a parte orgânica causa a ligação entre os blocos inorgânicos como, por exemplo, o adobe, um antigo material de construção formado de argila e palha, sendo que último componente confere propriedades mecânicas a argila [16].

O antigo corante utilizado pela a civilização Maia, conhecido como azul Maia, além de sua bela aparência, é um material híbrido resistente ao ataque de ácidos minerais diluídos, álcalis, solventes, agentes oxidantes, ao aquecimento brando e até a bio-corrosão. Este híbrido é formado por argilas finamente particuladas misturadas com índigo, que é um pigmento de origem vegetal presente em brotos novos de plantas chamados xiuquilita (*indigofera tinctoria*), conhecida por civilizações da América pré-colombiana [17].

O estudo de amostras autênticas de regiões ocupadas pelos Maias mostrou que o corante contém cristas de paligorskita na forma de um grande retículo, o qual é provavelmente formado ao se misturar tais cristais com índigo.

Também foi observado que a porção de silicato amorfo do azul Maia contém a inclusão de nanopartículas de metal encapsuladas no substrato, e também, nanopartículas de óxidos sobre a superfície. Desta forma pode ser constatado que o azul Maia empregado na antiguidade corresponde a um híbrido inorgânico-orgânico que apresenta similaridade com os materiais híbridos modernos, o que facilitou a aplicação em pinturas [17].

A ideia principal 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 consiste em se reduzir ou eliminar as desvantagens que cada componente orgânico ou inorgânico possui, garantindo que essa modificação proporcione a oportunidade para desenvolver novos materiais com comportamento sinérgico, resultando em uma maior eficiência ou novas propriedades úteis [18].

O critério para a classificação dos materiais híbridos está bem estabelecido pela comunidade científica e se baseia no tipo de interação ou na natureza das ligações químicas entre as espécies orgânicas e inorgânicas [19,20]. 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 em uma matriz inorgânica. Os componentes orgânicos e inorgânicos interagem somente por meio de interações fracas, tais como ligações de hidrogênio, atração eletrostática ou interações dispersivas do tipo van der Waals e interações $\pi - \pi$.
- **Classe II:** Sistemas híbridos em que há certa quantidade de ligações químicas mais atuantes entre os compostos orgânicos e inorgânicos, na forma de ligações efetivas do tipo covalentes, iônicas ou ácido-base de Lewis.

Desta forma, muitos trabalhos envolvendo materiais híbridos são desenvolvidos utilizando as diferentes classes de híbridos. Os materiais híbridos

baseados na intercalação utilizando argilas, filossilicatos e outros compostos lamelares têm ganho espaço na área dos materiais híbridos[22-25].

Os materiais híbridos formados pelo processo sol-gel possuem vantagens, pois, os componentes orgânicos devidamente funcionalizados reagem diretamente com a rede inorgânica. Através deste processo, as ligações covalentes passam a existir entre os componentes orgânicos e inorgânicos. As características oferecidas pelo o processo sol gel permitem a introdução de moléculas orgânicas dentro da matriz inorgânica. Assim, organopolissiloxanos constituem dos grupos mais importantes de materiais híbridos preparados por meio da metodologia sol-gel. Essa classe de compostos contem ligações Si-O-Si muito estáveis que podem ser produzidas por meio de uma grande variedade de organossilanos que atuam como precursores, apresentando grupos alcóxido hidrolisáveis ou funções derivadas dos halogênios. Tais híbridos são extremamente versáteis em sua composição, processamento e propriedades ópticas e mecânicas. Os híbridos sintetizados por essa técnica envolvem compostos orgânicos de baixa massa molar que foram denominados como ormóceros e ormicilas [26].

1.3 Sílicas mesoporosas

Em 1992 os pesquisadores da empresa Móbil Oil [27], relataram a síntese de uma nova família de peneiras moleculares mesoporosas: M41S – materiais mesoporosos MCM (*Mobil Crystalline Materials*) altamente ordenados. São silicatos mesoporosos com tamanhos de poros maiores que 2 nm, de acordo com a classificação da IUPAC [2], com sistemas de canais regulares e bem definidos. Esses são obtidos por meio da cristalização de géis de aluminossilicatos ou silicatos em uma solução concentrada de íons de alquiltrimetilamônio [28].O arranjo de poros desses materiais apresentam alta organização à curta distância, sendo estes distribuídos uniformemente e também possuem alta área superficial específica, além de características intrínsecas da sílica, como estabilidade química, mecânica e térmica. Esse arranjo de poros apresenta diâmetro médio que vai da faixa de micro a mesoporos. Esta

importante contribuição introduziu o conceito de direcionador, ou seja, utilizou um arranjo molecular como molde para que uma estrutura de sílica fosse condensada ao seu redor [28].

Desde então, muitos resultados na área de materiais mesoporosos tem sido publicados, em especial os que tratam da síntese e dos mecanismos de formação dos materiais da família denominada M41S, que apresentam conformações das mesofases nas formas hexagonal (MCM-41),cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50), conforme as condições de síntese [3,5], como esquematizado na Figura 1

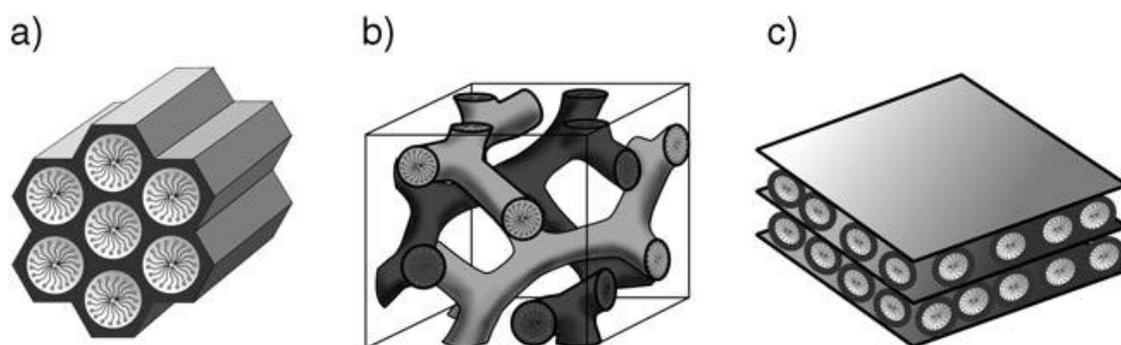


Figura 1 Estruturas hexagonal ($p6mm$) (a), cúbica ($Ia3d$) (b) e lamelar ($p2$) (c).

Após a grande aceitação da comunidade científica, novos materiais mesoporosos foram desenvolvidos como, por exemplo, a família SBA, que é sigla para *Santa Barbara Amorphous*, no que se utilizou de início de copolímeros do tipo bloco, compostos de unidades monoméricas de polietileno e polipropileno. As sílicas como SBA-15 e SBA-16 apresenta um arranjo de poros com diâmetros superiores aqueles observados para os materiais da família M41S [29,31]. O grande diferencial dessa classe é o aumento da espessura da parede porosa, o que confere maior rigidez e estabilidade à rede inorgânica.

Como mencionado anteriormente, a gama de aplicações de silicatos híbridos mesoporosos é uma consequência da possibilidade de controlar as propriedades de tamanhos de poros e área superficial variando-se parâmetros de síntese, que é uma versatilidades do processo sol-gel [31-34]. Através do constante aprimoramento das condições de síntese e utilização de novos compostos como agentes direcionadores, as sílicas mesoporosas ganharam uma

posição de destaque na literatura, sendo aplicadas a um amplo espectro de atividades. Algumas das aplicações que podem ser destacadas são processos de sorção de metais tóxicos e corantes, catálise, cromatografia, sensores, dispositivos ópticos, liberação controlada de fármacos etc [35-40]. Contudo, estes fascinantes materiais despertam cada vez mais o interesse em desvendar intrigantes mecanismos de formação e estruturas, juntamente com a utilização de novos compostos direcionadores, ampliando o ramo de aplicações.

1.3.1 Agentes direcionadores de estruturas

O princípio de obtenção dos silicatos mesoporosos é baseado na condensação de uma fonte de silício em torno de uma estrutura pré-ordenada. Este é um dos mecanismos mais aceitos atualmente, sendo chamado auto-organização cooperativa (*cooperative self-assembly*) e por direcionador que se arranja na forma de cristal líquido em solução, como mostra o esquema geral apresentado na Figura 2.

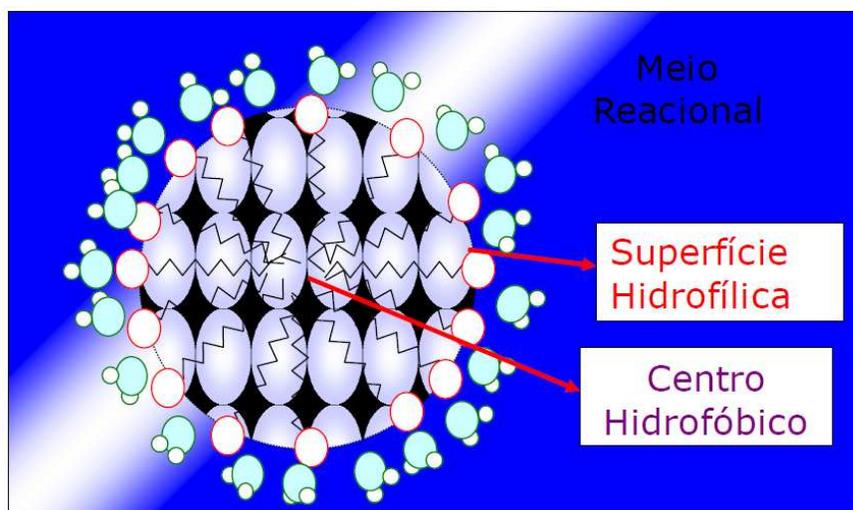


Figura 2 Representação esquemática de uma micela.

Os responsáveis por essas estruturas também denominadas de cristal líquido direcionador (*LCT – liquid crystal template*) são os surfatantes, que são moléculas de caráter anfifílico, apresentando, em geral, uma extremidade

hidrofílica e a outra uma cauda hidrofóbica constituída de átomos de carbono [3,5].

Em meio aquoso, essas moléculas tendem a reduzir a tensão superficial e minimizar a energia do sistema, formando, então, arranjos denominados micelas como esquematizado na Figura 1. A formação de agregados micelares ocorre quando a concentração ultrapassa à chamada concentração micelar crítica (cmc) [41]. A partir daí, as micelas esféricas são inicialmente formadas e o aumento da concentração de surfatante dá origem a estruturas cilíndricas, lamelares, cúbicas ou desordenadas. Essas estruturas são fortemente dependentes de parâmetros importantes para a formação da mesofase são, por exemplo, a temperatura (CMT), a concentração (CMC) ou o pH da solução[42].

Exemplos de mesofases de diversos sistemas são visualizados na Figura 3. A formação de agregados micelares ocorre quando a concentração ultrapassa a chamada concentração micelar crítica. Frequentemente, os surfatantes são classificados em catiônicos, aniônicos e não iônicos [43].

Outras espécies também podem ser utilizadas como direcionadores, tais como aminas de cadeias longas e co-polímeros bloco, tendo caráter eletrostático ou neutro. Com isso, diversas interações na interface sílica/surfatante foram observadas e investigadas a fundo, com o intuito de estabelecer mecanismos de formação desses materiais [44-45].

Os primeiros silicatos mesoporosos utilizando surfatantes catiônicos como o brometo ou cloreto de cetiltrimetilamônio ($C_{16}TAB$ e $C_{16}TAC$), geraram estruturas hexagonais em duas dimensões (2D-hexagonal), pertencente ao grupo $p6mm$, denominada anteriormente por MCM-4, como esquematizado na Figura 4, onde há uma interação da fonte de silício e a solução pré-ordenada do agente direcionador de estrutura.[3,5].

Os primeiros trabalhos que utilizaram surfatantes não-iônicos produziram materiais desordenados, com canais de poros irregulares (*worm-like structures*) [46-48]. Porém, esses processos evoluíram, sendo possível obter atualmente materiais altamente ordenados.

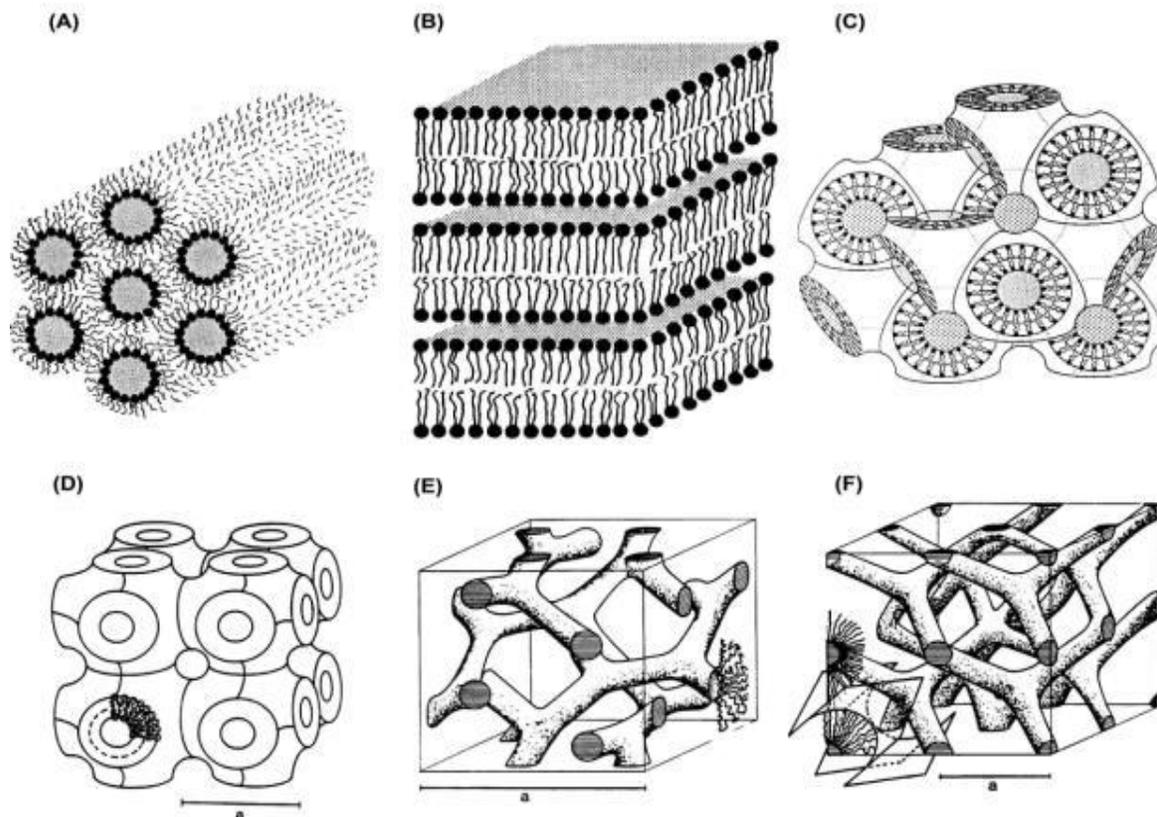


Figura 3. Exemplos de estruturas liotrópicas de sistemas surfatante/água: fase hexagonal inversa HII (A), fase fluido lamelar (B), fase cúbica bicontínua inversa $Pn3m$ (C), superfícies P de Schwarz $pm3m$ (D),cúbica bicontínua inversa $Ia3d$ (E), representação na forma de varetas da sub-figura (F).

Em 1998, um grupo de pesquisa de Santa Barbara publicou a formação de silicatos mesoestruturados nas fases hexagonal, cúbica e lamelar aplicando surfatantes oligoméricos de óxido de alquiletileno, utilizando-se também de co-polímeros do tipo bloco como polietileno e polipropileno [47,48]. Foi observado que ao se utilizar surfatantes menores, conseguiu-se a mesma faixa de tamanho de poros daquela observada para direcionadores catiônicos, com um pequeno acréscimo na espessura de parede do material. Porém, os co-polímeros utilizados produziram materiais com diâmetro de poro maior e também paredes porosas mais espessas.

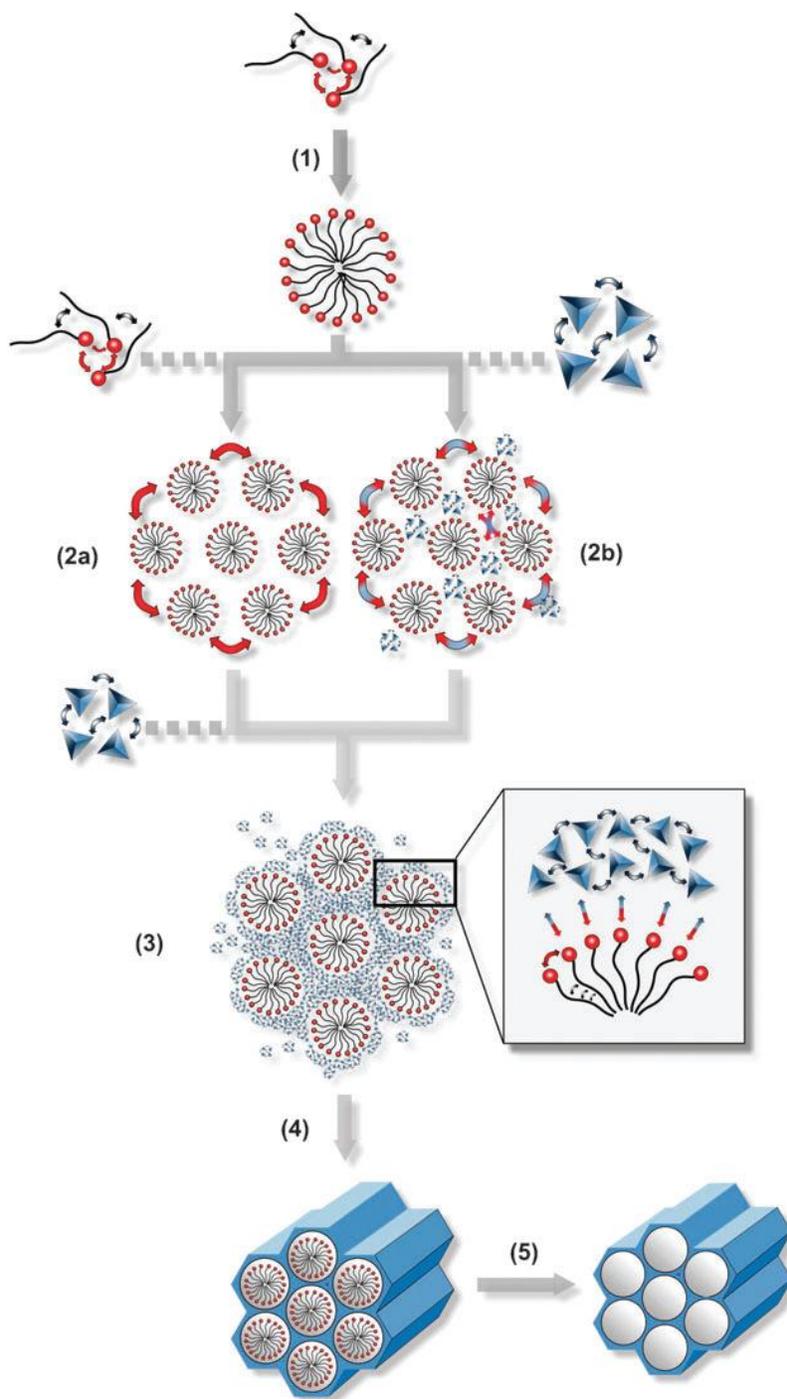


Figura 4. Representação esquemática da síntese de materiais mesoporosos: Mecanismo da auto-organização cooperativa. Formação das esferas micelares (1), que podem formar várias mesofases, nesse exemplo uma mesofase hexagonal (2a), mecanismo de auto-organização cooperativa após a adição da fonte de silício (2b), adição da fonte de sílica e atração entre a sílica e a cabeça dos surfatantes assegurando a forma do material (3), policondensação do precursor resultando em um composto mesoestruturado (4) e finalmente a etapa de calcinação ou extração (5) o que conduz para a sílica mesoporosa.

Para esses surfatantes atuarem como agentes direcionadores de estrutura, a mesofase tem que interagir de alguma forma com o precursor de sílica. Com isso diversas interações na interface sílica/surfatante foram observadas e investigadas a fundo, com o intuito de estabelecer os mecanismos de formação desses materiais [45,49,50]. As interações que regem o mecanismo de formação desses materiais podem ser de origem eletrostática, van der Waals e ligações de hidrogênio [51,52].

Nesse contexto, foram propostos diversos tipos de interações que atuam no mecanismo de formação desses sólidos como mostra a Figura 5. Essas rotas são denominadas em particular como rotas alcalinas (S^+I^-), rotas ácidas ($S^+X^-I^+$) ou rotas não iônicas (S^0I^0) e neutras (N^0I^0), sendo que S, I e X representam as micelas do surfatante, espécies inorgânicas e ânions haletos, respectivamente [28,29,53].

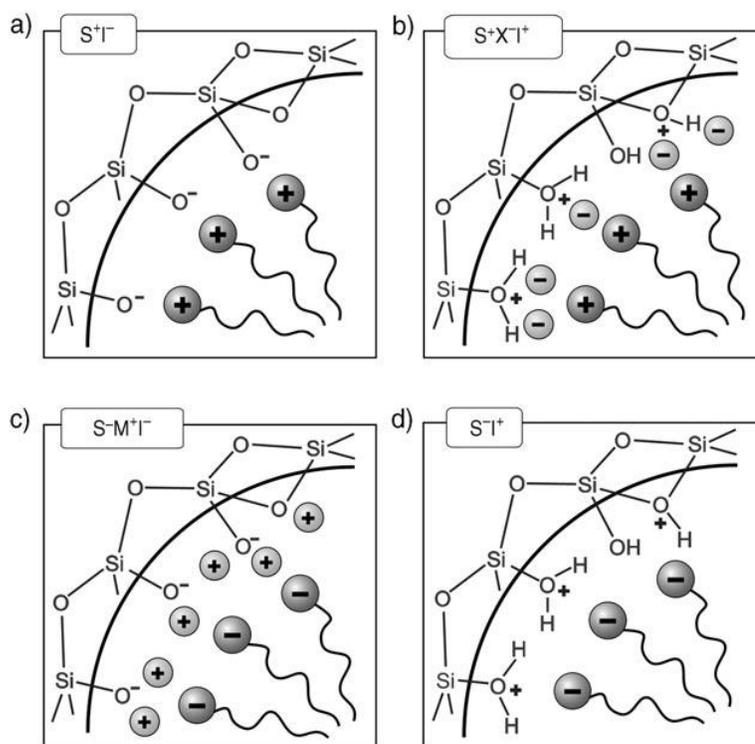


Figura 5. Interações entre as espécies de sílica e surfatantes iônicos considerando as rotas de síntese em meio ácido e básico, tendo a ligação do ânion silicato com o surfatante catiônico (a) ligação do silicato protonado com surfatante catiônico(b), ligação do ânion silicato com o surfatante aniônico(c) e ligação do silicato protonado com surfatante aniônico(d).

É possível observar as possibilidades de interações que podem atuar durante o processo de formação das sílicas mesoporosas na Figura 5, como pode ser visto em (a, b) quando o direcionador utilizado é catiônico, sendo que em (a) os ânions silicatos (Si^-) combinam-se com surfatantes catiônicos (S^+) sob condições ácidas através de interações coulômbicas. Em (b) a reação em meio ácido é necessário a presença de um contra íon, geralmente um íon halogênio (Cl^- , Br^- e I^-), para manter as interações efetivas nessa interface. Nas situações (c) e (d) o surfatante é aniônico sendo necessário um mediador de carga quando o processo ocorrer em meio básico. Como pode ser observado no caso (c) um íon metálico deve ser utilizado para equilibrar as cargas negativas nas espécies de sílica. Dessa forma as interações dominantes nas rotas de (a) até (d) são de natureza eletrostática.

Os mecanismos cujas interações são por ligações de hidrogênio estão representados na Figura 6. Tais mecanismos foram propostos [54], para preparar silicatos mesoporosos sob condições neutras. Pois, dentre vários aspectos envolvendo a síntese de sílica mesoporosa, foi proposto que o sucesso de obtenção está relacionado com o estabelecimento de ligações de hidrogênio de um grupo alquilamina (S^0), presente em uma das extremidades de um surfatante e o tetraetilortossilicato (TEOS) hidroxilado. Os materiais necessitam de ordenamento de poros em longa extensão e apresentam maiores quantidades de mesoporosidade entre as partículas, em razão da ausência dos efeitos de interação eletrostática em longa extensão, que normalmente controlam o empacotamento dos bastões micelares.

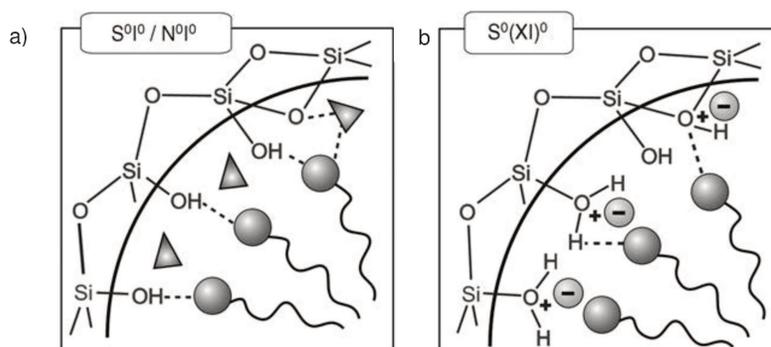


Figura 6. Interação do silicato com surfatante neutro (a) e (b).

A rota neutra de agente direcionador produz silicatos mesoporosos com paredes mais espessas e com maior estabilidade térmica em comparação com as rotas iônicas apresentadas anteriormente [55]. Em outras rotas sintéticas com formação de ligações de hidrogênio houve emprego de surfatantes que apresentam o grupo ácido de polietileno (N^0). Em razão do comprimento da extremidade que continha esse óxido e a possibilidade de o grupo presente na cauda ser ajustado, poros maiores podem ser sintetizados sem o emprego de agentes responsáveis pela expansão estrutural [53]. Nesse caso o surfatante não iônico é utilizado, por exemplo, S^0 e N^0 que correspondem a amina de cadeia longa e polímero do tipo óxido de polietileno respectivamente, com espécies de sílicas não carregadas ou quando estão presentes pares de íons.

Os processos de sínteses descritos acima são classificados como método dos endodirecionadores (*soft-matter templating*). No método do exo direcionador, um sólido poroso é utilizado como direcionador em vez do surfatante [56,57].

1.3.2 Polimerização da sílica

O grande progresso dos grupos que se dedicam ao desenvolvimento de materiais mesoporosos não teria ocorrido sem os estudos paralelos do comportamento de soluções de surfatantes. A investigação do comportamento dessas espécies em meio aquoso é tão interessante quanto complexa. Assim, técnicas avançadas de caracterização como uso da radiação síncrotron, que monitora transições entre as mesofases, tornou-se rotineira para ajudar a descrever com precisão, como essas espécies poderiam estar conformadas, de acordo com certas condições experimentais [28,55].

Existe uma grande variedade técnica sintéticas envolvendo o processo sol-gel na obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos na literatura, tornando difícil entender essas diferentes rotas sem um conhecimento do que seja o processo sol-gel.

O processo sol-gel caracteriza-se pela preparação de determinados compostos, onde primeiro ocorre a formação de pequenos núcleos do mesmo, formando uma suspensão coloidal, chamada de sol. Quando esse sol apresenta-se na forma de um monômero, podendo fazer no mínimo dois tipos de ligações, ele pode crescer, apresentando líquido em seus interstícios, formando o chamado gel. Contudo, existem géis que podem ser formados por interações atrativas de dispersão, como no caso dos géis gelatinosos, conferindo a esses materiais uma determinada elasticidade [58].

Na síntese de sílicas pelo processo sol-gel, utiliza-se geralmente uma molécula precursora, do tipo alcoxissilano, que passará por duas etapas consecutivas, de hidrólise e condensação, até ser formada a sílica. Alguns mecanismos foram propostos levando-se em consideração esses dois passos, em meio ácido e básico.

No mecanismo proposto baseado na hidrólise ácida o alcóxido é rapidamente protonado [58]. A densidade eletrônica é retirada do silício, tornando-o mais eletrofílico e mais susceptível ao ataque da água. A molécula de água ataca pela “parte posterior” do alcóxido e adquire uma carga positiva parcial, sendo que o intermediário contém aparentemente o silício com número de coordenação cinco. Assim, a carga positiva do alcóxido protonado fica reduzida, liberando o correspondente álcool.

Como regra geral, a inversão das configurações do alcóxido inicial e do produto hidrolisado, ocorre em reações de rearranjo com bons grupos abandonadores como Cl^- e OCOR^- , cujos ácidos conjugados correspondendo a ânions protonados que têm pK_a menor que 6. Para grupos abandonadores não tão eficientes como H ou OR, a retenção ou inversão da configuração pode ocorrer dependendo da natureza do catalisador e a polaridade do solvente. O processo de hidrólise em meio ácido pode ser visualizado na Figura 7.

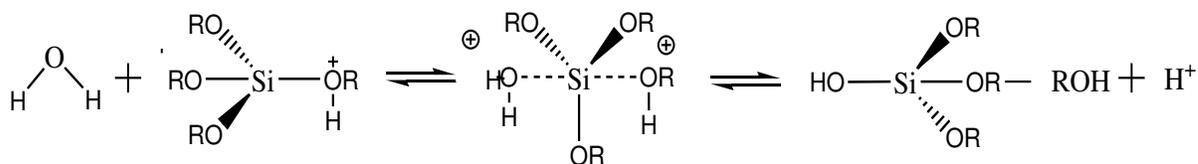


Figura 7. Mecanismo de hidrólise ácida na formação da sílica pelo processo sol-gel

Em meio básico, a esperada dissociação da água produz as espécies OH^- que são nucleofílicas. Este ânion então ataca o silício, em um mecanismo do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, em que o OH^- substitui o OR^- , com inversão do tetraédrico de silício. Como na hidrólise ácida, esse mecanismo é grandemente afetado por fatores estéreos, pois o silício adquire uma pequena carga parcial no estado de transição, gerada pela formação de um intermediário penta coordenado como esquematizado na Figura 8.

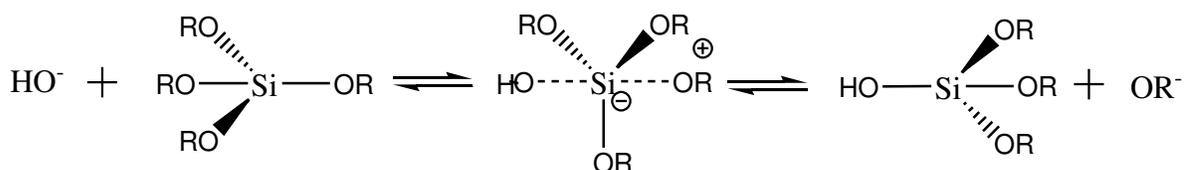


Figura 8. Mecanismo de hidrólise alcalina na formação da sílica pelo processo sol-gel

Na etapa de condensação, acredita-se que ocorre a protonação de grupos silanóis. Isso faz com que o silício fique mais eletrofílico e susceptível ao ataque nucleofílico. As reações de condensação parecem ocorrer preferencialmente entre espécies neutras e silanóis protonados nos monômeros, nos grupos finais das cadeias.

A reação de condensação também será influenciada por fatores estéreos. Substituintes no silício que reduzem o impedimento estéreo no estado de transição aumentam a cinética da condensação. A substituição de grupos eletronegativos (OR) por outros de menor eletronegatividade (OH) estabiliza a carga negativa do nucleófilo aniônico, envolvido na condensação por catálise básica e aumenta a cinética do processo.

Razões similares levam a hipótese que a hidrólise e condensação pode desestabilizar o intermediário de carga positiva ou o estado de transição envolvido na condensação por catálise ácida e retardar a cinética de condensação. O mecanismo discutido para a condensação ácida é apresentado na Figura 9.

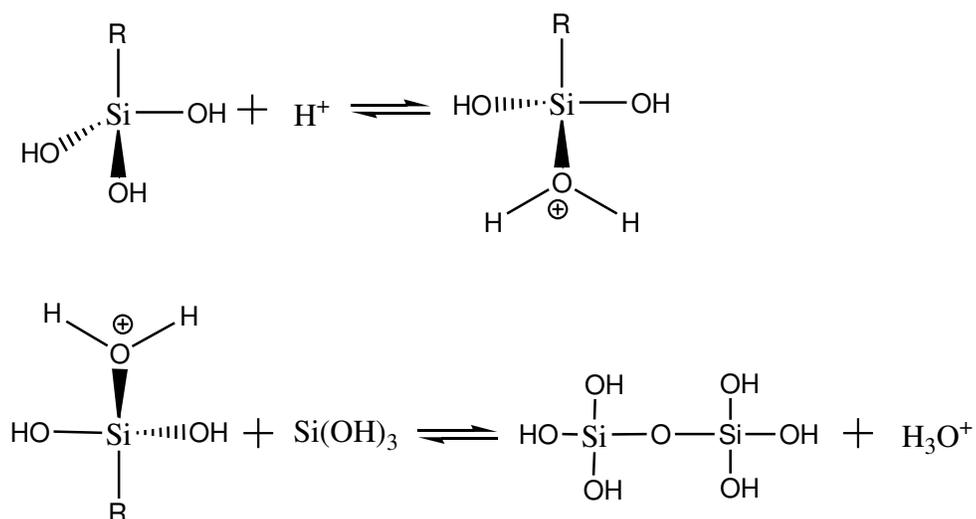


Figura 9 Mecanismo de condensação ácida na formação da sílica pelo processo sol-gel

De um modo geral, as sínteses realizadas em pH abaixo de 7 conduzem à formação de uma rede tridimensional de partículas de tamanho reduzido, onde esse processo parece ser ajudado pela presença de determinados sais, como cloretos e fluoretos ou ausência deles. Em pH maior que 7 favorece-se o processo de crescimento das partículas [59-61].

É comum encontrar autores que defendem que a catálise ácida é preferível em relação à básica, pois, a acidez dos grupos silanóis formados pode neutralizar parte do catalisador básico, tornando maior a quantidade de monômeros não hidrolisados, além dos longos períodos de síntese [58].

A fonte de silício utilizada neste trabalho foi o TEOS e a Figura 10 mostra as estruturas das fontes de silício mais usuais, que resultam na formação de etanol e metanol, sendo este para o tetrametilortossilicato(TMOS).

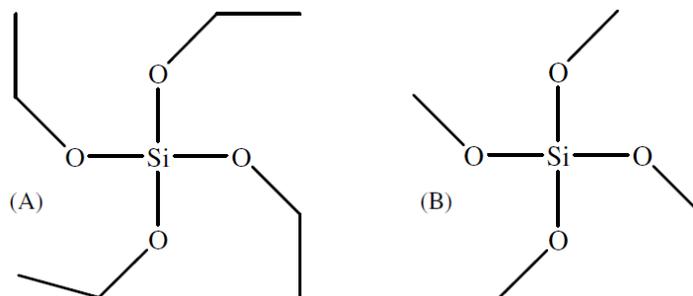


Figura 10. Fontes de silício mais comuns na formação de materiais mesoporosos: tetraetilortossilicato (TEOS) (A) e tetrametilortossilicato (TMOS) (B).

