



**MAURÍCIO ALVES DE MELO JÚNIOR**

**HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS LAMELARES E MESOPOROSOS  
APLICADOS NA SORÇÃO DE METAIS TÓXICOS E OTIMIZAÇÃO DE  
PROCESSOS DE MINERAÇÃO**

**CAMPINAS  
2013**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**MAURÍCIO ALVES DE MELO JÚNIOR**

**HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS LAMELARES E MESOPOROSOS  
APLICADOS NA SORÇÃO DE METAIS TÓXICOS E OTIMIZAÇÃO DE  
PROCESSOS DE MINERAÇÃO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR MAURÍCIO  
ALVES DE MELO JÚNIOR, E ORIENTADA PELO PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI.**

---

**Prof. Dr. Claudio Airoidi**

**CAMPINAS  
2013**

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

M491h Melo Júnior, Maurício Alves (1981-).  
Híbridos inorgânico-orgânicos lamelares e mesoporosos aplicados na sorção de metais tóxicos e otimização de processos de mineração / Maurício Alves de Melo Júnior. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Claudio Airoidi.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Filossilicato. 2. SBA-15. 3. Sorção. 4. Calorimetria. 5. Mineração. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Layered and mesoporous inorganic-organic hybrids applied to toxic metals sorption and optimization of mining processes

**Palavras-chave em inglês:**

Phyllosilicate  
SBA-15  
Sorption  
Calorimetry  
Mining

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:**

Claudio Airoidi [Orientador]  
Liliane Magalhães Nunes  
Benedito dos Santos Lima Neto  
Ana Flávia Nogueira  
Yoshitaka Gushikem

**Data de defesa:** 07/05/2013

**Programa de pós-graduação:** Química



# DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese a pessoas muito especiais que o destino, generosamente, quis que fossem minhas.*

*Minha mãe, Maria Valdinete de Oliveira, um amor incondicional que me dá forças e faz tudo ter sentido.*

*Meu irmão, Renato de Oliveira Melo, uma cumplicidade inexplicável e silenciosa e um grande orgulho por ter crescido ao lado de um ser humano tão precioso.*

*Meu sobrinho, Levi de Oliveira Melo, nossa pequena grande alegria e motivação, dono de carinho e admiração que espero merecer por toda minha vida.*

*Amo vocês mais que tudo.*



# AGRADECIMENTOS

*Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi pela orientação, apoio, amizade e dedicação ao meu trabalho e a mim durante o longo período de crescimento pessoal e profissional vivido sob sua sábia influência.*

*To Dr. Louis Mercier for sharing his vast knowledge of Chemistry and life with me during the year I worked under his supervision in Canada. His politeness and dedication made this unique experience even more delightful.*

*Aos meus Caio Pinotti, Camila Maroneze, Jéssica Ricci, Mário Killner e Thomas Bizley por me dedicarem aquilo do que tenho mais orgulho que são as suas amizades e também por me mostrarem que eu nunca estou sozinho porque os tenho ao meu lado, mesmo quando a distância é enorme. Não sou capaz de traduzir em palavras o que vocês significam para mim.*

*Aos grandes amigos Patrícia Soares, Fernando Volpi, Flávio Cardoso, Paulo Paioti, Luis Oliani, Luciana Vieira, Ramon Rios, Felipe Scatolin, Vanessa Fonseca, Léia Silva e Camila Fernandes por todo o apoio e momentos compartilhados. Vocês são muito especiais.*

*To Ginny Dennome, Curtis Harnnet, Paul Gerin and Eric Landry for being my family during the year I lived in Canada. 🎵 Thanks for the joy that you've given me... you helped me along, making me strong 🎵 You guys are awesome and will always be in my heart!*

*Ao André Felipe pela grande amizade, abrigo e os ótimos momentos de descontração. E também ao Bruno Rached, Rafael Piunti, Rogério Muzinatti e todo o pessoal da Barbacana, com quem vivi momentos fantásticos.*

*Aos insubstituíveis amigos Zeine, Edson Filho, Zeique, Kátia e Nicola.*

*E todos os outros amigos do Instituto de Química que fizeram parte dessa caminhada e que foram responsáveis por toda a dinâmica dos acontecimentos, festas, eventos e conversas que tumultuaram os anos de doutorado. Felizmente são muitos e não poderei citá-los, pois fatalmente esqueceria alguém.*

*Aos professores Liliane Nunes, Benedito Lima Neto, Ana Flávia Nogueira e Yoshitaka Gushikem pela importante presença na banca examinadora e por aceitarem fazer parte deste momento.*

*Aos funcionários do Instituto de Química da Unicamp, sem os quais este trabalho não seria possível, Raquel, Helena, Renata, Anderson, Sônia, Paula, Gustavo, Fabiana, Daniel, Rita, Priscila, Miguel e Gabriela. E um agradecimento especial à Bel da CPG pela sua extrema dedicação e competência e por toda a ajuda e amizade, as coisas seriam mais difíceis se não tivéssemos você.*

*Aos professores Cajá, Ana Flávia Nogueira, Ítalo Mazali, Yoshitaka Gushikem, Alviclér Magalhães, Solange Cadore, Edivaldo Sabadini, Pedro Volpe e Daniela Zanchet, na Unicamp, e Joy Grey-Munro e Nelson Belzile, na Laurentian University, que contribuíram em diferentes etapas e às suas maneiras na minha formação e na finalização deste trabalho. Além de grandes profissionais, grandes pessoas.*

*Ao pessoal do laboratório com quem tive o prazer de conviver diariamente, Thiago, Edson, Cléo, Andréia, Ramon, Vaeudo, Kaline, Thaís, Lucas, Hérica, Elaine, Alane, Ana Lúcia (in memoriam), Fozia, Adriana, Cíntia, Irlene, Natália, Leliz, Luelc, Sérgio, Syed, Adnan, Nilton, Amanda, Gabriel, Khalid, Ali, Abdur, Anton, Dey, Ricardo, Margarete, Fernando, Camila e Dona Alice.*

*To my valuable coworkers at Laurentian University, especially Babak Fotoohi, Tom Bizley, Luc Beudet, Paul Gerin, Miguel Angello, Motoi Machida and Eidris Omari.*

*Ao amigo Cléo Pires pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.*

*À Emanuelle Nascimento pela generosa e valiosa ajuda na determinação de metais por espectroscopia de absorção atômica.*

*Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas medidas de SAXS e TEM.*

*À CAPES pela bolsa de estágio no exterior através do processo 0086/11-8.*

*À FAPESP pela bolsa de doutorado concedida pelo processo 07/59103-2.*

*Ao meu pai Maurício Melo e toda nossa família, Maria, Isabelle, Laurence, Nayara, Vivian, Virlene e Matheus. Obrigado por tudo.*

*E à Josiane Melo (in memoriam) por ter feito uma passagem linda por nossas vidas e ter nos deixado o maior presente de todos.*

# CURRÍCULO

## DADOS PESSOAIS

**Nome:** Maurício Alves de Melo Júnior

**Data de Nascimento:** 29/07/1981 – Campinas/SP - Brasil

**Email:** mauriciomeloj@gmail.com

## FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2008-2013 - Doutorado em Ciências – com ênfase em Química Inorgânica  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil.  
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi  
Financiamento: FAPESP – processo 2007/59103-2
- 2011-2012 - Estágio de Doutorado  
Laurentian University, Sudbury, Canada.  
Supervisor: Prof. Dr. Louis Mercier - Financiamento: CAPES
- 2006-2008 - Mestrado em Química Inorgânica  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil.  
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi - Financiamento: CAPES
- 2004-2005 - Iniciação Científica  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil.  
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi - Financiamento: CNPq
- 2002-2005 - Bacharelado em Química  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Artigos Publicados em Periódicos

7. F. J. V. E. Oliveira, M. A. Melo Jr., C. Airoidi. “Inorganic-organic hybrids presenting high basic center content: SBA-15 incorporation, toxic metals sorption and energetic behavior” *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**, 1045-1056.
6. M. A. Melo Jr., L. S. S. Santos, M. C. Gonçalves, A. F. Nogueira. “Preparação de nanopartículas de prata e ouro: Um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino” *Quim. Nova*, 2012, **35**, 1872-1878.
5. M. A. Melo Jr., C. Airoidi. “Energetic features of copper and lead sorption by innovative aminoalcohol-functionalized cobalt phyllosilicates” *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 10217-10227.
4. R. K. Dey, T. Patnaik, V. K. Singh, S. K. Swain, M. A. Melo Jr., C. Airoidi. “Al-centered functionalized inorganic-organic hybrid sorbent containing N and S donor atoms for effective removal of cadmium” *Solid State Sci.*, 2010, **12**, 440-447.
3. M. A. Melo Jr., F. J. V. E. Oliveira, J. A. A. Sales, C. Airoidi. “Useful aminoalcohol molecules incorporated in an epoxide silylating agent for silica organofunctionalization and thermodynamics of copper removal” *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1038-1046.

2. F. J. V. E. Oliveira, E. C. Silva Filho, M. A. Melo Jr, C. Airoidi. “Modified coupling agents based on thiourea, immobilized onto silica. Thermodynamics of copper adsorption” *Surf. Sci.*, 2009, **603**, 2200-2206.
1. M. A. Melo Jr, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi. “Novel talc-like nickel phyllosilicates functionalized with ethanolamine and diethanolamine” *Appl. Clay Sci.*, 2008, **42**,130-136.

### **Principais Apresentações em Conferências**

11. M. A. Melo Jr, L. Mercier. “Magnesium organophyllosilicates with unique nanostructural properties prepared using an organo-*bis*-silane precursor” *XI international Conference on Nanostructured Materials (NANO 2012)*, 26-31 de agosto, Ródés, Grécia, 2012.  
**APRESENTAÇÃO ORAL.**
10. M. A. Melo Jr, C. Airoidi. “Nanoporous sílica-based SBA-15 materials with high basic centre content for lead ions sorption” *XI international Conference on Nanostructured Materials (NANO 2012)*, 26-31 de agosto, Ródés, Grécia, 2012.
9. M. A. Melo Jr, C. Airoidi. “Ordered mesoporous silica SBA-15 functionalized with 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine” *IX Brazilian MRS Meeting (SBPMat)*, 24 a 28 de outubro, Ouro Preto, Brasil, 2010.
8. M. A. Melo Jr, C. Airoidi. “The influence of silylating agents with chloro and iodo leaving groups on organofunctionalization of cobalt and nickel phyllosilicates” *X International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2010)*, 12 a 17 de setembro, Roma, Itália, 2010.
7. M. A. Melo Jr, C. Airoidi. “Síntese e caracterização de um novo filossilicato de níquel funcionalizado com grupos dietiliminodiacetato” *33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, 28 a 31 de maio, Águas de Lindóia, Brasil, 2010.
6. M. A. Melo Jr, C. Airoidi. “Aplicação em sorção de cobre de um novo filossilicato de cobalto 2:1 trioctaédrico funcionalizado com dietanolamina” *32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, 31 de maio a 04 de junho, Fortaleza, Brasil, 2009.
5. M. A. Melo Jr, C. Airoidi. “Síntese de filossilicatos de cobalto, magnésio e níquel funcionalizados com grupos iodopropil através do método sol-gel” *32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, 31 de maio a 04 de junho, Fortaleza, Brasil, 2009.
4. M. A. Melo Jr, C. Airoidi. “Síntese e caracterização de um novo filossilicato de cobalto organofuncionalizado – estudos de sorção de cátions metálicos” *31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, 26 a 29 de maio, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.
3. M. A. Melo Jr, C. Airoidi, “Imobilização de agente sililante na sílica após incorporação de etanolamina” *30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, 31 de maio a 03 de junho, Águas de Lindóia, Brasil, 2007.
2. M. A. Melo Jr, C. Airoidi. “Synthesis and characterization of a novel layered hybrid nickel phyllosilicate”, *XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC)*, 03 a 06 de setembro, Fortaleza, Brasil, 2006.
1. M. A. Melo Jr, C. Airoidi, “Ancoramento na sílica gel de um agente sililante sintetizado através da reação entre dietanolamina e 3-glicidoxipropiltrióxissilano” *28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, 30 de maio a 02 de junho, Poços de Caldas, Brasil, 2005.

## RESUMO

Foram sintetizadas sílicas mesoporosas híbridas a partir da funcionalização da SBA-15 e filossilicatos de cobalto e níquel com macrociclos orgânicos contendo sítios básicos para a sorção dos íons metálicos tóxicos  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . A SBA-15 e o filossilicatos de magnésio também foram modificados com cadeias orgânicas contendo diferentes quantidades de átomos de enxofre para serem aplicados na sorção de íons complexos de ouro e de metais do grupo da platina com o intuito de otimizar as condições adotadas para a extração destes metais preciosos de seus minérios. Os materiais contendo macrociclos orgânicos foram formados a partir de sucessivas reações nas superfícies com diferentes moléculas orgânicas para conter os centros básicos nitrogênio, oxigênio e enxofre. As técnicas de caracterização confirmaram as formações das estruturas mesoporosas e lamelares, mostrando a presença de cadeias orgânicas pendentes contendo os grupos funcionais de interesse. Os híbridos funcionalizados com macrociclos apresentaram-se efetivos nas sorções dos metais tóxicos, com alta capacidade para o íon  $Pb^{2+}$  quando estão funcionalizados com macrociclos contendo enxofre. Enquanto que, no geral, as capacidades de sorção de todos os materiais tornaram-se maiores com o aumento das quantidades de centros básicos. Estas capacidades de sorção ainda sofrem um aumento após a formação dos macrociclos. As sorções dos complexos de metais preciosos foram efetivas em todos os casos, com destaque para tetracloroaurato e tetracloropaladato, que apresentaram altos valores de sorção. Ótimos valores também foram obtidos na sorção do complexo aurotiossulfato com o filossilicato de magnésio funcionalizado com grupos tiol. As titulações calorimétricas dos metais tóxicos com as matrizes contendo macrociclos orgânicos indicaram processos favoráveis de interação dos sítios básicos com os cátions em solução aquosa, devido a valores negativos de energia de Gibbs, em um processo espontâneo, e valores positivos de entropia. Os valores de entalpia mostram que todas as interações metais/centros básicos na interface sólido/líquido são exotérmicas.



## ABSTRACT

This thesis reports the syntheses of hybrid mesoporous silicas, through the functionalization of SBA-15, and cobalt and nickel phyllosilicates functionalized with organic macrocycles containing basic sites for the sorption of the toxic metallic ions  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . SBA-15 and magnesium phyllosilicates were also modified with organic chains containing different amounts of sulfur atoms to be applied to the sorption of complex ions of gold and platinum group metals. This is done in the aim of optimizing the conditions adopted in the extraction of these precious metals from their ores. The materials with pendant organic macrocycles were formed through successive reactions on the surfaces with different organic molecules possessing nitrogen, oxygen and sulfur basic centers. The characterization techniques confirmed the formation of mesoporous and layered structures, showing the presence of pendant organic chains with the desired functional groups. The hybrids functionalized with macrocycles were effective in the sorption of toxic metals, with high sorption capacities for  $Pb^{2+}$  when the solids are functionalized with macrocycles containing sulfur atoms. Whereas the sorption capacities of all materials were improved with the increase of basic centers amounts. These sorption capacities were even improved after the macrocycles formation. The sorption of precious metals complexes were effective in all cases, especially for tetrachloroaurate and tetrachloropalladate, which presented high sorption values. Exceptional values were also acquired in the sorption of aurothiosulfate complex by the magnesium phyllosilicate functionalized with thiol groups. The calorimetric titrations of toxic metals with the matrices containing organic macrocycles indicated favorable processes for the interaction between the basic centers and the cations in aqueous solution, due to negative values of Gibbs energy, in a spontaneous process. The results also indicated positive values of entropy. The values of enthalpy showed that all the metal/basic centers interactions at the solid/liquid interface are exothermic.



# ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	xxiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xxvi
ABREVIATURAS DOS MATERIAIS	xxxvi
INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. Sílica mesoporosa	3
1.1.1. Formação e classificação de sílica mesoporosa	5
1.1.2. Polimerização da sílica	5
1.1.3. Sílica mesoporosa formada com o copolímero tribloco PEO-PPO-PEO	7
1.1.4. Funcionalização da sílica mesoporosa	10
1.1.5. Pós-funcionalização	12
1.2. Filossilicatos	14
1.2.1. Filossilicatos sintéticos organofuncionalizados	20
OBJETIVOS	23
<i>CAPÍTULO I - Híbridos para Sorção de Metais Tóxicos</i>	25
I.1. INTRODUÇÃO	27
I.1.1. Chumbo	28
I.1.2. Cádmio	29
I.1.3. Cobre	30
I.1.4. Sorção	31
I.1.5. Os híbridos sorventes	33
I.1.6. Calorimetria	36
I.2. PARTE EXPERIMENTAL	38
I.2.1 Reagentes e solventes	38

I.2.2. Síntese do agente sililante 3-iodopropiltriétoxissilano_____	38
I.2.3. Síntese da SBA-15_____	39
I.2.4. Funcionalização da SBA-15 com grupos iodopropil_____	40
I.2.5. Sílica mesoporosa funcionalizada com dietiliminodiacetato_____	41
I.2.6. Sílica mesoporosa funcionalizada com cisteamina_____	41
I.2.7. Sílica mesoporosa funcionalizada com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina_____	43
I.2.8. Sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada com 1,3-dibromopropano_____	43
I.2.9. Sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada com 1,2,3,4-diepoxibutano_____	44
I.2.10. Sínteses dos filossilicatos de cobalto e níquel organofuncionalizados_____	45
I.2.11. Funcionalização do filossilicato de cobalto com cisteamina_____	46
I.2.12. Funcionalização do filossilicato de cobalto com 1,3-dibromopropano_____	46
I.2.13. Funcionalização de filossilicato de níquel com cisteamina e 1,3-dibromopropano_____	47
I.2.14. Funcionalização do filossilicato de cobalto com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina_____	47
I.2.15. Funcionalização do filossilicato de cobalto com 1,2,3,4-diepoxibutano_____	47
I.2.16. Funcionalização de filossilicato de níquel com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina e 1,2,3,4-diepoxibutano_____	48
I.2.17 Caracterização dos materiais_____	48
I.2.17.1. Análise elementar_____	48
I.2.17.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho_____	48
I.2.17.3. Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ e $^{29}\text{Si}$ _____	49
I.2.17.4. Termogravimetria_____	49
I.2.17.5. Difractometria de raios X_____	50

I.2.17.6. Microscopia eletrônica de varredura	50
I.2.17.7. Microscopia eletrônica de transmissão	50
I.2.17.8. Espalhamento de raios X a baixos ângulos	50
I.2.17.9. Adsorção-dessorção de nitrogênio	51
I.2.18 Sorção de metais tóxicos	51
I.2.19. Calorimetria	52
I.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
I.3.1. Agente sililante 3-iodopropiltrióxissilano	56
I.3.2 Híbridos mesoporosos	60
I.3.3. Filossilicatos organofuncionalizados	89
I.3.4. Sorção de metais tóxicos	125
I.3.4.1. Chumbo	126
I.3.4.2. Cádmio	134
I.3.4.3. Cobre	138
I.3.5. Calorimetria	140
<i>Capítulo II - Materiais de Mineração</i>	153
II.1. INTRODUÇÃO	155
II.1.1. Cianetação	157
II.1.1. Tiosulfato	159
II.1.2. Cloração	159
II.1.3. Recuperação do ouro por CIP	160
II.1.4. Recuperação do ouro em soluções sem cianeto	161
II.1.5. Metais do Grupo da Platina (PGM)	161
II.1.6. Materiais de mineração	162
II.2. PARTE EXPERIMENTAL	166
II.2.1. Reagentes e solventes	166

II.2.2. Síntese do agente sililante formado pela reação entre 3-cloropropiltrióxissilano e 1,2-etanoditiol_____	167
II.2.3. Síntese de SBA-15_____	167
II.2.4. Funcionalização da SBA-15 com 3-mercaptopropiltrióxissilano_____	168
II.2.5. Funcionalização da SBA-15 com 1,2-etanoditiol_____	169
II.2.6. Funcionalização da sílica mesoporosa SBA-15 com o silano bis[3-(trióxissilil)propil]tetrasulfeto_____	169
II.2.7. Incorporação de grupos tiol na rede do filossilicato de magnésio__	170
II.2.8. Incorporação de grupos sulfeto-tiol na rede do filossilicato de magnésio_____	171
II.2.9. Incorporação de grupos tetrassulfeto na rede do filossilicato_____	171
II.2.10. Sorção_____	171
II.2.10.1. Sorção de ouro_____	171
II.2.10.2. Sorção de metais do grupo da platina (PGM)_____	172
II.2.11. Caracterização dos Materiais_____	172
II.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO_____	173
II.3.1. Híbridos mesoporosos_____	173
II.3.2. Filossilicatos organofuncionalizados_____	187
II.3.3. Sorção_____	204
II.3.3.1. Tetracloroaurato_____	205
II.3.3.2. Aurotiossulfato_____	208
II.3.3.2. Tetracloroplatinato_____	210
II.3.3.2. Tetracloropaladato_____	212
II.3.3.2. Hexaclororrodato_____	215
CONCLUSÕES GERAIS_____	217
REFERENCIAS_____	220

## ÍNDICE DE TABELAS

**Tabela I.1.** Percentuais em massa de carbono (C), nitrogênio (N), enxofre (S), quantidades molares de nitrogênio ( $I_N$ ) e enxofre ( $I_S$ ) dispersos na superfície e graus de funcionalização (G) das sílicas (Sil) mesoporosas modificadas. \_\_\_\_\_ 61

**Tabela I.2.** Parâmetro de cela ( $a_0$ ), diâmetro de poros ( $D_p$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e área superficial ( $S_{BET}$ ) das sílicas mesoporosas organofuncionalizadas. \_\_\_\_\_ 65

**Tabela I.3.** Perdas de massa ( $\Delta m$ ) relacionadas à variação de temperatura ( $\Delta T$ ) das sílicas mesoporosas modificadas. \_\_\_\_\_ 90

**Tabela I.4.** Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N), enxofre (S), quantidades molares de nitrogênio ( $I_N$ ) e enxofre ( $I_S$ ) dispersos e graus de funcionalização (G) dos filossilicatos híbridos. \_\_\_\_\_ 91

**Tabela I.5.** Valores de distância basal (d) dos filossilicatos híbridos de cobalto e níquel. \_\_\_\_\_ 99

**Tabela I.6.** Perdas de massa ( $\Delta m$ ) relacionadas à variação de temperatura ( $\Delta T$ ) dos filossilicatos (Fil) precursores. \_\_\_\_\_ 121

**Tabela I.7.** Perdas de massa ( $\Delta m$ ) relacionadas à variação de temperatura ( $\Delta T$ ) dos filossilicatos (Fil) intermediários e finais. \_\_\_\_\_ 124

**Tabela I.8:** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons chumbo nos híbridos sintetizados. \_\_\_\_\_ 132

**Tabela I.9.** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons cádmio nos híbridos sintetizados. \_\_\_\_\_ 138

**Tabela I.10:** Dados de sorção máxima ( $N^s$ ) de íons cobre em solução aquosa pelos híbridos sintetizados e respectivas constantes de equilíbrio (b).\_\_\_\_\_ 140

**Tabela I.11:** Resultados termodinâmicos e coeficientes de correlação do ajuste linear referentes às interações das superfícies dos materiais estudados com íons chumbo, a  $298,15 \pm 0,20$  K. \_\_\_\_\_ 146

**Tabela I.12:** Resultados termodinâmicos referentes às interações das superfícies dos materiais estudados com íons cádmio a  $298,15 \pm 0,20$  K. \_\_\_\_\_ 149

**Tabela I.13:** Parâmetros termodinâmicos referentes às interações das superfícies dos materiais finais com íons cobre a  $298,15 \pm 0,20$  K. \_\_\_\_\_ 150

**Tabela II.1.** Constantes de estabilidade de complexos de Au(I) e Au(III) com alguns ligantes comuns. \_\_\_\_\_ 156

**Tabela II.2.** Percentuais em massa de carbono (C) e enxofre (S), quantidades molares de carbono ( $I_C$ ) e enxofre dispersos ( $I_S$ ) e graus de funcionalização (G) das sílicas mesoporosas modificadas (Sil). \_\_\_\_\_ 174

**Tabela II.3.** Parâmetro de cela ( $a_0$ ), diâmetro de poros ( $D_p$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e área superficial ( $S_{BET}$ ) das sílicas mesoporosas organofuncionalizadas. \_\_\_\_\_ 178

**Tabela II.4.** Percentuais em massa de carbono (C) e enxofre (S), quantidades molares de carbono ( $I_C$ ) e enxofre ( $I_S$ ) e graus de funcionalização (G) dos filossilicatos (Fil) de magnésio organofuncionalizados. \_\_\_\_\_ 188

**Tabela II.5.** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons tetracloroaurato nos híbridos sintetizados. \_\_\_\_\_ 205

**Tabela II.6.** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons aurotiosulfato de ouro nos híbridos sintetizados. \_\_\_\_\_210

**Tabela II.7:** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons tetracloroplatinato nos híbridos sintetizados. \_\_\_\_212

**Tabela II.8.** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons tetracloropaladato nos híbridos sintetizados. \_\_\_\_214

**Tabela II.9:** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons hexaclororrodato nos híbridos sintetizados. \_\_\_\_215

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Fórmulas estruturais dos precursores (a) tetraetilortossilicato (TEOS) e (b) tetrametilortossilicato (TMOS) usados como fonte de silício. \_\_\_\_\_ 6
- Figura 2.** Estrutura do direcionador co-polímero tribloco ou pluriônico. \_\_\_\_\_ 8
- Figura 3.** Desenho esquemático da formação da micela formada pelo polímero em bloco PEO-PPO-PEO, P123, durante a formação da rede porosa da sílica mesoporosa SBA-15. \_\_\_\_\_ 9
- Figura 4. Figura 4.** Síntese de sílicas mesoporosas funcionalizadas através das rotas de co-condensação e pós-funcionalização. \_\_\_\_\_ 10
- Figura 5.** Diferentes formas de grupos silanóis na superfície da sílica gel: livres (a), vicinais (b) e geminais (c). \_\_\_\_\_ 12
- Figura 6.** Reação dos grupos silanóis na superfície da sílica com um agente sililante genérico que se liga de maneira monodentada (a), bidentada (b) e tridentada (c). \_\_\_\_\_ 14
- Figura 7.** Vista superior de uma folha ou camada formada pelo compartilhamento de átomos de oxigênio entre unidades tetraédricas adjacentes de  $\text{SiO}_4$ . \_\_\_\_\_ 16
- Figura 8.** Vista lateral da camada tetraédrica formada por planos atômicos paralelos de oxigênio (●) e silício (●). \_\_\_\_\_ 17
- Figura 9.** Esquema da camada octaédrica formada a partir da condensação dos octaedros simples de  $[\text{Mg}(\text{OH})_6]^{4+}$  ou  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ , levando em consideração uma possível substituição por  $\text{Fe}^{2+}$ . \_\_\_\_\_ 17

<b>Figura 10.</b> Modelo de uma lamela do mineral talco considerando possíveis substituições isomórficas.	19
<b>Figura 11:</b> Estrutura da lamela de um filossilicato de cobalto 2:1 trioctaédrico funcionalizado com grupos dietiliminodiacetato.	22
<b>Figura I.1.</b> Esquemas ilustrativos dos macrociclos orgânicos formados pendentemente nas estruturas da SBA-15 e filossilicatos de cobalto e níquel.	35
<b>Figura I.2.</b> Reação entre CPTS e iodeto de sódio na formação do agente sililante IPTS.	39
<b>Figura I.3.</b> Funcionalização da superfície da SBA-15 com grupos iodopropil.	41
<b>Figura I.4.</b> Incorporação da molécula de dietiliminodiacetato na estrutura da sílica mesoporosa.	42
<b>Figura I.5.</b> Reação entre o material SD e cistemina para a formação do híbrido mesoporoso SC.	42
<b>Figura I.6.</b> Incorporação da molécula de 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina na estrutura da sílica mesoporosa.	43
<b>Fig. I.7.</b> Incorporação da molécula de 1,3-dibromopropano nos novos híbridos.	44
<b>Figura I.8.</b> Incorporação da molécula de 1,2,3,4-diepoxibutano.	45
<b>Figura I.9.</b> Fotos da torre de titulação contendo a cela de reação (a) e do calorímetro isotérmico da Thermometric, modelo <i>LKB 2277</i> utilizado nas medidas de titulação calorimétricas (b).	53

<b>Figura I.10.</b> Espectro na região do infravermelho do agente sililante líquido 3-iodopropiltriétoxissilano.	57
<b>Figura I.11.</b> Espectros de RMN dos núcleos de $^1\text{H}$ (a) e (b) e de $^{13}\text{C}$ (c) e (d) de CPTS e de IPTS.	58
<b>Figura I.12.</b> Curvas de SAXS das sílicas SBA-15 (a), SI (b) e SD (c).	63
<b>Figura I.13.</b> Curvas de SAXS das sílicas SC (d), SP (e), SB (f) e SO (g).	64
<b>Figura I.14.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das sílicas mesoporosas SBA-15 (a), SD (b), SC (c), SP (d), SB (e) e SO (f).	66
<b>Figura I.15.</b> Distribuição de poros de SBA-15 (a), SD (b), SC (c), SP (d), SB (e) e SO (f).	67
<b>Figura I.16.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura da matriz SBA-15 pura.	68
<b>Figura I.17.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas mesoporosas modificadas SI (a) e (b) e SD (c) e (d).	69
<b>Figura I.18.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos híbridos SC (a) e (b) e SP (c) e (d).	70
<b>Figura I.19.</b> Imagens de MEV dos híbridos SB (a) e (b) e SO (a) e (b).	71
<b>Figura I.20.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da SBA-15 pura (a) e (b) e dos derivados mesoporosos finais SB (c) e (d) e SO (e) e (f).	72

<b>Figura I.21.</b> Espectros na região do infravermelho da sílica mesoporosa SBA-15 pura (a) e seu híbrido derivado SI (b).	74
<b>Figura I.22.</b> Espectros na região do infravermelho das sílicas organofuncionalizadas SD (a), SC (b) e SB (c).	76
<b>Figura I.23.</b> Espectros na região do infravermelho dos híbridos mesoporosos SD (a), SP (b) e SO (c).	77
<b>Figura I.24.</b> Espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo de $^{13}\text{C}$ dos materiais SI e SD.	78
<b>Figura I.25.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ dos materiais SC (a) e SP (b).	81
<b>Figura I.26.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ dos materiais SB (a) e SO (b).	82
<b>Figura I.27.</b> Conformações do silício nas espécies $\text{Q}^4$ (a), $\text{Q}^3$ (b) e $\text{Q}^2$ (c).	84
<b>Figura I.28.</b> Representação esquemática dos silícios em sítios $\text{T}^1$ (a), $\text{T}^2$ (b) e $\text{T}^3$ (c).	84
<b>Figura I.29.</b> Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ dos sólidos SI (a), SD (b), SC (c), SB (d), SP (e) e SO (f).	85
<b>Figura I.30.</b> Curvas termogravimétricas e derivadas dos materiais SI (a), SD (b), SC (c), SP (d), SB (e) e SO (f).	88
<b>Figura I.31.</b> Difratoograma dos filossilicatos organofuncionalizados CoCID, CoID, NiCID e NiID.	94

<b>Figura I.32.</b> Distância basal (d) entre duas lamelas consecutivas de um filossilicato.	96
<b>Figura I.33.</b> Difractogramas dos filossilicatos de cobalto funcionalizados CoC, CoB, CoP e CoO.	97
<b>Figura I.34.</b> Difractogramas dos filossilicatos de níquel NiC, NiB, NiP e NiO.	100
<b>Figura I.35.</b> Espectros de infravermelho dos filossilicatos CoCID (a), CoID (b) NiCID (c) e NiID (d).	102
<b>Figura I.36.</b> Espectros de infravermelho dos filossilicatos CoC (a), CoB (b), NiC (c) e NiB (d).	101
<b>Figura I.37.</b> Espectros de IV CoP (a), CoO (b), NiP (c) e NiO (d).	105
<b>Figura I.38.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido de CoID (a) e NiID (b).	106
<b>Figura I.39.</b> Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ no estado sólido dos filossilicatos CoID (a) e NiID (b).	108
<b>Figura I.40.</b> Micrografias de MEV dos filossilicatos de cobalto CoCID (a) e (b) e CoID (c) e (d).	109
<b>Figura I.41.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filossilicatos de níquel NiCID (a) e (b) e NiID (c) e (d).	110
<b>Figura I.42.</b> Imagens de varredura de energia dispersiva de silício (a), cobalto (b) e nitrogênio (c) e da superfície analisada (d) do material CoCID.	112

- Figura I.43.** Imagens de varredura de energia dispersiva de silício (a), cobalto (b) e nitrogênio (c) e da superfície analisada (d) do material CoID. \_\_\_\_\_ 113
- Figura I.44.** Imagens de varredura de energia dispersiva de silício (a), cobalto (b) e nitrogênio (c) e da superfície analisada (d) do material NiID. \_\_\_\_\_ 114
- Figura I.45.** Imagens de MEV dos filossilicatos de cobalto CoC (a) e (b), CoB (c) e (d), CoP (e) e (f) e CoO (g) e (h) em diferentes magnificações. \_\_\_\_\_ 115
- Figura I.46.** Imagens de MEV dos filossilicatos NiC (a) e (b), NiB (c) e (d), NiP (e) e (f) e NiO (g) e (h) em diferentes magnificações. \_\_\_\_\_ 117
- Figura I.47.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos híbridos precursores CoCID (a), CoID (b), NiCID (c) e NiID (d). \_\_\_\_\_ 118
- Figura I.48.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais finais CoB (a), NiB (b), CoO (c) e NiO (d). \_\_\_\_\_ 119
- Figura I.49.** Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas dos filossilicatos precursores CoCID (a), CoID (b), NiCID (c) e NiID (d). \_\_\_\_\_ 120
- Figura I.50.** Curvas termogravimétricas e derivadas dos filossilicatos intermediários CoC (a), CoB (b), NiC (c) e NiB (d). \_\_\_\_\_ 122
- Figura I.51.** Curvas termogravimétricas e derivadas dos filossilicatos finais CoP (a), CoO (b), NiP (c) e NiO (d). \_\_\_\_\_ 123
- Figura I.52.** Isotermas de sorção de chumbo dos materiais CoCID (a), CoID (b), NiCID (c), NiID (d) e SD (e), ajustadas ao modelo de Langmuir. \_\_\_\_\_ 127

**Figura I.53.** Isotermas de sorção de íons  $Pb^{2+}$  dos materiais intermediários CoC (a), CoP (b), NiC (c), NiP (d), SC (e) e SP (f).\_\_\_\_\_129

**Figura I.54.** Isotermas de sorção de chumbo dos materiais CoB (a), CoO (b), NiB (c), NiO (d), SB (e) e SO (f), ajustadas ao modelo de Langmuir.\_\_\_\_\_131

**Figura I.55.** Isotermas de sorção de cádmio dos materiais CoCID (a), CoID (b), NiCID (c), NiID (d) e SD (e), ajustadas ao modelo de Langmuir.\_\_\_\_\_135

**Figura I.56.** Isotermas de sorção de cádmio dos materiais CoB (a), CoO (b), NiB (c), SB (d) e SO (e), ajustadas ao modelo de Langmuir.\_\_\_\_\_137

**Figura I.57.** Isotermas de sorção de íons  $Cu^{2+}$  dos materiais CoB (a), CoO (b), NiB (c), NiO (d), SB (e) e SO (f).\_\_\_\_\_139

**Figura I.58.** Curva de titulação calorimétrica de íons chumbo com CoB: curva obtida no experimento (■), curva de diluição de íons cobre em água (▲) e a curva resultante (●).\_\_\_\_\_141

**Figura I.59:** Isoterma de Langmuir obtida pela titulação calorimétrica de 0,02217 g do filossilicato de cobalto CoB com solução aquosa de  $Pb(NO_3)_2$  0,10 mol  $dm^{-3}$  à temperatura de  $(298,15 \pm 0,20)$  K.\_\_\_\_\_144

**Figura I.60.** Desenhos esquemáticos de íons chumbo se coordenando ao ciclo orgânico pendente através de quatro centros básicos (a) e de uma configuração aleatória que esses grupos poderiam assumir em uma configuração aberta durante o processo de sorção (b).\_\_\_\_\_148

**Figura II.1.** Ilustração da estrutura inorgânica de uma lamela de um filossilicato de estrutura 2:1 contendo cadeias pendentes com grupos sulfeto e tiol.\_\_\_\_\_165

- Figura II.2.** Reação entre 3-cloropropiltrióxissilano e 2,1-etanoditiol para a formação de um novo agente sililante com dois átomos de enxofre. \_\_\_\_\_ 167
- Figura II.3.** Reação de funcionalização da superfície da SBA-15 com MPTS para a formação da sílica mesoporosa SS contendo grupos tiol pendentes. \_\_\_\_\_ 168
- Figura II.4.** Funcionalização da superfície da sílica mesoporosa SBA-15 com grupos sulfeto-tiol para a formação do material S2S. \_\_\_\_\_ 169
- Figura II.5.** Funcionalização da sílica mesoporosa SBA-15 com o silano bis[3-(trióxissilil)propil]tetrasulfeto para formar a sílica mesoporosa S4S. \_\_\_\_\_ 170
- Figura II.6.** Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos híbridos mesoporosos SS (a), S2S (b) e S4S (c) em comparação com a isoterma da sílica mesoporosa SBA-15 pura. \_\_\_\_\_ 176
- Figura II.7.** Curvas de distribuição de poros das sílicas mesoporosas SBA-15 (a), SS (b), S2S (c) e S4S (d). \_\_\_\_\_ 177
- Figura II.8.** Imagens de MEV dos híbridos mesoporosos SS (a) e (b), S2S (c) e (d) e S4S (e) e (f), em diferentes ampliações. \_\_\_\_\_ 179
- Figura II.9.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais SS (a) e (b), S2S (c) e (d) e S4S (e) e (f), em diferentes magnificações. \_\_\_\_\_ 180
- Figura II.10.** Espectros na região do infravermelho dos híbridos mesoporosos SS (a), S2S (b) e S4S (c). \_\_\_\_\_ 182
- Figura II.11.** Espectros de RMN dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  dos materiais SS (a), S2S (b) e S4S (c). \_\_\_\_\_ 183

**Figura II.12.** Espectro de RMN do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  dos híbridos mesoporosos SS (a), S2S (b) e S4S (c).\_\_\_\_\_185

**Figura II.13.** Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas dos sólidos mesoporosos SS (a), S2S (b) e S4S (c).\_\_\_\_\_186

**Figura II.14.** Difractogramas de raios X dos filossilicatos de magnésio organofuncionalizados MgS (a), Mg2S (b) e Mg4S (c).\_\_\_\_\_189

**Figura II.15.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais MgS (a) e (b), Mg2S (c) e (d) e Mg4S (e) e (f).\_\_\_\_\_192

**Figura II.16.** Mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos átomos de silício (a), magnésio (b) e enxofre (c) na superfície do material MgS.\_\_\_\_\_193

**Figura II.17.** Mapeamento de EDS de silício (a), magnésio (b) e enxofre (c) da superfície do filossilicato organofuncionalizado Mg2S (d).\_\_\_\_\_194

**Figura II.18.** Mapeamento de EDS de silício (a), magnésio (b) e enxofre (c) da superfície do filossilicato organofuncionalizado Mg4S (d).\_\_\_\_\_195

**Figura II.19.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais MgS (a) e (b), Mg2S (c) e (d) e Mg4S (e) e (f) em diferentes ampliações.\_\_\_\_197

**Figura II.20.** Espectros na região do infravermelho dos filossilicatos de magnésio MgS (a), Mg2S (b) e Mg4S (c).\_\_\_\_\_198

**Figura II.21.** Espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo de  $^{13}\text{C}$  dos filossilicatos de magnésio MgS (a), Mg2S (b) e Mg4S (c).\_\_\_\_\_200

**Figura II.22.** Espectros de RMN do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  dos filossilicatos organofuncionalizados MgS (a), Mg<sub>2</sub>S (b) e Mg<sub>4</sub>S (c).\_\_\_\_\_202

**Figura II.23.** Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas dos materiais MgS (a), Mg<sub>2</sub>S (b) e Mg<sub>4</sub>S (c).\_\_\_\_\_203

**Figura II.24.** Isotermas de sorção de íons  $[\text{AuCl}_4]^-$  em meio aquoso com os materiais SS (a), S<sub>2</sub>S (b), S<sub>4</sub>S (c), MgS (d), Mg<sub>2</sub>S (e) e Mg<sub>4</sub>S (f).\_\_\_\_\_207

**Figura II.25.** Isotermas de sorção de íons complexos aurotiossulfato  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$  dos materiais SS (a), S<sub>2</sub>S (b), S<sub>4</sub>S (c), MgS (d) Mg<sub>2</sub>S (e) e Mg<sub>4</sub>S (f).\_\_\_\_\_209

**Figura II.26.** Isotermas de sorção de íons tetracloroplatinato dos materiais SS (a), S<sub>2</sub>S (b), S<sub>4</sub>S (c), MgS (d) Mg<sub>2</sub>S (e) e Mg<sub>4</sub>S (f).\_\_\_\_\_211

**Figura II.27.** Isotermas de sorção de íons tetracloropaladato dos materiais SS (a), S<sub>2</sub>S (b), S<sub>4</sub>S (c), MgS (d) Mg<sub>2</sub>S (e) e Mg<sub>4</sub>S (f).\_\_\_\_\_213

**Figura II.28.** Isotermas de sorção de íons hexaclororrodato dos materiais SS (a), S<sub>2</sub>S (b), S<sub>4</sub>S (c), MgS (d) Mg<sub>2</sub>S (e) e Mg<sub>4</sub>S (f).\_\_\_\_\_216

## ABREVIATURAS DOS MATERIAIS

CPTS	3-cloropropiltriétoxissilano
IPTS	3-iodopropiltriétoxissilano
SBA-15	Sílica mesoporosa SBA-15 pura
SI	SBA-15 funcionalizada com grupos iodopropil
SD	SBA-15 funcionalizada com grupos dietiliminodiacetato
SC	SBA-15 funcionalizada com cisteamina
SP	SBA-15 funcionalizada com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina
SB	SBA-15 ciclizada com 1,3-dibromopropano
SO	SBA-15 ciclizada com 1,2,3,4-diepoxibutano
CoID	Filossilicato de cobalto funcionalizado com dietiliminodiacetato através do IPTS
CoCID	Filossilicato de cobalto funcionalizado com dietiliminodiacetato através do CPTS
CoC	Filossilicato de cobalto funcionalizado cisteamina
CoP	Filossilicato de cobalto funcionalizado 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina
CoB	Filossilicato de cobalto ciclizado com 1,3-dibromopropano
CoO	Filossilicato de cobalto ciclizado com 1,2,3,4-diepoxibutano
NiID	Filossilicato de níquel funcionalizado com dietiliminodiacetato através do IPTS
NiCID	Filossilicato de níquel funcionalizado com dietiliminodiacetato através do CPTS
NiC	Filossilicato de níquel funcionalizado cisteamina
NiP	Filossilicato de níquel funcionalizado 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina
NiB	Filossilicato de níquel ciclizado com 1,3-dibromopropano
NiO	Filossilicato de níquel ciclizado com 1,2,3,4-diepoxibutano
SS	SBA-15 funcionalizada com grupos tiol
S2S	SBA-15 funcionalizada com grupos sulfeto-tiol
S4S	SBA-15 funcionalizada com grupos tetrassulfeto
MgS	Filossilicato de magnésio funcionalizado com grupos tiol
Mg2S	Filossilicato de magnésio funcionalizado com grupos sulfeto-tiol
Mg4S	Filossilicato de magnésio funcionalizado com grupos tetrassulfeto

## INTRODUÇÃO GERAL

A combinação de compostos inorgânicos com moléculas orgânicas para a formação de materiais denominados híbridos inorgânico-orgânicos gera propriedades inovadoras que tornam esses materiais alvos de grande interesse para inúmeras aplicações<sup>1,2</sup>. Na grande maioria das vezes, as propriedades resultantes desta combinação são totalmente distintas daquelas dos componentes individuais<sup>3</sup>. Um exemplo de uma clássica e eficiente combinação é dado pela inserção de centros básicos de Lewis, provenientes de uma molécula orgânica, na estrutura inorgânica de determinado sólido. Esse procedimento gera materiais que possuem estabilidade térmica e mecânica e uma capacidade de coordenar espécies que atuam como ácidos de Lewis<sup>4,5</sup>. Como consequência, compostos deste tipo podem agir como sorventes de espécies contaminantes, como metais tóxicos<sup>6,7</sup>, pesticidas<sup>8,9</sup> ou corantes<sup>10,11</sup>, entre outros, e também como suportes para catalisadores<sup>12</sup>, sensores<sup>13</sup>, fase estacionária em cromatografia<sup>14</sup> e liberação controlada de fármacos<sup>15-17</sup>, dependendo das funções químicas incorporadas.

Alguns sólidos mais comumente utilizados como suportes nos processos de modificações são: sílica<sup>18,19</sup>, quitosana<sup>20,21</sup>, zeólitos<sup>22</sup>, cascas de frutas<sup>23</sup>, fosfatos inorgânicos<sup>24</sup>, celulose<sup>25</sup> e filossilicatos<sup>26</sup>. Nessa escolha, a busca por características como estabilidade química e térmica, bem como alta resistência mecânica tem sido constante pelos grupos de estudos dessa área<sup>27-29</sup>. O que se pretende, principalmente, nas modificações das superfícies dos suportes é que o agente a ser incorporado tenha uma efetiva ligação com o sólido, de tal maneira que, após atingir a etapa final de uma sequência de reações, a estrutura polimérica do material permaneça inalterada<sup>30</sup>.

Dentre as inúmeras estruturas inorgânicas que podem ser utilizadas como suportes neste tipo de material encontram-se as sílicas mesoporosas da família SBA-15, que vêm sendo o foco de várias investigações desde sua descoberta em 1998<sup>31</sup>. O grande diferencial deste tipo de estrutura com relação a outros tipos de sílicas mesoporosas e outros sólidos porosos é o seu diâmetro de poros, que pode ser ajustado na faixa de 5 a 30 nm, dependendo da rota de síntese empregada,

sendo que esta ainda envolve geometria bem definida com arranjos hexagonais ordenados e elevada área superficial<sup>32</sup>. A dimensão de poros da SBA-15, quando comparada com outras classes de sílicas mesoporosas, e também a sua alta área superficial, a tornam um ótimo candidato para a funcionalização de espécies volumosas em seus poros, com alto grau de incorporação. Desta maneira, este tipo de material apresenta grande potencial para agir na sorção de metais tóxicos e até mesmo de espécies contaminantes volumosas como corantes, por exemplo, já que estas espécies terão melhores condições de alcançar os centros reativos que estão pendentes nos poros da estrutura inorgânica<sup>33-35</sup>.

Outra possibilidade de suporte para a formação dos híbridos inorgânico-orgânicos são os filossilicatos lamelares sintéticos formados pela combinação de camadas tetraédricas de silício e oxigênio com camadas octaédricas<sup>36</sup>, onde diversos metais podem ocupar os sítios octaédricos, como magnésio<sup>37</sup>, níquel<sup>38</sup>, cobalto<sup>6</sup>, zinco<sup>39</sup> e cobre<sup>40</sup>. Os filossilicatos são classificados convenientemente com base no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar, em oito diferentes grupos. Esses grupos são ainda subdivididos de acordo com o tipo de camada octaédrica (di ou tri), composição química, geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar<sup>41</sup>.

As modificações químicas desses materiais possibilitam, no geral, o desenvolvimento de reações que ocorrem somente na superfície, como na lacuna interlamelar, dependendo do tipo de filossilicato<sup>42,43</sup>. Dentre os processos mais utilizados para as sínteses dos filossilicatos híbridos orgânico-inorgânicos, está o método sol-gel, no qual a fase inorgânica, quando formada, passa a incorporar simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura<sup>44</sup>. Esses tipos de sistema já foram explorados e a grande vantagem é que, normalmente, obtém-se elevados graus de funcionalização devido às características de síntese e também pelo fato de que a fonte de silício usada para formação da rede inorgânica é o próprio agente sililante, que, além de possuir o grupo funcional de interesse, ainda age como agente direcionador da estrutura lamelar<sup>45</sup>.

Com o objetivo de desenvolver novos híbridos com propriedades físicas e químicas cada vez superiores, este trabalho é focado na aplicação de filossilicatos

organofuncionalizados com estruturas do tipo 2:1 trioctaédricas contendo os metais cobalto, magnésio ou níquel nos sítios octaédricos e sílicas mesoporosas organofuncionalizadas derivadas da SBA-15 na sorção de metais de conhecido potencial tóxico como chumbo, cádmio e cobre e também como materiais sorventes para serem inseridos em processos de extração de ouro e metais do grupo da platina (*Platinum Group Metals – PGM*) de seus minérios.

Uma descrição geral das propriedades, obtenções e aplicações destes materiais usados como suporte na obtenção destes híbridos será dada nas próximas seções.

### **1.1. Sílica Mesoporosa**

O desenvolvimento de materiais porosos possui importante papel na ciência de materiais e é foco incessante de pesquisa em diversos campos na atualidade, principalmente devido às suas múltiplas possibilidades de aplicações em áreas como sorção, cromatografia, catálise, sensores e liberação controlada de fármacos, entre outras<sup>46-50</sup>. O interesse neste tipo de estrutura porosa é antiga e vem crescendo desde a síntese dos primeiros zeólitos sintéticos, que são os principais representantes da classe de materiais microporosos<sup>51,52</sup>, no trabalho pioneiro publicado por Barrer no final da década de 1940<sup>53</sup>.

Pelas recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os materiais porosos são divididos em três classes de acordo as dimensões de seus poros. Assim, os zeólitos pertencem ao grupo de materiais microporosos, pois são sólidos que possuem poros com diâmetros menores que 2 nm<sup>52</sup>. Os materiais com diâmetros de poros entre 2 e 50 nm são chamados mesoporosos, enquanto os materiais porosos com poros maiores que 50 nm são denominados macroporosos<sup>30</sup>.

Apesar da diversificada funcionalidade em diferentes campos e da extensa quantidade de pesquisas envolvendo os zeólitos e outros sólidos microporosos, os diâmetros de seus poros na escala micro é um fator limitante para aplicações em alguns casos específicos, como na sorção de espécies volumosas ou em estudos

de liberação controlada de alguns fármacos<sup>54</sup>. Por este motivo, avanços significativos na área de materiais porosos foram obtidos nas últimas décadas quando novas rotas sintéticas foram desenvolvidas para a obtenção de sólidos com poros de diâmetros maiores<sup>55,56</sup>, como no caso do trabalho publicado por cientistas da Mobil em 1992, que reportava a síntese de silicatos mesoestruturados, considerado o grande marco para o início do crescente interesse envolvendo estruturas mesoporosas ordenadas na atualidade<sup>57,58</sup>.

Neste trabalho da Mobil, surfactantes catiônicos de amônio quaternário, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), foram utilizados como agentes direcionadores para as sínteses de sílicas mesoporosas altamente ordenadas da família M41S sob condições hidrotérmicas em meio básico. Esta família engloba as sílicas MCM-41 de fase hexagonal, MCM-48 de fase cúbica e MCM-50 de fase lamelar, que possuem estruturas porosas altamente uniformes e altas áreas superficiais específicas<sup>57,58</sup>. Estes materiais foram sintetizados a princípio para o uso como peneiras moleculares.

Este trabalho inicial foi sucedido por vários outros relatos de sínteses de novos materiais mesoporosos, como a sílica HMS (*Hexagonal Mesoporous Sílica*), preparada utilizando-se amina neutra como agente direcionador, conferindo uma estrutura hexagonal levemente distorcida, paredes mais espessas quando comparada com a MCM-41, maior estabilidade térmica frente à calcinação e menores tamanhos de cristalitos, que fornece mesoporosidade textural complementar para o aumento da acessibilidade dos mesoporos confinados na estrutura<sup>59</sup>. Também foram desenvolvidas as sílicas da família MSU (*Michigan State University*), como a MSU-1 sintetizada utilizando-se polióxido de etileno (PEO) como agente direcionador, que possui estrutura de canais desordenados, paredes espessas e partículas pequenas com considerável mesoporosidade textural<sup>60</sup>. Também foram desenvolvidas em 1998 as importantes sílicas da família SBA (*Santa Barbara Amorphous*), mencionadas anteriormente, como a SBA-15 explorada neste trabalho, que possui diâmetros de poros superiores aos das sílicas mesoporosas anteriores, paredes de poros espessas e estrutura hexagonal bidimensional, obtida utilizando-se o copolímero tribloco anfifílico formado por

blocos de polióxido de etileno e polióxido de propileno (*Pluronic P123*) como agente direcionador em meio fortemente ácido<sup>31,61</sup>.

### 1.1.1. Formação e Classificação de Sílica Mesoporosa

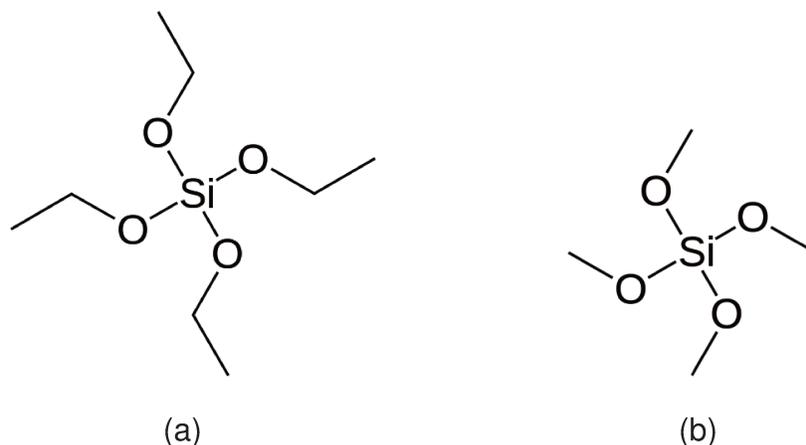
As sílicas mesoporosas auto-ordenadas são formadas usando moléculas anfifílicas que agem como agentes direcionadores das estruturas. Um método bastante disseminado de síntese, o processo sol-gel, consiste na hidrólise e policondensação de um alcóxissilano na presença de agregados de um surfactante em forma de micelas e de um ácido ou uma base, que neste caso, agem como catalisadores na polimerização da estrutura. Interações entre a sílica polimerizada e a parte hidrofílica das micelas em solução resultam no sólido com a mesoestrutura desejada<sup>62,63</sup>.

A estrutura porosa é obtida quando a molécula anfifílica é removida do material por calcinação, que implica no aquecimento do material a altas temperaturas, condição em que o surfactante orgânico é decomposto, deixando a estrutura inorgânica inalterada, ou através da extração com solvente orgânico quente<sup>30,64</sup>.

### 1.1.2. Polimerização da Sílica

As espécies mais usadas como monômeros na formação de sílica mesoporosa são os alcóxidos tetrafuncionais,  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , como tetraetilortossilicato (TEOS), ou tetrametilortossilicato (TMOS), cujas estruturas são mostradas na Figura 1, por exemplo. Entretanto, outras fontes de sílica, como o silicato de sódio, também já foram usadas como precursores em trabalhos anteriores<sup>65,66</sup>.

A formação da sílica mesoporosa pelo método sol-gel ocorre através do equilíbrio entre as reações de hidrólise e polimerização das fontes sílica e as interações sílica-micela através do método sol-gel<sup>64</sup>.

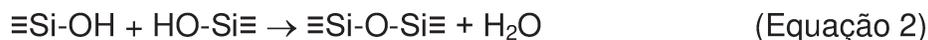


**Figura 1.** Fórmulas estruturais dos precursores (a) tetraetilortossilicato (TEOS) e (b) tetrametilortossilicato (TMOS) usados como fonte de silício.

Em solução, os grupos alcóxido dos reagentes TEOS ou TMOS são primeiramente hidrolisados e, então, polimerizados, para formar a rede de sílica que consiste de átomos de silício e oxigênio ligados por ligações siloxano (Si-O-Si). Os processos de hidrólise e polimerização podem ser descritos esquematicamente pelas Equações 1 e 2, respectivamente<sup>67</sup>.



ou



sendo R um grupo alquila.

A condensação inicia-se, em muitos casos, antes do término da hidrólise e a taxa de hidrólise varia de acordo com o grupo alcóxido presente. Na reação de polimerização sob condições ácidas, há a protonação rápida dos substituintes OR ou OH ligados ao silício, enquanto que, na reação catalisada por base, os grupos hidroxila atacam o átomo de silício diretamente. A polimerização da sílica pode ser

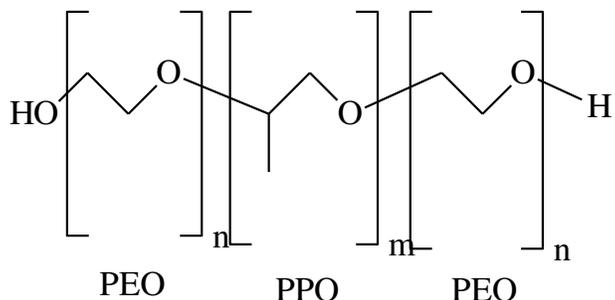
controlada através de variações do solvente, do pH ou através do catalisador escolhido, como a amônia, fluoreto de potássio e ácido fluorídrico<sup>67</sup>.

### *1.1.3. Sílica Mesoporosa Formada com o Copolímero Tribloco PEO-PPO-PEO*

Moléculas anfifílicas longas representam uma nova fronteira no campo da ciência e tecnologia de surfactantes. Suas naturezas moleculares possibilitam uma enorme gama de arquitetura, escalas de grandeza, tempo e níveis de interações muito maiores que as oferecidas pelas moléculas anfifílicas curtas. Ao mesmo tempo, esta diversidade gera grandes desafios na caracterização e entendimento de propriedades de soluções e superfícies de moléculas anfifílicas longas. Um ponto de partida natural é a utilização do arsenal acumulado durante décadas no comportamento de moléculas anfifílicas curtas<sup>68-70</sup>.

Os copolímeros em bloco são de longe as moléculas anfifílicas não-iônicas mais utilizadas nos últimos anos como agentes direcionadores na formação de estruturas mesoporosas, principalmente aqueles compostos por cadeias de polióxido de etileno e polióxido de propileno, como o P123 (PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>) e o F127 (PEO<sub>106</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>106</sub>), que são comumente responsáveis pela formação das sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16. O uso de copolímeros em bloco como direcionadores geram estruturas mesoporosas com diâmetros de poros maiores e paredes mais espessas que aquelas formadas com surfactantes iônicos de cadeia curta, sendo que a fase final da estrutura formada vai depender da composição do copolímero, ou seja, um copolímero composto prioritariamente por cadeias hidrofílicas de PEO tende a formar fases cúbicas (como no caso do F127), enquanto copolímeros contendo prioritariamente cadeias hidrofóbicas PPO tendem a formar estruturas lamelares. Um equilíbrio maior entre os dois componentes leva à formação de fases hexagonais (como no caso do P123)<sup>71,72</sup>.

A estrutura molecular de um copolímero tribloco genérico formado pela combinação de componentes PEO e PPO é mostrada na Figura 2.



**Figura 2.** Estrutura do direcionador copolímero tribloco ou pluriônico.

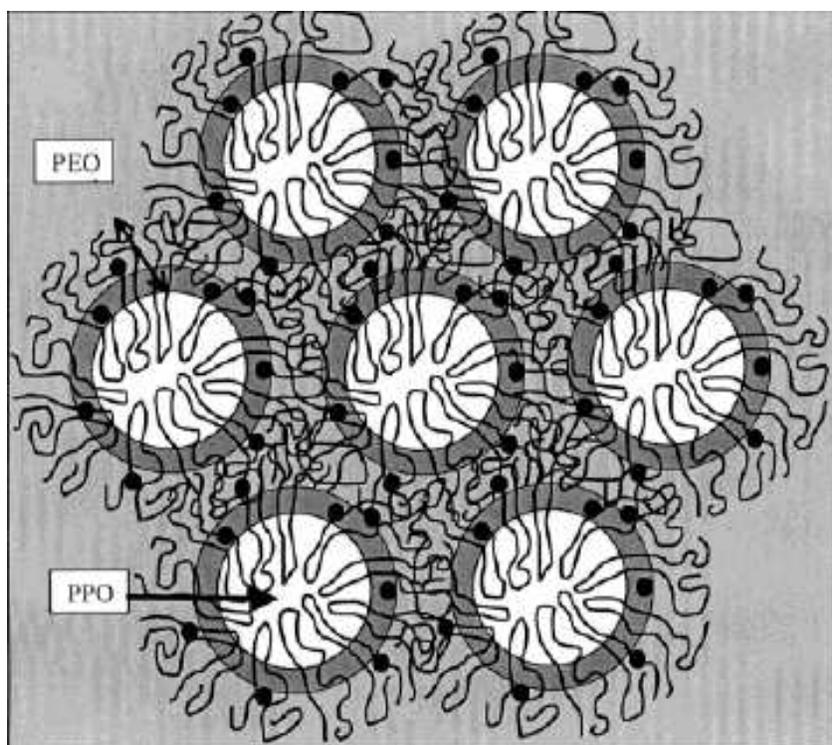
Os copolímeros em bloco mostram similaridades com surfatantes clássicos como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução, já que estes combinam o bloco mais hidrofílico PEO e o bloco hidrofóbico PPO, que promovem a sua anfifilicidade. Existem vários tipos diferentes destes polímeros de acordo com a variação da razão PEO/PPO e da massa molar. Cada pluriônico tem um nome específico que faz referência à quantidade relativa dos diferentes blocos e de sua massa molar, assim, a primeira letra do nome do copolímero indica se este está na forma líquida (L), pasta (P) ou flocos (F). O pluriônico P123, usado na síntese da sílica mesoporosa SBA-15, por exemplo, é um polímero na forma de pasta com 30 % de PEO (indicado pelo número 3 em 123), enquanto que o número 12 nos diz onde, especificamente, na chamada 'Grade Pluriônica' se encontra o primeiro monômero do bloco PPO<sup>61,72</sup>.

Os copolímeros pluriônicos são polidispersos e, desta maneira, não apresentam baixa concentração micelar crítica (CMC). Eles também podem conter impurezas devido à presença dos homopolímeros correspondentes e co-polímeros diblocos de PEO e PPO<sup>71</sup>.

As micelas pluriônicas consistem de um centro formado pelo seguimento hidrofóbico PPO com o seguimento PEO na parte externa da micela, que são esféricas ou alongadas dependendo da temperatura. A formação da micela de pluriônicos em solução é fortemente dependente da composição PEO/PPO e da temperatura. Os pluriônicos com uma grande parte hidrofóbica formam micelas em concentrações mais baixas que os mais hidrofílicos, entretanto, alguns pluriônicos com pequenas cadeias PEO não formam micelas. Em geral, micelas pluriônicas

esféricas possuem raios hidrodinâmicos de, aproximadamente, 10 nm, o número de agregação é da ordem de 50, mas este número é altamente dependente da temperatura. Polímeros pluriônicos possuem várias aplicações industriais importantes como dispersantes, estabilizantes, emulsificantes e espumantes<sup>70</sup>. Uma ilustração de micelas do polímero em bloco P123 durante a formação da estrutura hexagonal da SBA-15 é exibida na Figura 3.

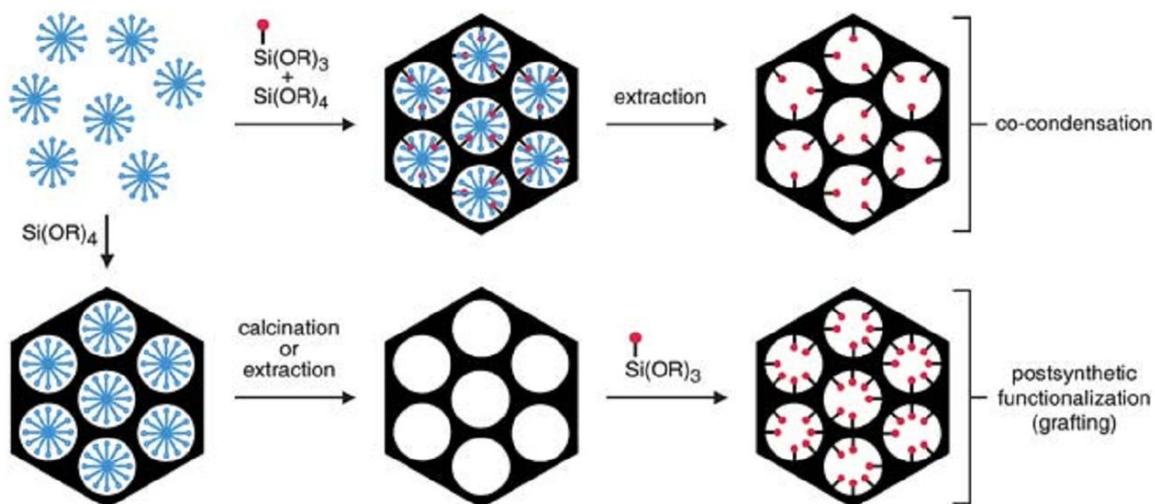
As estruturas mais conhecidas de sílica mesoporosa formadas com esses polímeros são os materiais bidimensionais hexagonais (grupo espacial  $p6mm$ ), conhecido como SBA-15 e os micelares cúbicos (grupo espacial  $Im3m$ ), conhecidos como SBA-16. Os materiais SBA-15 foram originalmente formados com o polímero pluriônico P123, mas a mesma estrutura hexagonal pode ser obtida com vários pluriônicos diferentes<sup>73,74</sup>.