A obtenção de matrizes mesoporosas nanoestruturadas utilizando o processo sol-gel através de síntese hidrotérmica é a mais utilizada e a mais citada, pois, esse método consiste na pré-hidrólise da fonte de silício, que em seguida é transferida para um recipiente de Teflon, envolto em uma camisa de aço-inoxidável. A esse conjunto denomina-se autoclave, cuja agitação mecânica é substituída pela térmica devido ao aumento de pressão no recipiente, que é mantido, geralmente, entre 373 a 378 K. O tratamento hidrotérmico aperfeiçoa a síntese, isto é, reduz o tempo da etapa de envelhecimento, que constitui em longos períodos, podendo atingir dias, através do processo sol-gel convencional [62,63].

1.3.3 Processo de modificação química

A modificação química da superfície de sílica pode ser obtida a partir de vários métodos. Tradicionalmente, os dois principais são: a) o “*grafting*”, comumente traduzido como enxertia, em que os grupos funcionais são inseridos numa fase pós-síntese e a co-condensação, na qual os grupos funcionais são inseridos juntamente com a fonte de sílica em uma síntese direta. Ambos se baseiam na ligação covalente entre os grupos funcionais e a matriz inorgânica [64-66] e b) no processo de pós-síntese são necessárias duas etapas experimentais. Inicialmente, a sílica mesoporosa é obtida em sua forma pura e os grupos funcionais são inseridos em uma segunda etapa, como mostra a

Figura 11. Esse método de modificação possui a vantagem de reter a mesoestrutura inicial da sílica, fazendo com que este método de funcionalização seja possível inserir uma quantidade de grupos muito maior, sem prejudicar a ordem estrutural da rede inorgânica.

Contudo, se os organossilanos reagirem preferencialmente nas entradas dos poros no estágio inicial do processo de síntese, a difusão de moléculas mais distantes para o centro dos poros pode ser prejudicada. Isso leva a uma distribuição não homogênea, baixo grau de ocupação e uma redução de porosidade no material híbrido [53].

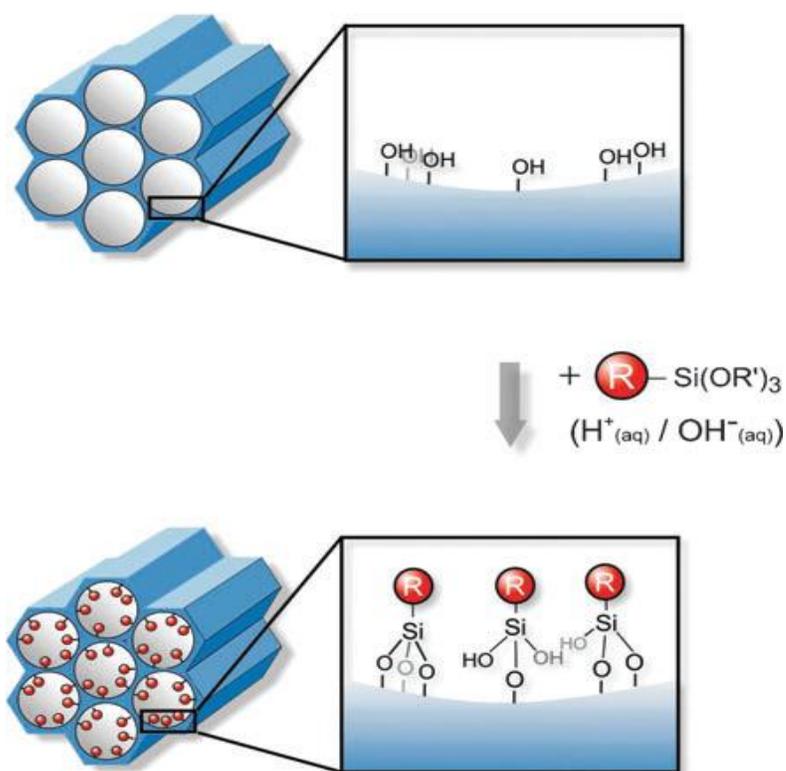


Figura 11. Funcionalização pelo método pós-síntese para sílica mesoporosa com organossilanos terminais do tipo $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$. R = grupo funcional orgânico

A literatura reporta frequentemente o uso do método de co-condensação como mostra a preparação e modificação de sílica mesoporosana Figura 12. Este método é preferido sobre a pós-síntese, pois minimiza o número de etapas da síntese e proporciona uma distribuição mais uniforme das funções orgânicas

na superfície [67]. O método de co-condensação foi primeiramente relatado por dois grupos de pesquisa em 1996 [68,69]. Esse modo de síntese possibilita distribuição melhor e mais homogênea da superfície da sílica pelos grupos orgânicos [70,69]. Além disso, acredita-se que a estabilidade dos materiais preparados por co-condensação é melhor que aqueles preparados por pós-síntese.



Figura 12. Funcionalização pelo método de co-condensação (síntese direta) para a modificação orgânica da sílica mesoporosa. R = Grupo funcional orgânico.

Dessa forma, esses materiais tendem a despertar ainda mais o interesse em desvendar intrigantes mecanismos de formação e estruturas, juntamente com a utilização de novos compostos direcionadores. Assim uma variedade de grupos funcionais foi incorporada nos materiais mesoporosos, incluindo funções como tiol, amina, epóxido, imidazol, fenil e porções de alquilorganossilano, todos incorporados a partir do método de co-condensação [70,72].

No entanto, quantidade de organossilanos a base de grupos amins deve ser cuidadosamente estabelecida, uma vez que dependendo da quantidade de grupos funcionais pode ocorrer uma má formação da estrutura. O efeito da quantidade de grupos organossilano na estrutura da sílica mesoporosa pode ser visto na Figura 13, dando origem a materiais com cilindros desordenados e por vezes até mesmo deformados.

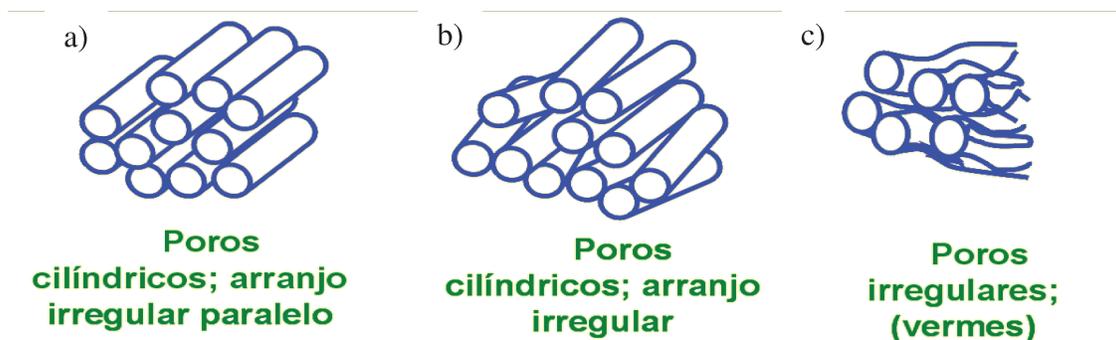


Figura 13. Esquema do efeito da quantidade de grupos funcionais sobre a estrutura do material mesoporoso, poros cilíndricos com arranjo irregular paralelo (a), poros cilíndricos com arranjo irregular (b) e poros irregulares na forma de vermes (c).

Resultados mostram que somente foram obtidas a sílica mesoporosa amino-funcionalizada com estrutura desordenada pelo método de co-condensação sob condições ácidas, quando se utiliza copolímeros em bloco como modelo [68,72]. Tal fato provavelmente está relacionado às diferentes taxas de hidrólise entre os silanos contendo amina e tetralcoxissilano, bem como a forte interferência de grupos amino no processo de automontagem, causado por interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre estes, o copolímero e as espécies de silicatos.

Para contornar este problema várias abordagens são propostas tais como realizar a pré-hidrólise de tetraetoxissilano (TEOS) antes da adição do aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) ou utilizando como fonte de sílica o metassilicato de sódio e aminopropiltrióxissilano (APTES) em condições auxiliadas por microondas [73,74].

A etapa de remoção do direcionador é de extrema importância, já que é responsável pela porosidade da estrutura. Assim, muitos grupos se dedicam a desenvolver novas técnicas de extração do direcionador, de modo a se obter a menor perturbação do sistema, preservando o arranjo poroso ordenado.

Os métodos encontrados em mais de 90 % das publicações utilizam a calcinação, quando não há problema em realizá-la, e a extração por solvente, que é realizada em vidraria Soxhlet, como mostra a Figura 14, utilizando etanol, ou por refluxo em solução ácida.

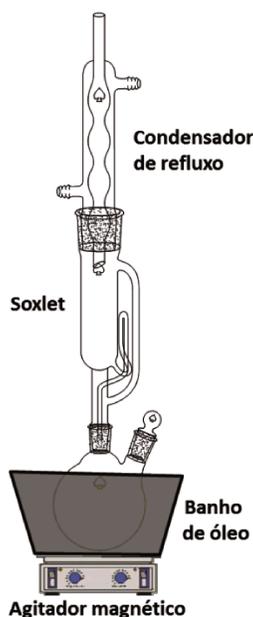


Figura 14. Sistema de vidraria Soxhlet utilizado na extração do direcionador por solvente.

A calcinação remove o direcionador com extrema eficiência, mantendo o material livre de impurezas. Porém, o aquecimento deve ser realizado de maneira bastante controlada, pois pode ocorrer uma contração da estrutura porosa, modificando o tamanho e distribuição de poros devido ao aquecimento intenso e de maneira rápida.

Em princípio, pode-se pensar que o processo de remoção por solvente provoque menores perturbações na estrutura, porém, isso depende do tipo de interação na interface sílica/surfatante e também do tempo em que o material é submetido ao refluxo. Tanto a extração por etanol quanto por ácido/etanol apresentam eficiência inferior a 100%. De fato, alguns trabalhos reportam que

essa eficiência de remoção está em torno de 70 %, porém, quando se utiliza a co-condensação e há grupos funcionais na superfície, a extração com solvente é a única opção devido à sensibilidade de tais grupos [75-78]. Isso não é uma regra e há casos que se observa alto índice de remoção do direcionador por solvente, mas em geral, os materiais assim obtidos apresentam certo grau de contaminação pelo direcionador utilizado.

1.4 Aplicação Ambiental

A ciência moderna confirma que a água é a fonte de toda a vida na terra e que todas as espécies vivas estão constituídas em grande parte por água. Sua importância para a humanidade é vital desde os primórdios e a falha no gerenciamento dos recursos hídricos já levou civilizações ao declínio [79]. Atualmente, como na antiguidade, a água é um fator indispensável para o funcionamento da sociedade e sua escassez produz prejuízos aos indivíduos e ao meio ambiente, muitas vezes irreversíveis. Sob este prisma, a contaminação da água após seu uso é a grande diferença entre as sociedades antigas e modernas.

A água é utilizada em vários processos industriais atuais e esta pode contaminar-se e, conseqüentemente, ficar inutilizável para o uso posterior. Atualmente, mais de dois milhões de toneladas de rejeitos são diariamente depositados em águas receptoras, incluindo resíduos químicos e industriais, lixo urbano e rejeitos agrícolas [79].

Dentro da problemática industrial vigente, um dos principais problemas que se destaca é o grande volume de efluentes tóxicos produzidos por vários processos químicos, gerando a contaminação do meio ambiente e do próprio homem exposto a esses resíduos. A preocupação com estes inconvenientes pode ser claramente observada, pois nos últimos anos, cresce continuamente a pressão sobre as indústrias químicas, tanto através da sociedade civil, como das autoridades governamentais, no sentido de aprimorar o desenvolvimento de processos, que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente [80].

Na maioria dos países, há uma concordância da necessidade de preservação do meio ambiente. Na década de 90, a agência ambiental norte americana EPA “*Environmental Protection Agency*”, através de seu escritório para prevenção de poluição lançou seu programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição”, uma linha de financiamento para projetos de pesquisa que incluíssem a prevenção de poluição em suas rotas sintéticas, caracterizando o nascimento da Química Verde [81]. Da mesma forma, na mesma época houve uma reunião neste sentido no Rio de Janeiro (ECO-92) com a participação de 179 chefes de Estados. Nesta reunião foi elaborado um documento chamado Agenda 21, onde os países se empenhariam em prezar pelo chamado desenvolvimento sustentável. Desta forma, a exploração desmedida e insensata dos recursos naturais, bem como outras atividades antropogênicas deviam ser realizadas em direção ao progresso, porém, faz parte do progresso a qualidade de vida e um meio ambiente seguro [82].

A partir de então, uma nova tendência em relação a soluções para o tratamento de resíduos químicos começou a ser discutida. Busca-se por alternativas que evitem ou minimizem a produção de resíduos, em detrimento da preocupação exclusiva com o tratamento do resíduo no fim da linha de produção.

1.4.1 Considerações sobre os corantes

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Sem dúvida, a contaminação de águas naturais é um dos grandes problemas da sociedade moderna. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta destaque, devido ao grande volume de efluentes com altas concentrações de corantes.

Em geral, estima-se que aproximadamente 20 % da carga de corantes é perdidas nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil [83]. Quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes do

processo de tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases [84-88]. Entretanto, admite-se que o maior problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de azo corante, espécies químicas de reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico. Uma vez que os azos corantes representam cerca de 60 % dos corantes atualmente utilizados no mundo, há a necessidade de novas tecnologias de tratamento [89-92].

Corantes reativos são compostos caracterizados por pelo menos um grupamento cromóforo constituído pela ligação azo ou antraquinona [93]. Os grupos cromóforos estão ligados a um ou mais grupos reativos como vinilsulfona, clorotriazina, e também núcleos de metais. A cor desses corantes está associada às ligações azo e aos grupos cromóforos presentes na molécula do corante e a quebra dessas ligações gera subprodutos tóxicos, sendo dificilmente removidos por métodos tradicionais [94,95].

Os corantes reativos apresentam como características cor intensa, excelente fixação, facilidade de aplicação, diferindo de todas as classes de corantes pela sua capacidade de ligar-se fortemente às fibras do tecido. Outra característica dessas espécies de corantes é que eles são altamente solúveis na água e a sua produção é caracterizada por uma grande perda de material. Devido à alta solubilidade, esses materiais são dificilmente removidos de soluções aquosas por coagulação. Muitos corantes reativos são tóxicos a alguns organismos e podem causar destruição direta de espécies aquáticas [96,97].

Dentre as técnicas utilizadas na remoção de corantes reativos, a sorção tem despertado especial interesse, devido à sua alta eficiência e baixo custo. Neste trabalho, o processo de sorção do corante azul reativo 15 (AR-15), cuja estrutura é mostrada na Figura15, em sílica mesoporosa funcionalizada foi estudado através de isotermas de sorção. Essa pesquisa trata de aspectos recentes na literatura [80] para outros corantes, no entanto, não existem, até o momento, trabalhos que abordam estudos de sorção do corante AR-15 em sílica mesoporosa Assim, a realização desse trabalho pode trazer grandes

contribuições na avaliação da aplicação desses materiais na remoção de corantes.

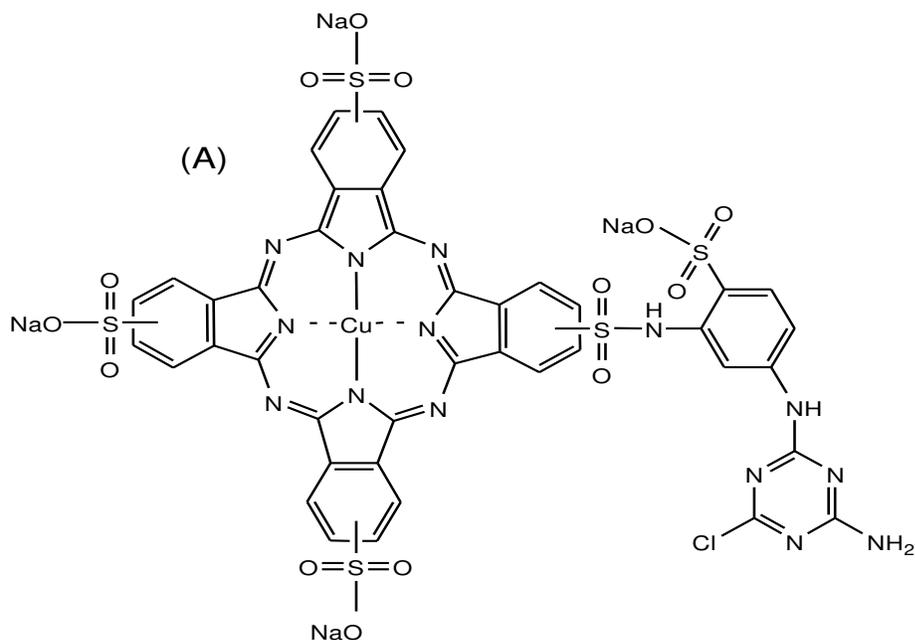


Figura 15. Estrutura química dos corantes azul reativo 15.

1.4.2 Considerações sobre os 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 fertilizantes, têm introduzido quantidades substanciais de metais pesados, potencialmente tóxicos, na atmosfera e em ambientes aquáticos e terrestres [98,99].

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 da cadeia alimentar se persistirem no ambiente por um longo tempo, o que pode causar danos ao longo prazo nos solos, na fauna e na flora de ambientes aquáticos [100], também podendo ser

responsáveis por envenenamento em seres humanos [101]. Exemplos de catástrofes causadas por metais pesados estão presentes ao longo da história. O acidente com rejeitos de minas Aznalcollar na Espanha [102], o despejo de mercúrio na baía de Minamata, no Japão [103] e a contaminação de águas subterrâneas com arsênio, em Bangladesh [104], são alguns exemplos de desastres ambientais causados pela liberação deliberada ou acidental de metais pesados.

Os elementos não essenciais, aqueles que não estão presente em fluidos biológicos, são prioritariamente poluentes com riscos potenciais à saúde humana e ao ambiente. Tais elementos incluem: alumínio, cádmio, mercúrio e chumbo, os quais como se sabe, são imprescindíveis aos seres humanos, sendo que a exposição a tais elementos está associada a uma toxidez reconhecida [105]. A contaminação de águas com metais pesados tais como mercúrio, cádmio e chumbo são perniciosos à vida humana e ao ambiente devido à toxidez aguda que é inerente, até mesmo quando essas espécies estão presentes em diminutas concentrações [106]. Esses metais são biomagnificantes nos organismos como ocorre com alguns poluentes orgânicos, podendo prejudicar as funções orgânicas ao se acumular em órgãos vitais e glândulas como coração, cérebro, rins, ossos, fígado e tireóide [107]. 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.

Existem diversas publicações utilizando sílicas mesoporosas na sorção de metais pesados. E o nosso grupo de pesquisa tem dado muitas contribuições na área de aplicação de sorção de metais pesados [108-110]. No entanto, o material proposto nesse trabalho é diferenciado, pois até o presente momento, não há literatura materiais mesoporosos funcionalizados via co-condensação e estruturalmente organizados na sorção. Portanto, acredita-se que essa pesquisa possa gerar importantes contribuições no que diz respeito à síntese e sorção de tais poluentes.

1.4.3 Sorção

Dentre as técnicas de descontaminação existentes nas plantas industriais são utilizadas a troca iônica e a sorção. Por isso, o estudo dos materiais capazes de remover essas espécies do meio é de extrema importância nesse contexto.

A busca por tecnologias de baixo custo e alta eficiência, com o intuito de se realizar a remoção de poluentes de águas residuais industriais, normalmente resulta no emprego de materiais de origem biológica como sorventes. Muitas tecnologias podem eliminar ou reduzir a presença desses metais em efluentes industriais, sendo que as principais aplicações práticas são: microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, eletrodialise, oxidação, precipitação, eletrodeposição, eletrocoagulação, cimentação, separação com membrana, extração com solvente, troca-iônica, biossorção e sorção [111].

Atualmente, a sorção em fase sólida é um dos métodos mais eficientes para remoção de poluentes presentes em efluentes. O processo de sorção sólido-líquido explora a capacidade que certos sólidos apresentam em concentrar na sua superfície, substâncias específicas presentes em soluções aquosas. Dessa forma, podem ser separados os componentes das soluções aquosas.

Levando em consideração que um determinado efluente apresenta uma quantidade de um determinado corante reativo, a descoloração deste é resultado de dois mecanismos, a sorção e a troca iônica e é influenciada por fatores físico-químicos, tais como a interação entre sorvato e o sorvente, área superficial do sorvente, tamanho de partícula, tamanho de poros do sorvente, temperatura, acidez da solução do sorvato (pH) e tempo de contato entre sorvente e sorvato. A sorção é atualmente considerada superior a outras técnicas tanto para reutilização de águas como para regeneração de muitos sorventes após seu uso. Contudo, o princípio de um processo de sorção eficiente consiste na escolha de um sorvente com alta capacidade de sorção e elevada eficiência para a remoção

do sorvato. Este deve estar disponível a um baixo custo e em grandes quantidades.

O sorvente mais utilizado para remoção de corantes é o carvão ativado devido a sua eficiência e baixo custo. Esta capacidade é devida, principalmente, por sua estrutura de poros, o que dá ao sorvente uma grande área superficial e um volume médio de poros apropriado. Ao mesmo tempo, sua natureza química permite que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico melhorando assim suas propriedades. Contudo, o carvão ativado apresenta desvantagens, tais como o alto custo, ineficiência com alguns tipos de corantes, e em alguns casos existe certa dificuldade no processo de regeneração com perda de sorvente. Recentemente, devido a estes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado, pesquisadores procuram produzir sorventes alternativos para substituí-lo.

A atenção tem sido direcionada para vários materiais sólidos naturais capazes de remover poluentes de água contaminada a um custo relativamente baixo. Um sorvente pode ser considerado de baixo custo, se ele requerer pouco processamento para ser empregado; estar disponível em abundância na natureza ou ser um subproduto industrial. Dentre os sorventes a partir de materiais alternativos e de baixo custo, podemos apontar cinzas de bagaço de cana, cascas carbonizadas, sedimento de esgoto carbonizado, arbustos, serragem de madeira, casca de eucalipto, turfa, musgos, mistura de resíduos de biogás, mistura de resíduos de carvão, sedimento reciclado de alumínio, solos, bagaço de maçã, palha de trigo, cinzas volantes, raízes de plantas aquáticas, casca de laranja, casca de tangerina, cascas de maracujá, casca de banana, casca de amendoim, microrganismos tipo fungos, bactérias, algas, quitina, quitosana, borra de café, casca de arroz e cinzas de casca de arroz [112].

No entanto, para a remoção de metais pesados é necessário à utilização de materiais que apresentem em sua estrutura grupos funcionais para atuarem como bases de Lewis para que a interação com os metais ocorra de forma satisfatória. Os materiais alternativos, embora tenham a vantagem de ter baixo custo são carentes de tais sítios de Lewis além da impossibilidade da reutilização

dos mesmos, fazendo com que deixe a desejar a sua aplicação na remediação de efluentes contendo metais pesados.

Nesse trabalho está sendo proposta a sílica mesoporosa contendo sítio básicos de Lewis de nitrogênio, oxigênio e enxofre para o estudo da remoção do corante AR-15 e os metais cobre e cádmio.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi preparar novos materiais híbridos inorgânico-orgânicos contendo grupos funcionais que apresentam o oxigênio, nitrogênio e enxofre, os quais sejam capazes de favorecer a remoção de contaminantes de soluções aquosas, que consiste em:

- preparação de sílicas mesoporosas nanoestruturadas contendo grupos funcionais oxigênio, nitrogênio e enxofre pelo o método de co-condensação;
- caracterização de todos os compostos obtidos através de várias técnicas;
- avaliar o desempenho dos híbridos na sorção do corante AR-15 e metais;
- utilizar modelos matemáticos para interpretar as isotermas de sorção.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Solventes e Reagentes

Foram utilizados nesse trabalho como fonte de silício tetraetilortossilicato (TEOS - Aldrich) e os organossilanos 3-aminopropiltrióxissilano (APTES - Aldrich), N-trimetoxipropilsililtriétilenodiamina (TATPES - Aldrich), 3-trimetoxissililpropilmetacrilato (META-Aldrich). Os reagentes trimetilolpropanotriacrilato (TMPTA - Aldrich), fenilisotiocianato (FIT - Aldrich), o surfatante co-polímero tribloco (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀) Pluronic 123, (P123⁺ Aldrich) foram empregados sem prévia purificação.

Os solventes utilizados foram água destilada, etanol (Synth), trietilamina (Vetec), utilizados sem purificação prévia, acetonitrila (Vetec), tolueno (Vetec) e N,N'-dimetilformamida (DMF - Vetec) foram previamente destilados e secos em peneira molecular de 4Å e água desionizada com sistema de purificação Millipore Milli-Q. Para a realização das reações de modificação da sílica foi utilizado gás nitrogênio como atmosfera inerte.

3.2. Síntese de materiais mesoporosos

3.2.1 SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada seguindo o procedimento já descrito na literatura [113]. Nessa preparação foi usado empregou-se o método hidrotérmico em 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 béquer de polipropileno adicionou-se 4,0g do co-polímero P123 em 30,0 cm³ de água e 120,0g de uma solução de HCl de concentração 2,0 mol dm⁻³, sob agitação vigorosa a 308 K. Após a completa dissolução, 8,50g de TEOS foi adicionado lentamente, mantendo-se a mistura sob agitação por 24 h a 308 K.

Em seguida, a suspensão foi transferida para um vaso de Teflon e selada em autoclave de aço inox, mantendo-se em estufa por 24 h a 373 K. Ao final do tratamento hidrotérmico, o sólido foi separado por filtração, lavado com diversas porções de água até pH neutro e seco em temperatura ambiente por 12 h. O polímero foi removido através de calcinação por 5 h a 813 K, em mufla com atmosfera de ar. O sistema utilizado para a síntese é esquematizada na Figura 16.

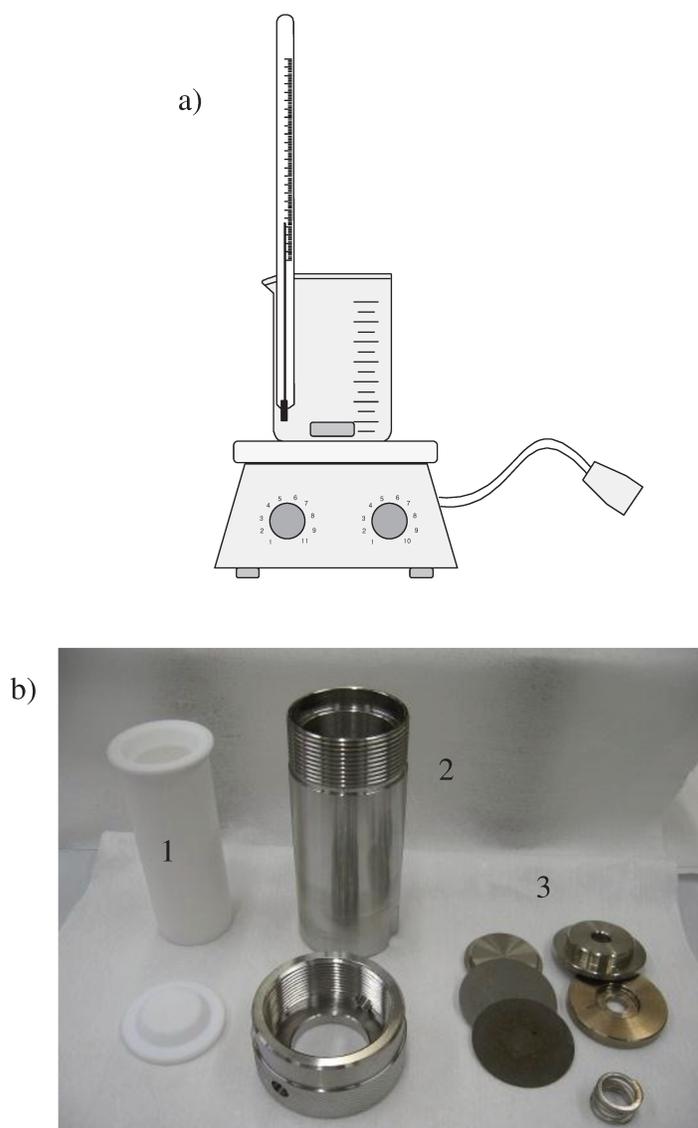


Figura 16. Sistema utilizado na preparação dos materiais híbridos (a), sistema de autoclave utilizado na etapa de tratamento hidrotérmico ou etapa de envelhecimento (b): vaso de Teflon (1), autoclave de aço inox (2), peças utilizadas para vedar completamente o autoclave (3).

3.2.2 Síntese dos materiais mesoporosos híbridos

O material SBA-15 funcionalizado com o 3-aminopropiltriétoxissilano, (SBA-N), foi preparado mantendo-se a mesma razão molar entre os reagentes [114]. A fonte de silício foi utilizada na proporção de 10 % do silano para 90% de TEOS, assim, em um béquer de polipropileno adicionou-se 4,0g do copolímero P123 em 125,0 g de uma solução de HCl de concentração igual a $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$, à temperatura ambiente. Em seguida, após a dissolução do direcionador foi adicionado o TEOS e a temperatura foi ajustada para 313 K para a pré-hidrólise por 3 h, com o objetivo de se obter estruturas organizadas durante a condensação. Em seguida, em a temperatura de 313 K foi adicionado lentamente o APTES com o auxílio de uma seringa. A composição molar da mistura foi $(1-x)\text{TEOS}:x\text{APTES}:6,1\text{HCl}:0,017\text{P123}:165\text{H}_2\text{O}$, com x variando de 0 a 0,20, ou $\text{APTES}/(\text{TEOS}+\text{APTES})= 0-20\%$. A mistura resultante foi agitada por 20h e depois mantido por mais 24h em repouso em condições estáticas ainda a 313 K. A suspensão foi transferida para um vaso de Teflon e selada em autoclave de aço inox, mantendo-se em estufa por 24 h a 373 K. O sólido branco foi recuperado por filtração e seco à temperatura ambiente por 12 h. Para a extração do agente direcionador de estrutura P123 utilizou-se etanol 95% em meio ácido por 24h em Soxhlet como esquematizado na Figura 14 mostrado anteriormente. Para cada 1,5g de material sintetizado foi utilizado 400cm^3 de etanol com 3% de HCl 12M a 343 K. Finalmente, o material foi filtrado, lavado várias vezes com água e etanol e seco a 323 K.

De forma semelhante ao processo descrito acima, foi realizado para os materiais funcionalizados com N-trimetoxipropilsililtriétilenodiamina e 3-trimetoxissililpropilmetacrilato sendo os materiais resultantes denominados de SBA-3N e SBA-META, respectivamente. O esquema geral das reações entre o TEOS e os organossilanos utilizados, para a preparação dos materiais híbridos é mostrado na Figura 17.

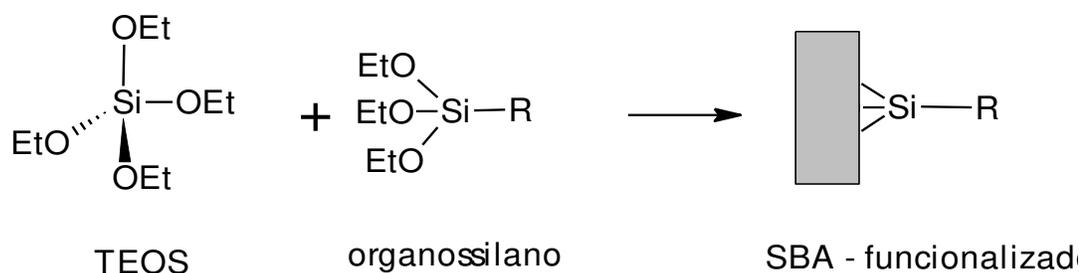


Figura 17. Reação de obtenção do material mesoporoso funcionalizado.

Os organossilanos usados são mostrados na Figura18, sendo que R representa a cadeia do agente funcionalizante.

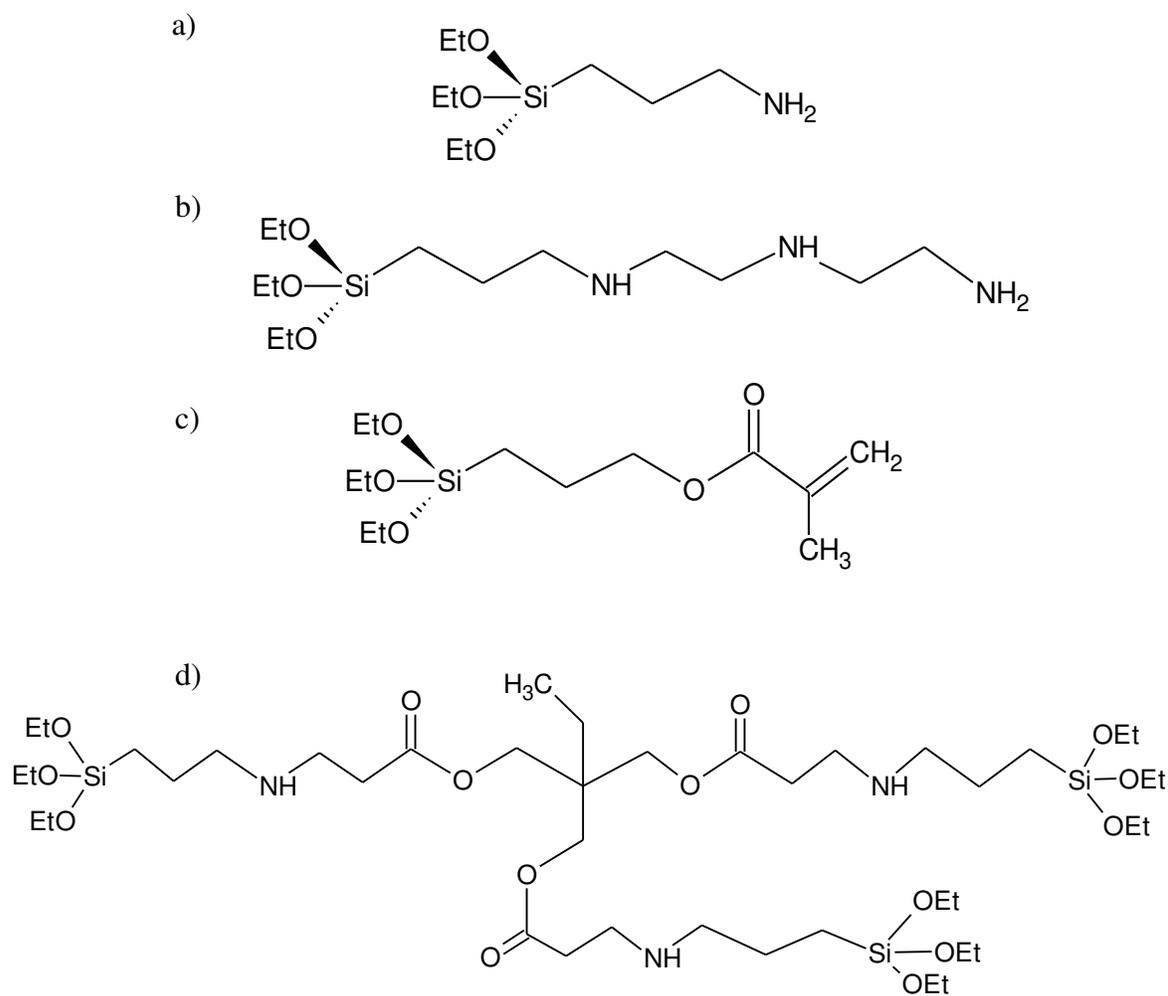


Figura 18. Estruturas dos organossilano utilizados: 3-aminopropiltriétoxissilano (a), N-trimétoxipropilsililtriétilenodiamina(b), 3-trimétoxissililpropilmetacrilato(c) e Si-TAPTA(d).

Para o material SBA-TAPTA, foi necessário incorporar um agente sililante à estrutura original, que foi chamado de Si-TAPTA e somente depois realizar a co-condensação com TEOS. O composto de TMPTA contém ligações duplas de metacrilato que possuem a propriedade em atuar como receptor de Michael na reação com aminas e tióis através de diferentes reações de adição.

De uma maneira simplificada, 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 corresponde ao receptor [115]. 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 contém 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 que o nitrogênio reage com amina ou aza-Michael, e as reações em que tióis agem como receptores de Michael, sendo que no presente trabalho, os dois últimos tipos de adições foram considerados como esquematizado na Figura 19.

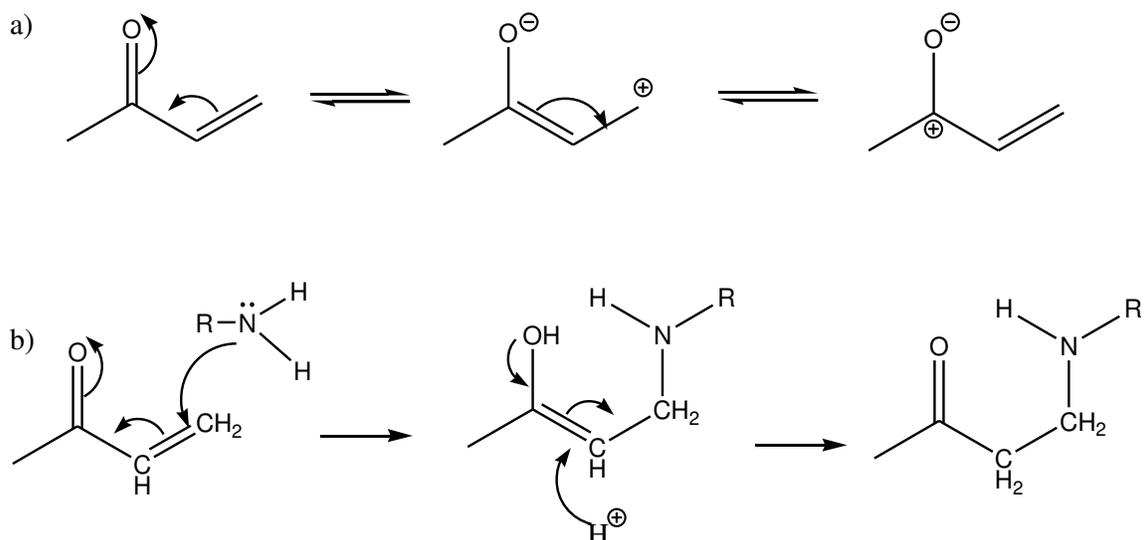


Figura. 19. Mecanismo da reação de adição de Michael: estruturas de ressonância do receptor de Michael com α,β -insaturado (a) e ataque nucleofílico de uma amina no receptor de Michael α,β -insaturado (b).

Durante estas adições, os nucleófilos: amina ou tiol, doador de Michael, são adicionados a uma olefina eletrofílica ativada, que funciona como receptor de Michael, resultando em um aduto.

Na preparação do Si-TAPTA utilizou-se um balão de fundo redondo de 125 cm³ de duas bocas com torneira lateral adicionou-se 20,0 cm³ de DMF, a 343 K. Sob atmosfera inerte de nitrogênio adicionou-se 2,70 cm³ de TMPTA e em seguida 2,33 cm³ APTES e 1,0 cm³ de trietilamina, que atuou com catalisador da reação. Foi acoplado ao balão um condensador de refluxo, como esquematizado na Figura 20, e deixou-se o sistema sob forte agitação por 48 h.

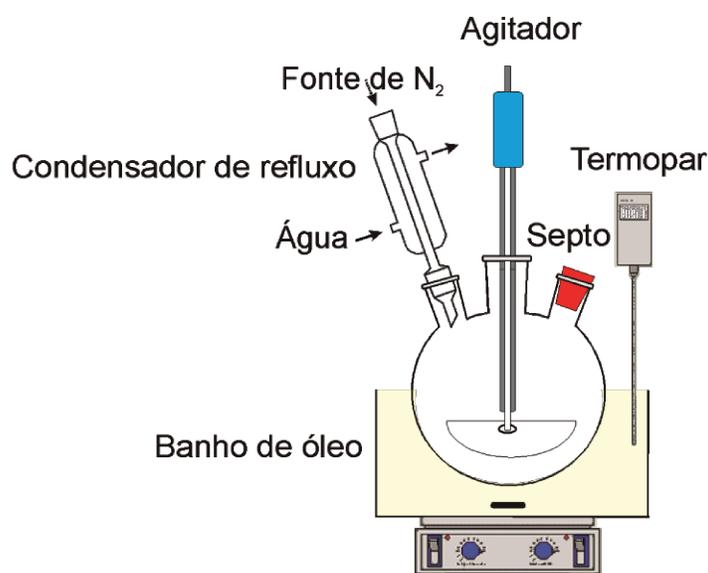


Figura 20. Sistema utilizado na preparação do organossilano Si-TAPTA.

Após decorrido este período o solvente foi retirado a vácuo e o produto foi então utilizado na preparação do material SBA-TAPTA, como descrito anteriormente. A reação de preparação do Si-TAPTA é mostrada na Figura 21.

O composto fenilisotiocianato (FIT) foi ancorado na superfície da sílica cuja denominação passou a ser SBA-FIT [116]. Para a obtenção desse material utilizou-se um sistema semelhante ao da Figura 20, a esse sistema adicionou-se 90 cm³ de acetonitrila previamente seca em um balão de duas bocas de 250 cm³, equipado com um condensador, e em seguida foram suspensos 4,0 g de SBA-N. Sob agitação foi adicionado ao sistema 1,0 cm³ de trietilamina. Posteriormente

5,4 cm³ de fenilisotiocianato foram acrescentados à mistura. A suspensão foi deixada sob agitação magnética por 8 h, a 383 K.

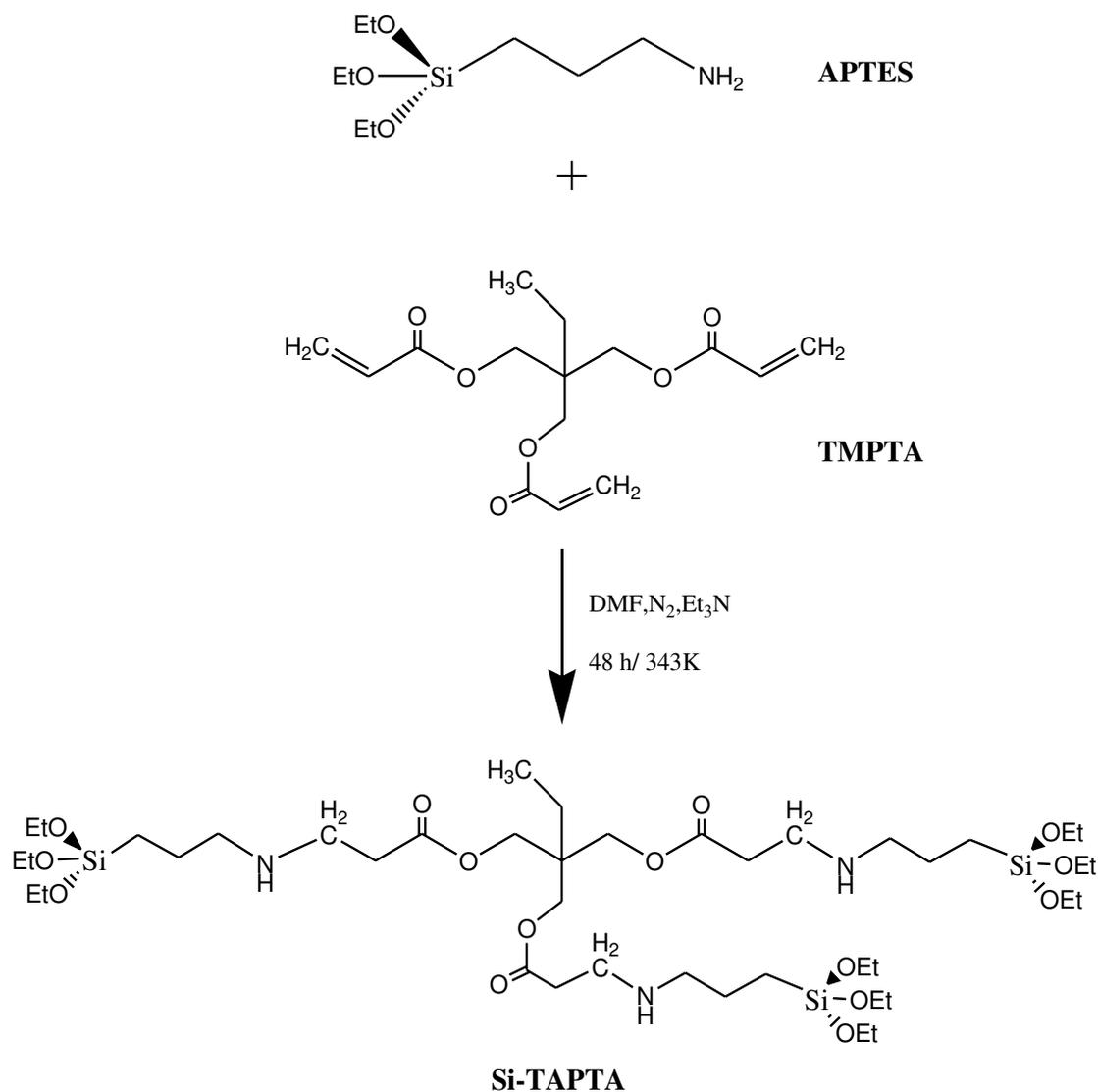


Figura 21. Reação de modificação do TMPTA com APTES para formar Si-TAPTA.

O produto obtido foi então filtrado, em seguida foram adicionados 100 cm³ de acetonitrila ao sólido e filtrado por três vezes. Na etapa seguinte foi adicionada ao sólido, porções de 100 cm³ de etanol e somente depois lavado com água em abundância, seco em estufa a 323 K e depois seco sob vácuo a 353 K. A reação descrita é representada na Figura 22.

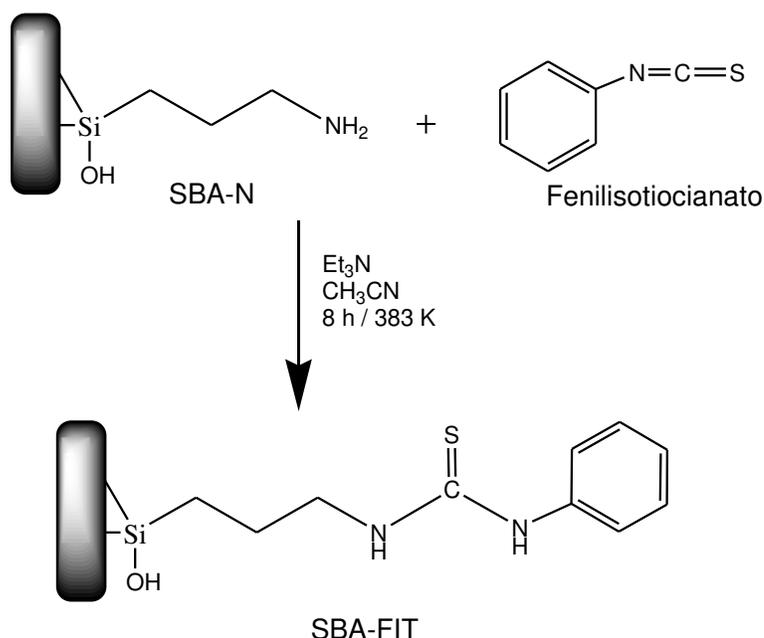


Figura 22. Representação esquemática da síntese do material SBA-FIT.

3.3. Ensaio de sorção

A capacidade sorviva dos materiais modificados quimicamente em relação ao corante AR-15 e cátions em meio aquoso foi explorada através do método de batelada. Todos os experimentos foram realizados com aproximadamente 20 mg do híbrido, os quais foram introduzidos em uma série de frascos de polietileno, que continham 6,0 cm³ e 5,0 cm³ de uma solução aquosa do corante AR-15 e de cátions Cu²⁺ e Cd²⁺, respectivamente, cujas concentrações variaram de 8,0×10⁻⁵ a 1,5×10⁻³ mol dm⁻³ para o corante e 3,0×10⁻⁴ a 1,5×10⁻³ mol dm⁻³ para os metais. As suspensões foram agitadas, obtendo-se a saturação após por 24 h para o corante e 8 h para os cátions, em um agitador orbital a 298 ±1 K.

As soluções dos sobrenadantes foram separadas dos sólidos por meio do processo de centrifugação e as alíquotas foram coletadas para se determinar as quantidades dos cátions que foram sorvidos no experimento (mmol g⁻¹), calculadas por meio da equação 1, em que *Nf* corresponde à quantidade de corante ou metal sorvido, enquanto que *ni* e *ns* correspondem às quantidades de

corante ou metal na solução inicial e no sobrenadante, após o estabelecimento do estado de equilíbrio, respectivamente, enquanto que m se refere à massa do sorvente que foi empregada em cada experimento [117,118].

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (1)$$

As alíquotas dos sobrenadantes foram retiradas para a análise da quantidade de metais por espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP) e para a análise do teor de corantes por espectroscopia na região do UV/vis no comprimento de onda de 675 nm.

3.4. Modelos de isotermas

Equações de isotermas para estados de equilíbrio foram empregadas para se descrever as quantidades sorvidas. Os parâmetros das equações e esses modelos de equilíbrio frequentemente levam à compreensão dos mecanismos de sorção, das propriedades superficiais e das afinidades do sorvente. Os três modelos de isotermas mais comuns para se descrever esses sistemas no equilíbrio sólido/líquido são Langmuir, Freundlich e Sips. Para se descobrir qual isoterma se ajusta melhor aos dados experimentais, emprega-se o método dos mínimos quadrados. Normalmente, o método da regressão não linear corresponde ao melhor modo de se selecionar a isoterma que se ajusta aos dados experimentais. Esse método envolve a tentativa de se minimizar a distribuição dos erros entre os dados experimentais e à isoterma considerada [119].

3.4.1. Isoterma de Langmuir

A teoria relacionada com a isoterma de Langmuir assume que ocorre a cobertura de uma monocamada de sorbato ao longo da superfície de um sorvente homogêneo. Portanto, no equilíbrio, um ponto de saturação é estabelecido em que nenhuma sorção posterior pode ocorrer, o que significa que

o processo sortivo ocorre nos sítios homogêneos específicos do sorvente. Uma vez que um cátion ocupa um sítio, nenhuma sorção posterior pode ocorrer no mesmo sítio[120], sendo que a expressão matemática do modelo de Langmuir modificada pode ser representada como na equação 2,

$$N_f = \frac{N_s b C_s}{1 + b C_s} \quad (2)$$

em que N_f já foi definido anteriormente, C_s corresponde à concentração no equilíbrio, N_s e b são as constantes de Langmuir que se relacionam com a máxima capacidade sortiva e com a energia de sorção, respectivamente, e nesse caso, N_s representa o grau de cobertura da monocamada do sorvente estudado com o sorbato [121]. A viabilidade da isoterma de Langmuir pode ser conferida através de uma constante adimensional, chamada de “fator de separação” ou “parâmetro de equilíbrio R_L ”, definida pela equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_s} \quad (3)$$

O parâmetro R_L se correlaciona com a forma, bem como com a viabilidade do processo sortivo, o que indica se a isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), irreversível ($R_L = 0$) ou favorável ($0 > R_L > 1$). Além disso, os valores de R_L podem indicar a ordem de preferência ou de seletividade para a sorção de certos poluente sem alguns dos híbridos específicos [122].

3.4.2. Isoterma de *Freundlich*

De maneira oposta ao modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich descreve a sorção sobre superfícies energeticamente heterogêneas. Esse modelo descreve a sorção de compostos orgânicos e inorgânicos sobre uma grande variedade de sorventes. No entanto, ele não limita a capacidade de sorção, deixando a quantidade sorvida ir até o infinito quando a concentração

aumenta e é aplicada somente abaixo da concentração de saturação devido a possível condensação ou cristalização do sorbato, situação em que o fenômeno de sorção não é mais significativo [123]. Esse modelo pode ser expresso pela seguinte equação 4:

$$N_f = K_f C_s^{1/n_f} \quad (4)$$

em que K_f e n_f são as constantes da isoterma de Freundlich que são indicativos da capacidade de sorção e intensidade do sorvente, respectivamente. Em geral processos desorção favoráveis tendem a apresentar valores para a constante n entre 1 a 10. Valores maiores que esses implicam em interações laterais muito fortes entre as espécies sorvidas, enquanto que n sendo menor do que 1 indica uma sorção linear, conduzindo a uma sorção em que todos os sítios são energeticamente idênticos [124].

3.4.3. Isotherma de Sips

Foi sugerida por Sips em 1948 o uso de uma equação combinada [124] das expressões de Langmuir e Freundlich, geralmente utilizada para explicar sistemas de sorção em superfícies heterogêneas [125] e para contornar as limitações do aumento da concentração do sorbato associado ao modelo de Freundlich [126]. A equação do modelo de Sips é descrita pela equação 5:

$$N_f = N_s \frac{K_s C_s^{n_s}}{1 + K_s C_s^{n_s}} \quad (5)$$

sendo que K_s corresponde à constante de Sips e n_s a um parâmetro de caracterização da heterogeneidade do sistema de sorção [126].

3.5 Técnicas de 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.

Após o preparo dos sorventes, os experimentos de sorção foram conduzidos e técnicas analíticas foram empregadas para se analisar os comportamentos sorptivos. Estas técnicas foram empregadas para se medir as concentrações dos íons metálicos e as concentrações dos corantes. Neste capítulo, são discutidos os princípios, o preparo das amostras para caracterizações e as técnicas analíticas que foram empregadas.

3.5.1. *Espectroscopia na região do infravermelho*

As técnicas espectroscópicas são de extrema utilidade na caracterização de materiais. Especialmente a região do infravermelho (IV) propicia ricas informações, capazes de identificar espécies contidas nos materiais, determinar a composição de misturas, monitorar o curso de reações ao longo de um experimento e fornecer subsídios para a dedução de estruturas moleculares.

A técnica é fundamentada no fato das moléculas possuírem frequências específicas associadas às vibrações de grupos de átomos. A faixa de infravermelho no espectro eletromagnético, que normalmente é mais utilizada nesse tipo de caracterização é entre 4000 a 400 cm^{-1} . Para ser ativa no infravermelho, a polaridade da ligação química deve ter momento dipolar diferente de zero ($\mu_0 \neq 0$). Assim, quando um feixe de radiação incide na amostra, absorve a radiação correspondente às frequências de vibrações moleculares, emitindo todas as outras, obtendo-se então, por diferença entre os feixes incididos e irradiados, o espectro do composto [127].

A identificação de uma substância é possível porque as diferenças entre as estruturas químicas geram vibrações características, apresentado em um único espectro. Por isso, o espectro é também denominado de impressão digital de uma substância.

Devido a grande evolução dos equipamentos eletrônicos e recursos matemáticos, hoje em dia é possível obter um espectro rapidamente, com varredura contínua e com alta relação sinal-ruído. Isso devido à geometria do equipamento de sigla FT-IR (do inglês *Fourier Transform -Infrared Spectrometer*). A substituição do monocromador por um interferômetro facilitou o trabalho nesse tipo de equipamento. Ao final, o espectro obtido é, na verdade, um interferograma, que após a transformada de Fourier, produz o espectro.

Os espectros deste trabalho foram obtidos através da preparação de pastilhas de KBr, na proporção 10:1 entre KBr:amostra. Foi utilizado um espectrômetro Bomem FTIR MB series, acumulando 32 varreduras, entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.2. Análise Elementar

3.5.2.1 CHN

A técnica de análise elementar é empregada para se quantificar o teor percentual da massa de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em substâncias que são capazes de sofrer combustão. A análise elementar é uma técnica importante que pode ser utilizada para se obter informação sobre os teores de matéria orgânica dos materiais híbridos. Com a utilização desta técnica, torna-se possível quantificar a incorporação da porção orgânica na superfície da 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 de enxofre, determinados através da técnica de análise elementar em um analisador Perkin Elmer, modelo 2400. Este analisador apresenta funcionamento baseado no método de combustão na presença de um

excesso de oxigênio, o que provoca completa decomposição das amostras, originando os gases CO₂, H₂O, N₂ e SO₂. Esses produtos passam então a uma zona de controle de gases no analisador, em que os gases 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, estes são analisados por meio de um detector de condutividade térmica, presente na zona de detecção.

3.5.2.2 ICP

Após ocorrer o processo de sorção 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”*). Esta técnica corresponde à espectroscopia de emissão, em que 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. 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. Esses elementos 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. A radiação excitada corresponde a uma característica específica de um átomo. Ao se medir a radiação emitida e sua respectiva intensidade, a partir de uma amostra, as concentrações podem ser determinadas.

Para alguns elementos, o limite de detecção de tal técnica é dado em partes por bilhão, o que implica na elevada sensibilidade da técnica. A análise dos elementos é simultânea, de forma que resulta em uma maior eficiência.

No presente trabalho, um espectrômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado OPTIMA 3000DV Perkin Elmer foi empregado para se determinar a quantidade de cátions remanescente em solução após a ocorrência dos processos de sorção.

3.5.3. 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 análises, 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. Ao mesmo tempo, a energia absorvida na forma de calor ou liberada durante o processo também é registrada, de modo que é possível se identificar se a reação é endotérmica ou exotérmica. Assim, a curva da derivada associada ao registro termogravimétrico permite a identificação desses efeitos e também o ponto no qual a perda de massa acontece.

As curvas termogravimétricas das amostras híbridas foram obtidas em um aparelho TGA modelo 2050 da TA Instruments. 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 $0,167 \text{ K s}^{-1}$.

3.5.4. Ressonância magnética nuclear

Essa técnica 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 (RMN) se baseia no fato de que os núcleos apresentam propriedades magnéticas que podem propiciar informações químicas. As partículas subatômicas 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 , 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 a quantidade de prótons de ambos são 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 corresponderem 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 ao 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-se 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 e ^{13}C no estado sólido foram realizados em um espectrômetro de Bruker 400 MHz Avance II, a temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente em um tempo de repetição de pulsos de 60 s pelo o método HPDEC para núcleos do silício e 1 s pelo o método CPMAS para núcleos de carbono, tempo de contato de 3 ms, e frequência de 74 MHz para o núcleo de silício. Para os núcleos de

carbono foi usada uma frequência de 100 MHz, com um “ângulo mágico” igual a 10 kHz. O tempo de repetição dos pulsos foi igual a 3 s, enquanto que o tempo de contato foi igual a 3 ms. Os deslocamentos químicos se relacionavam aos compostos tetrametilssilano (TMS). Para se aumentar a razão sinal/ruído dos espectros associados ao estado sólido, foram empregadas as seguintes técnicas: polarização cruzada e “ângulo mágico de spin” (CP/MAS), para os núcleos de carbono.

3.5.5. Difração de raios X

A técnica de difração 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 [128].

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 X, de acordo com ângulos específicos. Quando fótons 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 6). 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 [129].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

Com base nos experimentos realizados, os difratogramas apresentam picos em vários ângulos de incidência. A partir dos valores destes ângulos, o espaçamento d pode ser calculado por meio da equação de Bragg, de modo a se determinar o espaçamento do retículo nos cristais.

O padrão de difração, o qual inclui posições (ângulos) e as intensidades dos feixes difratados fornecem vários tipos de informação sobre a amostra. Os ângulos são usados para se calcular os espaçamentos interplanares atômicos (espaçamentos d). 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 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*”. Por meio deste método, pode ser realizada a identificação de quaisquer compostos cristalinos, até mesmo em uma amostra complexa. A posição (d) dos picos difratados também proporciona informações sobre como os átomos estão arranados no composto cristalino, possibilitando conhecer o tamanho da cela unitária ou os parâmetros do retículo. A posição (d) e a intensidade (I) também podem ser usadas para se estimar quantitativamente a uma determinada fase em uma mistura de vários componentes.

3.5.6 Sorção-dessorção de nitrogênio

A maioria dos sólidos é inerentemente porosa, sendo que muitas técnicas são desenvolvidas para se caracterizar esse tipo de estrutura. As medidas da sorção de gases (fissisorção) compreendem um método não-destrutivo para se analisar 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 com tamanhos 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 temperatura 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 medidas, 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 outro de dessorção. O termo sorção refere-se ao processo em que moléculas se acumulam ao longo da camada interfacial, enquanto que dessorção refere-se 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 [130], como indicados na Figura 23. 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 [131-133]. O ponto B indicado na Figura 23 representa o estágio em que o recobrimento em monocamada está completo, enquanto que uma sorção em multicamadas está começando.

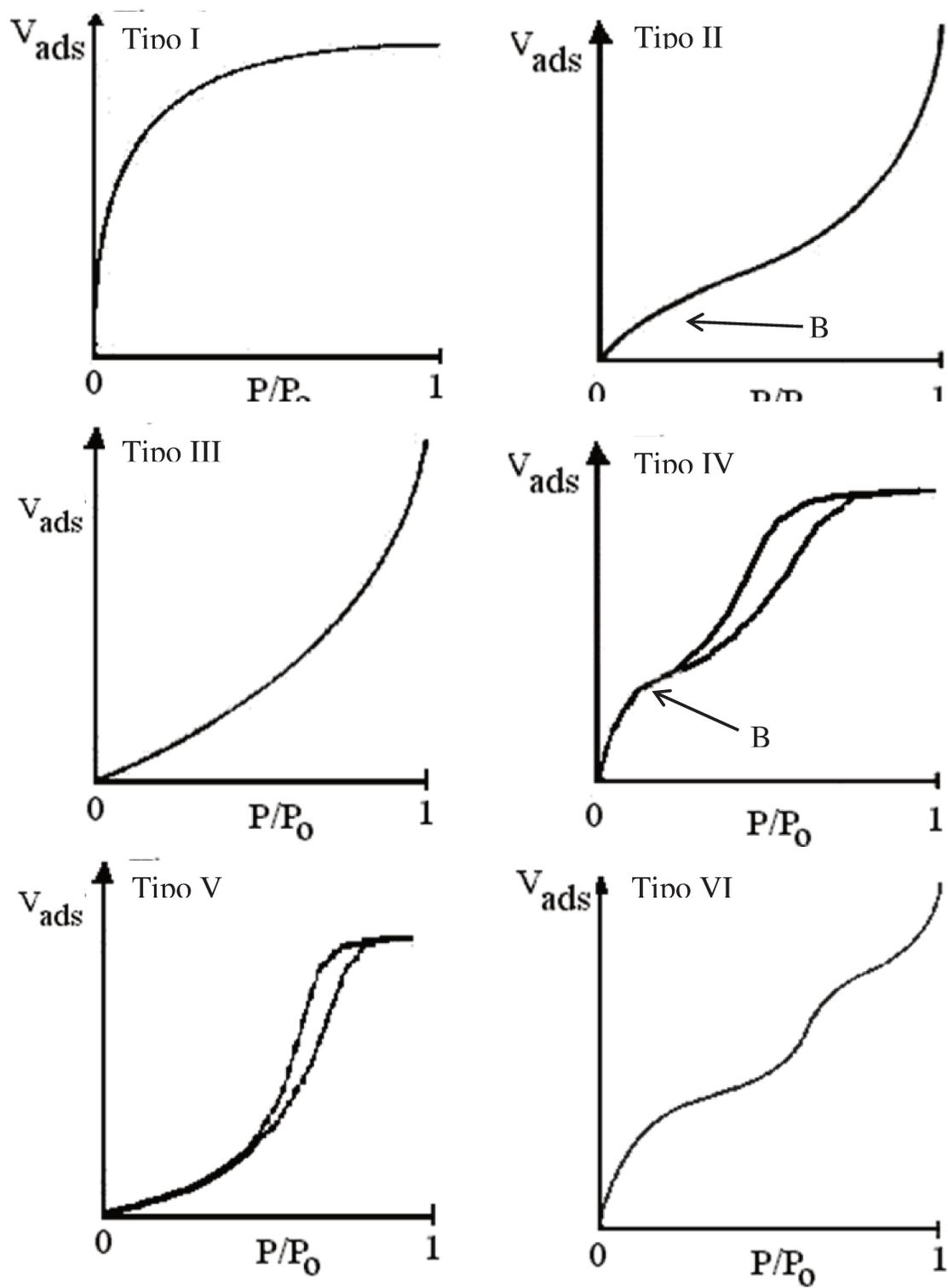


Figura 23. Diagrama dos tipos característicos de isotermas.

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 aquele 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 alcança um patamar. A condensação e evaporação capilares não ocorrem frequentemente à mesma pressão, o que resulta no surgimento de uma histerese. As isotermas do *tipo V* se relacionam às do tipo III, em que são fracas as interações sorbato-sorvente. 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.

Normalmente, em isotermas de sorção/dessorção a dessorção não coincide com a sorção, 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[131-133] como indicado na Figura 24. O padrão do tipo H1 exhibe ramos paralelos e

aproximadamente verticais, sendo representativo de um sorvente com uma distribuição de mesoporos estreita, relativamente uniforme. O padrão de 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, poros “frasco de tinta”.

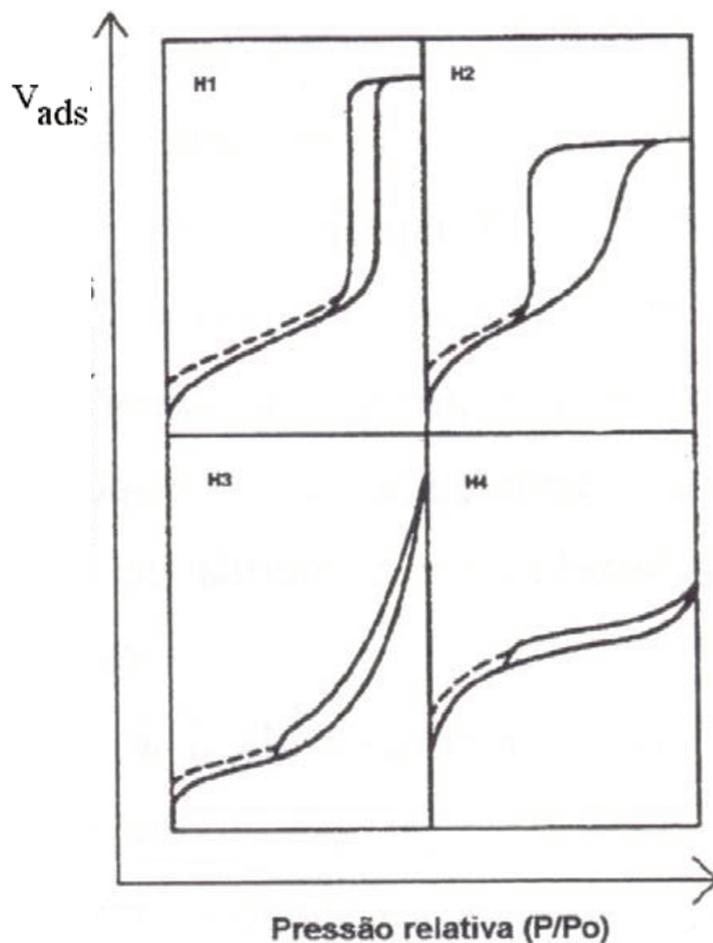


Figura 24. Representações características dos quatro tipos de padrão de histerese.

O fenômeno também é observado para materiais com poros uniformes semelhantes a canais, quando o ramo de dessorção parece estar localizado em valores de pressão na proximidade de um limite mais baixo, com pressão relativa cujo valor é igual a aproximadamente 0,4 para o nitrogênio a 77 K, para um

padrão de histerese sorção-dessorção. Os padrões de histerese do tipo H3 são obtidos frequentemente 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.

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 [130] é expressa por:

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad (7)$$

sendo que P e P₀ são as pressões de equilíbrio e de saturação dos sorbatos nas temperaturas de sorções, V é a quantidade de gás sorvido, V_m é a quantidade de gás sorvido na monocamada, C é constante de BET, expressa por:

$$C = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right)} \quad (8)$$

sendo E₁ o calor de sorção para a primeira camada, E_L é o calor de sorção das demais camadas (calor de liquefação), R e T corresponde a constante universal dos gases e a temperatura absoluta respectivamente.

Um gráfico de $\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]}$ versus $\frac{P}{P_0}$ fornece uma relação linear na região

que compreende 0,05 < P/P₀ < 0.35. Os valores do coeficiente angular (s) e do

coeficiente linear (i) da reta obtida são utilizados para calcular a quantidade de gás sorvida na monocamada e V_m , é expressa por:

$$Vm = \frac{1}{s+i} \quad (9)$$

e a constante do BET, dada por:

$$C = 1 + \frac{s}{i} \quad (10)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m N_s}{V_{gás}} \quad (11)$$

Sendo N_0 número de Avogrado, s a área da molécula sorvida e $V_{gás}$ o volume molar do gás usado como sonda.

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 Barrett-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 fissisorção do nitrogênio para as amostras mesoporosas foram realizadas em um analisador de área superficial e tamanho de poros Quantachrome NOVA 4200 e utilizando-se o gás nitrogênio a 77 K. As amostras foram desgaseificadas durante 8 h a 363 K, no vácuo, antes das medidas de sorção do nitrogênio, que foram realizadas a 77 K .

3.5.7. 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 esse aparelho conter lentes eletromagnéticas, o pesquisador tem maior controle do grau de ampliação. Todas estas vantagens, bem como a imagens muito claras que podem ser obtidas com esta técnica e torna o microscópio eletrônico de varredura um dos instrumentos 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 os elétrons 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, possibilitando a obtenção de uma imagem que pode fornecer informação morfológica e topográfica da superfície do sólido [134].

Os registros da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidos com um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360-LV com microsonda raio X, 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.

3.5.8. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) opera com um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mmHg. Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes

magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se três partes devido a sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente da objetiva, abertura da objetiva e abertura seletividade difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra.

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas, principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica.

Deve-se finalmente destacar que embora existam em operação alguns aparelhos cuja tensão de aceleração é de 1000 kV, a maioria dos equipamentos utilizados no estudo de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos) dispõe de tensão de aceleração de até 400 kV. Os materiais orgânicos naturais utilizados em biologia em geral operam na faixa de 60 a 80 kV [135].

As amostras usadas nas análises de TEM foram preparadas usando alguns miligramas do pó disperso em álcool isopropílico e tratado em banho de ultrassom por 15 min. Duas gotas da dispersão foram colocadas sobre o suporte de cobre (300 mesh) recoberto com filme de carbono microporoso. As micrografias foram coletadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), o microscópio utilizado foi o JEM 3010 URP com voltagem de aceleração de 300 KV e resolução de 0,17 nm.

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise Elementar

A análise elementar é uma importante ferramenta no estudo de imobilização de quaisquer organossilanos em um suporte inorgânico, pois permite quantificar os grupos imobilizados por unidade de massa de suporte. Com o resultado dos percentuais dos elementos pode ser calculado o grau de imobilização, porém, o percentual de hidrogênio pode ser influenciado pela possível umidade do material. No caso do carbono, pode acontecer que alguns dos grupos alcóxidos não estejam hidrolisados ou mesmo provindos do agente direcionador de estrutura, uma vez pode não ser completamente extraído com o solvente na etapa de síntese e assim induzir a um erro no resultado. Dessa forma, os resultados mais seguros provêm das análises de nitrogênio e enxofre, como mostra a tabela 1 sobre os compostos sintetizados.

Tabela 1. Percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N) razão molar carbono/nitrogênio esperado (C/N_{esp}) e experimental (C/N_{exp}) e as densidades de grupos imobilizados (ρ) por grama de material.