**Figura 3.** Desenho esquemático da formação da micela formada pelo polímero em bloco PEO-PPO-PEO, P123, durante a formação da rede porosa da sílica mesoporosa SBA-15.

### 1.1.4. Funcionalização da Sílica Mesoporosa

A incorporação de grupos orgânicos funcionais na estrutura da sílica mesoporosa pode ser, no geral, conduzida de duas maneiras: 1) pela pós-funcionalização, que ocorre através da reação direta entre um organossilano contendo grupos orgânicos de interesse com a estrutura inorgânica da sílica previamente preparada, formando ligações covalentes<sup>7,30</sup> ou 2) pela co-condensação, que consiste na incorporação direta de cadeias orgânicas contendo os grupos funcionais de interesse ao mesmo tempo em que a estrutura inorgânica é condensada, isto é feito pela adição de um organossilano específico na mistura contendo os componentes para a formação da sílica mesoporosa<sup>75,76</sup>. Ambas as condições experimentais envolvem aspectos brandos de reação. Esquemas ilustrativos destas rotas de obtenção do material híbrido mesoporoso são apresentados na Figura 4.



**Figura 4.** Síntese de sílicas mesoporosas funcionalizadas através das rotas de co-condensação e pós-funcionalização<sup>30</sup>.

Através da rota de co-condensação (*co-condensation*), ocorre a mistura do tetraetilortossilicato (TEOS) com o agente sililante contendo o grupo funcional desejado, em razões específicas, e esta mistura é adicionada diretamente a uma solução contendo o agente direcionador. Neste processo, a estrutura inorgânica é

obtida ao mesmo tempo em que é funcionalizada e, ao final, a extração do direcionador é realizada pela ação de um solvente orgânico em sistema Soxhlet, uma vez que a calcinação, inevitavelmente provocaria a decomposição dos grupos orgânicos imobilizados na matriz inorgânica<sup>77,78</sup>.

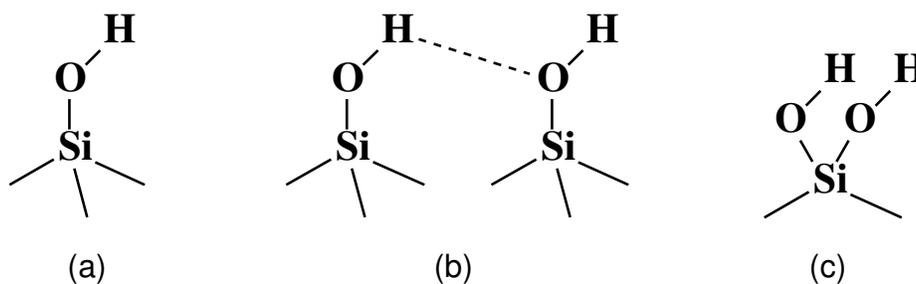
No esquema de imobilização através da rota denominada pós-funcionalização (*postsynthetic functionalization*) observa-se a formação inicial da estrutura inorgânica organizada através da hidrólise e condensação do TEOS, agente responsável pela arquitetura inorgânica formada ao redor do agente direcionador adotado. Os grupos alcóxido condensados formam, então, o esqueleto inorgânico e os grupos residuais são hidrolisados, formando grupos silanóis. Logo após, é feita a calcinação do material, e desta maneira ocorre a decomposição do surfatante usado como direcionador, deixando o poro pronto para receber grupos funcionais<sup>79,80</sup>. Esta remoção também pode ser feita através da extração com solvente orgânico em sistema Soxhlet. Finalmente ocorre a incorporação de um agente de funcionalização, que pode ser um agente sililante, como o 3-aminopropiltriétoxissilano ou o 3-mercaptopropiltriétoxissilano contendo grupos amino ou mercapto, por exemplo<sup>81,82</sup>. A reação entre os grupos alcóxido do agente sililante com os silanóis da estrutura é responsável pela organofuncionalização do poro<sup>76</sup>.

A pós-funcionalização também pode ser feita pelo deslocamento das moléculas do agente direcionador pelo agente sililante adequado em uma etapa após a estruturação do poro pelo direcionador e antes da remoção deste por calcinação ou extração com solvente. A funcionalização através desta rota já foi realizada com sucesso com alto grau de funcionalização, porém o material assim funcionalizado geralmente contém quantidades residuais de moléculas do agente direcionador, que podem bloquear o acesso aos grupos funcionais de interesse prejudicando o desempenho destes materiais na aplicação a que forem destinados<sup>30,76,79</sup>.

### 1.1.5. Pós-funcionalização

Como descrito previamente, a pós-funcionalização introduz o grupo funcional após a formação da sílica mesoporosa, explorando a abundante quantidade de grupos silanóis presentes na superfície deste sólido. As sílicas mesoporosas puras contêm, uma elevada quantidade de grupos silanóis (-OH) dispersos por toda a superfície externa e no interior dos poros, que são os responsáveis pela alta reatividade destas superfícies, já que estes tendem a sofrer reações com diversas espécies existentes<sup>74,83</sup>. O interior da sua rede inorgânica é formada por ligações do tipo  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ , que são denominadas grupos siloxano<sup>84</sup>.

Os grupos silanóis das superfícies são resultado da hidrólise dos grupos alcóxido do precursor TEOS ou TMOS durante o a síntese da estrutura, conferindo as propriedades polares características da sílica. Estes grupos silanóis podem estar distribuídos na superfície da sílica de três modos diferentes: a) livres (isolados), em que os átomos de silício da superfície se ligam a três átomos de oxigênio do interior da rede inorgânica e a apenas um grupo hidroxila; b) vicinais, em que dois grupos silanóis, ligados a diferentes átomos de silício, estão suficientemente perto para formarem ligação de hidrogênio; e por último, os silanóis geminais, que consistem de dois grupos hidroxila ligados a apenas um átomo de silício<sup>3</sup>. Os três tipos de configuração são ilustrados na Figura 5.



**Figura 5.** Diferentes formas de grupos silanóis na superfície da sílica gel: livres (a), vicinais (b) e geminais (c).

Por possuir esta superfície hidroxilada, a sílica pode formar ligações de hidrogênio com diferentes espécies, fazendo com que existam em sua superfície,

além dos grupos silanóis, moléculas de água ligadas através de ligações de hidrogênio ou fisicamente sorvidas.

Esta cobertura dos grupos silanóis pelas moléculas de água influencia na própria reatividade da superfície, tornando importante a remoção destas moléculas por tratamento térmico para disponibilizar os grupos silanóis e, conseqüentemente, melhorar a reatividade da superfície da sílica mesoporosa. As moléculas de água fisicamente sorvidas podem ser removidas na faixa de temperatura de 373-423K, em que o suporte é ativado sem afetar a integridade de grupos silanóis. Esta ativação consiste em eliminar as moléculas de água residuais, através de vácuo com aquecimento a 423 K. Acima desta faixa de temperatura, os grupos silanóis podem sofrer condensação formando grupos siloxano, reduzindo, desta forma, a reatividade da superfície<sup>85</sup>.

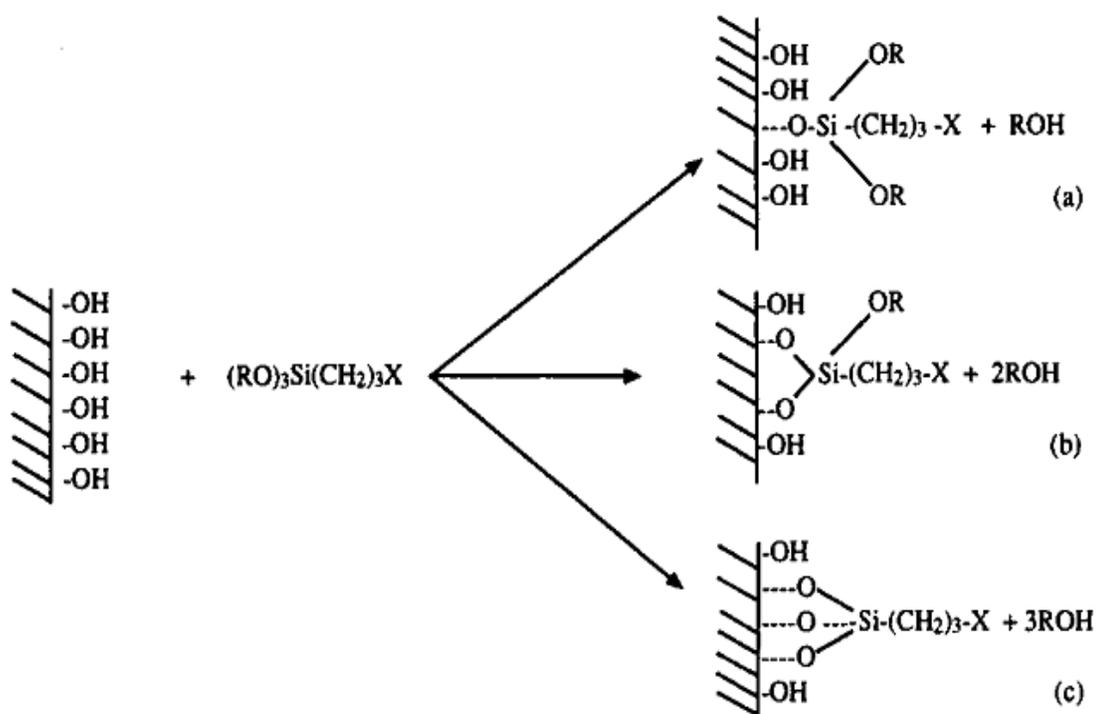
Estima-se que existam em torno de 3,7 grupos silanóis por nm<sup>2</sup> na superfície da SBA-15<sup>7,84</sup>, o que corresponde a uma densidade de grupos hidroxila de 6,2 mmol g<sup>-1</sup> disponíveis para a reação com os agentes sililantes, já que estes são os responsáveis pela reatividade da superfície da sílica para a formação dos híbridos inorgânico-orgânicos<sup>7,84</sup>.

Os agentes sililantes são compostos organotrialcóxissilano, genericamente representados por Y<sub>3</sub>SiRX e a aplicabilidade destes silanos bifuncionais é determinada pelas reatividades dos seus grupos X. R é uma cadeia carbônica, também denominada como grupo espaçador e Y pode ser um haleto ou mesmo um grupo amina, porém é mais comumente encontrado como grupo alcóxido<sup>3,85</sup>.

Após o processo de imobilização, a superfície muda suas propriedades e passa a ser denominada como superfície organofuncionalizada. A funcionalização da sílica com os agentes sililantes ocorre através da reação entre os grupos silanóis e os grupos Y dos organossilanos, por isso é indispensável haver a ativação dos grupos silanóis, ou seja, a remoção de moléculas de água sorvidas na superfície, para que ocorra a organofuncionalização. Este procedimento facilita a ligação aos grupos Y dos organossilanos à superfície<sup>86</sup>.

A maioria dos agentes sililantes empregados em processos de modificação contém grupos alcóxido que são extremamente sensíveis à hidrólise, e por isto, a

imobilização do agente deve ser feita em atmosfera inerte, livre de umidade. O efetivo ancoramento do grupo orgânico na superfície da sílica gel depende da disponibilidade dos grupos silanóis na formação de ligações covalentes com o agente sililante, estas ligações podem ocorrer de maneira monodentada, bidentada ou tridentada, sendo que as formas mono e bidentadas são as mais comuns. Um esquema genérico das maneiras de como pode acontecer a ligação do agente sililante na superfície da sílica gel é mostrado na Figura 6. Os grupos alcóxidos que não reagem com os grupos silanóis, provavelmente sofrem hidrólise durante procedimentos de tratamento e lavagem do produto final<sup>18,87</sup>.



**Figura 6.** Reação dos grupos silanóis na superfície da sílica com um agente sililante genérico que se liga de maneira monodentada (a), bidentada (b) e tridentada (c).

## 1.2. Filossilicatos

No geral, os mineralogistas usam o termo filossilicato para um grupo de silicatos lamelares hidratados que também possuem magnésio e/ou alumínio em

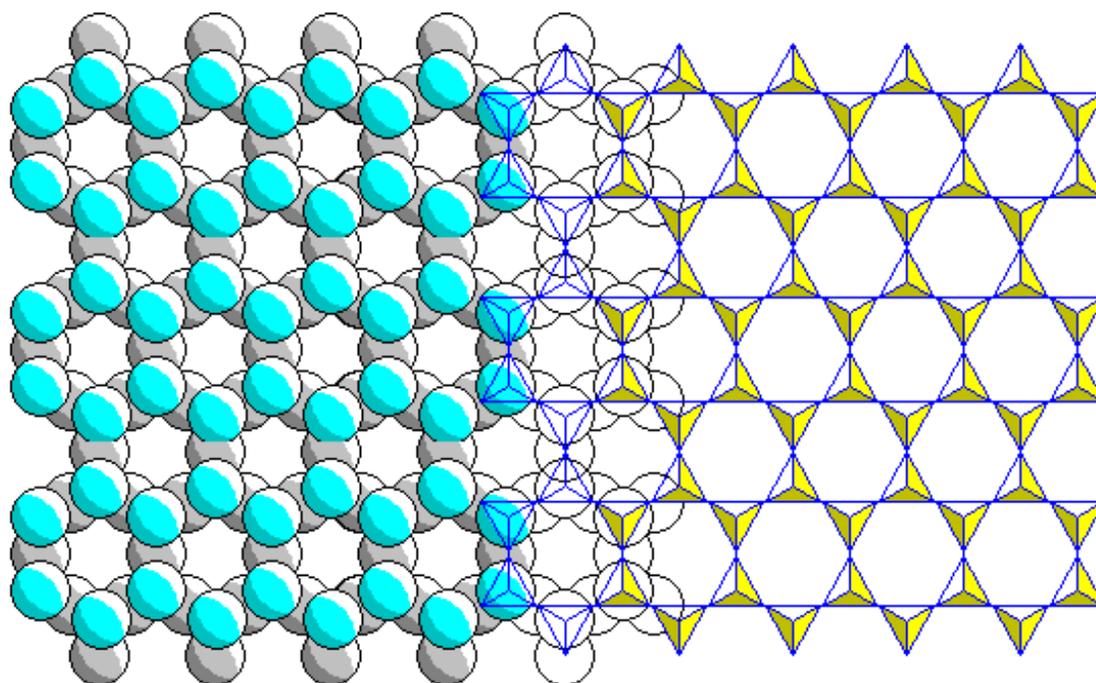
suas estruturas. Em vários destes minerais, os átomos de silício, magnésio ou alumínio são substituídos totalmente ou parcialmente por alumínio, lítio ou magnésio, respectivamente, apresentando metais alcalinos e alcalinos terrosos como cátions trocáveis nas regiões interlamelares. Íons ferro (di ou trivalente) também são comumente encontrados como substitutos dos íons alumínio e magnésio nas estruturas<sup>41</sup>.

Estas estruturas são compostas por combinações de folhas octaédricas e tetraédricas, designadas O e T, respectivamente. Cada folha é composta de planos de átomos auto-arranjados sobrepostos, como um plano de hidroxilas e/ou oxigênios seguido de um plano de alumínios e/ou magnésios ou silícios, e assim por diante. As variações entre os argilominerais e as diferenças em suas propriedades físicas e químicas ocorrem devido às diferentes combinações das folhas tetraédricas e octaédricas e aos efeitos eletrostáticos provenientes de substituições químicas<sup>41,88</sup>.

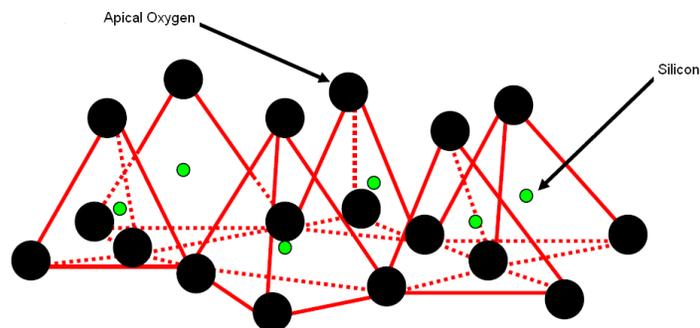
Os grupos de filossilicatos Caulinita-Serpentina, Talco-Pirofilita, Esmectita, Illita e Sepiolita-Paligorsquita são os de ocorrência mais comum em solos e sedimentos e são assim classificados com base no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar. Esses grupos, por sua vez, são subdivididos de acordo com a natureza da camada octaédrica (di ou trioctaédrica), composição química, geometria da sobreposição das camadas individuais e região interlamelar<sup>5</sup>.

De uma maneira geral, as folhas tetraédricas componentes das lamelas do filossilicato talco, que é a estrutura lamelar explorada neste trabalho para a formação de híbridos inorgânico-orgânicos, são constituídas por ligações contínuas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , que compartilham os átomos de oxigênio com três tetraedros adjacentes, produzindo uma folha com uma rede planar. Uma representação desta folha tetraédrica explicitando as ligações entre os tetraedros adjacentes é mostrada na Figura 7, onde é possível notar claramente que os grupos tetraédricos são arranjados na forma de uma rede hexagonal repetida indefinidamente formando uma folha de composição  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ .

Por outro lado, a Figura 8 exibe uma vista lateral da folha tetraédrica, mostrando que ela é composta de três planos atômicos paralelos formados por oxigênios, silícios e oxigênios, respectivamente. O tetraedro é arranjado de tal forma que todos os seus ápices estão na mesma direção com suas bases no mesmo plano. Os oxigênios formam uma rede hexagonal aberta neste plano, geralmente referida como plano oxigênio hexagonal. Na realidade, a sílica tetraédrica é levemente distorcida e, conseqüentemente, as cavidades rodeadas por seis oxigênios são ditrigonais ao invés de hexagonais. Este plano de oxigênio é um importante contribuinte para as propriedades de superfície dos filossilicatos. Cada átomo de oxigênio é covalentemente ligado a dois átomos de silícios, sendo, desta maneira, o componente ativo do grupo Si-O-Si (siloxano)<sup>36,41,89</sup>.



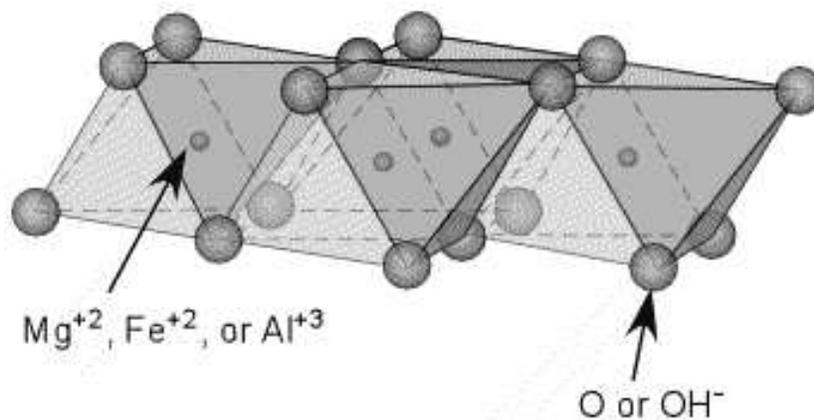
**Figura 7.** Vista superior de uma folha formada pelo compartilhamento de átomos de oxigênio entre unidades tetraédricas adjacentes de  $\text{SiO}_4$ .



**Figura 8.** Vista lateral da camada tetraédrica formada por planos atômicos paralelos de oxigênio (●) e silício (●).

Os átomos de silício podem ser substituídos pelos de alumínio nos sítios tetraédricos, contribuindo, assim, para a criação de uma carga negativa resultante na lamela. Em muitos tipos de filossilicatos, esta substituição é pequena, mas em micas, cerca de 25 % dos silícios são substituídos por alumínios. A substituição de alumínio por silício muda as propriedades da superfície do plano de oxigênio, porque os grupos Si-O-Al (conhecidos como grupos alumino-siloxano) são melhores doadores de pares de elétrons que os grupos Si-O-Si<sup>5,41</sup>.

A folha octaédrica componente dos lamelas dos filossilicatos, mostrada na Figura 9, é obtida através da condensação de octaedros simples de  $[\text{Mg}(\text{OH})_6]^{4-}$  ou  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ .



**Figura 9.** Esquema da camada octaédrica formada a partir da condensação dos octaedros simples de  $[\text{Mg}(\text{OH})_6]^{4-}$  ou  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ , levando em consideração uma possível substituição por  $\text{Fe}^{2+}$ .

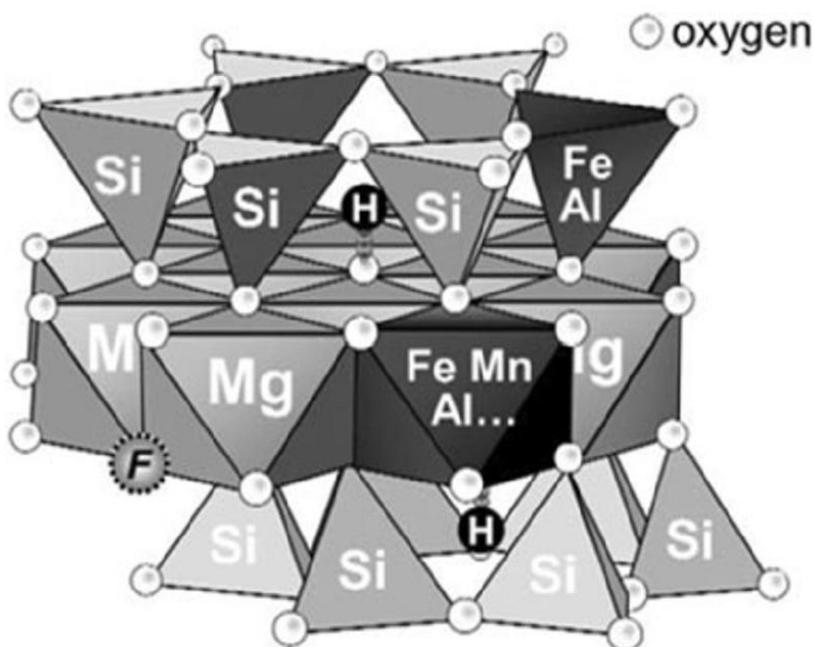
Na folha octaédrica, os grupos octaedros são arranjados para formar uma rede hexagonal, que é repetida, indefinidamente, para formar uma camada de  $[\text{Mg}_6\text{O}_{12}]^{12-}$  ou  $[\text{Al}_4\text{O}_{12}]^{12-}$ , assim como os minerais brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  e gibsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , respectivamente. O desenho esquemático da vista lateral da folha octaédrica exibida na Figura 9 mostra que esta é altamente empacotada, sendo composta por um plano de átomos de magnésio ou alumínio, quando não substituídos por ferro, entre dois planos de grupos hidroxila ou oxigênio<sup>90</sup>.

No caso da brucita ou de seus derivados lamelares, todos os octaedros são ocupados por átomos de magnésio, enquanto que apenas dois terços dos octaedros são ocupados por átomos de alumínio na gibsita e nos seus derivados. Os filossilicatos que possuem as folhas octaédricas derivadas da brucita ou gibsita são, conseqüentemente, classificados como tri e dioctaédricos, respectivamente. O plano hidroxila é um importante contribuinte para as propriedades da superfície de alguns filossilicatos<sup>90,91</sup>.

Os átomos divalentes de magnésio podem substituir alumínio trivalentes em camadas octaédricas de minerais dioctaédricos. Similarmente, alumínio trivalente e lítio monovalente podem substituir átomos de magnésio divalente em minerais trioctaédricos. Substituições de cátions trivalentes por divalentes ou de cátions divalentes por monovalentes deixam uma carga negativa na rede da folha octaédrica. Em vários argilominerais, alguns sítios octaédricos são vazios e essas vacâncias também contribuem para a carga negativa da folha. Muitos cátions de metais de transição, especialmente ferro di e trivalente, são encontrados na folha octaédrica devido à substituição isomórfica de magnésio ou alumínio. No caso de minerais dioctaédricos há uma pequena limitação na substituição de alumínio por outros cátions trivalentes. No caso de minerais trioctaédricos somente uma pequena fração de magnésio divalente é trocada por cátions trivalentes alumínio ou ferro. Esta substituição resulta no aumento da carga positiva na rede da folha octaédrica. Por outro lado, há muitos minerais trioctaédricos com magnésio substituído por outros cátions divalentes<sup>29,41,91</sup>. As lamelas que sofrem substituições isomórficas como as citadas anteriormente não são eletricamente

neutras, tornando necessária a introdução de íons nas regiões interlamelares para neutralizar este excesso de carga no sólido.

Com relação ao presente trabalho, buscou-se a síntese de híbridos inorgânico-orgânicos lamelares com estruturas similares à do talco natural, ou seja, estruturas 2:1 trioctaédricas. A lamela de minerais do grupo talco-pirofilita é composta de uma folha octaédrica localizada entre duas folhas tetraédricas, condensadas em uma única camada designada 2:1 ou *tetraédrica-octaédrica-tetraédrica* (TOT). Um modelo deste tipo de lamela é exibido na Figura 10.



**Figura 10.** Modelo de uma lamela do mineral talco considerando possíveis substituições isomórficas.

Nesta camada, ápices dos tetraedros de silício de uma folha tetraédrica são condensados com um dos planos OH da folha octaédrica, e os ápices das unidades tetraédricas de uma segunda folha tetraédrica são condensados com o segundo plano OH da folha octaédrica. Neste processo de condensação, dois planos são obtidos em ambos os lados da folha octaédrica (designados planos O, OH) comuns a ambas as folhas tetraédricas e octaédrica. A lamela do tipo TOT no talco, desta maneira, é composta de sete planos atômicos paralelos. Esses são os planos O; Si; O,OH; Mg; O,OH; Si e O. A fórmula estrutural ideal da lamela do

talco é  $[\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ . Um cristal do mineral consiste de camadas TOT contínuas na direção a e b, empacotados uma acima da outra na direção c com espaçamento basal na faixa de 0,95-1,00 nm. Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as camadas adjacentes são mantidas através de interações fracas, do tipo van der Waals. As camadas são unidas por atrações do tipo van der Waals<sup>36,41,90,92</sup>.

### 1.2.1. Filossilicatos Sintéticos Organofuncionalizados

No presente trabalho foram sintetizados híbridos inorgânico-orgânicos lamelares com estruturas semelhantes à do talco natural, em que os metais cobalto, magnésio e níquel ocupam os sítios octaédricos e as modificações químicas ocorrem através de reações que visam os compostos derivados orgânicos de filossilicatos sintéticos através do uso de agentes sililantes<sup>6,38,40</sup>.

A inserção de componentes orgânicos na estrutura do filossilicato é importante para a aplicação destes sólidos finais em áreas como sorção de metais poluentes, corantes, liberação controlada de fármacos e catálise<sup>16,93-95</sup>. Desde o trabalho pioneiro de Fukushima e Tani em 1995<sup>36</sup>, os filossilicatos modificados organicamente são frequentemente obtidos pelo processo sol-gel em condições brandas. O processo sol-gel neste caso diz respeito a reações de copolimerização de íons metálicos com espécies trialcóxissilanos do tipo  $(\text{RO})\text{Si}_3(\text{CH}_2)_3\text{X}$ , sendo R um grupo alquila e X uma função desejada. Desse modo, uma série de compostos híbridos com diferentes funcionalidades pode ser sintetizada, dependendo do agente sililante e do sal metálico de partida<sup>96,97</sup>.

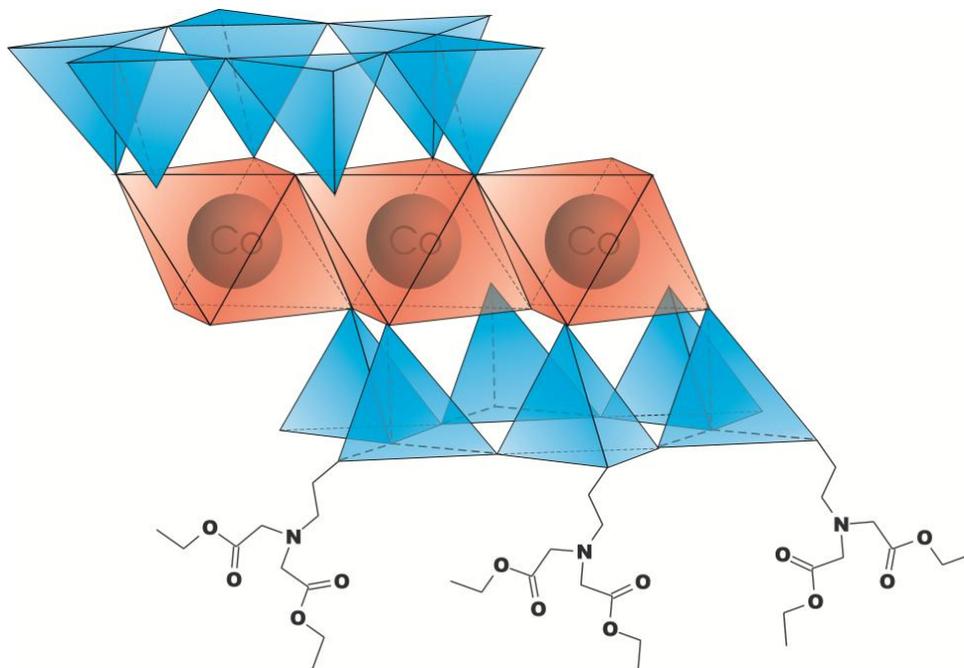
Esta rota de síntese é baseada na polimerização de precursores moleculares, tais como os alcóxissilanos metálicos  $\text{M}(\text{OR})_n$ . As reações de hidrólise e condensação desses alcóxissilanos levam à formação de oxopolímeros metálicos. Uma das características principais oferecidas pelo processo sol-gel é permitir a inserção de moléculas orgânicas em uma rede polimérica inorgânica. Os componentes inorgânicos e orgânicos desejados podem, então, ser combinados, originando os híbridos inorgânico-orgânicos. Esta técnica apresenta algumas vantagens inerentes sobre outras na obtenção desses híbridos, como o

controle da estrutura e porosidade, composição homogênea, pureza e possibilidade de preparação de materiais modulados com partículas esféricas, fibras ou filmes finos<sup>67,98,99</sup>. Esse processo sintético é, geralmente, dividido em dois estágios: hidrólise do alcóxido onde são produzidos os grupos hidroxilas e policondensação dos mesmos com os grupos alcóxidos remanescentes, podendo estas reações ocorrerem tanto em meio ácido como básico<sup>67</sup>.

No caso de filossilicatos modificados obtidos pelo processo sol-gel, os grupos orgânicos estão presentes na superfície externa e entre as lamelas, conferindo, ao material, funcionalidades específicas, dependendo da natureza química do grupo orgânico ligado ao alcoxissilano de partida<sup>100-102</sup>. A importância dessas sínteses está na obtenção de materiais híbridos com estrutura similar ao talco, contendo os grupos orgânicos entre as lamelas e sem as impurezas comumente encontradas na estrutura do mineral ou na superfície, como ferro e níquel, por exemplo<sup>96</sup>. Uma ilustração da lamela de um filossilicato de cobalto organofuncionalizado com grupos dietiliminodiacetato, como o sintetizado neste trabalho, é mostrada na Figura 11.

Um mecanismo de formação destes organofilossilicatos similar àquele proposto para sílicas mesoporosas foi sugerido por Ukrainczyk e colaboradores em 1997<sup>103</sup>. Este mecanismo era baseado na formação de micelas induzida pela cadeia hidrofóbica do organossilano utilizado e seus grupos silanóis carregados negativamente, derivados dos grupos alcóxidos hidrolisáveis, que conferem um caráter anfifílico a esta molécula.

Anos mais tarde, em 2005, Jaber e colaboradores<sup>99</sup> propuseram um outro mecanismo mais aceito nos dias atuais onde há primeiramente a formação da estrutura octaédrica da brucita em meio básico, que serve como um agente direcionador da estrutura lamelar, seguida da ligação dos tetraedros formados pelas unidades  $\text{RSO}_3$  ao magnésio da rede inorgânica da brucita por ligações do tipo Si-O-Mg.



**Figura 11:** Estrutura da lamela de um filossilicato de cobalto 2:1 trioctaédrico funcionalizado com grupos orgânicos dietiliminodiacetato.

## OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste na síntese de híbridos inorgânico-orgânicos a partir da sílica mesoporosa SBA-15 e filossilicatos organofuncionalizados contendo sítios básicos para a sorção de metais tóxicos e também para a sorção de complexos de ouro e de metais do grupo da platina para a otimização de processos de mineração. Assim, algumas etapas marcantes foram destacadas:

- a) Obtenção das estruturas inorgânicas mesoporosas e lamelares através do método sol-gel.
- b) Síntese do novo agente sililante 3-iodopropiltrióxissilano contendo iodo como grupo de saída para o favorecimento de modificações posteriores.
- c) Funcionalização das estruturas inorgânicas com moléculas orgânicas para a formação de macrociclos pendentos e também com cadeias orgânicas simples com diferentes quantidades de átomos de enxofre.
- d) Avaliação da capacidade de sorção dos cátions metálicos  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  pelos macrociclos pendentos e de complexos de ouro e de metais do grupo da platina pelas cadeias contendo enxofre.
- e) Determinação via titulação calorimétrica dos efeitos interativos dos metais tóxicos com os centros básicos dos macrociclos pendentos nos materiais.



## *CAPÍTULO I*

### *HÍBRIDOS PARA SORÇÃO DE METAIS TÓXICOS*



## I.1. INTRODUÇÃO

O termo metal tóxico é comumente aplicado aos elementos metálicos chumbo, cádmio, mercúrio, arsênio, cromo, cobre, cobalto, níquel, manganês e zinco, que são associados à poluição ambiental e, conseqüentemente, a problemas de toxicidade, já que podem causar sérios danos à saúde de organismos vivos quando absorvidos por estes através da contaminação do ar, solo e água. Esta contaminação dos recursos naturais por metais tóxicos é um dos maiores desafios da ciência moderna, o que incentiva o desenvolvimento de materiais sorventes capazes de removê-los do meio ambiente através de processos de sorção<sup>104-106</sup>.

Estes metais poluentes são encontrados na natureza na forma de minerais, sendo que concentrações significativas estão presentes nos solos, sedimentos, águas e organismos vivos. A utilização industrial e em outros seguimentos, como em fertilizantes, automóveis, queima de combustíveis fósseis, atividades de mineração, agricultura e pecuária, entre outros, introduzem quantidades consideráveis de metais tóxicos dispersos na atmosfera e nos ambientes aquáticos e terrestres<sup>107</sup>.

Alguns íons metálicos, e também outras variações de espécies químicas possuem um efeito potencialmente tóxico no organismo humano devido à similaridade química com outros íons que são componentes importantes em processos bioquímicos. Uma vez inseridos nos ciclos biológicos, estes elementos não são facilmente eliminados, devido á reatividade dos mesmos, que permitem a substituição química de elementos importantes ao organismo, como íons cálcio, causando problemas de saúde<sup>107,108</sup>.

Diversos métodos de separação já foram introduzidos para a remoção de metais tóxicos de águas, solos e ar, que incluem precipitação química, coagulação, redução eletrolítica, troca iônica e sorção. Entretanto, dentre todos os tratamentos mencionados, a sorção é um dos mais efetivos já que oferece uma grande flexibilidade de materiais que podem ser utilizados como sorvente, baixo

custo, e reversibilidade, já que a regeneração do sorvente é, na grande maioria dos casos, viável<sup>109,110</sup>.

Neste sentido, o presente trabalho explorou o desenvolvimento de materiais híbridos utilizados como sorventes na sorção de íons metais tóxicos  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  e uma descrição das características e toxicidades destes serão descritas nas próximas seções, assim como uma breve descrição do fenômeno de sorção destes metais nas superfícies dos sólidos organofuncionalizados.

### **1.1.1. Chumbo**

O chumbo é um elemento com muitas aplicações industriais e, dentre todos os metais tóxicos, é um dos que apresentam o maior índice de toxicidade. Ele é usado em larga escala em baterias de automóveis, aditivos de gasolina (em alguns países menos desenvolvidos), no revestimento de cabos de eletricidade, pigmentos, ligas e componentes eletrônicos<sup>87,107</sup>.

As fontes de exposição humana ao chumbo incluem rotas ambientais e ocupacionais, como a atividade de mineração e processos de fusão da galena, que é extremamente insolúvel, fabricação de baterias contendo chumbo e produção de pigmentos à base de chumbo. O chumbo retido no organismo geralmente é transportado através do ar, podendo depositar-se no solo, águas, frutas e vegetais cultivados, podendo entrar na cadeia alimentar, já que o chumbo é facilmente absorvido pelas plantas. Quando absorvido pelo organismo humano, o chumbo é levado a todos os órgãos e tecidos do corpo pelo sangue, podendo provocar a perda de controle muscular, anemia, insônia, anorexia, hiperatividade, cólica, constipação, distúrbios nervosos, perda de memória, levando ao estado de coma e até à morte<sup>107,111</sup>. Em crianças, o chumbo interfere no desenvolvimento natural do cérebro, causando deficiência de atenção em indivíduos expostos a níveis de chumbo próximos a  $300 \mu\text{g dm}^{-3}$ .

A grande parte do chumbo acumulado no organismo humano se concentra no sangue, porém, após exposições repetidas a este metal ou aos seus sais, ocorre a penetração deste em tecidos macios, inclusive em órgãos, especialmente

o cérebro. Após um longo período de vida, cerca de 90 % do chumbo absorvido deposita-se nos ossos, substituindo os íons cálcio, que são similares quimicamente, causando, em longo prazo, a dissolução dos ossos. Os outros 10 % restantes são acumulados, principalmente, nos rins e fígado<sup>107,112</sup>.

### ***1.1.2. Cádmio***

O cádmio, assim como o chumbo, também exibe toxicidade elevada, sendo que a maior fonte de emissão deste metal deve-se ao fato do cádmio ser um subproduto das fusões do zinco e do chumbo, já que estes metais são normalmente encontrados juntos em minérios. As aplicações mais recorrentes do cádmio são como constituinte em ligas, tintas, fungicidas e, principalmente, em baterias de alguns equipamentos eletrônicos e, portanto, é importante proceder o descarte desses dispositivos de maneira segura e adequada em função do seu alto potencial de dano ao ambiente<sup>107,113</sup>.

De um modo geral, os sais de cádmio são tóxicos. O organismo humano absorve íons cádmio provenientes da dieta alimentar, principalmente da batata, trigo, arroz e outros cereais. O cádmio adquirido liga-se às proteínas do plasma e é transportado para o fígado, de onde é lentamente liberado e finalmente acumulado nos rins, provocando disfunções renais. Devido à sua similaridade química com íons zinco, as plantas e o solo também absorvem o cádmio, que já foi muito utilizado como componente em fertilizantes fosfatados. Outro fato agravante é dado pela chuva ácida, que diminui o pH do solo, favorecendo a absorção de íons cádmio<sup>107,112</sup>.

O cádmio produz seu efeito tóxico através do deslocamento e substituição do zinco de muitas enzimas que necessitam deste como componente estrutural ou catalítico ou reagindo com grupos tióis fundamentais para a estruturas e funcionalidades das enzimas<sup>112</sup>.

O organismo humano possui uma defesa contra a intoxicação por cádmio em nível letal. A metalotioneína é uma proteína rica em enxofre, cuja função é regular o metabolismo de zinco. Como possui muitos centros de enxofre, a

metalotioneína é capaz de complexar grande parte do cádmio excedente presente no organismo, sendo eliminado pela urina. Porém, se a quantidade desse íon exceder o limite de saturação da proteína ocorre o armazenamento do elemento tóxico, principalmente nos rins e fígado<sup>112</sup>.

Exposição aguda ao ar contaminado com cádmio causa danos ao sistema respiratório levando o indivíduo até mesmo à morte. Quando absorvido pelo organismo, o cádmio causa problemas graves como atrofia testicular, necrose tubular renal, enfisema, efeitos teratogênicos, osteomalacia, efeitos cardiovasculares, danos ao fígado, enfisema e anemia, problemas estes que são evidenciados por sintomas como dispneia intensa, hemoptise, anorexia, náusea, dores abdominais, diarreia, tosse, pneumonite e edema intersticial pulmonar. Pode provocar também a substituição dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ , o que torna os ossos progressivamente porosos, causando fraturas e colapsos<sup>107,114</sup>.

### ***1.1.3. Cobre***

Assim como muitas outras espécies fundamentais ao funcionamento adequado do organismo humano, os íons cobre estão presentes no organismo em determinada concentração, entretanto, seu excesso leva ao desenvolvimento de graves distúrbios à saúde. O aumento da concentração de cobre no organismo pode provocar o desenvolvimento de doenças como melanoma, artrite reumatoide e depressão, além de perda de cabelo, acne, dores de cabeça, distúrbios de memória, infertilidade masculina, insônia, hipertensão e anorexia<sup>114</sup>.

A principal fonte de emissão desse metal tóxico é, como em diversos outros casos de metais poluidores, a atividade de mineração. Alguns dos principais problemas de intoxicação do organismo por excesso de concentração de cobre provêm da contaminação do mesmo em água potável e bebidas alcoólicas, que tornam-se contaminadas com cobre, pois, em algumas regiões do país, ainda são destiladas em recipientes de cobre, fazendo com que o destilado se contamine com este metal<sup>115</sup>. Os níveis de cobre permitidos em destilados, segundo a lei

brasileira, são restritos a valores inferiores a  $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , enquanto que estes limites são menores que  $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$  em países do hemisfério norte<sup>115</sup>.

#### ***1.1.4. Sorção***

Existe uma contínua busca por novas técnicas de separação que extraíam íons metálicos de águas contaminadas e efluentes industriais de maneira eficiente e seletiva. O aumento da rigorosidade de leis ambientais e o possível reuso de metais extraído têm aumentado o interesse pelo desenvolvimento de novos processos. Os métodos de remoção de metais mais conhecidos são a precipitação, extração com solvente, eletrólise e sorção. A precipitação não é seletiva e não é adequada para efluentes com pequenas concentrações devido ao baixo rendimento da recuperação do metal. A extração por solvente não é econômica devido à perda do agente de extração e a produção de grande quantidade de resíduo orgânico. Além do mais, o efluente pode ficar poluído pelo solvente usado na extração. A eletrólise, por sua vez, não é apropriada para baixas concentrações<sup>116-118</sup>.

Desta maneira, a sorção se torna uma alternativa altamente atrativa por ser, dependendo do sorvente adotado, eficiente, de baixo custo e seletiva e, por isto, vem sendo extensivamente estudada ultimamente para a recuperação de íons metálicos presentes em baixas concentrações em efluentes industriais<sup>118</sup>.

A sorção é um processo que consiste na interação de uma espécie denominada sorbato com uma superfície contendo sítios com função sorvente. Esta interação ocorre na interface sólido/líquido, sólido/gás ou líquido/gás devido a interações fracas do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo e do tipo van der Waals ou até mesmo através de ligações iônicas e covalentes entre as espécies<sup>34</sup>.

Todos estes tipos de interações são os mesmos que ocorrem entre dois átomos ou moléculas, porém, no caso da sorção, as interações distinguem-se das demais interações moleculares que ocorrem em gases, pelo fato de que as distâncias entre as moléculas do sorbato e superfície sorvente são menores, quando comparadas com as distâncias entre moléculas no estado gasoso. Desta

maneira, pode-se dizer que as interações sorvente/sorbato são análogas às interações moleculares que ocorrem em solução<sup>119,120</sup>.

Uma característica extensivamente estudada nas últimas décadas é a capacidade de sorção de cátions metálicos por matrizes funcionalizadas com grupos orgânicos que contém centros básicos nitrogênio, oxigênio, enxofre ou fósforo. O aumento da quantidade de átomos com pares de elétrons desemparelhados presentes nas cadeias orgânicas causam um aumento considerável na ação complexante sobre os cátions dispersos na fase líquida. Vários tipos de ligantes contendo centros básicos como oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo são explorados, e ainda pode ser que estes ligantes contenham uma combinação de todos estes centros básicos resultando em grupos complexos, cujos centros podem coordenar cátions de maneira mono ou polidentada. Espera-se que maiores quantidades desses centros básicos tornem mais efetivo o agente quelante na retirada de cátions metálicos das soluções<sup>121-123</sup>.

Dentre muitos modelos desenvolvidos para a explicação do comportamento do fenômeno de sorção de moléculas gasosas sobre uma superfície encontra-se o modelo matemático de Langmuir, que possui grande aceitação nos dias atuais. Este modelo considera a sorção das moléculas em monocamada sobre determinada superfície, sendo que este processo pode produzir um efeito térmico com intensidade proporcional às interações existentes entre átomos e moléculas no estado sólido. Outros modelos de sorção também bastante aplicados são Freundlich e Brunauer-Emmet-Teller (BET), entre outros. O modelo de Langmuir também já sofreu algumas adaptações, como, por exemplo, a teoria de Brunauer, Emmett e Teller, que é uma ampliação do modelo original para englobar também sorção gasosa em multicamada<sup>7,18,119</sup>.

Processos de sorção em solução possuem grande importância prática e o modelo monomolecular de Langmuir é bastante utilizado para o estudo de sistemas deste tipo. A sorção em solução é um processo mais complicado que no caso 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<sup>120</sup>.

Em termos quantitativos, pode-se avaliar a capacidade de sorção dos materiais através da obtenção da isoterma, que é modelada matematicamente, respeitando as condições de um determinado modelo teórico. A análise da isoterma de sorção revela a quantidade de soluto que foi sorvida pela matriz em função da sua concentração no equilíbrio. A determinação dessa capacidade de sorção é dada pela diferença entre as concentrações inicial e final de soluto no sobrenadante. Desta forma, esse parâmetro reflete quantitativamente a capacidade máxima de sorção da superfície modificada<sup>18,124</sup>.

O modelo matemático para a isoterma de Langmuir diz respeito à sorção de gases, de comportamento ideal, na interface sólido/gás em monocamada. Este modelo considera que as moléculas são sorvidas em sítios definidos e distribuídos homogeneamente pela superfície e a sorção é tida como máxima quando uma camada monomolecular recobre totalmente a superfície do sorvente, onde cada sítio pode receber apenas uma espécie sorvida. Considera, ainda, que a energia da espécie sorvida é a mesma em todos os sítios e não sofre influência de suas vizinhanças. Portanto, tendo em vista todos estes critérios adotados, este modelo é ideal e não leva em conta alguns efeitos importantes como energias de solvatação e a presença de sítios de sorção diferentes, e por isto, dependendo do material empregado, é possível a obtenção de isotermas que não seguem o padrão imposto pela equação de Langmuir<sup>109,119</sup>.

### ***1.1.5. Os híbridos sorventes***

Há décadas sabe-se que materiais contendo cadeias básicas pendentes que possuem centros básicos amino ou tiol apresentam bons valores de capacidade de sorção de metais a partir de soluções aquosas, especialmente quando a estrutura inorgânica dos materiais favorecem os alcances dos metais tóxicos aos sítios reativos e são altas as quantidades destes sítios reativos<sup>104-106,125,126</sup>.

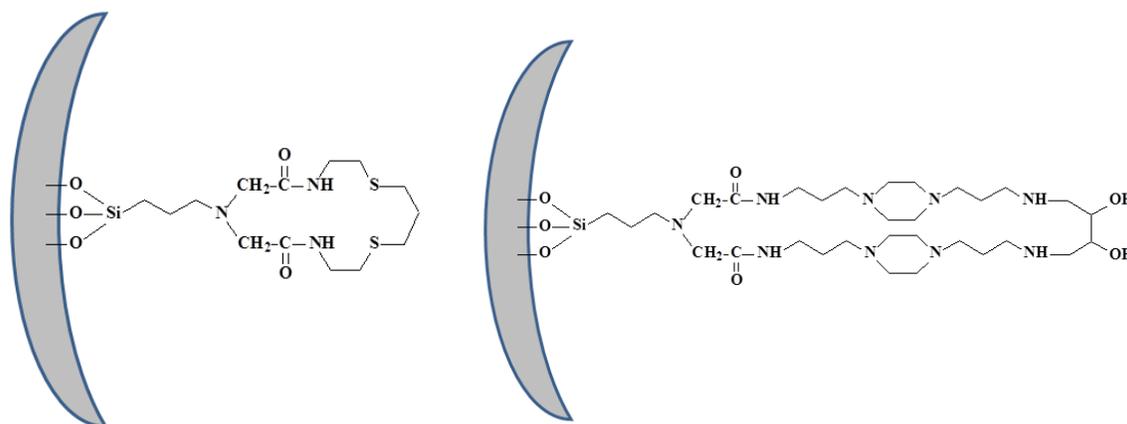
Entretanto, estudos recentes mostram que a estabilidade hidrotérmica da sílica e, especialmente, da sílica mesoporosa é baixa devido à degradações químicas e estruturais causadas pela hidrólise das ligações Si-O-Si em soluções aquosas, especialmente em altos valores de pH. Neste sentido, a presença de grupos básicos amino na superfície da sílica pode resultar na diminuição desta estabilidade da sílica mesoporosa após um uso prolongado desta matriz em meio aquoso<sup>28</sup>.

De fato, a sílica funcionalizada com aminopropil libera progressivamente grupos aminopropilssilano na solução devido ao auxílio dos grupos amino na hidrólise dos grupos siloxano. Isto constitui uma desvantagem da aplicação destes sorventes em meio aquoso, até mesmo se esta degradação é interrompida depois da ligação com o íon metálico, o que faz com que o par de elétrons do átomo de nitrogênio esteja envolvido na ligação do complexo metal-ligante tornando-o inacessível para o ataque nucleofílico<sup>28,127</sup>.

Uma estratégia usada para superar este problema e aumentar a estabilidade da sílica mesoporosa funcionalizada com grupos amino foi o uso de ciclos poliamínicos volumosos, como a família *ciclam*<sup>28</sup>, ancorados na superfície da sílica mesoporosa. Estes ciclos mesoporosos ancorados na estrutura da SBA-15 ainda aumentam o poder de sorção do híbrido em questão por conferir ao sólido centros básicos quelantes formados por anéis orgânicos contendo vários centros básicos.

Pensando nestas recentes constatações, este trabalho introduz a proposta de formação de macrociclos orgânicos pendentos nas estruturas da sílica mesoporosa SBA-15 e filossilicatos de cobalto e níquel contendo misturas de sítios básicos nitrogênio, enxofre e oxigênio para a sorção de metais tóxicos com diferentes características. Estes ciclos orgânicos têm a vantagem de coordenar estes metais em sítios com configurações quelantes pré-dispostas nas superfícies, já que em um caso sem os centros básicos confinados em um ciclo, estes poderiam assumir outras configurações, deixando alguns destes centros básicos indisponíveis para a coordenação com os metais<sup>118,127,128</sup>.

Estes macrociclos foram formados nas redes inorgânicas dos sólidos através de sucessivas reações nas funções orgânicas pendentes aos materiais com reagentes adequados, resultando em macrociclos pendentes, como os representados na Figura I.1.



**Figura I.1.** Esquemas ilustrativos dos macrociclos orgânicos formados pendentes nas estruturas da SBA-15 e filossilicatos de cobalto e níquel.

No caso do presente trabalho, as modificações das estruturas inorgânicas formadas foram efetuadas a partir da molécula de 3-iodopropiltrióxissilano, que foi sintetizada através da reação de troca entre o reagente 3-cloropropiltrióxissilano e iodeto de sódio. Os grupos iodopropil pendentes nas matrizes podem ser de grande utilidade nas modificações subsequentes devido ao fato do iodo atuar como um ótimo grupo de saída em substituições nucleofílicas quando comparado ao cloro, o que resulta em maiores quantidades de macrociclos quelantes pendentes nas estruturas e, conseqüentemente, maiores quantidades de cátions metálicos sorvidos<sup>129</sup>.

As eficiências destas etapas de modificações das estruturas e das rotas utilizadas para a obtenção dos híbridos desejados podem ser avaliadas através da análise dos efeitos energéticos provocados pelas interações dos íons metálicos tóxicos com os centros ativos pendentes nos materiais através da calorimetria, que permite determinar os parâmetros termodinâmicos da energética na interface sólido-líquido.

### **I.1.6. Calorimetria**

A técnica de calorimetria é uma ferramenta imprescindível e extensivamente usada para o conhecimento da termodinâmica química de diversos sistemas. Muitas propriedades termodinâmicas das soluções líquidas de eletrólitos e de não eletrólitos são obtidas através de titulações calorimétricas, por exemplo<sup>130</sup>.

Nas últimas três décadas, principalmente, houve um incremento considerável nas pesquisas relacionadas direta e indiretamente à calorimetria em solução. Isto foi possível em virtude do uso de novos materiais e tecnologias de ponta, para a construção de novos calorímetros, termopilhas, etc. Naturalmente, esse desenvolvimento também influenciou na criação e melhoria de procedimentos calorimétricos<sup>6,130,131</sup>.

Sofisticados microcalorímetros de vários modelos e procedências foram desenvolvidos para se obter resultados de maiores exatidão e precisão para uma pequena variação de efeito térmico gerado e quantidade de substância analisada. Além disso, mudanças drásticas foram introduzidas nos procedimentos e praticidade da técnica devido ao avanço da sofisticação dos componentes digitais atrelado ao exponencial desenvolvimento da informática observado nas três últimas décadas. Os métodos tediosos para obtenção de dados calorimétricos estão sendo esquecidos, já que nos dias de hoje, computadores são utilizados para monitorar experimentos e armazenar dados experimentais, o que permite condições de avaliação dos resultados finais e pronta divulgação de resultados.

A titulação calorimétrica combina termoquímica e aplicação analítica permitindo a determinação não somente a variação de entalpia do sistema estudado, mas também a variação de energia de Gibbs e a variação de entropia do sistema. Utilizando técnicas de titulação calorimétrica, alguns estudos nesta direção, têm sido realizados, para obter o efeito térmico envolvido na interação de materiais híbridos funcionalizados com complexantes orgânicos e cátions divalentes de transição<sup>3,6,25,132</sup>.

No intuito, então, de analisar as intensidades dos efeitos térmicos envolvidos na sorção dos metais chumbo, cádmio e cobre nas superfícies organofuncionalizadas sintetizadas neste trabalho para a estimativa das estabilidades dos complexos resultantes e efetividade dos processos de sorção, foram realizadas titulações calorimétricas destes materiais híbridos contendo macrociclos orgânicos pendentos com as soluções aquosas dos cátions divalentes dos metais tóxicos. As variações de entalpia, energia de Gibbs e entropia dos sistemas foram determinadas pela aplicação da equação de Langmuir adaptada para a calorimetria, na qual algumas correlações foram estabelecidas.

## I.2. PARTE EXPERIMENTAL

### I.2.1 Reagentes e Solventes

Para a síntese do agente sililante 3-iodopropiltriethoxissilano (IPTS) foram utilizados o silano 3-cloropropiltriethoxissilano (CPTS) 95 % (Aldrich), iodeto de sódio anidro 99,5 % (Synth), acetona PA (Synth), como solvente, e éter etílico PA 99,5 % (Synth) para a purificação do IPTS formado. Os silanos CPTS e IPTS foram manuseados todo o tempo sob atmosfera inerte de gás nitrogênio devido à possibilidade de hidrólise dos grupos alcóxidos destes, quando expostos ao ar.

Os filossilicatos organofuncionalizados foram preparados a partir de nitrato de cobalto hexahidratado 99 % (Vetec), nitrato de níquel hexahidratado 97 % (Vetec), álcool etílico absoluto PA (Synth), hidróxido de sódio PA (Synth) e água desionizada Millipore *Mili-Q*<sup>®</sup>, todos sem prévia purificação.

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada a partir do tetraetilortossilicato (TEOS) 98 % (Aldrich), do copolímero tribloco plurônico P123 (PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>) (Aldrich) e ácido clorídrico PA 36,5-38 % (Synth).

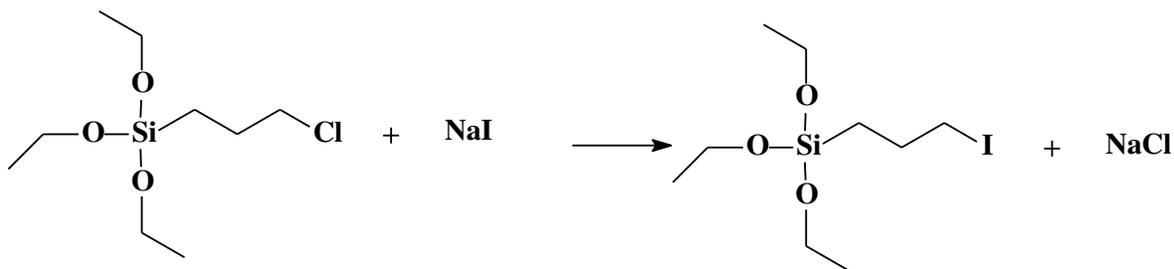
Os reagentes dietiliminodiacetato 98 % (Aldrich), cisteamina (Sigma), 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina 97 % (Aldrich), 1,3-dibromopropano 99 % (Sigma-Aldrich) e 1,2,3,4-diepoixibutano (Aldrich) foram utilizados nas modificações posteriores dos materiais iniciais, utilizando-se tolueno PA 99,5 % (Synth) como solvente.

Nos experimentos de sorção de metais tóxicos foram utilizadas soluções de água desionizada Millipore *Mili-Q*<sup>®</sup> contendo os sais nitrato de chumbo, nitrato de cádmio e nitrato de cobre em diferentes concentrações.

### I.2.2. Síntese do agente sililante 3-iodopropiltriethoxissilano

O silano precursor 3-iodopropiltriethoxissilano (IPTS) foi sintetizado a partir da reação entre o 3-cloropropiltriethoxissilano (CPTS) e quantidade em excesso de

iodeto de sódio (NaI), um esquema ilustrativo desta reação é mostrado na Figura I.2. Adicionaram-se a uma solução de iodeto de sódio em acetona contida em um balão de três bocas de 500 cm<sup>3</sup> sob agitação magnética, quantidade definida de CPTS. A mistura foi, então, deixada sob refluxo por 5 dias à temperatura de 343 K em atmosfera inerte de nitrogênio, sendo que nas primeiras horas de reação notou-se a formação de precipitado branco de NaCl no meio reacional. O sólido branco foi filtrado após o tempo estipulado sob atmosfera inerte e a acetona foi evaporada a 333 K sob fluxo de nitrogênio. O resíduo de iodeto de sódio foi, então, extraído do meio reacional usando quatro frações de éter etílico e filtrado sob atmosfera inerte. Por fim, éter etílico foi removido a 308 K sob fluxo de nitrogênio<sup>129,133</sup>.



**Figura I.2.** Reação entre CPTS e iodeto de sódio na formação do agente sililante IPTS.

### ***1.2.3. Síntese da SBA-15***

Primeiramente, em uma solução contendo 30,0 g de água desionizada e 120,0 g de uma solução de HCl 2 mol dm<sup>-3</sup>, foram dissolvidos 4,0 g do copolímero tribloco P123. Esta solução foi agitada a 308 K até total dissolução do polímero.

Mantendo-se as mesmas condições, adicionaram-se, gota a gota, 8,5 g do precursor tetraetilortossilicato (TEOS) e a mistura resultante foi mantida sob agitação magnética vigorosa a 308 K durante 2 h. A suspensão foi, então, transferida para uma autoclave de aço inox com copo de teflon e aquecida em um forno a 373 K sob condições estáticas por 24 h. Após este período o sólido final foi retirado da autoclave, filtrado, lavado com etanol e seco à temperatura ambiente por 24 h.

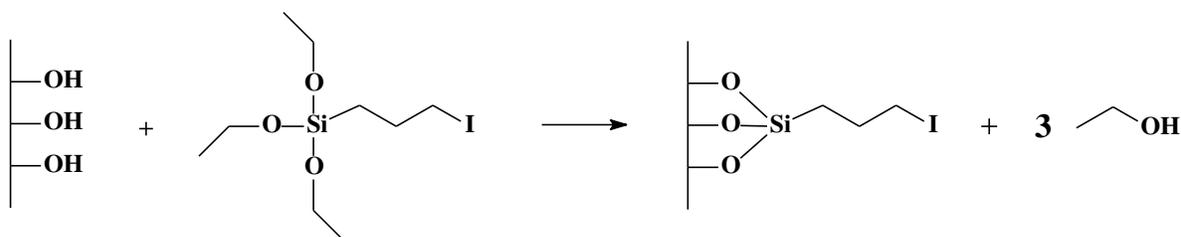
A remoção do agente direcionador foi realizada através de calcinação à temperatura de 823 K em um forno sob atmosfera oxidante durante 6 h, com rampa de aquecimento de  $3,3 \times 10^{-2} \text{ K s}^{-1}$  para evitar o colapso da estrutura porosa<sup>134</sup>. Esta sílica mesoporosa não funcionalizada é denominada neste trabalho de SBA-15.

#### ***1.2.4. Funcionalização da SBA-15 com grupos iodopropil***

Antes do processo de funcionalização, a sílica mesoporosa SBA-15 teve a superfície ativada, que é de fundamental importância para garantir que os grupos silanóis estejam acessíveis para as reações de modificação a que serão submetidos. O objetivo do procedimento de ativação é a eliminação de moléculas de água sorvidas na superfície do polímero por ligações de hidrogênio e também a remoção de impurezas que podem estar presentes<sup>18</sup>.

Nessa operação, a sílica mesoporosa preparada foi adicionada a 100 cm<sup>3</sup> de uma solução de HCl 0,10 mol dm<sup>-3</sup> e a suspensão resultante foi mantida sob agitação por 24 h. A sílica foi filtrada em funil de Büchner e lavada com água desionizada até que o filtrado apresentasse pH neutro. Por fim, o produto final foi seco a 423 K por 12 h em linha de vácuo.

A funcionalização da SBA-15 devidamente ativada com grupos iodopropil foi realizada pela adição de 17,44 g (52,0 mmol) de IPTS a uma suspensão de 10,0 g da sílica mesoporosa em tolueno seco. Esta reação foi realizada em atmosfera de gás nitrogênio seco, sob agitação mecânica a 343 K durante 72 h. O sólido produzido, denominado SI, foi filtrado, lavado com água desionizada e etanol e seco em linha de vácuo a 343 K durante 24 h<sup>7</sup>. Este processo de funcionalização da superfície da SBA-15 com o agente sililante 3-iodopropiltriétoxissilano é representado na Figura I.3.



**Figura I.3.** Funcionalização da superfície da SBA-15 com grupos iodopropil.

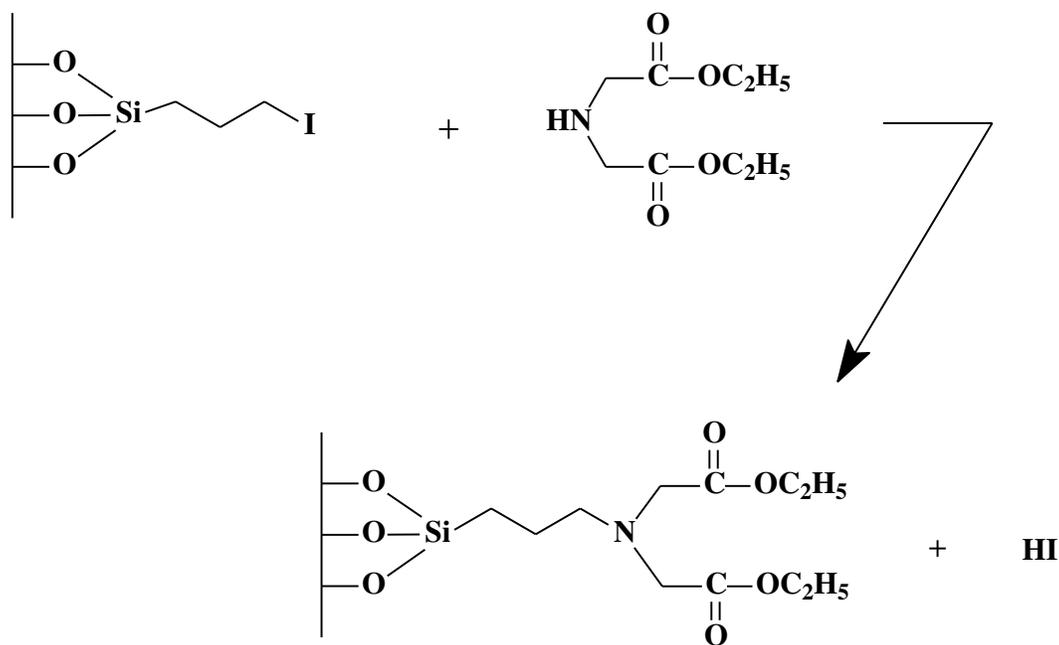
### ***1.2.5. Sílica mesoporosa funcionalizada com dietiliminodiacetato***

A funcionalização da sílica mesoporosa com grupos dietiliminodiacetato contendo centros básicos nitrogênio se deu pela reação do reagente dietiliminodiacetato com a sílica mesoporosa da família SBA-15 já funcionalizada com 3-iodopropiltrióxissilano, denominada anteriormente como SI.