Amostra	C %	N %	C/N_{tesp}	C/N_{exp}	$\rho / \text{mmol g}^{-1}$
SBA-N	5,01	1,65	3,00	3,54	1,18
SBA-3N	9,43	3,75	2,33	2,93	0,89
SBA-META	7,80	-	-	-	1,08
SBA-FIT	12,78	2,82	5,00	5,28	1,00
SBA-TAPTA	14,62	2,47	8,00	6,90	0,58

A densidade de funcionalização (ρ) é maior quando as moléculas de cadeias carbônicas curtas são utilizadas na funcionalização, como pode ser observado para SBA-N e SBA-FIT, quando comparado com as sílicas SBA-3N e SBA-TAPTA que tem em sua composição moléculas de cadeia carbônica longa. Nessas o efeito de impedimento estéreo pode ser mais pronunciado, tornando

mais difícil a incorporação. Pode-se observar também que a razão C/N teórica e experimental apresenta valores aproximados, indicando que a funcionalização ocorreu de forma satisfatória. Para o material SBA-TAPTA houve uma discrepância na razão C/N devido a possíveis resíduos dos reagentes utilizados na síntese deste. Para os demais materiais a razão C/N ficou ligeiramente superior ao valor esperado, isso pode ser explicado devido o método de extração utilizado não ser completamente eficiente fazendo com que haja resíduos de direcionador nas estruturas, além de existir grupos metóxi e etóxi não hidrolisados.

Quanto ao material funcionalizado com 3-trimetoxisililpropilmetacrilato, SBA-META, o grau de funcionalização não pode ser considerado tão preciso, uma vez que foi determinado pela percentagem de carbono, isso porque pode ocorrer quebra da molécula durante a síntese ou ainda permanecer grupos alcóxidos ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) do silano não hidrolisados ou mesmo do copolímero (P123).

4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

Essa espectroscopia como discutido anteriormente, fornece importantes contribuições sobre a caracterização dos materiais, principalmente no que diz respeito à observação da parte orgânica incorporada na superfície da sílica. Sendo assim, a incorporação dos grupos amino e tiol na estrutura dos materiais sintetizados podem ser qualitativamente confirmados por esta técnica. O espectro da sílica mesoporosa pura antes da extração pode ser observado na Figura 25.

O espectro apresenta bandas típicas dos grupos presentes tanto na rede polimérica, quanto na superfície. Na região de 3400 cm^{-1} , indicado pela faixa (a), estão localizados os estiramentos dos grupos hidroxila dos silanóis $\nu\text{Si} - \text{OHe}$ também de moléculas da água sorvida à superfície através de ligações de hidrogênio [136,137]. A confirmação da presença de água é evidenciada pela banda de absorção em torno de 1640 cm^{-1} , (c), que é atribuída à deformação

angular da ligação δHOH da mesma [136]. As bandas em 1222, 1080, 800 cm^{-1} , indicado pela região (d), estão associadas com a formação da rede de sílica condensada [138,139]. Uma banda fraca aparece em 950 cm^{-1} , região (e), que está relacionada à sílica não condensada (grupos $\text{Si} - \text{OH}$) devido à hidrólise parcial, confirmando a presença dos grupos silanóis na rede de sílica [138,140]. Nas regiões de 2930 e 2980 cm^{-1} , indicado por (b), o espectro apresentou bandas relativas ao estiramento $\nu\text{C}-\text{H}$ de grupos CH_2 do agente direcionador de estrutura (copolímero P123), além de uma banda fraca em 1460 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação $\nu\text{C}-\text{H}$ de grupos CH_2 também do direcionador de estrutura [138,141,142].

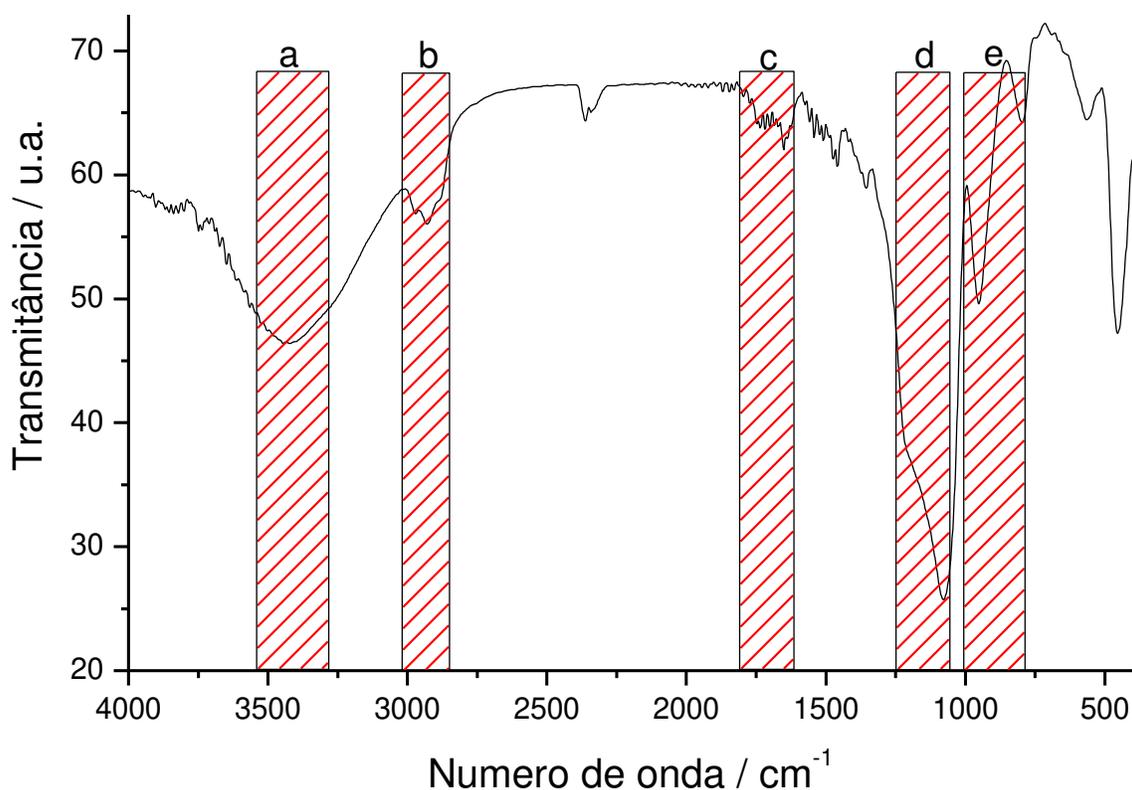


Figura 25. Espectro na região do infravermelho da SBA-15 antes da extração do P123.

Os espectros das amostras pura e funcionalizadas após a extração com solvente são mostrados na Figura 26. Em todas as amostras são observadas vibrações típicas da sílica em 1100 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , sendo atribuídos aos estiramentos $\delta\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, da rede inorgânica e $\nu\text{Si}-\text{O}-\text{H}$, proveniente dos átomos de

silício ligados a oxigênios pertencentes aos grupos silanóis. A banda típica de deformação de grupos $\delta\text{H-O-H}$ é observada próxima a 1630 cm^{-1} , confirmada pelo largo estiramento em torno de 3450 cm^{-1} , referente às vibrações de grupos silanóis e também à presença de água sorvida na superfície. As vibrações referentes aos grupos incorporados às paredes porosas de sílica são fracamente observadas nas amostras SBA-N, SBA-3N, SBA-META, SBA-TAPTA, que é uma característica do material contendo baixas quantidades de grupos orgânicos, obtidos pelo método de co-condensação. Nesse caso, observa-se um leve ombro na região, entre $2900 - 2950\text{ cm}^{-1}$, que são referentes aos estiramentos ligação $\nu\text{C-H}$ de grupos CH_2 da cadeia propil.

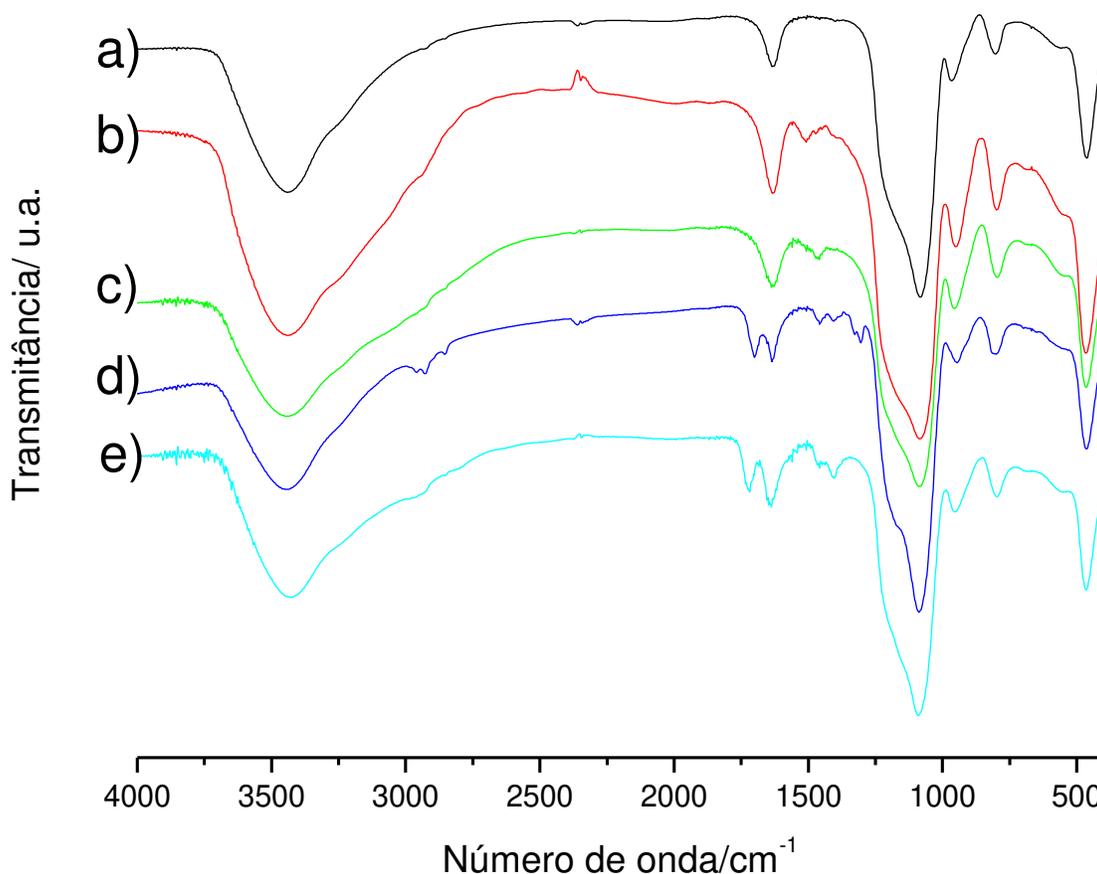


Figura 26. Espectros na região do infravermelho dos materiais mesoporosos: SBA-15 (a), SBA-N (b), SBA-3N (c), SBA-META (d) e SBA-TAPTA (e).

A banda de ν N-H características dos materiais SBA-N e SBA-3N são observadas na região de 1460 cm^{-1} , sendo mais intensa para o material SBA-3N, devido a este possuir mais grupos N-H em sua composição. A banda de estiramento ν C=O atribuídas aos grupos acrilatos presentes nos materiais SBA-META e SBA-TMPTA podem ser observadas em 1720 cm^{-1} .

O híbrido SBA-FIT, cujo espectro é mostrado na Figura 27, apresentou as mesmas bandas características da estrutura inorgânica, bem como as bandas do material SBA-N como a banda do δ N-H em 1460 cm^{-1} . Novas bandas, de média intensidade, pode ser observada na região de 1550 cm^{-1} atribuída ao estiramento ligação ν C=S e outra banda de baixa intensidade na região de 696 cm^{-1} é atribuída à de formação δ NCS [143].

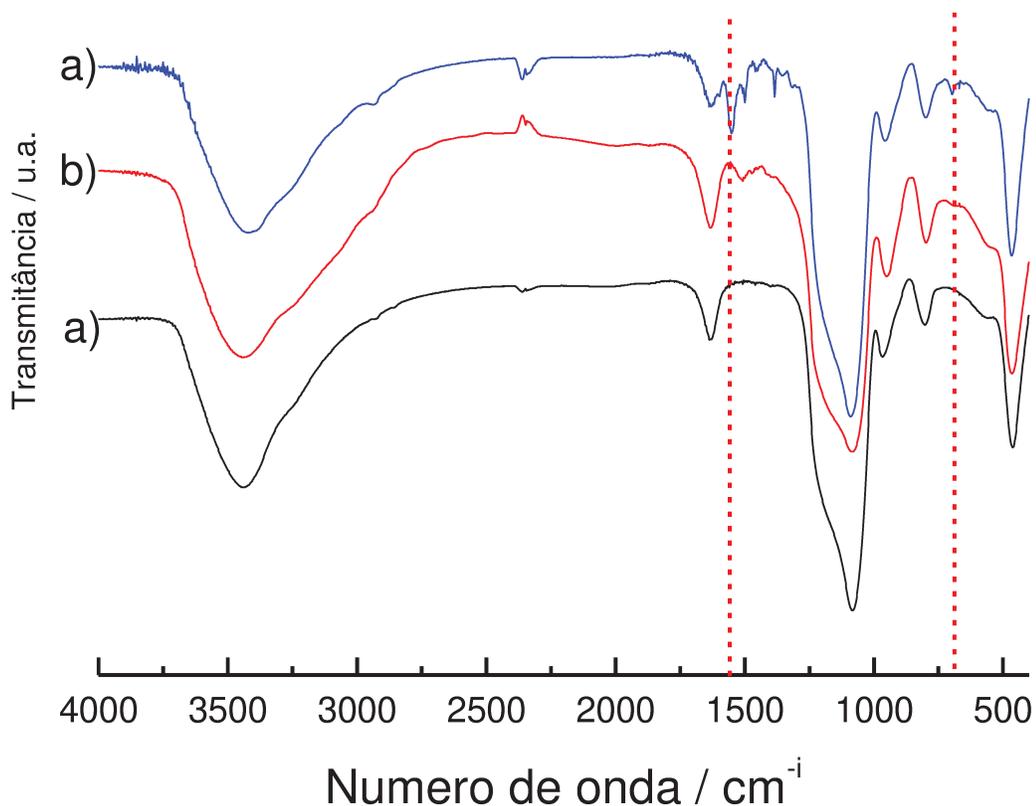


Figura 27. Espectros na região do infravermelho dos materiais mesoporosos: SBA-FIT (a), SBA-N (b) e SBA-15 (c),

Os resultados obtidos mostram que os grupos orgânicos estão presentes na estrutura, dando claros indícios de que estão ancorados na matriz inorgânica do material.

4.3 Termogravimetria

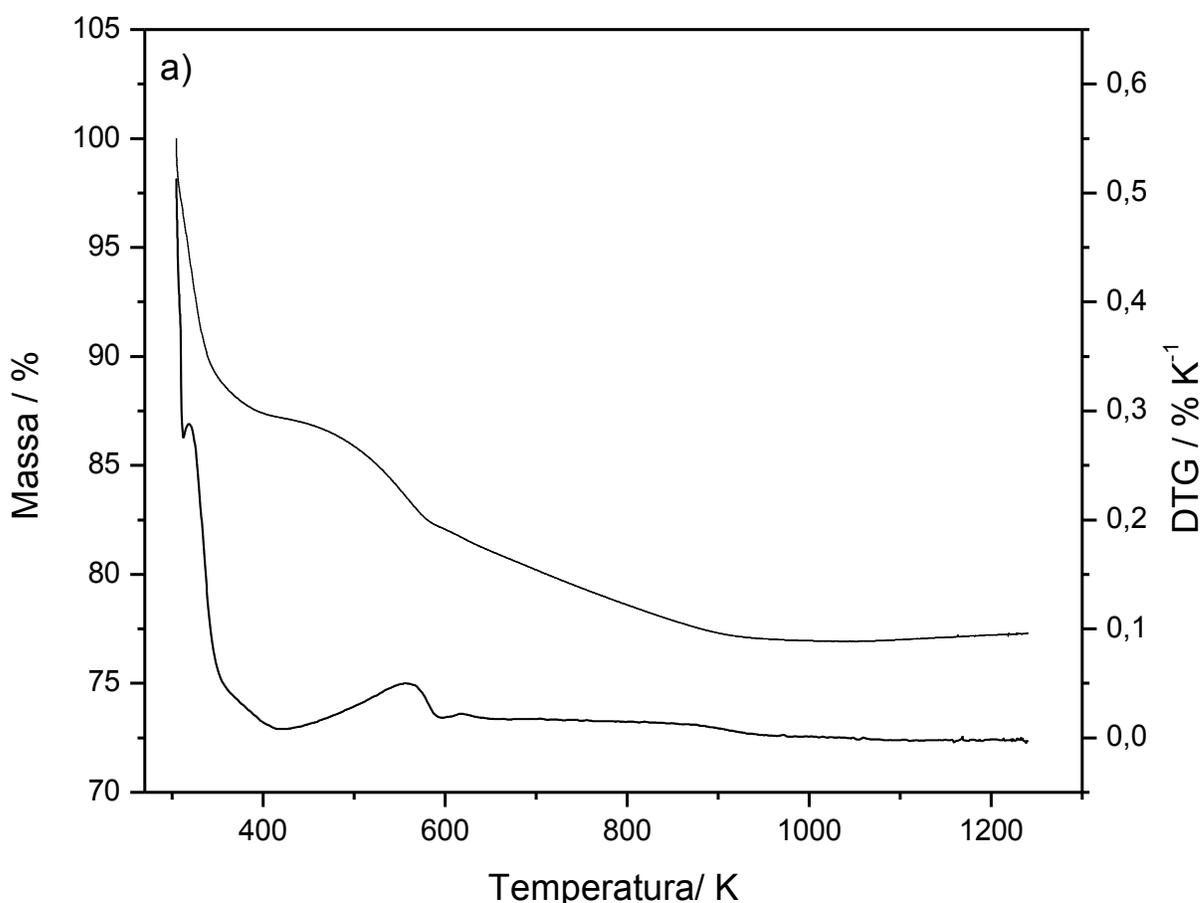
A termogravimetria fornece dados referentes à estabilidade térmica das sílicas sintetizadas e da temperatura de degradação dos grupos pendentes ligados às estruturas. Nesta técnica, uma quantidade definida de amostra é submetida a um aumento gradual da temperatura, sob atmosfera controlada e a perda de massa produzida pelos processos decorrentes deste aumento de temperatura é detectado por uma termobalança, cujas curvas, representam a perda de massa em função da temperatura [144].

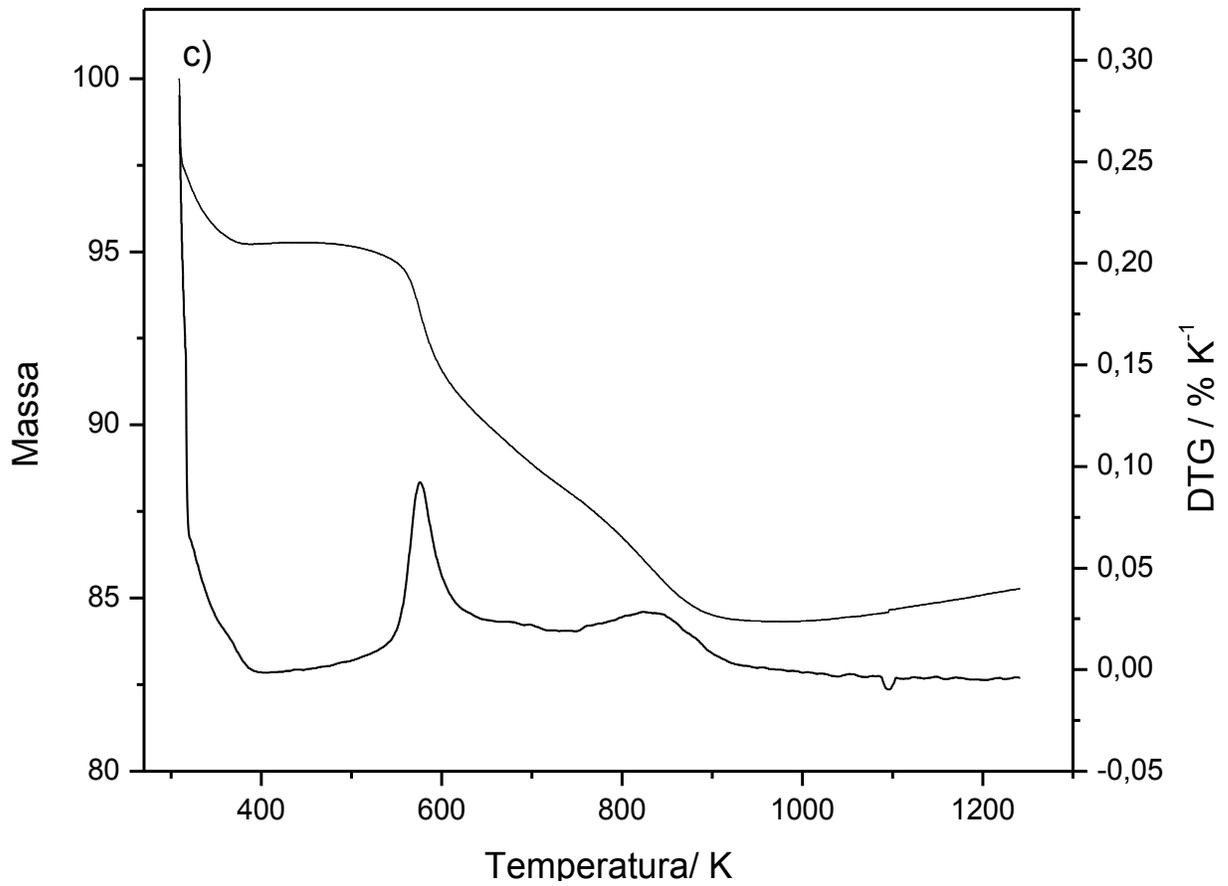
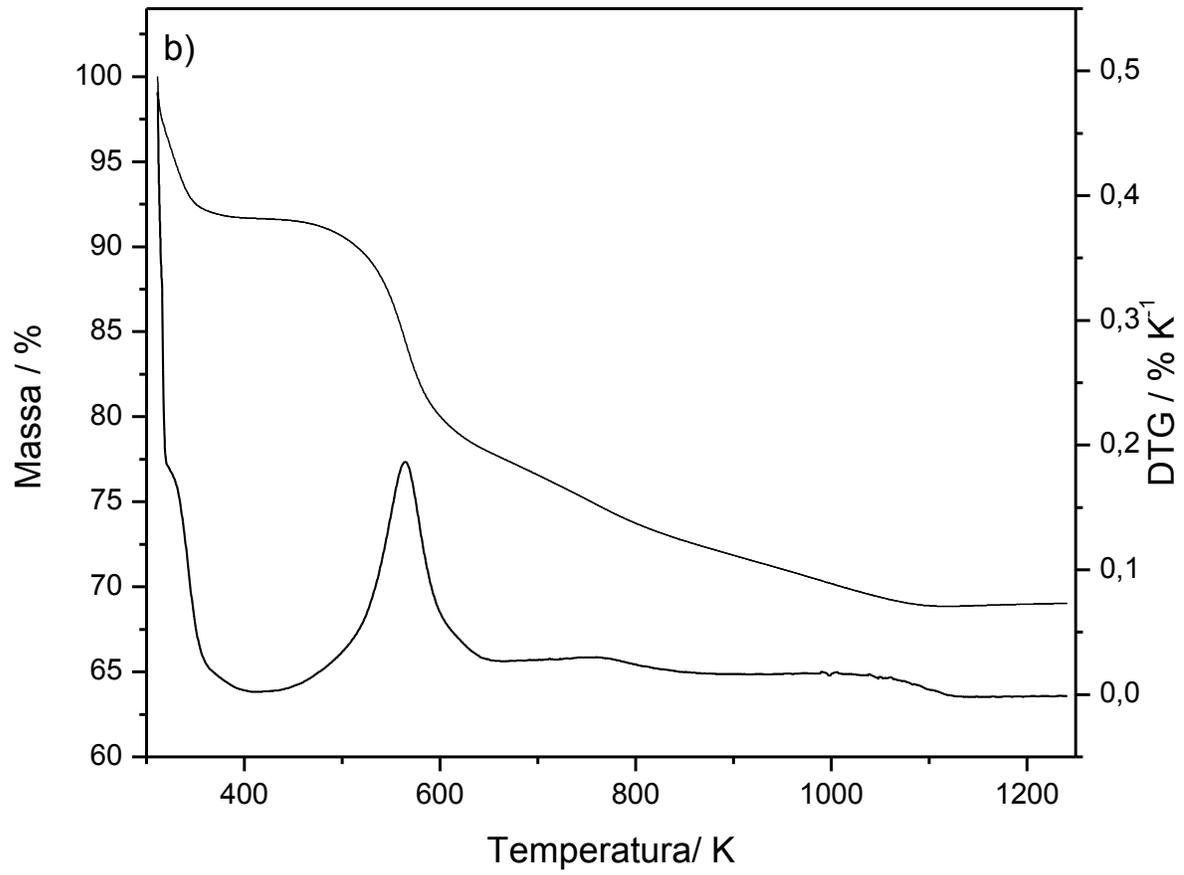
As curvas termogravimétricas obtidas para os materiais híbridos são apresentadas na Figura 28. Pode-se observar que para SBA-N, SBA-3N todas derivadas apresentam três perdas de massa atribuídas à combinação dos eventos a liberação de moléculas de água, decomposição das cadeias orgânicas dos organossilanos, e à formação de óxidos inorgânicos [145].

O primeiro evento entre 300 e 400 K é atribuído à liberação de moléculas de água sorvidas nas superfícies dos sólidos. Enquanto o segundo evento entre 400 e 650 K corresponde à decomposição das cadeias orgânicas pendentes das estruturas dos materiais. Já o terceiro sinal que ocorre, de forma muito sutil para SBA-N e um pouco mais pronunciado para SBA-3N, após 700 K é devido à condensação dos grupos silanóis remanescentes, formando os grupos siloxano, com colapso da estrutura inorgânica, formando óxido SiO_2 [144].

Para os híbridos SBA-META e SBA-TAPTA o primeiro evento de perda de massa atribuído a perda de água sorvida na superfície ocorre em temperatura menor em relação aos outros híbridos, indicando que essas sílicas não apresentam um caráter hidrofílico muito forte. Os eventos seguintes são atribuídos também à decomposição das cadeias orgânicas e à condensação dos grupos silanóis remanescentes, como indicado para SBA-N e SBA-3N.

O híbrido SBA-FIT é o que possui um número de eventos mais pronunciados, indicando a baixa estabilidade frente à temperatura. O primeiro evento entre 300 e 400 K é atribuído à liberação de moléculas de água adsorvidas nas superfícies dos sólidos. Enquanto o segundo evento entre 400 e 500 K corresponde à decomposição das cadeias orgânicas do grupo fenilisotiocianato. O terceiro evento em torno de 550 e 650 K corresponde a decomposição dos grupos amino propil. O quarto evento ocorrendo a partir de 800 K é devido à condensação dos grupos silanóis remanescentes, formando os grupos siloxano. Em resumo, em relação às perdas de massa e as quantidades decompostas nas respectivas temperaturas os resultados são mostrados na Tabela 2.





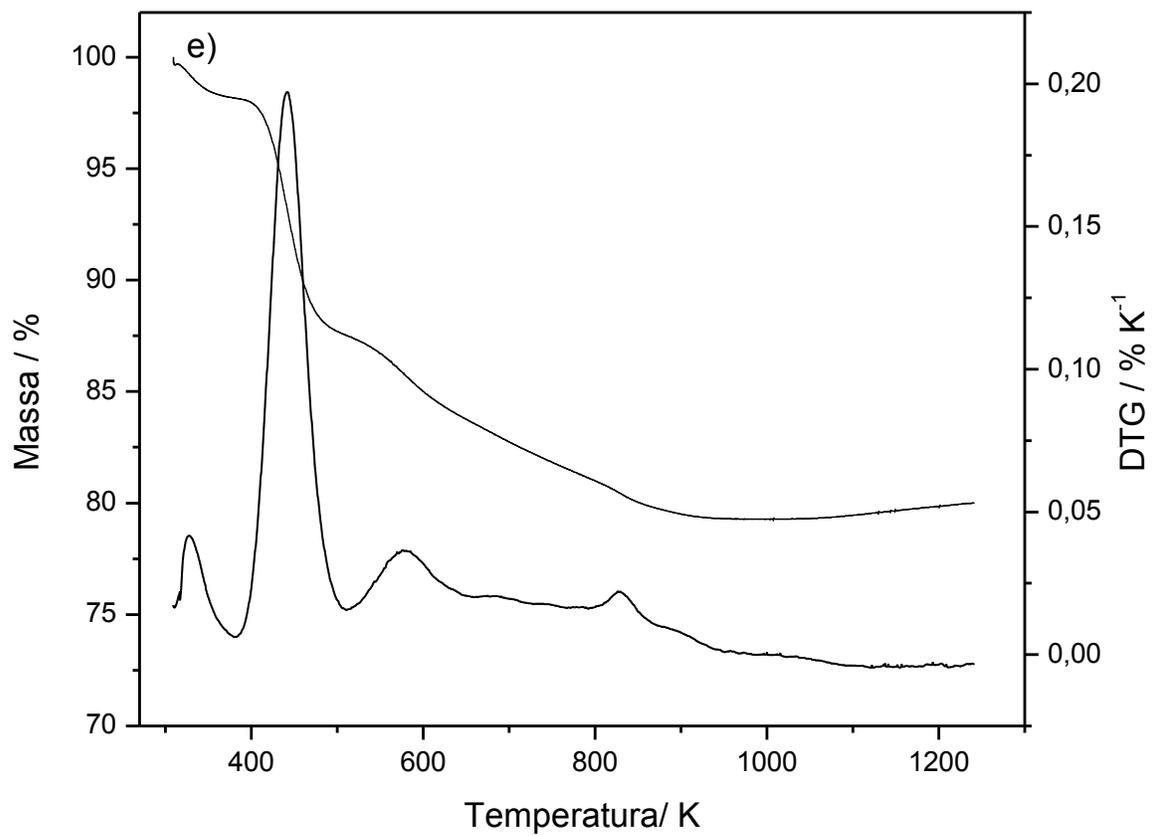
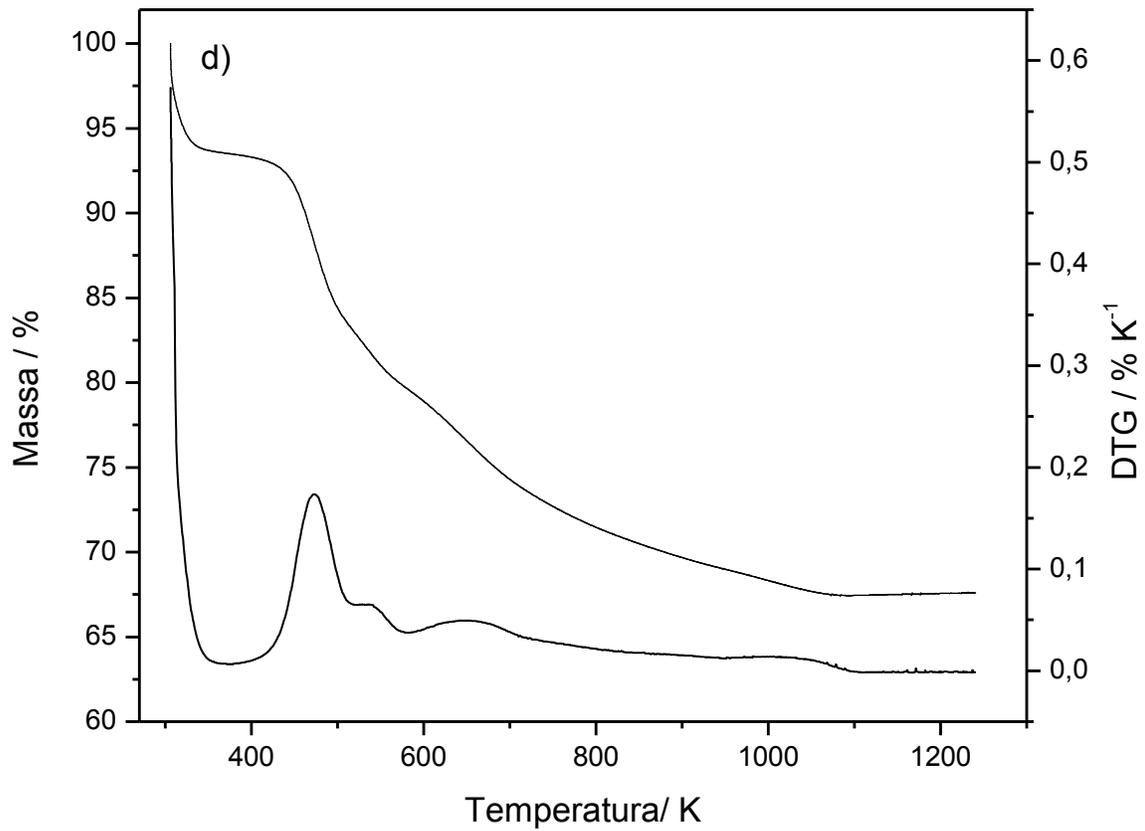


Figura 28: Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas dos materiais híbridos: SBA-N (a), SBA-3N (b), SBA-META (c), SBA-TMPTA (d) e SBA-FIT (e).

Diante desses resultados pode-se concluir que a ordem crescente de estabilidade térmica das sílicas é SBA-FIT < SBA-TAPTA < SBA-3N < SBA-N. < SBA-META. Tal fato pode ser explicado devido a SBA-FIT e SBA-TAPTA possuírem uma cadeia carbônica maior e é mais sensível à temperatura. Porém, estes resultados revelam que os materiais híbridos possuem estabilidade térmica suficiente para serem empregados como sorventes na sorção de corantes, metais pesados.

Tabela 2: Resultados de termogravimetria para as amostras de sílicas modificadas SBA-N, SBA-3N, SBA-META, SBA-TAPTA e SBA-FIT, com intervalo de temperatura (ΔT) e perda de massa (Δm).

Silica	$\Delta T / K$	$\Delta m / \%$
SBA-N	316 – 433	11,9
	433 – 737	8,1
	737 – 1050	1,7
SBA-3N	321 – 433	7,4
	433 – 723	15,8
	723 – 1153	6,8
SBA-META	324 – 473	3,2
	473 – 723	7,0
	723 – 1063	3,0
SBA-TAPTA	315 – 393	5,5
	393 – 583	13,9
	583 – 875	9,5
	875 – 1127	2,5
SBA-FIT	320 – 378	1,6
	378 – 519	10,7
	519 – 743	5,5
	743 – 1053	2,0

4.4 Ressonância Magnética Nuclear

Essa técnica é largamente utilizada nos estudos de materiais por fornecer informações muito importantes em termos estruturais. Na área de materiais

híbridos é de grande valor saber qual a origem da interação química envolvida entre as espécies da interface inorgânica com os grupos funcionais incorporados à estrutura mesoporosa.

4.4.1 Ressonância magnética nuclear de carbono

Características importantes relacionadas com a imobilização de grupos pendentés na estrutura inorgânica do material preparado podem ser interpretados a partir de espectros de CPMAS RMN de ^{13}C no estado sólido, como mostrado na Figura 29. O espectro mostra claramente a presença de três picos distintos em 12,5; 24,3 e 46,0 ppm respectivamente[136,138,146]. Esses picos são atribuídos aos diferentes ambientes do carbono no organossilano os quais foram denominados como C1, C2 e C3 mostrando a incorporação do grupo funcional amino.