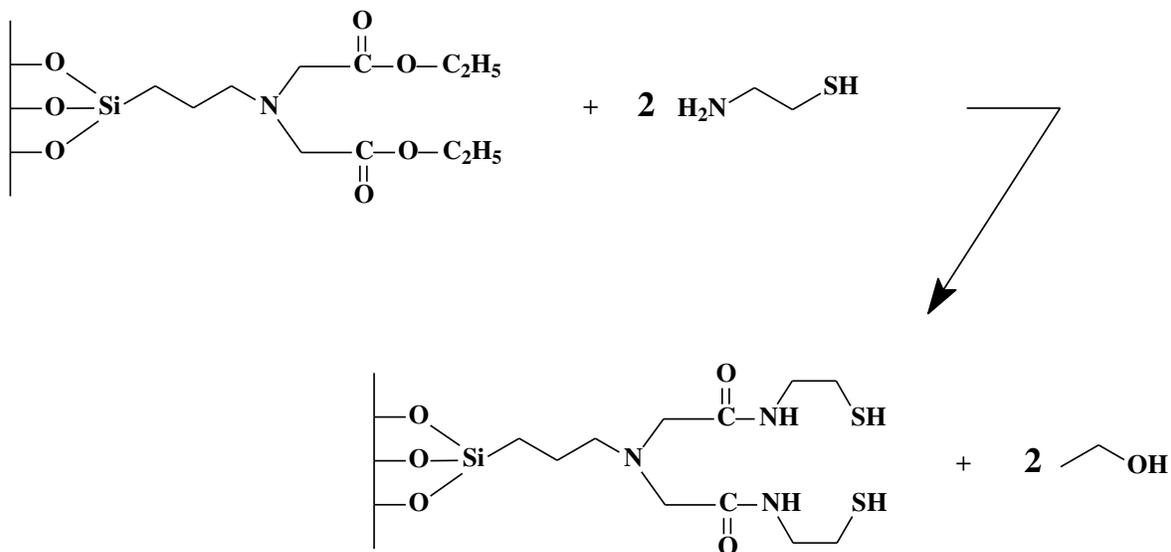
Para a síntese, uma quantidade de 10,0 g de SI foi suspensa em 50 cm<sup>3</sup> de tolueno seco em um balão de três bocas de 250 cm<sup>3</sup>. A esta suspensão foram adicionados 6,86 g (24,60 mmol) de dietiliminodiacetato e 0,90 g (9,10 mmol) de trietilamina, gota a gota. O sistema foi mantido em refluxo sob atmosfera inerte a 383 K durante 48 h. O sólido branco resultante foi lavado exaustivamente com água, solução de NaOH 0,025 mol dm<sup>-3</sup> e etanol em sistema Soxhlet e, posteriormente, seco em linha de vácuo por 24 h<sup>135</sup>. A formação deste novo material híbrido mesoporoso, denominado SD, é ilustrada na Figura I.4.

### ***1.2.6. Sílica mesoporosa funcionalizada com cisteamina***

Nesta síntese, adicionaram-se 2,49 g (21,84 mmol) de cisteamina a uma suspensão de 3,00 g de SD em 50,0 cm<sup>3</sup> de tolueno seco. Esse sistema foi mantido sob agitação e atmosfera inerte a 323 K durante 72 h. O sólido branco resultante foi filtrado, lavado com água desionizada e etanol em sistema Soxhlet e seco em linha de vácuo por 24 h a 323 K<sup>132</sup>. Esse material foi denominado SC e a reação de formação deste sólido é mostrada na Figura I.5.



**Figura I.4.** Incorporação da molécula de dietiliminodiacetato na estrutura da sílica mesoporosa.

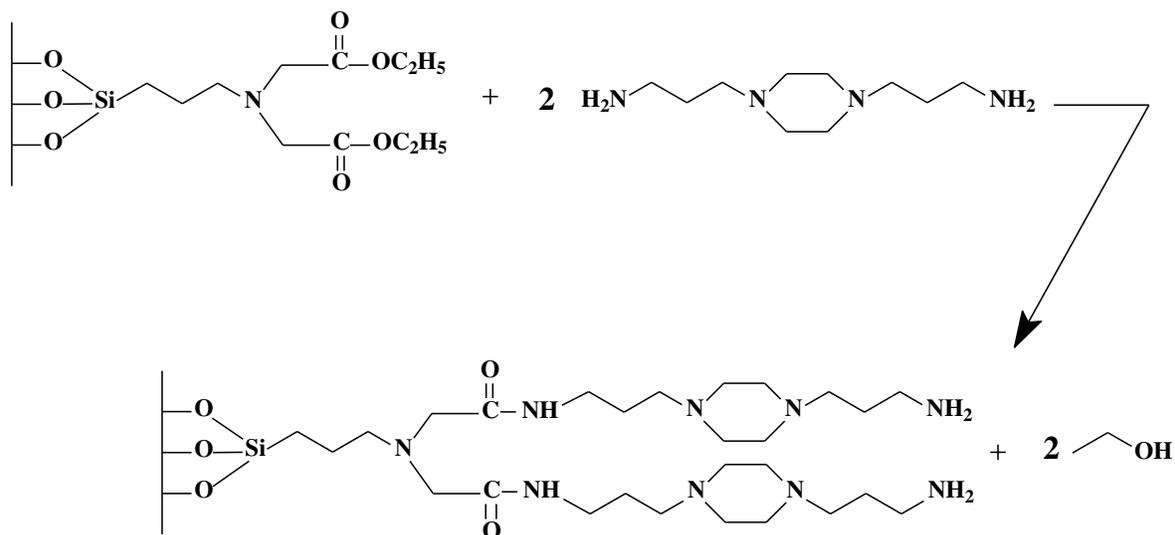


**Figura I.5.** Reação entre o material SD e cisteamina para a formação do híbrido mesoporoso SC.

### 1.2.7. Sílica mesoporosa funcionalizada com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina

A sílica mesoporosa funcionalizada com dietiliminodiacetato, SD, reagiu com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, conforme ilustrado na Figura I.6.

A síntese se realizou através da adição de 4,38 g (21,84 mmol) de 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina a uma suspensão de 3,00 g de SID em 50 cm<sup>3</sup> de tolueno seco. O sistema foi mantido sob refluxo, agitação e atmosfera inerte durante 72 h a 323 K. Após o tempo estipulado, o sólido formado foi filtrado, lavado com água e etanol, em sistema Soxhlet, e seco sob pressão reduzida durante 24 h a 323 K<sup>136</sup>, para formar o híbrido SP, como ilustrado na Figura I.6.

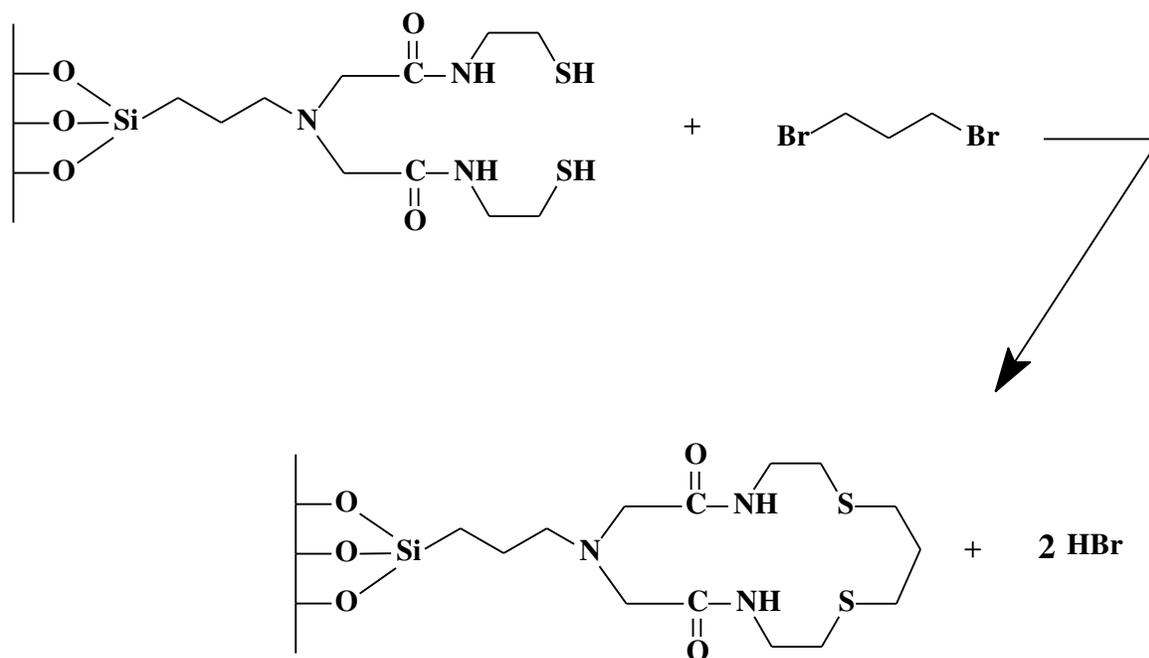


**Figura I.6.** Incorporação da molécula de 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina na estrutura da sílica mesoporosa.

### 1.2.8. Sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada com 1,3-dibromopropano

Uma amostra de 3,00 g de SC foi suspensa em 50 cm<sup>3</sup> de tolueno seco em um balão de três bocas de 500 cm<sup>3</sup> e foi adicionado 1,00 g (4,95 mmol) de dibromopropano, seguido de 0,27 g (2,70 mmol) de trietilamina, gota a gota, sob

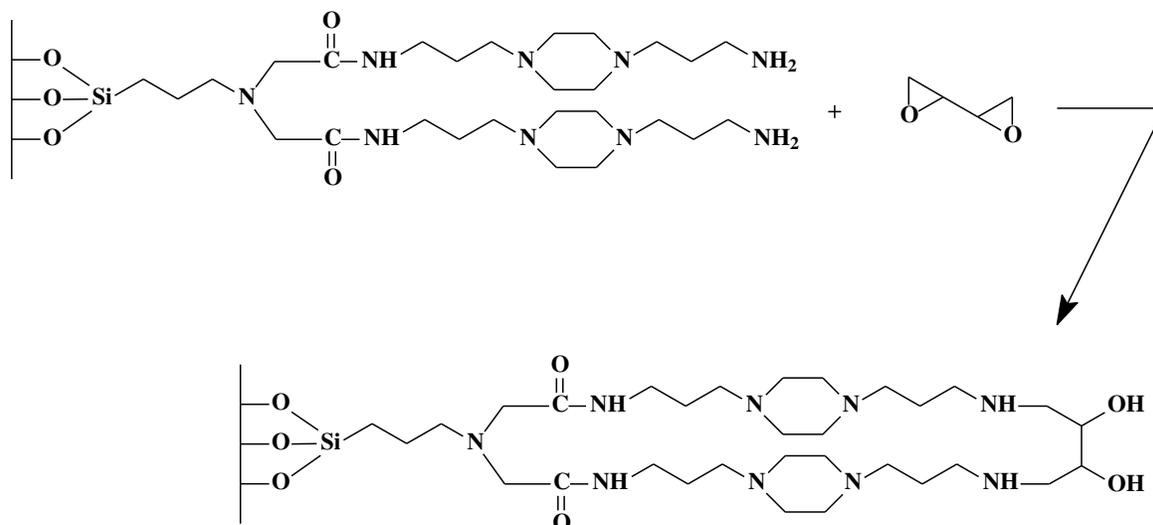
agitação mecânica e refluxo em atmosfera inerte durante 72 h a 323 K. O sólido resultante, que foi denominado SB, foi filtrado, lavado com água desionizada, solução de NaOH 0,025 mol dm<sup>-3</sup> e, por fim, com etanol em sistema Soxhlet, e, após lavagem, seco em linha de vácuo por 24 h<sup>136</sup>. Esta reação é mostrada na Figura I.7.



**Fig. I.7.** Incorporação da molécula de 1,3-dibromopropano nos novos híbridos.

### ***1.2.9. Sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada com 1,2,3,4-diepoxibutano***

Uma massa de 3,00 g de SP, foi suspensa em tolueno seco em um balão de três bocas de 500 cm<sup>3</sup>. A esta suspensão foram adicionados 0,50 g de 1,2,3,4-diepoxibutano e a mistura foi deixada sob agitação mecânica e refluxo em atmosfera inerte durante 72 h a 323 K. O sólido denominado SO foi filtrado, lavado com água desionizada, etanol em sistema Soxhlet e seco em linha de vácuo por 24 h. A reação de modificação é representada na Figura I.8.



**Figura I.8.** Incorporação da molécula de 1,2,3,4-diepoxybutano.

### ***1.2.10. Sínteses dos filossilicatos de cobalto e níquel organofuncionalizados***

Para as sínteses dos filossilicatos, primeiramente um novo agente sililante foi sintetizado pela adição, gota a gota através de um funil de adição, de 6,62 g (35,0 mmol) de dietiliminodiacetato (D) dissolvidos em 25,0 cm<sup>3</sup> de etanol seco a uma solução de 11,63 g (35,0 mmol) do 3-iodopropiltriétoxissilano em 25,0 cm<sup>3</sup> de etanol seco contida em um balão de fundo redondo de 250 cm<sup>3</sup>, seguido da adição de 1,77 g (17,5 mmol) de trietilamina, gota a gota. Esta solução resultante foi mantida sob refluxo em atmosfera inerte de nitrogênio durante 24 h.

Na síntese do filossilicato de cobalto, este novo agente sililante foi adicionado, gota a gota, a uma solução contendo 7,64 g (26,25 mmol) de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O em 100 cm<sup>3</sup> de etanol seco, agitada magneticamente sob aquecimento a 323 K. As quantidades adicionadas condizem com a relação Si/Co de 4/3 referente a um filossilicato de cobalto com estrutura 2:1 trioctaédrica. Terminada a adição do silano, um volume de 100 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de hidróxido de sódio 0,50 mol dm<sup>-3</sup> foi lentamente adicionado sob agitação, enquanto a temperatura foi mantida a 323 K, com a formação imediata de uma suspensão cinza que sofreu envelhecimento por 5 dias na mesma temperatura<sup>6</sup>. O

sólido foi filtrado, lavado com etanol em sistema Soxhlet e seco a 323 K por 12 h em linha de vácuo<sup>11</sup>. O material resultante foi denominado CoID.

O filossilicato de níquel funcionalizado com grupos dietiliminodiacetato foi obtido através do mesmo procedimento utilizando-se uma quantidade de 7,63 g (26,25 mmol) de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e este novo material foi denominado NiID.

Outros dois filossilicatos de cobalto e níquel foram sintetizados utilizando-se o mesmo procedimento, porém, desta vez, substituindo-se o IPTS por 8,43 g (35,0 mmol) de 3-cloropropiltrióxissilano para análise da eficiência da substituição nucleofílica de cloro por iodo nos graus de funcionalização dos sólidos resultantes<sup>137</sup>. Os materiais obtidos neste processo foram denominados CoCID e NiCID para os filossilicatos de cobalto e níquel, respectivamente.

### **I.2.11. Funcionalização do filossilicato de cobalto com cisteamina**

Uma massa de 3,00 g do filossilicato de cobalto previamente funcionalizado com dietiliminodiacetato (CoID) foi suspensa em tolueno seco em um balão de três bocas de 500 cm<sup>3</sup>. A esta suspensão foram adicionados 2,03 g de cisteamina e o sistema foi deixado sob agitação mecânica e refluxo em atmosfera inerte durante 72 h a 323 K<sup>10</sup>.

O sólido resultante, CoC, foi filtrado, lavado com etanol, água desionizada, e seco em linha de vácuo por 24 h. A reação de modificação da superfície é similar à mostrada na Figura I.5.

### **I.2.12. Funcionalização do filossilicato de cobalto com 1,3-dibromopropano**

Uma amostra de 3,00 g de CoC foi suspensa em 100 cm<sup>3</sup> de tolueno seco em um balão de três bocas de 500 cm<sup>3</sup> e foi adicionado 1,00 cm<sup>3</sup> de dibromopropano (B), seguido de 0,89 g (8,84 mmol) de trietilamina, gota a gota. O sistema foi deixado sob agitação mecânica e refluxo em atmosfera inerte durante 72 h a 323 K.

O sólido resultante, denominado CoB, foi filtrado, lavado com etanol, água desionizada e, por fim, com solução de NaOH  $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ , e, após lavagem, seco em linha de vácuo por 24 h<sup>45</sup>. A reação de modificação da superfície com 1,3-dibromopropano é similar à mostrada na Figura I.7.

### **I.2.13. Funcionalização de filossilicato de níquel com cisteamina e 1,3-dibromopropano**

As funcionalizações dos filossilicatos de níquel com as moléculas cisteamina e 1,3-dibromopropano foram executadas seguindo as mesmas condições e quantidades utilizadas para as funcionalizações dos filossilicatos de cobalto. Estes filossilicatos de níquel foram denominados NiC e NiB.

### **I.2.14. Funcionalização do filossilicato de cobalto com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina**

Uma massa de 3,00 g do filossilicato de cobalto previamente funcionalizado com dietiliminodiacetato (CoID) foi suspensa em tolueno seco em um balão de três bocas de  $500 \text{ cm}^3$ . A esta suspensão foram adicionados,  $2,00 \text{ cm}^3$  de 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina e o sistema foi deixado sob agitação mecânica e refluxo em atmosfera inerte durante 72 h a  $323 \text{ K}^{29}$ .

O sólido resultante, denominado CoP, foi filtrado, lavado com etanol, água desionizada, e seco em linha de vácuo por 24 h. A reação é semelhante à mostrada na Figura I.6.

### **I.2.15. Funcionalização do filossilicato de cobalto com 1,2,3,4-diepoxibutano**

Uma massa de 3,00 g do filossilicato de cobalto CoP foi suspensa em tolueno seco em um balão de três bocas de  $500 \text{ cm}^3$ . A esta suspensão foram

adicionados, 1,00 cm<sup>3</sup> de 1,2,3,4-diepoxibutano e o sistema foi deixado sob agitação mecânica e refluxo em atmosfera inerte durante 72 h a 323 K.

O sólido resultante, nomeado CoO, foi filtrado, lavado com etanol, água desionizada, e seco em linha de vácuo por 24 h<sup>29</sup>. A reação é similar à mostrada na Figura I.8.

### **I.2.16. Funcionalização de filossilicato de níquel com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina e 1,2,3,4-diepoxibutano**

As mesmas condições e quantidades de reagentes que foram utilizadas na funcionalizações do filossilicato de cobalto com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina e 1,2,3,4-diepoxibutano também foram usadas nas sínteses dos filossilicatos de níquel organofuncionalizados utilizando as mesmas moléculas.

Desta maneira, o filossilicato de níquel funcionalizado com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina e 1,2,3,4-diepoxibutano foram denominados NiP e NiO, respectivamente.

### **I.2.17 Caracterização dos Materiais**

#### *I.2.17.1. Análise Elementar*

As quantidades de cadeias orgânicas incorporadas nas sílicas mesoporosas e nos filossilicatos modificados foram determinadas através das percentagens em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio indicados pela análise elementar. O instrumento utilizado para as análises foi o analisador elementar *Perkin-Elmer* modelo 2400.

#### *I.2.17.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho*

Os espectros na região do infravermelho dos sólidos foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 40 varreduras, em um espectrofotômetro *BOMEM* série *MB* com transformada de Fourier. As pastilhas

analisadas foram preparadas utilizando-se uma relação de 100:1 entre brometo de potássio e as amostras dos materiais, visando melhores definições dos espectros obtidos. A amostra líquida do agente sililante 3-iodopropiltrióxissilano foi analisada em janelas de cloreto de sódio também com a resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### *1.2.17.3. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ e $^{29}\text{Si}$*

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos silanos líquidos 3-cloropropiltrióxissilano e 3-iodopropiltrióxissilano foram obtidos em soluções de  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  em um instrumento *Bruker Avance II 500 MHz* com janela espectral de 20 e 262,6 ppm para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Os tempos de aquisição e relaxação para  $^1\text{H}$  foram de 1,59 e 1 s, respectivamente, enquanto para  $^{13}\text{C}$  os tempos de aquisição e relaxação foram de 0,5 e 2 s. Os deslocamentos químicos foram relatados em partes por milhão (ppm) com relação ao pico referente ao tetrametilssilano (TMS).

Já, os espectros de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  dos sólidos organofuncionalizados foram gerados em um espectrômetro *Bruker Avance II 400* à temperatura ambiente, utilizando a técnica de polarização cruzada com rotação do ângulo mágico (CP/MAS). As amostras foram compactadas em um rotor de óxido de zircônio de 7 mm. As medidas foram realizadas nas frequências de 75,47 e 59,61 MHz para carbono e silício, respectivamente, com velocidade de rotação de 10 kHz e pulsos de repetição de 1 e 3 s e tempos de contato de 1 e 3 ms. Foram realizadas 22000 varreduras para o núcleo de silício e 19000 para carbono.

### *1.2.17.4. Termogravimetria*

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

### *1.2.17.5. Difratometria de Raios X*

Para a confirmação das estruturas lamelares dos filossilicatos foram realizadas análises dos difratogramas de raios X, com valores de  $2\theta$  entre  $1,4^\circ$  e  $70^\circ$ , obtidos através do instrumento *Shimadzu*, modelo *XRD-7000*. A velocidade de varredura aplicada foi de  $1,00 \times 10^{-2} \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$ , utilizando uma fonte de radiação Cu-K $\alpha$  a 45 kV e 30 mA, com comprimento de onda de 0,154 nm.

### *1.2.17.6. Microscopia Eletrônica de Varredura*

As micrografias dos materiais preparados foram obtidas por detecção de elétrons secundários em um microscópio eletrônico de varredura modelo *JEOL 6360-LV*, sob vácuo, com aceleração do feixe de 20 kV. As amostras foram suportadas em porta-amostras de cobre após dispersão destas em acetona por sonicação. Após o preparo, as amostras sofreram metalização com ouro para então, serem analisadas.

### *1.2.17.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão*

As micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão foram adquiridas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O microscópio utilizado foi o *JEM 2100 FEG* com tensão de aceleração de 200 kV. Para tanto, as amostras foram suspensas em álcool isopropílico em um banho ultrassom e depositadas sobre um filme fino de carbono, este depositado sobre uma grade de cobre.

### *1.2.17.8. Espalhamento de raios X a baixos ângulos*

As sílicas mesoporosas foram analisadas por espalhamento de raios X a baixos ângulos na linha de luz D11-A-SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brasil, usando  $\lambda = 0,1608 \text{ nm}$  em ângulos de incidência de  $0,14$  a  $4^\circ$ .

### ***1.2.17.9. Adsorção-dessorção de nitrogênio***

As análises de adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas no equipamento *Autosorb I - Quantachrome Instruments* a 77 K. As amostras foram previamente tratadas a 423 K por 12 h. O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi empregado para o cálculo das áreas superficiais específicas, enquanto as distribuições de diâmetro de poros foram obtidas pelos dados das curvas de dessorção pelo método Barrett-Joiner-Halenda (BJH).

### ***1.2.18. Sorção de metais tóxicos***

O método da batelada foi usado para as medidas de sorção de íons chumbo, cádmio e cobre em meio aquoso. Para isto, amostras de aproximadamente 20 mg dos materiais a serem analisados foram suspensas em 25 cm<sup>3</sup> de soluções de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> com concentrações que variavam de 1,2 x 10<sup>-4</sup> a 7,0 x 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>, contidas em frascos de polipropileno. Os valores adequados das concentrações destas soluções diluídas foram previamente calculados com base nos valores de densidade de grupos imobilizados, indicados por análise elementar. As suspensões foram mecanicamente agitadas em banho termostatizado a 298 K ± 1 K durante 6 h, para garantir que este sistema atingisse o equilíbrio, de acordo com experimentos cinéticos de adsorção realizados previamente<sup>7</sup>.

Após este processo, as misturas foram centrifugadas e as concentrações finais dos sobrenadantes foram determinadas por espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP-OES), em aparelho *Perkin-Elmer 3000DV*. Desta maneira foi, então, possível determinar o número de moles de íons sorvidos nas matrizes por grama do material ( $N_f$ ) através da diferença entre o número de moles iniciais ( $n_i$ ) e o número de moles no equilíbrio do processo ( $n_s$ ), dividida pela massa de cada amostra.

$$N_f = (n_i - n_s) / m$$

O tratamento matemático para os dados obtidos pelo método da batelada foi realizado através do modelo de Langmuir. A equação de Langmuir é dada pela Equação I.1.

$$N_f = \frac{N^s b C_s}{1 + b C_s} \quad (\text{Equação I.1})$$

Nessa expressão  $N_f$  é a quantidade de espécies de soluto sorvidas por massa de sorvente,  $C_s$  é a concentração de soluto do processo no equilíbrio,  $b$  é a própria constante de equilíbrio e representa a afinidade entre a superfície e o soluto e  $N^s$  é o número de moles de soluto necessário para a formação da monocamada, ou seja, a capacidade máxima de sorção<sup>96</sup>.

O número de moles de íons necessário para a formação da monocamada ( $N^s$ ) e a constante de equilíbrio de sorção ( $b$ ) para cada matriz foram determinados pela regressão não-linear das isotermas de Langmuir geradas utilizando o *software* Origin® versão 8.0<sup>18</sup>.

### **I.2.19. Calorimetria**

Foram realizadas titulações calorimétricas dos materiais sintetizados com soluções de nitrato de chumbo, cádmio e cobre  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  em um calorímetro isotérmico da Thermometric, modelo LKB 2277, mostrado na Figura I.9, para a determinação da energia envolvida nessas interações. Pesaram-se, aproximadamente, 20 mg de cada amostra no vaso calorimétrico, e  $2,0 \text{ cm}^3$  de água desionizada foram adicionados. O vaso calorimétrico foi acoplado à torre do sistema e inserido no canal do equipamento. O sistema foi agitado vigorosamente e o controle de temperatura foi realizado com o auxílio de um banho termostatizado a  $(298,15 \pm 0,20) \text{ K}$ . Após a estabilização do canal do equipamento, foram realizadas vinte e uma adições de  $20 \mu\text{L}$  da solução de íons chumbo, cádmio e cobre, separadamente. O efeito térmico da diluição da solução

de cobre em água também foi determinado por titulação calorimétrica e descontado do valor integral<sup>25,138</sup>. Através da equação modificada de Langmuir adaptada para a calorimetria, descrita pela Equação 1.2, os valores de entalpia dos processos ( $\Delta H$ ), assim como os valores de variação de energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) e variação de entropia ( $\Delta S$ ), foram calculados:

$$\sum \Delta_r H = \frac{\Delta_{mono} H \Theta \sum X}{1 + \Theta \sum X} \quad (\text{Equação 1.2})$$

sendo que X corresponde à fração molar do íon metálico em solução no equilíbrio do processo, após cada adição de titulante,  $\Delta_{mono} H$  é a entalpia associada à formação da monocamada de cátions na superfície ( $J g^{-1}$ ),  $\Theta$  é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e  $\Delta_r H$  representa a entalpia específica do processo iterativo<sup>13</sup>.



(a)

(b)

**Figura 1.9.** Fotos da torre de titulação contendo a cela de reação (a) e do calorímetro isotérmico da Thermometric, modelo *LKB 2277* utilizado nas medidas de titulação calorimétricas (b).

### I.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os híbridos sintetizados para serem aplicados na sorção dos metais tóxicos chumbo, cádmio e cobre foram sintetizados por reações sucessivas nas superfícies de sílicas mesoporosas da família SBA-15 e filossilicatos organofuncionalizados de cobalto e níquel no intuito de deixar pendentes nestas estruturas macrociclos orgânicos contendo centros básicos enxofre, nitrogênio e oxigênio, que servem como centros quelantes para a sorção dos metais tóxicos em questão.

O processo de funcionalização se deu início pelo uso do agente sililante 3-iodopropiltrióxissilano, que, por sua vez, foi obtido através da reação de substituição nucleofílica do cloro na extremidade do silano comercial 3-cloropropiltrióxissilano por iodo, pela ação do iodeto de sódio.

A sílica mesoporosa SBA-15 pura reagiu diretamente com o 3-iodopropiltrióxissilano (IPTS) para que sua superfície ficasse coberta com grupos iodopropil, enquanto os filossilicatos de cobalto e níquel foram obtidos através da reação de hidrólise e condensação entre os sais de cobalto e níquel e um agente sililante formado pela interação entre o IPTS e dietiliminodiacetato através do processo sol-gel, sendo que nesta síntese, este novo agente sililante formado tem a função de agir como direcionador além de ser a fonte de silício da estrutura.

Os próximos passos foram reagir a sílica mesoporosa contendo grupos iodopropil com dietiliminodiacetato, fazendo com que esta sílica carregasse os mesmos grupos funcionais dietiliminodiacetato dos filossilicatos de cobalto e níquel iniciais. Os híbridos contendo grupos dietiliminodiacetato pendentes são, por algumas vezes, denominados no texto de híbridos precursores. A partir de então duas rotas distintas foram seguidas para que se obtivessem dois tipos diferentes de macrociclos orgânicos pendentes nestes sólidos.

A primeira rota consistiu em reagir os materiais contendo grupos dietiliminodiacetato pendentes (híbridos precursores) com cisteamina (ou 2-aminoetanotiol), deixando pendentes grupos orgânicos contendo centros básicos

nitrogênio e enxofre, seguido de reação com 1,3-dibromopropano (B) com objetivo de formar ciclos orgânicos pela substituição nucleofílica dos átomos de bromo (grupo de saída) na extremidade desta molécula pelos centros básicos dos grupos pendentos.

Na segunda rota, os híbridos contendo grupos dietiliminodiacetato reagiram com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina (P), que é uma molécula contendo quatro átomos de nitrogênio. A ciclização neste caso, foi feita reagindo-se os sólidos resultantes com 1,2,3,4-diepoxibutano, deixando pendentos ciclos orgânicos contendo sítios básicos nitrogênio e oxigênio.

Durante algumas passagens do texto, os sólidos funcionalizados com cisteamina e 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina são denominados híbridos ou materiais intermediários, pois contém cadeias pendentos que sofrem reações posteriores e os sólidos já com os macrociclos pendentos são chamados de híbridos ou materiais finais.

A duas rotas distintas empregadas levaram à formação de duas classes de materiais com misturas de centros básicos: uma contendo sítios básicos nitrogênio e enxofre, apropriados para a sorção de cátions metálicos mais moles, como o cádmio, e outra contendo sítios básicos oxigênio, que são apropriados para a sorção de cátions metálicos de caráter mais duro, como o cobre. Para a avaliação do caráter energético envolvido nestas interações, por final, realizaram-se experimentos de titulação calorimétrica dos sólidos com soluções aquosas dos metais tóxicos chumbo, cádmio e cobre.

Para um melhor entendimento, as apresentações dos resultados obtidos nesta parte do trabalho (*Capítulo I*) serão separadas em cinco seções, sendo que, na primeira, serão apresentadas as caracterizações do agente sililante inicial 3-iodopropiltrióxissilano, seguido de uma destinada apenas aos resultados de caracterização das sílicas mesoporosas modificadas. A seção seguinte reportará as caracterizações dos filossilicatos de cobalto e níquel organofuncionalizados, já os experimentos de sorção e os resultados da calorimetria serão os temas das duas seções subsequentes.

### ***1.3.1. Agente sililante 3-iodopropiltriétoxissilano***

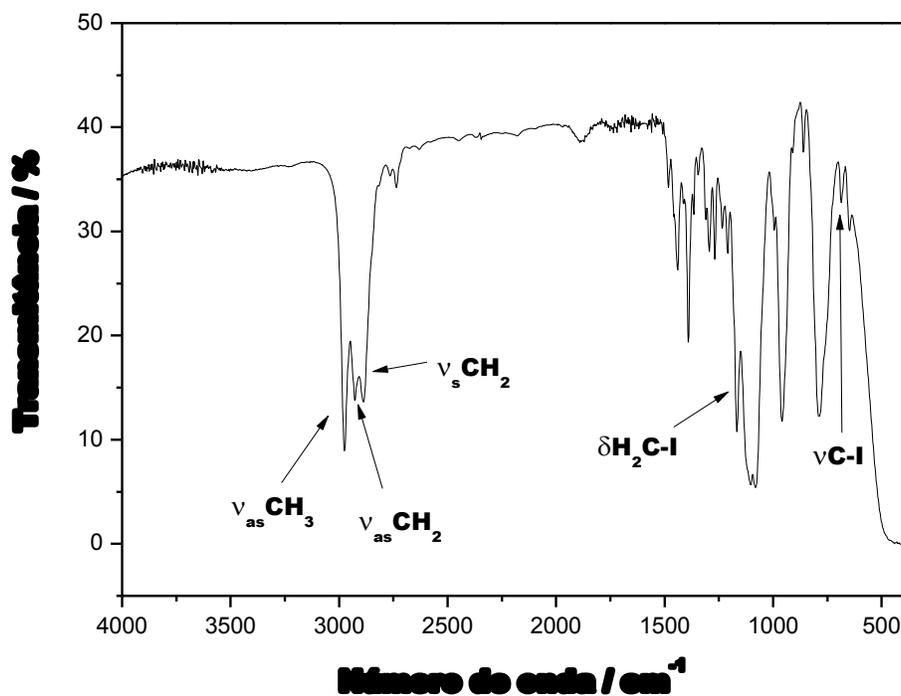
O agente sililante 3-iodopropiltriétoxissilano (IPTS) foi sintetizado pela substituição nucleofílica do átomo de cloro por iodo no silano comercial 3-cloropropiltriétoxissilano (CPTS) através da reação deste com iodeto de sódio (NaI) usando acetona como solvente. Durante a reação ocorre a precipitação de cloreto de sódio (NaCl), já que este não é solúvel em acetona como o NaI, o que favorece a formação do produto desejado, mesmo sendo o iodeto um melhor grupo abandonador que o cloreto em substituições nucleofílicas<sup>77,129,133</sup>.

O iodo é um grupo retirante muito melhor que o cloro em substituições nucleofílicas. Portanto, este procedimento inicial foi feito com o intuito de promover maiores graus de funcionalização nos sólidos derivados formados pelas substituições nucleofílicas do iodo nas extremidades das cadeias iodopropil com moléculas orgânicas contendo centros básicos, que agem como nucleófilos nestas reações. O sucesso da síntese de formação do silano IPTS foi confirmado pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética dos núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

A espectroscopia na região do infravermelho é um método físico rápido e econômico usado frequentemente para a determinação das relações qualitativas entre espécies. Esta técnica foi de grande utilidade, neste caso, para a caracterização do agente sililante proposto, já que o seu respectivo espectro indica a presença de bandas referentes às vibrações das ligações de grupos funcionais que compõem a molécula do 3-iodopropiltriétoxissilano. O espectro de infravermelho do silano líquido 3-iodopropiltriétoxissilano sintetizado de cor amarela é exibido na Figura I.10.

Dentre as principais bandas que são observadas neste espectro estão aquelas localizadas em de 2974, 2928 e 2887  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos das ligações C-H que compõe a cadeia orgânica do silano. Estas bandas são referentes aos estiramentos assimétricos dos grupos metil que compõem os grupos alcóxido do silano, aos estiramentos assimétricos dos grupos metileno da cadeia iodopropil e aos estiramentos simétricos destes grupos metileno,

respectivamente<sup>139</sup>. Outra banda que comprova a identidade do produto formado encontra-se em  $1110\text{ cm}^{-1}$  e está relacionada ao estiramento das ligações C-O dos grupos alcóxido.



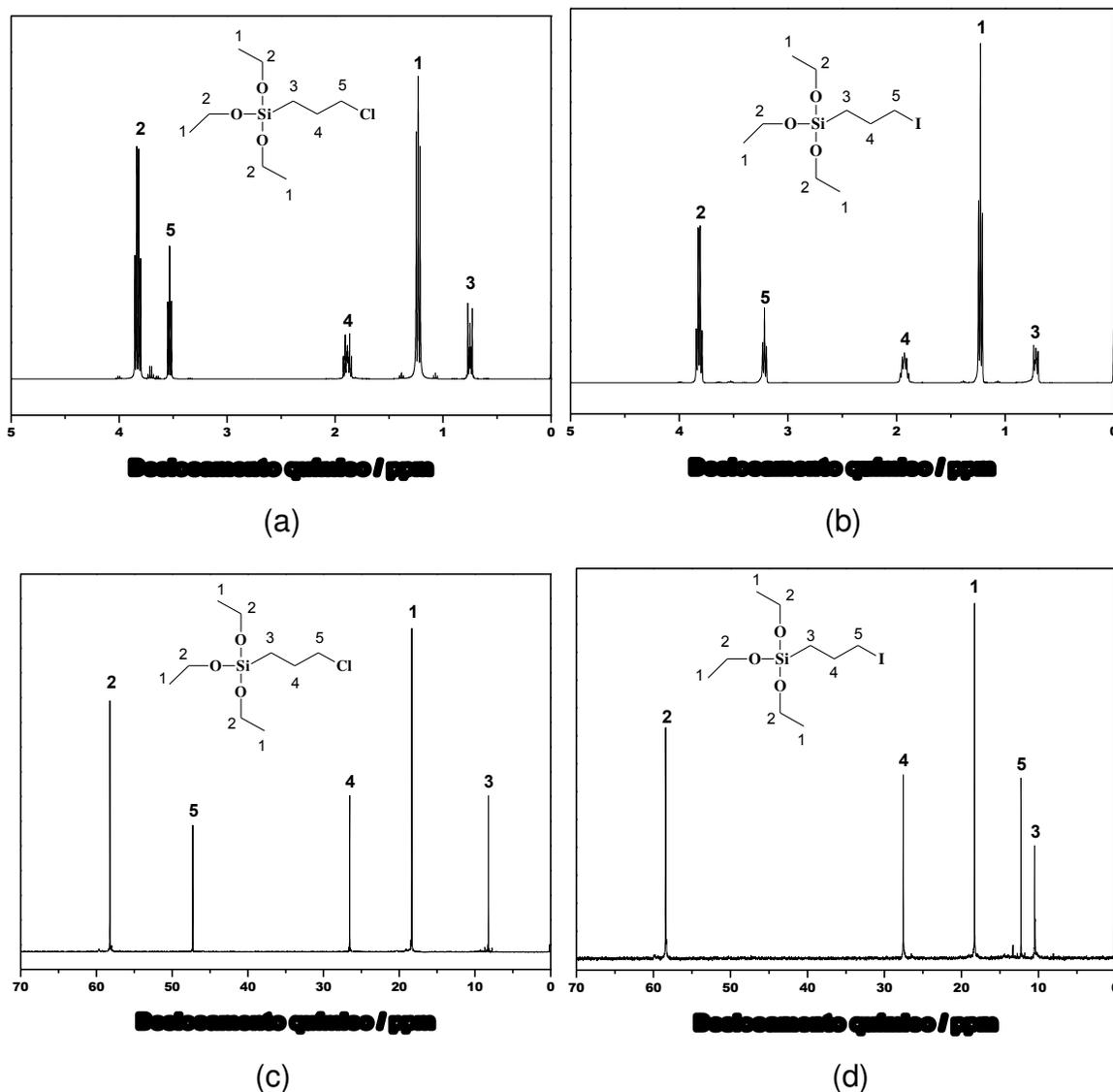
**Figura I.10.** Espectro na região do infravermelho do agente silante líquido 3-iodopropiltriétoxissilano.

Uma evidência ainda mais conclusiva a respeito da troca do cloro pelo iodo na reação de CPTS com NaI vem da identificação de bandas características de vibrações de grupos contendo átomos de iodo, como a banda localizada em  $1167\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação das ligações  $\text{H}_2\text{C-I}$ , enquanto que em  $687\text{ cm}^{-1}$  o espectro exibe a banda atribuída aos estiramentos da ligação  $\text{C-I}$ <sup>77</sup>.

A caracterização de IPTS também foi efetuada por ressonância magnética nuclear dos núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , cujos espectros são mostrados na Figura I.11, juntamente com os espectros do precursor CPTS.

O espectro de próton do 3-cloropropiltriétoxissilano exibe um triplete em 0,75 ppm (3) que corresponde aos hidrogênios do grupo metileno ligado ao átomo de silício, um outro triplete localizado em 1,30 ppm no espectro (1) é atribuído aos hidrogênios dos grupos metil presentes nas extremidades dos grupos etóxido. Já

com um deslocamento químico de 1,92 ppm (4) há a presença de um quinteto devido aos grupos metileno posicionados no meio da cadeia orgânica do grupo propil e também um triplete em 3,52 ppm (5) atribuído aos hidrogênios do grupo metileno ligado ao átomo de cloro. Por fim, observa-se também um quarteto posicionado em 3,90 ppm no espectro (2) devido aos grupos metileno ligados ao átomo de oxigênio do grupo alcóxido<sup>139,140</sup>, conforme mostra a estrutura inserida na Figura I.11.



**Figura I.11.** Espectros de RMN dos núcleos de <sup>1</sup>H (a) e (b) e de <sup>13</sup>C (c) e (d) de CPTS e de IPTS.

Após a reação de substituição, o espectro de próton do 3-iodopropiltrióxissilano apresenta sinais de deslocamento químico em regiões muito próximas às daquelas do CPTS devido às similaridades das duas moléculas. A única exceção é o pico que aparece em 3,22 ppm (5) atribuído aos prótons dos grupos metileno ligados ao iodo no espectro do produto e a quase completa supressão do pico em 3,52 ppm, observado anteriormente no espectro de CPTS. O deslocamento deste pico para menores valores de deslocamento químico reflete a troca do cloro pelo átomo menos eletronegativo de iodo, conferindo uma maior blindagem dos prótons em questão, comprovando a efetividade da reação de substituição. Entretanto, nota-se que não houve uma completa conversão, pois ainda existe um pico residual em 3,52 ppm, ao mesmo passo em que os outros picos apresentam-se como multipletes, inferindo que o produto final trata-se de uma mistura de IPTS com uma pequena quantidade de CPTS residual. Essa quantidade pôde ser medida através da integração do sinal residual em 3,52 ppm no espectro de IPTS, que quando relacionado com os demais picos indica um grau de substituição nucleofílica de 98 %.

Os espectros de carbono do precursor CPTS e do produto IPTS também vêm confirmar a reação de substituição dos halogênios. Ambos os espectros exibem picos bem definidos em deslocamentos químicos nas regiões de 12,27; 18,32; 27,56 e 58,41 ppm, cujas relações com os carbonos das cadeias carbônicas destes silanos são explicitadas pelas estruturas numeradas inseridas nos espectros. Mais uma vez a diferença entre os dois espectros é dada pelos picos referentes aos carbonos ligados aos halogênios, que aparecem em 47,33 e 10,51 ppm nos espectros de CPTS e IPTS, respectivamente, mostrando a devida substituição do cloro pelo iodo. Este deslocamento para valores bem menores de deslocamento químico, quando comparado com o efeito gerado no espectro de próton, é previsto pelo fenômeno conhecido como efeito do átomo pesado, que acompanha a troca do halogênio cloro pelo átomo pesado iodo, que ocupa o quinto período da tabela periódica<sup>139</sup>.

### ***1.3.2 Híbridos mesoporosos***

Nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização dos híbridos mesoporosos formados a partir da SBA-15.

Resultados de análise elementar, listados na Tabela I.1, indicaram as percentagens em massa de átomos de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) nos híbridos sintetizados. Estes resultados são fundamentais para a determinação das quantidades existentes de grupos funcionais e, conseqüentemente, de cadeias orgânicas pendentes nos materiais. Esta quantidade é aqui denominada grau de funcionalização (G) e reflete a quantidade em milimol de cadeias orgânicas presentes em 1,0 g de material, sendo calculado dividindo-se o valor de percentagem em massa de determinado elemento pela massa atômica deste.

Para a determinação de G das sílicas mesoporosas funcionalizadas com cisteamina, tomou-se o teor de enxofre como base, sendo que este tende a refletir as quantidades de cadeias carbônicas onde ocorreu a reação com cisteamina. Já no caso das demais sílicas, os valores de G foram adquiridos a partir das quantidades de nitrogênio, já que estes são inseridos pela incorporação de dietiliminodiacetato e 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, que não possuem átomos de enxofre. O grau de funcionalização do híbrido SI, por sua vez, foi estimado através da quantidade de carbono já que não existem heteroátomos em suas cadeias pendentes. Esta última medida corresponde a uma estimativa, pois há a possibilidade de existir grupos alcóxido pendentes nos materiais que não sofreram hidrólise durante o processo de funcionalização.

Além de indicarem a devida incorporação das cadeias orgânicas por revelarem a presença de átomos de carbono, nitrogênio ou enxofre e os graus de funcionalização obtidos, os resultados de análise elementar são de grande valia no presente estudo, pois ainda indicam quantas cadeias orgânicas pendentes nos materiais precursores sofreram reações nas etapas sucessivas de funcionalização para a formação dos híbridos finais.

**Tabela I.1.** Percentuais em massa de carbono (C), nitrogênio (N), enxofre (S), quantidades molares de nitrogênio ( $I_N$ ) e enxofre ( $I_S$ ) dispersos na superfície e grau de funcionalização (G) das sílicas (Sil) mesoporosas modificadas.

Sil	C / %	N / %	S / %	$I_N$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$I_S$ (mmol g <sup>-1</sup> )	G / mmol g <sup>-1</sup>
SI	6,54	-	-	-	-	1,82
SD	11,42	1,17	-	0,84	-	0,84
SC	8,86	1,99	2,86	1,42	0,89	0,45
SP	17,64	4,91	-	3,51	-	0,39
SB	9,83	1,72	2,44	1,23	0,76	0,38
SO	18,39	3,24	-	2,31	-	0,26

O grau de funcionalização da sílica mesoporosa funcionalizada com grupos iodopropil, SI, através da pós-funcionalização apresentou-se bastante satisfatório, já que este é superior a valores encontrados em outras publicações em que realizam-se funcionalizações de sílicas mesoporosas<sup>141,142</sup>. Como exemplo, a funcionalização da SBA-15 com tiouréia<sup>141</sup> levou a um grau de funcionalização de 1,25 mmol g<sup>-1</sup>, enquanto o grau de funcionalização para a modificação de sílica mesoporosa do tipo HMS (*hexagonal mesoporous sílica*) com grupos amino e acetilacetato de cobre<sup>142</sup> foi de 1,34 mmol g<sup>-1</sup>. Este resultado reflete bem o fato de que a molécula de IPTS é relativamente pequena quando comparada com outros grupos orgânicos ancorados<sup>141</sup> e de que as dimensões dos poros da SBA-15 possibilita a difusão destas espécies na estrutura.

Quando se reage SI com moléculas de dietiliminodiacetato na etapa seguinte, nota-se que estas não reagem com a totalidade das cadeias iodopropil dispersas na estrutura da sílica, já que há uma diminuição no grau de funcionalização em SD. Este decréscimo pode estar relacionado a certo bloqueio na entrada dos poros da SBA-15 pelos grupos orgânicos pendentes, dificultando o acesso àqueles grupos funcionais localizados no interior destes poros<sup>30,64</sup>.

Os resultados de análise elementar também mostram o aumento das quantidades de sítios básicos nitrogênio e enxofre inseridos nas cadeias pendentes nas etapas sequenciais de reação com 1,4-bis(3-

aminopropil)piperazina e cisteamina, respectivamente, comprovando a incorporação destas moléculas na estrutura. Em contrapartida, estes valores sofreram uma diminuição com a incorporação das moléculas de 1,3-dibromopropano e 1,2,3,4-diepoxibutano com concomitante aumento das quantidades de carbono já que estas moléculas não introduzem sítios básicos aos materiais.

Analisando-se todas as sílicas mesoporosas funcionalizadas, nota-se que a incorporação de cisteamina resultou em maiores graus de funcionalização devido ao menor volume desta com relação a 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina e que os graus de funcionalização sempre decrescem após as sucessivas etapas de funcionalização devido àquele mesmo bloqueio gerado pela presença de grupos orgânicos nas extremidades dos poros, citado anteriormente, fazendo com que o acesso aos grupos funcionais no interior dos poros seja dificultado<sup>30,74</sup>.

Para a caracterização estrutural e definição dos planos característicos das sílicas mesoporosas derivadas da SBA-15 utilizou-se a técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS – do inglês *small angle X-ray scattering*). As curvas de SAXS dos materiais SBA-15, SI e SD são mostradas na Figura I.12, enquanto as curvas dos híbridos SC, SP, SB e SO são exibidas na Figura I.13. As curvas de SAXS de todas as sílicas mesoporosas modificadas apresentam de quatro a cinco reflexões, designadas como (100), (110), (200), (210) e (300), características da simetria hexagonal do grupo  $P6mm$ , indicando que tanto a SBA-15 pura e as amostras funcionalizadas possuem mesoestrutura bidimensional com alto grau de ordem estrutural<sup>7,135</sup>. A presença destes planos em todos os espectros infere, também, que as diferentes etapas de funcionalização não imprimiram danos à rede da sílica mesoporosa, pois os picos referentes a estes planos permanecem nas mesmas posições do espectro e as intensidades dos sinais se mantêm<sup>143</sup>.

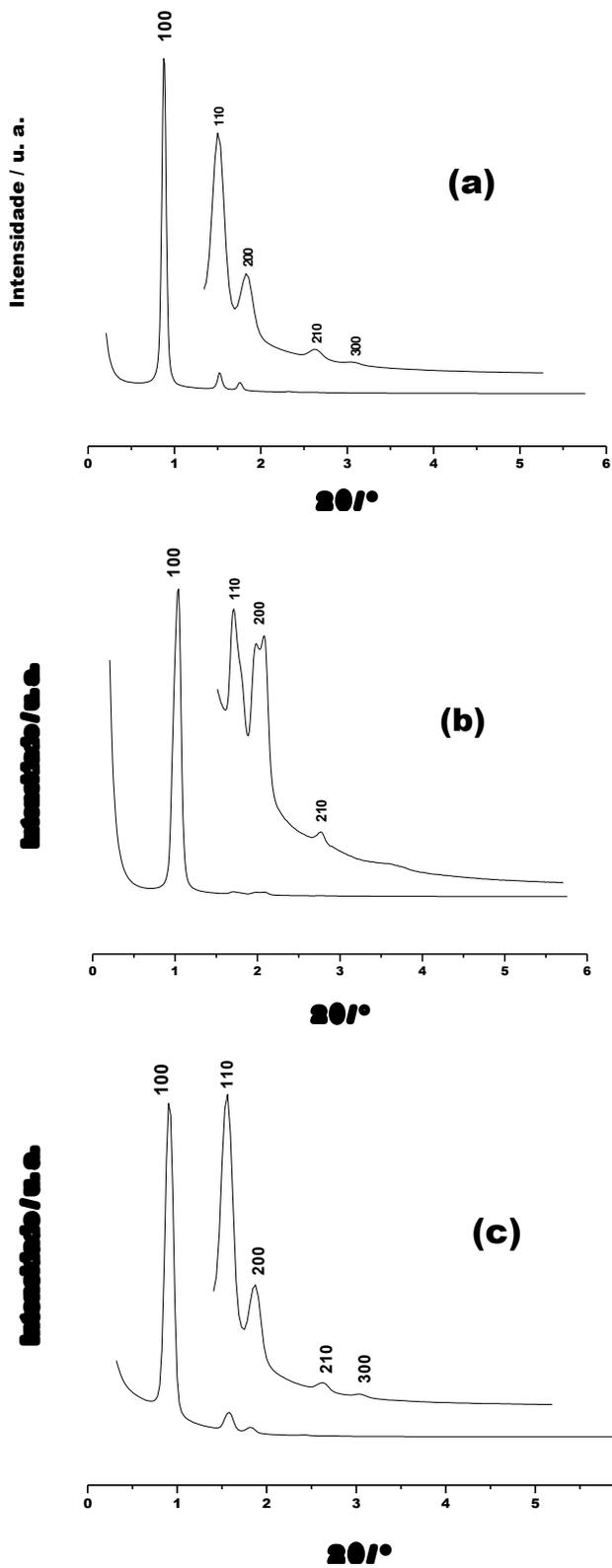
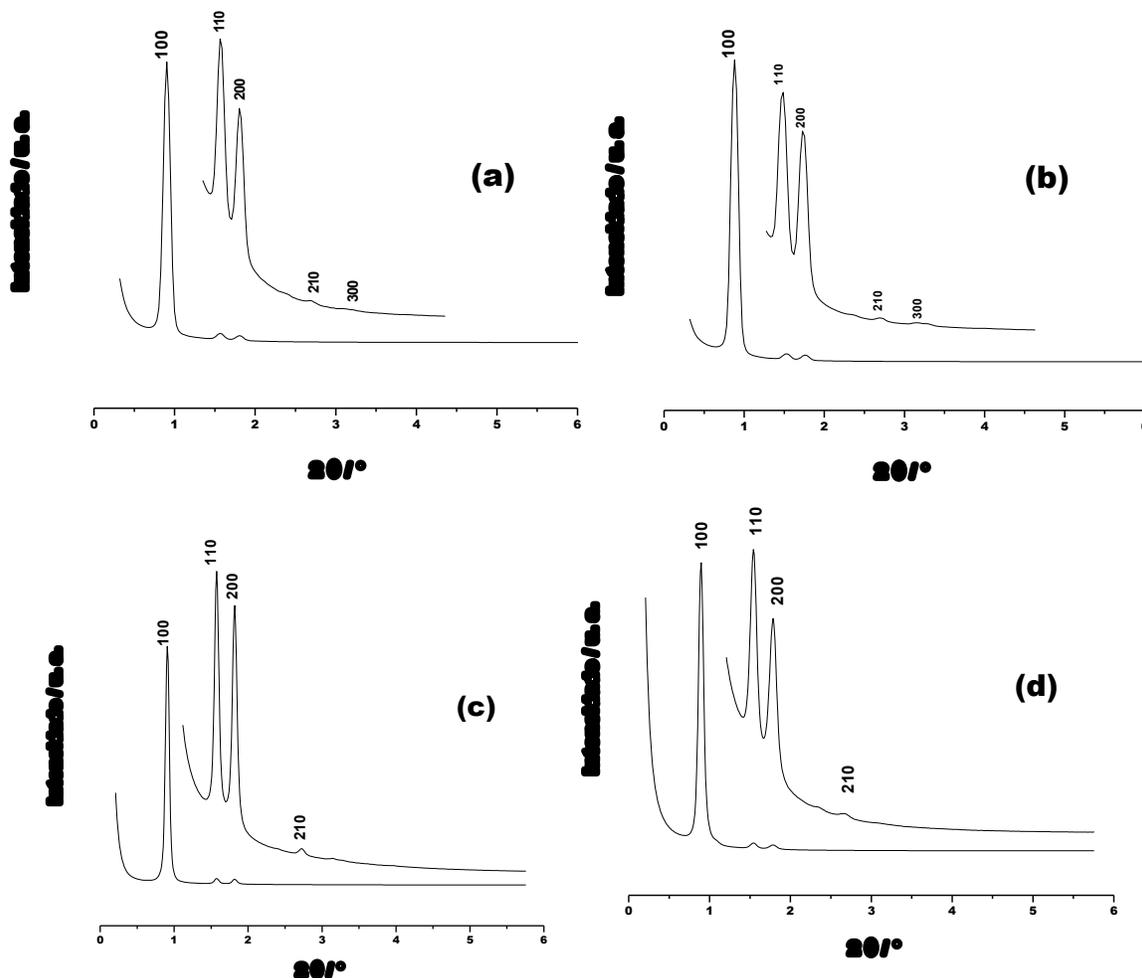


Figura I.12. Curvas de SAXS das sílicas SBA-15 (a), SI (b) e SD (c).



**Figura I.13.** Curvas de SAXS das sílicas SC (d), SP (e), SB (f) e SO (g).

Para uma caracterização estrutural ainda mais completa dos sólidos mesoporosos é necessário que estes sejam avaliados através da técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio, que, além de confirmar a devida natureza mesoporosa dos sólidos através de suas isotermas, ainda fornece os valores de área superficial, volume e diâmetros de poros, que são características relevantes para um sólido sorvente em processos de sorção.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio da SBA-15 e de seus derivados, mostradas na Figura I.14, possuem comportamento irreversível do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, e histerese H1 com ramos paralelos e aproximadamente verticais, que são características associadas a materiais mesoporosos com poros cilíndricos bem definidos e tamanhos uniformes<sup>144</sup>. Os

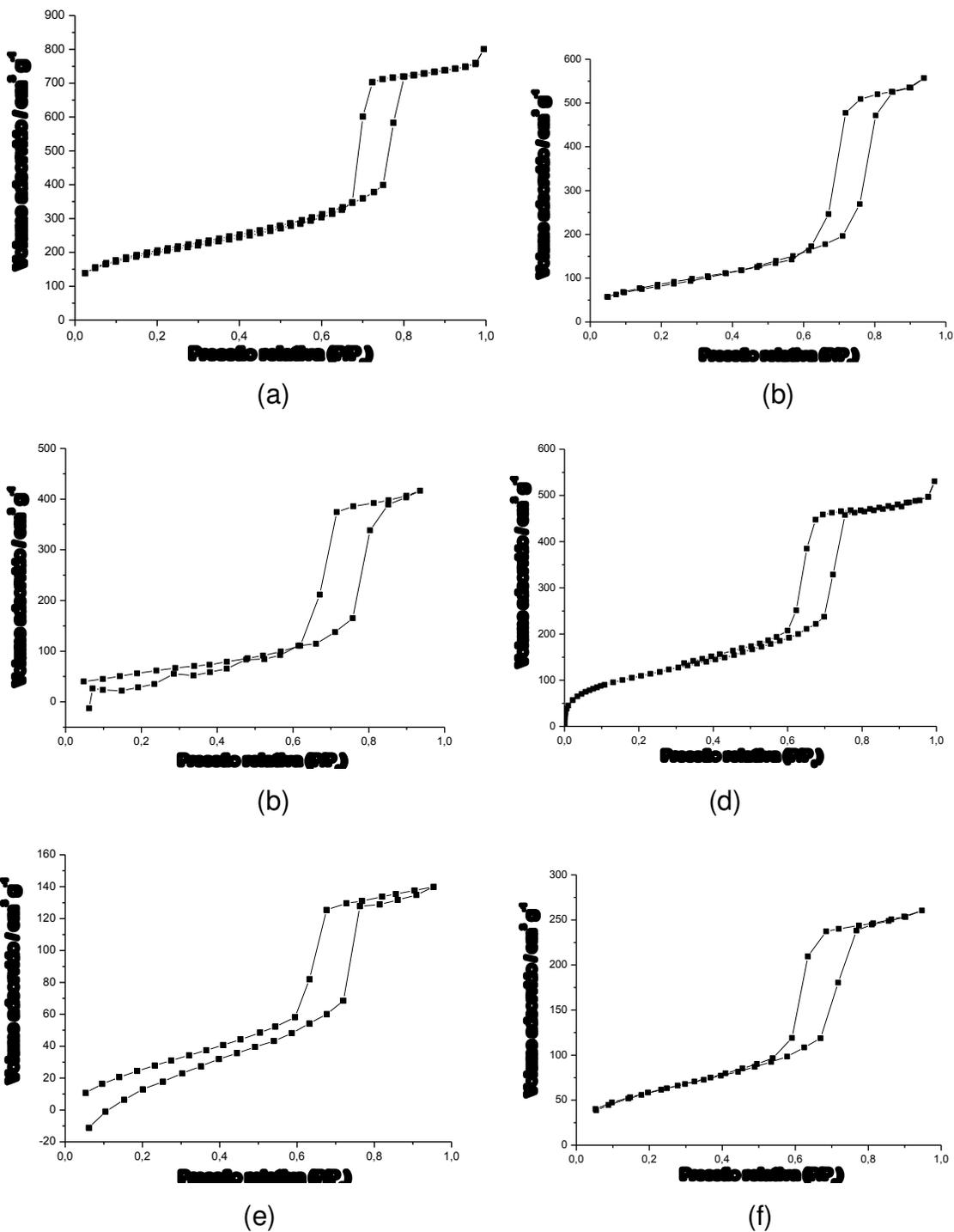
híbridos derivados apresentam isotermas onde a etapa de condensação capilar se inicia em valores menores de pressão relativa quando comparado com a curva da SBA-15 e volumes menores de nitrogênio adsorvido, indicando a diminuição da área superficial devido à inserção de grupos orgânicos nos poros<sup>145</sup>. As distribuições de poros da SBA-15 e dos outros híbridos mesoporosos são mostradas na Figura I.15, enquanto a Tabela I.2 contém um resumo dos parâmetros físicos destes materiais.

**Tabela I.2.** Parâmetro de cela ( $a_0$ ), diâmetro de poros ( $D_p$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e área superficial ( $S_{BET}$ ) das sílicas mesoporosas organofuncionalizadas.

Sílica	$a_0$ / nm	$D_p$ / nm	$V_p$ / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$S_{BET}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
SBA-15	12,1	9,1	1,19	727
SD	12,1	8,2	0,82	464
SC	11,7	6,8	0,51	313
SP	11,7	5,8	0,35	251
SB	11,7	5,8	0,39	303
SO	11,9	4,3	0,27	206

A curva de distribuição de poros da SBA-15 mostra uma estreita distribuição de poros, o que confirma a indicação da isoterma de adsorção de nitrogênio, refletindo a homogeneidade do tamanho destes poros neste material. As curvas dos derivados organofuncionalizados da SBA-15 indicam certa diminuição no tamanho de poros devido à imobilização de grupos orgânicos no interior destes<sup>146,147</sup>.

Os valores de parâmetro de cela  $a_0$ , calculados a partir do sinal referente à reflexão (100) nas curvas de SAXS, de todos os híbridos e da sílica SBA-15 pura mostraram-se próximos uns dos outros, o que infere que os processos de funcionalização não causaram grandes danos à qualidade estrutural dos sólidos funcionalizados<sup>7</sup>.



**Figura I.14.** Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das sílicas mesoporosas SBA-15 (a), SD (b), SC (c), SP (d), SB (e) e SO (f).