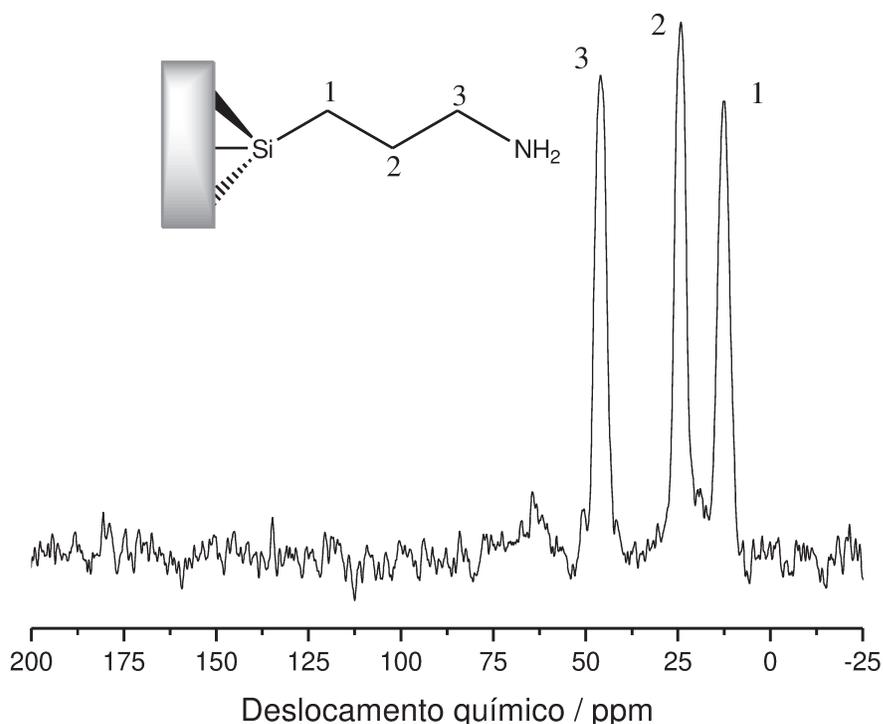


Figura 29. Espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C da amostra SBA-N.

Os espectros das sílicas mesoporosas funcionalizadas SBA-3N é mostrado na Figura30O espectro da amostra foi observado sete sinais distintos em 9,1; 16,4; 57,3; ppm foram atribuídas aos carbonos metilênicos

correspondentes a C1, C2 e C3 do agente sililante, respectivamente. Os picos relacionados com os carbonos C4, C5, C6 e C7 nas regiões de 45,0; 37,050,4; 19,30ppm respectivamente mostram boa concordância com a estrutura do agente sililante ancorado na estrutura no sólido. A observação dos sinais de ressonância de baixa intensidade em torno de 70 ppm pode ser atribuída a presença de resíduos do surfactante P123 que não foi completamente extraído.[147]

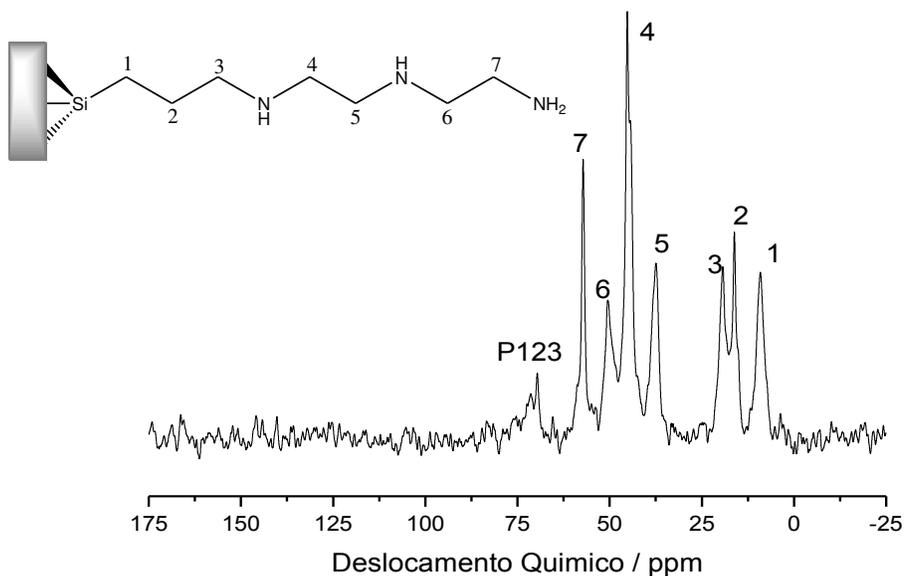


Figura 30. Espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C da amostra SBA-3N.

Para o material SBA-META, cujo espectro é mostrado na Figura 31, eram esperados sete sinais, no entanto, apenas cinco foram observados. Tal fato é devido aos sinais de carbonos de carbonilas e carbonos ligados por duplas serem de intensidade relativamente baixa, além de o material possuir aproximadamente 4 mmol do organossilano em sua estrutura, dificultando ainda mais o aparecimento do sinal.

Os sinais na região de 16,5; 8,2; 64,3 ppm foram atribuídas aos carbonos metilênicos correspondentes a C1, C2 e C3 do agente sililante, respectivamente, enquanto que o carbono C7 apresentou um sinal em torno de 26,0 ppm. Um pico

pequeno em 178,0 ppm é atribuído ao carbono C4 da estrutura proposta, que corresponde ao carbono carbonílico (C=O) do grupo metacrilato. Apesar dos sinais dos carbonos C5 e C6 terem apresentado intensidade relativamente baixa foi possível atribuir os sinais e estes apresentaram boa concordância com a estrutura do organossilano proposto ancorado na estrutura no sólido.

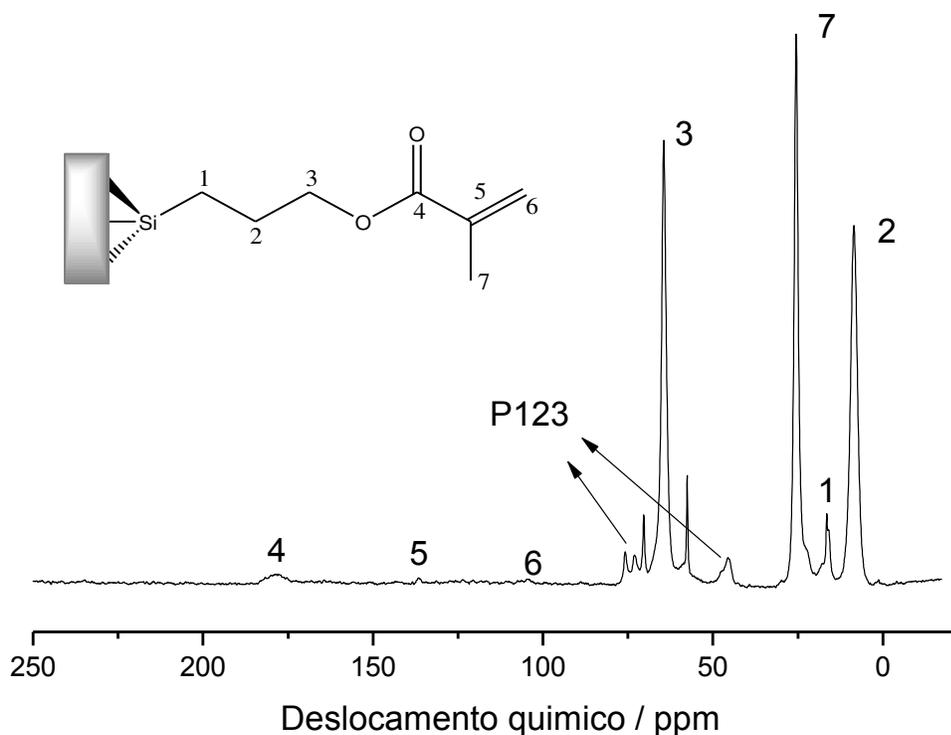


Figura 31. Espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C da amostra SBA-3N.

No espectro da amostra SBA-TAPTA observado na Figura 32 os sinais atribuídos aos carbonos metilênicos C1, C2 apareceram na região de 9,5 ppm sobrepostos juntamente com o carbono C10, enquanto que C3 apareceu na região de 51,0 ppm. Para os carbonos C7 o sinal apareceu na região de 61,3 ppm e C5 e C8 em 31 ppm sobrepostos. Os sinais em 43,3 e 174,0 ppm foram atribuídos aos carbonos C4 e C6 da estrutura anexada ao espectro. Os carbonos C1, C2, C10, C8 e C5 por apresentarem ambientes químicos semelhantes apresentaram deslocamento químico semelhantes, portanto ocorre uma sobreposição no espectro de RMN em sólidos.

No entanto, não se observou um sinal em torno de 125,0 ppm que seria atribuído ao carbono com ligação dupla do TMPTA. Esse resultado mostra que a síntese do organossilano ocorreu de forma satisfatória, em que o APTES reagiu com uma molécula do TMPTA na proporção de 3:1, pois, esse contém três ligações duplas suscetíveis à reação. Os sinais que aparecem em 165,0 e 70,0ppm podem ser atribuído a presença de resíduos do surfactante P123 que não foi completamente extraído, uma vez que o processo de extração do direcionador não é completamente eficaz.

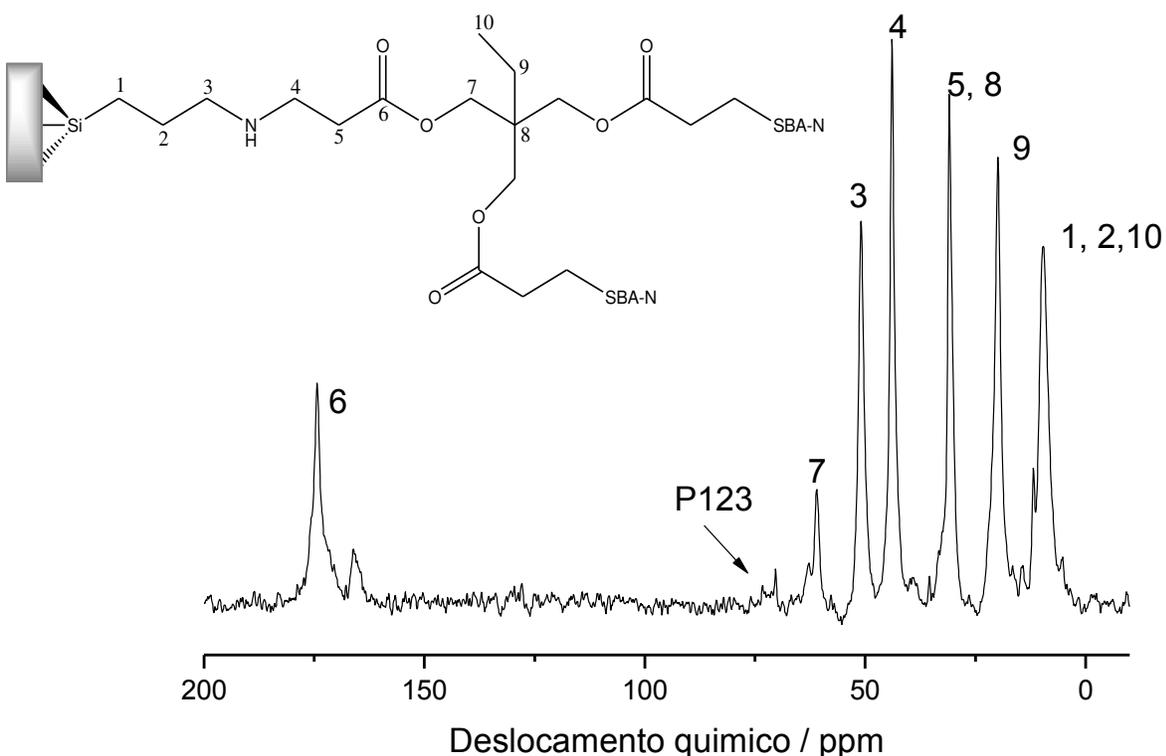


Figura 32. Espectro de RMN no estado solido de ^{13}C da amostra SBA-3N.

No espectro da sílica SBA-FIT mostrado na Figura 33 observa-se três sinais em 22,3; 9,5; e 47,5ppm referentes ao deslocamento dos carbonos metilênicos da cadeia do aminopropil., que são atribuídos aos carbonos C1, C2 e C3, respectivamente. O sinal observado na região de deslocamento 180,1 ppm é indexado ao C4, atribuído ao carbono ligado ao enxofre presente na estrutura do composto, evidenciando que há um grande deslocamento em função do ambiente químico. Os demais deslocamentos são atribuídos aos carbonos do

núcleoaromático entre 100 e 140 ppm por possuírem ambientes químicos equivalentes, por isso são atribuídos ao mesmo deslocamento.

Estes resultados para a amostra SBA-FIT apresentam boa concordância com a estrutura proposta mostrando que o fenilisotiocianato reagiu de forma satisfatória com a SBA-N, mostrando todos os sinais previstos reforçando os resultados apresentados na análise elementar.

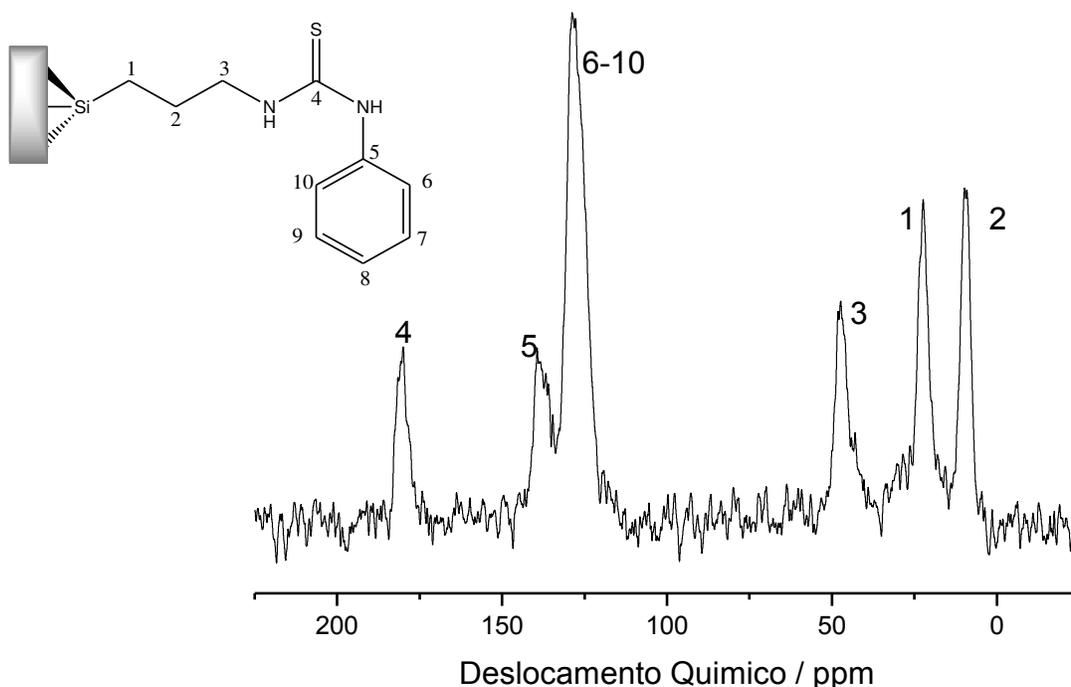


Figura 33. Espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C da amostra SBA-FIT.

4.4.2 Ressonância magnética nuclear para núcleo de ^{29}Si

A mesma técnica aplicada ao núcleo de silício é uma importante ferramenta para a caracterização de híbridos inorgânico-orgânicos. Através dela é possível distinguir os átomos de silício que compõem a estrutura inorgânica envolvidos em pontes, como no caso do grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$, cujo sinal de ressonância é indicado como Q^4 em -110 ppm. O aparecimento de grupos silanóis livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, correspondem às espécies Q^3 , com valores em -100 ppm. Os silanóis geminais encontrados nos grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, denominados de Q^2 , aparecem em -90 ppm. A figura 34 ilustra as espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 .

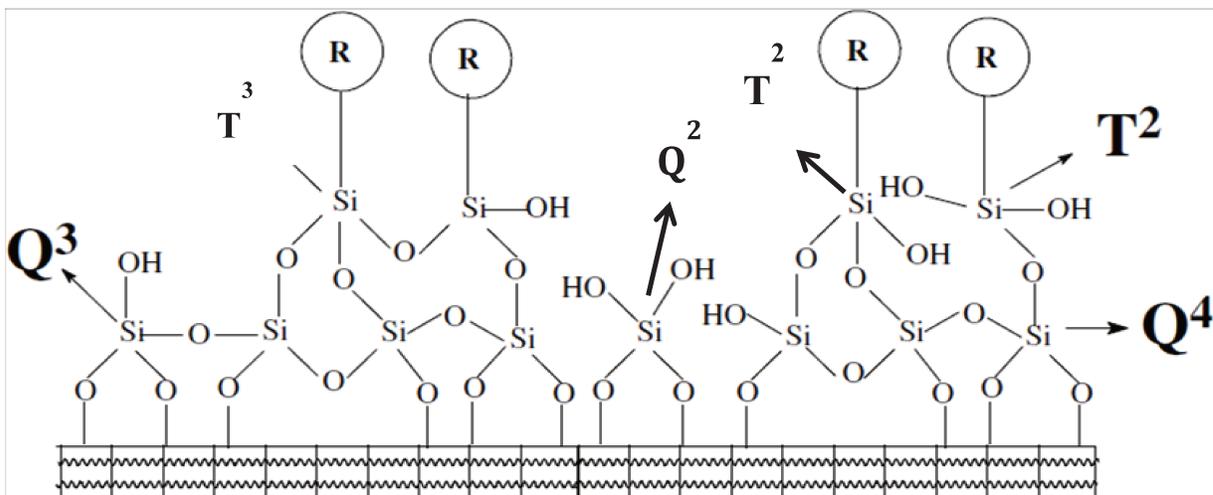


Figura 34 Estruturas das espécies Q^4 , Q^3 , Q^2 , T^1 , T^2 , e T^3 que podem estar presentes nas sílicas.

A amostra de SBA-15 é mostrada na Figura 35. Essa amostra não apresenta grupos orgânicos ancorados em sua estrutura, observaram-se três sinais, em -110,0; -100,0; e -90,0 ppm, atribuídos as espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 , respectivamente.

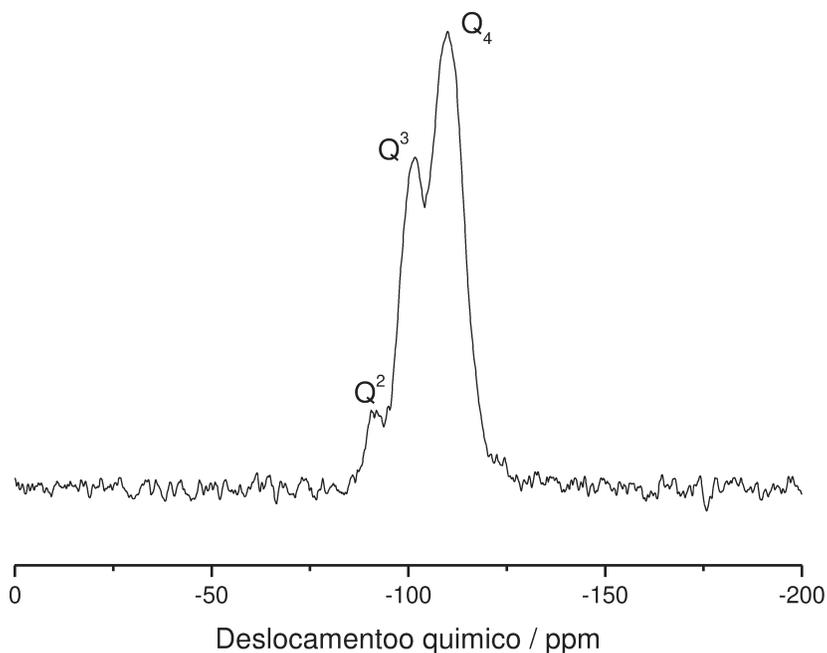


Figura 35. Espectro de RMN para o núcleos de ^{29}Si da amostra SBA-15.

A imobilização de organossilanos nas estruturas inorgânicas é confirmada pelo aparecimento de novos sinais, referentes às formas $\text{R-Si}(\text{OSi}\equiv)_3$ definido

como T^3 , $R-Si-(OSi\equiv)_2-(R')$ sendo R' um grupo $-OH$ ou metóxi $-OCH_3$, proveniente do organossilano de síntese, que não sofreu reação de hidrólise, denominada T^2 e $R-Si-(OSi\equiv)-(R')_2$ denominada T^1 [148]. Os sítios Q e T dos espectros podem sofrer deslocamentos devido aos diferentes ambientes químicos característicos de cada amostra. As possíveis representações das espécies, mencionadas como T^1 , T^2 e T^3 estão mostradas na Figura 34.

Os espectros das sílicas mesoporosas modificadas, são mostrados na Figura 36. Observam-se os sinais característicos da estrutura do polímero inorgânico sílica Q^2 , Q^3 e Q^4 em torno de -91, -100 e -110 ppm, respectivamente, além dos sinais em -58 e -67 ppm, das espécies T^2 e T^3 , respectivamente, referentes à imobilização da cadeia orgânica.

O aparecimento destas espécies mostra a existência de cadeias orgânicas ligadas covalentemente ao átomo de silício, através da ligação Si-C, comprovando a efetividade do processo de funcionalização [149]. Como os espectros de ^{29}Si foram obtidos pelo método HPDEC os sítios observados podem ser quantificados de modo que é possível saber a percentagem de cada sítio através da decomposição dos sinais

Os espectros da sílica SBA-15 e modificadas foram decompostas com a finalidade de obter mais informações estruturais, uma vez que as quantidades das espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 possuem influência na estabilidade térmica e na quantidade de $-OH$ presentes na superfície das sílicas e as espécies T^3 e T^2 é possível ter uma ideia com relação a quantidade de grupos organossilanos ancorados na superfície na matriz inorgânica.

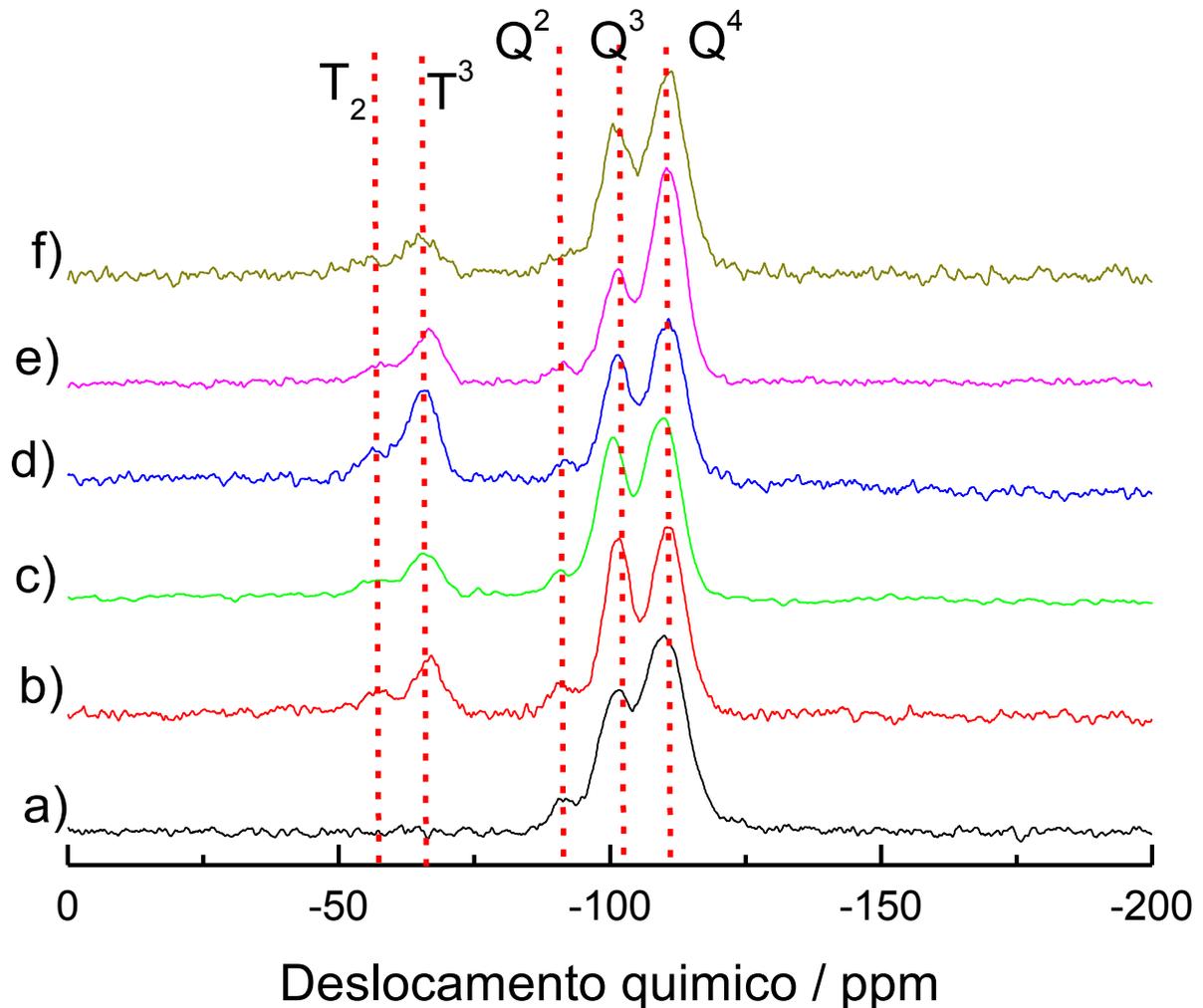


Figura 36. Espectro de RMN para núcleos de ^{29}Si da amostra: SBA-15 (a), SBA-N (b), SBA-3N (c), SBA-META (d), SBA-TAPTA (e) e SBA-FIT (f).

Dessa forma, a Figura 37 apresenta os espectros para cada material através do programa PeakFit v4.12 usando função composta Gaussiana-Lorentziana. Como pode ser observado na Figura 37, os espectros apresentam cinco sítios diferentes para o silício, exceto para a SBA-15 onde os sítios T são ausentes, uma vez que nesse material não possui grupos orgânicos ancorados. Foi possível visualizar e quantificá-los para cada sílica. A percentagem dos sítios foi realizada considerando a área sob cada curva, ou seja, através da integração das mesmas. Dessa forma, as percentagens de cada sítio estão resumidas na Tabela 3.

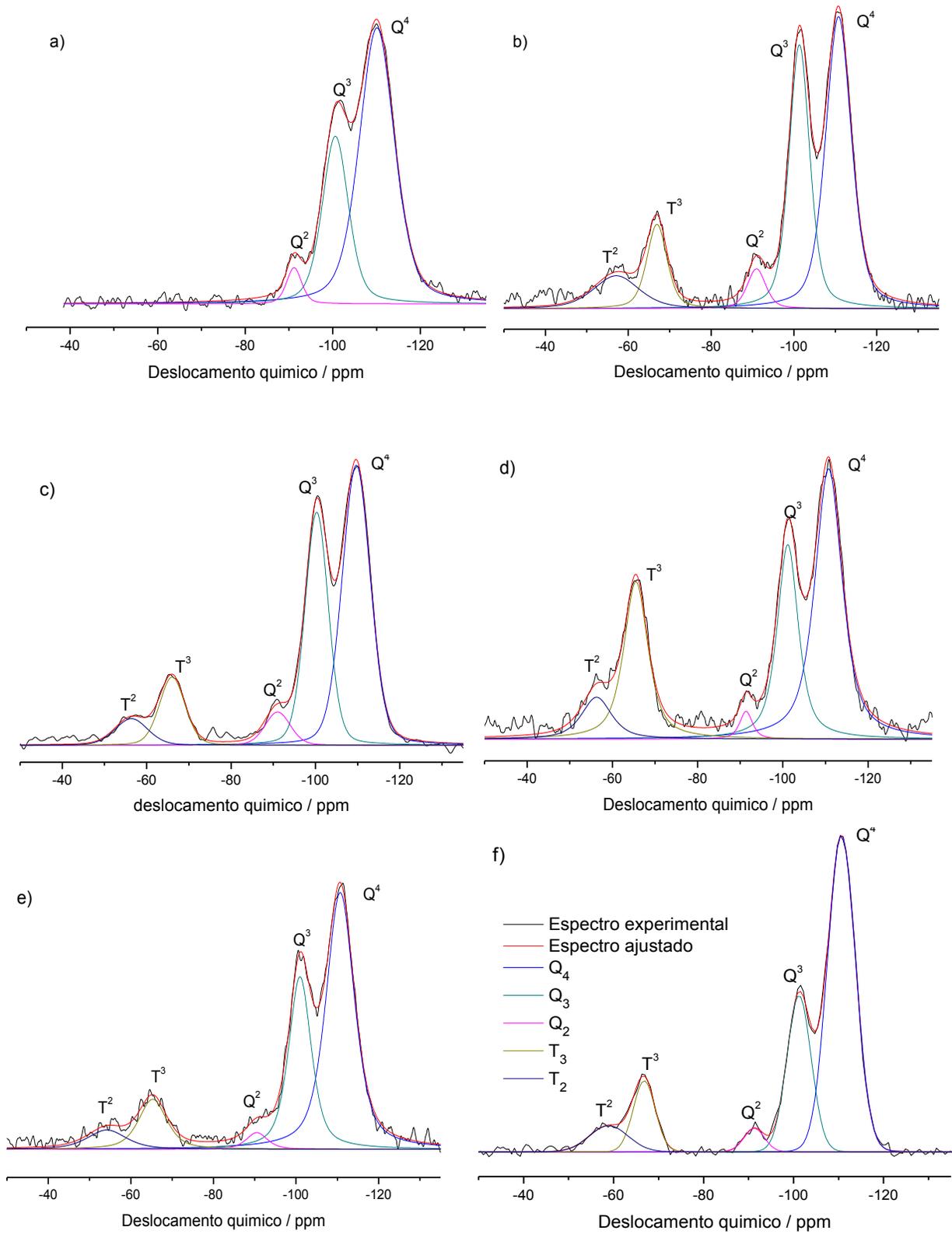


Figura 37. Espectros das sílicas SBA-15 (a), SBA-N (b), SBA-3N (c), SBA-FIT (d), SBA-META (e) e SBA-TAPTA(f).

Tabela 3 Percentagem dos sítios de silício para cada sílica mesoporosa.

Sílica	Q₄	Q₃	Q₂	T₃	T₂	R²
SBA-15	66,45	29,82	3,72	-	-	0,9971
SBA-N	44,58	32,21	4,33	10,03	8,83	0,9914
SBA-3N	47,05	32,40	5,00	10,33	5,20	0,9962
SBA-FIT	53,19	28,52	2,58	10,21	5,48	0,9917
SBA-META	43,83	24,27	2,10	22,3	7,45	0,9830
SBA-TAPTA	56,39	24,24	3,04	9,88	6,43	0,9981

Como pode ser visto na Tabela 3 a quantidade para os sítios Q₄ é maior para todos os materiais, tal fato já era esperado uma vez que esse tipo de espécie corresponde à espécie majoritária da rede inorgânica, seguida das espécies Q³ e Q². O valor de R² corresponde o ajuste do espectro real com relação ao simulado, considerando as curvas para cada sítio. Logo quanto mais próximo da unidade, melhor o ajuste e conseqüentemente a confiança do resultado.

4.5 Espalhamento de raios X em baixo ângulo

A difratometria de raios X é uma técnica de grande importância na identificação e caracterização de fases cristalinas. Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética de alta energia e de comprimentos de onda entre 10 e 10000 pm, da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas da rede cristalina dos sólidos. Sendo assim, através de fenômenos de difração desta radiação nos planos dos átomos das redes cristalinas dos sólidos são gerados difratogramas com picos característicos de cada plano componente da estrutura, possibilitando a identificação e elucidação da estrutura do sólido analisado [150].

No entanto, para a caracterização dos materiais mesoestruturados as principais reflexões são observadas em uma faixa de $2\theta = 0,7$ a $1,5^\circ$, a qual não é possível observar em um difratômetro 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 para o tamanho de diâmetro de poros provocam o deslocamento do referido plano a uma região mais baixa do valor de 2θ , sendo necessário que o equipamento utilizado tenha a capacidade de fazer as medidas a baixo ângulo.

Os difratogramas 2D para as amostras sintetizadas são mostradas na Figura 38. A intensidade dos raios X difratados é calculada baseando-se em coordenadas cíclicas. Admite-se que o círculo mostrado na figura é simétrico e então no centro do feixe.