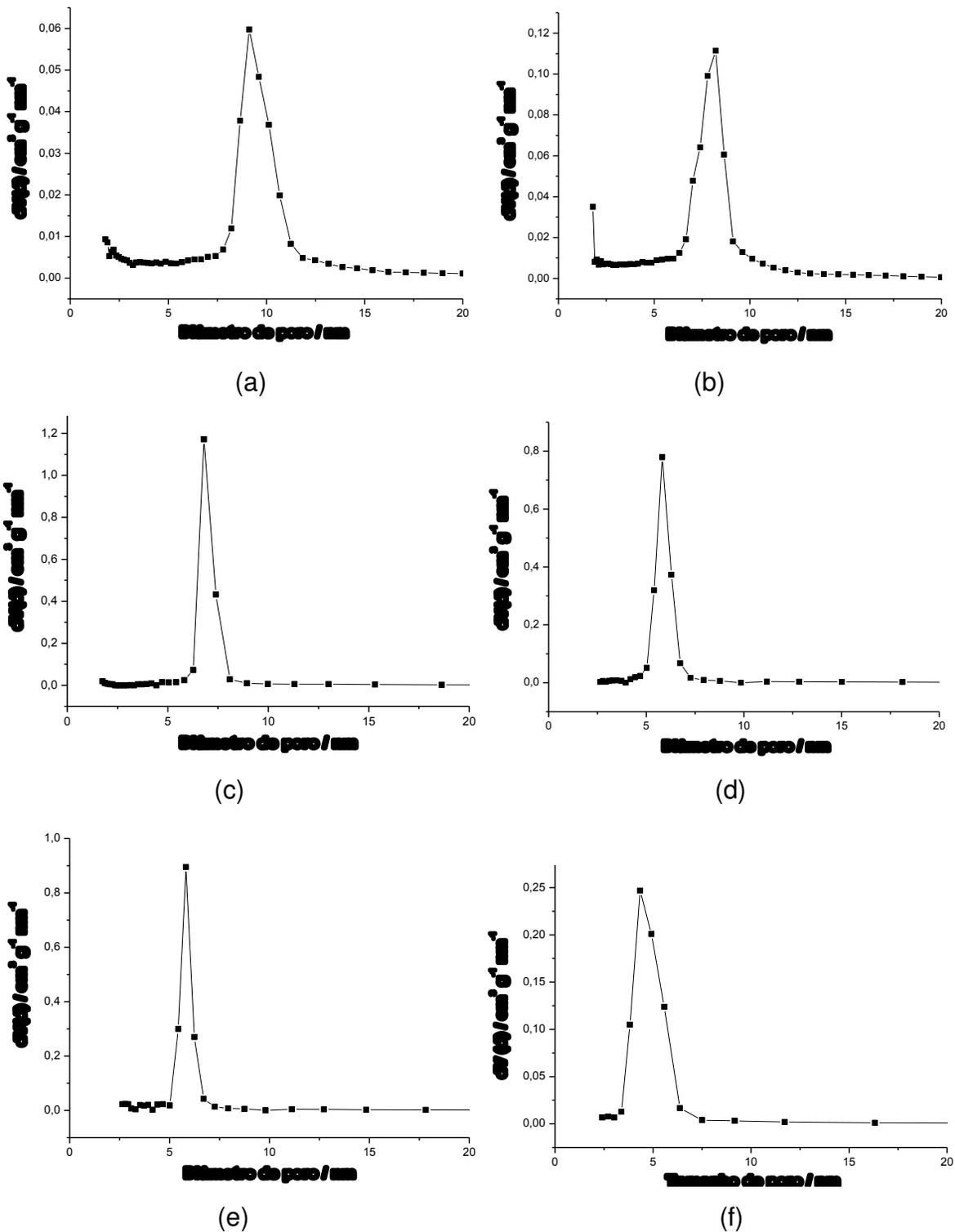
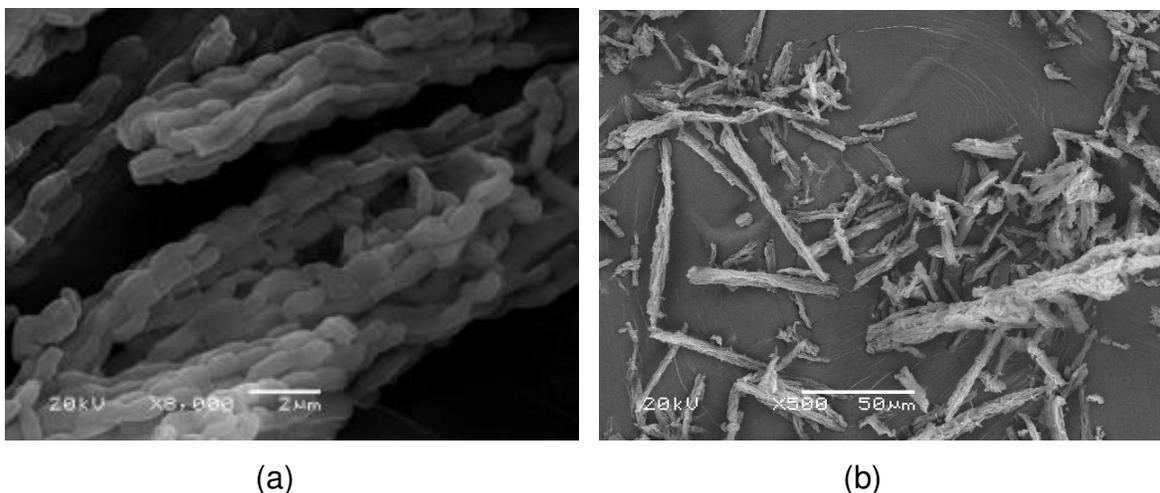


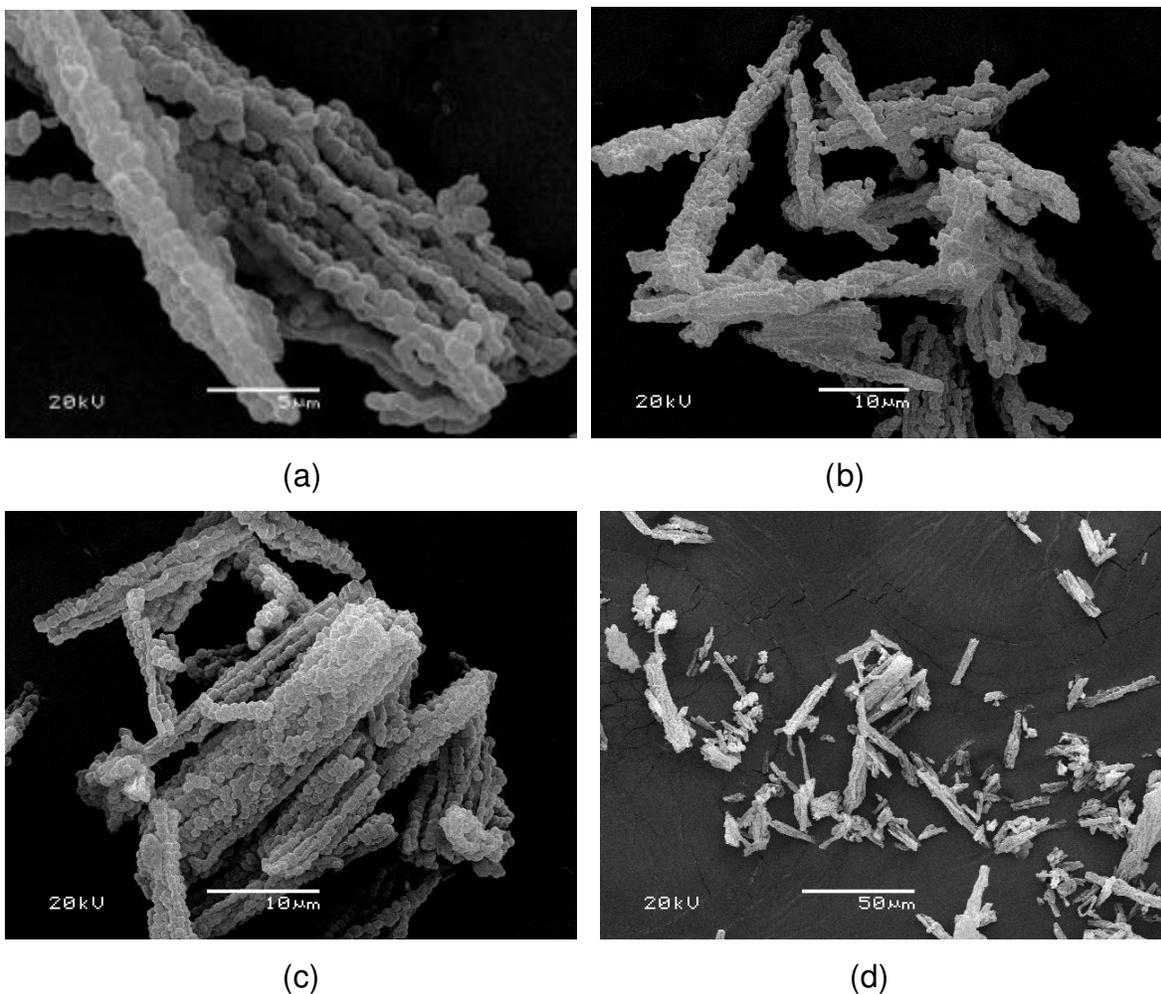
Figura I.15. Distribuição de poros de SBA-15 (a), SD (b), SC (c), SP (d), SB (e) e SO (f).

Análises das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos híbridos sintetizados neste trabalho revelam informações a respeito das características morfológicas destes sólidos, como um complemento daquelas fornecidas pelas técnicas descritas anteriormente. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da SBA-15 sintetizada sem sofrer qualquer funcionalização, mostradas na Figura I.16, mostram partículas com um caráter morfológico bastante característico desta matriz quando a síntese é processada em meio ácido utilizando-se ortossilicatos com grupos alcóxido de cadeias longas, como no caso do tetraetilortossilicato (TEOS)<sup>33,148</sup>. Esta morfologia é caracterizada por agregados formados por gomos de tamanhos uniformes de, aproximadamente, 0,5  $\mu\text{m}$  de espessura e 1  $\mu\text{m}$  de comprimento, formando cordões alongados, que, por sua vez, se unem para formar feixes maiores de espessuras aproximadas de 5  $\mu\text{m}$  e comprimento variando de 30 a 90  $\mu\text{m}$ . Este caráter morfológico não se aplica quando usa-se o tetrametilortossilicato (TMOS) como fonte de silício devido às maiores taxas de condensação na formação da rede inorgânica da sílica quando existem grupos alcóxido menores, o que leva a maiores curvaturas locais, e, conseqüentemente, gomos mais finos, resultando em uma morfologia de fibras<sup>33,134</sup>.



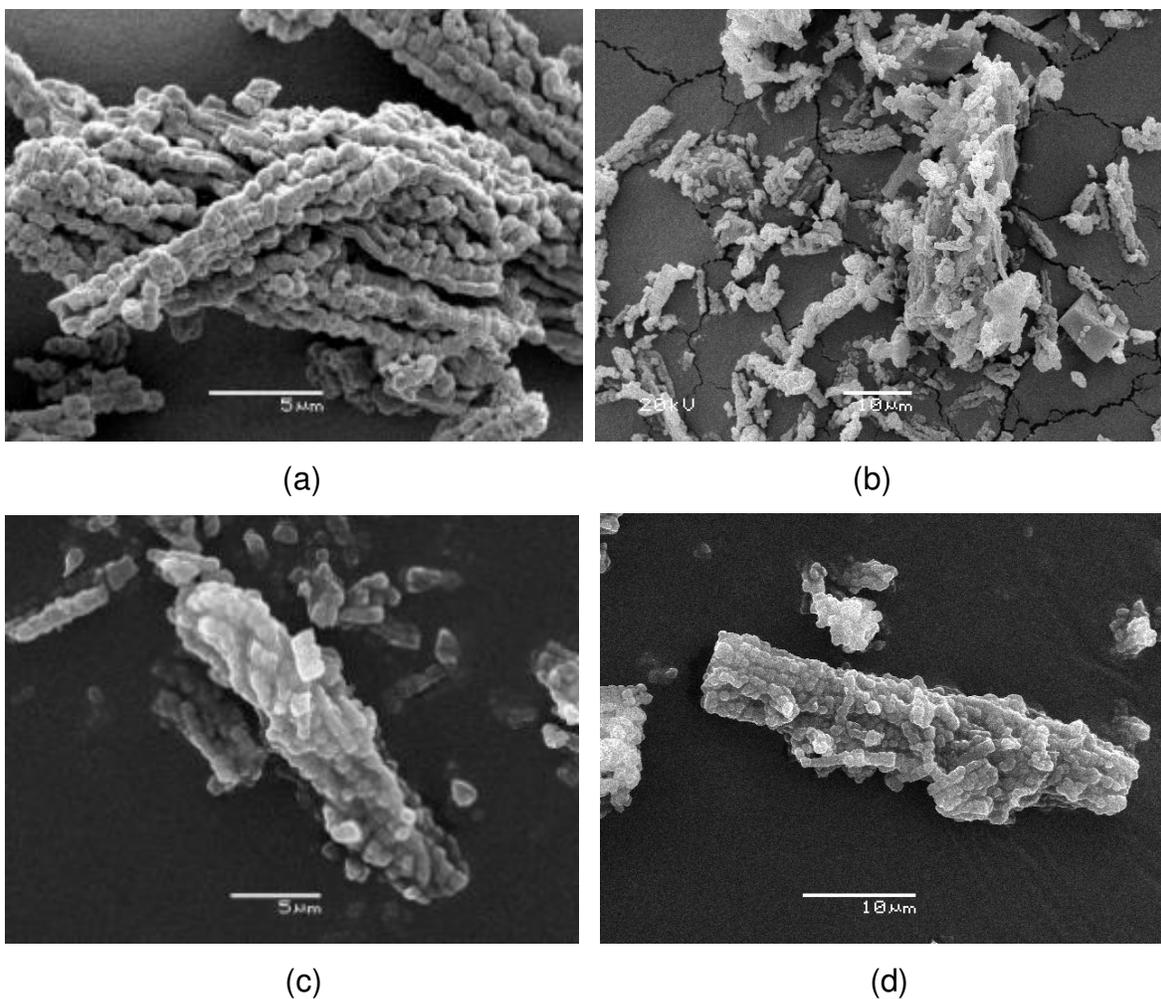
**Figura I.16.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da matriz SBA-15 pura.

A sílica mesoporosa SBA-15 foi, então, funcionalizada com 3-iodopropiltriétoxissilano, formando o híbrido SI, que, após esta etapa, sofre reação com dietiliminodiacetato, formando o híbrido SD. As imagens de microscopia eletrônica de varredura destes híbridos derivados, mostradas na Figura I.17, não exibem grandes variações morfológicas, apenas uma leve modificação nos formatos dos gomos que formam as fitas pela inserção de grupos orgânicos em seu exterior e no interior dos poros. Nota-se também que há uma diminuição no comprimento destes feixes, que podem ter sido quebrados pelas ligações de grupos silanóis da superfície com os grupos alcóxido do agente sililante 3-iodopropiltriétoxissilano.



**Figura I.17.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas mesoporosas modificadas SI (a) e (b) e SD (c) e (d).

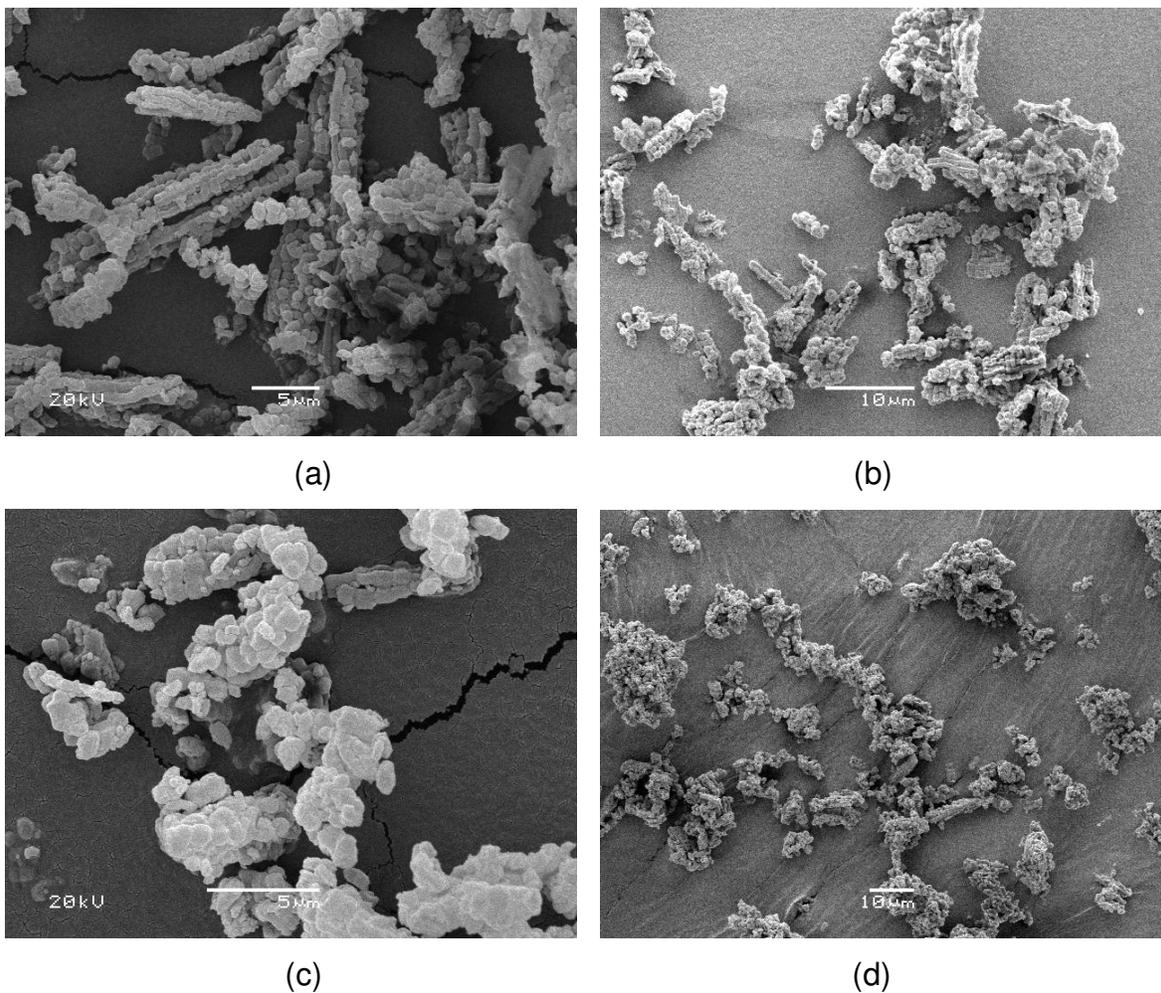
Na próxima etapa houve a formação dos híbridos SC e SP, cujas imagens de MEV são mostradas na Figura I.18, pelas reações separadas do material SD com cisteamina e 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, respectivamente. Mais uma vez a morfologia em forma de cordões é mantida, com uma leve desorganização provocada pela inserção dos grupos orgânicos nas estruturas<sup>33,134</sup>.



**Figura I.18.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos híbridos SC (a) e (b) e SP (c) e (d).

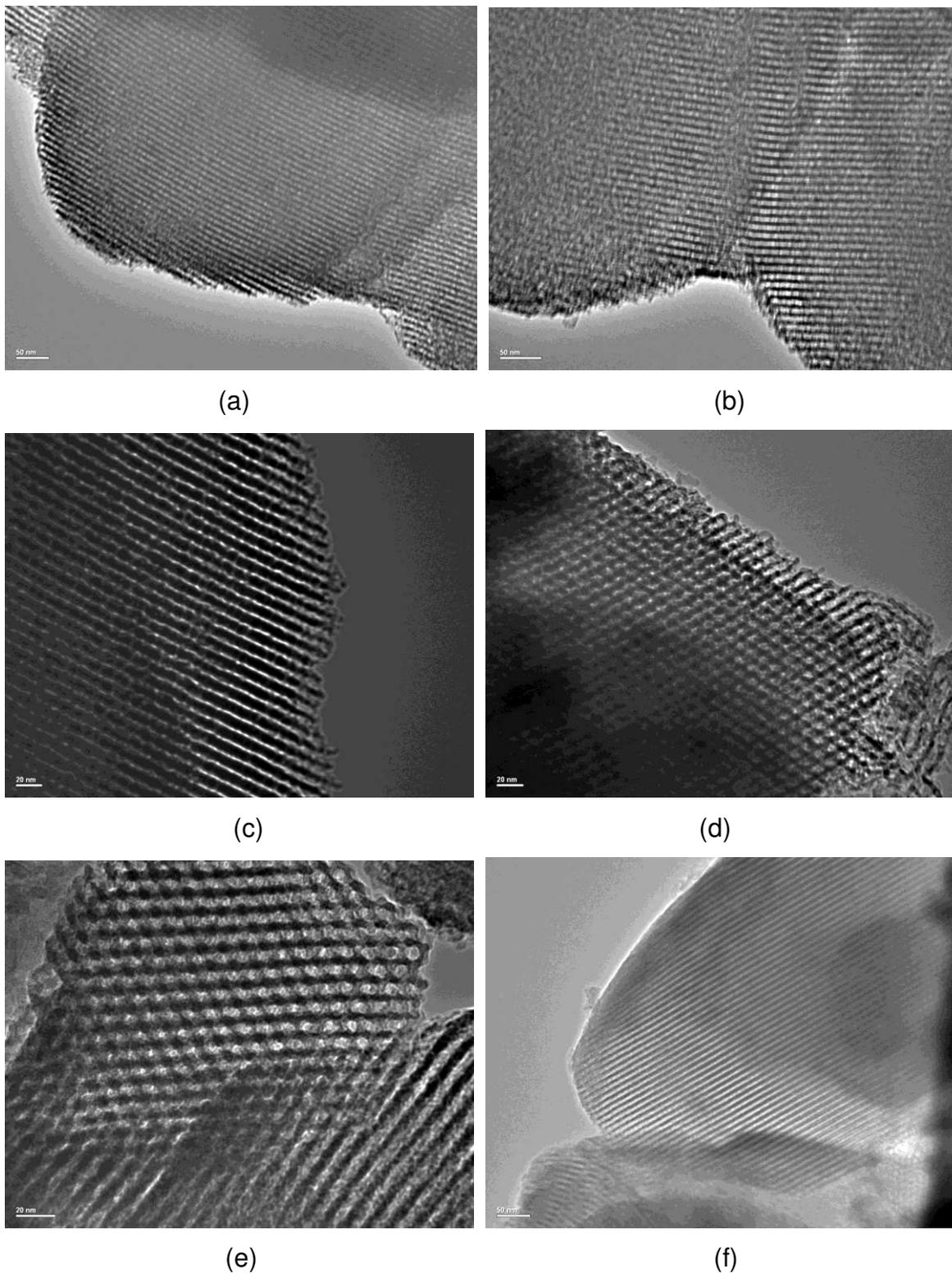
Esta desorganização torna-se mais evidente na última etapa do processo de funcionalização, para a formação dos híbridos SB e SO contendo macrociclos orgânicos formados pela ação do 1,3-dibromopropano e 1,2,3,4-diepoxibutano, respectivamente, onde pode-se notar que os feixes de cordões tornam-se bem

menores e os agregados se desmancham em morfologias pouco definidas e ramos desorganizados, como mostrado nas imagens dos híbridos SB e SO exibidas na Figura I.19<sup>7</sup>.



**Figura I.19.** Imagens de MEV dos híbridos SB (a) e (b) e SO (a) e (b).

Para a obtenção de evidências mais contundentes do caráter mesoporoso destas sílicas, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da SBA-15 pura e dos sólidos finais SB e SO. Estas imagens são mostradas na Figura I.20.

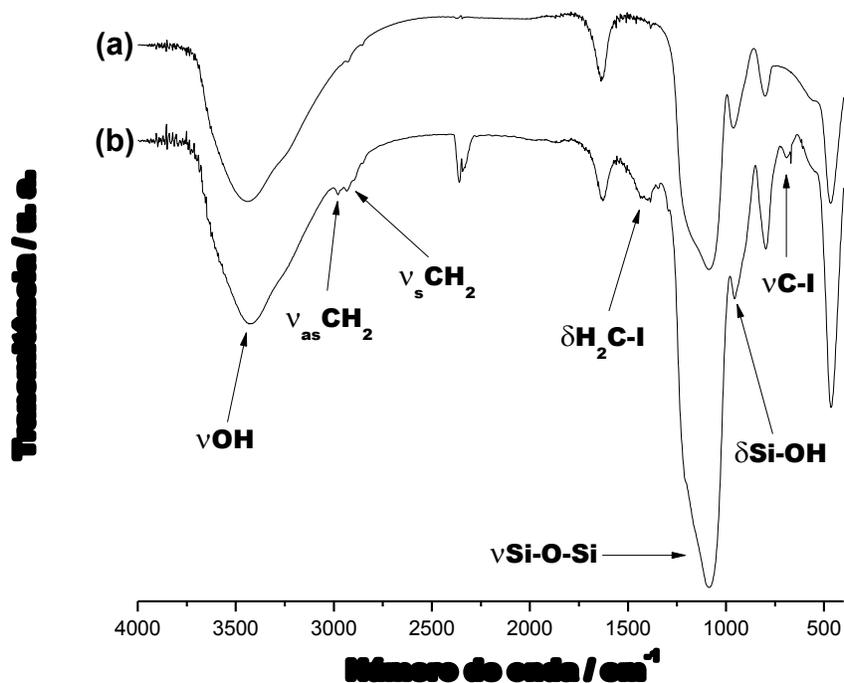


**Figura I.20.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da SBA-15 pura (a) e (b) e dos derivados mesoporosos finais SB (c) e (d) e SO (e) e (f).

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, observa-se a organização do arranjo poroso, relativo à estrutura de sílicas mesoporosas do tipo SBA-15, o qual descreve uma rede contendo poros cilíndrico, empacotados em arranjos hexagonais bidimensionais<sup>149-151</sup>.

Assim, como na verificação da efetiva formação do agente sililante sintetizado, usado no primeiro passo das funcionalizações dos híbridos, a espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada como ferramenta para a caracterização dos sólidos obtidos, sendo esta técnica capaz de identificar os grupos funcionais que foram incorporados nas estruturas dos sólidos através das vibrações que as ligações destes grupos sofrem como resultado de suas interações com a radiação eletromagnética na faixa do infravermelho. Os diferentes modos de vibração gerados resultam em bandas de absorção características nos espectros de infravermelho geradas pelas diferenças de energia absorvida por cada grupo. Os espectros de infravermelho da sílica mesoporosa SBA-15 e seu primeiro derivado SI, funcionalizado com grupos iodopropil, mostrados na Figura 1.21, apresentam-se como um forte indício da efetividade dos processos de funcionalização, por apresentarem bandas relacionadas às vibrações de ligações químicas presentes nas espécies orgânicas utilizadas para a organofuncionalização dos suportes mesoporosos, assim como bandas características às ligações do matriz da sílica mesoporosa.

Ambos os espectros apresentam bandas largas e intensas localizadas na região de  $3433\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas aos estiramentos das ligações O-H dos grupos hidroxila de moléculas de água sorvidas nas superfícies dos sólidos através da formação de ligações de hidrogênio e também de grupos silanóis dispersos na superfície externa e interior dos poros da SBA-15 pura<sup>7,152</sup>. O híbrido SI também possui grupos silanóis dispersos já que nem todos esses grupos na SBA-15 sofreram reação com 3-iodopropiltrióxissilano, como indicado por análise elementar<sup>139</sup>.



**Figura I.21.** Espectros na região do infravermelho da sílica mesoporosa SBA-15 pura (a) e seu híbrido derivado SI (b).

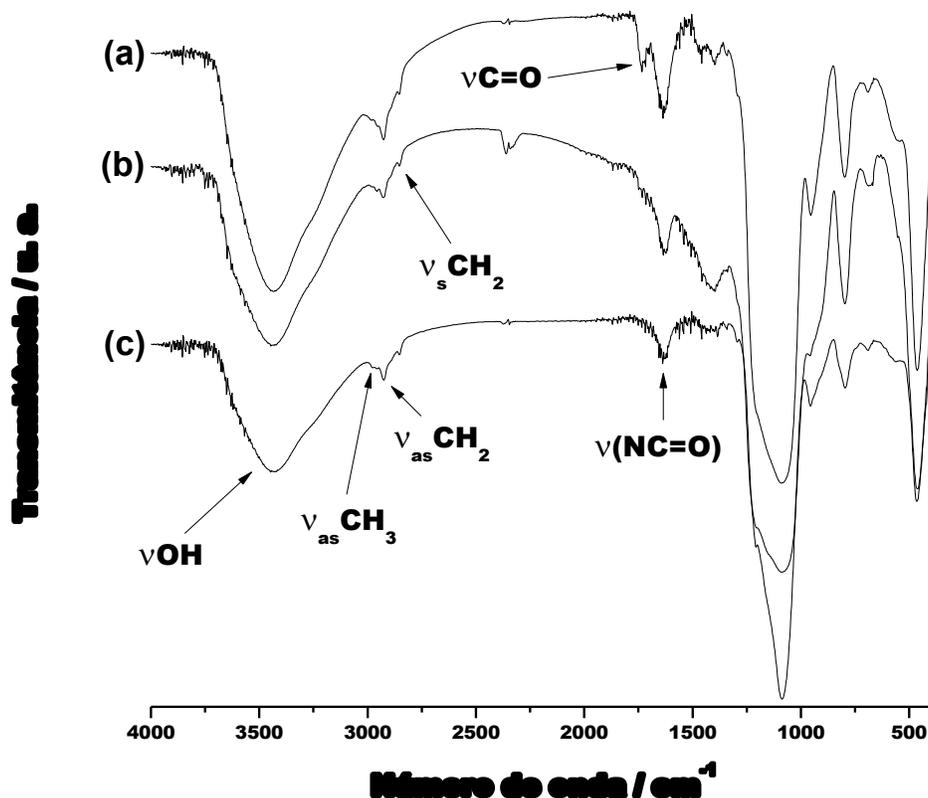
As moléculas de água sorvidas nas superfícies também dão origem a outra banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação angular destas moléculas. Já a banda intensa em  $1085\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento das ligações siloxano (Si-O-Si) formadoras do esqueleto estrutural da sílica mesoporosa, enquanto que a banda de baixa intensidade localizada em  $960\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento das ligações Si-O dos grupos silanóis livres<sup>18,132,139</sup>. Esta última, por sua vez, é menos pronunciada no espectro de SI devido à diminuição da quantidade de grupos silanóis nas superfícies quando a SBA-15 reage com o agente sililante 3-iodopropiltrietoxissilano para a formação de SI.

Outro grupo de bandas presentes no espectro do material SI vêm confirmar a efetividade dos processos de funcionalização para a formação dos híbridos inorgânico-orgânicos, pois indicam a presença das cadeias orgânicas ancoradas na estrutura da sílica mesoporosa, como as bandas em  $2930$  e  $2894\text{ cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações C-H dos grupos metileno das cadeias orgânicas pendentes. Mais

especificamente, é possível observar, no espectro de SI, uma banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída à deformação da ligação  $\text{H}_2\text{C-I}$ , o que vem reforçar a hipótese da funcionalização da sílica mesoporosa com grupos iodopropil<sup>129</sup>. Assim como a banda que aparece em  $688\text{ cm}^{-1}$ , ausente no espectro da SBA-15, correspondente ao estiramento da ligação C-I das cadeias orgânicas pendentes neste sólido.

Os espectros da sílica SD, derivada de SI pela reação deste com dietiliminodiacetato, e dos híbridos formados nas etapas seguintes de funcionalização com cisteamina, formando SC, e 1,3-dibromopropano, que gera o híbrido SB são mostrados na Figura I.22. Primeiramente, a principal evidência da incorporação de dietiliminodiacetato é dada pelo aparecimento da banda localizada em  $1734\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação  $\text{C=O}$  das carbonilas formadoras dos grupos ésteres pendentes em SD<sup>153,154</sup>. As demais bandas mostram-se similares às aquelas presentes no espectro de SI, incluindo aquelas referentes a ligações carbono-iodo, inferindo que ainda existem grupos iodopropil pendentes nas estruturas, já que nem todos sofreram reação de substituição com dietiliminodiacetato. O fato destas bandas se manterem no espectro indica que não houve mudanças estruturais significantes após a reação de SI com D.

A incorporação de cisteamina no híbrido anterior, SD, é evidenciada pela supressão da banda em  $1734\text{ cm}^{-1}$ , já que o grupo éster é transformado em grupos amido e o modo de vibração correspondente a  $\nu(\text{NC=O})$  aparece em  $1658\text{ cm}^{-1}$  no espectro de SC, que se sobrepõe à banda referente à deformação angular das moléculas de água. Neste espectro e dos outros híbridos derivados, as bandas referentes às ligações C-H ficam mais evidentes devido ao aumento das cadeias orgânicas, aparecendo em  $2972$ ,  $2925$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem ao estiramento assimétrico dos grupos metil e estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos metileno, respectivamente<sup>29,155</sup>.

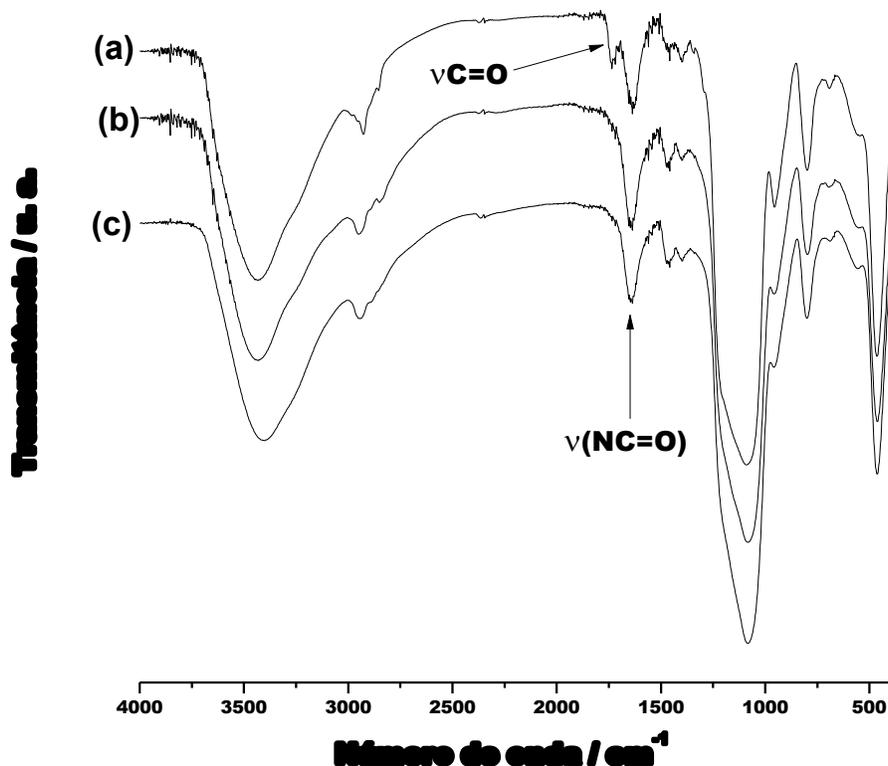


**Figura 1.22.** Espectros na região do infravermelho das sílicas organofuncionalizadas SD (a), SC (b) e SB (c).

O espectro de SB, por sua vez, apresenta-se bastante similar ao do seu precursor SC, já que ambos os materiais possuem grupos funcionais semelhantes, pois a incorporação de 1,3-dibromopropano para a formação do macrociclo orgânico não adiciona qualquer grupo funcional às cadeias pendentes na estrutura. As bandas referentes às ligações formadoras da rede estrutural da sílica mesoporosa também são mantidas nos espectros dos híbridos SC e SB após todo o processo de funcionalização, não exibindo qualquer evidência de modificação estrutural após todas as reações realizadas nas superfícies.

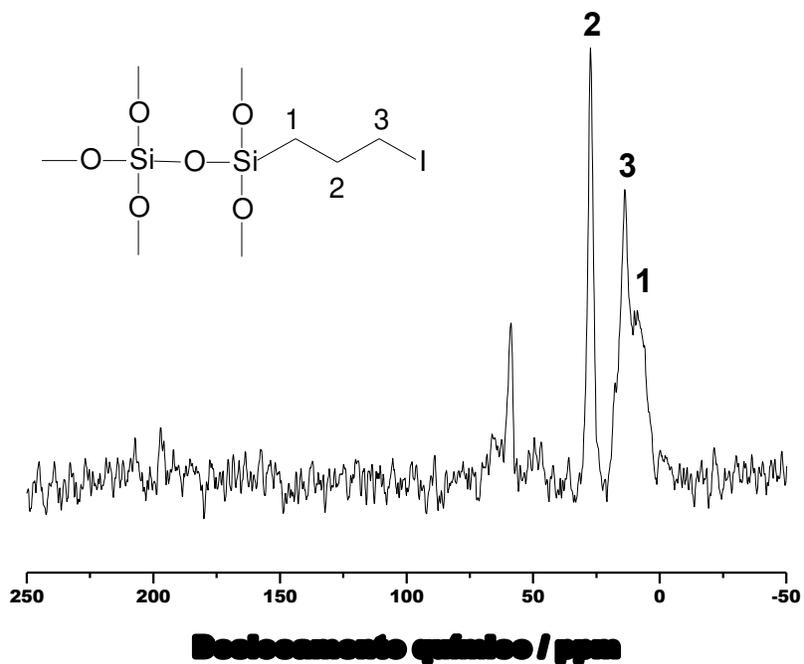
A supressão da banda referente à carbonila de éster também ocorre nos espectros dos materiais SP e seu derivado SO, mostrados na Figura 1.23 juntamente com o espectro de SD, indicando claramente que houve reação entre SD e 1,4-bis(aminopropil)piperazina para a formação de grupos amido, cujos estiramentos são representados pelas bandas em  $1652\text{ cm}^{-1}$ . A reação de SP com

1,2,3,4-diepoxi-butano também não adiciona qualquer grupo funcional à superfície, fazendo com que os espectros de SP e SO também sejam bastante similares. Por fim, estes espectros também apresentam todas as bandas referentes às ligações estruturais da sílica mesoporosa, inferindo que a estrutura do suporte foi mantida após as modificações químicas<sup>77,129</sup>.

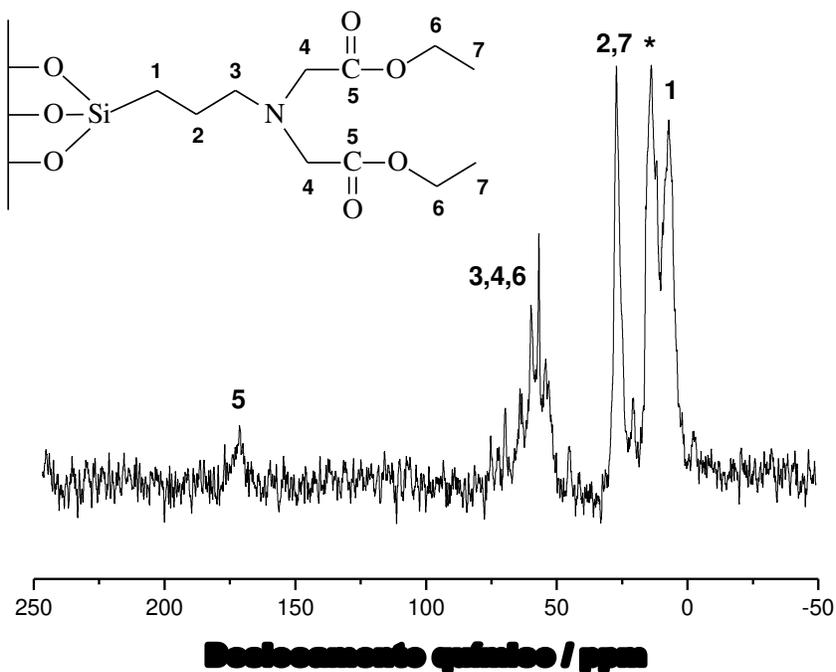


**Figura I.23.** Espectros na região do infravermelho dos híbridos mesoporosos SD (a), SP (b) e SO (c).

Para uma análise mais exata dos grupos orgânicos pendentes nas estruturas mesoporosas, utilizou-se a ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido. Os sinais gerados nos espectros de RMN refletem os ambientes químicos de cada carbono pertencente às cadeias pendentes. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos materiais SI e SD são mostrados na Figura I.24.



(a)



(b)

**Figura I.24.** Espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo de  $^{13}\text{C}$  dos materiais SI e SD.

O híbrido SI apresentou três picos referentes aos carbonos da cadeia orgânica dos grupos iodopropil em 8,9; 13,7 e 27,3 ppm e um sinal adicional devido a grupos alcóxidos que não sofreram hidrólise. Estes sinais estão em perfeito acordo com os sinais gerados no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de líquido do agente sililante 3-iodopropiltrióxissilano. O pico em 8,9 ppm é referente ao átomo de carbono ligado ao silício que se liga à matriz inorgânica, o pico em 13,7 ppm é correspondente ao carbono ligado ao átomo de iodo da cadeia iodopropil, enquanto o sinal em 27,3 corresponde ao carbono no meio da cadeia iodopropil. Essa correspondência é demonstrada, através de numeração dos carbonos na fórmula estrutural inserida no espectro. O pico que aparece em 58,7 ppm se refere ao carbono ligado ao oxigênio de grupos alcóxi que não sofreram hidrólise durante o processo de funcionalização<sup>129,156</sup>.

Já o espectro do híbrido SD apresenta cinco sinais definidos em 7,1; 13,9; 27,1; 58,7 e 171,0 ppm, sendo o primeiro em 7,1 ppm atribuído ao carbono ligado diretamente ao átomo de silício da estrutura inorgânica da matriz e o pico em 27,1 ppm corresponde ao carbono adjacente, denominado carbono 2 na estrutura inserida no espectro e ao carbono 7 nas extremidades das cadeias orgânicas, enquanto o pico em 13,9 ppm, marcado com um asterisco refere-se a carbonos ligados a átomos de iodo que não sofreram reação de substituição. O pico em 58,7 ppm é resultado da combinação dos sinais gerados pelos carbonos 3 e 4, ligados diretamente a átomos de nitrogênio, e pelo carbono 6, ligado ao átomo de oxigênio do grupo éster. Por último, o sinal em 171,0 ppm é atribuído ao carbono da carbonila da estrutura, que é o principal indício da incorporação dos grupos dietiliminodiacetato nas cadeias orgânicas pendentes<sup>132</sup>.

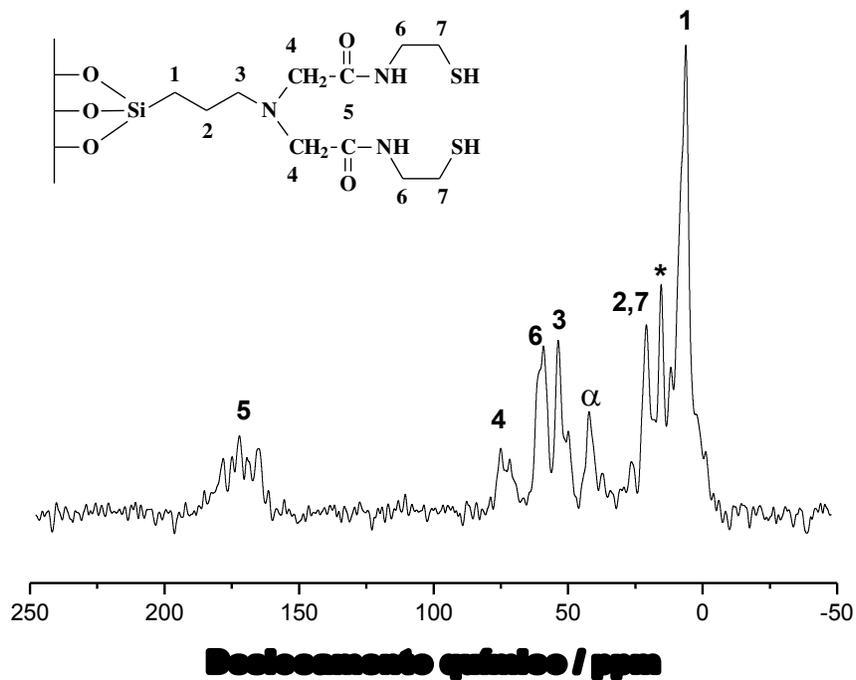
Os espectros dos materiais intermediários funcionalizados com cisteamina e 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, SC e SP, são mostrados na Figura I.25. No espectro do híbrido SC nota-se o surgimento de novos picos, com relação ao espectro de SD, que são associados à mudança dos ambientes químicos dos carbonos da cadeia orgânica pela incorporação da molécula de cisteamina na estrutura. Estes picos estão em pleno acordo com a numeração da fórmula estrutural inserida, que corresponde à configuração esperada das cadeias

orgânicas, onde a cisteamina reage com os grupos dietiliminodiacetato pelo nitrogênio preferencialmente. Um fato que sustenta essa afirmação é o aparecimento do pico em 42,2 ppm indexado com um  $\alpha$ . Este sinal corresponde aos carbonos ligados a átomos de enxofre de grupos dissulfeto, que são resultado de reação de oxidação entre os dois grupos tiol na extremidade da cadeia, esta reação não ocorreria se a cisteamina tivesse reagido com os grupos dietiliminodiacetato pelo átomo de enxofre. O pico em 15,5 ppm indica que ainda existem grupos iodopropil pendentes na estrutura inorgânica, mesmo após reação com cisteamina, que também pode deslocar o iodo da cadeia através de reação de substituição nucleofílica com um de seus centros básicos<sup>146,157</sup>.

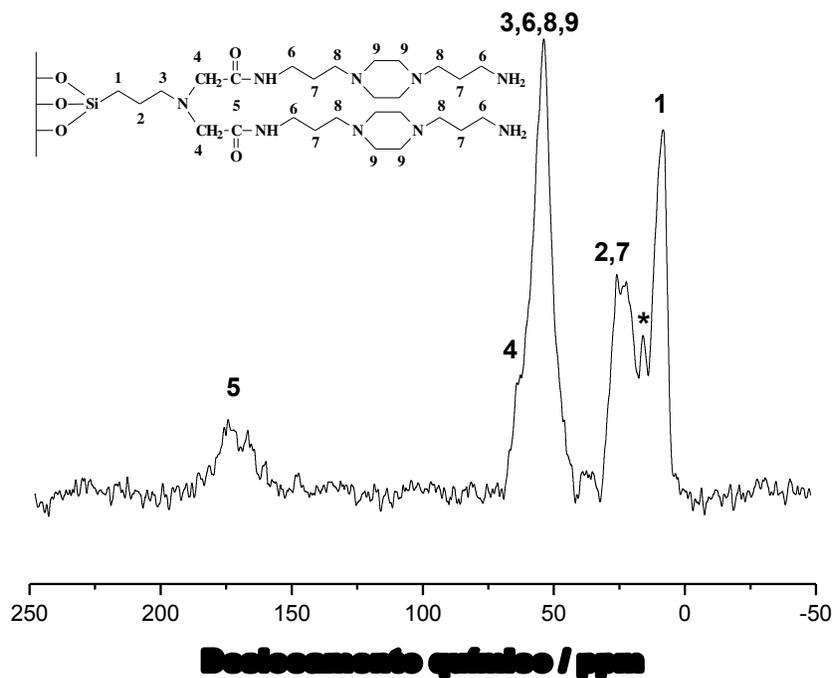
O espectro de SP também manteve alguns picos que já estavam presentes aparecem no espectro de SD, como o pico em 171,6 ppm referente ao carbono da carbonila, porém, apresentando algumas diferenças com relação ao espectro de seu precursor. Existe um grande número de carbonos em ambientes químicos similares, todos ligados a átomos de nitrogênio, como os carbonos 3, 4, 6, 8 e 9, e, por isso, convergem em um único pico relativamente largo em 53,8 ppm. Ainda existe neste caso um pico de pouca intensidade referente ao carbono ligado a iodo dos grupos iodopropil remanescentes. O conjunto de picos obtidos no espectro, neste caso, também se apresenta de acordo com a estrutura proposta para a cadeia orgânica pendente neste material.

Por fim, os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos materiais finais contendo os macrociclos orgânicos são mostrados na Figura I.26.

O espectro de SB, sendo um derivado de SC, mostra apenas leves mudanças nas posições dos picos devido às mudanças de ambientes químicos geradas pela incorporação do 1,3-dibromopropano, formando um ciclo orgânico. Esta reação adiciona apenas os carbonos numerados como 8 e 9 no ciclo orgânico, que estão em ambientes químicos similares aos carbonos 7 e 2, respectivamente<sup>18,38</sup>.

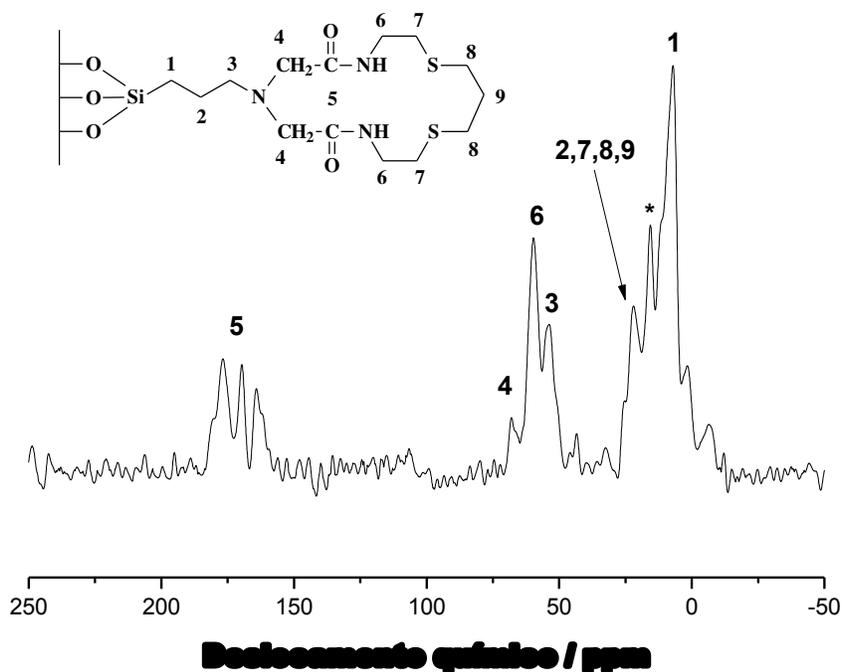


(a)

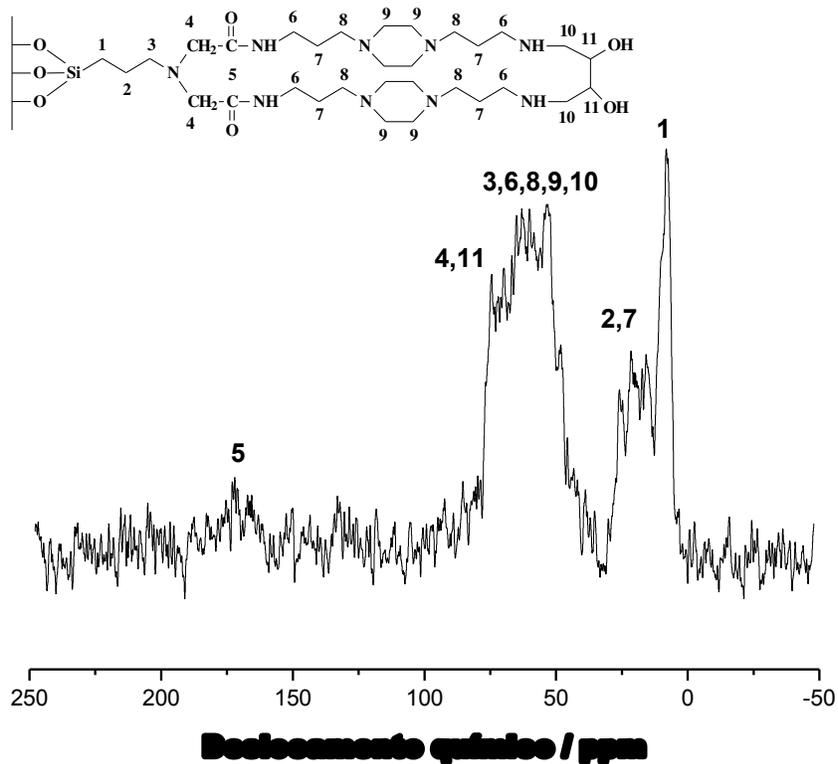


(b)

Figura I.25. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos materiais SC (a) e SP (b).



(a)



(b)

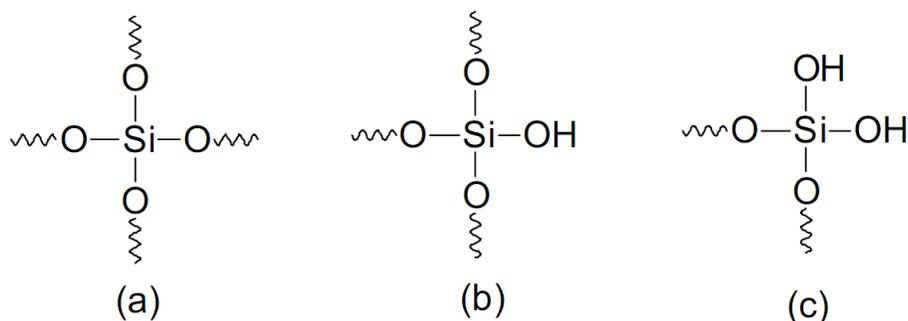
Figura I.26. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos materiais SB (a) e SO (b).

O espectro de SO, por sua vez, apresenta diferenças marcantes com relação ao seu precursor SP, pois há a adição de grupos hidroxila através da reação entre os grupos pendentes na superfície de SP com a espécie diepóxido. Ainda assim, há uma correspondência satisfatória entre os sinais gerados com a configuração da cadeia orgânica pendente, como demonstrado pela numeração da fórmula estrutural inserida no espectro<sup>18,38</sup>.

A principal diferença entre o espectro deste material e do seu precursor SP é o alargamento da banda que se encontra na região que vai de 49 a 77 ppm devido ao fato de que agora existem carbonos ligados aos grupos hidroxilas adicionados, cujos picos estão em valores de deslocamento químico próximos aos dos vários carbonos ligados a átomos de nitrogênio da cadeia pendente e também ao carbono 4, que está bastante desblindado devido à sua ligação com um átomo de nitrogênio e o grupo carbonila<sup>18</sup>.

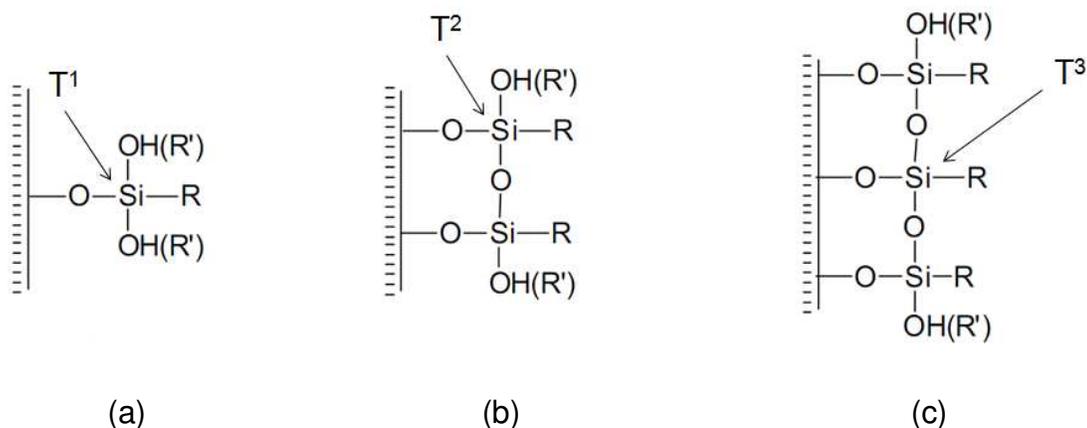
A análise dos materiais sintetizados por ressonância magnética nuclear do núcleo de <sup>29</sup>Si no estado sólido é necessária para a avaliação da efetiva ligação entre os átomos de silício da estrutura e espécies orgânicas, através da identificação de átomos de silício ligados a átomos de carbono, determinando o sucesso do processo de funcionalização, assim como a análise dos diferentes ambientes químicos dos átomos de silício presentes na estrutura inorgânica do suporte, de acordo com suas vizinhanças.

No geral, existe a possibilidade do espectro de RMN de silício do esqueleto inorgânico da sílica mesoporosa pura apresentar três picos correspondentes a tipos de silício em diferentes ambientes químicos, que são denominados espécies Q<sup>4</sup>, Q<sup>3</sup> e Q<sup>2</sup> e estão relacionados aos grupos siloxano [**Si**(OSi)<sub>4</sub>], aos grupos silanóis isolados [(SiO)<sub>3</sub>**Si**OH] e aos grupos silanóis geminais [**Si**(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], respectivamente. Estas três conformações são mostradas na Figura 1.27, cujos sinais aparecem em valores aproximados de deslocamento químico de -110, -100 e -90 ppm<sup>84</sup>.



**Figura I.27.** Conformações do silício nas espécies  $Q^4$  (a),  $Q^3$  (b) e  $Q^2$  (c).

A reação da SBA-15 com o 3-iodopropiltriétoxissilano promove o surgimento de novos picos referentes à presença de átomos de silício ligados a grupos orgânicos, cujos deslocamentos químicos refletem a maneira como os alcoxissilanos se ligaram à superfície. No caso das sílicas mesoporosas funcionalizadas em questão, os tipos de silício ligados a cadeias carbônicas em diferentes ambientes químicos são conhecidos como espécies  $T^3$ ,  $T^2$  e  $T^1$ , que dizem respeito às situações onde o agente sililante se ligou à superfície da sílica mesoporosa de forma tri, bi e monodentada, respectivamente, como mostrado na Figura I.28<sup>56,84</sup>.



**Figura I.28.** Representação esquemática dos silícios em sítios  $T^1$  (a),  $T^2$  (b) e  $T^3$  (c).

Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de todas as sílicas mesoporosas funcionalizadas são mostrados na Figura I.29.

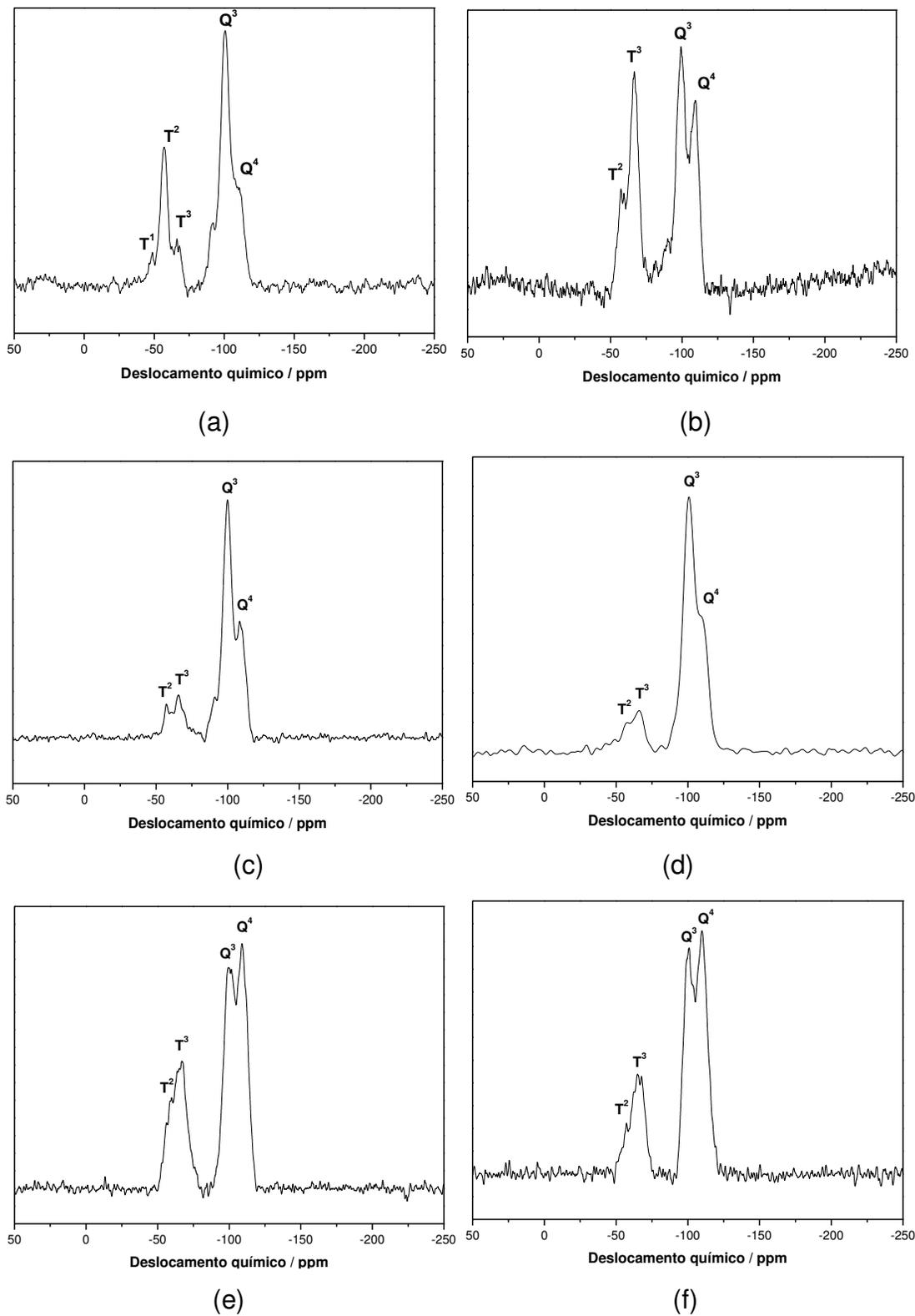


Figura I.29. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  dos sólidos SI (a), SD (b), SC (c), SB (d), SP (e) e SO (f).

Levando em conta os silícios formadores da rede inorgânica da sílica mesoporosa, os espectros de todas as sílicas funcionalizadas apresentaram, prioritariamente, os sinais  $Q^4$  e  $Q^3$ , em valores de deslocamento químico nas regiões de -110 e -100 ppm, característicos da estrutura da sílica, refletindo a predominância de grupos siloxano, que compõem a rede inorgânica interna da sílica mesoporosa, e de grupos silanóis isolados nas superfícies, respectivamente, que também são indícios do bom grau de hidrólise e condensação dos grupos alcóxido do tetraetilortossilicato, alcançado durante a síntese da sílica mesoporosa SBA-15 pura nas condições adotadas<sup>132</sup>.

Os sinais que aparecem nas regiões de -66, -57 e -48 ppm são referentes às espécies  $T^3$ ,  $T^2$  e  $T^1$ , respectivamente, atribuídas aos átomos de silício ligados aos grupos orgânicos inseridos a partir da reação da sílica mesoporosa com as moléculas orgânicas, o que vem comprovar que as sílicas mesoporosas foram devidamente funcionalizadas e as cadeias orgânicas pendentes estão covalentemente ligadas à estrutura. É notável, mais uma vez, que os sinais relacionados a  $T^3$  e  $T^2$  são predominantes nas estruturas, inferindo que os grupos orgânicos estão ligados de maneira tridentada, em que todos os grupos alcóxido do agente sililante sofreram reação de condensação, e bidentadas, em que apenas dois grupos alcóxido sofreram reação de condensação, respectivamente<sup>46,134</sup>.

Outra característica que se deve levar em conta é a estabilidade térmica dos materiais híbridos, já que a faixa de temperatura em que suas propriedades são mantidas pode ser um fator limitante para a aplicação destes em determinadas áreas. A estabilidade térmica dos materiais pode ser avaliada pela técnica de termogravimetria, em que uma quantidade definida de cada amostra é submetida a um aumento gradual e controlado da temperatura em um forno e a perda de massa sofrida pelos materiais, decorrente deste aumento de temperatura, é detectada por uma termobalança. Este procedimento gera curvas termogravimétricas, que são gráficos de massa de amostra em função da temperatura do forno<sup>38</sup>.

As curvas termogravimétricas de todas as sílicas mesoporosas funcionalizadas são apresentadas na Figura I.30. Em todos os casos, entre a temperatura ambiente até 550 K ocorre perda de massa atribuída à saída de moléculas de água fisissorvidas na superfície do sólido por ligações de hidrogênio. Apesar dos materiais terem sido secos sob vácuo durante, pelo menos, 12 h antes das análises, os grupos silanóis, que não reagiram com o agente sililante precursor, possuem grande facilidade de sorver moléculas de água através de ligações de hidrogênio. Desta maneira, torna-se muito difícil a obtenção de superfícies totalmente isentas de água<sup>18</sup>.

O material SI apresentou perda de massa total de 8,9 % no processo de aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura de 1273 K, já a perda de SD foi de 16,0 %, enquanto as perdas de SC, SP, SB e SO foram de 18,6; 29,6; 27,8 e 36,4 %, respectivamente, no mesmo intervalo de temperatura. Esta perda é o resultado global da combinação dos eventos de decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado, associada à perda de água fisissorvida e à condensação dos grupos silanóis remanescentes para formar as ligações siloxano.

De um modo geral, as sílicas funcionalizadas com cadeias carbônicas mais longas apresentaram maiores perdas de massa, ou seja, os materiais finais, contendo cadeias pendentes maiores, resultado das várias reações nas diferentes etapas da funcionalização, sofreram maiores perdas de massa que os materiais precursores contendo os grupos orgânicos iniciais e os híbridos intermediários. A maior parcela de massa perdida na análise diz respeito à decomposição da parte orgânica, e, desta maneira, a maior perda de massa destes materiais significa que estes possuem maiores quantidades de grupos orgânicos pendentes em suas estruturas. Estes resultados de termogravimetria são também uma maneira de comprovar que as diferentes etapas de funcionalização incorporaram de fato grupos funcionais que provocaram o crescimento das cadeias orgânicas<sup>18</sup>.

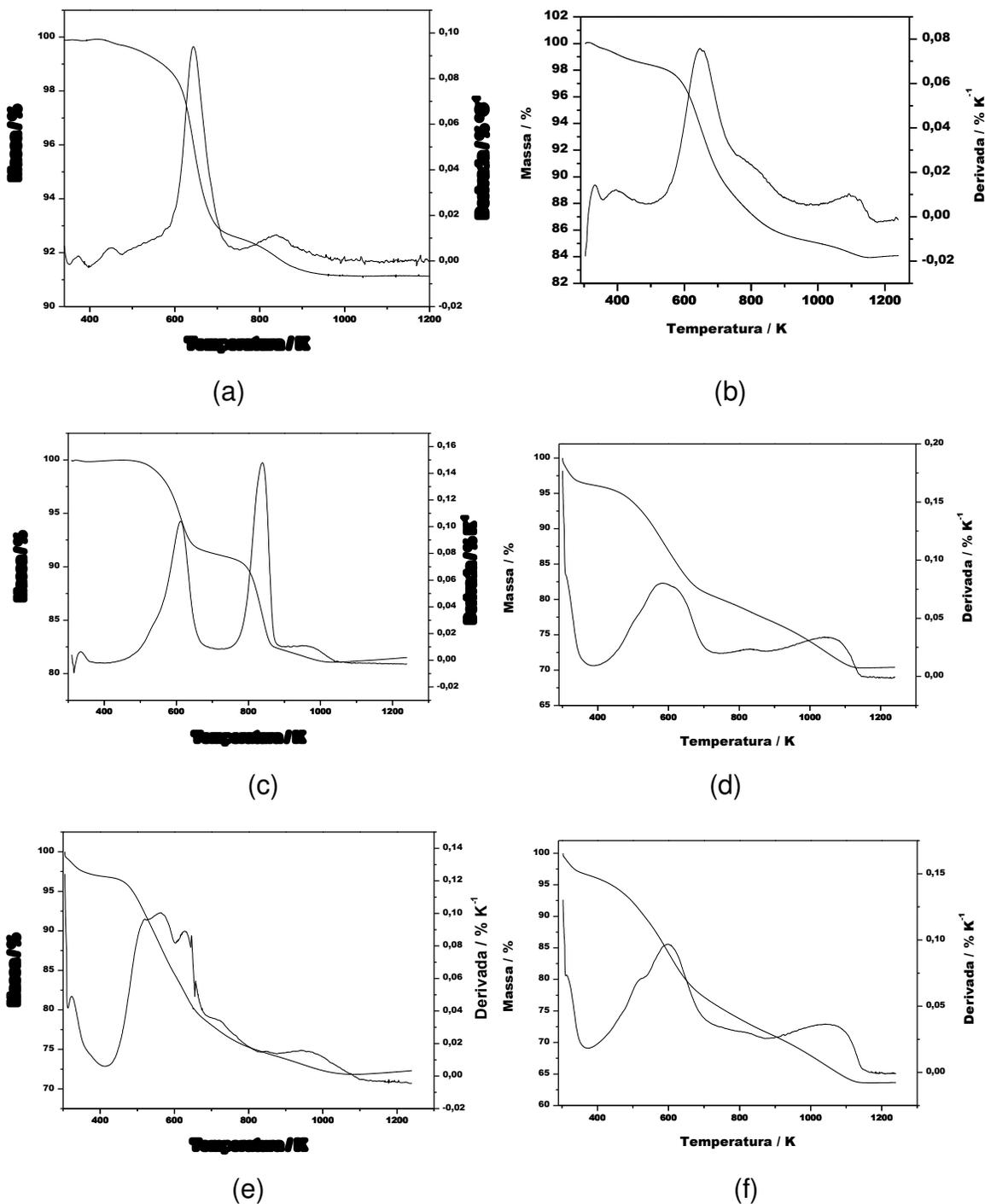


Figura I.30. Curvas termogravimétricas e derivadas dos materiais SI (a), SD (b), SC (c), SP (d), SB (e) e SO (f).

As derivadas das curvas termogravimétricas são de grande valia, pois indicam mais claramente os sinais para cada inflexão da curva, mostrando quantos eventos de perda de massa ocorreram efetivamente nas análises dos híbridos. Para as sílicas mesoporosas funcionalizadas pode-se observar, claramente, que ocorrem três grupos de eventos sucessivos de perda de massa.

O primeiro deles, referente à liberação de água sorvida, ocorre no intervalo de 356 a 478 K, enquanto que o segundo evento ocorre no intervalo de 502 a 930 K, esta perda é atribuída à decomposição dos grupos orgânicos pendentes nas estruturas orgânicas dos materiais. Em alguns dos materiais como em SC e SB ocorre a decomposição dos grupos orgânicos em duas etapas distintas, como sugere o aparecimento de dois sinais diferentes, devido à presença de cadeias orgânicas maiores, resultantes dos processos de funcionalização, e cadeias menores contendo grupos orgânicos que não sofreram reação com cisteamina, no caso de SC, e com 1,3-dibromopropano, no caso de SB.

O terceiro evento de perda de massa, decorrente da condensação dos grupos silanóis nas superfícies dos sólidos em grupos siloxanos, ocorre no intervalo de temperatura de 1002 a 1176 K. Todas as sílicas apresentaram perdas de massa em intervalos de temperatura próximos, diferenciando, apenas, pela magnitude da perda, principalmente no segundo evento de perda e os resultados obtidos são listados na Tabela I.3.

### ***1.3.3. Filossilicatos organofuncionalizados***

Os filossilicatos de cobalto e níquel organofuncionalizados foram sintetizados através do método sol-gel pela condensação entre os metais cobalto e níquel, provenientes dos respectivos nitratos, com o agente sililante 3-iodopropiltriétoxissilano, o silano de interesse, que, além de possuir o grupo funcional iodopropil, ainda age como o agente direcionador na formação da estrutura lamelar. O silano comercial 3-cloropropiltriétoxissilano também foi utilizado para a formação dos organofilossilicatos sem sofrer a prévia reação de substituição com iodo. Este procedimento foi realizado para a análise dos efeitos

que essa substituição produziria nos graus de funcionalização e também na eficiência dos sólidos finais na sorção dos metais tóxicos. Os filossilicatos de cobalto apresentaram-se na forma de pó com a cor cinza-escuro, enquanto os filossilicatos de níquel possuem coloração verde clara.

**Tabela I.3.** Perdas de massa ( $\Delta m$ ) relacionadas à variação de temperatura ( $\Delta T$ ) das sílicas mesoporosas modificadas.

Sílica	$\Delta m$ / %	$\Delta T$ / K
SI	0,3	397 - 476
	7,2	560 - 751
	1,4	753 - 979
SD	1,6	356 - 465
	13,2	508 - 945
	1,2	1001 - 1175
SC	0,1	321 - 366
	17,7	441 - 887
	1,6	902 - 1058
SP	3,9	307 - 371
	19,0	411 - 721
	6,8	901 - 1154
SB	3,0	313 - 402
	22,5	430 - 798
	2,6	876 - 1112
SO	3,6	310 - 356
	25,1	381 - 742
	7,8	880 - 1157

Uma primeira análise das cadeias orgânicas pendentes nos filossilicatos de níquel e cobalto também será feita a partir dos resultados de análise elementar. Estes resultados, listados na Tabela I.4, são diretos e importantes, pois, além de

confirmar a presença de átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre e, conseqüentemente, de grupos orgânicos pendentes, também torna possível a quantificação das cadeias orgânicas distribuídas nas superfícies dos sólidos lamelares.

**Tabela I.4.** Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N), enxofre (S), quantidades molares de nitrogênio ( $I_N$ ) e enxofre ( $I_S$ ) dispersos e graus de funcionalização (G) dos filossilicatos híbridos.

Material	C / %	N / %	S / %	$I_N$ / mmol g <sup>-1</sup>	$I_S$ / mmol g <sup>-1</sup>	G / mmol g <sup>-1</sup>
CoCID	14,46	1,81	-	1,29	-	1,29
NiCID	17,95	0,82	-	0,59	-	0,59
CoID	21,60	2,27	-	1,62	-	1,62
NiID	13,86	2,57	-	1,83	-	1,84
CoC	20,31	4,57	6,67	3,26	2,08	1,04
NiC	20,94	4,83	6,93	3,45	2,16	1,08
CoP	21,58	3,43	-	2,45	-	0,27
NiP	22,30	3,95	-	2,82	-	0,31
CoB	21,92	3,93	4,75	2,81	1,48	0,74
NiB	22,75	3,82	5,19	2,73	1,62	0,81
CoO	23,01	3,06	-	2,18	-	0,24
NiO	25,84	3,41	-	2,43	-	0,27

As funcionalizações das estruturas inorgânicas com cadeias orgânicas contendo sítios básicos nitrogênio e enxofre tem como ponto de partida a incorporação de um agente sililante contendo um halogênio em sua extremidade e o posterior deslocamento deste halogênio por uma molécula orgânica contendo sítios nucleofílicos. Tendo isto em vista, a intenção da troca inicial de cloro no silano 3-cloropropiltrióxissilano por iodo para a obtenção do 3-iodopropiltrióxissilano antes do início das funcionalizações foi obter maiores graus de funcionalização nos sólidos finais já que o iodo é um melhor grupo de

saída em reações de substituição nucleofílica, o que aumentaria o rendimento destas reações de substituição<sup>63,129,158</sup>.

Os resultados da Tabela I.4 mostra que nos sólidos CoID e NiID, nos quais houve a substituição de cloro por iodo, os graus de funcionalização foram de 1,62 e 1,84 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente, que são maiores que os valores de 1,29 e 0,59 mmol g<sup>-1</sup> obtidos nos híbridos CoCID e NiCID, em que a substituição não foi feita. Estes resultados suportam as expectativas iniciais de maiores rendimentos das reações, especialmente para o filossilicato de níquel, em que o grau de funcionalização triplicou quando se procedeu a substituição de cloro por iodo.

Além disso, os graus de funcionalização destes filossilicatos funcionalizados com dietiliminodiacetato foram maiores que da sílica funcionalizada com o mesmo ligante, SD, cujo grau de funcionalização foi 0,84 mmol g<sup>-1</sup>. Isto se deve aos métodos de síntese adotados e as características destes, pois a funcionalização da SBA-15 com dietiliminodiacetato ocorre através de uma rota heterogênea, onde nem todos os grupos iodopropil estão totalmente acessíveis. Já os filossilicatos foram sintetizados através do método sol-gel, em que a fonte de silício usada (agente sililante) já está ligada às cadeias orgânicas contendo o grupo funcional de interesse. No geral, devido a este fato, os filossilicatos híbridos possuem maiores graus de funcionalização que as sílicas mesoporosas modificadas<sup>6,38,45</sup>.

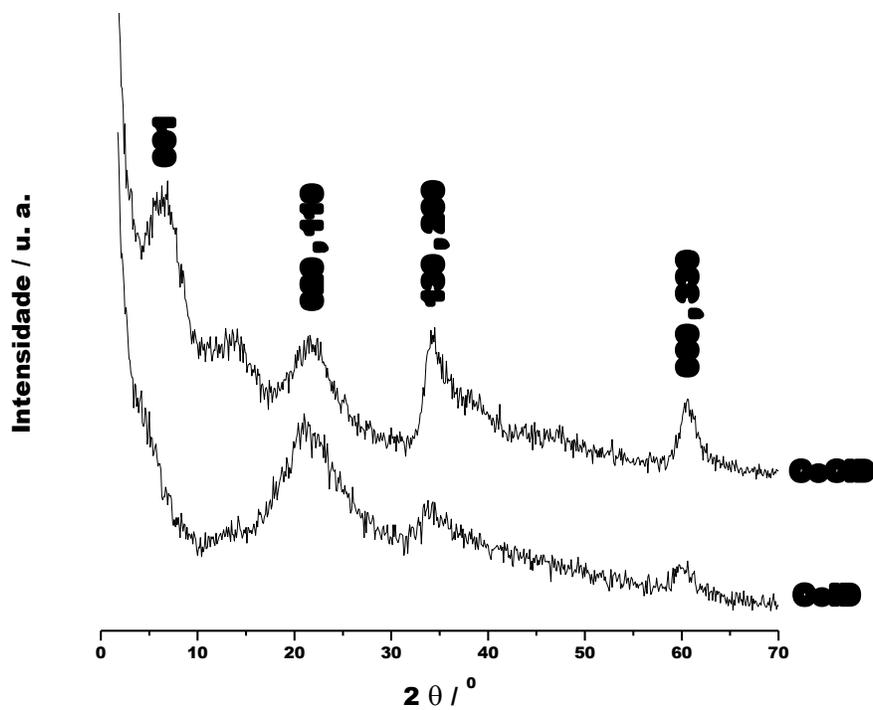
Da mesma forma como observado no caso das sílicas mesoporosas, os graus de funcionalização dos materiais diminuíram conforme se procederam as reações nas superfícies, pois nem todos os sítios ativos dos híbridos precursores estão acessíveis às interações com as novas espécies incorporadas. Entretanto, há um incremento gradativo das quantidades de centros básicos nitrogênio e enxofre, no caso dos materiais funcionalizados com cisteamina, nos materiais CoC, CoP, NiC e NiP que comprovam as devidas incorporações das moléculas de cisteamina e 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina. A diminuição nos valores dos graus de funcionalização, que é calculado levando-se em conta uma estrutura ideal com macrociclos orgânicos, como mostrado na Figura I.1, infere que nem todas as cadeias orgânicas iniciadas pela incorporação do 3-iodopropiltrióxissilano sofreram ciclização, entretanto, as maiores quantidades de centros básicos nestes

materiais pode levar a maiores taxas de sorção de metais tóxicos, apesar dos menores valores de grau de funcionalização<sup>10,38</sup>.

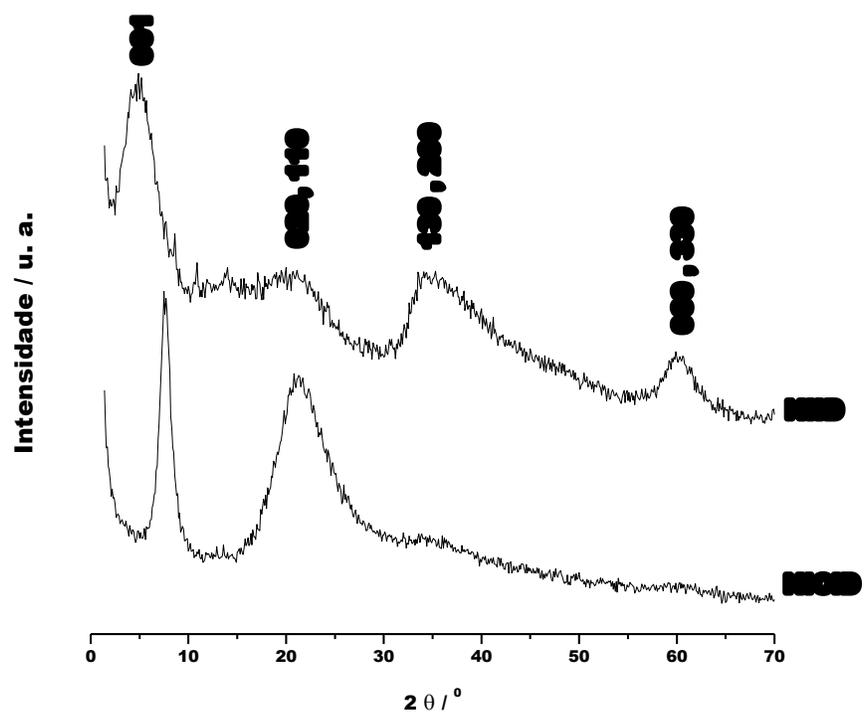
Ainda, pode-se perceber que os valores de grau de funcionalização são sempre maiores quando os materiais são funcionalizados com a cisteamina, pois esta molécula é menos volumosa que a 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, tendo maiores condições de alcançar os centros reativos dos híbridos precursores que a última.

A difratometria de raios X foi utilizada para o estudo estrutural dos filossilicatos híbridos obtidos através da análise de seus respectivos difratogramas que contêm picos relacionados a planos formadores das redes inorgânicas destes sólidos. Como os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia e de comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os átomos nos planos estruturais dos sólidos, eles podem sofrer fenômenos de difração nestes planos, gerando os difratogramas que contêm picos, cujas posições representadas por valores de  $2\Theta$  possibilitam a identificação destes planos.

Esta técnica é de grande utilidade para a constatação de que os híbridos foram formados com a estrutura lamelar 2:1 trioctaédrica almejada de acordo com a estequiometria adotada para suas sínteses. Os difratogramas de raios X dos filossilicatos de cobalto e níquel funcionalizados com dietiliminodiacetato a partir dos agentes sililantes 3-iodopropiltrióxissilano e 3-cloropropiltrióxissilano são mostrados na Figura I.31.



(a)



(b)

**Figura I.31.** Difratoograma dos filossilicatos organofuncionalizados CoCID, CoID, NiCID e NiID.

Os difratogramas dos quatro filossilicatos precursores mostram quatro picos largos de baixa intensidade que são característicos de filossilicatos organofuncionalizados com a estrutura 2:1 trioctaédrica. Estes sinais apresentam-se mais largos e pouco definidos, quando comparado a um filossilicato natural, como o talco, devido à desordem estrutural causada pela inserção das cadeias orgânicas entre as lamelas e também pelo fato de que as sínteses destes materiais foram realizadas pelo método sol-gel em condições brandas, sem o uso de altas pressões e temperaturas. O primeiro pico na região entre 5 e 10 ° representa o plano cristalográfico (001) característico de filossilicatos<sup>37,97</sup>. Em função do posicionamento deste pico no difratograma e utilizando-se a *lei de Bragg*, demonstrada pela Equação I.3.

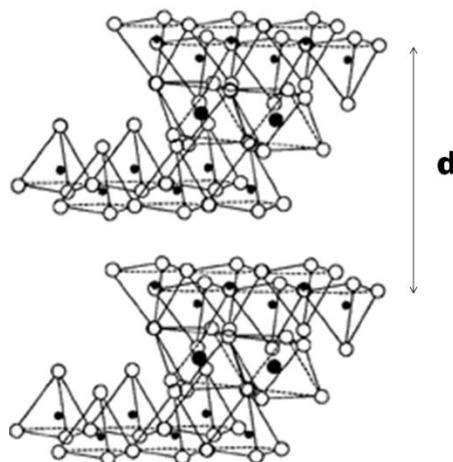
$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (\text{Equação I.3})$$

em que  $n$  é um número inteiro que determina a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (0,154 nm) e  $\Theta$  é o ângulo incidente referente à reflexão de cada plano (ângulo de Bragg).

A partir da Equação I.3 foi possível, então, calcular as distâncias entre duas lamelas consecutivas ( $d$ ) dos filossilicatos, sendo que o valor de  $d$  é definido como a distância entre os extremos superiores dessas duas lamelas, como mostrado na Figura I.32.

Os valores de distância basal em filossilicatos organofuncionalizados geralmente apresentam uma ampla variação de acordo com a natureza dos grupos orgânicos posicionados entre as lamelas. Os valores de  $d$  calculados para estes materiais lamelares funcionalizados com dietiliminodiacetato foram de 1410, 2493, 1184 e 1801 pm para os híbridos CoCID, CoID, NiCID e NiID, como listado na Tabela I.5. Estes difratogramas também apresentam picos relacionados aos planos (020 , 110), (130 , 200) e (060 , 330), característicos de filossilicatos organofuncionalizados. O sinal associado ao plano (060 , 330), que aparece nos difratogramas nos valores de  $2\theta = 60^\circ$  indica que os filossilicatos sintetizados

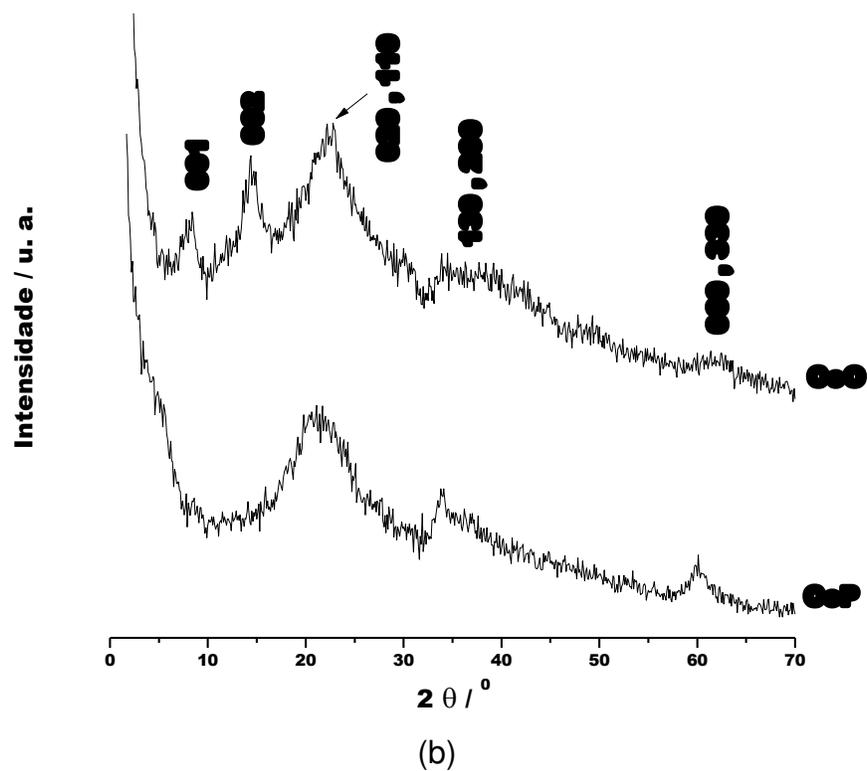
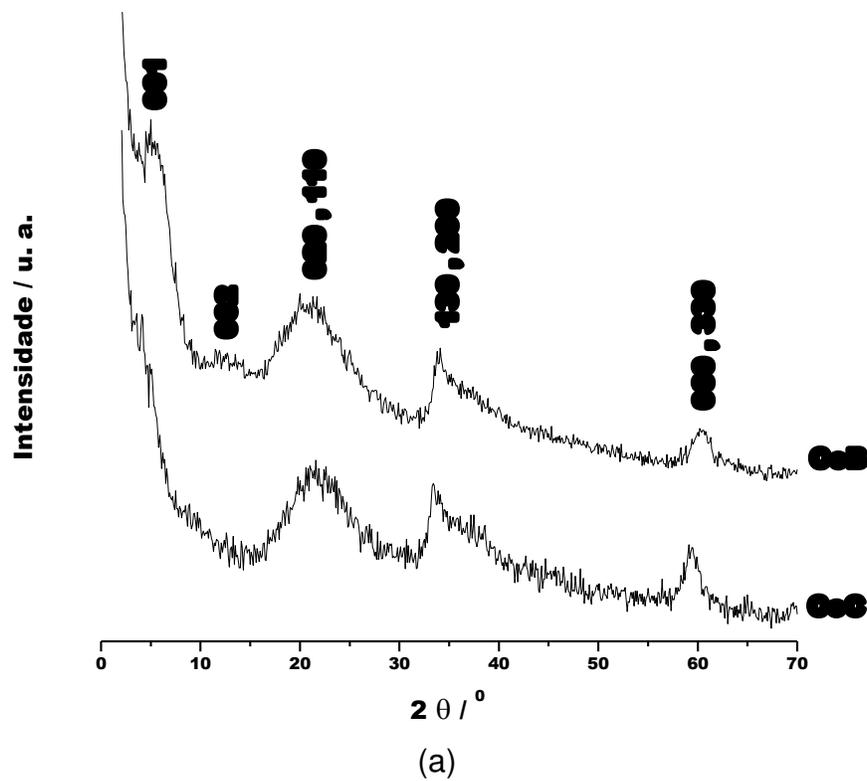
possuem estruturas trioctaédricas, ou seja, todos os sítios octaédricos estão ocupados pelos átomos de cobalto ou níquel. Neste caso, diferentemente de uma estrutura dioctaédrica, há a presença de planos atômicos paralelos regularmente distribuídos que englobam os átomos metálicos. A reflexão (020 , 110) em  $2\theta = 20^\circ$  também é observada e tem relevância para este tipo de material por conferir característica de compostos organo-minerais<sup>6,37</sup>.



**Figura I.32.** Distância basal ( $d$ ) entre duas lamelas consecutivas de um filossilicato.

De um modo geral, é possível notar que os filossilicatos funcionalizados com os agentes sililantes preparados a partir do 3-iodopropiltrióxissilano apresentaram maiores valores de espaçamento basal que aqueles preparados a partir do 3-cloropropiltrióxissilano. Provavelmente, isto é resultado da presença de átomos de iodo que não foram deslocados por moléculas de dietiliminodiacetato, sendo este mais volumoso que os átomos de cloro, que também remanescem em algumas moléculas. Esta, portanto, vem a ser mais uma vantagem do uso do agente sililante 3-iodopropiltrióxissilano, já que maiores espaços interlamelares podem favorecer a difusão dos íons metálicos tóxicos durante os processos de sorção.

Os difratogramas dos filossilicatos de cobalto modificados com cisteamina, 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, 1,3-dibromopropano e 1,2,3,4-diepoxibutano são exibidos na Figura I.33.



**Figura I.33.** Difratogramas dos filossilicatos de cobalto funcionalizados CoC, CoB, CoP e CoO.

De acordo com estes difratogramas pode-se inferir que as estruturas lamelares de filossilicatos sintéticos organofuncionalizados foram mantidas após as reações, pois os mesmos apresentam também quatro picos largos característicos. Ainda a presença do pico referente ao plano (001) indica que todos estes híbridos possuem estruturas lamelares, contudo, há uma variação nos valores de espaçamentos basais de acordo com o tamanho da molécula incorporada que agora são de 2449, 2479, 2322 e 2281 pm para CoC, CoP, CoB e CoO, respectivamente. Estas variações nas distâncias basais dos filossilicatos de cobalto com relação aos precursores funcionalizados com dietiliminodiacetato comprovam que houve reação nos espaços interlamelares, já que as espécies reagentes foram capazes de interagir com os grupos funcionais pendentes nestas regiões<sup>10</sup>.

Curiosamente, nota-se que as distâncias basais dos sólidos diminuem após a última etapa de síntese, mesmo com a inserção de moléculas de 1,3-dibromopropano e 1,2,3,4-diepoxibutano, além do aparecimento picos de maior ordem na região de 12,0 e 15,0 °, nos difratogramas de CoB e CoO, respectivamente, que podem ser atribuídos ao plano (002), pois estes possuem exatamente o dobro do valor de  $2\Theta$  dos respectivos planos (001). Este fato leva a crer que a formação dos ciclos orgânicos contribui para um rearranjo das lamelas dos filossilicatos, aumentando suas ordens estruturais pelo melhor empilhamento destes nas regiões interlamelares.

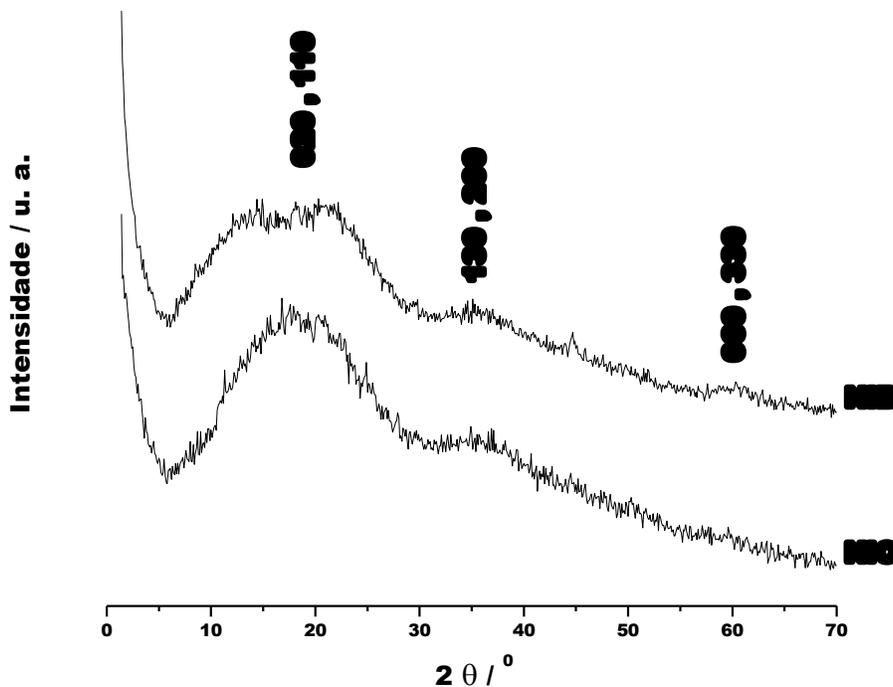
Da mesma forma como foi feito com os filossilicatos de cobalto, procederam-se as funcionalizações dos filossilicatos de níquel com cisteamina, 1,4-bis(aminopropil)piperazina, 1,3-dibromopropano e 1,2,3,4-diepoxibutano, sendo que os difratogramas gerados são exibidos na Figura I.34. A princípio, nota-se a ausência do pico relacionado ao plano 001, que provavelmente deslocou-se para valores de  $2\Theta$  menores que os detectados pelo equipamento utilizado que é de 1,4 °. Esta hipótese é sustentada pelo reaparecimento do pico associado ao plano 001 após a reação de NiP com 1,2,3,4-diepoxibutano, que, da mesma forma como ocorreu com os filossilicatos de cobalto, provocou a diminuição do espaçamento basal pela formação do ciclo orgânico nas regiões interlamelares. O

valor de  $d$  do material NiO é de 1665 pm, enquanto o dos materiais NiC, NiB e NiP, cujo pico (001) deve estar em valores de  $2\Theta$  menores que  $2,5^\circ$ , são maiores que 2800 pm.

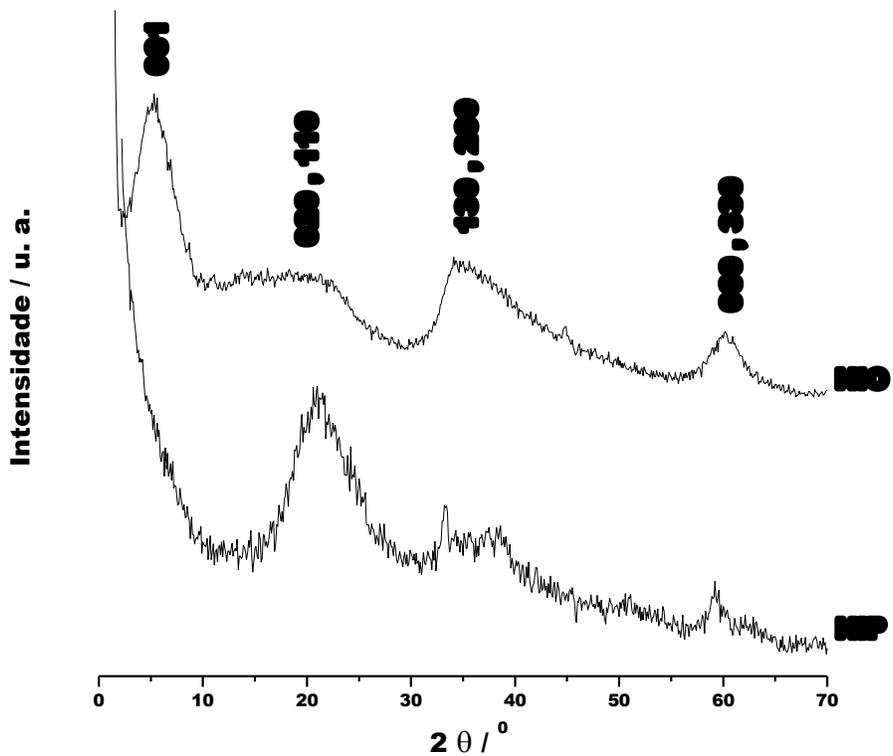
**Tabela I.5.** Valores de distância basal ( $d$ ) dos filossilicatos híbridos de cobalto e níquel.

Filossilicato	$d$ / pm
CoCID	1410
CoID	2493
NiCID	1184
NiID	1801
CoC	2449
CoB	2322
CoP	2479
CoO	2281
NiC	> 2800
NiB	> 2800
NiP	> 2800
NiO	1665

Os filossilicatos de cobalto e de níquel funcionalizados com grupos dietiliminodiacetato geraram espectros de infravermelho similares por possuírem os mesmos grupos funcionais e estruturas inorgânicas bastante semelhantes. Estes espectros, mostrados na Figura I.35, apresentam bandas mais intensas que aquelas já mostradas nos espectros das sílicas modificadas com os mesmos grupos funcionais, além de algumas bandas menos intensas não detectadas nos espectros dos materiais mesoporosos, devido à maior quantidade de grupos orgânicos pendentos nos filossilicatos, como indicado por análise elementar<sup>40,93</sup>.



(a)



(b)

Figura I.34. Difratogramas dos filossilicatos de níquel NiC, NiB, NiP e NiO.

As bandas largas e intensas presentes em todos os espectros na região de  $3460\text{ cm}^{-1}$  são relacionadas aos estiramentos das ligações O-H, que, assim como nas sílicas mesoporosas, estão presentes nos filossilicatos híbridos, que apresentam grupos silanóis terminais entre as lamelas estruturais, devido a condensações incompletas dos grupos alcóxido dos agentes sililantes, além da natural existência de moléculas de água sorvidas através de ligações de hidrogênio e também devido a grupos OH nos vértices não compartilhados das unidades octaédricas das lamelas<sup>122,159</sup>.

As bandas que aparecem em  $2883$  e  $2922$  e  $2975\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos quatro filossilicatos são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupos metileno e dos estiramentos assimétricos dos grupos metil que fazem parte das cadeias orgânicas ancoradas. As bandas de média intensidade na região de  $1625\text{ cm}^{-1}$  são provenientes da deformação angular das moléculas de água que estão sorvidas nas superfícies dos sólidos e nos espaços interlamelares<sup>160</sup>.

Outra evidência que ratifica a incorporação dos grupos orgânicos é dada pela presença da banda fina na região de  $1200\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento das ligações Si-C nos espectros de todos os filossilicatos. Os estiramentos das ligações Si-O-Si dos grupos siloxanos das camadas tetraédricas aparecem em  $1128$  e  $1033\text{ cm}^{-1}$  para todos os sólidos, confirmando a devida formação das lamelas dos filossilicatos<sup>101</sup>.

As bandas na região de  $690\text{ cm}^{-1}$ , que aparecem nos espectros de todos os híbridos, são atribuídas ao modo de vibração  $\nu\text{Si-OH}$ . Em  $607$  e  $645\text{ cm}^{-1}$  aparecem bandas que são referentes aos modos  $\delta\text{Ni-O}$  e  $\delta\text{Co-O}$  nos espectros dos filossilicatos de níquel e cobalto, respectivamente. Por fim, as bandas em  $469$  e  $447\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos filossilicatos de níquel e cobalto, respectivamente, são atribuídas à deformação da ligação Si-OH em combinação com o estiramento das ligações Me-O, sendo Me os metais cobalto e níquel<sup>6</sup>. Além disso, todos os filossilicatos apresentam bandas que aparecem na região de  $1735\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos das ligações C=O da carbonila característica de funções éster,

comprovando que a molécula de dietiliminodiacetato foi realmente incorporada<sup>6,38,94,161,162</sup>.

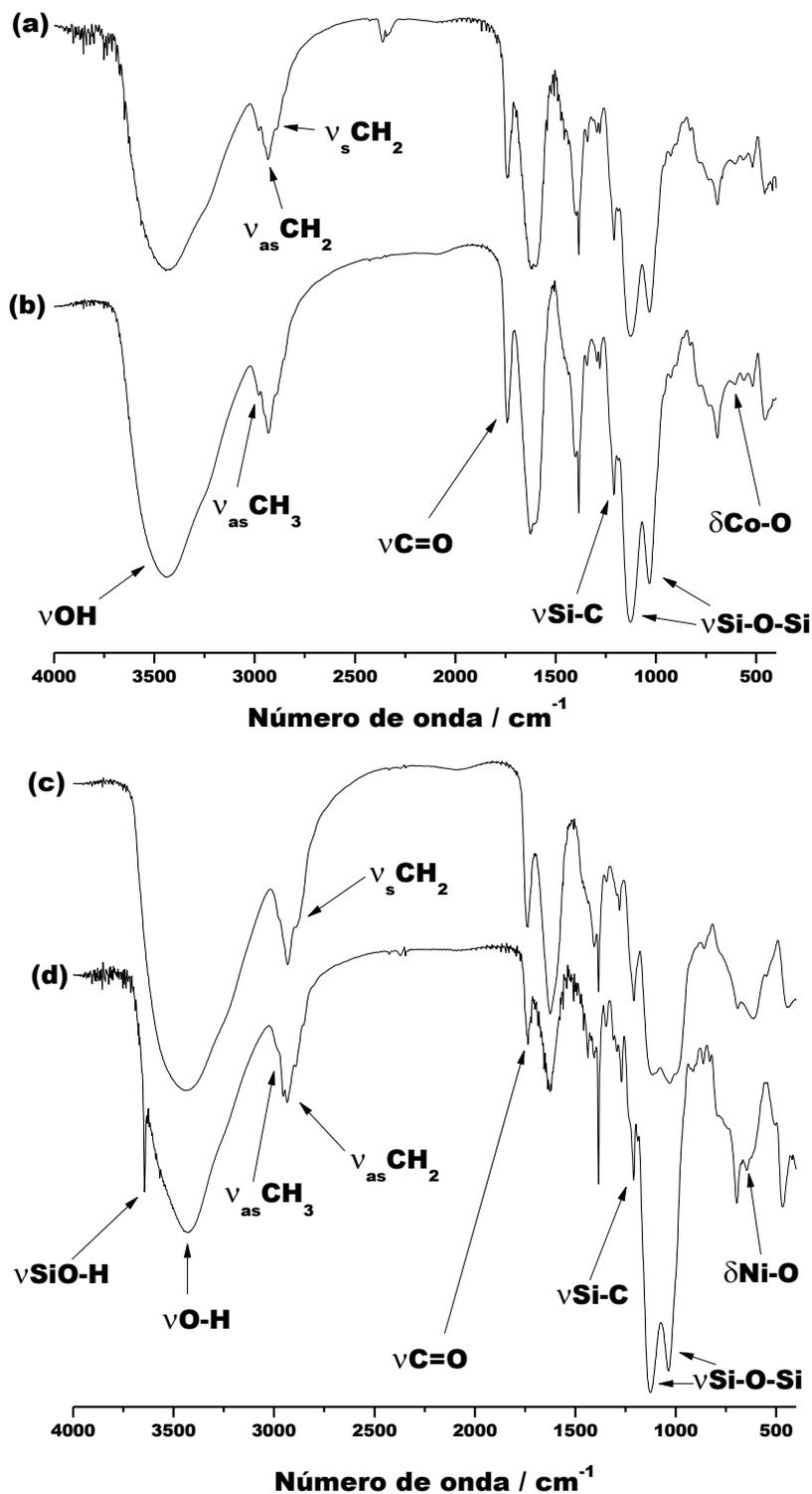
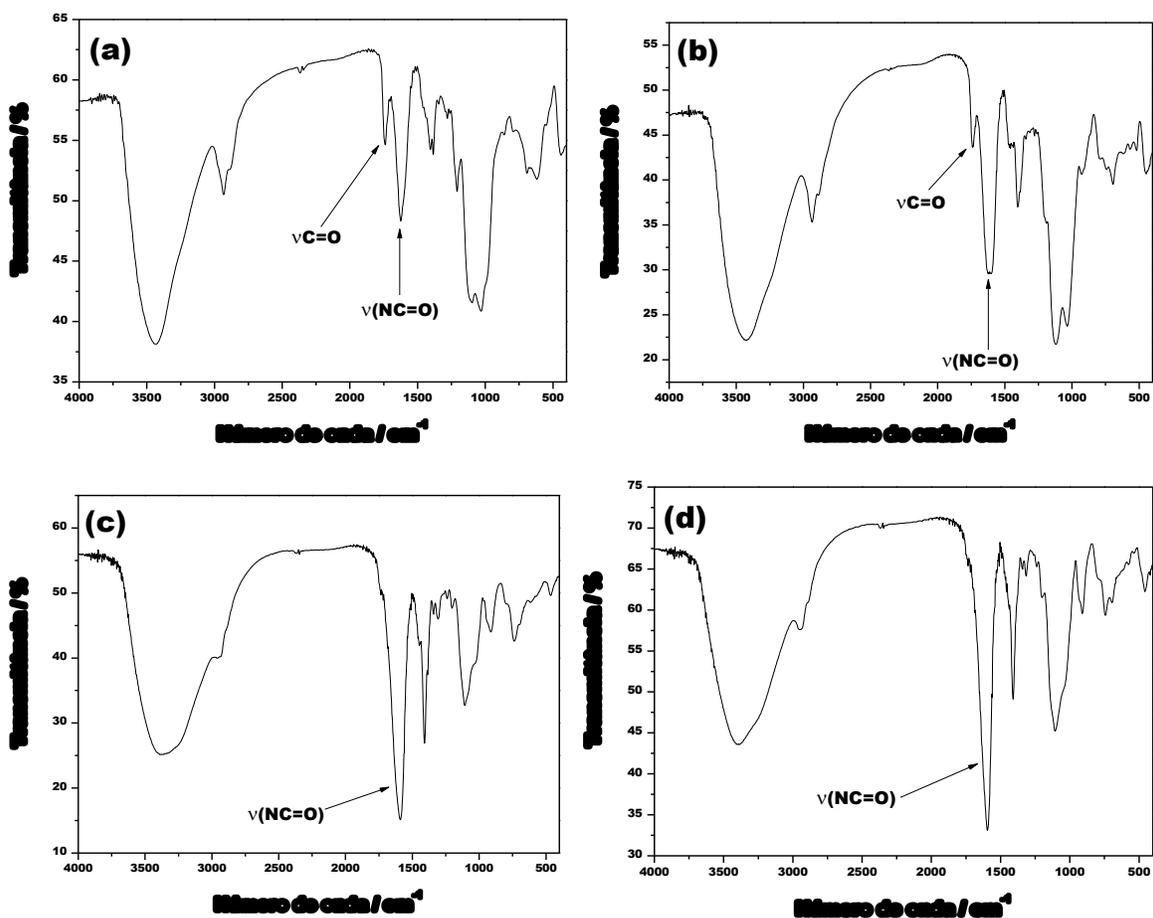


Figura I.35. Espectros de infravermelho dos filossilicatos CoCID (a), CoID (b) NiCID (c) e NiID (d).

Devido às similaridades dos grupos funcionais pendentes, que contém cadeias orgânicas formadas pela inserção de cisteamina e posterior fechamento do ciclo com 1,3-dibromopropano, os espectros dos materiais CoC, CoB, NiC e NiB foram agrupados na Figura I.36. Como esperado, estes espectros apresentam similaridades entre si já que CoB e NiB são derivados de CoC e NiC, respectivamente, além do mais a reação dos sólidos com B não adiciona qualquer grupo funcional diferente à cadeia orgânica.



**Figura I.36.** Espectros de infravermelho dos filossilicatos CoC (a), CoB (b), NiC (c) e NiB (d).

Um ponto importante a ser destacado nos espectros destes híbridos, com relação aos grupos orgânicos pendentes, são as bandas localizadas nas regiões de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , somente nos filossilicatos de cobalto, e  $1615\text{ cm}^{-1}$ , que representam os estiramentos das carbonilas de grupos ésteres e amido, respectivamente.

Desta maneira, o aumento da intensidade da banda em  $1615\text{ cm}^{-1}$  é um indicativo de que boa parte dos grupos dietiliminodiacetato do material precursor reagiram com a cisteamina formando o grupo amido, porém, a presença da banda em  $1740\text{ cm}^{-1}$  indica que nem todos os grupos dietiliminodiacetato do material precursor sofreram reação em CoC e CoB. Nos espectros de NiC e NiB não se observam bandas na região de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que as bandas em  $1615\text{ cm}^{-1}$  apresentaram-se intensas, indicando que todos os grupos iminodiacetato sofreram reação com a molécula de cisteamina. Estes resultados inferem que os grupos dietiliminodiacetato estão menos acessíveis nos filossilicatos de cobalto que nos filossilicatos de níquel<sup>155,156</sup>.

Os espectros dos filossilicatos de cobalto e níquel modificados com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina e, posteriormente, com 1,4-diepoxibutano são mostrados na Figura I.37. As bandas referentes às ligações estruturais e das cadeias pendentes destes filossilicatos de cobalto são as mesmas daquelas relatadas para os filossilicatos de cobalto modificados com cisteamina, especialmente a banda intensa em  $1615\text{ cm}^{-1}$  devido à formação das ligações N-C=O sendo que, mesmo nestes casos, há a presença da banda de carbonila em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , indicando que ainda existem grupos dietiliminodiacetato que não sofreram reação com cisteamina nos filossilicatos de cobalto. Ainda, no espectro de CoO da Figura I.37c, nota-se uma nova banda em  $3235\text{ cm}^{-1}$ , sobreposta àquela na região de  $3438\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada às novas hidroxilas introduzidas às cadeias orgânicas pendentes pela reação dos grupos amino com 1,4-diepoxibutano. Da mesma maneira, como foi observado em NiC e NiB, os espectros de NiP e NiO não apresentaram a banda referente à carbonila da função éster, inferindo que todos os grupos dietiliminodiacetato sofreram reação com 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina<sup>155,156</sup>.

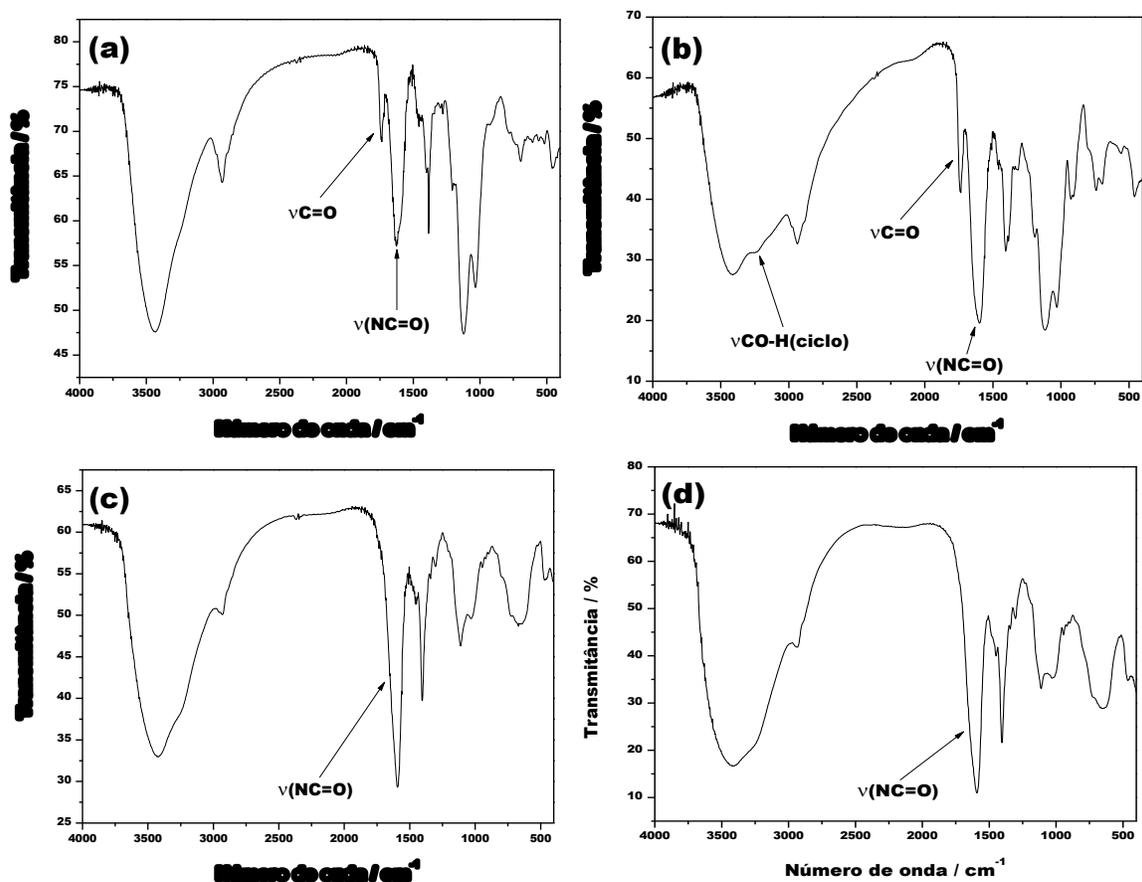
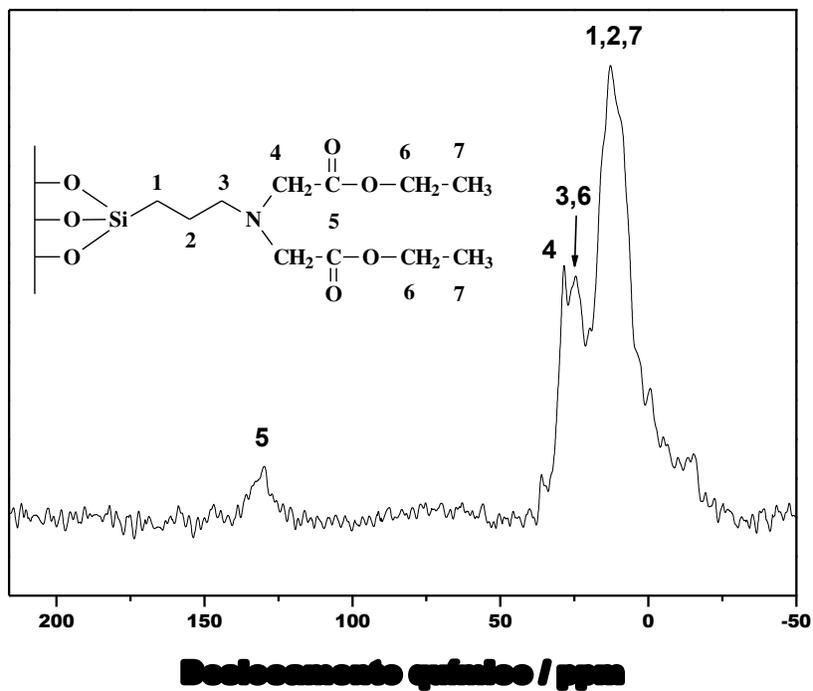
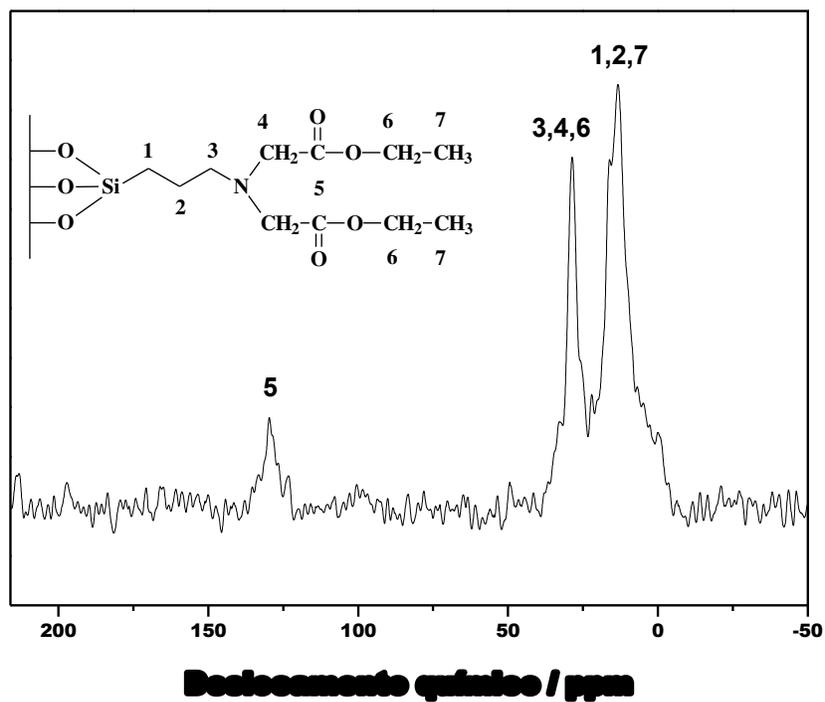


Figura I.37. Espectros de IV CoP (a), CoO (b), NiP (c) e NiO (d).

Foram adquiridos espectros de RMN dos núcleos de <sup>13</sup>C dos filossilicatos precursores CoID e NiID, que são exibidos na Figura I.38. Assim como no caso da sílica mesoporosa funcionalizada com grupos dietiliminodiacetato, SD, os espectros de CoID e NiID, mostram boa correspondência entre os sinais obtidos e a sequência de carbonos da cadeia orgânica pendente proposta, confirmando a devida funcionalização dos filossilicatos e a integridade dos grupos funcionais da cadeia orgânica.



(a)



(b)

Figura I.38. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido de CoID (a) e NiID (b).

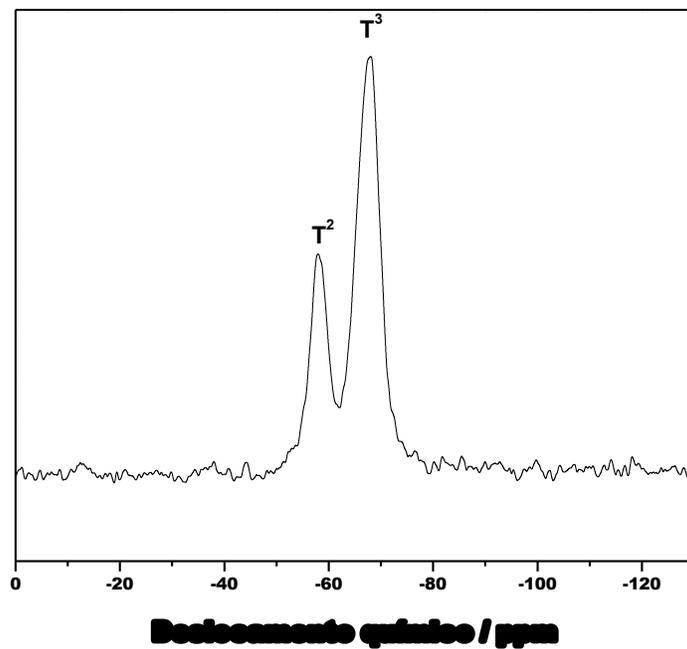
A ressonância magnética nuclear do núcleo de silício também foi aplicada para os híbridos CoID e NiID, sendo que seus espectros são mostrados na Figura I.39. Estes espectros confirmaram que as cadeias orgânicas de interesse estão ligadas covalentemente às redes inorgânicas dos filossilicatos<sup>29,96</sup>.

Os valores de deslocamento químico de -58,0 e -67,8 ppm observados no espectro de CoID e de -58,3 e -66,9 ppm no espectro de NiID são atribuídos aos sinais do tipo T<sup>2</sup> [RXSi(OSi)(OM)] e T<sup>3</sup> [RSi(OSi)<sub>2</sub>(OM)], respectivamente, em que R representa as cadeias orgânicas ancoradas, X são grupos OH e M são os metais cobalto e níquel que ocupam os sítios octaédricos das estruturas lamelares. Estes sinais indicam a existência de cadeias orgânicas covalentemente ligadas aos átomos de silício e a efetividade do processo de funcionalização<sup>6,38</sup>.

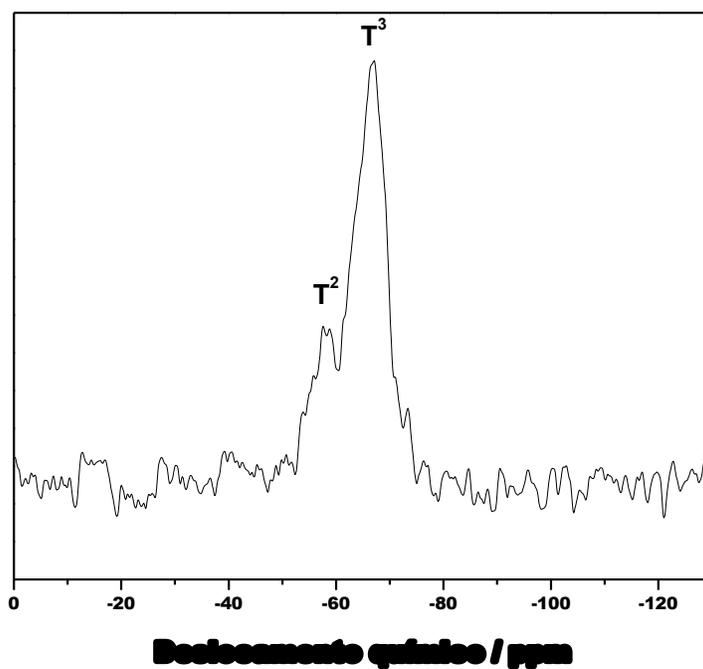
Diferentemente das sílicas mesoporosas organofuncionalizadas, os espectros dos filossilicatos híbridos não apresentam sítios Q, na região entre -90 a -110 pm, pois todos os átomos de silício das estruturas estão ligados a átomos de carbono, já que a única fonte de silício usada nas sínteses dos filossilicatos foram os agentes sililantes preparados contendo o grupo funcional de interesse<sup>38</sup>.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a verificação da morfologia das partículas dos filossilicatos sintetizados na escala microscópica, assim como estimar em que escala se encontram os tamanhos médios destas partículas.

As imagens dos filossilicatos de cobalto precursores CoCID e CoID são mostrados na Figura I.40, enquanto as dos filossilicatos de níquel são mostradas na Figura I.41.

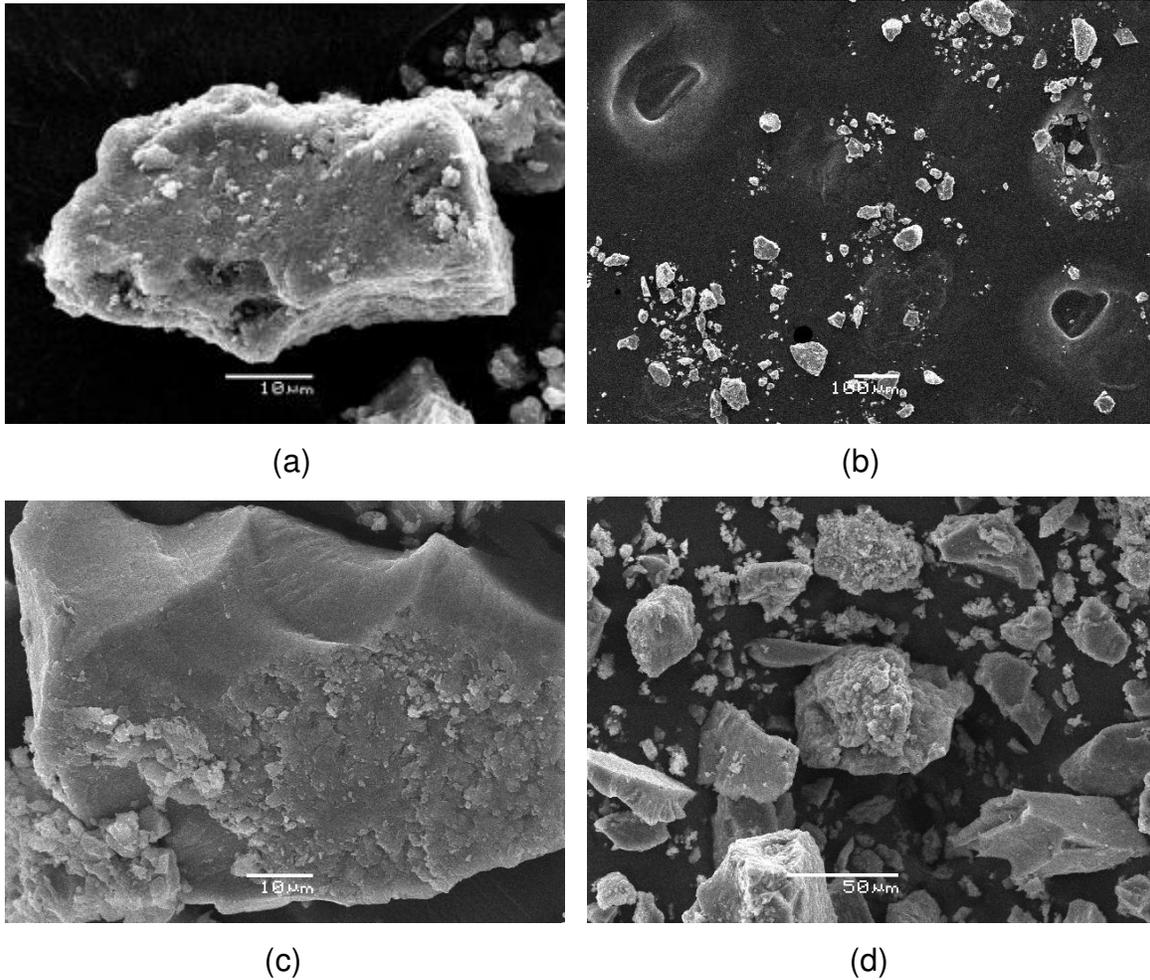


(a)

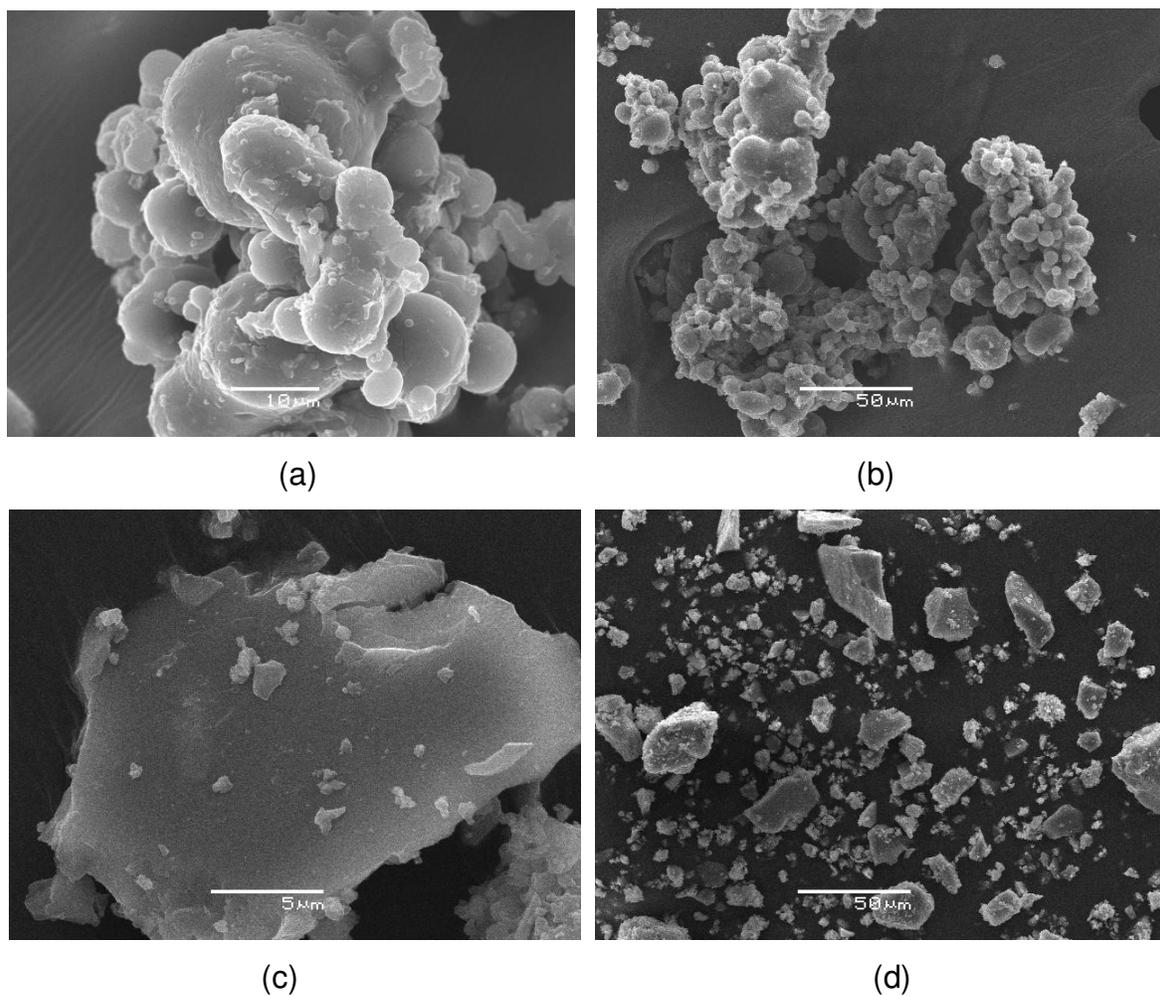


(b)

Figura I.39. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido dos filossilicatos CoID (a) e NiID (b).



**Figura I.40.** Micrografias de MEV dos filossilicatos de cobalto CoCID (a) e (b) e CoID (c) e (d).



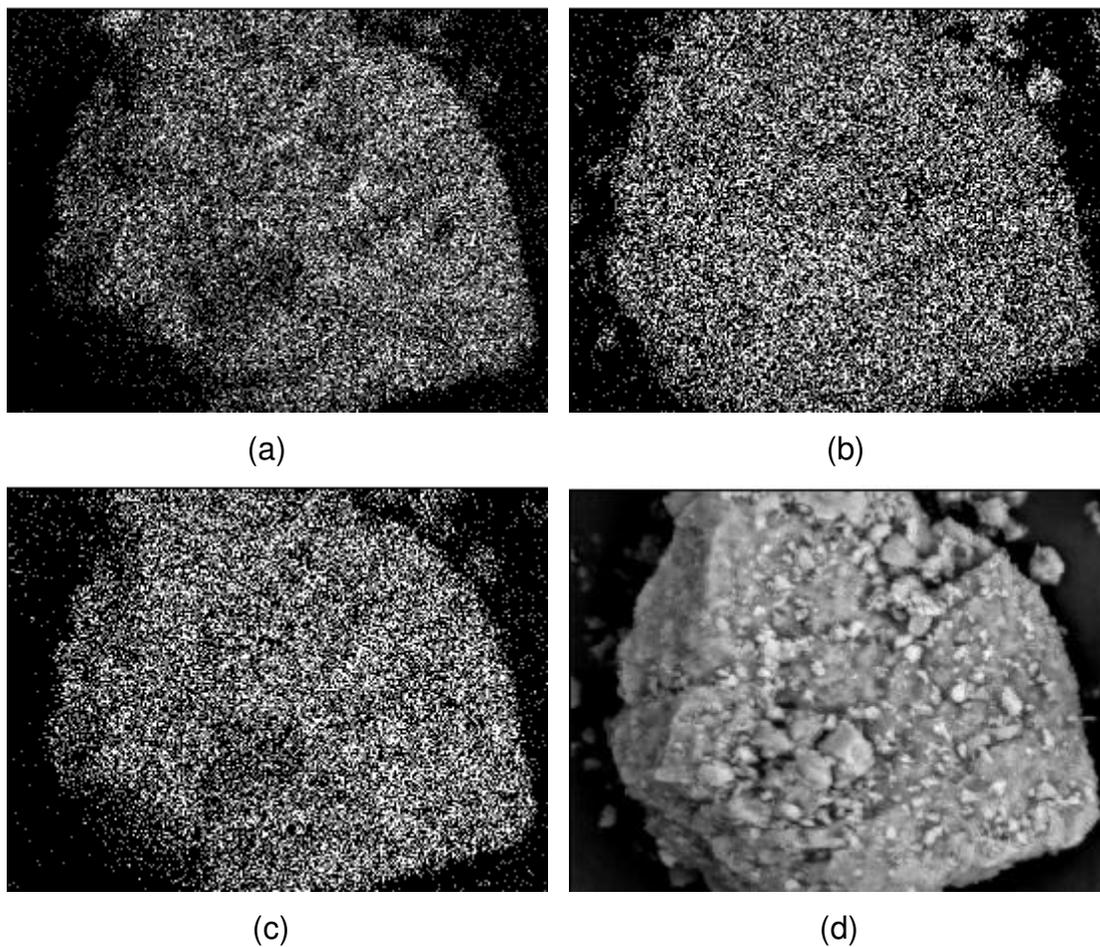
**Figura I.41.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filossilicatos de níquel NiCID (a) e (b) e NiID (c) e (d).