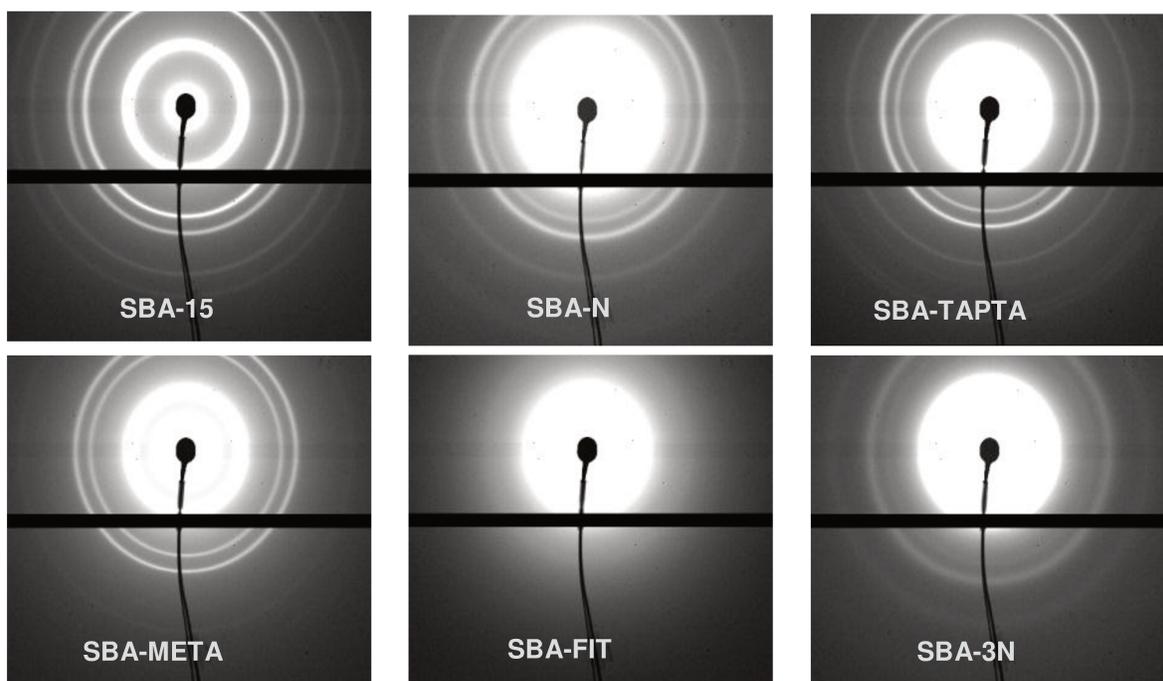
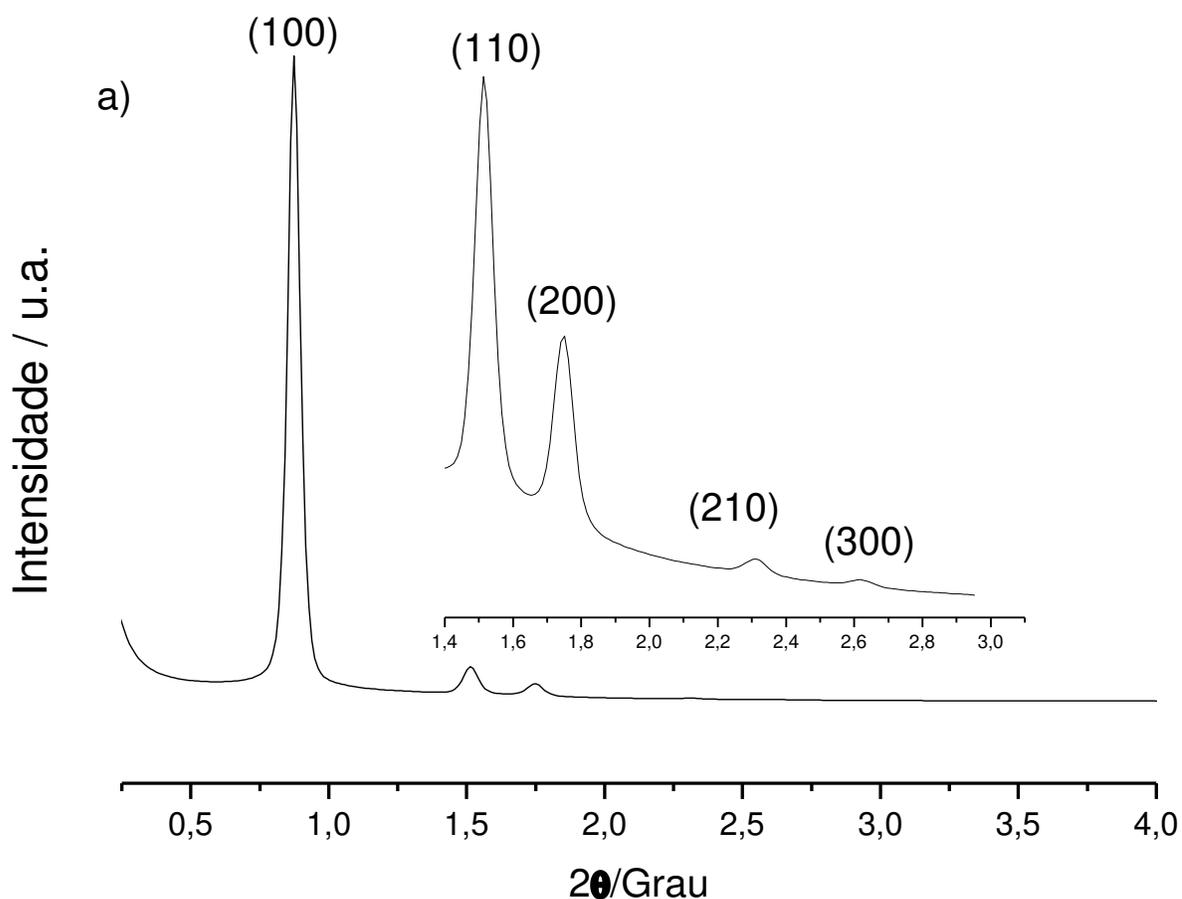
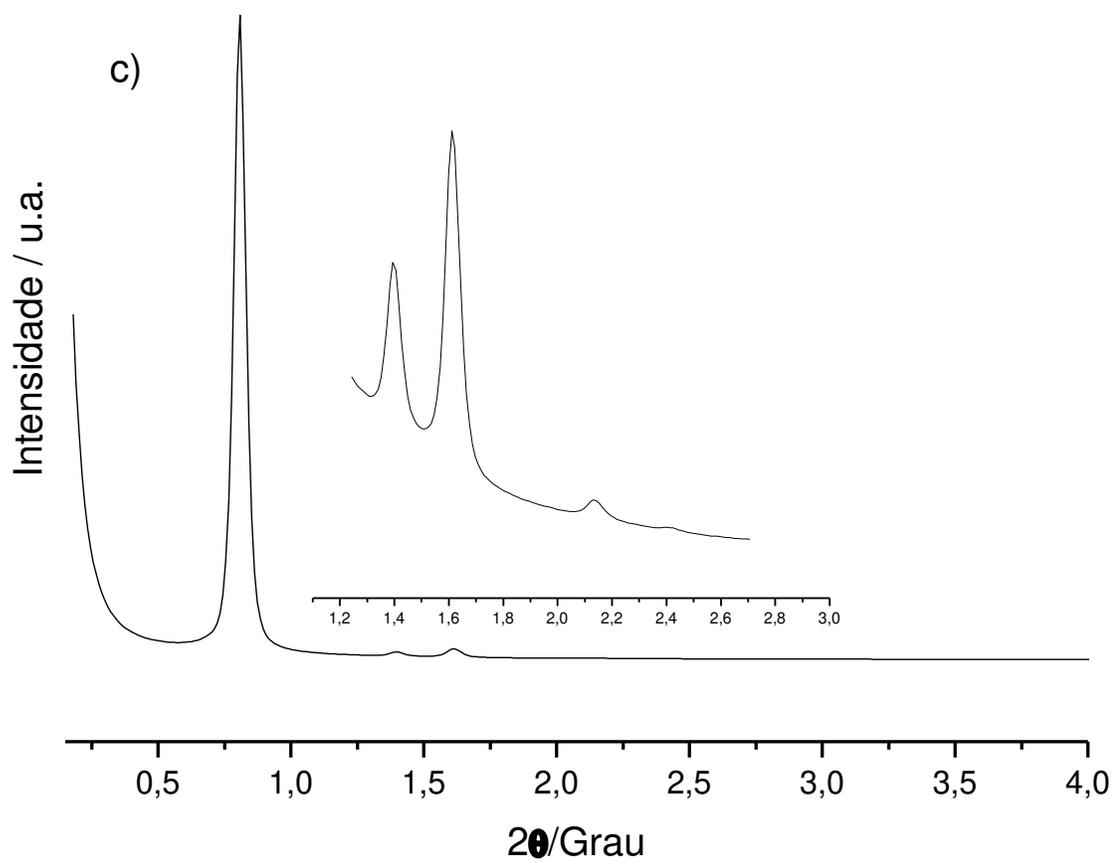
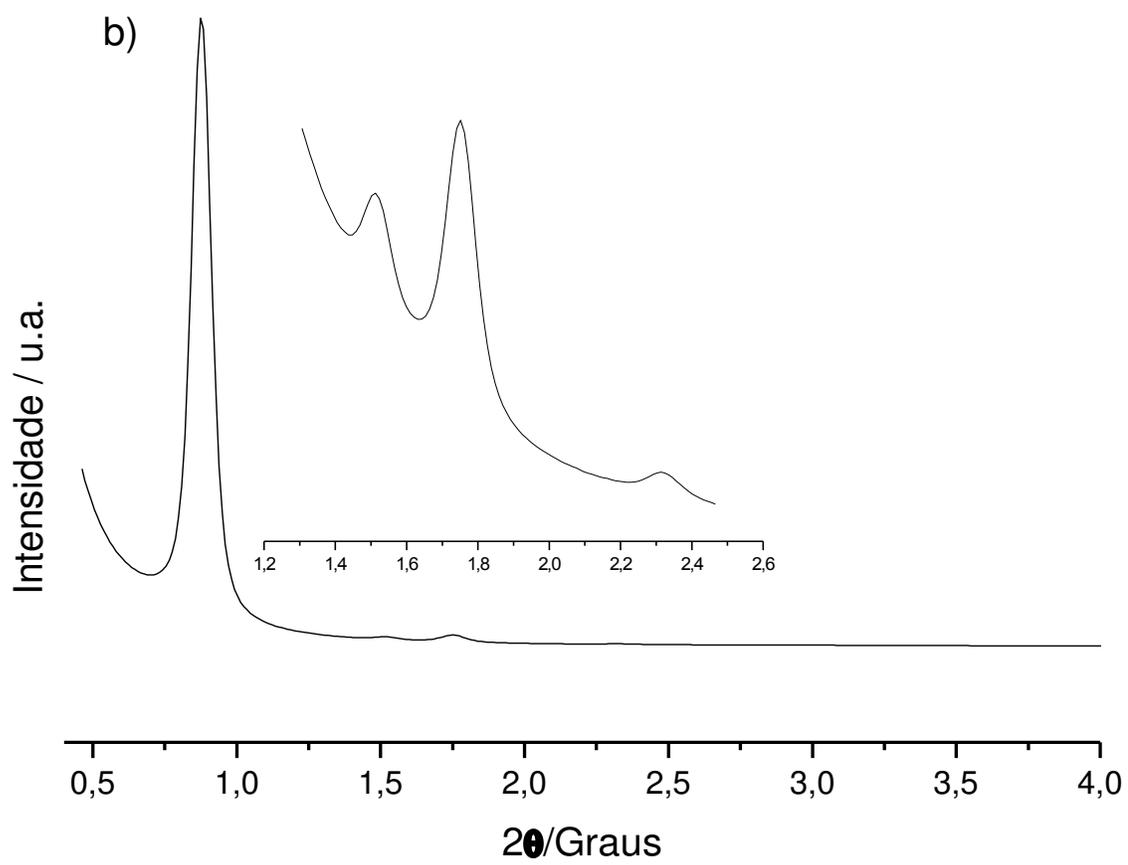


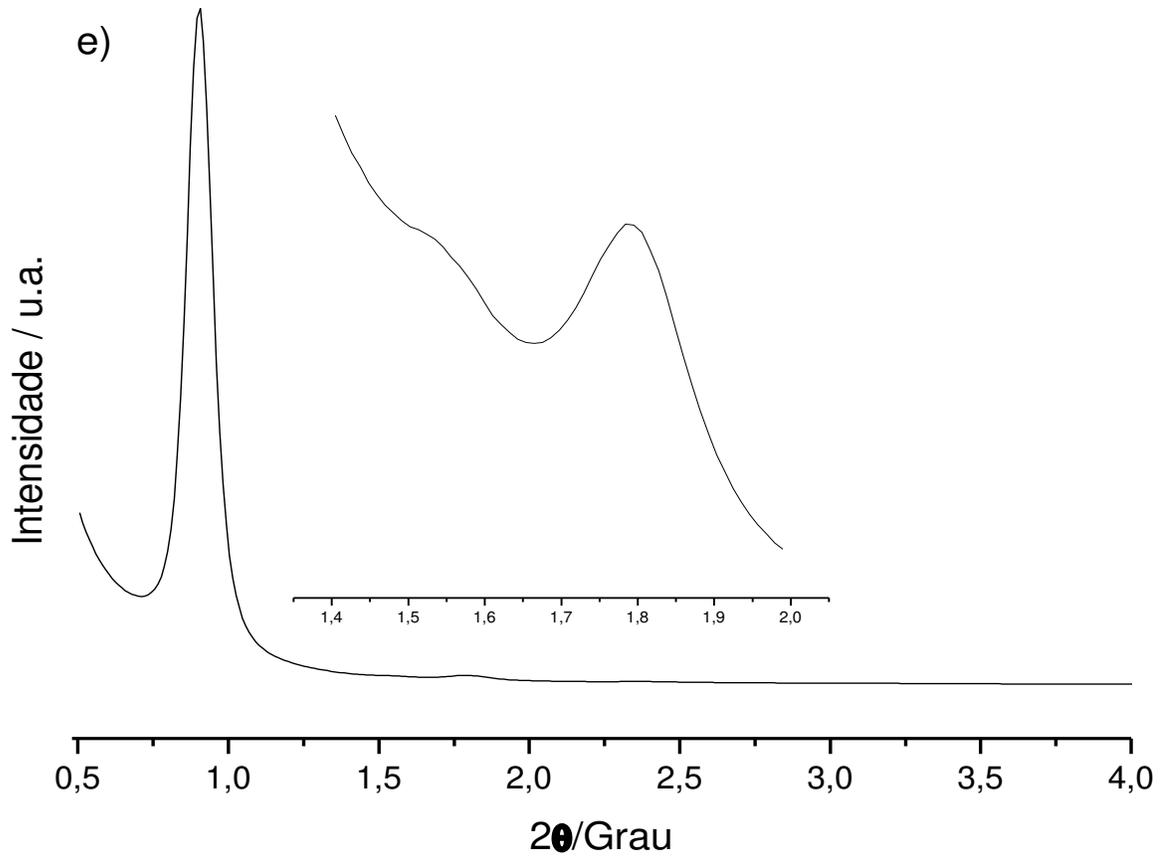
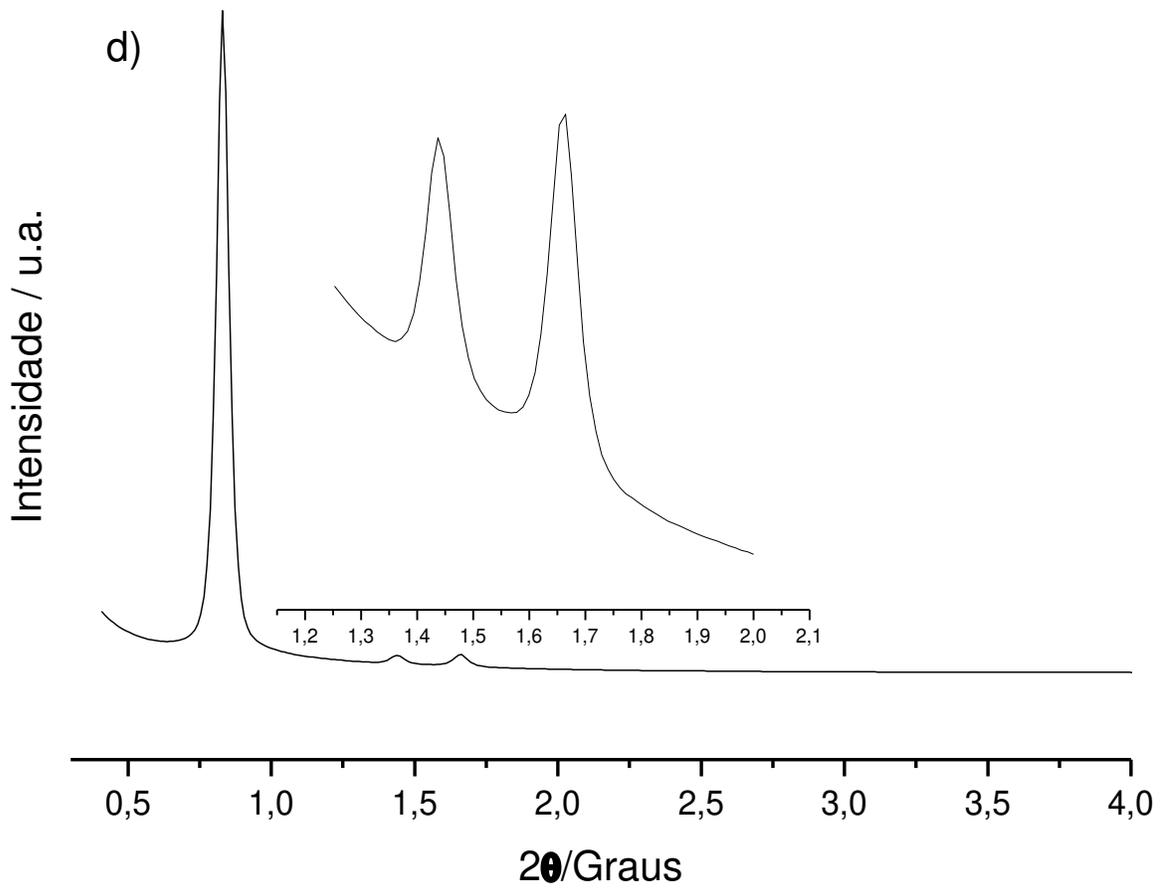
Figura 38. Difratogramas 2D das amostras sintetizadas.

Cada uma das raias circulares mostrados em brancos corresponde a um plano de difração que é característico de cada material. Quanto mais larga é a raia, mais intenso é o pico de difração. Desse modo, os difratogramas 1D foram obtidos.

Nos difratogramas da Figura 39, observa-se três picos bem resolvidos indexados como (100), (110), (200), que correspondem a reflexões associadas a simetria hexagonal $p6mm$ [31] Quando a estrutura está bem resolvida é possível observar outros picos associados a outros planos de reflexão como pode ser observados nas “raias” mostradas na Figura 37. Os dois planos de menor intensidade (110) e (200), podem ser vistos nas ampliações anexadas aos gráficos da Figura 38.







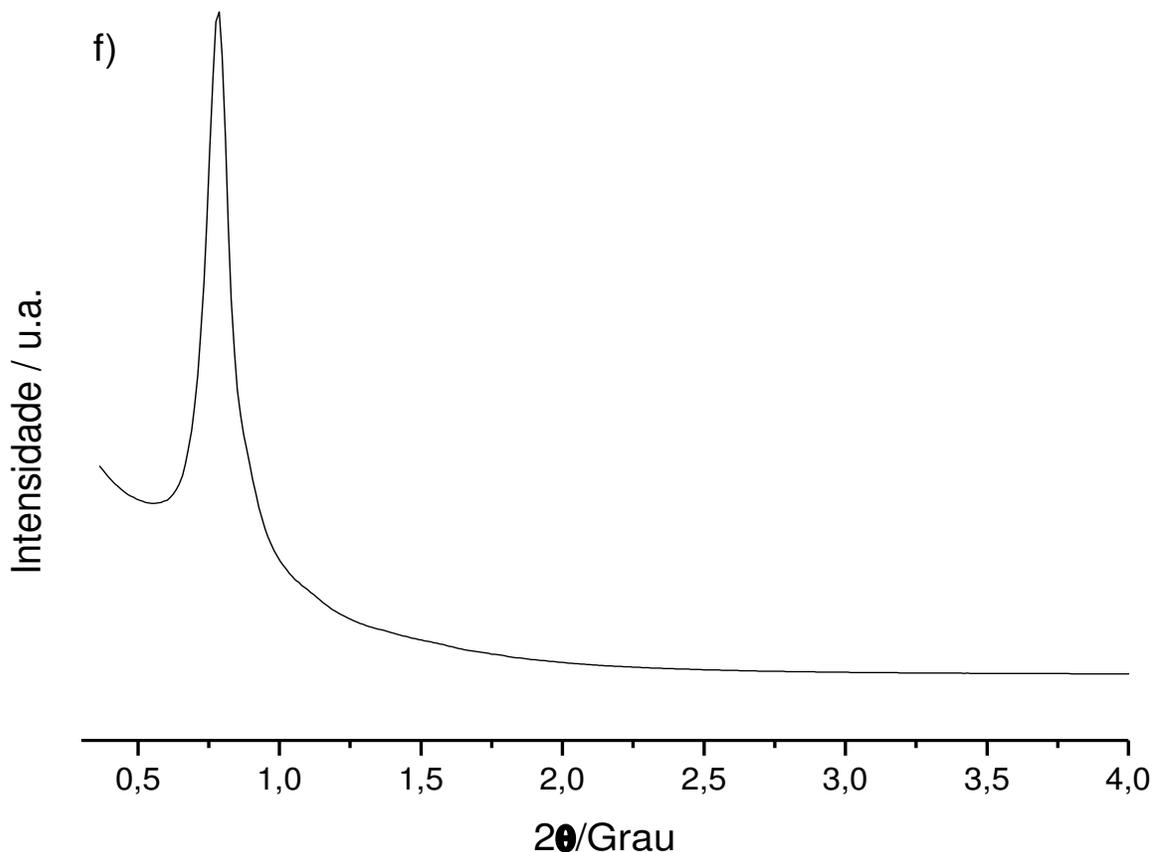


Figura 39: Difratogramas das amostras sintetizadas: SBA-15 (a), SBA-N (b), SBA-TAPTA (c), SBA-META (d), SBA-3N (e) e SBA-FIT (f).

Os materiais cuja co-condensação foi realizada com organossilano que continha grupos aminos em sua estrutura sofreu uma distorção na sua rede cristalina, fazendo com que a intensidade do pico principal (100) diminuísse de forma drástica como mostra a Figura 40.

A Tabela 4 mostra de forma resumida os valores de 2θ para todos picos de reflexões observados para as sílicas sintetizadas. Esses resultados indicam que há dificuldade de inserir grupos funcionais contendo grupos amina sem que haja perda da estrutura. Tal fato provavelmente está relacionado às diferentes taxas de hidrólise entre os silanos contendo amina e tetraalcoxissilano, bem como a forte interferência de grupos amino no processo de automontagem causado por interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre estes, o copolímero e as fonte de sílica (TEOS). Isso faz com que a condensação dos silanos juntamente com o TEOS não ocorra de forma homogênea levando a

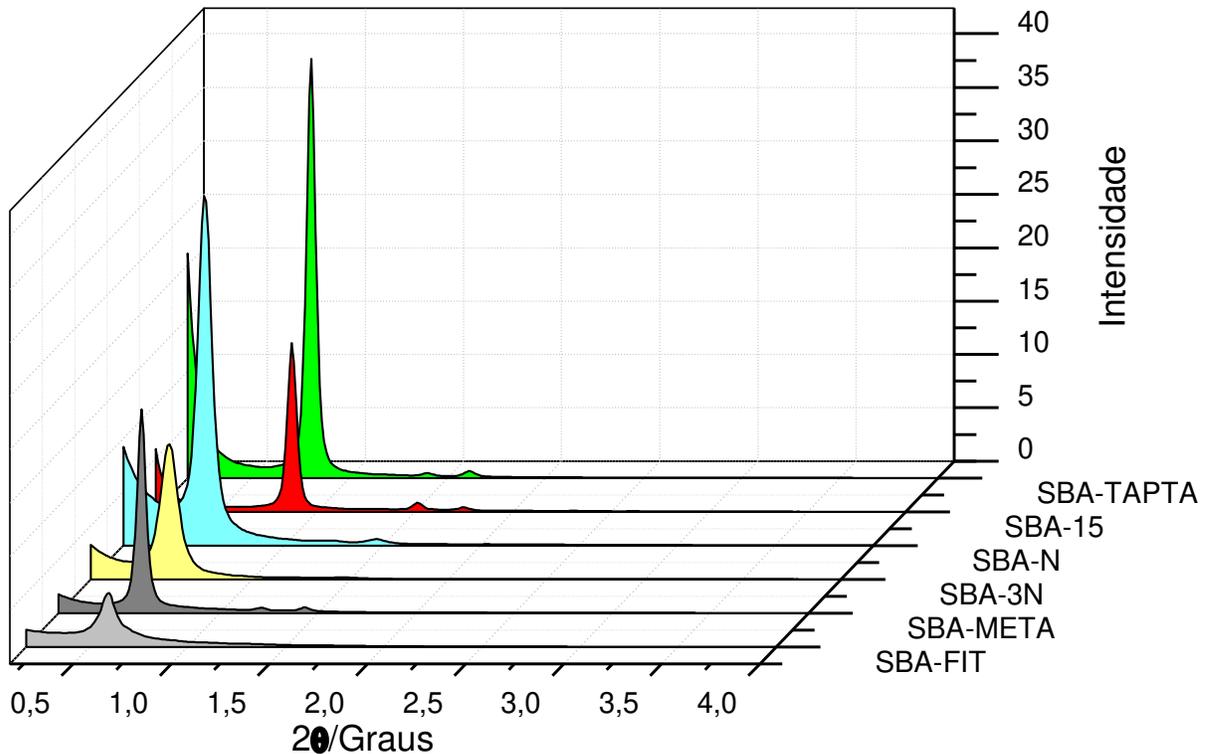


Figura 40. Difratomogramas dos materiais sintetizados indicando as diferentes intensidades dos planos de difração.

estruturas deformadas. Estudos anteriores apontam que a razão molar deve ser de no máximo 1,0 : 0,20 para TEOS: organossilano funcional, portanto, apenas 20% de organossilano pode ser inserido na estrutura sem que esta fique comprometida.

No presente trabalho o percentual de grupos funcionais foi de 10 % orgossilanos para os híbridos SBA-N, SBA-3N, SBA-TAPTA e SBA-FIT e 20% para o SBA-META. Essa quantidade foi excessiva para os materiais SBA-3N e SBA-FIT, pois foram os sólidos que apresentaram a mais baixa organização. 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 pico principal de difração e os dois picos de menor intensidade são dados por $d_{100}/\sqrt{3}$ e $d_{100}/2$ [151,152]. Os dados de parâmetro de célula unitária serão apresentados juntamente com a análise de área superficial.

Tabela 4: Valores dos planos de difração 2 θ /grau para SBA-15, SBA-N, SBA3N, SBA-META, SBA-TAPTA e SBA-FIT.

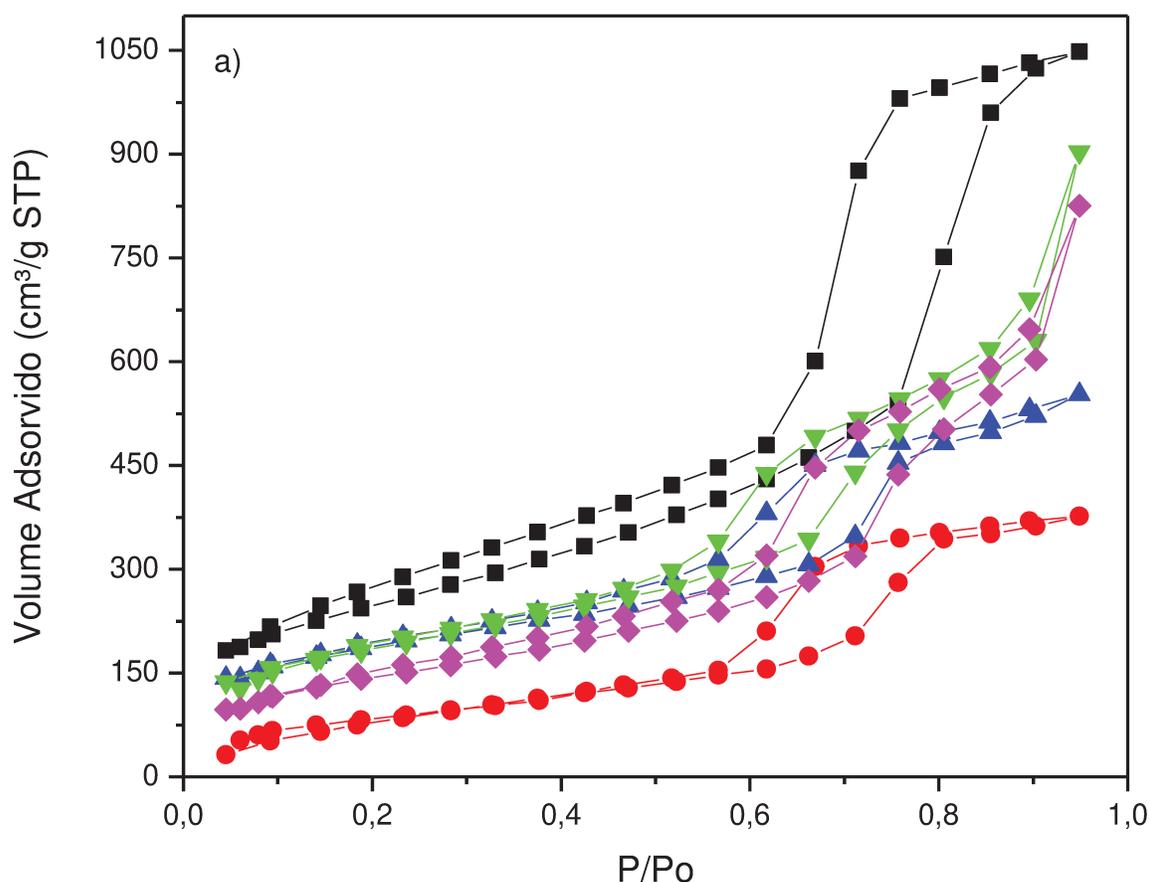
Sílica	Planos de difração observados / 2θ				
	(100)	(110)	(200)	(210)	(300)
SBA-15	0,87	1,51	1,75	2,31	2,62
SBA-N	0,86	1,47	1,75	2,32	-
SBA-3N	0,90	1,53	1,79	-	-
SBA-META	0,82	1,44	1,66	-	-
SBA-TAPTA	0,80	1,39	1,61	2,13	2,41
SBA-FIT	0,77	-	-	-	-

4.6 Sorção e dessorção de nitrogênio

A análise de sorção de nitrogênio é de grande importância quando se trata de materiais porosos, uma vez que através do perfil das isotermas de sorção, que são características importantes da estrutura como tamanho e volume de poros, além de permitir análise sobre a homogeneidade e grau de organização de poros de materiais desse tipo. Dessa forma, as isotermas experimentais dos materiais sintetizados estão representadas na Figura 41a. Observa-se que todos os sólidos apresentaram isotermas do tipo IV segundo a IUPAC, caracterizando os mesmos como materiais mesoporosos com porosidade na faixa de 2 a 50 nm. Além disso, é possível observar histereses com ramos de sorção e dessorção paralelos em todas as amostras, 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 poroso.

As isotermas de sorção-dessorção das sílicas funcionalizadas indicam que as propriedades texturais foram mantidas devido à baixa quantidade de grupos orgânicos ancorados, uma vez que se utilizado relações de organossilano e TEOS superiores a 20 % promove uma desorganização da estrutura do material. O mesmo não pode ser dito para o híbrido SBA-3N, o qual não foi possível obter isoterma de sorção-dessorção de nitrogênio, revelando-se um material estruturalmente desorganizado com relação aos poros, isso provavelmente se deve aos grupos aminas que promovem a desestruturação do material mesmo em pequenas quantidades. Tal fato pode ser evidenciado pela análise de SAXS onde é possível observar somente um pico de difração e relativamente largo, confirmando assim a desordem estrutural.



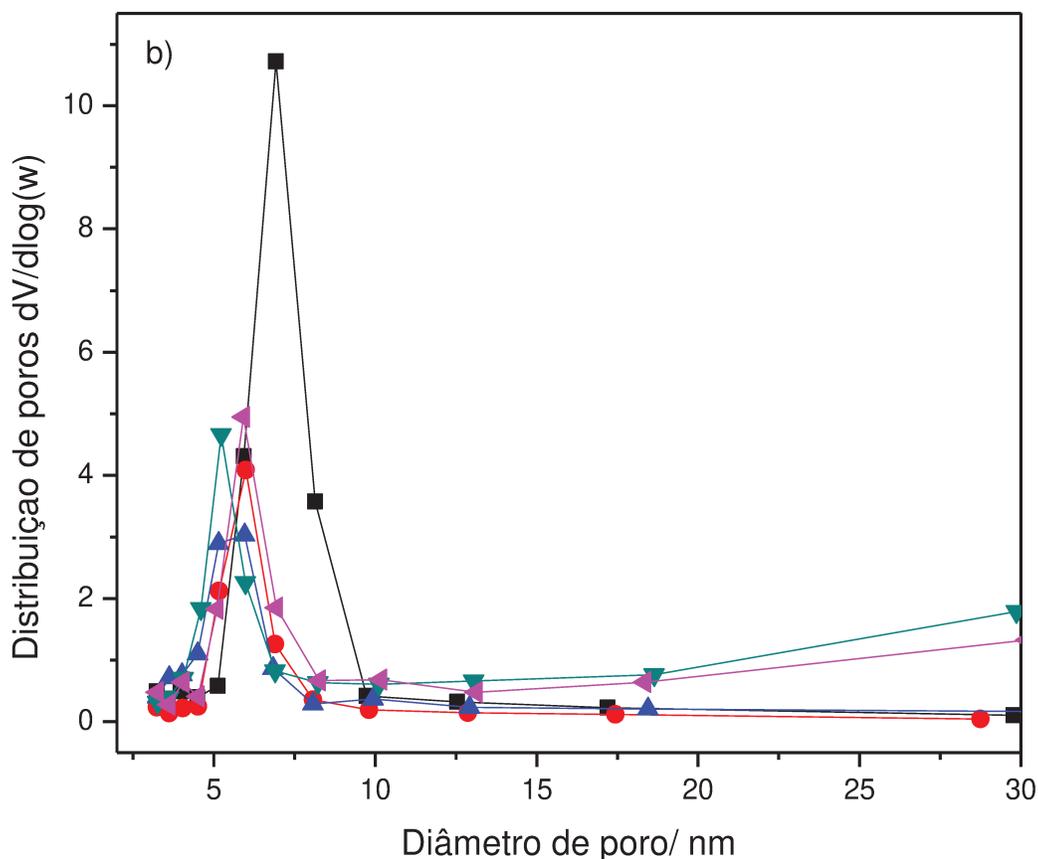


Figura 41. Isotermas de sorção e dessorção de nitrogênio (a) e suas respectivas distribuições de poros (b), para SBA-15 (—□—), SBA-TAPTA (—●—), SBA-N (—▲—), SBA-META (—▼—) e SBA-FIT (—◄—)

As curvas de distribuição de tamanho de poros, sendo do tipo gaussiana monomodal e com estreita faixa de distribuição de poros, revela que os materiais funcionalizados apresentaram diâmetros de poros menores do que a SBA-15, como mostra a Figura 40b.

Outro parâmetro importante que se pode calcular é a espessura da parede de poro, W , uma vez que ela dá informações sobre a estabilidade da estrutura. Esta informação pode ser retirada através do parâmetro de cela, a_0 , obtido a partir dos dados de SAXS através da Equação 12 e do diâmetro de poros, D_p , usando a relação:

$$W = a_0 - D_p \quad (12)$$

Esses resultados podem ser observados com mais detalhes na Tabela 5 bem como outras propriedades texturais, como área superficial, diâmetro de poro e volume de poro das sílicas mesoporosas. Observa-se que as referidas propriedades texturais para o SBA-15 são maiores devido ao mesmo não conter nenhum organossilano funcionalizante em sua estrutura, ocorrendo assim um maior volume de gás sorvido.

Tabela 5. Propriedades texturais das sílicas: espaçamento entre poros (d), parâmetro de cela unitária (a_0), área Superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro (D_p) e espessura da parede do poro (W_p)

Sílica	d / nm	a_0 / nm	S_{BET} / $m^2 g^{-1}$	V_p / $cm^3 g^{-1}$	D_p / nm	W_p / nm
SBA-15	11,3	13,1	897	1,5	6,9	6,2
SBA-N	11,3	13,0	669	0,7	5,1	7,9
SBA-3N	10,9	12,6	-	-	-	-
SBA-TAPTA	12,2	14,1	317	0,6	6,0	8,1
SBA-META	11,9	13,7	677	1,4	5,2	8,5
SBA-FIT	12,5	14,5	525	1,3	5,9	8,6

As áreas superficiais dos híbridos SBA-N e SBA-TAPTA diminuem em função do organossilano ancorado na matriz inorgânica. O fenômeno ocorre devido à cadeia pendente do organossilano que ocupa um espaço maior dentro na matriz inorgânica, fazendo com que menos gás seja sorvido em sua superfície. A sílica SBA-TAPTA possui uma menor área, portanto, um menor volume de poro, devido à cadeia pendente do organossilano ser bem maior do que os demais sólidos.