As imagens de todos os filossilicatos apresentam partículas bem formadas, sem formatos constantes e sem distribuições regulares de tamanhos, como pode ser comprovado nas imagens de menores ampliações. Estas características são constantes entre os filossilicatos organofuncionalizados sintetizados através do método sol-gel, sob condições brandas de temperatura e pressão<sup>6,38,39,97</sup>. As irregularidades também podem estar associadas à desordem estrutural gerada pela inserção de grupos orgânicos entre as lamelas formadoras das estruturas inorgânicas dos filossilicatos. Dentre todos os filossilicatos, o híbrido NiCID mostrou uma morfologia atípica deste tipo de sistema, com partículas arredondadas com tendência a se agregar formando partículas maiores que as dos outros filossilicatos CoID, NiCID e NiID. Entretanto, o difratograma e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, discutida nas próximas páginas, assim como as outras técnicas de caracterização, não apontam qualquer anormalidade estrutural ou composicional deste híbrido<sup>89,99</sup>.

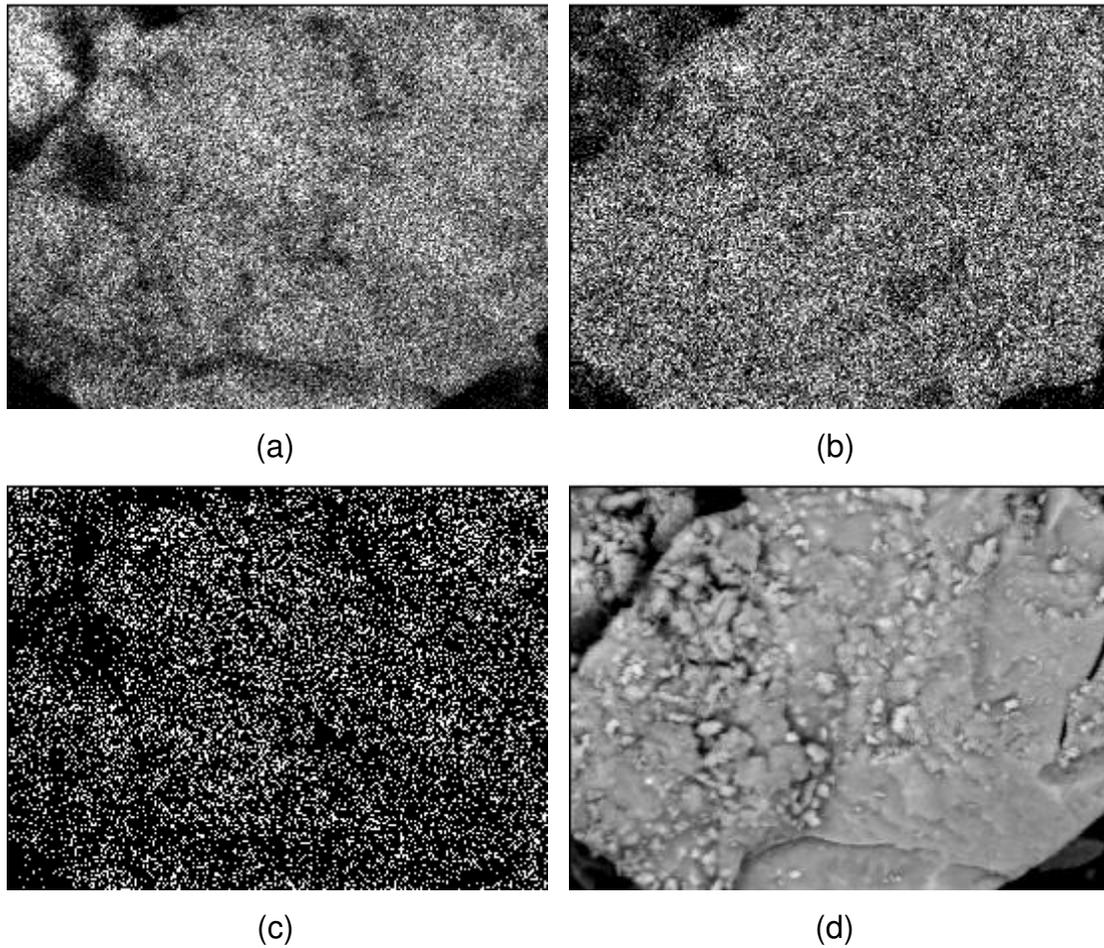
Uma análise da composição destas partículas foi possível por mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), cujas imagens são mostradas nas Figuras I.42, I.43 e I.44 para os filossilicatos CoCID, CoID e NiID, respectivamente. Os elementos mapeados foram silício, cobalto ou níquel, dependendo do tipo de filossilicato, e nitrogênio, possibilitando a constatação da uniformidade da dispersão destes elementos nos sólidos.

As imagens mostram átomos de cobalto ou níquel uniformemente dispersos por toda superfície dos materiais, assim como os átomos de silício, indicando que houve boas taxas de condensação entre os precursores de silício (agente sililante) e dos metais (correspondentes nitratos) através do processo sol-gel, já que dentro das ampliações utilizadas não existe qualquer evidência da formação de ilhas ou aglomerados e domínios de óxidos dos respectivos elementos. A boa dispersão de átomos de nitrogênio também é um indicativo de que a reação de substituição entre os átomos de iodo no agente sililante por grupos dietiliminodiacetato deu bons rendimentos, deixando centros básicos disponíveis por uma grande extensão nas superfícies dos sólidos, o que pode favorecer muito a eficiência destes

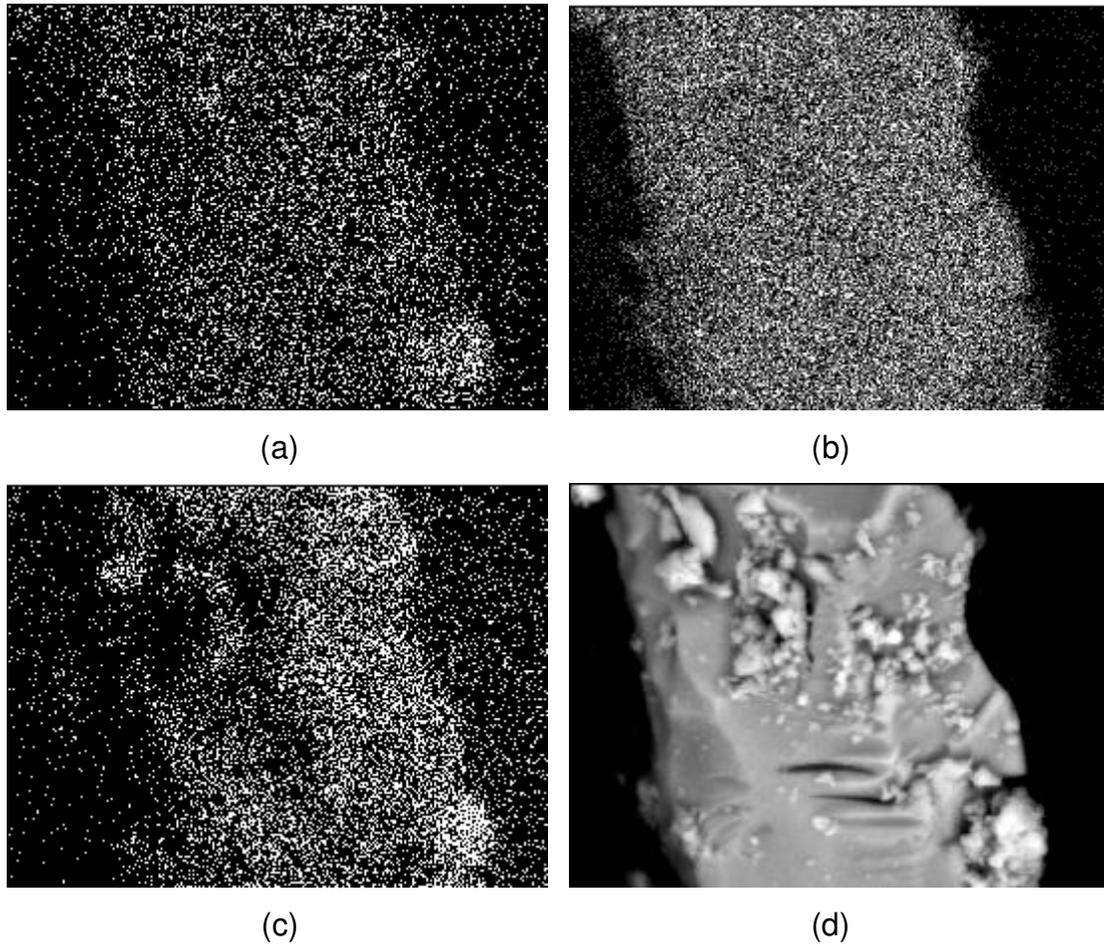
híbridos na sorção de metais tóxicos ou também outro destino ao qual são aplicáveis<sup>6</sup>.



**Figura I.42.** Imagens de varredura de energia dispersiva de silício (a), cobalto (b) e nitrogênio (c) e da superfície analisada (d) do material CoCID.

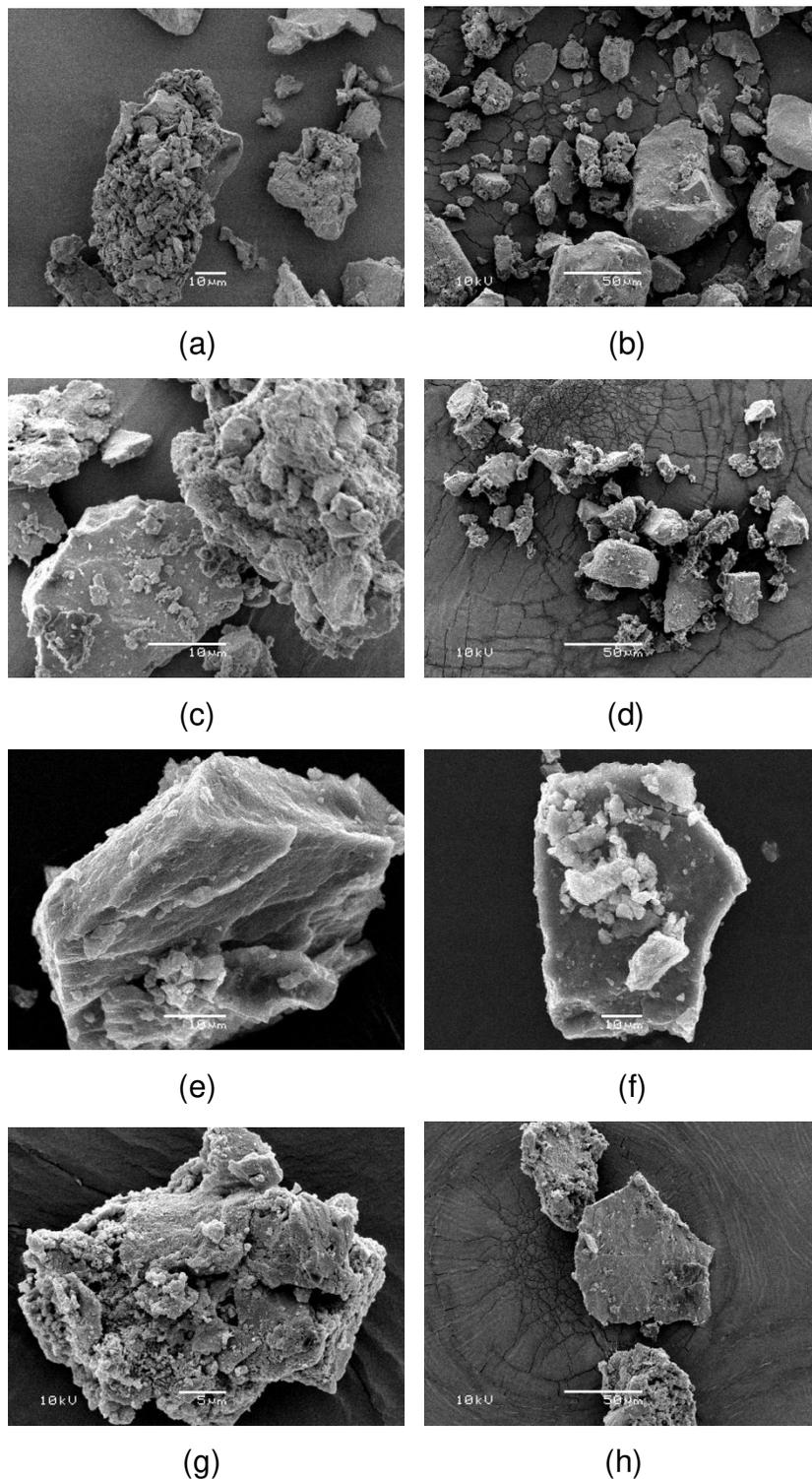


**Figura I.43.** Imagens de varredura de energia dispersiva de silício (a), cobalto (b) e nitrogênio (c) e da superfície analisada (d) do material CoID.



**Figura I.44.** Imagens de varredura de energia dispersiva de silício (a), cobalto (b) e nitrogênio (c) e da superfície analisada (d) do material NiID.

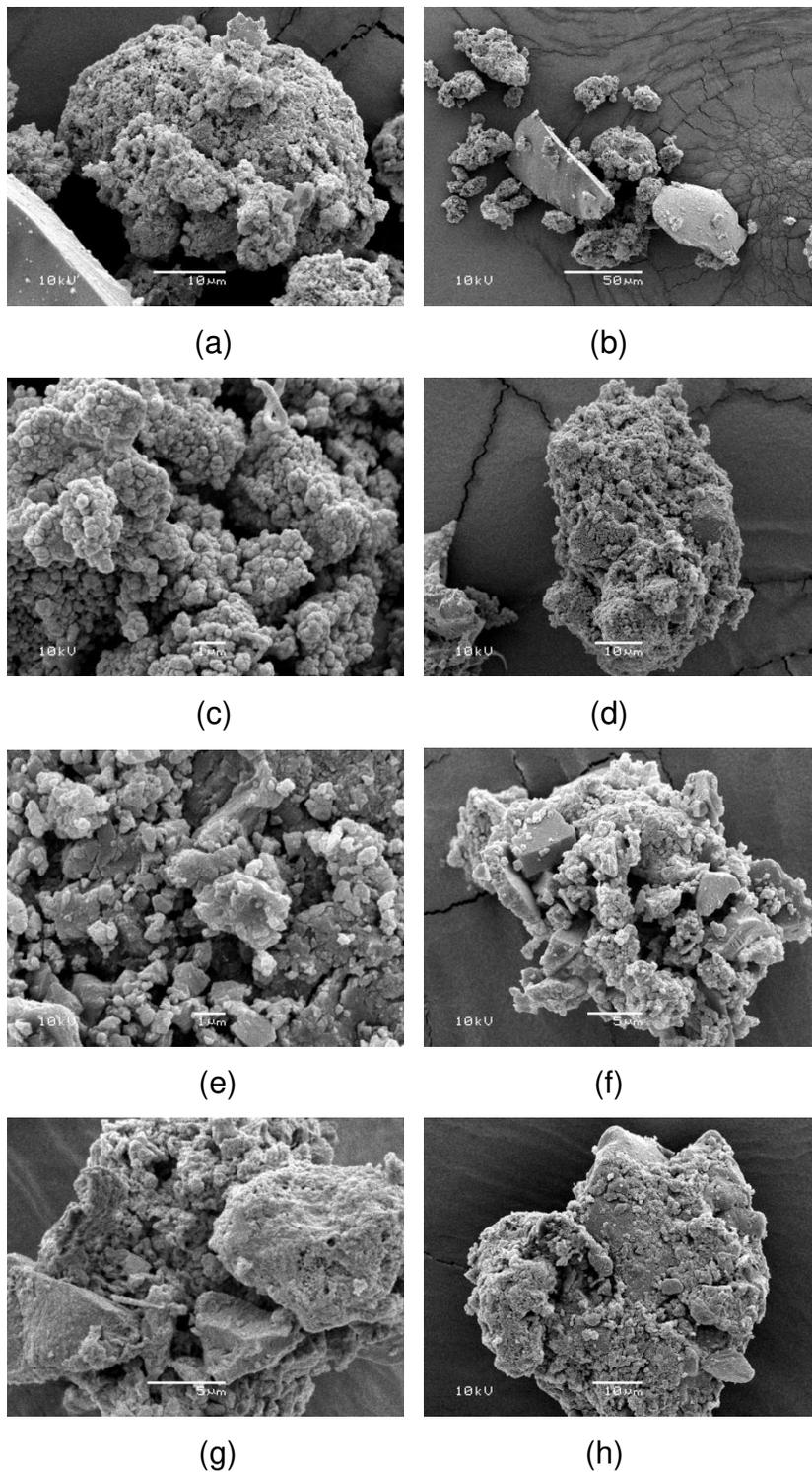
Algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura de todos os outros filossilicatos de cobalto modificados são mostradas na Figura I.45.



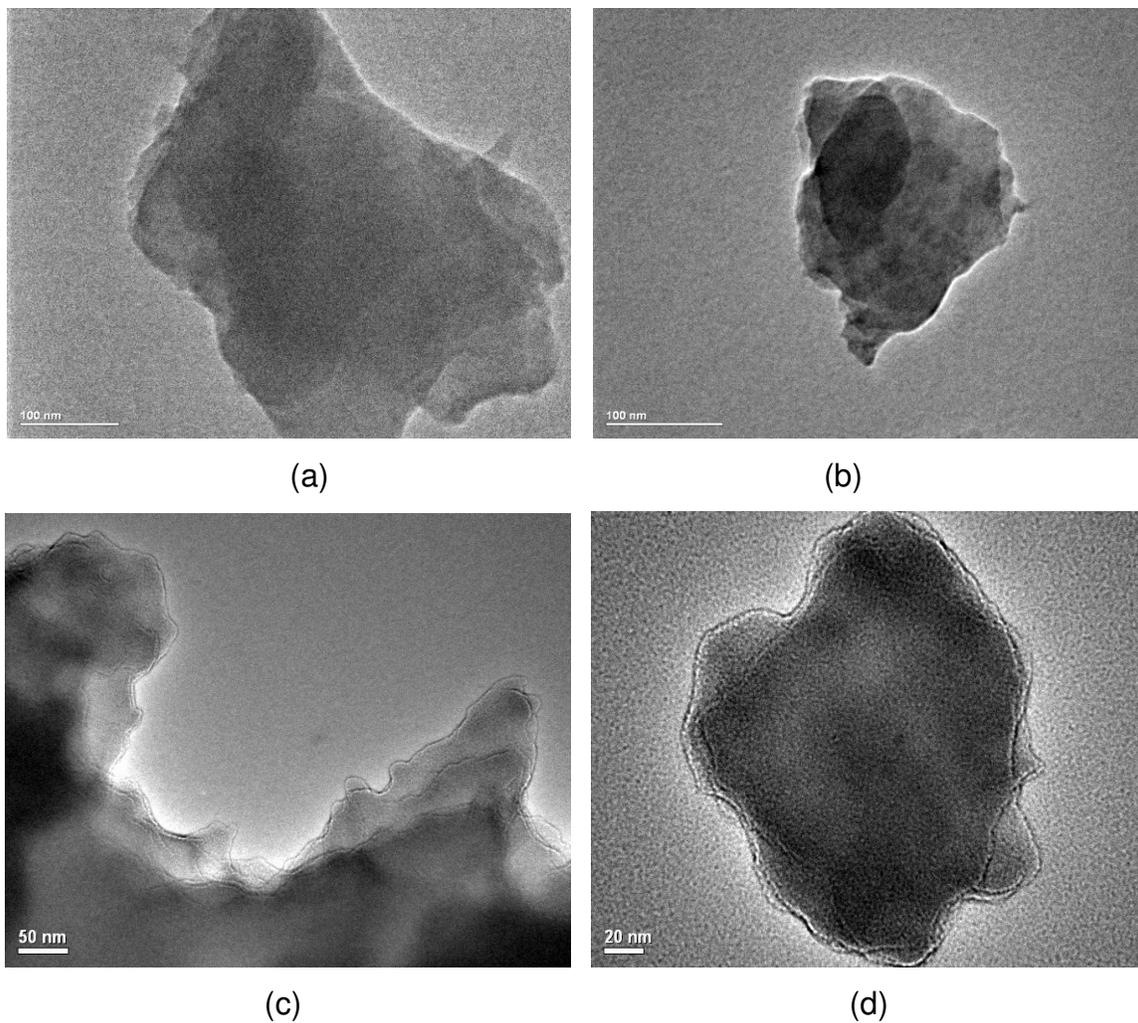
**Figura I.45.** Imagens de MEV dos filossilicatos de cobalto CoC (a) e (b), CoB (c) e (d), CoP (e) e (f) e CoO (g) e (h) em diferentes magnificações.

De um modo geral, nota-se que não houve uma mudança significativa nos formatos irregulares das partículas, o que pode ser um indicativo de que os processos de funcionalização não trouxeram danos às estruturas iniciais dos sólidos. O que se torna evidente nas imagens de maiores ampliações após várias etapas de funcionalização, porém, é uma mudança de textura e o aumento de uma rugosidade das superfícies destas partículas decorrentes do cobrimento destas com grupos orgânicos. Comportamentos similares podem ser verificados nas imagens de MEV em diferentes ampliações dos filossilicatos de níquel organofuncionalizados exibidos na Figura I.46.

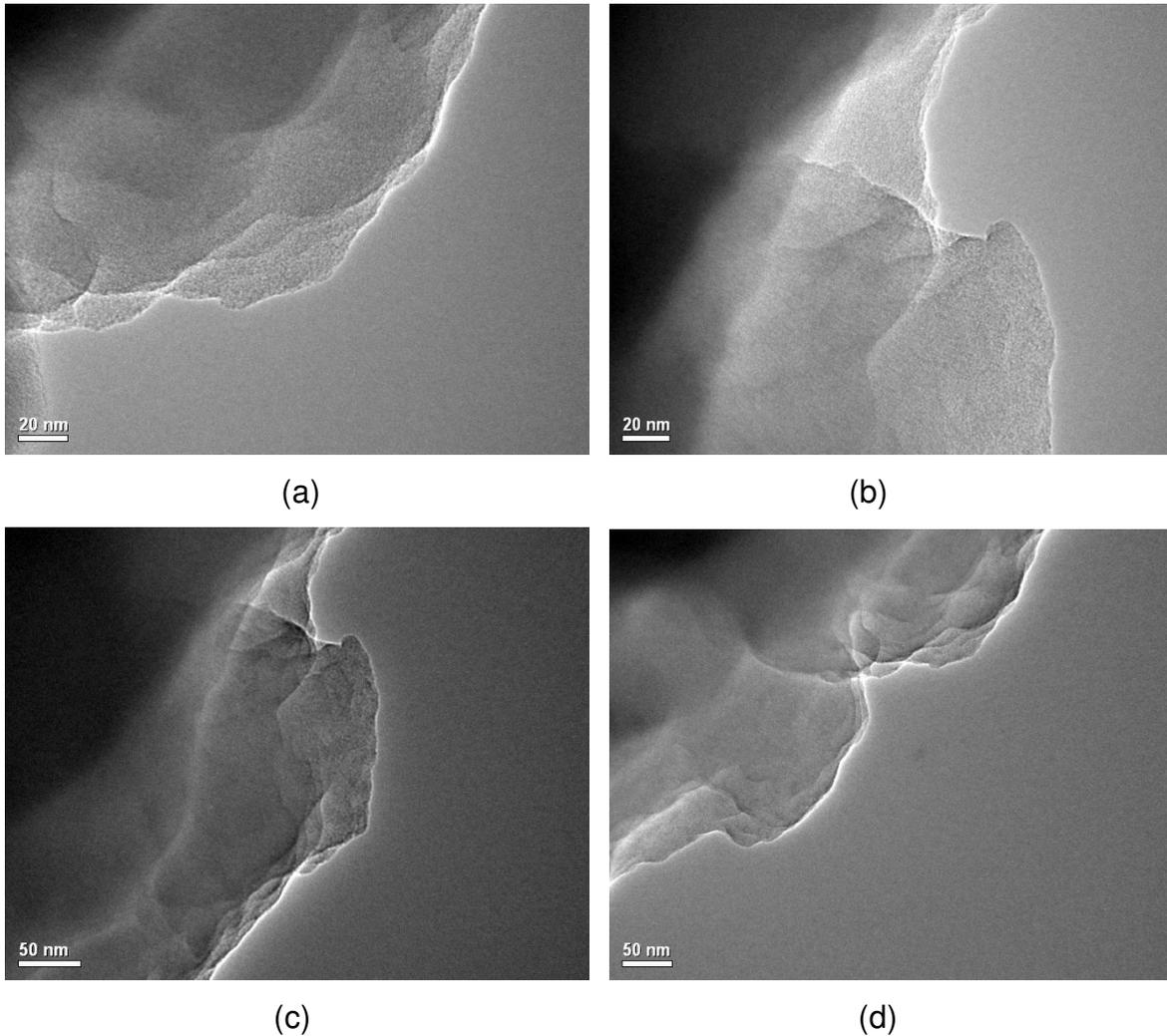
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos filossilicatos de cobalto híbridos precursores CoCID, CoID, NiCID e NiID possuindo estruturas 2:1 apresentaram-se bem similares umas com as outras e são mostradas na Figura I.47. Não é possível notar uma estrutura lamelar organizada, como é esperado, devido à inserção de grupos orgânicos nas regiões interlamelares, porém, é possível notar em algumas regiões das imagens, a presença de lamelas sobrepostas. Essa é uma característica clássica dos filossilicatos organofuncionalizados obtidos pelo método sol-gel, que são mantidas após os passos sequenciais de modificação das superfícies, como confirmado pelas imagens de MET dos filossilicatos finais mostradas na Figura I.48<sup>89,99,163</sup>.



**Figura I.46.** Imagens de MEV dos filossilicatos NiC (a) e (b), NiB (c) e (d), NiP (e) e (f) e NiO (g) e (h) em diferentes magnificações.

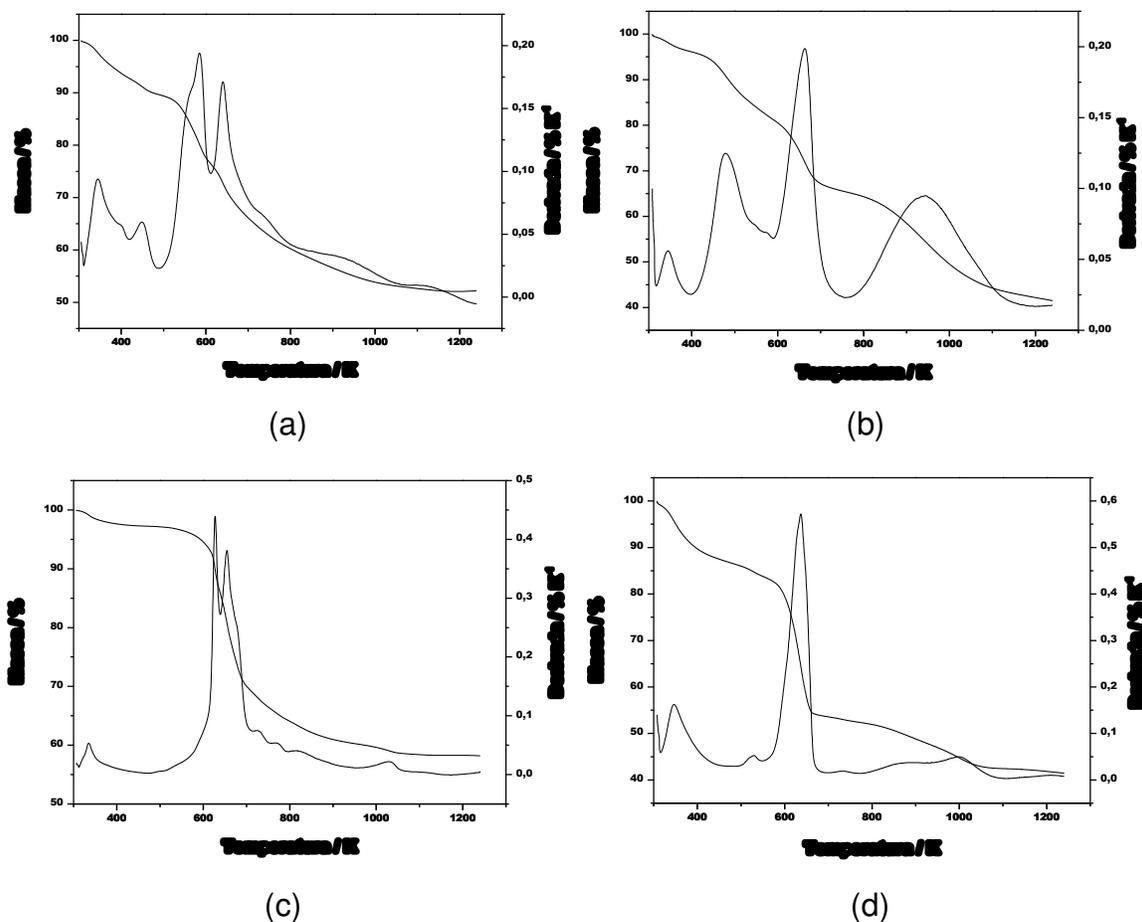


**Figura 1.47.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos híbridos precursores CoCID (a), CoID (b), NiCID (c) e NiID (d).



**Figura I.48.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais finais CoB (a), NiB (b), CoO (c) e NiO (d).

As curvas termogravimétricas dos flossilicatos precursores CoCID, CoID, NiCID e NiID, apresentadas pela Figura I.49, mostram perdas de massa total de 47,9; 58,4; 41,7 e 58,5 %, respectivamente. Essa perda de massa é atribuída à combinação dos eventos de decomposição da cadeia orgânica do agente sililante, à liberação de moléculas de água e à formação de grupos siloxano pela condensação de grupos silanol.



**Figura I.49.** Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas dos flossilicatos precursores CoCID (a), CoID (b), NiCID (c) e NiID (d).

Mais especificamente, as perdas de massa relacionadas à cada evento de perda de massa, delimitados pelos sinais observados nas derivadas das curvas termogravimétricas são listadas na Tabela I.6.

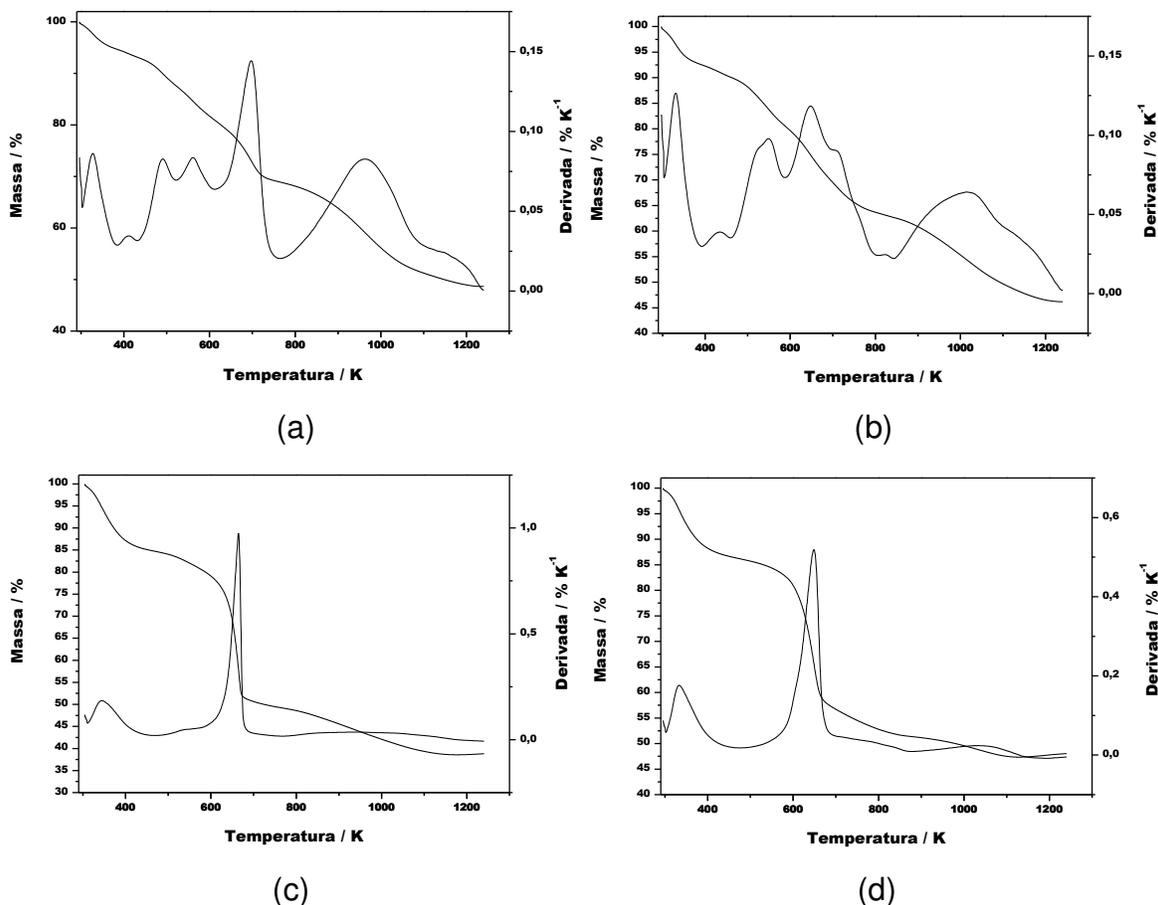
**Tabela I.6.** Perdas de massa ( $\Delta m$ ) relacionadas à variação de temperatura ( $\Delta T$ ) dos filossilicatos (Fil) precursores.

Fil	$\Delta m / \%$	$\Delta T / K$
CoCID	3,7	313 – 419
	31,1	419 – 818
	23,5	1059 – 1228
CoID	10,5	318 – 385
	36,5	405 – 733
	1,0	779 – 1156
NiCID	12,5	313 – 364
	35,2	564 – 839
	9,8	969 – 1066
NiID	2,5	313 – 439
	37,3	549 – 684
	1,9	779 – 1098

De acordo com os dados listados na Tabela I.6, os materiais obtidos a partir do 3-iodopropiltrióxissilano apresentaram perdas de massa maiores relacionadas às decomposições das cadeias orgânicas, sendo 36,5 e 37,3 % para CoID e NiID, respectivamente, do que os materiais sintetizados a partir do 3-cloropropiltrióxissilano CoCID e NiCID, com perdas de 31,1 e 35,2 %, respectivamente. A partir desses dados conclui-se que uma maior funcionalização foi alcançada quando utilizou-se o 3-iodopropiltrióxissilano e que a reação de substituição de cloro por iodo no 3-cloropropiltrióxissilano foi válida, como já tinha sido indicado por análise elementar<sup>129</sup>.

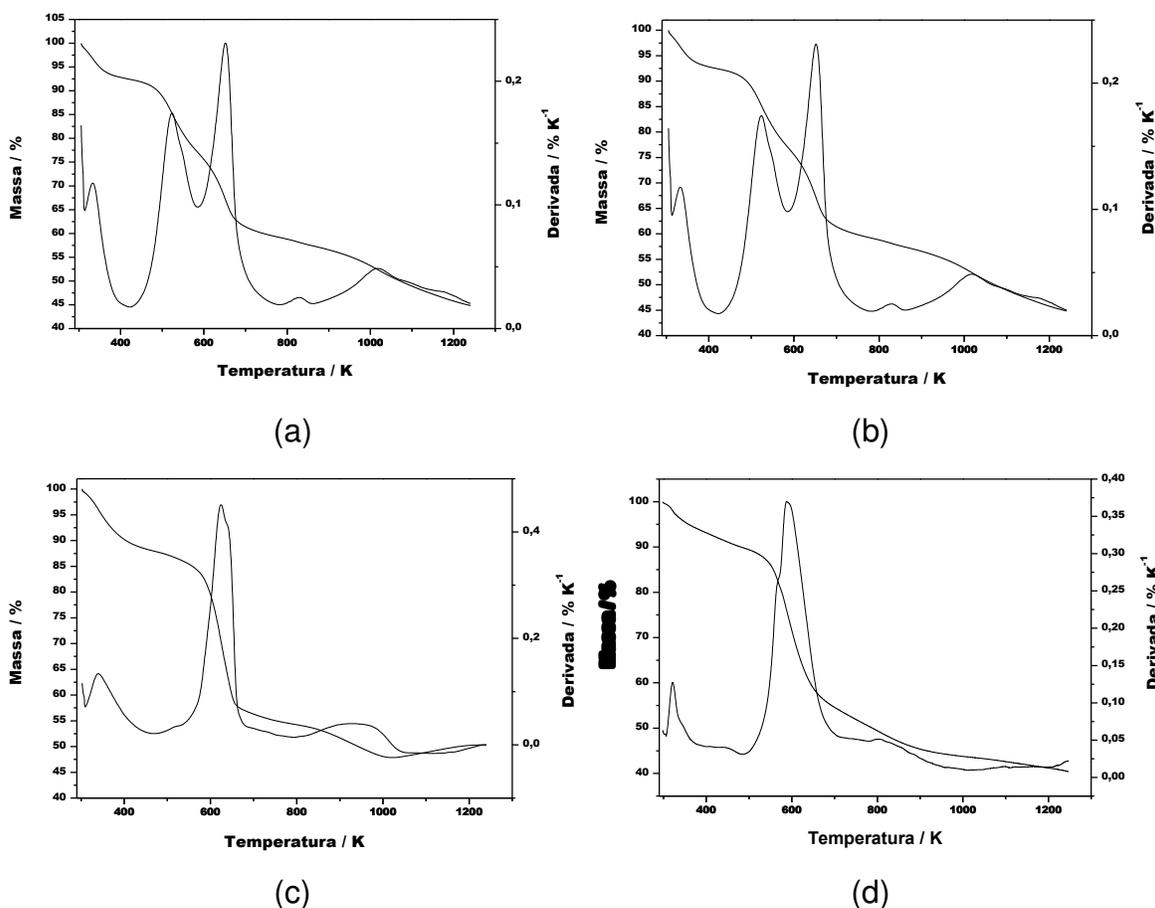
As curvas termogravimétricas dos filossilicatos funcionalizados com cisteamina e 1,3-dibromopropano são mostradas na Figura I.50. Estas curvas

indicam perdas de massa total de 51,3; 53,8; 61,2 e 52,0 % para os materiais CoC, CoB, NiC e NiB, respectivamente.



**Figura I.50.** Curvas termogravimétricas e derivadas dos filossilicatos intermediários CoC (a), CoB (b), NiC (c) e NiB (d).

Por fim, a Figura I.51 exibe as curvas termogravimétricas dos filossilicatos funcionalizados com as espécies 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina e 1,2,3,4-diepoxibutano. Estas curvas indicam perda de massa total de 55,4; 55,4 e 49,7 % para os materiais CoP, CoO, NiP e NiO, respectivamente.



**Figura I.51.** Curvas termogravimétricas e derivadas dos filossilicatos finais CoP (a), CoO (b), NiP (c) e NiO (d).

As perdas de massa totais dos filossilicatos organofuncionalizados foram bem maiores que as observadas para as sílicas modificadas, o que confirma, mais uma vez os resultados apontados pela análise elementar e pelos métodos espectroscópicos de que os filossilicatos possuem maiores densidades de grupos orgânicos pendentes que as sílicas funcionalizadas.

As derivadas das curvas termogravimétricas dos filossilicatos mostram, em todos os casos, sinais referentes a sucessivas perdas de massa. Estas perdas estão relacionadas, no primeiro caso, à liberação de moléculas de água sorvidas nas superfícies dos sólidos e entre as lamelas, seguida da perda corresponde à decomposição dos grupos orgânicos pendentes nas estruturas dos materiais, que no caso de todos os filossilicatos de cobalto ocorre em mais de uma etapa devido

à mistura de grupos orgânicos pendentes. Já o último sinal observado é devido à condensação dos grupos silanóis das superfícies para formar grupos siloxano<sup>97</sup>. Os intervalos de perda de massa de todos os materiais são listados na Tabela I.7.

**Tabela I.7.** Perdas de massa ( $\Delta m$ ) relacionadas à variação de temperatura ( $\Delta T$ ) dos filossilicatos (Fil) intermediários e finais.

Fil	$\Delta m / \%$	$\Delta T / K$
CoC	5,0	305 – 382
	26,0	433 – 754
	31	771 – 1232
CoB	7,4	302 – 390
	29,4	457 – 802
	17,0	845 – 1240
NiC	14,8	312 – 428
	35,1	592 – 689
	11,4	801 – 1190
NiB	13,3	305 – 419
	35,2	561 – 688
	3,7	882 – 1151
CoP	7,3	315 – 394
	33,5	438 – 748
	14,4	894 – 1240
CoO	7,3	317 – 390
	33,6	435 – 760
	14,3	887 – 1240
NiP	12,3	310 – 435
	33,4	546 – 686
	6,4	809 – 1046
NiO	6,3	305 – 370
	49,6	493 – 707
	3,5	1013 – 1201

De um modo geral, as curvas termogravimétricas dos filossilicatos indicam que as perdas de massa são maiores para os filossilicatos obtidos nos últimos estágios de síntese, já que as cadeias orgânicas tornam-se maiores nesses híbridos. Desta maneira, estes dados são um indicativo do sucesso das reações para a inserção dos grupos funcionais de interesse.

### ***1.3.4. Sorção de metais tóxicos***

A funcionalização das redes inorgânicas da sílica mesoporosa SBA-15 e dos filossilicatos de cobalto e níquel com moléculas orgânicas contendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio insere centros básicos de Lewis nas superfícies destes sólidos promovem a sorção de cátions metálicos presentes 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, enxofre ou oxigênio nos macrociclos orgânicos formados<sup>4,127</sup>.

O efeito complexante das matrizes modificadas com as cadeias orgânicas pendentes de interesse foi testado no processo de sorção de íons chumbo, cádmio e cobre e, para isto, os materiais foram submetidos ao contato com várias soluções de diferentes concentrações destes cátions metálicos. A quantidade de metais remanescentes em solução após processo de sorção foi medida através da técnica de espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP-OES).

Com os valores da concentração de íons sobrenadantes (Cs), calcularam-se os números de moles fixos do metal nas superfícies das sílicas ( $n_f$ ) através da Equação 1.4, descrita abaixo:

$$n_f = (n_i - n_s) / m \quad (\text{Equação 1.4})$$

sendo,  $n_i$  e  $n_s$  as quantidades inicial e em equilíbrio de íons em solução, e  $m$  é a massa da matriz funcionalizada<sup>7,104</sup>.

### 1.3.4.1. Chumbo

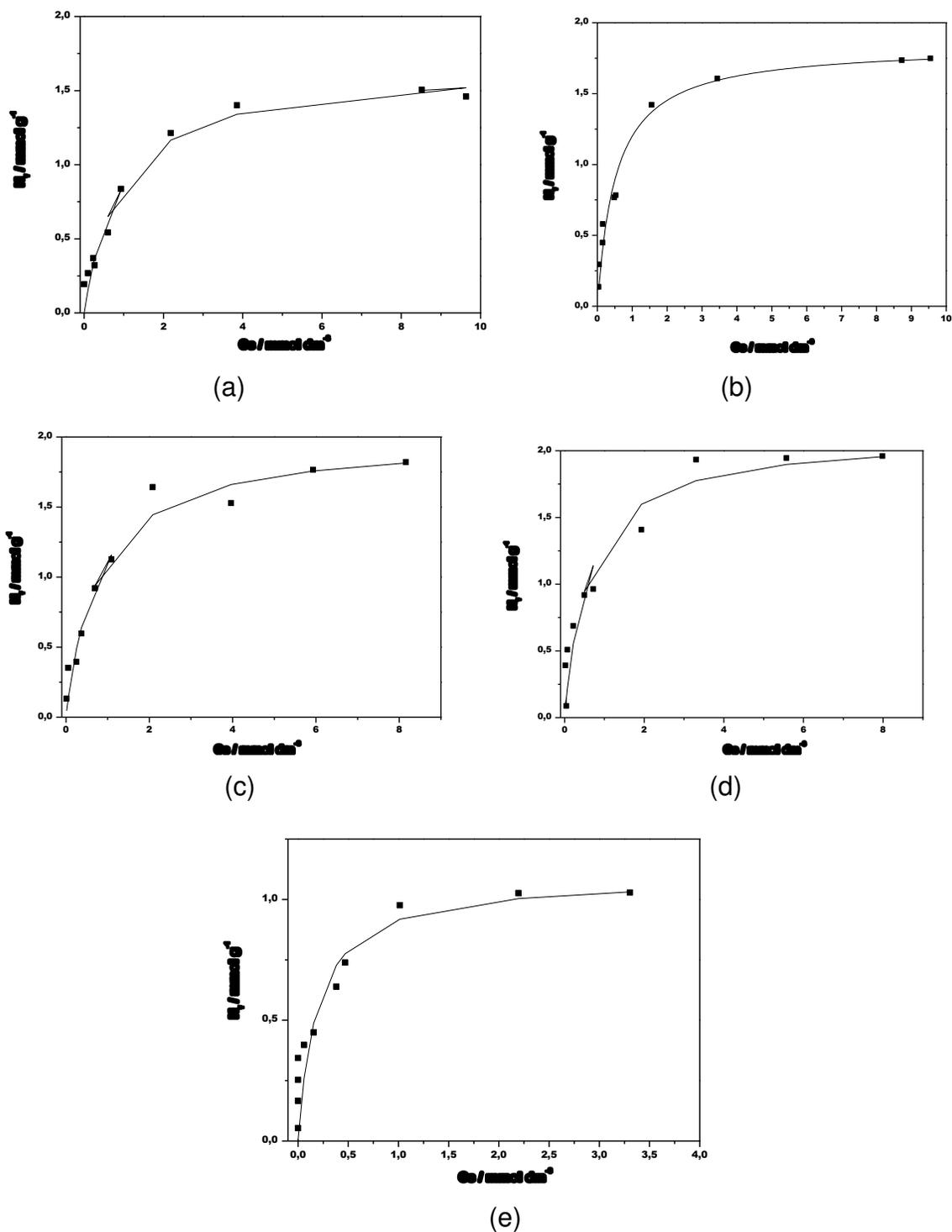
As capacidades de sorção dos novos materiais sintetizados frente a íons chumbo foram avaliadas através de experimentos de sorção e os resultados obtidos foram ajustados ao modelo de Langmuir através de regressão não-linear<sup>164</sup>.

Importantes parâmetros relacionados aos processos de sorção entre as superfícies e os íons metálicos como, por exemplo, o número de íons, em mol, necessários para a formação da monocamada sobre a superfície ( $N^s$ ) e a constante de equilíbrio correspondente ao processo de sorção ( $b$ ) são obtidos através da regressão não-linear da equação de Langmuir, descrita na Equação 1.5, abaixo.

$$N_f = \frac{N^s b C_s}{1 + b C_s} \quad (\text{Equação 1.5})$$

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

Os experimentos de sorção de chumbo foram realizados para os híbridos em todos os estágios de funcionalização, desde a sílica mesoporosa e filossilicatos funcionalizados com dietiliminodiacetato, os híbridos intermediários funcionalizados com cisteamina e 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, até os produtos finais funcionalizados com os macrociclos orgânicos. Esta análise é importante para a avaliação dos efeitos que as consecutivas reações nas superfícies exerceram na capacidade de sorção de metais tóxicos das matrizes funcionalizadas. As isotermas de sorção de chumbo nos materiais precursores CoCID, CoID, NiCID, NiID e SD são mostradas na Figura 1.52.



**Figura I.52.** Isotermas de sorção de chumbo dos materiais CoCID (a), CoID (b), NiCID (c), NiID (d) e SD (e), ajustadas ao modelo de Langmuir.

Todas as isotermas seguiram o comportamento esperado pela equação de Langmuir variando, somente, quanto à intensidade de sorção. É possível notar desde então que os filossilicatos organofuncionalizados, tanto de cobalto quanto de níquel, apresentaram maiores capacidades de sorção que a sílica mesoporosa SD devido à maior quantidade de grupos pendentes nas estruturas lamelares, como conferido por análise elementar. Dentre os filossilicatos, por sua vez, os valores de  $N^s$  ( $1,84 \pm 0,07$ ) e ( $2,11 \pm 0,16$ )  $\text{mmol g}^{-1}$  obtidos para os filossilicatos CoID e NiID, respectivamente, que foram sintetizados a partir do agente sililante 3-iodopropiltriétoxissilano mostraram-se maiores que aqueles preparados a partir do 3-cloropropiltriétoxissilano CoCID e NiCID, cujos valores de  $N^s$  são ( $1,67 \pm 0,08$ ) e ( $1,99 \pm 0,11$ )  $\text{mmol g}^{-1}$ . Este resultado também indica claramente a vantagem da substituição de átomos de cloro por iodo no agente sililante precursor, que leva a uma maior densidade de grupos orgânicos pendentes e, conseqüentemente, maiores quantidades de íons metálicos sorvidos. Estes resultados dos sólidos precursores, juntamente com os valores de constantes de equilíbrio dos processos de sorção de chumbo envolvendo os híbridos finais e intermediários são listados na Tabela I.8.

As isotermas de sorção de íons chumbo nos materiais intermediários são mostrados na Figura I.53.

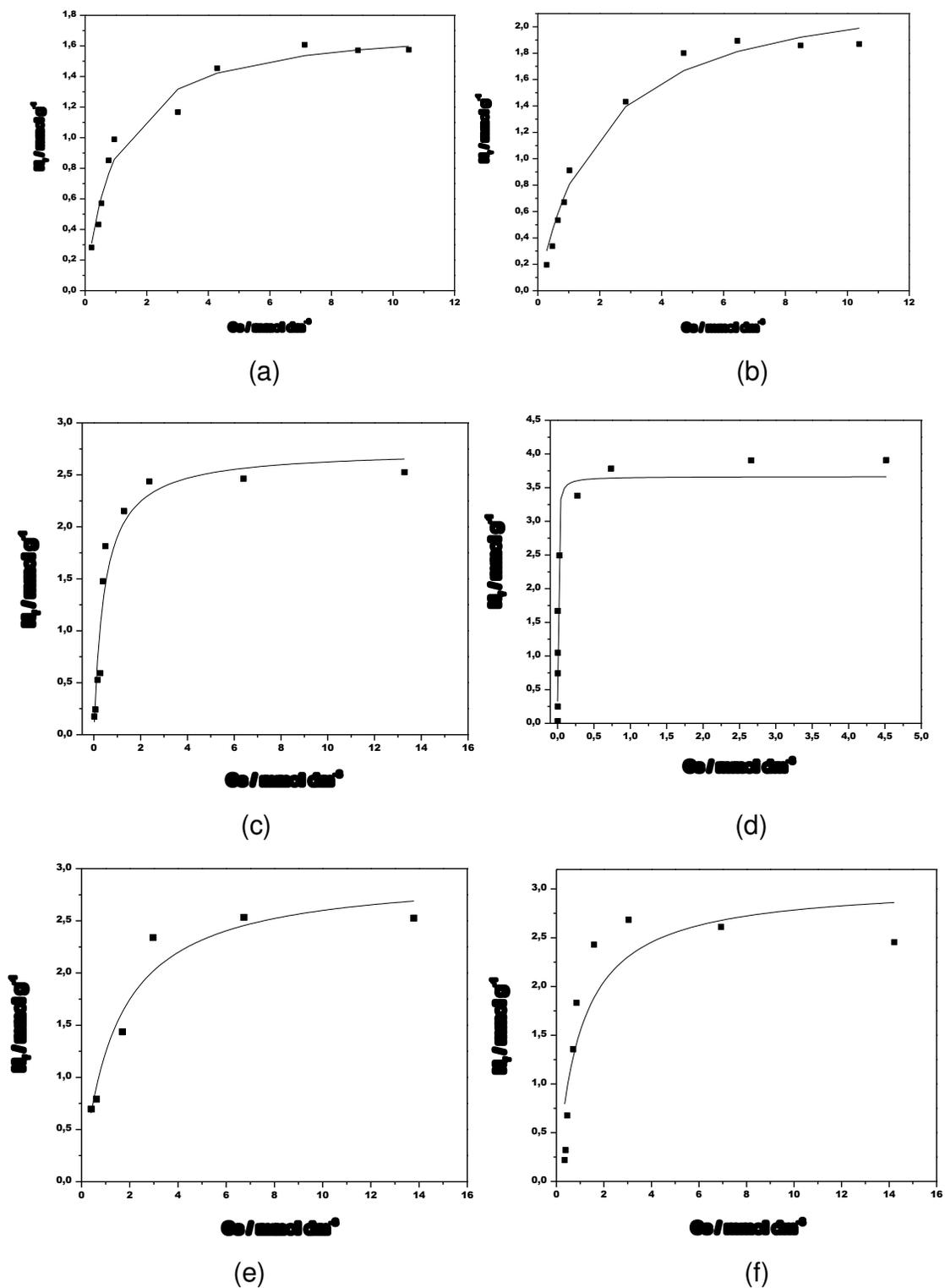


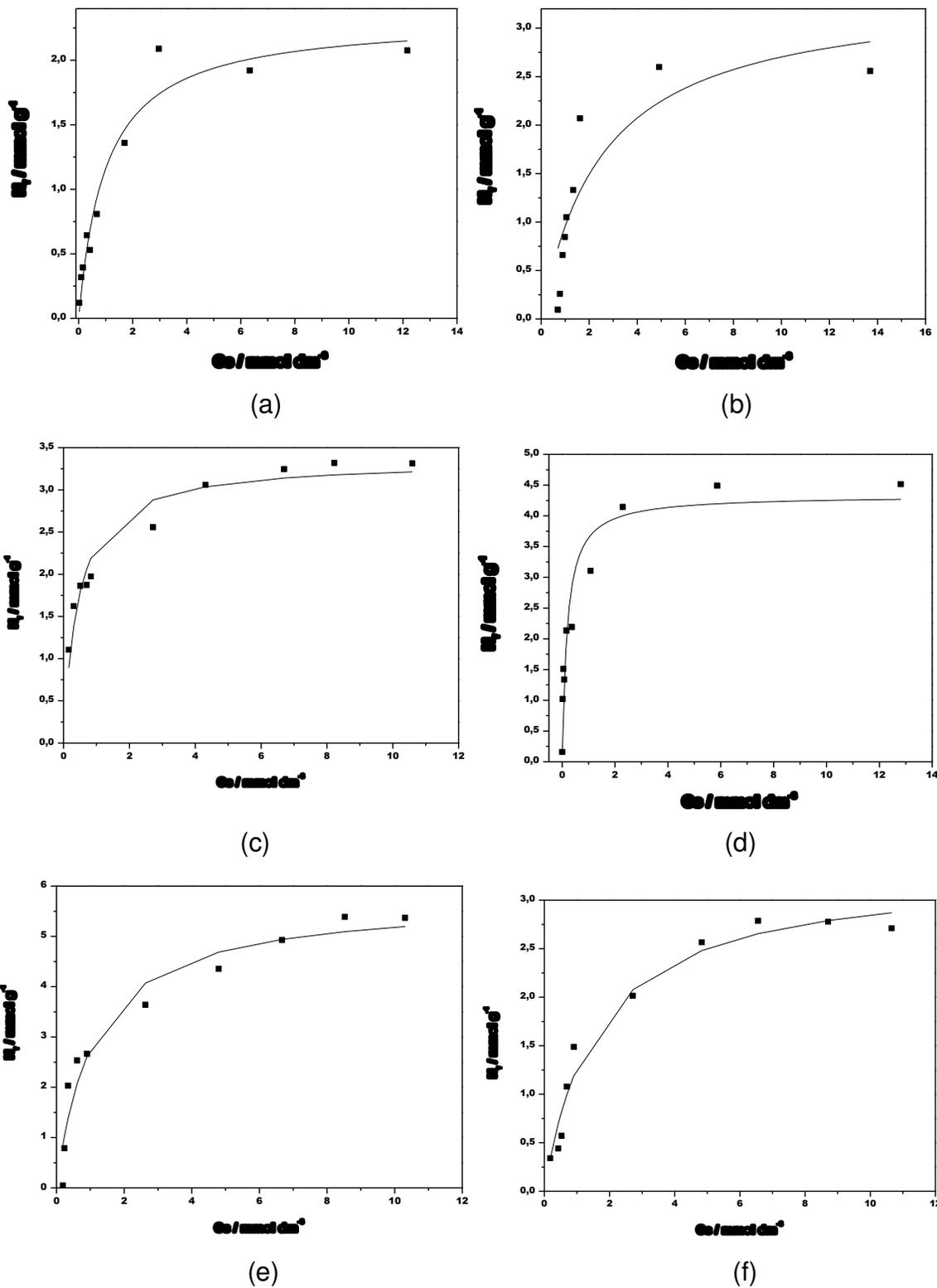
Figura I.53. Isotermas de sorção de íons Pb<sup>2+</sup> dos materiais intermediários CoC (a), CoP (b), NiC (c), NiP (d), SC (e) e SP (f).

As isotermas de sorção de chumbo dos híbridos intermediários também apresentaram comportamento esperado de acordo com o modelo de Langmuir, mostrando que estas superfícies apresentam afinidades com íons chumbo, sendo que a regressão não linear deste ajustou-se de maneira satisfatória em todos os casos. Os valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constante de equilíbrio ( $b$ ) também são listados na Tabela I.8.

Desde já é possível notar um aumento nas quantidades sorvidas pelos materiais quando comparados com os híbridos precursores devido às incorporações de maiores quantidades de centros básicos nas superfícies.

Por fim, as isotermas de sorção dos materiais finais CoB, CoO, NiB, NiO, SB e SO são mostradas nas Figura I.54, sendo que, da mesma forma, os resultados de sorção máxima para a formação da monocamada ( $N^s$ ), prevista pelo ajuste não linear do modelo de Langmuir, e as constantes de equilíbrio associadas aos processos de sorção de íons chumbo em todos os materiais são resumidas na Tabela I.8.

De acordo com os altos valores de  $N^s$  adquiridos, pode-se concluir, à primeira instância, que todos os materiais organofuncionalizados também finais apresentam efetivas interações com íons chumbo, como esperado<sup>104,138,164,165</sup>.



**Figura I.54.** Isotermas de sorção de chumbo dos materiais CoB (a), CoO (b), NiB (c), NiO (d), SB (e) e SO (f), ajustadas ao modelo de Langmuir.

**Tabela I.8:** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons chumbo nos híbridos sintetizados.

Híbrido	$N^s / \text{mmol g}^{-1}$	B
CoCID	$1,67 \pm 0,08$	$1064 \pm 19$
CoID	$1,84 \pm 0,07$	$1872 \pm 29$
NiCID	$1,99 \pm 0,11$	$1275 \pm 24$
NiID	$2,11 \pm 0,16$	$1628 \pm 44$
SD	$1,09 \pm 0,13$	$5235 \pm 67$
CoC	$1,87 \pm 0,11$	$1016 \pm 15$
CoP	$2,37 \pm 0,12$	$506 \pm 7$
NiC	$2,74 \pm 0,18$	$2264 \pm 54$
NiP	$3,66 \pm 0,27$	$2161 \pm 16$
SC	$2,96 \pm 0,24$	$720 \pm 20$
SP	$3,06 \pm 0,41$	$1013 \pm 41$
CoB	$2,33 \pm 0,15$	$992 \pm 22$
CoO	$3,39 \pm 0,69$	$393 \pm 18$
NiB	$3,35 \pm 0,12$	$2275 \pm 36$
NiO	$4,33 \pm 0,28$	$5273 \pm 52$
SB	$5,74 \pm 0,07$	$925 \pm 23$
SO	$3,30 \pm 0,08$	$624 \pm 11$

É possível afirmar através destes valores apontados pela Tabela I.8 que a sílica mesoporosa SB, funcionalizada com o macrociclo orgânico formado pela interação da cisteamina e 1,3-dibromopropano foi o material que apresentou maior capacidade de sorção de chumbo dentre todos os materiais sintetizados, com um valor de  $N^s$  equivalente a  $(5,74 \pm 0,07) \text{ mmol g}^{-1}$ , mesmo essa possuindo menores graus de funcionalização que os filossilicatos. Este resultado pode estar relacionado com as dimensões dos poros em mesoescala da sílica mesoporosa que permitem a devida difusão dos íons na estrutura, permitindo que alcancem os sítios básicos pendentes no interior dos mesoporos. Este alcance não é tão favorecido nos grupos orgânicos pendentes nos espaços interlamelares com

maiores impedimentos estéricos dos filossilicatos. Além disso, já foi provado em trabalhos publicados anteriormente<sup>87</sup> que cadeias orgânicas contendo centros básicos enxofre de caráter mole possuem alta afinidade por íons chumbo, o que faz com que esta sílica mesoporosa apresente uma maior capacidade de sorção que a outra sílica contendo macrociclos orgânicos que não possuem átomos de enxofre, como a sílica SO. Além disso, a perda em área superficial é menor com incorporação de cisteamina, no caso de SB, que é uma molécula bem menos volumosa que 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, usada para a funcionalização de SO<sup>56</sup>. Esta última, entretanto também apresentou um alto valor de N<sup>s</sup> de (3,30 ± 0,08) mmol g<sup>-1</sup>, quando comparado com outros trabalhos reportados na literatura, como por exemplo a sílica mesoporosa funcionalizada com grupos tiol<sup>106</sup>, que apresentou capacidade máxima de sorção de íons Pb<sup>2+</sup> de 1,60 mmol g<sup>-1</sup>.

Uma tendência inversa foi observada para os filossilicatos de cobalto e níquel, já que CoO e NiO sorveram maiores quantidade de Pb<sup>2+</sup> que CoB e NiB, o que pode estar relacionado à quantidade superior de sítios básicos presentes nas cadeias orgânicas destes materiais. Deve-se ter em mente que íons chumbo, apesar de possuírem grande afinidade com centros básicos enxofre, são considerados ácidos de caráter intermediário quando é levado em conta as propriedades relativas de dureza e moleza e, desta maneira, também possui boa afinidade com centros básicos nitrogênio<sup>6</sup>. O filossilicato de níquel NiO obteve uma maior capacidade de sorção de chumbo dentre todos os filossilicatos híbridos devido à maior densidade de grupos orgânicos pendentes na estrutura.

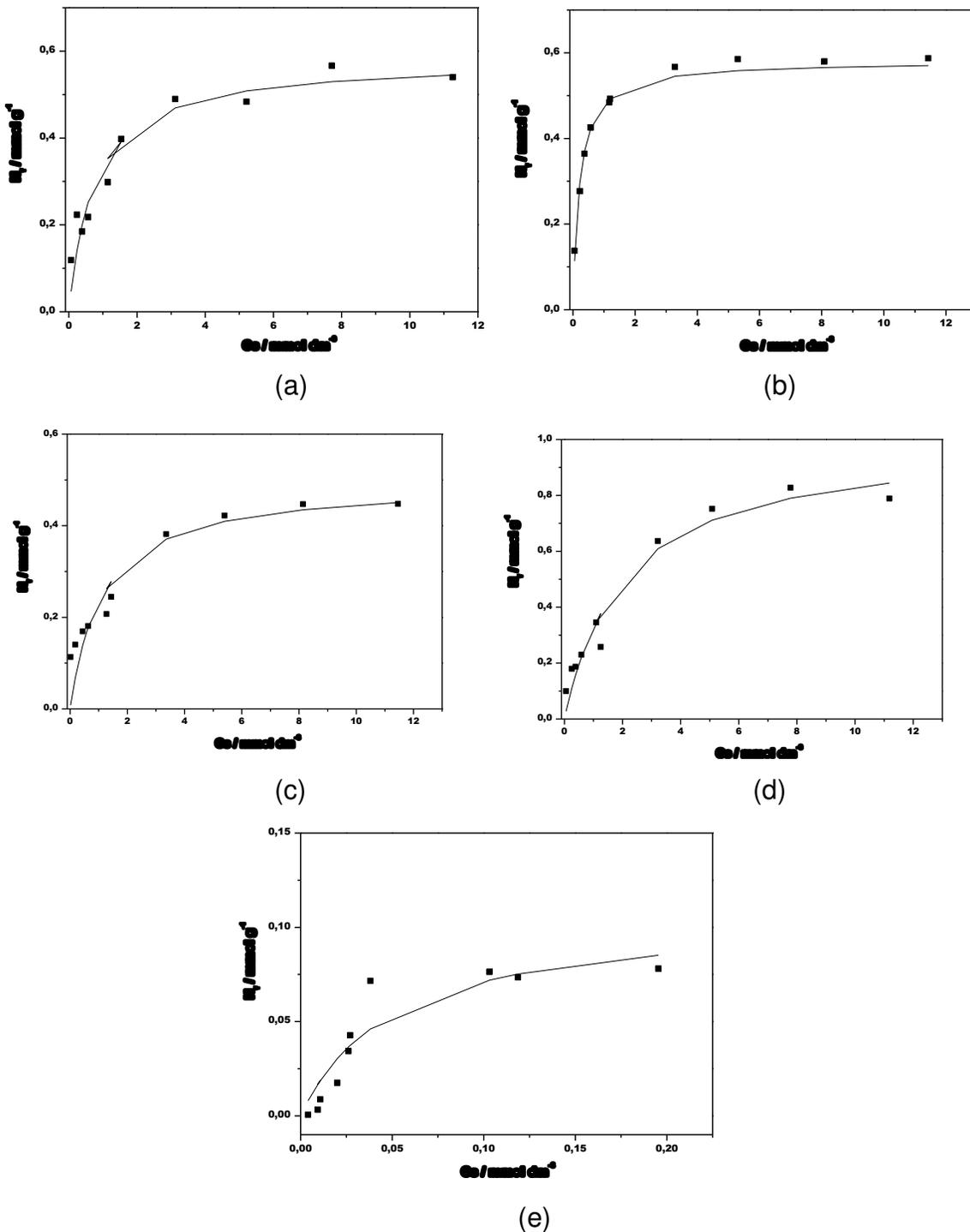
Ainda, de uma maneira geral, a confrontação destes resultados leva à conclusão de que todos os híbridos finais contendo macrociclos orgânicos pendentes sorveram maiores quantidades de chumbo que seus materiais precursores iniciais e também seus intermediários contendo cadeias abertas, levando a um aumento gradativo de sorção conforme se procediam as reações nas superfícies dos sólidos. Este aumento na capacidade de sorção foi ainda mais expressivo nas sílicas mesoporosas, pois o aumento dos grupos orgânicos que acompanhava a inserção de maiores quantidades de centros básicos não leva a um bloqueio das difusões dos íons hidratados tão significativo quanto nos

filossilicatos organofuncionalizados. Isto se deve às dimensões dos poros das sílicas em mesoescala, como comprovado pela manutenção de áreas superficiais relativamente altas por estes materiais.

#### 1.3.4.2. Cádmio

Os experimentos de sorção de íons cádmio foram realizados para os híbridos precursores funcionalizados com grupos dietiliminodiacetato e os materiais finais contendo ciclos orgânicos pendentes. Primeiramente, a Figura I.55 mostra as isotermas de sorção dos sólidos precursores.

Os valores de sorção máxima de cádmio dos materiais precursores apresentaram-se inferiores àqueles obtidos para chumbo, pois o cádmio é mais mole que o chumbo e não possui uma interação tão favorável com os grupos dietiliminodiacetato pendentes que contém apenas centros básicos nitrogênio<sup>122</sup>. Apenas observou-se um aumento no valor máximo de sorção quando se procedeu a substituição de cloro por iodo no agente sililante nos filossilicatos de níquel, onde NiID apresentou um valor de  $N^s$  de  $(1,00 \pm 0,05)$  mmol g<sup>-1</sup>, que é o mais que o dobro do valor obtido para NiCID de  $(0,49 \pm 0,05)$  mmol g<sup>-1</sup>. No caso dos filossilicatos de cobalto o valor de sorção obtido para o híbrido CoCID de 0,58 mmol g<sup>-1</sup> foi mantido mesmo procedendo-se a substituição dos halogênios no agente sililante precursor. Estes valores de  $N^s$  juntamente com as constantes de equilíbrio dos processos destes materiais precursores e dos híbridos finais são listados na Tabela I.9.

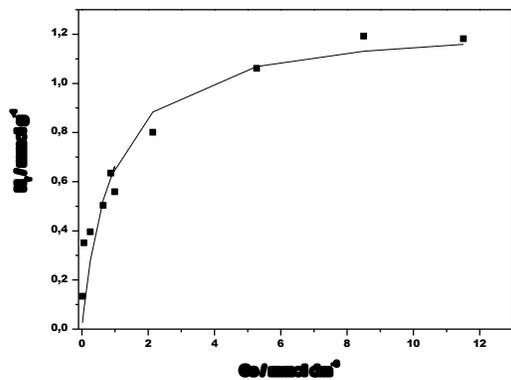


**Figura I.55.** Isothermas de sorção de cádmio dos materiais CoCID (a), CoID (b), NiCID (c), NiID (d) e SD (e), ajustadas ao modelo de Langmuir.

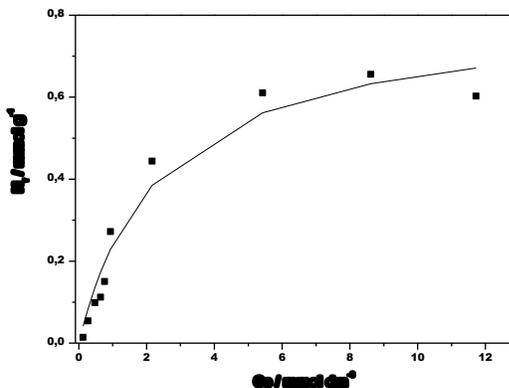
A sílica mesoporosa SD apresentou valores de sorção bem inferiores àqueles obtidos com os filossilicatos modificados devido à menor quantidade de grupos orgânicos pendentes contendo centros básicos enxofre distribuídos na estrutura.

As isotermas de sorção de íons cádmio dos híbridos finais são mostradas na Figura I.56. Dentre estes materiais, aquele que apresentou maior capacidade de sorção foi CoB, seguido de NiB, ambos funcionalizados com ciclos obtidos a partir da incorporação de cisteamina nos sólidos. Este resultado indica que uma maior concentração de enxofre nas amostras eleva a interação destas com o cádmio, aumentando, assim, as capacidades de sorção. Diferentemente dos experimentos com chumbo, neste caso as sílicas mesoporosas apresentaram baixa capacidade de sorção possivelmente devido aos menores graus de funcionalização e, conseqüentemente, menores quantidades de enxofre incorporado.

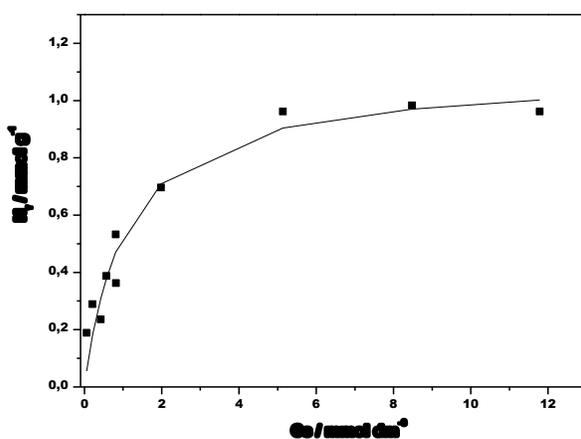
Além disso, mesmo sendo os valores de sorção de cádmio menores que os de chumbo, a mesma tendência foi observada, sendo que em todos os casos, após todo o processo de funcionalização das superfícies, esses valores de sorção aumentaram.



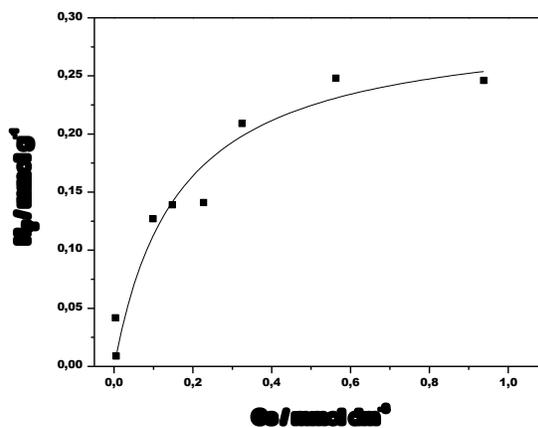
(a)



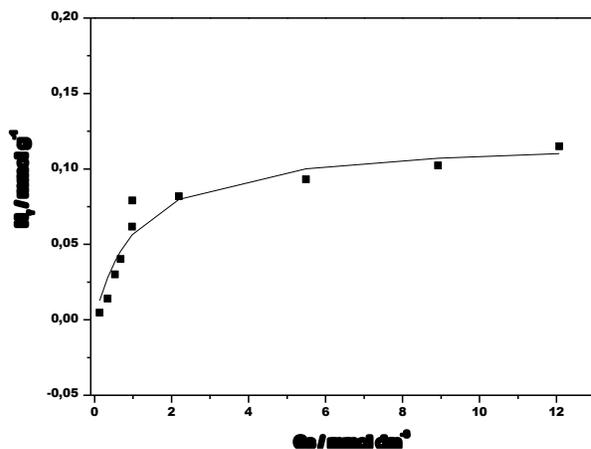
(b)



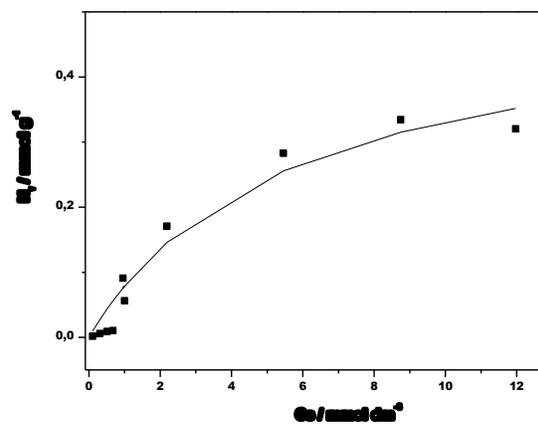
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura I.56. Isotermas de sorção de cádmio dos materiais CoB (a), CoO (b), NiB (c), SB (d) e SO (e), ajustadas ao modelo de Langmuir.

**Tabela I.9.** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons cádmio nos híbridos sintetizados.

Híbrido	$N^s / \text{mmol g}^{-1}$	B
CoCID	$0,58 \pm 0,04$	$1352 \pm 32$
CoID	$0,58 \pm 0,01$	$4722 \pm 30$
NiCID	$0,49 \pm 0,05$	$890 \pm 29$
NiID	$1,00 \pm 0,08$	$484 \pm 11$
SD	$0,11 \pm 0,02$	$19816 \pm 75$
CoB	$1,25 \pm 0,10$	$1133 \pm 33$
CoO	$0,81 \pm 0,07$	$423 \pm 10$
NiB	$1,09 \pm 0,07$	$933 \pm 20$
NiO	$0,30 \pm 0,03$	$6124 \pm 20$
SB	$0,12 \pm 0,01$	$898 \pm 23$
SO	$0,51 \pm 0,08$	$182 \pm 6$

#### 1.3.4.3. Cobre

Os experimentos de sorção de íons cobre foram realizados com os materiais mesoporosos e lamelares finais contendo os macrociclos orgânicos pendentos e suas isotermas são exibidas na Figura I.57, enquanto os valores de  $N^s$  e b obtidos a partir destas são listados na Tabela I.10.

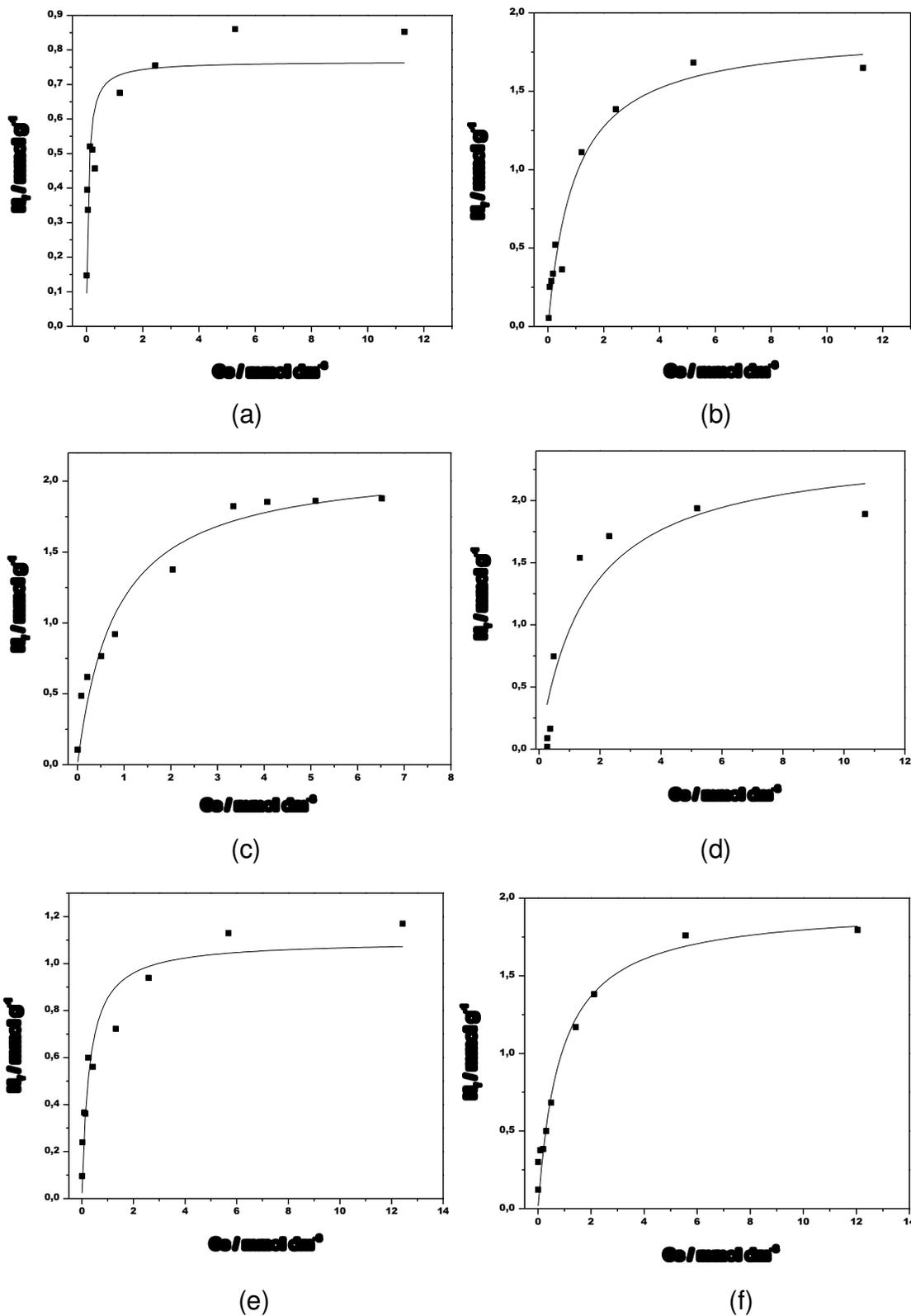


Figura I.57. Isothermas de sorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  dos materiais CoB (a), CoO (b), NiB (c), NiO (d), SB (e) e SO (f).

**Tabela I.10:** Dados de sorção máxima ( $N^s$ ) de íons cobre em solução aquosa pelos híbridos sintetizados e respectivas constantes de equilíbrio (b).

<b>Matriz</b>	<b><math>N^s / \text{mmol g}^{-1}</math></b>	<b>B</b>
CoB	$0,77 \pm 0,05$	$15653 \pm 50$
CoO	$1,88 \pm 0,13$	$1051 \pm 24$
NiB	$2,14 \pm 0,14$	$1224 \pm 31$
NiO	$2,45 \pm 0,04$	$644 \pm 30$
SB	$1,10 \pm 0,07$	$3488 \pm 34$
SO	$1,94 \pm 0,12$	$1184 \pm 25$

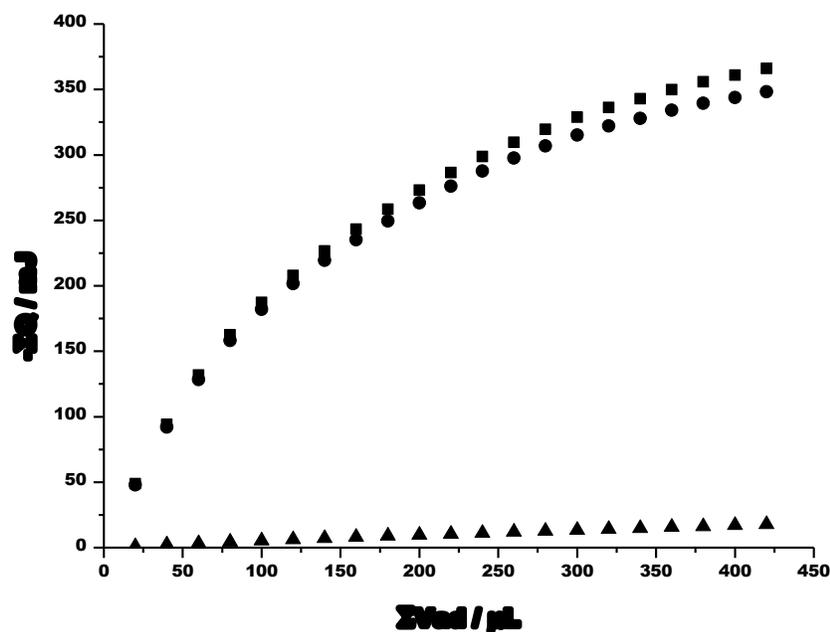
A sorção de cobre, ao contrário do observado para os íons chumbo, foi maior para nos filossilicatos modificados que para as sílicas mesoporosas. Neste caso o comportamento de sorção das matrizes segue o esperado se forem considerados os valores de análise elementar, que dizem que os filossilicatos possuem maiores densidades de centros básicos pendentes nas estruturas inorgânicas. A sorção dos filossilicatos com íons cobre também se mostrou mais intensa que com cádmio, principalmente nos sólidos CoO, NiO e SO, pois o cobre possui alta afinidade com os centros básicos nitrogênio e estes sólidos possuem grupos orgânicos pendentes contendo grandes quantidades de centros básicos nitrogênio<sup>43,166,167</sup>.

### **1.3.5. Calorimetria**

O uso da calorimetria é extremamente importante para a obtenção de dados precisos relacionados à energética envolvida nas interações dos cátions metálicos em solução aquosa com os centros básicos pendentes nas estruturas das sílicas mesoporosas e dos filossilicatos de cobalto e níquel organofuncionalizados. As entalpias de sorção dos cátions divalentes com as superfícies funcionalizadas e posteriormente os valores de energia de Gibbs e entropia relacionados aos processos interativos, foram obtidos a partir da medida do efeito térmico resultante da adição de alíquotas da solução titulante no vaso

calorimétrico, no intuito de adquirir valores numéricos que permitam avaliar a espontaneidade das interações que ocorrem nos sistemas estudados e das estabilidades dos complexos formados após as sorções dos cátions metálicos<sup>6,25,131</sup>.

O estudo da energia envolvida em processo de sorção nas superfícies modificadas dos novos materiais preparados foi realizado em solução aquosa com os cátions metálicos chumbo, cádmio e cobre utilizando a técnica de titulação calorimétrica. Com os valores das intensidades de fluxo de calor gerado pelas interações foi possível a construção das curvas de titulação calorimétrica referentes a cada processo. Como um exemplo, a Figura I.58 mostra a curva de titulação calorimétrica do material CoB com íons  $Pb^{2+}$ , sendo que as curvas dos outros sistemas estudados apresentaram comportamentos semelhantes.

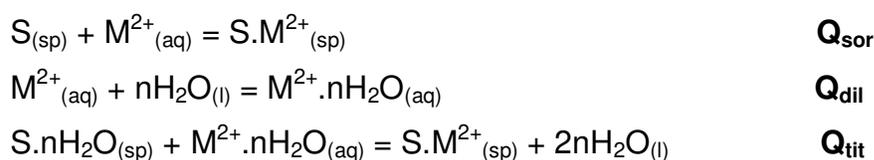


**Figura I.58.** Curva de titulação calorimétrica de íons chumbo com CoB: curva obtida no experimento (■), curva de diluição de íons cobre em água (▲) e a curva resultante (●).

Realizaram-se titulações calorimétricas dos materiais com soluções aquosas de chumbo, cádmio e cobre a  $(298,15 \pm 0,20)$  K para a obtenção dos

parâmetros energéticos obtidos destas interações. Todos estes valores refletem os efeitos térmicos relacionados às interações dos híbridos com os metais em solução ( $Q_{sor}$ ), sendo que os valores referentes às diluições das soluções metálicas na cela calorimétrica ( $Q_{dil}$ ) foram devidamente descontados dos valores globais ( $Q_{tit}$ )<sup>18,131</sup>.

Os efeitos térmicos envolvidos em cada etapa da titulação dos sólidos (S) em suspensão com os metais divalentes ( $M^{2+}$ ) podem ser representados pelas seguintes equações:



Estas três etapas também são ilustradas na Figura I.58 contendo a curva calorimétrica de sorção de íons chumbo no sólido CoB, que é resultado do somatório do efeito térmico gerado pelos processos interativos em função do volume de solução de chumbo adicionado ao sistema. A curva representada pelo símbolo (■) diz respeito ao efeito térmico gerado pela combinação de todos os processos que ocorrem no sistema ( $Q_{tit}$ ), ou seja, tem relação com a energia envolvida no processo de interação dos centros básicos com os cátions em solução e com a energia relativa à diluição da solução de chumbo quando adicionada ao vaso calorimétrico<sup>6</sup>.

Desta maneira, para se conhecer apenas a energia envolvida no processo de sorção dos cátions, é necessário descontar dos resultados obtidos o efeito térmico gerado pela diluição da solução de metal ( $Q_{dil}$ ), representada pela curva traçada com o símbolo (▲). Assim, foi realizado também, separadamente, um experimento de adição de alíquotas de chumbo, cádmio e cobre na cela de reação contendo água desionizada, na ausência de qualquer material, e o efeito térmico gerado foi descontado dos dados obtidos no experimento, obtendo assim, somente os valores envolvidos nas interações dos centros básicos pendentes com os íons metálicos ( $Q_{sor}$ ), ilustrados pela curva representada com o símbolo (●)<sup>123</sup>.

A partir dos somatórios dos valores de entalpia fornecidos pela calorimetria também foi possível a construção de isotermas que seguiram o comportamento previsto pela equação de Langmuir aplicada à calorimetria, descrita pela Equação I.6. A regressão não-linear da isoterma de Langmuir permite a determinação dos valores dos parâmetros  $\Delta_{mono}H$  e  $\Theta$ . O valor de  $\Delta_{mono}H$  é usado, posteriormente, na determinação dos parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo iterativo<sup>18</sup>.

$$\sum \Delta_r H = \frac{\Delta_{mono}H \Theta \sum X}{1 + \Theta \sum X} \quad (\text{Equação I.6})$$

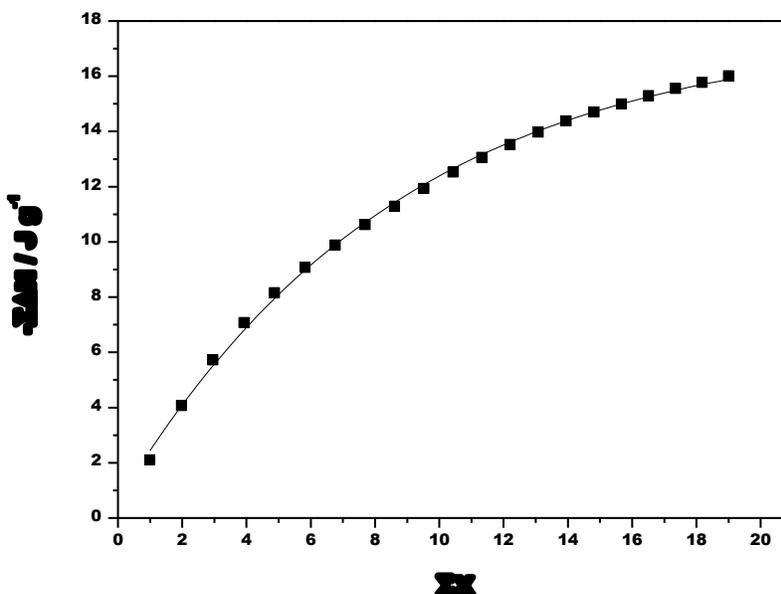
sendo que X corresponde à fração molar do íon metálico em solução no equilíbrio do processo, após cada adição de titulante,  $\Delta_r H$  é a entalpia integral de reação (J g<sup>-1</sup>),  $\Theta$  é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e  $\Delta_{mono}H$  representa a entalpia específica do processo iterativo para a formação da monocamada.

A isoterma de Langmuir da sorção de íons chumbo pelo material CoB é mostrada na Figura I.59. As isotermas de sorção dos outros sólidos sintetizados neste trabalho com os metais chumbo, cádmio e cobre apresentaram todas o mesmo padrão, diferenciando somente pelas intensidades dos valores de somatório de entalpia.

Como já citado anteriormente, a isoterma de Langmuir é de fundamental importância para a obtenção de valores dos parâmetros termodinâmicos característicos dos processos iterativos ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$ ). O valor de  $\Delta_{mono}H$ , obtido são utilizados no cálculo da variação da entalpia molar envolvida no processo de sorção. A relação entre  $\Delta_{mono}H$  e  $\Delta H$  é traduzida pela expressão descrita na Equação I.7<sup>6,7</sup>.

$$\Delta H = \frac{\Delta_{mono}H}{N^s} \quad (\text{Equação I.7})$$

em que  $N^s$  é o número de mols necessários para formação da monocamada, obtido pela regressão das isotermas de sorção dos experimentos de batelada.



**Figura I.59:** Isoterma de Langmuir obtida pela titulação calorimétrica de 0,02217 g do filossilicato de cobalto CoB com solução aquosa de  $Pb(NO_3)_2$   $0,10\ mol\ dm^{-3}$  à temperatura de  $(298,15 \pm 0,20)$  K.

A entalpia molar é definida como o calor liberado pelo sistema ou fornecido ao sistema, à pressão constante, devido às interações cátions/centros básicos e sua variação é medida calorimetricamente acompanhando-se a variação de temperatura que ocorre no vaso calorimétrico. A variação de entalpia do sistema indica se os processos interativos são endo ou exotérmicos

Para avaliar a espontaneidade das interações que ocorrem nas superfícies das matrizes funcionalizadas, os valores de variação de energia de Gibbs e variação da entropia foram calculados pela Equação I.8<sup>132</sup>:

$$\Delta G = -RT \ln b$$

(Equação 1.8)

sendo  $T = 298,15$  K;  $R$  o valor constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $b$  é a constante de equilíbrio do processo de sorção obtida nos experimentos de batelada.

O critério  $\Delta G$ , no âmbito da Química, diz que, à temperatura e pressão constantes, as reações químicas são espontâneas no sentido da diminuição da energia de Gibbs.

O valor da entropia do sistema é uma medida da desordem molecular e da dispersão desordenada de energia de um sistema e permite dizer se certo estado é acessível a partir de outro por meio de uma transformação espontânea<sup>123</sup>. Neste trabalho, os valores de  $\Delta S$  foram calculados a partir dos valores de  $\Delta H$  e  $\Delta G$ , obtidos anteriormente, utilizando-se a Equação 1.9:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

(Equação 1.9)

As grandezas termodinâmicas obtidas na sorção de chumbo com os materiais iniciais, os intermediários e os materiais finais são listados na Tabela I.11. Já para a sorção de cádmio, estes experimentos foram feitos com os híbridos iniciais e finais e as grandezas termodinâmicas são mostradas na Tabela I.12. Por fim, a título de comparação e análise das capacidades de sorção de cátions de caráter mais duro, os materiais finais foram testados frente à sorção de íons cobre, cujas grandezas termodinâmicas obtidas são mostradas na Tabela I.13.

De um modo geral, os valores de entalpia são mais intensos para os materiais finais do que para os precursores funcionalizados com dietiliminodiacetato, já que os processos sequenciais de funcionalização levaram à inserção de quantidades maiores de centros básicos nas cadeias orgânicas. Da mesma forma, os valores de entalpia são maiores para os filossilicatos de cobalto e níquel onde foram realizadas as substituições de cloro por iodo no silano

precursor, resultado da maior quantidade de centros básicos pendentes promovidos pela maior taxa de substituição de iodo quando comparado com cloro.

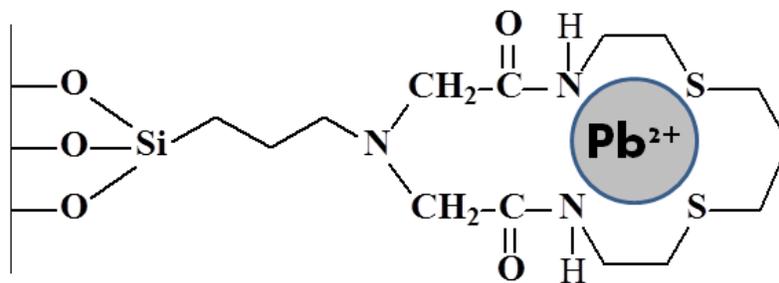
**Tabela I.11:** Resultados termodinâmicos referentes às interações das superfícies dos materiais estudados com íons chumbo, a  $298,15 \pm 0,20$  K.

Matriz	$-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CoCID	$5,73 \pm 0,05$	$17,3 \pm 0,1$	$39 \pm 1$
CoID	$6,96 \pm 0,03$	$18,7 \pm 0,1$	$39 \pm 1$
NiCID	$5,23 \pm 0,01$	$17,7 \pm 0,5$	$42 \pm 1$
NiID	$7,41 \pm 0,01$	$18,3 \pm 0,1$	$37 \pm 1$
SD	$2,31 \pm 0,02$	$21,2 \pm 0,6$	$63 \pm 2$
CoC	$14,15 \pm 0,07$	$17,2 \pm 0,5$	$10 \pm 2$
CoP	$12,21 \pm 0,01$	$15,4 \pm 0,1$	$11 \pm 1$
NiC	$10,73 \pm 0,03$	$19,1 \pm 0,3$	$28 \pm 3$
NiP	$15,47 \pm 0,05$	$19,0 \pm 0,3$	$12 \pm 2$
SC	$5,75 \pm 0,01$	$16,3 \pm 0,1$	$35 \pm 1$
SP	$12,37 \pm 0,08$	$17,2 \pm 0,5$	$16 \pm 2$
CoB	$16,37 \pm 0,03$	$17,1 \pm 0,5$	$2 \pm 1$
CoO	$14,53 \pm 0,02$	$15,4 \pm 0,2$	$3 \pm 1$
NiB	$15,45 \pm 0,07$	$19,2 \pm 0,1$	$12 \pm 2$
NiO	$16,80 \pm 0,02$	$22,2 \pm 0,2$	$18 \pm 1$
SB	$8,73 \pm 0,01$	$16,9 \pm 0,3$	$27 \pm 1$
SO	$14,46 \pm 0,05$	$15,9 \pm 0,1$	$5 \pm 1$

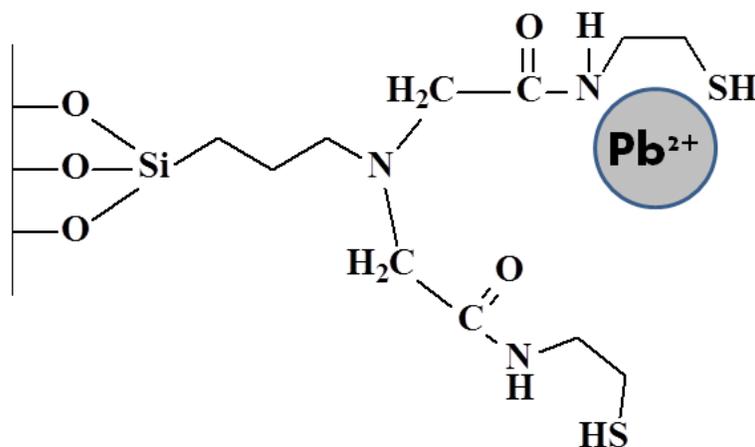
No caso específico do chumbo, tendência semelhante aos experimentos de batelada pode ser observada, com algumas ressalvas. Apesar da sorção de maiores quantidades de chumbo, o efeito energético relacionado a SB foi inferior que em NiB e CoB, mostrando que os complexos formados com os últimos são mais estáveis. Este comportamento pode ser explicado pela existência de uma carga negativa resultante nas lamelas dos filossilicatos devido a defeitos de estrutura como, por exemplo, a deficiência de níquel ou cobalto em alguns sítios, fazendo com que as interações com os cátions metálicos sejam mais efetivas.

Realizaram-se experimentos de titulação calorimétrica com íons chumbo nos materiais intermediários para a análise dos efeitos que a ciclização das cadeias orgânicas pendentes causaria nos processos de sorção. De acordo com os dados relacionados na Tabela I.11, houve um aumento no valor de entalpia dos processos de sorção de chumbo dos materiais intermediários para os materiais finais devido à formação dos ciclos orgânicos pendentes contendo os centros básicos quelantes.

Este aumento de entalpia, assim como os aumentos de capacidade de sorção de metais tóxicos após a ciclização é devido à fixação de uma conformação cíclica destas cadeias pendentes que favorece a complexação de todos os sítios básicos contidos neste ciclo com os cátions metálicos<sup>127,128,157</sup>. Esta complexação é esquematizada na Figura I.60 tomando como exemplo o macrociclo orgânico formado com a cisteamina e 1,3-dibromopropano. Em uma conformação aberta, estas cadeias poderiam assumir conformações aleatórias tornando alguns centros básicos indisponíveis, como exibido na Figura I.60b, principalmente em ambientes confinados como nos poros das sílicas mesoporosas ou nos espaços interlamelares dos filossilicatos<sup>128</sup>.



(a)



(b)

**Figura I.60.** Desenhos esquemáticos de íons chumbo se coordenando ao ciclo orgânico pendente através de quatro centros básicos (a) e de uma configuração aleatória que esses grupos poderiam assumir em uma configuração aberta durante o processo de sorção (b).

Assim como se obtiveram menores quantidades sorvidas de cádmio nos materiais, quando comparado com chumbo, os valores de entalpia, mostrados na Tabela I.12, também se mostraram menores. O cádmio é um ácido de Lewis mais mole que o chumbo, o que torna sua interação com sítios básicos duros e de caráter intermediário como oxigênio e nitrogênio menos favorecida. Desta maneira, nota-se que quando se aumenta a quantidade de enxofre nas superfícies, os efeitos energéticos são mais pronunciados.

Ainda no caso da sorção de cádmio, pode-se notar um aumento do efeito energético da interação deste com os filossilicatos iniciais sintetizados a partir do

3-iodopropiltriétoxissilano, dando indícios de que a troca de cloro por iodo no silano inicial foi válida. Esta substituição provocou o aumento dos graus de funcionalização destes híbridos iniciais, favorecendo os processos de sorção.

Observa-se também um aumento das variações de entalpia geradas pelas sorções de íons cádmio nos materiais finais quando comparados com os materiais iniciais, comprovando o favorecimento obtido nos processos de sorção quando formam-se macrociclos orgânicos pendentos contendo centros básicos, como também observado na sorção de chumbo. Como dito anteriormente, no caso do cádmio essa interação é ainda mais favorecida quando os macrociclos orgânicos contêm centros básicos enxofre.

**Tabela I.12:** Resultados termodinâmicos referentes às interações das superfícies dos materiais estudados com íons cádmio a  $298,15 \pm 0,20$  K.

Matriz	$-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CoCID	$5,04 \pm 0,03$	$17,9 \pm 0,2$	$43 \pm 3$
CoID	$6,05 \pm 0,04$	$21,0 \pm 0,1$	$50 \pm 2$
NiCID	$0,91 \pm 0,01$	$16,8 \pm 0,5$	$53 \pm 2$
NiID	$1,69 \pm 0,09$	$15,3 \pm 0,1$	$46 \pm 1$
SD	$0,94 \pm 0,01$	$24,5 \pm 0,3$	$79 \pm 2$
CoB	$5,93 \pm 0,05$	$17,4 \pm 0,1$	$38 \pm 1$
CoO	$6,59 \pm 0,02$	$15,0 \pm 0,2$	$28 \pm 3$
NiB	$7,52 \pm 0,02$	$16,9 \pm 0,2$	$32 \pm 4$
NiO	$6,15 \pm 0,03$	$21,6 \pm 0,1$	$52 \pm 2$
SB	$14,67 \pm 0,07$	$16,9 \pm 0,1$	$7 \pm 1$
SO	$7,35 \pm 0,01$	$12,9 \pm 0,6$	$19 \pm 1$

Já com relação ao conjunto de dados referentes às titulações calorimétricas dos híbridos finais com íons cobre, listados na Tabela I.13, um comportamento inverso ao obtido com cádmio foi observado, pois os maiores valores de entalpia

relacionados aos processos foram obtidos com os materiais CoO, NiO e SO, que não possuem átomos enxofre pendentos. Estes sólidos possuem os centros básicos nitrogênio e oxigênio, que são mais duros quando comparados com o enxofre, que possuem maior afinidade com os íons cobre, de natureza mais dura que o chumbo e o cádmio.

**Tabela I.13:** Parâmetros termodinâmicos referentes às interações das superfícies dos materiais finais com íons cobre a  $298,15 \pm 0,20$  K.

Matriz	$-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CoB	$9,85 \pm 0,05$	$23,9 \pm 0,1$	$47 \pm 3$
CoO	$13,14 \pm 0,03$	$17,2 \pm 0,1$	$14 \pm 2$
NiB	$3,81 \pm 0,01$	$17,6 \pm 0,1$	$46 \pm 1$
NiO	$12,93 \pm 0,01$	$16,0 \pm 0,5$	$10 \pm 1$
SB	$4,93 \pm 0,02$	$20,2 \pm 0,6$	$51 \pm 2$
SO	$9,85 \pm 0,05$	$17,5 \pm 0,1$	$26 \pm 1$

No geral, para todo o conjunto de dados termodinâmicos apontados pela calorimetria dos experimentos realizados com todos os híbridos, as variações de entalpia molar apresentaram valores negativos para todos os sistemas estudados, estes resultados sugerem que os processos de sorção de íons chumbo, cádmio e cobre na interface sólido-líquido dos materiais estudados, como esperado para este tipo de interação, são exotérmicos, ou seja, há a liberação de energia em forma de calor do vaso calorimétrico para o ambiente durante o processo de sorção em todos os sistemas<sup>18,131</sup>.

Os resultados de variação de energia de Gibbs também apresentaram valores negativos que indicam que a sorção dos cátions nas superfícies de todos os sólidos é espontânea, o que já é esperado devido à potencialidade que os centros básicos nitrogênio, enxofre e oxigênio, presentes nas cadeias orgânicas pendentos nas estruturas dos materiais, possuem em sorver cátions metálicos da solução, que neste caso agem como ácidos de Lewis<sup>132</sup>.

Por fim, os resultados de variação de entropia apresentaram-se positivos, que sugerem um aumento na desordem do sistema final, após os processos de sorção. Esses resultados observados podem ser justificados pelo aumento de moléculas de água que são liberadas para o sistema como resultado da desidratação do cátion metálico, que antes estava envolvido por moléculas de água que formavam a esfera de coordenação destes cátions antes da formação do complexo cátion/centro básico nas superfícies dos sólidos e também da liberação para o meio de moléculas de água antes adsorvidas nos híbridos através de ligações de hidrogênio<sup>6,7,18,123</sup>.



*CAPÍTULO II*

*MATERIAIS DE MINERAÇÃO*



## II.1. INTRODUÇÃO

O ouro raramente é encontrado na forma metálica pura, mas sim formando ligas com prata e cobre, na maioria dos casos, e também com bismuto, mercúrio, ferro, paládio e ródio ou na forma de teluretos de ouro ( $Au_xTe_y$ ). Como se sabe, o ouro possui um alto valor comercial e vários são os métodos utilizados para a sua obtenção. O isolamento do metal a partir de seus minérios requer a utilização de algumas técnicas já conhecidas como, por exemplo, concentração por gravidade, flotação, amalgamação e cianetação. Dentre estas, a concentração por gravidade e flotação são mais usadas como processos de pré-concentração. Atualmente, a extração do ouro é, principalmente, feita por cianetação e, então, é recuperado da solução de extração por redução com o zinco ou por processos de sorção em sorventes como carvão ativado, por exemplo<sup>168-171</sup>.

O ouro puro e seus teluretos podem ocorrer em minérios ou depósitos como partículas livres, partículas ligadas a outros minerais, normalmente minerais sulfetos ou óxidos, ou oclusas em outros minerais na forma de grãos relativamente grandes que podem ser liberados através de trituração ou maceração. Minerais sulfetos como a galena, calcopirita e pirita que contém partículas de ouro são chamados sulfetos auríferos. Estes minérios são descritos como refratários porque a remoção direta do ouro utilizando íons cianeto é difícil, tornando necessária a realização de um pré-tratamento destes minérios<sup>171</sup>.

Devido ao fato de que o ouro ocorre em concentrações muito pequenas em minérios, o uso de processos de extração química aquosa (hidrometalurgia) é o único método de extração economicamente viável. Este processo envolve um passo de lixiviação do ouro a partir do minério, seguido da separação do metal dos resíduos restantes através da sorção do ouro em carvão ativado. Sequencialmente, o ouro é eluído do carvão ativado e recuperado por precipitação ou eletrodeposição<sup>172</sup>.

Da perspectiva da hidrometalurgia, lixiviação é a dissolução seletiva de um metal de interesse ou mineral em solução aquosa e a dissolução do ouro em um

solvente líquido requer um complexante e um oxidante para alcançar taxas de lixiviação aceitáveis. Normalmente, o minério é triturado antes da lixiviação<sup>172,173</sup>.

A formação de um complexo estável no passo da lixiviação é, então, de fundamental importância para a obtenção de altos rendimentos na extração de ouro dos respectivos minérios. Os dois estados de oxidação do ouro são  $\text{Au}^+$  e  $\text{Au}^{3+}$  e as constantes de estabilidade dos complexos formados por estes íons com alguns ligantes selecionados são mostrados na Tabela II.1<sup>171,174</sup>.

**Tabela II.1.** Constantes de estabilidade de complexos de Au(I) e Au(III) com alguns ligantes comuns.

Ligante	Au (I)	Au(III)
$\text{CN}^-$	$2 \times 10^{38}$	$10^{56}$
$\text{SCN}^-$	$1,3 \times 10^{17}$	$10^{42}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$5 \times 10^{28}$	-
$\text{Cl}^-$	$10^9$	$10^{26}$
$\text{Br}^-$	$10^{12}$	$10^{32}$
$\text{I}^-$	$4 \times 10^{19}$	$5 \times 10^{47}$
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$2 \times 10^{23}$	-

A partir da Tabela II.1, as constantes de estabilidade de complexos de ouro mostram que alguns ligantes formam complexos mais estáveis com Au(I) e outros com Au(III). Os doadores de elétrons moles, como cianeto, toureia, tiocianato e tiosulfato, possuem interações mais favoráveis com íons metálicos em baixo estado de oxidação como Au(I), enquanto doadores de elétrons duros, como cloreto e brometo, possuem interações mais efetivas com íons metálicos de alto estado de oxidação como Au(III)<sup>171</sup>.

A extração do ouro a partir da solução contendo seus íons complexos envolve a sorção em um sólido adequado, que frequentemente é o carvão ativado devido à sua alta área superficial e relativo baixo custo. Esta etapa é sucedida pela remoção do ouro do sólido sorvente usando uma solução cáustica quente

que é mais concentrada em íons cianeto e então o ouro é recuperado desta solução por eletrodeposição<sup>175</sup>.

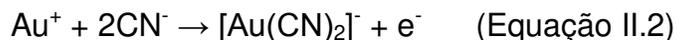
### II.1.1. Cianetação

O processo de extração de ouro a partir de minério com cianeto é chamado de cianetação. O cianeto é universalmente usado porque é relativamente barato e dissolve ouro e prata seletivamente e o agente oxidante mais comumente utilizado na lixiviação por íons cianeto é o oxigênio provindo do ar. A dissolução do ouro na solução de íons cianeto é um processo de oxidação-redução e a reação pode ser representada pelas Equações de II.1 a II.6.

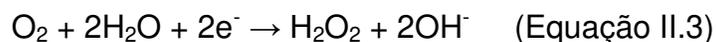
Oxidação:



Formação do complexo:



Redução:



Equação geral:



Apesar do longo período em que a cianetação tem sido usada como método de extração de ouro de minérios, existe um crescente interesse em tecnologias de extração sem o uso de cianeto pela dificuldade em extrair ouro de minérios refratário utilizando este íon e, principalmente, por questões ambientais e de segurança relacionados à toxicidade do íon cianeto<sup>169,175,176</sup>.

Um minério de ouro refratário é naturalmente resistente à extração por cianetação padrão e sorção em carvão ativado e geralmente contém minerais sulfeto, carbono orgânico, ou ambos, que interagem com as partículas de ouro. Carbono orgânico presente em minério de ouro pode sorver complexos ouro-cianeto dissolvido da mesma forma que o carvão ativado. Esses minérios refratários requerem um pré-tratamento para que a cianetação seja efetiva na recuperação de ouro<sup>169,177</sup>.

Muitos processos são usados para o pré-tratamento dos minérios refratários, como processos onde o enxofre e o carbono orgânico são oxidados a altas temperaturas usando ar e/ou oxigênio, bio-oxidação envolvendo o uso de bactérias que promovem reações de oxidação em meio aquoso ou operações em autoclave a altas pressões variando de 1500 a 3200 kPa e temperaturas na faixa de 453 a 498 K, fazendo com que o enxofre seja oxidado<sup>169</sup>.

Na atualidade, o cianeto continua sendo o complexante mais utilizado para a extração de ouro a partir de seus minérios e concentrados. Entretanto, há um crescente interesse no uso de alternativas para os processos de cianetação convencional devido às preocupações relacionadas à toxicidade do cianeto e a falta de efetividade da cianetação em carbonáceos ou minérios complexos. Além disso, na atual sociedade há um grande apelo público para achar soluções de problemas de poluição que potencialmente ameaçam a saúde humana<sup>178-180</sup>.

De acordo com o *Mineral Policy Center* (MPC), o cianeto em água na presença da luz solar rapidamente se transforma em substâncias inofensivas como dióxido de carbono, nitrato ou amônia. Entretanto, cianeto também tende a reagir prontamente com muitos outros elementos químicos, e é conhecido por formar centenas de compostos diferentes conhecidos por ser tóxicos para organismos aquáticos<sup>181,182</sup>.

Apesar de preocupações ambientais terem sido a principal motivação de pesquisas no desenvolvimento de processos não tóxicos para a extração de metais importantes a partir de minérios, benefícios econômicos também podem surgir destes novos processos no que diz respeito ao aumento da efetividade dos métodos de extração. Torna-se evidente que o desenvolvimento de tecnologias de sorção é desejável tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico.

### **II.1.1. Tiosulfato**

Devido aos problemas ambientais e de rendimentos, diversas alternativas à cianetação têm sido consideradas recentemente. A lixiviação do ouro com tiosulfato tem surgido como uma das mais atrativas porque o tiosulfato é considerado não tóxico e pode remover o ouro de minérios mais rapidamente que o cianeto<sup>177,180,183,184</sup>.

O ouro se dissolve em solução alcalina de tiosulfato e usa o oxigênio dissolvido como um agente oxidante para formar complexo de Au(I), como mostrado na Equação II.7.



Por outro lado, a principal desvantagem do processo com tiosulfato é a falta de métodos adequados desenvolvidos para a recuperação do ouro, principalmente porque os métodos desenvolvidos na cianetação não são efetivos com o tiosulfato, já que o complexo ouro-tiosulfato não sorve efetivamente em carvão ativado devido à alta carga negativa deste complexo<sup>177</sup>.

### **II.1.2. Cloração**

Apesar da lixiviação do tiosulfato ser a alternativa mais promissora, existe ainda o interesse da aplicação do sistema cloro/cloreto. A cloração foi o processo mais popular para a extração do ouro antes de se tornar obsoleto com o advento

do processo de cianetação no século passado, não porque este requer o uso do cloro, potencialmente tóxico e de alto custo, para oxidar/complexar o ouro<sup>168,176,178,185</sup>. A dissolução para a cloração do ouro em meio aquoso com cloro gasoso pode ser representada em dois passos mostrados nas Equações II.8 e II.9.



O complexo cloreto de ouro (I),  $[\text{AuCl}_2]^-$ , é formado no primeiro passo do processo, seguido pela rápida oxidação a complexo cloreto de ouro (III)  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

Além dessas duas alternativas descritas outras menos populares têm sido usadas como o uso de ligantes como a tiouréia, tiocianato, soluções amoniacais e outros haletos. Neste trabalho foram usados o ácido tetracloroáurico  $[\text{HAuCl}_4]$  e o tiosulfato de ouro  $[\text{AuS}_2\text{O}_3]^-$  nos processos de sorção como uma alternativa ao complexo cianeto de ouro<sup>186</sup>.

### **II.1.3. Recuperação do ouro por CIP**

No processo clássico de extração do ouro de minérios usando cianeto, os íons de ouro são primeiramente sorvidos da solução em um sorvente, como carvão ativado. O sorvente carregado é então separado da solução e os íons ouro são dessorvidos em um menor volume de solução adequado para a recuperação do metal. O carvão ativado é o sorvente mais usado para este propósito desde 1980 por ser um material com excepcional alta área superficial contendo grande quantidade de microporos<sup>169,171,172</sup>.

O carvão ativado tem sido usado com sucesso no processo global chamado carbono em polpa (*Carbon in Pulp* – CIP) em que o ouro é removido do minério com soluções de KCN ou NaCN em soluções levemente básicas (pH = 9-10), na presença de oxigênio. O carvão ativado granular sorve os complexos de ouro-cianeto da polpa tornando-se coberto por este complexo e, na sequência é lavado

com água para remover a polpa residual. O complexo é então dessorvido com um eluente quente (363 a 366 K) que é composto por 0,2 % de NaCN e 1% de NaOH. Finalmente, o ouro é recuperado da solução por eletrodeposição<sup>169</sup>.

#### **II.1.4. Recuperação do ouro em soluções sem cianeto**

A recuperação de ouro de soluções sem cianeto é uma importante consideração no desenvolvimento de possíveis alternativas para a extração de ouro, mesmo porque nenhum processo foi comercialmente desenvolvido para cloreto ou tiosulfato como substituintes ao cianeto<sup>168,174,179,180</sup>.

A maioria da literatura dedicada a processos de extração de ouro sem cianeto tem focado na lixiviação de metais preciosos nos minérios, com limitada atenção ao processo de sorção dos complexos de ouro a partir da solução. O carvão ativado tem a vantagem sobre resinas orgânicas, pois pode ser adicionado à polpa e evitar perdas por dissolução. O mecanismo de sorção de soluções de cloreto de ouro sobre o carvão ativado envolve a redução do cloreto de ouro a partir de soluções ácidas de cloreto envolvendo a redução do ouro em ouro metálico na superfície do carvão ativado. A taxa de sorção do ouro é um processo de primeira ordem, que é limitado pela transferência de massa da espécie cloreto de ouro da solução para a superfície do carvão<sup>176,186</sup>.

A baixa afinidade do complexo ouro-tiosulfato por carvão ativado, resultando da alta carga negativa do complexo o torna inadequado para a recuperação de ouro a partir de solução de tiosulfato, portanto o processo de carbono em polpa não tem eficiência quando este ligante é utilizado na remoção de ouro dos respectivos minérios<sup>183</sup>.

#### **II.1.5. Metais do Grupo da Platina (PGM)**

Ainda no âmbito dos processos de mineração, deve-se destacar os metais do grupo da platina (PGM - do inglês *Platinum Group Metals*), que estão presentes, em baixíssimas concentrações, em uma grande quantidade dos

minérios na superfície do planeta. O termo PGM, bastante utilizado no campo da mineração, engloba os metais platina, paládio, ródio, irídio, rutênio e ósmio e estes metais exercem um importante papel em vários processos industriais. Devido às suas excelentes propriedades e alta resistência à oxidação, eles têm sido usados em reações de catálise, componentes eletrônicos, construção de veículos e equipamentos, na indústria química, práticas medicinais e materiais usados em astronáutica<sup>187-190</sup>.

A limitada disponibilidade natural destes metais, entretanto, tem resultado em uma rápida elevação de seus valores de mercado e, devido a isto, existe um grande interesse no desenvolvimento de tecnologias para a extração destes metais a partir de fontes secundárias como descartes industriais e efluentes<sup>187,191</sup>.

A separação e recuperação destes metais na forma pura é uma tarefa desafiadora, principalmente devido às concentrações destes metais valiosos nestas fontes são extremamente pequenas. Além do mais, o alto custo e a crescente demanda destes metais têm prontificado a recuperação destes a partir de minérios de baixa pureza e também a partir de fontes de concentrações ínfimas como efluentes de minas<sup>187,192</sup>.

Apesar da baixa concentração dos PGM no meio ambiente, a presença destes íons biologicamente ativos na natureza pode significar ameaça para a saúde humana e para o ecossistema. A combinação do risco ecológico e o valor econômico destes metais tornam óbvia a necessidade do desenvolvimento de tecnologias de recuperação para este tipo de metais, principalmente, como no caso do ouro, de materiais sorventes capazes de retirar quantidades extremamente pequenas destas fontes<sup>193-196</sup>.

### **II.1.5. Materiais de Mineração**

Apesar dos processos modernos de mineração serem capazes de recuperar a maioria do ouro e metais do grupo da platina (PGM) dos minérios, sabe-se que quantidades significantes desses metais, em alguns casos, são descartados como íons solúveis em efluentes de minas. Mesmo considerando que

essa quantidade descartada possa conter apenas traços em efluentes, a ineficácia do procedimento de extração pode, em longo prazo, resultar em considerável prejuízo para as companhias de mineração, além da introdução de eventual acúmulo de ouro e PGM ao meio ambiente, que pode se tornar um risco à saúde dos seres vivos que habitam os arredores<sup>187,197,198</sup>.

Assim, o uso de sólidos sorventes com alta capacidade para a remoção e recuperação de ouro e PGM, como platina, paládio e ródio, pode reduzir significativamente o teor de descarte deste metal em efluente de minas e, conseqüentemente, aumentar as margens de lucro das companhias de mineração e evitar danos ao meio ambiente<sup>199-202</sup>.

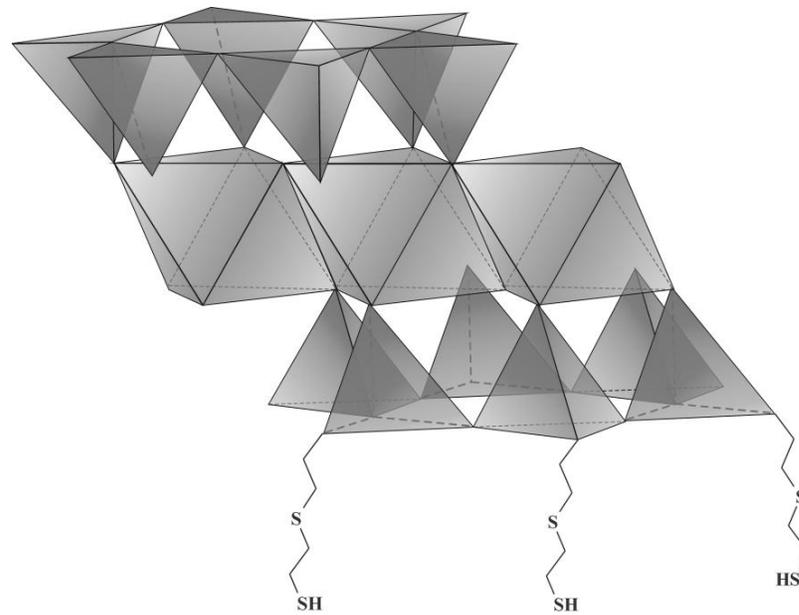
Muitos materiais sorventes já foram utilizados na remoção de íons metálicos do grupo da platina e ouro em soluções como, por exemplo, carvão ativado, zeólitos e argilas naturais, porém, a maioria destes sofrem inerentes desvantagens, como baixa capacidade de sorção e interações fracas com os íons metálicos. Estas limitações tornam estes materiais inadequados para a recuperação de ouro de efluentes de minas em que a concentração é muito baixa<sup>172,175,179</sup>.

Nesse sentido, o presente trabalho introduz as sínteses de sílicas mesoporosas da família SBA-15 e filossilicatos de magnésio organofuncionalizados com cadeias pendentes contendo um, dois e quatro centros básicos enxofre que serão aplicados como sorventes altamente seletivos na recuperação de ouro e PGM de efluentes de minas. A presença de centros básicos enxofre pendentes em ambas as estruturas, inseridas por processos de funcionalização nesses materiais inorgânicos estruturados, possivelmente serão de enorme valia para a complexação de íons metálicos presentes em efluentes. Esse processo é facilitado porque tanto o ouro como os metais moles platina, paládio e ródio interagem mais fortemente com bases moles, como é o caso de ligantes contendo átomos de enxofre. Investigações anteriores já demonstraram que sorventes funcionalizados com grupos tiol exibem alta afinidade por cátions como Hg(II) e Pb(II), que também são ácidos de Lewis moles, apresentando assim altas capacidades de sorção<sup>125,136,164,203</sup>.

Os processos de sorção de íons ouro, apesar de serem semelhantes a íons mercúrio em termos de moleza, são mais difíceis de serem estudados quando não estão complexados com haletos ( $\text{AuCl}^{4-}$  ou  $\text{AuBr}^{4-}$ ), pois estes íons possuem uma forte tendência de precipitar ou reduzir para a forma elementar. Soluções estáveis de íons ouro podem ser preparadas usando ligantes fortes, como  $\text{CN}^-$ , por exemplo, mas os complexos resultantes tornam-se inertes ou sorvem minimamente, mesmo com materiais que possuem alta capacidade de sorção de íons mercúrio. Esta tendência está relacionada com a alta energia de estabilização do campo cristalino destes complexos de ouro com ligantes cianetos<sup>172,173,177</sup>.

Neste sentido, a prática de elaboração de materiais híbridos com longas cadeias orgânicas pendentes contendo grupos básicos vem contribuir para o aprimoramento das aplicações de materiais híbridos em sorção de ouro e metais do grupo da platina. A proposta do presente estudo consiste em funcionalizar as estruturas inorgânicas da sílica mesoporosa SBA-15 e filossilicatos com grupos orgânicos contendo grupos tiol, sulfeto-tiol e tetrassulfeto, contendo um, dois e quatro centros básicos enxofre, respectivamente, na tentativa de formação de um ligante quelante para favorecer uma complexação estável de íons em questão e consequente remoção destes de soluções aquosas<sup>7,18,124</sup>. Uma ilustração de um filossilicato funcionalizado com grupos sulfeto-tiol contendo dois centros básicos enxofre é exibida na Figura II.1.

Os materiais desenvolvidos para a sorção de íons complexos de ouro e metais do grupo da platina, descritos no *Capítulo II* foram todos desenvolvidos e tiveram suas aplicações estudadas na *Laurentian University*, localizada na cidade de Sudbury na província de Ontário no Canadá. Estes estudos foram realizados sob a orientação do Prof. Dr. Louis Mercier, que possui vasta experiência nas sínteses de híbridos desta natureza e de aplicações voltadas para a área de mineração.



**Figura II.1.** Ilustração da estrutura inorgânica de uma lamela de um filossilicato de estrutura 2:1 contendo cadeias pendentes com grupos sulfeto e tiol.

## II.2. PARTE EXPERIMENTAL

### II.2.1. Reagentes e solventes

Os reagentes 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) 95 % (Aldrich), 3-cloropropiltriethoxissilano (CPTS) 95 % (Aldrich) e bis[3-(triethoxissilil)propil]tetra-sulfeto (UCT-United Chemical Technologies) foram os agentes sililantes responsáveis pelas organofuncionalizações das estruturas inorgânicas propostas devido à presença de grupos alcóxidos. A alta reatividade dos grupos alcóxidos presentes nas cadeias dos silanos torna necessário o manuseio destes reagentes em atmosfera inerte.

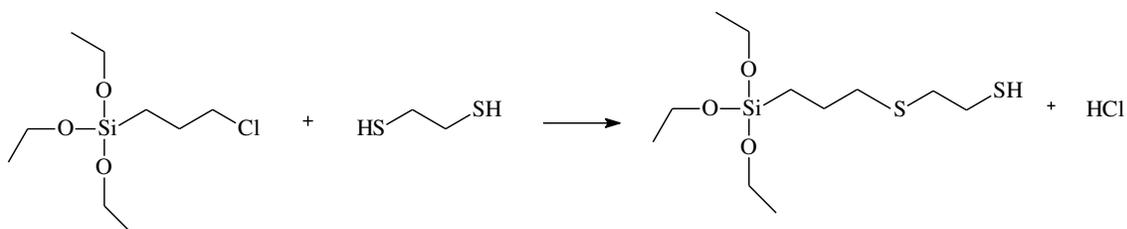
O reagente 1,2-etanoditiol (Fluka Analytical) também foi utilizado para a funcionalização dos sólidos contendo dois centros básicos enxofre. E as funcionalizações das sílicas mesoporosas foram realizadas utilizando-se tolueno P. A. 99 % (Synth)

Os filossilicatos de magnésio organofuncionalizados foram sintetizados a partir do nitrato de magnésio hexahidratado 99 % (ALFA AESAR), álcool etílico absoluto PA (Synth), hidróxido de sódio PA (Synth) e água desionizada Millipore *Mili-Q*<sup>®</sup>, através do método sol-gel, enquanto a SBA-15 foi obtida pela mistura do tetraetilortossilicato (TEOS) 98 % (Aldrich) e do copolímero tribloco plurônico P123 (PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>) (Aldrich) em meio ácido gerado pela adição de ácido clorídrico PA 36,5-38 % (Synth).

Utilizaram-se soluções aquosas (água desionizada Millipore *Mili-Q*<sup>®</sup>) dos reagentes aurotiossulfato de sódio (I) 98 % (Surepure Chemetals Inc.), ácido tetracloroáurico monohidratado 99 % (STREM CHEMICALS) para os experimentos de sorção de ouro. Para os experimentos de sorção de metais do grupo da platina utilizaram-se os reagentes tetracloroplatinato de potássio (II), 99,9% (STREAM CHEMICALS), tetracloropaladato de potássio (III) 99 % (STREM CHEMICALS) e hexaclororodato de amônio (III) monohidratado 99 % (STREM CHEMICALS).

### II.2.2. Síntese do agente sililante formado pela reação entre 3-cloropropiltriétoxissilano e 1,2-etanoditiol

A uma solução contendo 4,0 cm<sup>3</sup> (21,68 mmol) de 3-cloropropiltriétoxissilano em 80,0 cm<sup>3</sup> de etanol P.A. adicionaram-se 1,82 cm<sup>3</sup> (21,68 mmol) de 1,2-etanoditiol e 1,52 cm<sup>3</sup> (10,84 mmol) de trietilamina, como agente desprotonante. A solução resultante foi mantida sob agitação e refluxo a 323 K durante 72 h<sup>96</sup>. A reação que representa a síntese do novo silano é mostrada na Figura II.2.



**Figura II.2.** Reação entre 3-cloropropiltriétoxissilano e 2,1-etanoditiol para a formação de um novo agente sililante com dois átomos de enxofre.

### II.2.3. Síntese de SBA-15

A síntese da SBA-15 pura para a formação dos materiais de mineração foi realizada seguindo o mesmo procedimento descrito em I.3.3. A síntese consiste em preparar uma solução do copolímero EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>, que sofre a adição de uma solução de HCl 2,0 mol dm<sup>-3</sup>. Este sistema é mantido sob agitação a 308 K até a total dissolução do copolímero. Mantendo-se as mesmas condições, adiciona-se, gota a gota, à solução, o tetraetilortossilicato (TEOS) e a mistura resultante é mantida sob agitação e aquecimento a 308 K durante 2 h.

A suspensão final é, então, aquecida em um forno a 373 K sob condições estáticas por 24 h utilizando-se autoclave de aço inox. Após este período o sólido é retirado da autoclave, filtrado e lavado com etanol e seco à temperatura ambiente por 24 h. A remoção do agente direcionador é realizada por calcinação em atmosfera oxidante durante 6 h à temperatura de 823 K, com rampa de

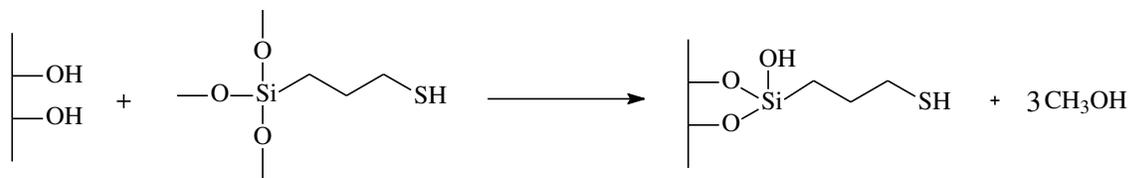
aquecimento lenta para que o aumento brusco da temperatura não afete a estrutura porosa da sílica sintetizada<sup>7</sup>.

#### **II.2.4. Funcionalização da SBA-15 com 3-mercaptopropiltriétoxissilano**

Antes do processo de funcionalização, a sílica mesoporosa SBA-15 teve a superfície ativada, que é de fundamental importância para garantir que os grupos silanóis na superfície estejam acessíveis para as reações de modificação devido à eliminação de impurezas que podem estar presentes nesta superfície.

Nesta operação a sílica mesoporosa preparada foi adicionada a 100 cm<sup>3</sup> de uma solução de HCl 0,10 mol dm<sup>-3</sup> e a suspensão resultante foi mantida sob agitação por 24 h. O sólido foi filtrado em funil de placa porosa e lavado com água desionizada até que o filtrado apresente pH neutro. Por fim, o produto final foi seco a 423 K por 12 h em linha de vácuo.