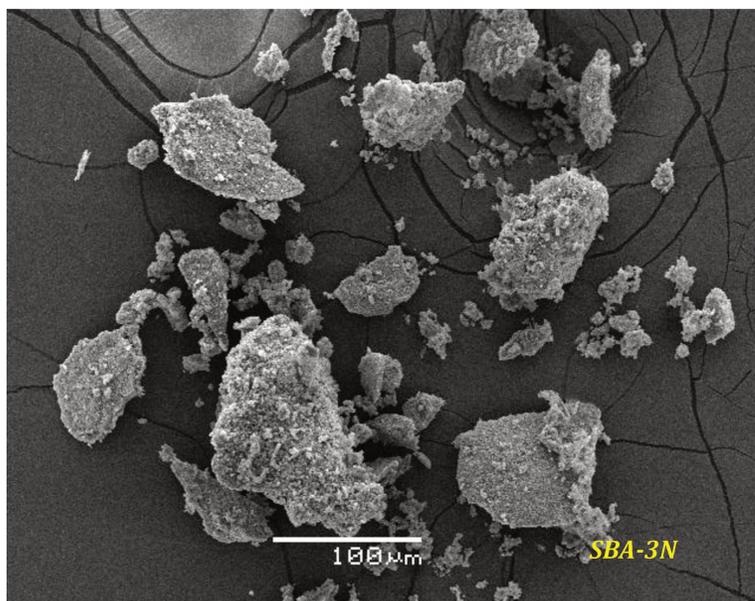
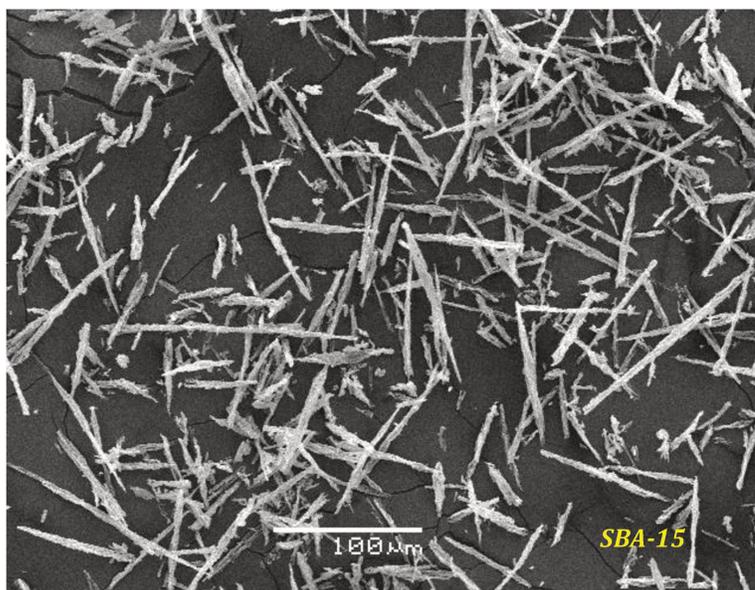
4.7 Microscopia eletrônica de varredura e transmissão

4.7.1 MEV

A morfologia de algumas amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Micrografias feitas em baixa magnificação das amostras SBA-15 e modificadas, são mostradas na Figura 42. De maneira geral, pode-se

observar que as amostras estão aglomeradas de maneiras bem diferentes. No caso da SBA-15, observam-se aglomerados em forma de agulhas, partículas mais finas e de baixa densidade.

Conforme é adicionados grupos de organossilano na estrutura porosa as densidades dos materiais aumentam influenciando diretamente na forma que as partículas se aglomeram como pode ser visto para os materiais SBA- 3N, SBA-TAPTA e SBA-META.



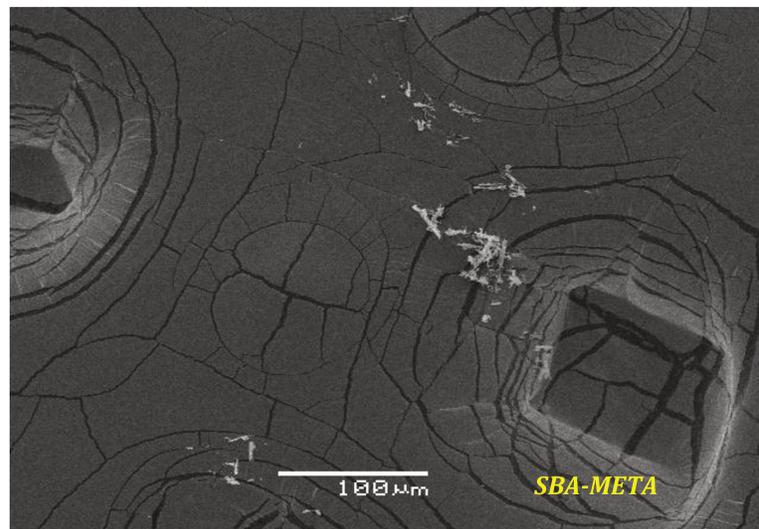
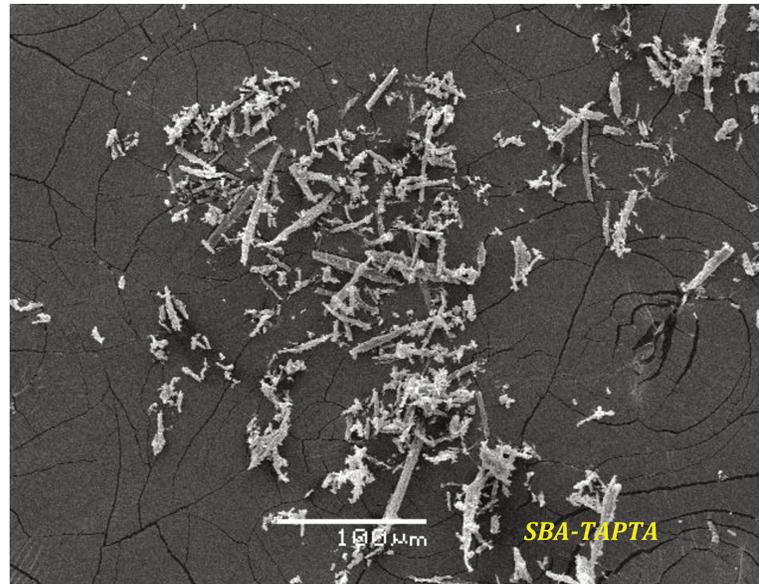


Figura 42: Microscopia eletrônica de varredura em baixa magnificação para as amostras SBA-15, SBA-N, SBA-TAPTA e SBA-META.

Para o material SBA-N não foi realizada imagens na mesma magnificação do que materiais discutidos anteriormente, mas é possível tirar a mesma conclusão ao se observar a Figura 43.

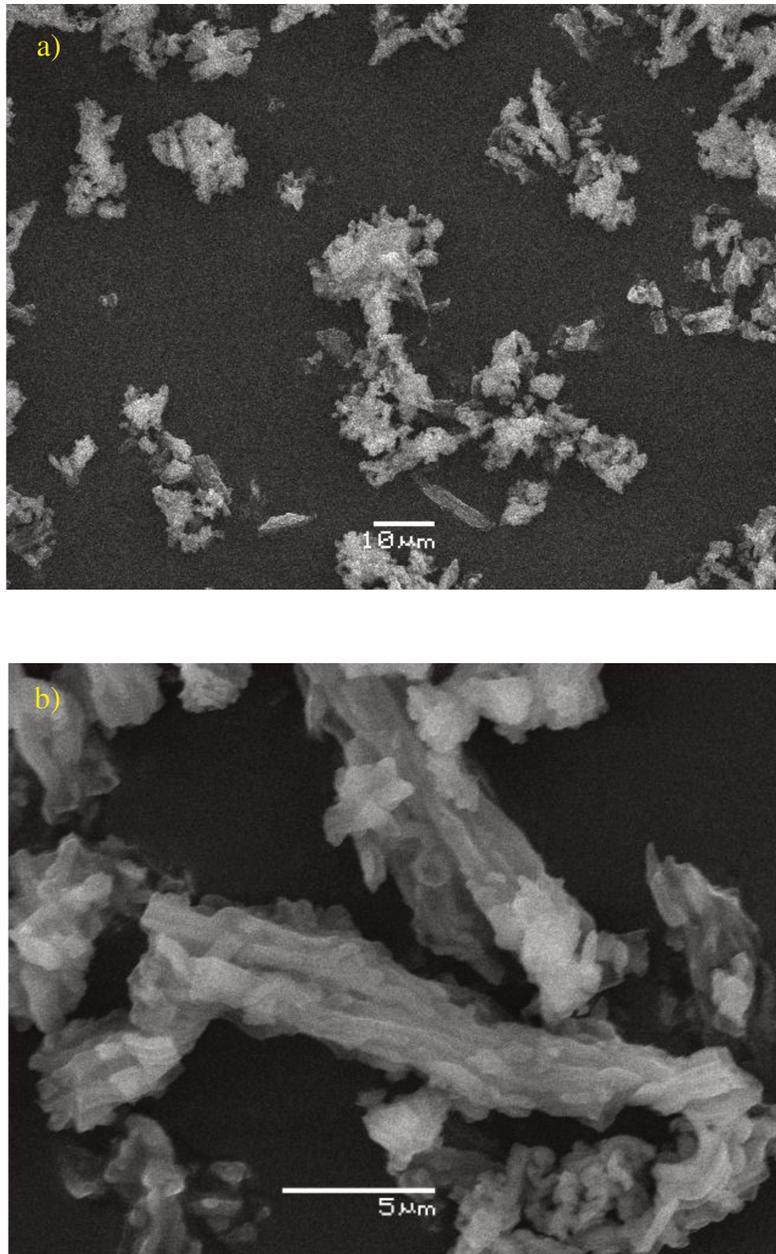


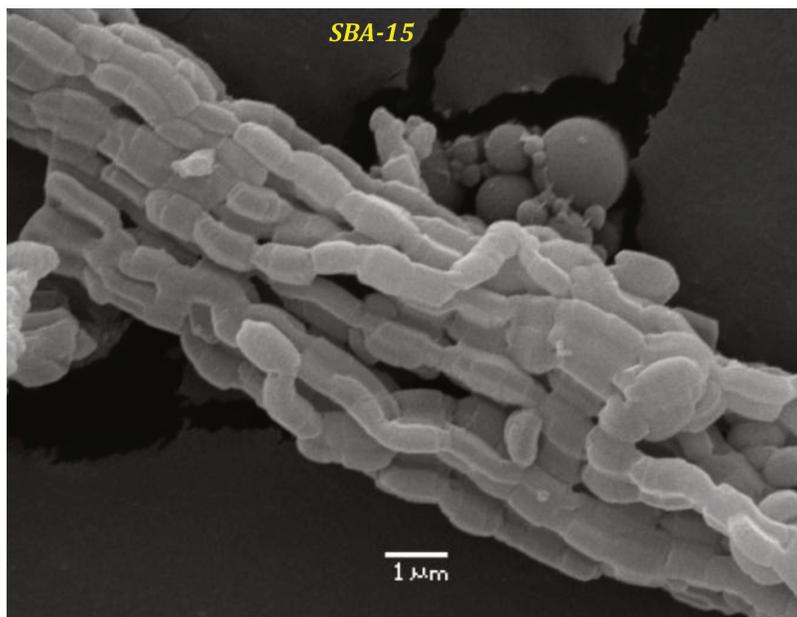
Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura para a SBA-N: Aumento de 1000x (a) e 5000x (b)

Imagens em uma magnificação maior foram realizadas com o objetivo de se observar o efeito da presença do organossilano na superfície do sólido e os resultados podem ser visto na Figura 43. No caso da SBA-15, 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. Este hábito morfológico é comumente encontrado na SBA-15, tendo sido reportado em vários trabalhos na literatura [153].

No caso das amostras funcionalizadas o mesmo padrão morfológico foi observado, tanto com relação ao tamanho quanto à forma das partículas e dos aglomerados são semelhantes para os híbridos SBA-TAPTA e SBA-META, indicando que a presença desses organossilanos não possui muita influencia na forma e na morfologia das partículas, apenas na forma de aglomeração de como essas se reorganizam.

No entanto, para os materiais SBA-N e SBA-3N, Figuras 43b e 44, respectivamente, embora as magnificações não estejam iguais é possível observar que as partículas possuem uma morfologia com aspecto quebradiço, o que reforça o fato de organossilano com grupos aminos influenciarem de forma direta na estrutura do sólido devido às diferentes taxas de hidrólise no momento da co-condensação.



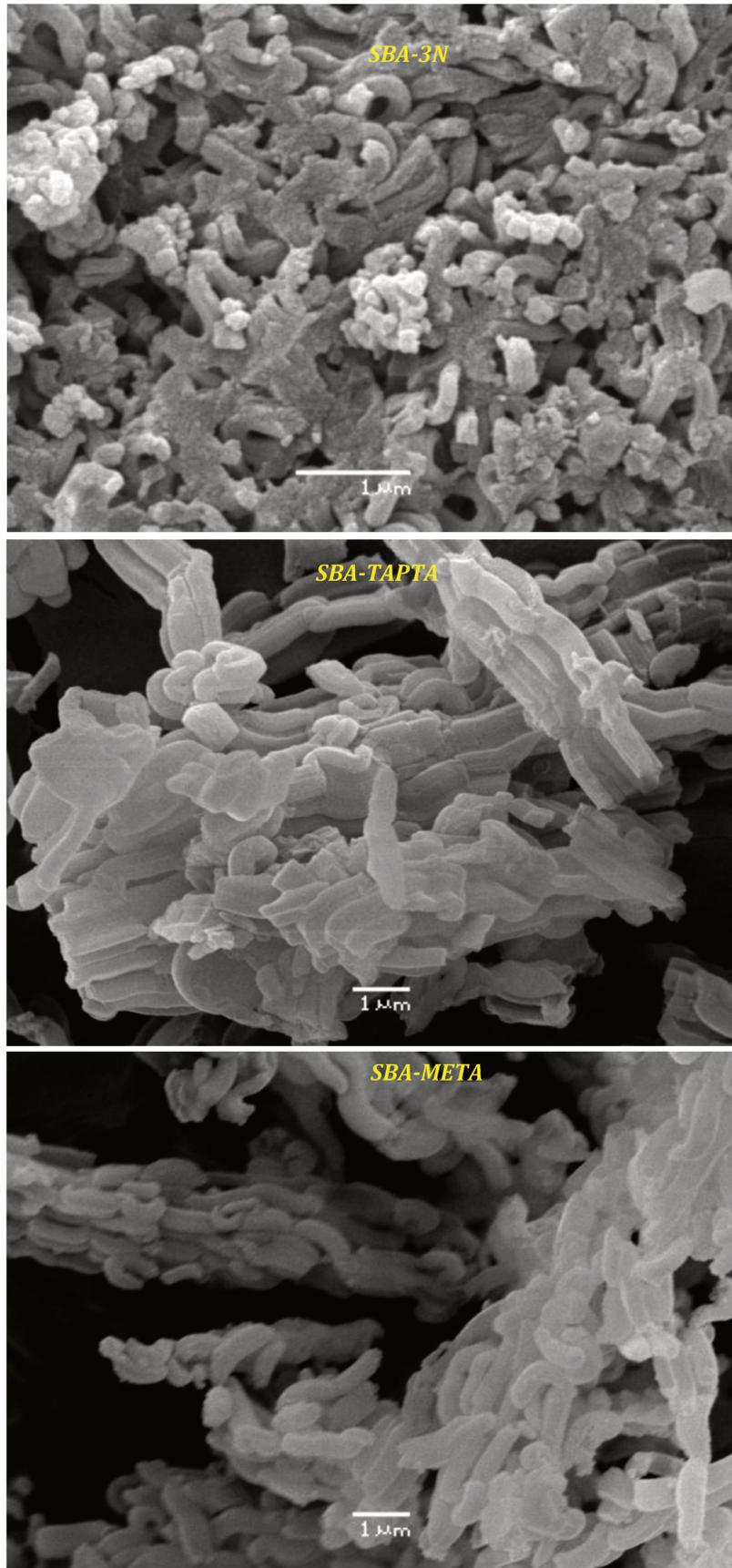


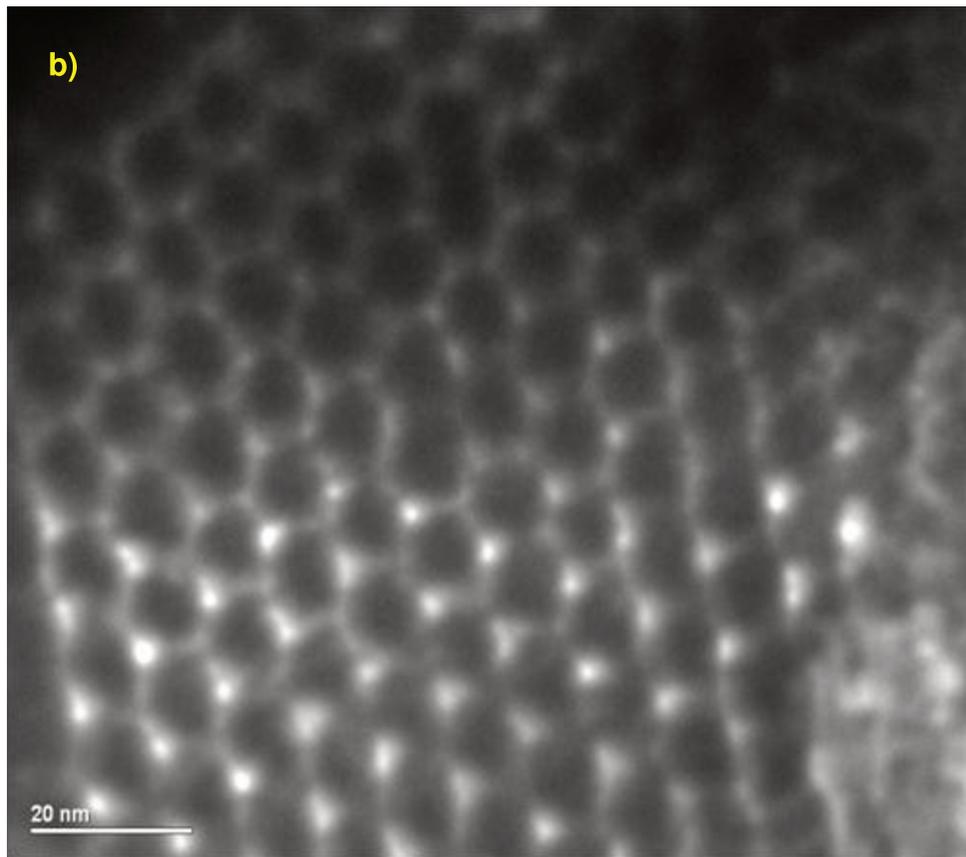
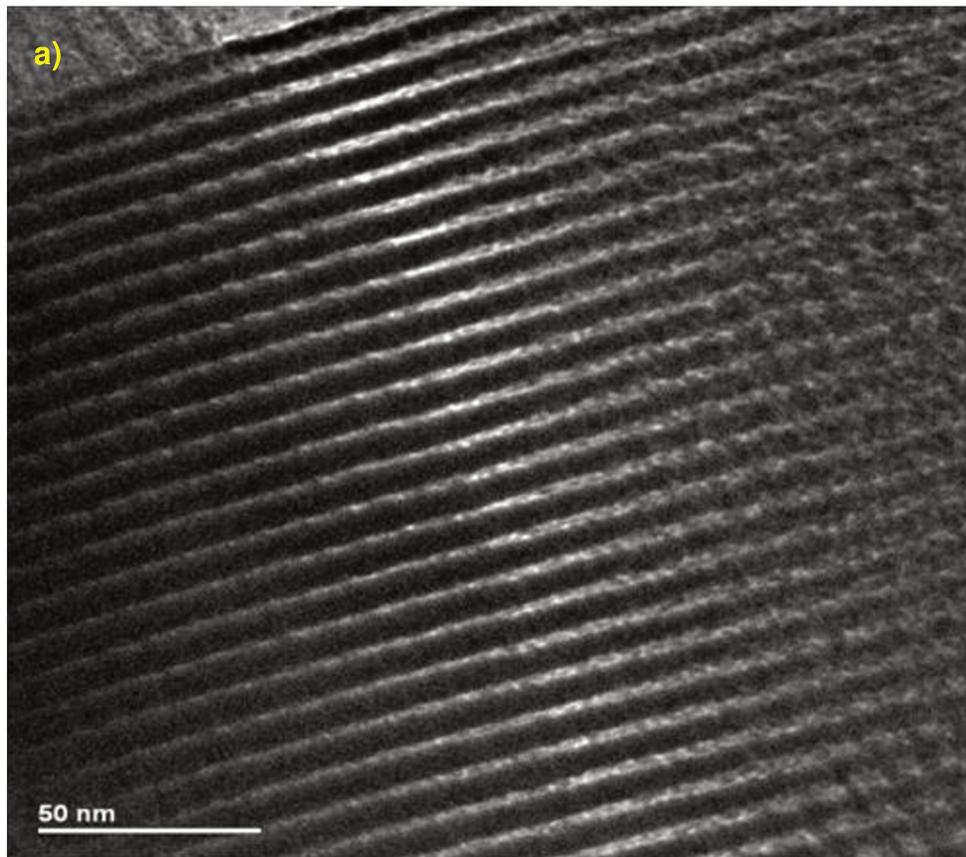
Figura 44: Microscopia eletrônica de varredura em alta magnificação para as amostras SBA-15, SBA-N, SBA-TAPTA e SBA-META.

As caracterizações por microscopia eletrônica de varredura e transmissão forneceram importantes aspectos sobre a morfologia do material, em função das condições experimentais. Através das imagens de MEV revelaram a morfologia de partículas esperada, de acordo com a literatura. As condições de pré-hidrólise mostraram que influenciam no tipo de agregados obtidos, o que também está em concordância com as demais caracterizações realizadas.

4.7.2MET

De modo a investigar aspectos estruturais e texturais dos materiais mesoporos obtidos foi utilizado à microscopia eletrônica de transmissão como ferramenta para estas finalidades. As micrografias dos sólidos puro e modificados ao longo de distintas orientações são mostradas na Figura 44, nas quais se pode observar as variações de tons claros 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 mostrado na Figura 44ano qual pode-se observar diâmetros similares aqueles determinados por BET resultando em boa concordância com os obtidos por área superficial. Nota-se uma estrutura altamente organizada em forma hexagonal, também em concordância com os resultados de difração de raios X. Da mesma forma as Figuras 45b, 45c e 45d mostram os materiais SBA-N, SBA-TAPA e SBA-META que mantiveram a sua organização com uma estrutura hexagonal e com um sistema de canais uniformes ao longo da estrutura. A estrutura perde um pouco a sua organização com a incorporação de grupos orgânicos, como seria esperado, uma vez que os resultados de raios X e área superficial apresentados anteriormente mostram que essas estruturas tendem à desordem, com o ancoramento de tais grupos na rede inorgânica.



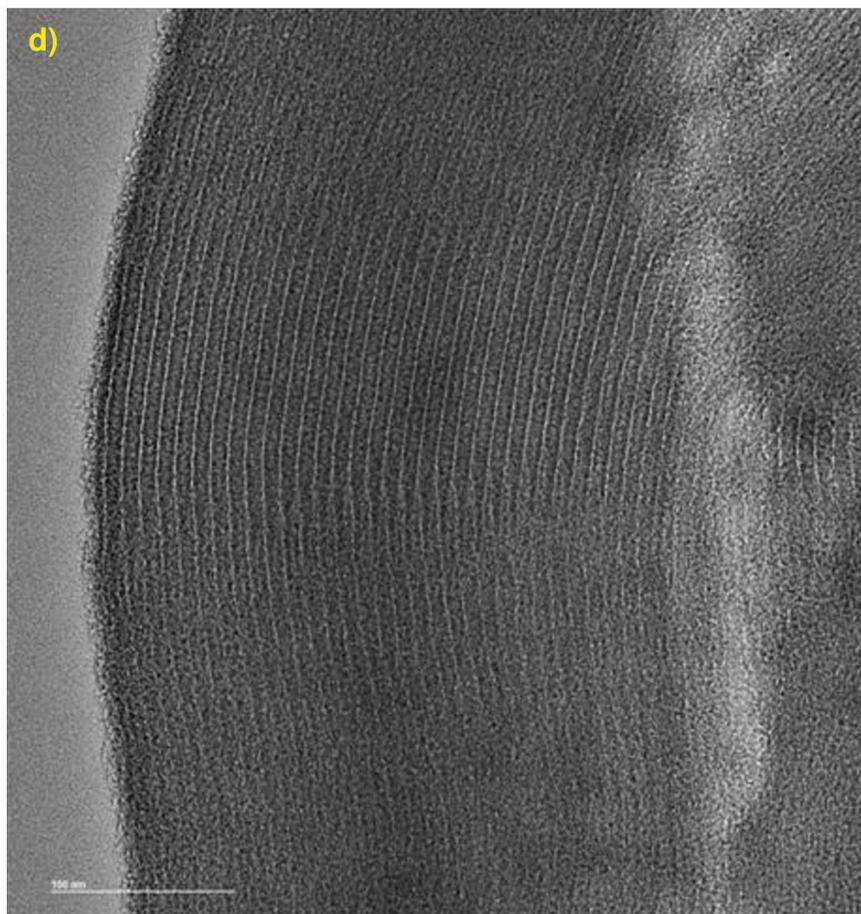
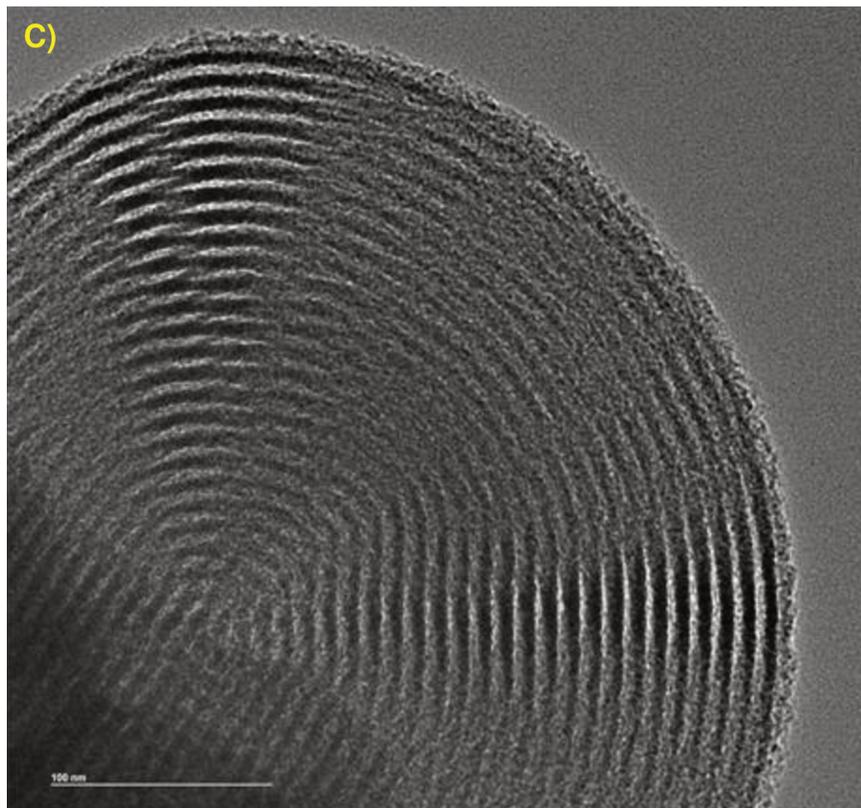


Figura 45. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para SBA-15 (a), SBA-N (b), SBA-TAPTA (c) e SBA-META(d).

De maneira geral, a técnica por transmissão revelou características importantes sobre o arranjo poroso da rede inorgânica, que é também suportado pelo experimento desorção de nitrogênio. As imagens obtidas por transmissão reforçaram a confirmação da estrutura do arranjo poroso, classificado como 2D-hexagonal em concordância com a análise de SAXS.

4.8 Ensaio de sorção

A sorção é um processo que consiste na interação de uma espécie denominada sorbato com outra contendo sítios com função sorvente. Esta interação ocorre na interface sólido/líquido, sólido/gás, líquido/gás etc, devido às interações fracas do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo e do tipo van der Waals ou até mesmo através de ligações iônicas e covalentes entre as espécies[154,155].

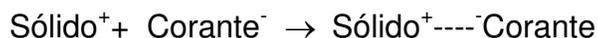
A sorção em solução é um processo mais complicado que uma sorção gás-sólido, devido às interações adicionais envolvidas no sistema, como interações sorvente/solvente, solvente/solvente e solvente/sorbato, as quais devem ser consideradas, quando se analisa cuidadosamente sistemas desse tipo[156-158].

Em razão das interações desbalanceadas, que são geradas em diferentes locais do fluido, a superfície 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 aquelas presentes em regiões internas. Desse modo quando a superfície do líquido ou sólido atraem outras moléculas, essa energia é reduzida. A natureza exata da atração entre as moléculas da superfície e do sorbato dependem da natureza das espécies envolvidas. Dependendo da natureza das espécies atrativas entre o sorbato e sorvente, a sorção pode ser classificada com física ou química.

4.8.1 Sorção de corante

Os híbridos inorgânico-orgânicos foram sintetizados visando à interação com corantes reativos aniônicos utilizados na indústria têxtil. Para isso, procurou-se incorporar na estrutura das sílicas agentes sililantes contendo grupos amino enxofre e carbonílicos que podem ser protonados. Estes grupos podem interagir com espécies aniônicas presentes em solução.

Neste trabalho foi explorada a capacidade de interação dos sólidos organofuncionalizados com corante azul reativo que possuem grupos sulfonatos em suas estruturas. Considerando a natureza aniônica dos corantes devida os grupos sulfonatos e a possibilidade de protonar os sólidos sintetizados, conferindo a eles um caráter catiônico, tem-se que o tipo de interação esperada entre as espécies se trata da interação eletrostática, que pode ser representada através da equação esquemática.



Além disso, devido à presença das cadeias orgânicas ancoradas nos sólidos sintetizados e pelo fato do corante também possuir cadeia carbônica em suas estruturas, existe a possibilidade da interação de van der Waals entre as mesmas [80].

O comportamento de sorção dos corantes aniônicos está diretamente relacionado com alguns fatores experimentais importantes como, por exemplo, o pH da solução, características do sorvente, dimensões da cadeia orgânica do corante, quantidade e posição dos grupos sulfonatos presentes nos corantes e temperatura desorção. Os processos de sorção ocorrem tipicamente levando-se em consideração dois aspectos principais: primeiro, o corante é transferido da solução para a superfície do sorvente e no último estágio está relacionado com a difusão das moléculas sorvidas dentro dos poros das sílicas, ligando os poros e espaços capilares [80, 136].

Inicialmente, foram determinados os comprimentos de onda de máxima sorção para cada corante, obtendo-se 675 nm, para o azul reativo RN, conforme

ilustra a Figura 46a. As leituras de absorvância foram então realizadas nestes comprimentos de onda para a construção das isotermas de concentração.

Esses híbridos apresentam grande afinidade de sorção com o corante, pois se observa que há uma grande diferença entre as absorvâncias antes da sorção, indicado por (I) no espectro, e a absorvância depois da sorção pelos materiais, indicados por (II), (III) e (IV), conforme mostra a figura 46b.

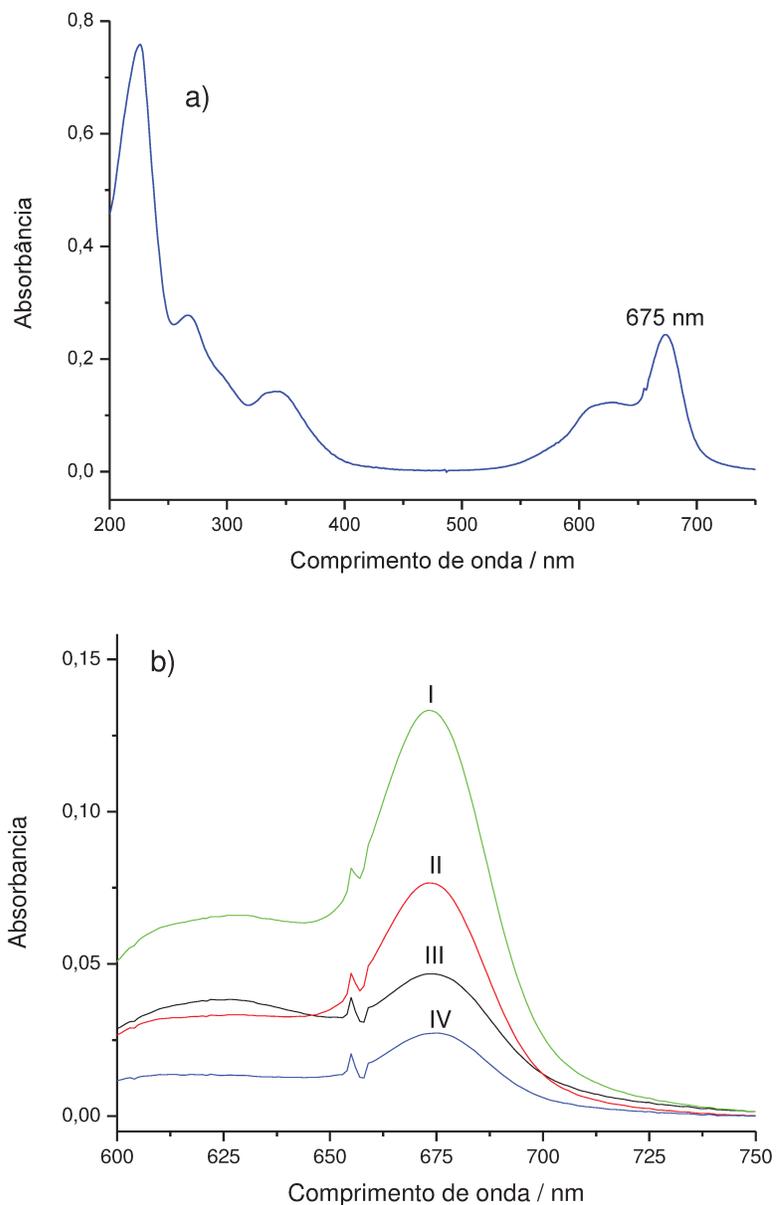


Figura 46. Espectros obtidos para o corante AR-15: espectro completo (a) e espectro na região de 675 nm antes e após a interação com os materiais uma solução referência (b)., para a solução referência (I), SBA-N (II), SBA-TAPTA (III) e SBA-3N (IV)

Os materiais mesoporosos SBA-N, SBA-3N e SBA-TAPTA foram submetidos a ensaios de sorção em soluções contendo o corante azul reativo. As isotermas de concentração são exibidas na Figura 47.

Observa-se pelo perfil das curvas que o material SBA-N sorve mais corante que as sílicas mesoporosas SBA-TAPTA e SBA-3N, respectivamente. Os resultados indicam que embora a sílica SBA-N contenha menos sítios de nitrogênio para interagir, essa acontece de forma mais eficaz, uma vez que esta sílica é mais ordenada do que o SBA-3N o que faz com que os sítios de nitrogênios fiquem menos acessíveis. Já o material SBA-TAPTA é bastante ordenado fazendo com que os sítios carbonílicos fiquem mais acessíveis. O impedimento estéreo causado devido ao tamanho da cadeia ancorada do SBA-TAPTA faz com que a sorção deste não seja muito alta.

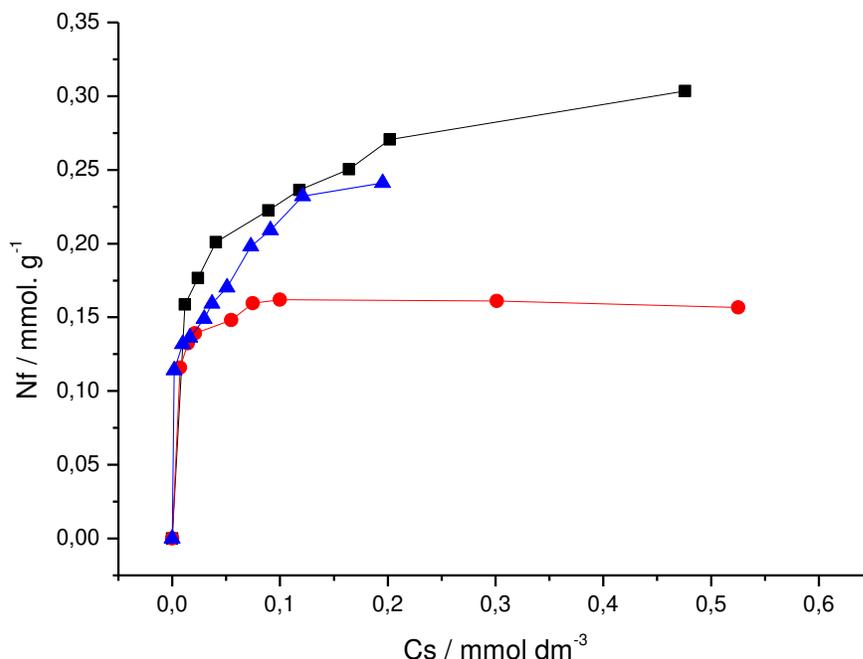


Figura 47. Isotermas de sorção de AR-15 com os materiais SBA-N (—■—), SBA-3N (—●—) e SBA-TAPTA (—▲—) a 298 ± 1 K.

Os equilíbrios de sorção fornecem dados fundamentais para avaliar a aplicabilidade desse processo, que funciona como uma unidade de operação. A análise dos dados das isotermas pode ser ajustada a diferentes modelos de

isotermas, o que é um passo importante para encontrar o modelo adequado que pode ser usado para fins de um bom ajuste. Na presente investigação, os dados de equilíbrio foram analisados usando os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips que são modelos utilizados amplamente na literatura para este tipo de sistemas envolvendo sorção de corantes e metais [80,108].

Tabela 6: Resultados dos processos de interação do corante AR-15 com as sílicas híbridas, segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Modelo de Langmuir

Sílica	$N_s /$ $mmol g^{-1}$	$K_L /$ $dm^{-3} mmol^{-1}$	R^2	χ^2	SD
SBA-N	0,28	79,7	0,9519	0,012	0,089
SBA-3N	0,16	331,3	0,9948	$5,72 \times 10^{-4}$	0,023
SBA-TAPTA	0,21	194,8	0,7964	0,087	0,093

Modelo de Freundlich

Sílica	n	$K_f /$ $dm^{-3} g^{-1}$	R^2	χ^2	SD
SBA-N	5,6	0,348	0,9977	$5,24 \times 10^{-4}$	0,017
SBA-3N	15,8	0,175	0,97129	0,003	0,061
SBA-TAPTA	4,9	0,334	0,9697	0,009	0,081

Modelo de Sips

Sílica	n_{SP}	$N_s /$ $mmol g^{-1}$	$K_S /$ $dm^{-3} mmol^{-1}$	R^2	χ^2	SD
SBA-N	0,015	0,0184	1,05	0,9926	0,001	0,031
SBA-TAPTA	0,204	302,29	0,001	0,9659	0,009	0,081

Nessa metodologia foi usado o procedimento não-linear com a ajuda do origin[®] 8.0. Os valores dos parâmetros desses modelos, bem como os respectivos coeficientes de determinação, desvio-padrão (SD) equi-quadrado (χ^2) são mostrados na Tabela 6. As comparações entre os dados experimentais e os

dados obtidos pela aplicação de cada modelo podem ser vistos nas Figuras 48, 49 e 50.

O teste estatístico qui-quadrado é basicamente o somatório dos quadrados da diferença entre dados experimentais e dados teoricamente preditos por um dado modelo. Se os dados modelados são similares aos dados experimentais, o valor de X^2 será um número pequeno [108]

De acordo com os resultados obtidos e apresentados na tabela 6, os melhores ajustes matemáticos foram encontrados utilizando-se os modelos de Langmuir e de Sips. Os valores dos coeficientes de determinação acima de 0,99 em conjunto com o teste de qui-quadrado auxiliam na determinação do melhor modelo matemático. Para a sílica SBA-3N o modelo de Langmuir apresentou-se o melhor devido este apresentar parâmetro de correlação próximo a unidade bem como valores muito pequenos de qui-quadrado. Já para as sílicas híbridas SBA-Ne SBA-TAPTA o modelo que melhor de ajustou foi o de Sips levando em consideração principalmente o teste de qui-quadrado que foram os menores quando comparado a todos os modelos.

A decisão de se utilizar as equações não-lineares dos modelos tem uma base teórica, pois os parâmetros fornecem um maior conhecimento sobre o fenômeno em estudo do que os modelos lineares e geralmente fornecem um bom ajuste, com menos parâmetros do que os anteriores. A transformação de um modelo não-linear em um modelo linear nos facilita o processo de ajuste, mas implica em fazer suposições não realísticas sobre o termo dos erros. Além disso, existem modelos que apresentam mais de dois parâmetros ajustáveis e, portanto, exigem o uso de metodologia não-linear. [160-162].

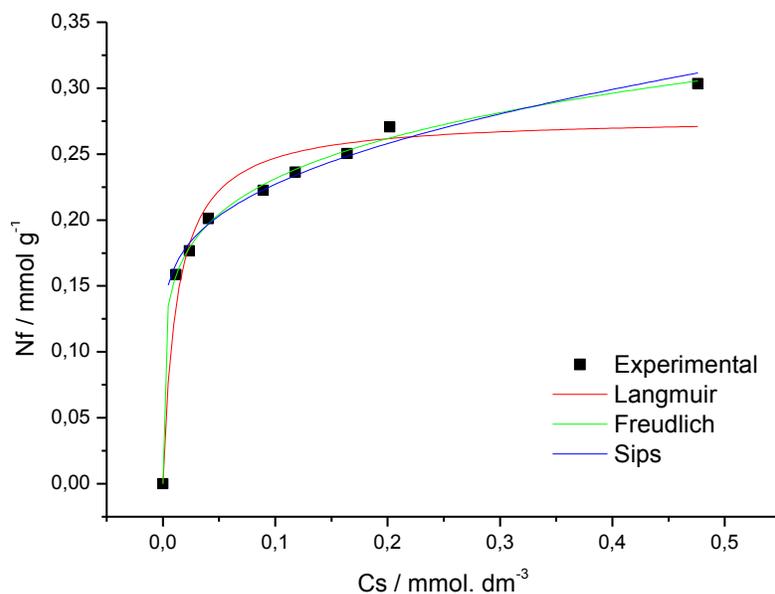


Figura 48. Comparação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos aplicados para o material SBA-N

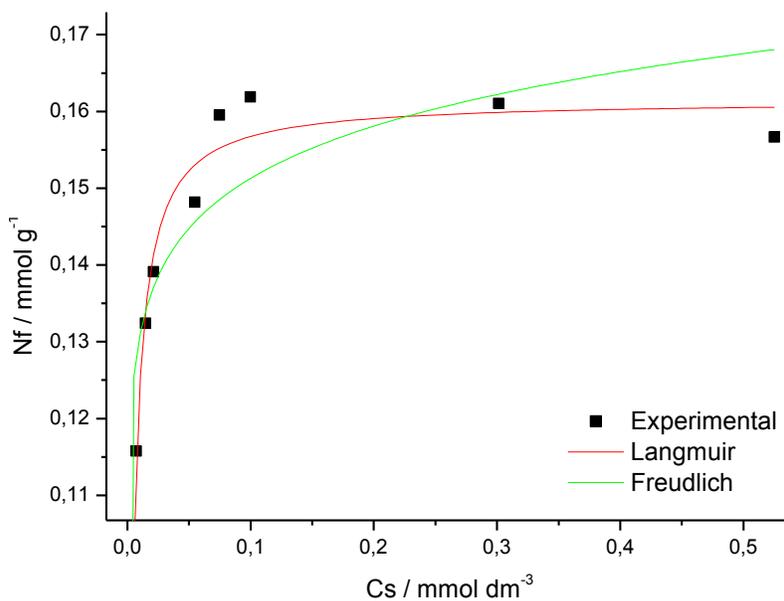


Figura 49: Comparação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos aplicados para o material SBA-3N

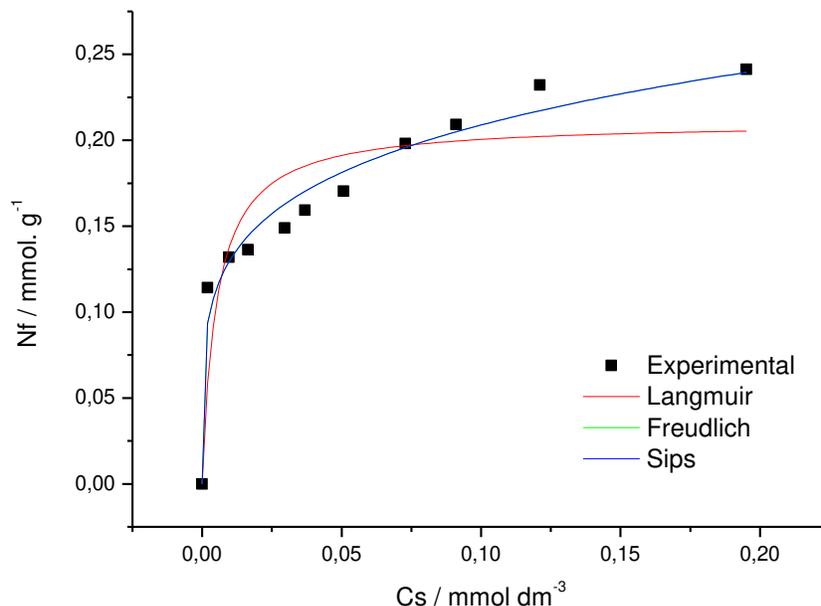


Figura 50: Comparação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos aplicados para o material SBA-TAPTA.

4.8.2 Sorção de metais

O material mesoporoso SBA-FIT foi escolhido para a sorção dos metais divalentes devido o mesmo possuir centros básicos de Lewis nitrogênio e enxofre nas cadeias pendentes presas à rede inorgânica. Estes centros promovem a sorção de cátions dissolvidos em meio aquoso, que neste caso, agem como ácidos de Lewis. Durante o processo de sorção ocorre a formação de complexos com os metais de transição divalentes, onde as coordenações ocorrem através dos pares de elétrons disponíveis, pertencentes aos átomos de nitrogênio [163] ou enxofre,[164].

Da mesma maneira que para o corante foi utilizando a metodologia não-linear com a ajuda do origin[®] 8.0. Os valores dos parâmetros desses modelos, bem como os respectivos coeficientes de determinação, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de equilíbrio químico referentes aos processos de interação dos metais Cu^{2+} e Cd^{2+} com o material SBA-FIT, segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, e Sips.

Modelos	Parâmetros	Cd^{2+}	Cu^{2+}
Langmuir	$N_s / mmol g^{-1}$	0,54	0,84
	K_L	0,84	2,09
	R^2	0,8405	0,9880
Freundlich	n_F	2,88	4,50
	K_f	0,24	0,53
	R^2	0,8059	0,9835
Sips	$N_s / mmol g^{-1}$	0,43	0,98
	K_s	2,38	1,26
	n_{sp}	3,63	0,65
	R^2	0,8399	0,9911

As isotermas de concentração do material SBA-FIT com os metais cobre e cádmio são apresentados na Figura 51. Ambas isotermas apresentaram perfis bem diferentes apresentando sorção, 0,80 mmol de Cu^{2+} e 0,45 mmol de Cd^{2+} sorvido por grama de material. Este é um valor relativamente satisfatório quando comparados com valores sorvidos por materiais funcionalizados pelo o método de pós-síntese [110,165-167], uma vez que o material em questão foi obtido por meio da co-condensação e, portanto, possui uma pequena quantidade de organossilano ancorado na estrutura, dados este demonstrado pela a análise elementar.

De acordo com os resultados obtidos e apresentados na tabela 7, o melhor ajuste matemático foi encontrado utilizando-se o modelo de Sips para a isoterma de cobre. Os valores do coeficiente de determinação acima de 0,99 para esse modelo fornecem um forte indicio do ajuste dos dados ao modelo para o material SBA-FIT.

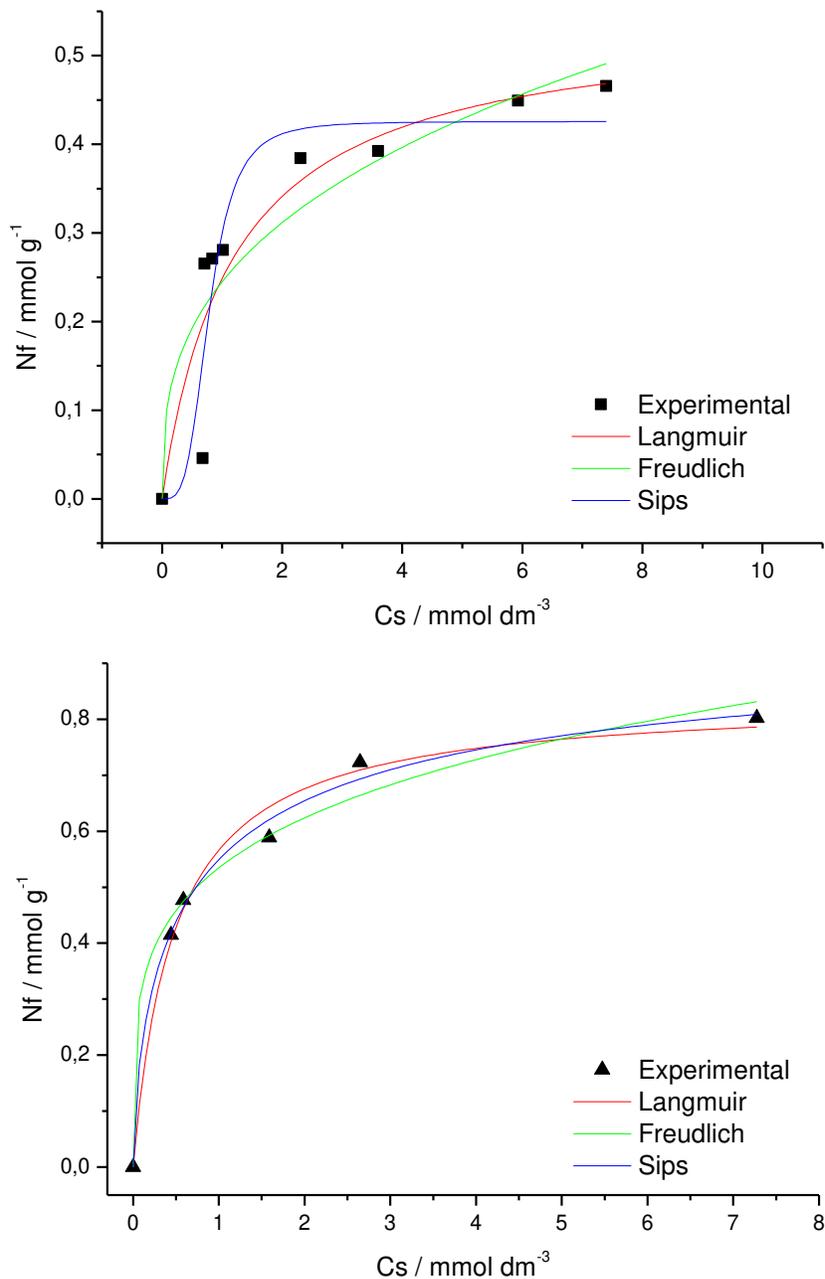


Figura 51. Isothermas de sorção de Cu^{2+} (■) e Cd^{2+} (▲) com SBA-FIT

Os estudos envolvendo a aplicação de novos sorventes para o tratamento de efluentes contaminados é muito amplo, envolvendo várias áreas do conhecimento. Este trabalho explorou alguns aspectos relacionados ao processo de sorção, porém, é interessante ressaltar que as possibilidades são inúmeras e outros aspectos ainda podem ser explorados como, por exemplo, o estudo

cinético do processo de sorção, a aplicação de outros modelos matemáticos para ajuste de dados experimentais para efeito de comparação, estudos envolvendo a recuperação do sorvente, entre outros.

5.0 Conclusão

As sílicas mesoporosas foram sintetizadas de modo satisfatório através da rota sol-gel, empregando-se o polímero P123 como direcionador. O método de funcionalização pela rota de co-condensação se mostrou eficiente na preparação desses materiais híbridos, dando origem a sílicas com grau de funcionalização relativamente alto e com estruturas ordenadas. A espectroscopia na região do infravermelho juntamente com a análise elementar e ressonância magnética nuclear auxiliaram a confirmação da funcionalização das sílicas híbridas.

As isotermas de sorção e desorção de nitrogênio mostraram que os sílicas apresentam áreas superficiais elevadas e que há um decréscimo neste valor em função do tamanho da cadeia carbônica incorporada à estrutura. Também mostraram diâmetro de poros na faixa de mesoporosidade e estruturas organizadas em forma hexagonal como mostrado pelos os dados de SAXS e microscopias eletrônica de transmissão.

A sílica SBA-FIT apresentou grande afinidade na sorção de metais pesados, fato esse devido aos sítios básicos de Lewis, de nitrogênio e enxofre presentes. As sílicas mesoporosas SBA-N, SBA-3N e SBA-TAPTA apresentaram grande afinidade frente a sorção com o corante AR-15. Fato explicado devido à possibilidade de as sílicas híbridas serem protonadas em solução e estes sítios interagir com os grupos sulfonados do corante. No entanto, até o presente momento não foi possível construir a isoterma de concentração devido à dificuldade de se determinar a concentração exata do corante sorvido na estrutura do material poroso

As sílicas SBA-3N, SBA-FIT, SBA-META e SBA-TMPTA, até o presente momento, não foram relatados na literatura e apresenta promissor potencial de aplicação em processos de remoção de metais tóxicos e de corantes em efluentes industriais. Graças ao ordenado arranjo e estreita distribuição de poros estas matrizes são capazes de realizar a sorção tanto de metal como de corante.

6.0 Referencias

- 1- K.S.W. Sing, D.H. Everett, W. Haul, R.A. Moscou, L. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- 2- Z. Liu, G. M. Crumbaugh, R. J. Davis, *J. Catal.* 159 (1996) 83
- 3- J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- 4- A. Mehdi, C. Rey , S. Brand s, R. Guillardb, J. P. Robert Corriu, *New J. Chem.* 29 (2005) 965
- 5- C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- 6- M. P. Kapoor, A. Vinu, W. Fujii, T. Kimura, Q. Yang, Y. Kasama, M. Yanagi, L. R. Juneja, *Microporous Mesoporous Mater.* 128 (2010) 187.
- 7- T-W. Kim, R. Ryoo, M. Kruk, K. P.;Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, Terasaki, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11480.
- 8- M. A. Ballem, J. M. Córdoba, M. Odén, *Microporous Mesoporous Mater.* 129 (2010) 106.
- 9- S. Udayakumar, Y -S. Son, M-K. Lee, S-W. Park, D-W. Park, *Appl. Catal. A* 347 (2008) 192.
- 10- M.C. Burleigh, M. A. Markowitz, M.S. Spector, B.P Gaber, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4760.
- 11- O. P. Ferreira, O. L. Alves, J. S. Macedo, I. F. Gimenez, L. S. Barreto, *Quim. Nova* 30 (2007) 464.
- 12- F. M. Silva, P. S. B. Lacerda Jr., J. Jones, *Quim. Nova* 28 (2005) 103.

- 13- P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686.
- 14- J. C. Warner, A. S. Cannon, K. M. Dye, *Environ. Impact Assess. Rev.* 24 (2004) 775.
- 15- X. Hu, G. Li, J. C. Yu, *Langmuir* 26 (2010) 3031.
- 16- Y. H. Han, A. Taylor, M. D. Mantle, K. M. Knowles, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 313.
- 17- H. van Olphen, *Science* 154 (1966) 645.
- 18- P. G. Romero, *Adv. Mater.* 13 (2001) 63.
- 19- L. Zhao, B. Yan, Q. Wang, *Monats. Chem.* 136 (2005) 1545.
- 20- C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* 18 (1994) 1007.
- 21- S. B. Hendricks, *J. Phys. Chem.* 45 (1941) 65.
- 22- W.F. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 975.
- 23- D. M. C. MacEwan, *Nature* 154 (1944) 577.
- 24- B. K. G. Theng: *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Adam Hilger Ltd., London, 1974.
- 25- S. Yariv: in *Organo-clay Complexes and Interactions*, eds S. Yariv and H. Cross, Marcel Dekker, New York, 2002.
- 26- G. Phillip, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 283.
- 27- L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 381.
- 28- A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- 29- D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka , G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.

- 30-D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- 31-C. J. Brinker, G. W. Scherrer *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing*, Academic, San Diego, CA, 1990.
- 32-S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2300.
- 33-J. Wen, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1667.
- 34-C. J. Brinker, D. M. Smith, R. Deshpande, P. M. Davis, S. Hietala, G. C. Frye, C. S. Ashley, R. A. Assink, *Catal. Today* 14 (1992) 155.
- 35-S. Kockrick, E. Schmidt, F. Gedrich, K. Rose, M. George, T.A. Freudenberg, T. Kraehnert, R. Skomski, R. Sellmyer, D.J. Kaskel, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1624.
- 36-S.Wang,J.A.Guin, *Energy Fuels*15 (2001) 666.
- 37-J.L.Blin,C. Carteret, R. Bleta, M.J. Stébé, *Colloids Surf. A*357 (2010) 128.
- 38-H.-X. Zhang, A.-M. Cao, J.-S. Hu, L.-J. Wan, S.-T. Lee, *Anal. Chem.* 78 (2006) 1967.
- 39-M.J.K. Thomas, I. Slipper, A. Walunj, A. Jain, M. E. Favretto, P. Kallinteri, D. Douroumis, *Int. J. Pharm.* 387 (2010) 272.
- 40-X. Hu, G. Li, J. C. Yu, *Langmuir*26 (2010) 3031.
- 41-D. J. Shawn, *Introduction to Colloids & Surface Chemistry*, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- 42-Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1147.
- 43-J.M. Seddon, R.H. Templer, *Handbook of Biological Physics* (1995) 97.

- 44-P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodström, *Langmuir* 17 (2001) 5398.
- 45-K. Flodström, V. Alfredsson, *Microporous Mesoporous Mater.* 59 (2003) 167.
- 46-K. Flodström, V. Alfredsson, N. Källrot, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4402.
- 47-J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Surf. Sci.* 590 (2005) 51.
- 48-S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 1102.
- 49-P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- 50-K. Flodström, V. Alfredsson, *Microporous and Mesoporous Mater.* 59 (2003) 167.
- 51-P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodström, *Langmuir* 17 (2001) 5398.
- 52-Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821.
- 53-F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Fröba, *Angew. Chem.* 45 (2006) 3216.
- 54-Z. Jin, X. Wang, X. Cui, *Colloid Surf. A* 316 (2008) 27.
- 55-S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242.
- 56-E. Sabadini, T. Cosgrove, W. Taweepreda, *Langmuir* 19 (2003) 4812.
- 57-J. Jansson, K. Schillén, G. Olofsson, R. C. Silva, W. Loh, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 82.
- 58-C. J. Brinker, G. W. Scherrer *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing*, Academic, San Diego, CA, 1990.
- 59-R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley, New York, 1979.
- 60-K. Unger, N. Becker, P. Roumeliotis, *J. Chromatogr.* 125 (1976) 115.

- 61-D. Cauzzi, A. Tiripicchio, J. Organometal. Chem. 488 (1995) 115
- 62-K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. van der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, Chem. Mater. 14 (2002) 2317.
- 63-P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, J. Mater. Chem. 15 (2005) 5049.
- 64-K.K. Sharma, A. Anan, R.P.Buckley, W. Ouellette, T. Asefa, J. Am. Chem. Soc. 130 (2007) 218.
- 65-I.A. Rahman, M. Jafarzadeh, C.S. Sipaut, Ceram. Intern. 35 (2009) 1883.
- 66-M. Mesa, L. Sierra, J. Patarin, J-L. Guth, Solid State Sci. 7 (2005) 990.
- 67-S. Udayakumar, Y-S. Son, M-K. Lee, S-W. Park, Appl. Catal. A 347(2008) 192.
- 68-A.S.M. Chong, X.S. Zhao, J. Phys. Chem. B 107(2003) 12650.
- 69-S. Mann, S.L. Burkett, S.A. Davis C.E. Fowler N.H. Mendelson, S.D. Sims, D. Walsh, J. Am. Chem. Soc.119 (1997) 2300.
- 70-A.S.M. Chong, X. S. Zhao, A.T. Kustedjo, S. Z. Qiao, Microporous Mesoporous Mater. 72 (2004) 33.
- 71-A. Sayari, S. Hamoudi, Chem. Mater. 13 (2001) 3151.
- 72-X. Wang, K.S. K. Lin, J.C.C. Chan, Chem. Comm. (2004) 2762.
- 73-L. Zhang, J. Liu, J. Yang, Q. Yang, C. Li, Microporous Mesoporous Mater. 109 (2008) 172.
- 74-S-E. P. Sujandi, D-S. Han, S-C. Han, M-J. Jinb, T. Ohsuna, Chem. Comm. 39 (2006) 4131.
- 75-P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. 8 (1996) 2068.
- 76-Z. Hua, J. -L Shi, L. Wang, W. -H Zhang, J. Non-Cryst. Solids 292 (2001) 177.

- 77-A. G. S. Prado, C. Airoidi, J. Mater. Chem. 12 (2002) 3823.
- 78- N. Chemin, M. Klotz, V. Rouessac, A. Ayral, E. Barthel, Thin Solid Films 495 (2006) 210.
- 79-Relatório do Dia Mundial da Água e Cultura. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. UNESCO, 2006.
- 80-A. S. O. Moscofian, C. T. G. V. M. T. Pires, A. P. Vieira, C. Airoidi, RSC Adv. 2 (2012) 3502.
- 81-F. M. Silva, P. S. B. Lacerda, J. J. Junior, Quim. Nova 28(2005)103.
- 82-R.M. Dallago, A. Smaniotto, Quim. Nova 28 (2005) 433.
- 83-A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S.G. Moraes, N. Durán, Quim. Nova 25 (2002) 78.
- 84-Y. Ozdemir, M. Dogan, M. Alkan, Microporous Mesoporous Mater. 96 (2006) 419.
- 85-M. V. B. Zanoni, P. A. Carneiro, Ciên. Hoje 29 (2001) 61.
- 86-R. Bertazzoli, R. Pelegrini, Quim. Nova 25 (2002) 477.
- 87- E.A. Clarke, R. Anliker, "Organic dyes and pigments, Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds", Springer, New York, (1980).
- 88- N. Durán, S.G. Morais, R.S. Freire, Chemosphere 40 (2000) 369.
- 89-C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, Dyes Pigm. 58 (2003) 179.
- 90-Z. Aksu, Process Biochem. 40 (2005) 997.
- 91-Z. Aksu, G. Dönmez, Chemosphere 50 (2003)1075.
- 92-Y. Al-degs, M. A. M. Khraisheh, S. J. Allen, M. N. Ahmad, G. M. Walker, Chem. Eng. J. 128 (2007) 163.

- 93-C. H. Wu, J. Hazard. Mater. 144 (2007) 93.
- 94-M. Alkan, O. Demirbas, M. Dogan, Microporous Mesoporous Mater. 101 (2007) 388.
- 95-K. V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, J. Hazard. Mater.151 (2008) 794.
- 96-S. Oh, M. Y. Kwak, W. S. Shin, Chem. Eng. J. 152 (2009) 376.
- 97-P. N. Cheremisinoff, Encyclopedia of Environmental Control Technology: Wastewater Treatment Technology, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, (1989).
- 98-M. Patra, N. Bhowmik, B. Bandopadhyay, A. Sharma, Environ. Exp. Bot. 52 (2004) 199.
- 99-J. O. Grimalt, M. Ferrer, E. Macpherson, Sci. Total Environ. 242 (1999) 3.
- 100- A. Kudo, Y. Fujikawa, S. Miyahara, J. Zheng, H. Takigami, M. Sugahara, T. Muramatsu, Water Sci. Technol. 38 (1998) 187.
- 101-A. H. Smith, E. O. Lingas, M. Rahman, Bull. World Health Org. 78 (2000) 1093.
- 102-D. Pavia, G. Lampman, G. Griz, Introduction to Spectroscopy, Harcourt College, USA, (2001).
- 103-C.R.Silva, I.C.S.F. Jardim, C. Airoidi, J. Chromatogr. A 913 (2001) 65.
- 104-C. R. Silva, I. C. S. F. Jardim, C. Airoidi, J. Chromatogr. A 987 (2003) 129.
- 105-T. Lech, J. K. Sadlik, Biol. Trace. Elem. Res.118 (2007) 10.
- 106-T. Theophanides, J. Anastassopoulou, Crit. Rev. Oncol. HaeMat. 42 (2002) 57.
- 107-M. Kim, Food Addit. Contam. 8 (2004) 763.

- 108-A. Khan, S. Badshah, C. Airoidi, Chem. Eng. J. 171 (2011) 159
- 109-S. Badshah, C. Airoidi, Chem. Eng. J 166 (2011) 420
- 110-J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, J. Colloid Interface. Sci 315 (2007) 426.
- 111-J. P. Buchet, R. Lauwerys, A. Vandewoorde, J. M. Pycke, Food Chem. Toxicol.21 (1983) 19.
- 112-E. Forgacs, T.Cseháti, G. Oros, Environ. Int. 30 (2004)953.
- 113-D. Zhao, Q.Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science 279 (1988) 6024
- 114-X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 1763.
- 115-S. Sun, L. Wang, A. Wang, J. Hazard. Mater. B 136 (2006) 930.
- 116- A. F. J. Uchôa, Dissertação de mestrado, “Síntese de Sílica Mesoporosa Funcionalizada SBA 15 para Teste de Sorção de Metais Pesados”,Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- 117-B. D. Mather, K. Viswanathan, K. M. Miller, T. E. Long, Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 487.
- 118-N. Azizi, F. Aryanasab, L.T.A. Ziyaei, M.R. Saidi, J. Org. Chem. 71 (2006) 3634.
- 119-K.S. Sousa, E.C. Silva Filho, C. Airoidi, Carbohydr. Res. 344 (2009) 1716.
- 120-O.G. Silva, E.C. Silva Filho, M.G. Fonseca, L.N.H. Arakaki, C. Airoidi, J. Colloid Interface Sci. 302 (2006) 485.
- 121-K. V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, J. Hazard. Mater. 151 (2008) 794.

- 122-S. Oh, M.Y. Kwak, W.S. Shin, Chem. Eng. J. 152 (2009) 376.
- 123-Y. A. Aydin, N. D. Aksoy, Chem. Eng. J. 151(2009) 188.
- 124-J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, J. Hazard. Mater. 162(2009) 616.
- 125-F. J. V. E. Oliveira, E. C. Silva Filho, M. A.. Melo, C. Airoidi, Surf. Sci. 603 (2009) 2200
- 126-K. Y. Foo, B. H. Hameed, Chem. Eng. J. 156 (2010) 2.
- 127-R. G. Bray, J. P. Sibilía em Materials Characterization and Chemical Analysis, J. P. Sibilía, p.17, 2nd ed, Wiley, New York, 1996.
- 128- P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, J. Chem. Soc., Dalton Trans.(2000) 101.
- 129-A. D. Skoog, J. J. Leary, "Principles of Instrumental Analyses", Saunders publishing, New York (1992).
- 130-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.
- 131-D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science 279 (1998) 548
- 132-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.
- 133-C. Michev, H. Huwe, T. Tsoncheva, D. Paneva, M. Dimitrov, I. Mitov, M. Fröba, Microporous Mesoporous Mater. 8 (2005) 333.
- 134-L. Reimer, "Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis", Berlin, Hong Kong, Springer, (1998)

- 135-A.D.Jr.Romig, Analytical transmission electron microscopy. In: Metals Handbook Materials Characterization, 9th Edition, Ohio (1986).
- 136-I.A. Rahman, M. Jafarzadeh, C.S. Sipaut, Ceram. Inter. 35(2009) 1883.
- 137-L.C.A. Barbosa, Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. ed., UFV, 2007.
- 138-X. Wang, K.S.K. Lin, J.C.C. Chan, S. Cheng, J.Phys. Chem. 109(2005)1763.
- 139-B. Yan, L. Zhou, Y. Li, Colloids Surf.A 350 (2009) 147.
- 140-S. Udayakumar, Y-S. Son, M-K. Lee, S-W. Park, D-W. Park, Appl. Catal. 347(2008) 192.
- 141- X. Liang, Y. Xu, G. Sun, L. Wang, Y. Sun, X. Qin, Colloids Surf.A 349(2009) 61.
- 142-M. Kokunesoski, J. Gulicovski, B. Matovic, M. Logar, S.K. Milonjic, Mater. Chem. Phys. 124 (2010) 1248.
- 143-H. Mimura, H. Otha, K. Akiba, Y. Onodera, J. Radioanal. Nucl. Chem. 247 (2001) 33.
- 144-A. S. O. Moscofian, C. T. G. V. M. T. Pires, A. P. Viera, C. Airoidi, RSC Adv. 2 (2012) 3502
- 145-M.G. da Fonseca, C.R. Silva, J.S. Barone, C. Airoidi, J. Mater. Chem. 10 (2000) 789.
- 146-E. Dána,A. Sayari, Chem. Eng. J. 166(2011) 445.
- 147-Shang-Ru Zhai, Sung S. Park, Mina Park, M. H. Ullah, Microporous Mesoporous Mater. 113 (2008) 47
- 148-N.T.Whilton, S.L.Burkett, S. Mann, J. Mater. Chem., 8 (1998) 1927.

- 149-S. L. Burkett, A. Press, S. Mann, Chem. Mater. 9 (1997) 1071.
- 150-E. Paterson, R. Swaffield, "Clay Mineralogy: Spectroscopic , Chemical Determinative Methods", M. J. Wilson, Chapman & Hall, London, (1994).
- 151-T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, J. Mater. Chem.14 2004 951.
- 152-T. Dabadie, A. Ayrat, C. Guizard, L. Cot, P. Lacanb, J. Mater. Chem. 6 (1996) 1789
- 153-I. Eswaramoorthi, A. K. Dalai, Microporous Mesoporous Mater. 93 (2006) 1.
- 154-E.F.S. Vieira, J.A. Simoni, C. Airoidi, Thermochim. Acta328 (1999) 247.
- 155-J. A. Simoni, C. Airoidi, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, Colloids Surf. A 166 (2000) 109.
- 156-W. Zheng, X. Li, Q. Yang, G. Zeng, X. Shen, Y. Zhang , J. Liu, J. Hazard. Mater. 147 (2007)534.
- 157-S. Kocaoba, Y. Orhan , T. Akyüz, Desalination 214 (2007) 1.
- 158-B. M. W. P. K. Amarasinghe, R. A. Williams, Chem. Eng. J. 132 (2007) 299.
- 159-A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.G.P. Santos, J.A. Mota, V.P. Almeida, J. Colloid Interface Sci. 280 (2004) 380.
- 160-E. B. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2008.
- 161-A. R. Cestari, E. F. Vieira, A. A. Pinto, F. C. Rocha, J. Colloid Interf. Sci. 327 (2008) 267.
- 162-A. R. Cestari, E. F. Vieira, R. C. Silva, M. A. S. Andrade, J. Colloid Interface. Sci. 352 (2010) 491.

- 163-M. G. Fonseca, C. Airoidi, J. Therm. Anal. Calorim. 64 (2001) 273- 280.
- 164-L. N. H. Arakaki, M. G. Da Fonseca, E. C. Silva Filho, A. P. M. Alves, K. S. Sousa , A. L. P. Silva, Thermochim. Acta 450 (2006) 12.
- 165-S.L. Burkett, S.D. Sim, S. Mann, Chem. Commun. (1996) 1367.
- 166-D. Macquarrie, Chem. Commun. (1996) 1961.
- 167-M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 4090.