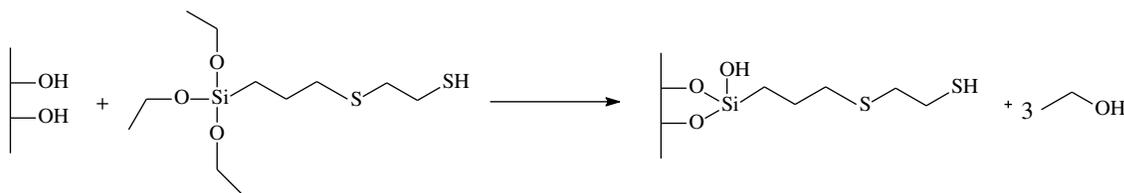
Após o processo de ativação, uma quantidade de 3,0 g da SBA-15 pura foi suspensa em 100 cm<sup>3</sup> de tolueno seco e adicionaram-se 6,0 cm<sup>3</sup> (32,3 mmol) de 3-mercaptopropiltriétoxissilano. A mistura foi agitada sob refluxo e atmosfera inerte de nitrogênio por 72 h a 323 K antes de ser filtrada e seca sob pressão reduzida à temperatura de 323 K durante 12 h<sup>6</sup>. O sólido assim obtido foi denominado neste trabalho de SS e um esquema ilustrativo da reação de funcionalização da superfície para a sua formação é mostrada na Figura II.3.



**Figura II.3.** Reação de funcionalização da superfície da SBA-15 com MPTS para a formação da sílica mesoporosa SS contendo grupos tiol pendentes.

### II.2.5. Funcionalização da SBA-15 com 1,2-etanoditiol

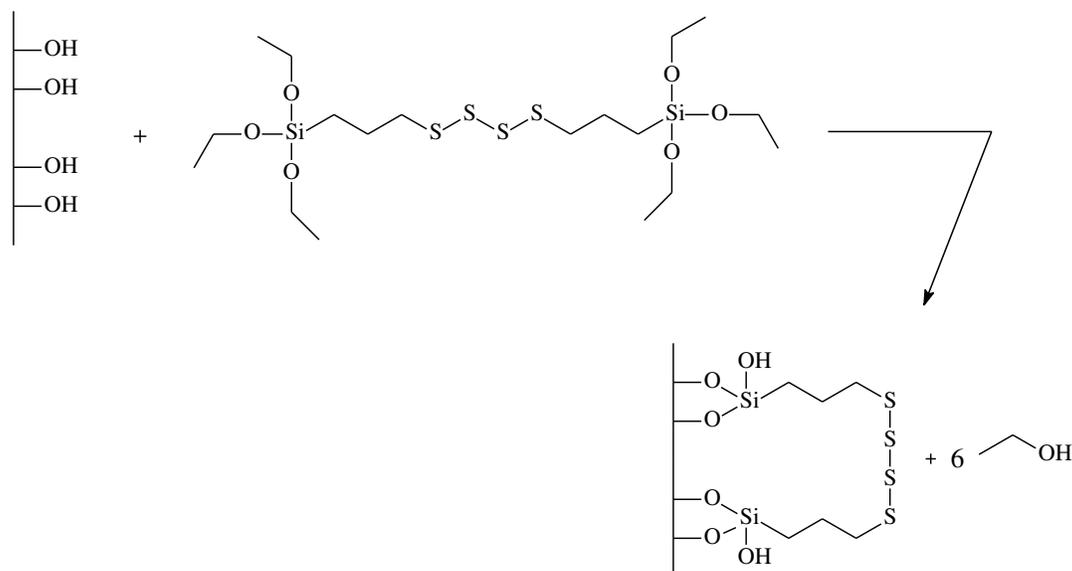
A funcionalização da SBA-15, devidamente ativada, com grupos etanoditiol foi efetivada pela adição do agente sililante preparado, cujo procedimento é descrito na seção II.3.2, a uma suspensão de 3,0 g sílica mesoporosa pura em 100 cm<sup>3</sup> de tolueno seco. Esta reação foi realizada em atmosfera de nitrogênio seco, sob agitação mecânica a 343 K durante 72 h. O sólido resultante foi, então, filtrado, lavado com água desionizada, etanol e seco em linha de vácuo a 323 K durante 24 h<sup>146</sup>. O material resultante foi denominado de S2S. A reação de funcionalização da superfície da sílica SBA-15 com grupos sulfeto-tiol é mostrada na Figura II.4.



**Figura II.4.** Funcionalização da superfície da sílica mesoporosa SBA-15 com grupos sulfeto-tiol para a formação do material S2S.

### II.2.6. Funcionalização da sílica mesoporosa SBA-15 com o silano bis[3-(trietoxissilil)propil]tetrasulfeto

Para a funcionalização da SBA-15 com grupos tetrassulfeto foi aplicado um procedimento similar ao seguido na funcionalização deste suporte com grupos tiol. Assim, a uma suspensão contendo 3,0 g da sílica mesoporosa em 100 cm<sup>3</sup> de tolueno seco adicionaram-se 10,0 cm<sup>3</sup> (19,9 mmol) do silano comercial bis[3-(trietoxissilil)propil]tetrasulfeto. Este sistema foi mantido sob atmosfera de nitrogênio seco e agitação mecânica a 343 K por 72 h. O híbrido sólido obtido foi filtrado, lavado com água desionizada, etanol e seco em linha de vácuo a 323 K durante 24 h<sup>151</sup>. A reação de funcionalização da superfície da sílica SBA-15 com grupos tetrassulfeto para a formação do híbrido aqui denominado S4S é mostrada na Figura II.5.



**Figura II.5.** Funcionalização da sílica mesoporosa SBA-15 com o silano bis[3-(triethoxissilil)propil]tetrassulfeto para formar a sílica mesoporosa S4S.

### ***II.2.7. Incorporação de grupos tiol na rede do filossilicato de magnésio***

Esta síntese foi realizada pela dissolução de 1,038 g de nitrato de magnésio hexahidratado em 100,0 cm<sup>3</sup> de etanol P. A. seco à temperatura ambiente, sob agitação. A esta mistura foram adicionados, gota a gota, 40,0 cm<sup>3</sup> de uma solução de MPTS dissolvido em metanol na concentração de 1,39 mol dm<sup>-3</sup>. Estas quantidades foram mantidas para seguir a relação Si/Mg de 4/3 para a obtenção de estrutura 2:1 trioctaédrica.

Terminada a adição do silano, um volume de 40,0 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de hidróxido de sódio 0,10 mol dm<sup>-3</sup> foi lentamente adicionada, sob agitação, para a formação de um precipitado branco. A suspensão resultante foi, então, envelhecida por 5 dias a 323 K e o sólido formado foi filtrado, lavado repetidas vezes com água desionizada e seco a 323 K por 24 h em linha de vácuo<sup>38</sup>. O filossilicato de magnésio obtido contendo grupos tióis pendentes foi denominado MgS.

### **II.2.8. Incorporação de grupos sulfeto-tiol na rede do filossilicato de magnésio**

O mesmo procedimento da seção II.3.7 foi aplicado na síntese do filossilicato de magnésio organofuncionalizado com grupos sulfeto-tiol utilizando 5,82 cm<sup>3</sup> (21,68 mmol) do silano preparado entre o CPTS e 1,2-etanoditiol e 8,2577 g (16,30 mmol) de nitrato de magnésio hexahidratado<sup>38</sup>. Esta prática gerou o filossilicato de magnésio contendo cadeias orgânicas com grupos sulfeto e tiol pendentes, aqui denominados Mg2S.

### **II.2.9. Incorporação de grupos tetrassulfeto na rede do filossilicato**

O procedimento seguido na seção II.3.7 também foi utilizado na síntese do filossilicato de magnésio funcionalizado com grupos tetrassulfeto utilizando 2,00 cm<sup>3</sup> (3,99 mmol) do silano bis[3-(trietoxissilil)propil]tetrassulfeto e 1,5329 g (5,98 mmol) de nitrato de magnésio hexahidratado. O sólido branco formado foi denominado Mg4S.

### **II.2.10. Sorção**

#### **II.2.10.1. Sorção de ouro**

Os estudos de sorção de ouro pelos híbridos a serem preparados contendo átomos de enxofre pendentes foram realizados pelo método de batelada. Neste procedimento, quantidades de aproximadamente 10 mg, dos materiais foram suspensos em 25,0 cm<sup>3</sup> da solução aquosa contendo íons complexos tetracloroaurato e aurotiosulfato provenientes da dissolução de ácido tetracloroáurico monohidratado e aurotiosulfato de sódio, respectivamente, em concentrações que variavam de  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $5,0 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>. Foram adotados os valores de pH de 2,0 e 5,0 para os experimentos com os cloretos e os

tiosulfatos, respectivamente, de acordo com experimentos de adequação de pH realizados anteriormente. As suspensões foram mantidas à temperatura de 298 K durante 24 h<sup>176,187</sup>, sendo que, após este período, foram filtradas e as concentrações dos sobrenadantes foram medidas por espectroscopia de absorção atômica. As isotermas com os resultados foram construídas e os parâmetros de máxima cobertura para a formação da monocamada e constante de equilíbrio de sorção foram obtidos pela regressão não-linear do modelo de sorção de Langmuir.

#### *II.2.10.2. Sorção de metais do grupo da platina*

O mesmo procedimento seguido para a sorção do complexo de ouro com ligantes cloreto foi seguido para a sorção dos complexos de platina, paládio e ródio ligados a íons cloreto. As soluções dos complexos foram preparadas separadamente, nas mesmas faixas de concentrações e pH = 2, com tetracloroplatinato de potássio, tetracloropaladato de potássio e hexaclororodato de amônio.

#### **II.2.11. Caracterização dos Materiais**

As caracterizações dos materiais foram realizadas com os mesmos equipamentos e nas mesmas condições descritas na seção I.3.17.

## II.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais híbridos que são o foco de estudo no *Capítulo II* foram obtidos pela incorporação de cadeias orgânicas contendo um (grupos tiol), dois (grupos sulfeto-tiol) e quatro (grupos tetrassulfeto) átomos de enxofre nas estruturas inorgânicas da sílica mesoporosa da SBA-15 e do filossilicato de magnésio. Estes materiais foram desenvolvidos e tiveram suas aplicabilidades frente à sorção de complexos de metais preciosos estudadas na *Laurentian University* localizada na cidade de Sudbury no Canadá

Os sólidos funcionalizados com grupos tiol e tetrassulfeto foram obtidos pela reação direta das estruturas com os silanos 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrassulfeto, respectivamente. As estruturas funcionalizadas com grupos sulfeto-tiol, por sua vez, foram funcionalizadas pela reação dos suportes com um novo agente sililante contendo dois átomos de enxofre formado pela reação entre 3-cloropropiltriethoxissilano e 1,2-etanoditiol.

Da mesma forma como procedeu-se no *Capítulo I*, os resultados obtidos com as sílicas mesoporosas serão apresentados separadamente dos resultados de caracterização dos filossilicatos de magnésio organofuncionalizados. Os resultados de caracterização das sílicas mesoporosas modificadas serão mostrados na primeira seção, seguida de uma seção destinada à exposição dos resultados de caracterização dos filossilicatos organofuncionalizados. A última seção deste capítulo será dedicada à análise dos resultados de sorção de metais preciosos obtidos com estes novos híbridos.

### ***II.3.1. Híbridos mesoporosos***

As percentagens de átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre contidas em cada material mesoporoso obtidas através de análise elementar estão listadas na Tabela II.2. Com as quantidades de átomo de enxofre foi possível o cálculo das densidades de grupos orgânicos pendentes nas matrizes e estes

valores também são mostrados na Tabela II.2, denominados como graus de funcionalização (G).

**Tabela II.2.** Percentuais em massa de carbono (C) e enxofre (S), quantidades molares de carbono ( $I_C$ ) e enxofre dispersos ( $I_S$ ) e graus de funcionalização (G) das sílicas mesoporosas modificadas (Sil).

Sil	C / %	S / %	$I_C$ / mmol g <sup>-1</sup>	$I_S$ / mmol g <sup>-1</sup>	C/S	G / mmol g <sup>-1</sup>
SS	8,47	6,52	7,05	2,03	3,47	2,03
S2S	30,96	28,23	25,78	8,80	2,93	4,40
S4S	8,20	13,21	6,83	4,12	1,66	1,03

Os graus de funcionalização obtidos para as sílicas mesoporosas em todos os casos apresentaram-se bastante satisfatório quando comparados com valores reportados frequentemente na literatura<sup>81</sup>. Estes valores normalmente caem nesta faixa quando se utiliza a rota de pós-funcionalização para a obtenção de sílicas mesoporosas organofuncionalizadas do tipo SBA15<sup>7</sup>. Este é o caso da SBA-15 modificada com 3-aminopropiltrióxissilano<sup>81</sup> em tolueno, como solvente, que gerou um grau de funcionalização de 2,63 mmol g<sup>-1</sup>, e também da SBA-15 funcionalizada com grupos tiocarbamida<sup>7</sup>, que alcançou grau de funcionalização de 1,35 mmol g<sup>-1</sup>.

É possível notar que o grande volume da cadeia orgânica pendente está associado com o menor grau de funcionalização da sílica S4S funcionalizada com bis[3-(trióxissilil)propil]tetrassulfeto. Esta sílica contém densidade de grupos orgânicos bem inferior às demais sílicas devido às restrições estéricas que este agente sililante mais volumoso encontra para atingir os centros reativos no interior dos poros<sup>7,30</sup>.

Entretanto, esta mesma tendência não é observada quando compara-se SS e S2S, já que o segundo atingiu maior grau de funcionalização. Este fato deve estar relacionado com o primeiro estágio de funcionalização de S2S com 3-cloropropiltrióxissilano, que não é um silano volumoso, o que facilita sua difusão no interior dos poros. Na sequência, este primeiro estágio é seguido de um

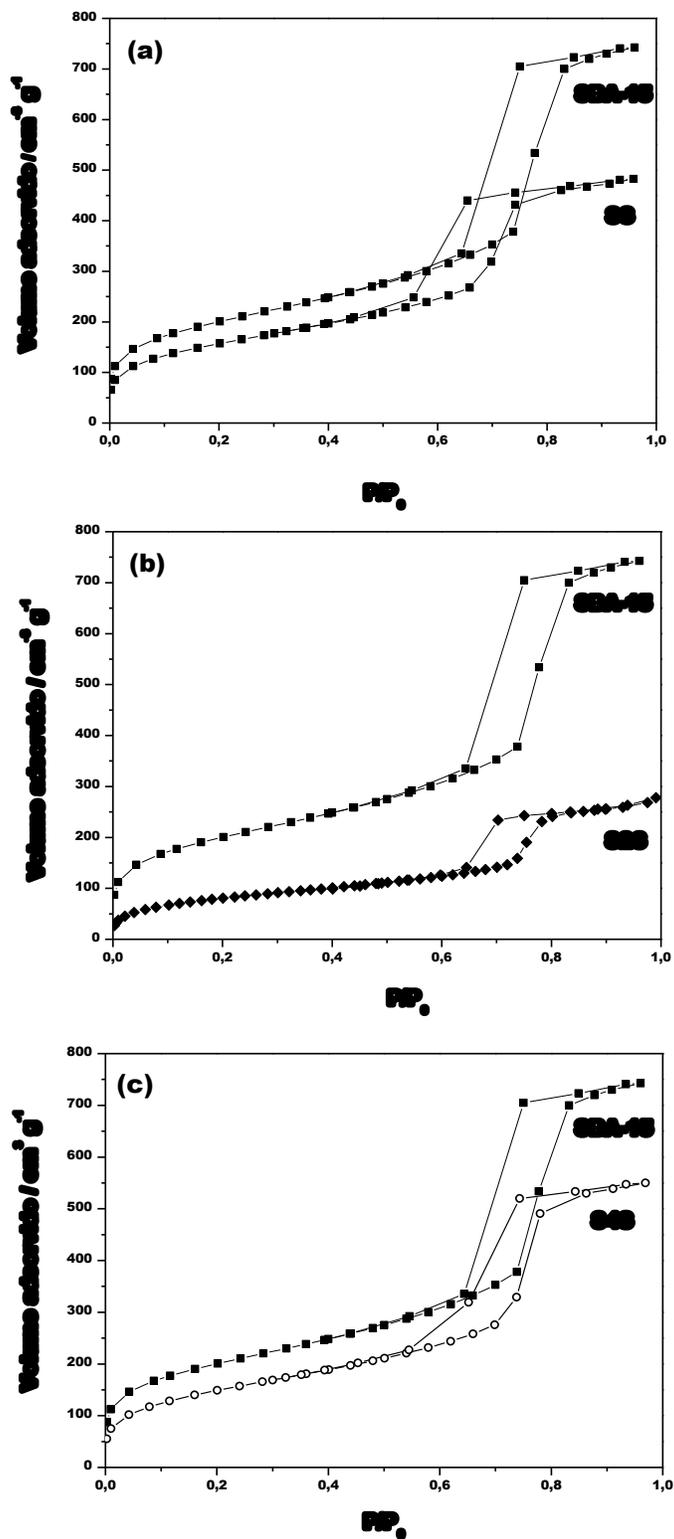
segundo onde o sólido funcionalizado com grupos cloropropil sofre reação com 1,2-etanoditiol e o grau de funcionalização alcançado mostra que esta reação teve altos rendimentos.

As relações C/S ideais seguindo-se as configurações esperadas das cadeias orgânicas pendentes seriam de 3,0; 2,5 e 1,5 mmol g<sup>-1</sup> para os sólidos SS, S2S e S4S, respectivamente, porém notam-se pequenos excessos de átomos de carbono que são referentes a grupos alcóxido que não sofreram hidrólise. A presença destes grupos também é denunciada pelos espectros de RMN de <sup>13</sup>C discutidos nas próximas páginas.

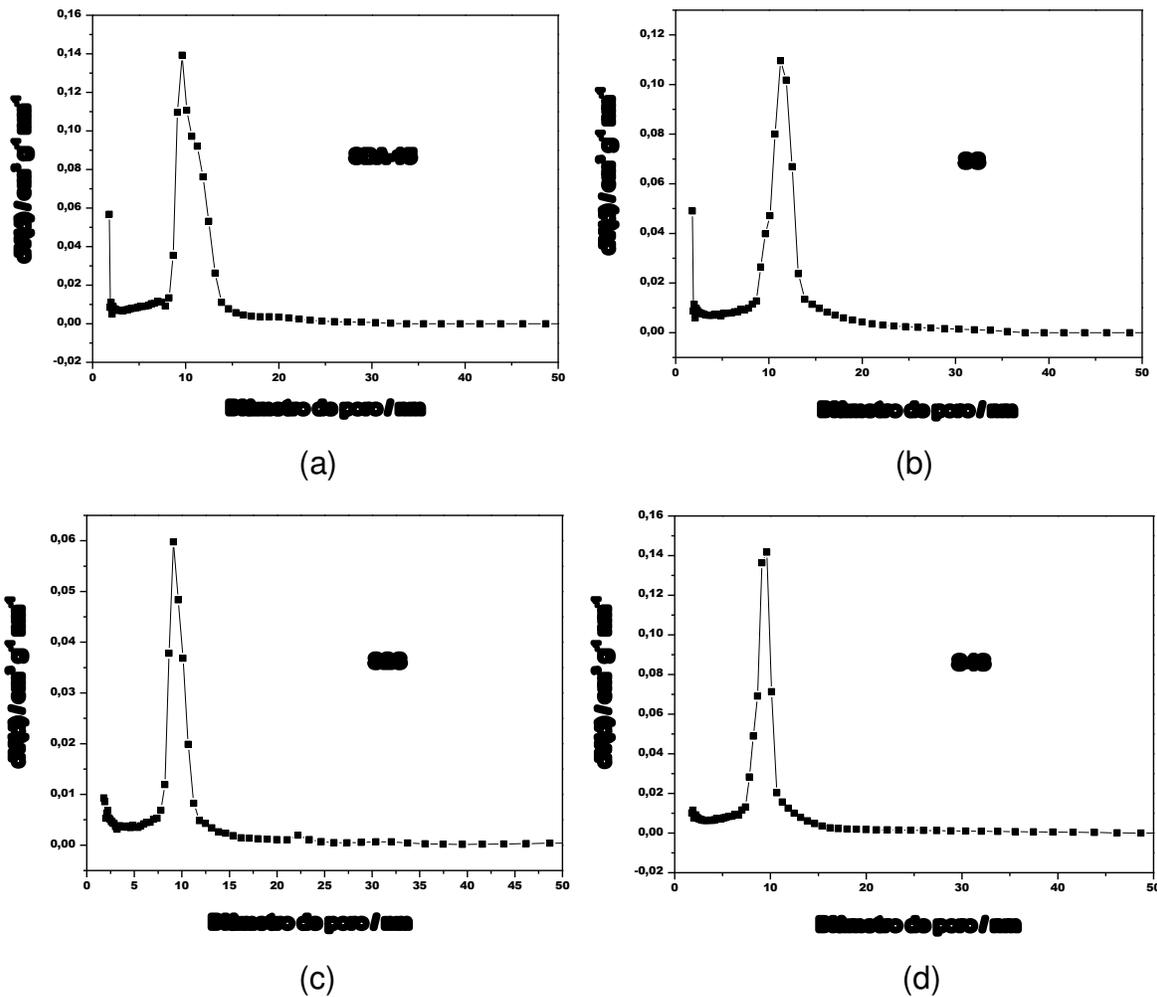
As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio em temperaturas criogênicas da SBA-15 e seus derivados são mostradas na Figura II.6. Essas isotermas, de acordo com a classificação da IUPAC, apresentam comportamento do tipo IV irreversível e histerese H1, comprovando que estes materiais são mesoporosos com poros cilíndricos uniformes, que são características intrínsecas da SBA-15<sup>62,204,205</sup>.

Em todos os casos ocorre a diminuição do volume de nitrogênio adsorvido dos híbridos quando comparados com a isoterma da sílica SBA-15 pura, o que indica a diminuição da área superficial que o material sofre em decorrência da inserção de grupos orgânicos no interior dos poros. A distribuição de poros da SBA-15<sup>151</sup>. Os valores de área superficial e volume de poros adquiridos a partir das isotermas são listados na Tabela II.3.

Todas as curvas de distribuição de poros dos híbridos mesoporosos, mostradas na Figura II.7, demonstram uma distribuição de poros estreita, o que indica uma homogeneidade nos diâmetros dos poros constituintes da estrutura. Os valores de diâmetro de poros médios de todos os híbridos mesoporosos também são listados na Tabela II.3.



**Figura II.6.** Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos híbridos mesoporosos SS (a), S2S (b) e S4S (c) em comparação com a isoterma da sílica mesoporosa SBA-15 pura.



**Figura II.7.** Curvas de distribuição de poros das sílicas mesoporosas SBA-15 (a), SS (b), S2S (c) e S4S (d).

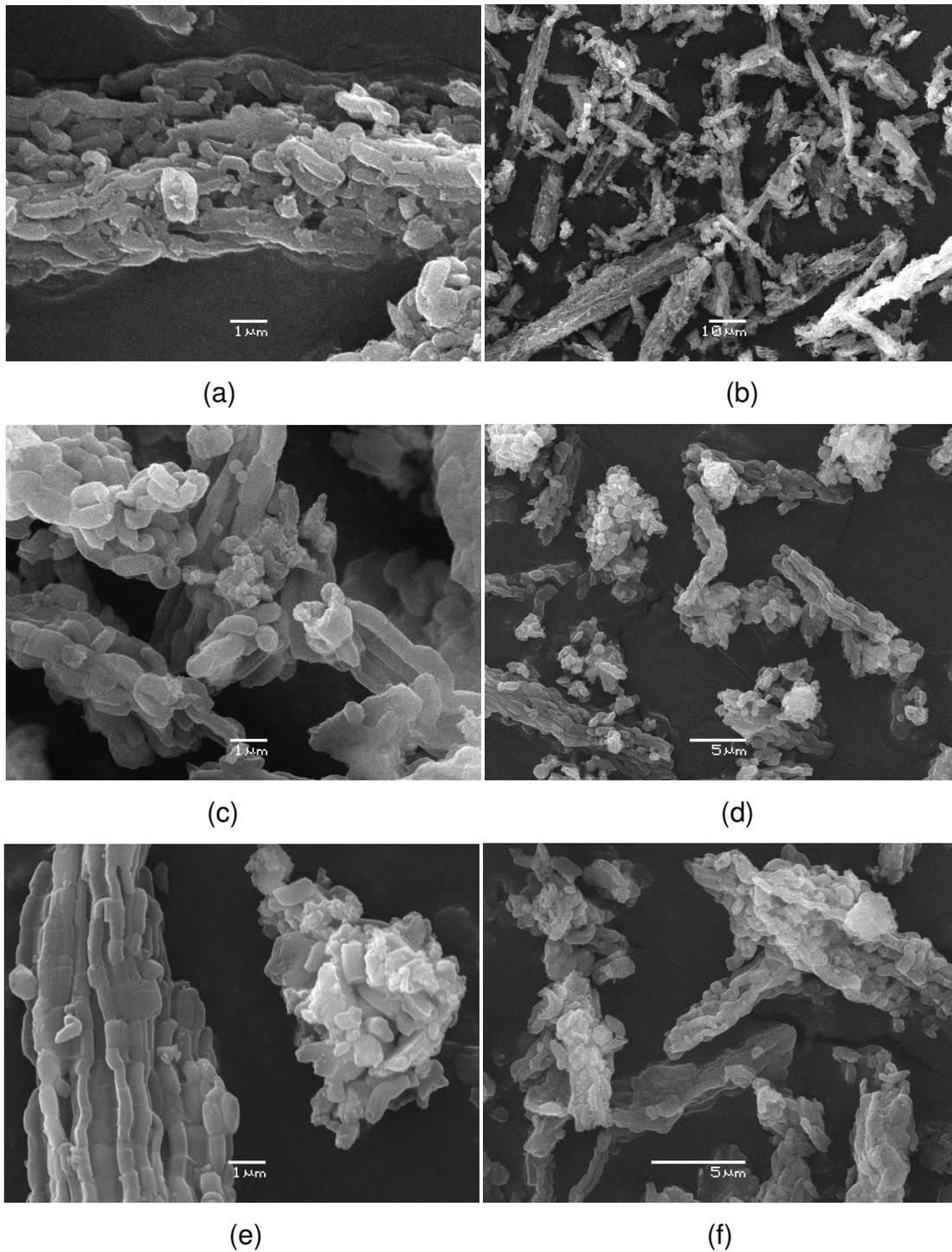
Os dados listados na Tabela II.3 mostram a esperada diminuição de área superficial e volume de poros resultante da incorporação de grupos orgânicos no interior dos poros, como já constatado nos híbridos mesoporosos descritos no *Capítulo I*. Há a diminuição do diâmetro de poros dos híbridos mesoporosos com relação à sílica mesoporosa pura, também devido ao preenchimento destes poros com grupos orgânicos<sup>7</sup>.

**Tabela II.3.** Parâmetro de cela ( $a_0$ ), diâmetro de poros ( $D_p$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e área superficial ( $S_{BET}$ ) das sílicas mesoporosas organofuncionalizadas.

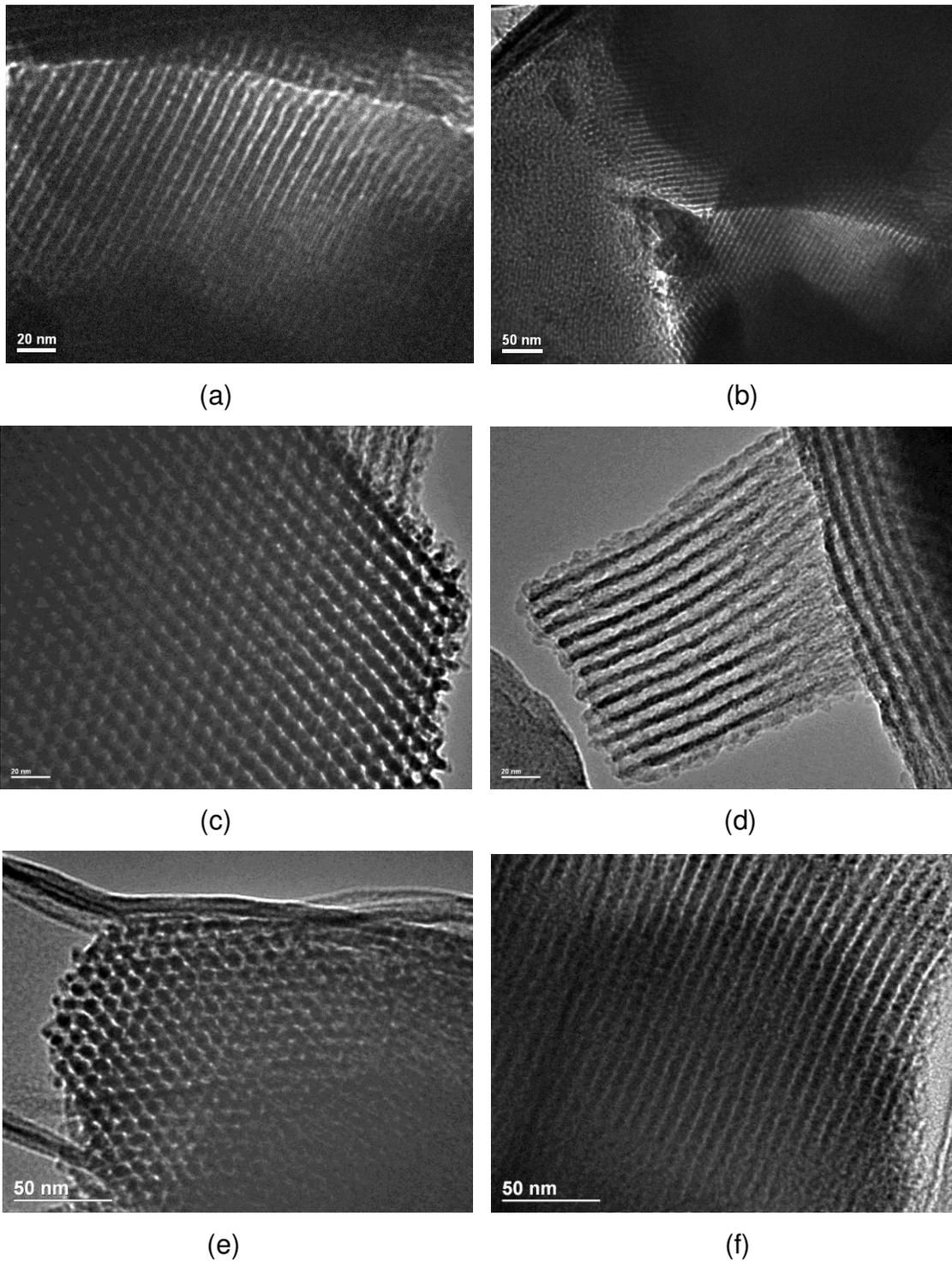
Material	$a_0$ / nm	$D_p$ / nm	$V_p$ / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{BET}$ / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
SBA-15	11,7	8,1	1,60	1011
SS	11,6	5,9	0,14	768
S2S	11,6	5,8	0,13	523
S4S	11,7	6,0	0,28	702

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas mesoporosas funcionalizadas, mostradas na Figura II.8, exibem a morfologia clássica de sílicas da família da SBA-15 de filamentos alongados constituídos de agrupamentos de bastões uniformes de, aproximadamente, 2  $\mu\text{m}$  de comprimento. Esta morfologia sofre certa perturbação após a funcionalização, provocando quebras de alguns segmentos dos filamentos e formação de agregados maiores, entretanto, a estrutura mesoporosa não sofre danos consideráveis, como comprovado pelas técnicas de adsorção-dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de transmissão<sup>7,33,148</sup>.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das sílicas mesoporosas funcionalizadas SS, S2S e S4S foram obtidas para a conferência da ordem mesoscópica das estruturas e são exibidas na Figura II.9. Todas estas imagens evidenciam a simetria porosa hexagonal bidimensional característica de sílicas da família SBA-15, principalmente pela observação de canais paralelos e do arranjo hexagonal explicitado pela Figura II.9(c) e (d)<sup>206</sup>.



**Figura II.8.** Imagens de MEV dos híbridos mesoporosos SS (a) e (b), S2S (c) e (d) e S4S (e) e (f), em diferentes ampliações.



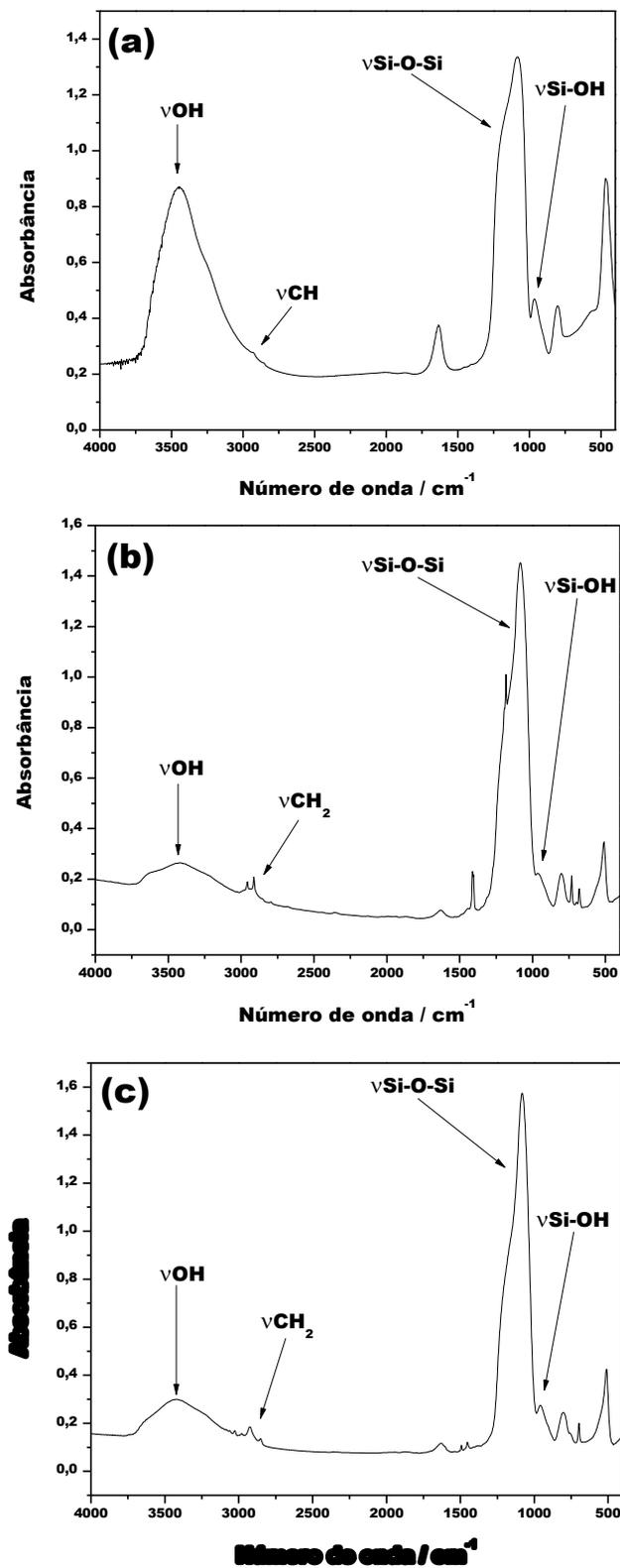
**Figura II.9.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais SS (a) e (b), S2S (c) e (d) e S4S (e) e (f), em diferentes magnificações.

Fortes indícios de que as cadeias orgânicas foram devidamente ancoradas nas estruturas mesoporosas são dados pela espectroscopia na região do infravermelho, cujos espectros são mostrados na Figura II.10.

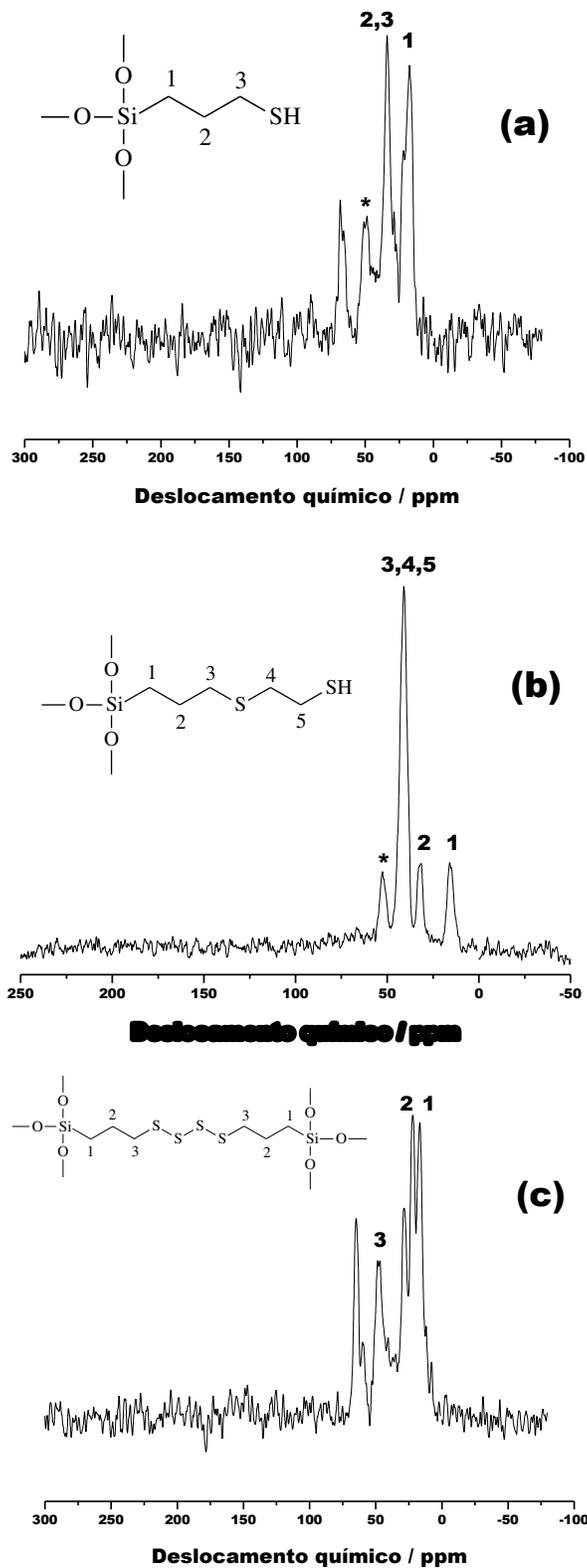
Os espectros na região do infravermelho dos híbridos apresentam bandas típicas dos grupos constituintes da superfície e do interior de sua rede polimérica, como a banda localizada em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  devido aos estiramentos dos grupos hidroxila dos silanóis e também de moléculas de água sorvidas na superfície do óxido através de ligações de hidrogênio, a banda na região de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , referentes às deformações de moléculas de água ligadas à estrutura inorgânica e a banda intensa na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos estiramentos dos grupos siloxano (Si-O-Si) internos à rede inorgânica. Uma banda fraca observada em  $965\text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação dos grupos Si-OH livres na superfície da rede inorgânica<sup>207,208</sup>.

As bandas localizadas nas regiões de  $2945$  e  $2869\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações formadas entre átomos de carbono e hidrogênio nos grupos metileno e são de fundamental importância para a constatação de que a funcionalização das estruturas com os grupos orgânicos de interesse foi alcançada com êxito<sup>126</sup>.

Os espectros de RMN do núcleo de  $^{13}\text{C}$  são mostrados na Figura II.11 juntamente com as fórmulas estruturais que representam as configurações esperadas das cadeias orgânicas pendentes.



**Figura II.10.** Espectros na região do infravermelho dos híbridos mesoporosos SS (a), S2S (b) e S4S (c).



**Figura II.11.** Espectros de RMN dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  dos materiais SS (a), S2S (b) e S4S (c).

Os sinais gerados nos espectros apresentam boa concordância com as estruturas propostas das cadeias orgânicas pendentes aos sólidos, de acordo com os carbonos numerados nas fórmulas estruturais inseridas nos espectros. Os picos marcados com um asterisco são referentes aos carbonos ligados a espécies dissulfeto resultantes da oxidação dos grupos tióis terminais nos materiais SS e S2S.

Os picos não numerados em 68,1 ppm nos espectros de SS e S4S são referentes aos carbonos ligados a átomos de oxigênio de grupos alcóxido que não sofreram hidrólise durante o processo de funcionalização. Da mesma maneira, o pico que aparece em 28,2 ppm no espectro de S4S corresponde ao carbono da extremidade destes grupos alcóxido não hidrolisados. A presença destes picos mostra que não houve uma total condensação destes grupos para a ligação dos agentes sililantes nas superfícies e que, provavelmente, existem algumas cadeias orgânicas que não estão ligadas de maneira tridentada ao suporte mesoporoso<sup>132</sup>.

Os espectros de RMN do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  são mostrados na Figura II.12. Todos os espectros das sílicas mesoporosas exibem os sinais  $\text{Q}^4$  em -105,2 ppm;  $\text{Q}^3$ , em 95,2 ppm; e os sinais das espécies T correspondentes a átomos de silício ligados a grupos orgânicos  $\text{T}^3$  [ $\text{R-Si}-(\text{OSi})_3$ ] em -60,3 ppm e  $\text{T}^2$  [ $\text{R-Si}-(\text{OSi})_2(\text{X})$ ], sendo X um grupo hidroxila (-OH) ou grupo metóxi (-OCH<sub>3</sub>) com valor de deslocamento químico de -54,0 ppm. A presença destas quatro espécies nos espectros comprova a devida formação da rede inorgânica da sílica mesoporosa e que existem grupos orgânicos pendentes à estas estruturas covalentemente ligados de maneiras bi e tridentadas. Os resultados mostram que as rotas de síntese adotadas foram eficientes no que diz respeito à obtenção de bons graus de condensação entre os grupos silanóis e os grupos etóxi dos agentes sililantes, principalmente para os sólidos SS e S2S<sup>204,209</sup>.

As curvas termogravimétricas e respectivas derivadas dos híbridos mesoporosos são mostrados na Figura II.13.

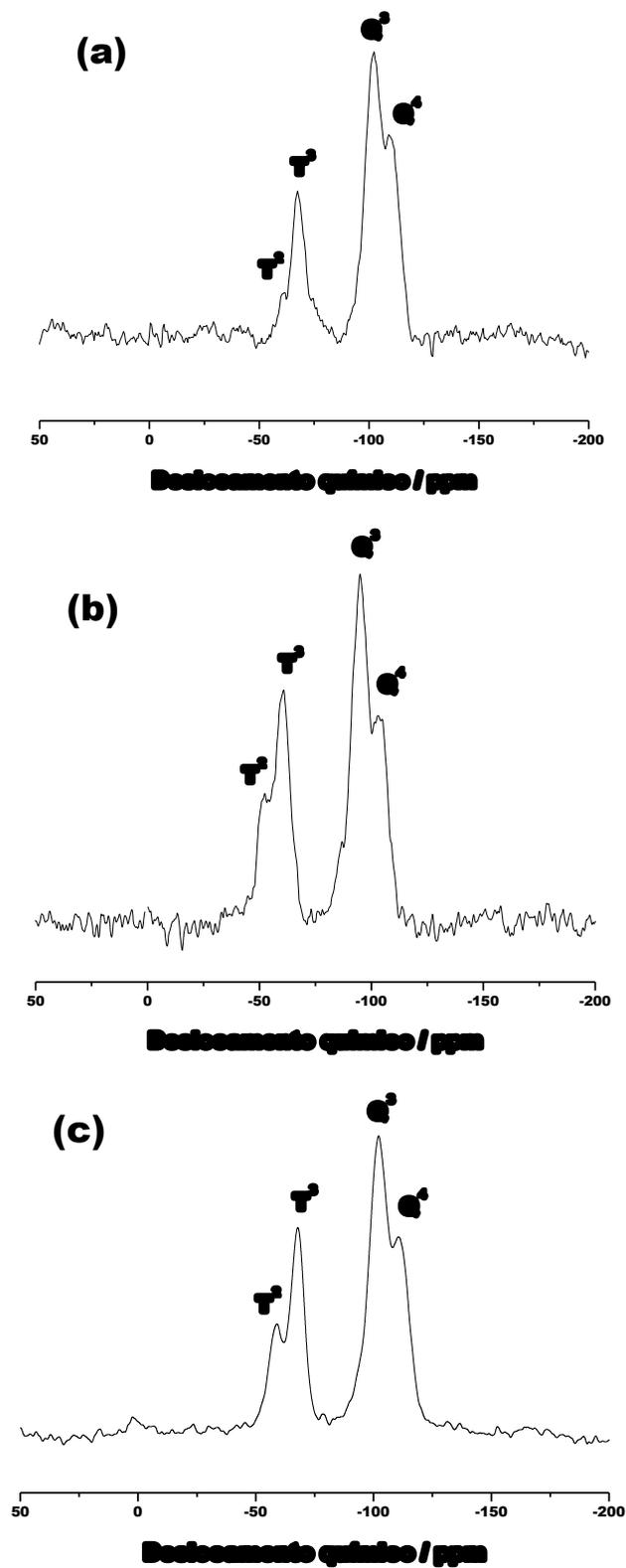
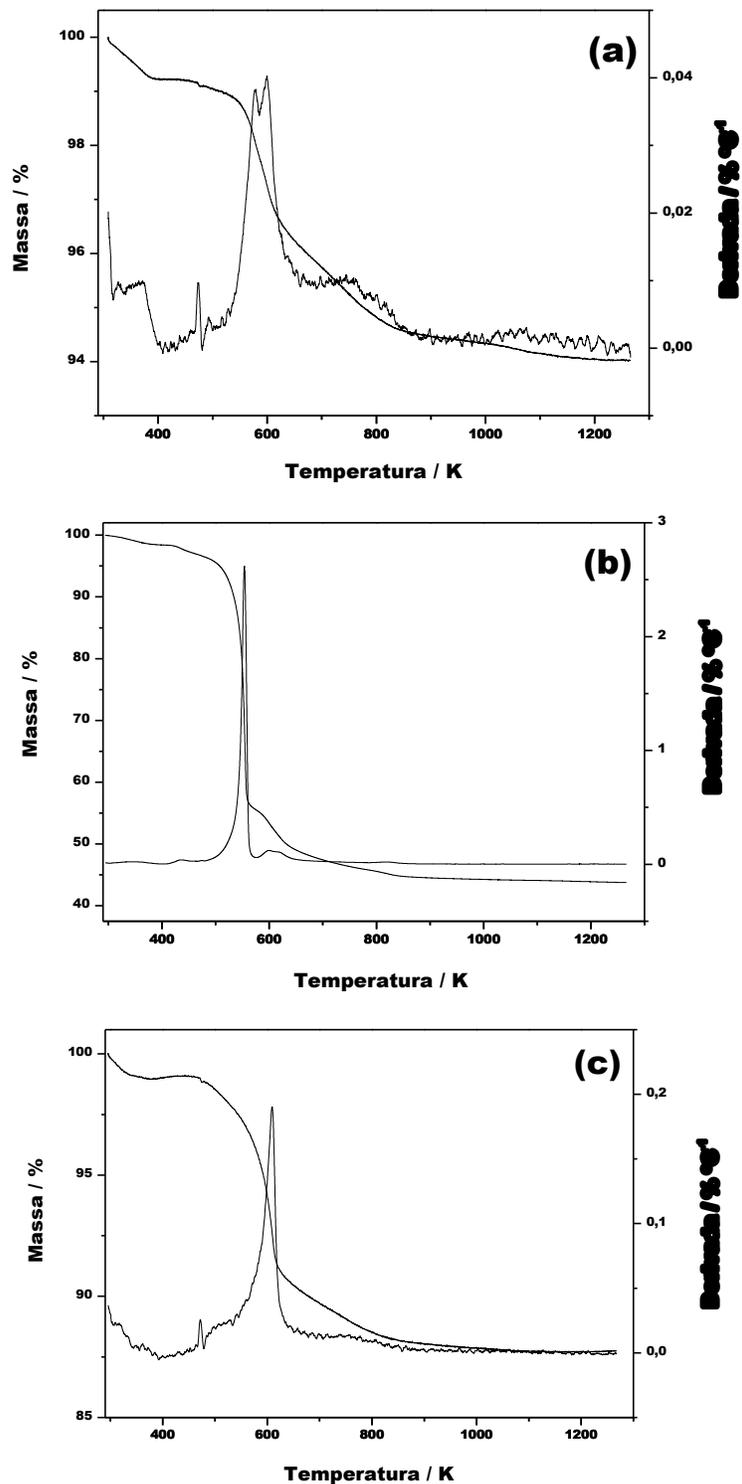


Figura II.12. Espectro de RMN do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  dos híbridos mesoporosos SS (a), S2S (b) e S4S (c).



**Figura II.13.** Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas dos sólidos mesoporosos SS (a), S2S (b) e S4S (c).

As sílicas SS, S2S e S4S sofreram perdas de massa total de 6,0; 56,2 e 12,2 %, respectivamente, refletindo a maior quantidade de grupos pendentes na superfície do material S2S, como já tinha sido indicado por análise elementar. A maior perda de massa em S4S quando comparada a SS é devido à maior massa molar dos grupos orgânicos bis-propiltetrassulfeto, que é superior à massa molar dos grupos mercaptopropil pendentes em SS.

A derivada da curva termogravimétrica do material SS mostra claramente três eventos sucessivos de perda de massa. A primeira ocorre entre as temperaturas de 315 e 369 K. Esta perda está relacionada à liberação de moléculas de água fisicamente sorvidas na superfície do sólido e sua liberação não acarreta em qualquer mudança estrutural.

A segunda perda ocorre em duas etapas na faixa de temperatura de 506 a 873 K e é atribuída à decomposição dos grupos orgânicos pendentes à matriz. Por fim, o último evento ocorre entre as temperaturas de 975 a 1136 K devido à condensação dos grupos silanol resultando em grupos siloxano<sup>7</sup>.

As derivadas das curvas termogravimétricas de S2S e S4S também exibem esses eventos de perda de massa. A perda de massa referente à liberação de moléculas de água sorvidas na superfície de S2S é bem inferior quando comparada com os outros híbridos mesoporosos devido à alta cobertura desta superfície com grupos orgânicos, o que confere uma certa hidrofobicidade a este sólido.

### ***II.3.2. Filossilicatos organofuncionalizados***

Os resultados de análise elementar, explicitando as percentagens em massa de átomos de carbono, hidrogênio e enxofre e, tomando como base as quantidades deste último, os graus de funcionalização dos materiais SS, S2S e S4S são listados na Tabela II.4.

**Tabela II.4.** Percentuais em massa de carbono (C) e enxofre (S), quantidades molares de carbono ( $I_C$ ) e enxofre ( $I_S$ ) e graus de funcionalização (G) dos filossilicatos (Fil) de magnésio organofuncionalizados.

Fil	C / %	S / %	$I_C$ / mmol g <sup>-1</sup>	$I_S$ / mmol g <sup>-1</sup>	C/S	G / mmol g <sup>-1</sup>
MgS	22,39	17,02	18,64	5,31	3,51	5,31
Mg2S	22,17	20,62	18,46	6,43	2,87	3,22
Mg4S	23,12	25,21	19,25	7,86	2,45	1,97

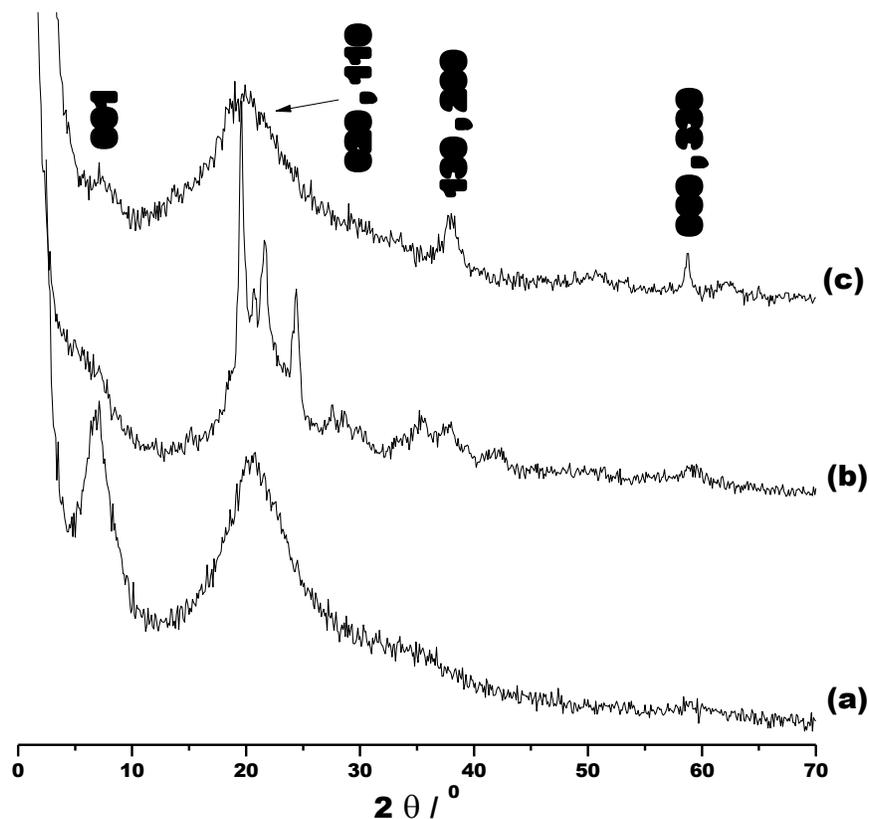
Como se pode observar pelos dados da Tabela II.4, há um aumento no teor de enxofre na ordem MgS < Mg2S < Mg4S devido à quantidade de átomos de enxofre contidos na mesma cadeia carbônica. Entretanto, há um decréscimo no grau de funcionalização na ordem inversa, pois as cadeias que contêm maiores quantidades de enxofre também são mais longas, o que cria certo impedimento estérico proporcional ao volume do agente sililante em questão. Existe, então uma dificuldade destas moléculas de alcançarem os centros ativos das matrizes no interior dos poros, durante os processos de funcionalização<sup>38</sup>.

Diferentemente do caso das sílicas mesoporosas, o filossilicato contendo cadeias com dois átomos de enxofre não apresentaram maiores graus de funcionalização que o filossilicato contendo grupos tiol porque o primeiro não foi funcionalizado em duas etapas, ou seja, o agente sililante usado para a formação de Mg2S foi sintetizado separadamente em meio homogêneo e a estrutura do filossilicato foi obtida utilizando este agente sililante final mais volumoso que o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.

As relações C/S ideais, como no caso das sílicas mesoporosas, seriam 3,0; 2,5 e 1,5 mmol g<sup>-1</sup> para os filossilicatos MgS, Mg2S e Mg4S, entretanto, mais uma vez observa-se um excesso de carbono em todos os casos devido a grupos alcóxido remanescentes. A presença destes grupos na estrutura também são confirmadas pelos espectros de RMN de <sup>13</sup>C destes materiais.

Os difratogramas de raios X das amostras, mostrados na Figura II.14, exibem as reflexões características de filossilicatos organofuncionalizados, sendo estas referentes aos planos 001, 020, 130 e 060, que denotam o sucesso da

formação dos híbridos de estruturas lamelares do tipo 2:1 trioctaédricas, como desejado.



**Figura II.14.** Difractogramas de raios X dos filossilicatos de magnésio organofuncionalizados MgS (a), Mg<sub>2</sub>S (b) e Mg<sub>4</sub>S (c).

O difratograma do material MgS exibe um pico intenso relacionado ao plano (001), correspondente a um espaçamento basal de 1298 pm, que está de perfeito acordo com trabalhos anteriores onde esta síntese foi realizada<sup>40,164</sup>. Este material consiste, portanto, de camadas organominerais individuais sobrepostas com um alto grau de desordem turbostrática, resultando em uma correlação estrutural pobre entre as lamelas. Estas são características clássicas de filossilicatos organofuncionalizados obtidos através do processo sol-gel em condições brandas de síntese.

O pico referente à reflexão (001) de Mg<sub>2</sub>S mostra-se pouco pronunciado e mais largo que o observado para MgS, indicando que a correlação estrutural entre as lamelas organominerais é ainda menor que em MgS. Este fato pode ser

resultado da heterogeneidade das cadeias orgânicas do agente sililante, já que podem existir moléculas do agente sililante 3-cloropropiltriétoxissilano que não reagiram com etanoditiol durante a síntese do agente sililante de interesse em meio homogêneo, além do maior volume da cadeia orgânica resultante. Neste caso, se ganha com a incorporação de cadeias orgânicas contendo maiores quantidades de centros básicos enxofre, porém perde-se em ordem estrutural. O valor do distanciamento basal calculado através do plano (001) e da *Lei de Bragg* para este material é de 2451 pm, quase o dobro de MgS, que reflete o maior volume das cadeias orgânicas pendentes no interior do espaço interlamelar quando comparado com MgS<sup>6,96,159</sup>.

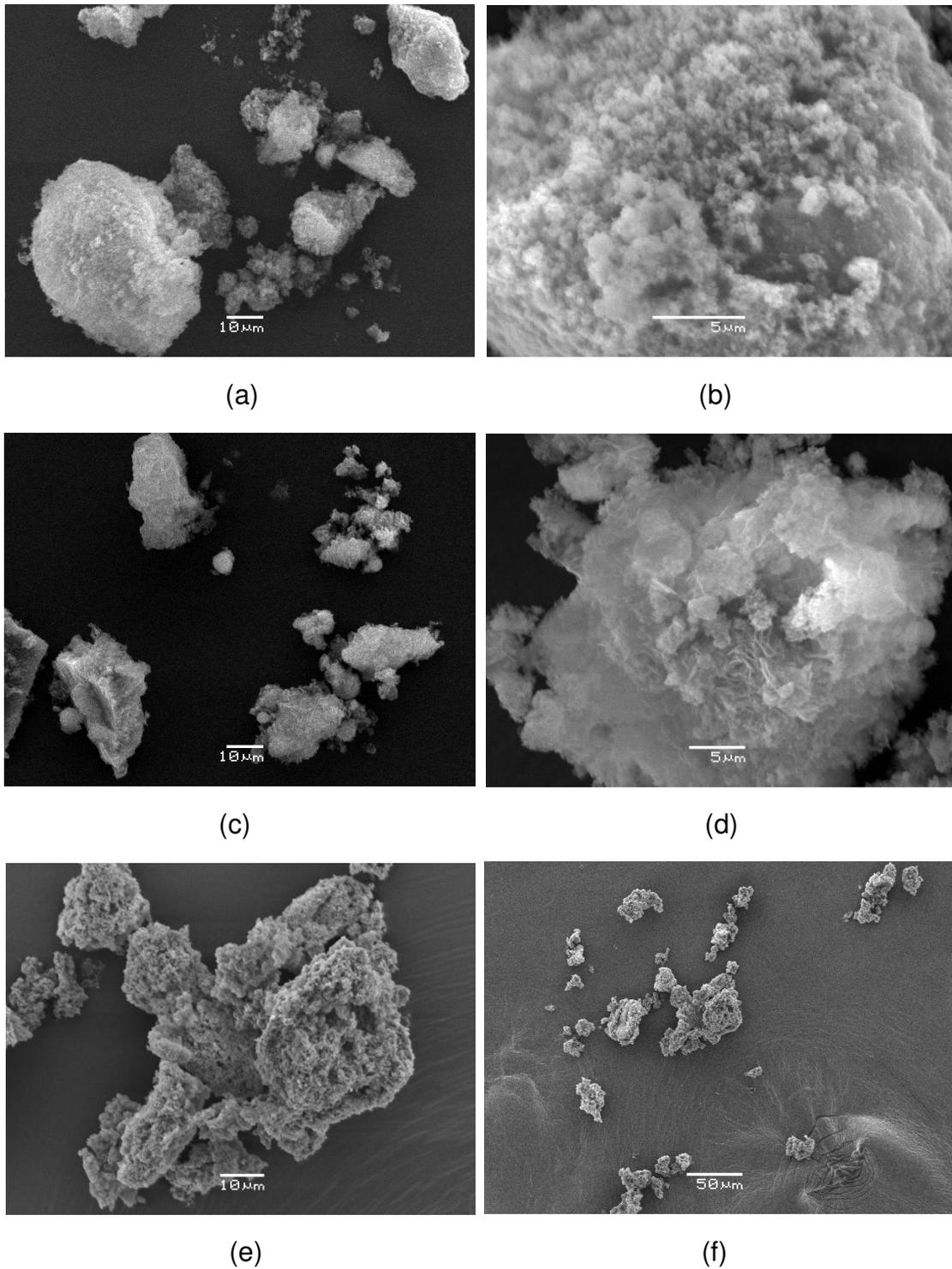
No caso do híbrido Mg<sub>4</sub>S, o pico 001 apresentou-se ainda menos intenso que no caso de Mg<sub>2</sub>S, fato este que também está relacionado à fraca correlação estrutural entre as lamelas consecutivas devido ao grande volume do grupo orgânico ancorado e também ao limitado número de camadas sobrepostas na direção do eixo *c*, o que pode ser conferido nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, discutidas nas próximas páginas. Também pode ser especulado, neste caso, que ocorre a formação de ligações cruzadas entre lamelas consecutivas pela espécie bissilano, o que gera certa tensão na organização das lamelas e restrição com relação ao ordenamento da sobreposição destas, resultando no alargamento da reflexão (001) observado no difratograma. O valor da distância basal obtida para este híbrido é de 1209 pm, que é menor que o valor de *d* dos filossilicatos MgS e Mg<sub>2</sub>S, o que provavelmente ocorre devido à existência de ligações cruzadas entre as lamelas propiciada pela existência de grupos alcóxido nas duas extremidades do bissilano bis[3-(triétoxissilil)propil]tetrassulfeto, que também age como agente direcionador da estrutura, mantendo essas lamelas ligadas e minimizando qualquer repulsão que provocasse o distanciamento entre elas<sup>10</sup>.

Uma análise morfológica das partículas formadas dos filossilicatos também pode ser feita a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura geradas, exibidas na Figura II.15.

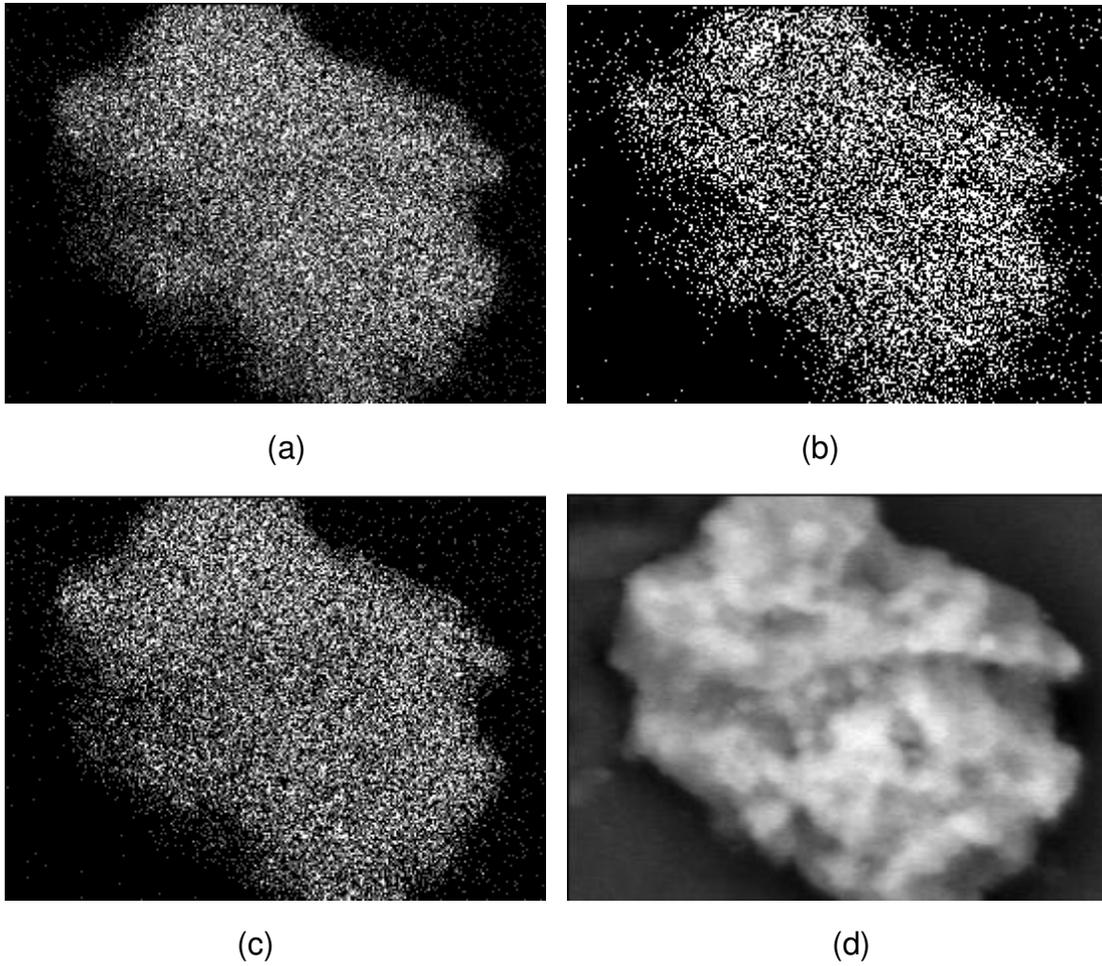
Estas imagens mostram formatos clássicos de filossilicatos organofuncionalizados obtidos através do processo sol-gel em condições brandas, em que se observam partículas bem formadas, porém sem formas ou tamanhos definidos, que variam de, aproximadamente, 50 a 2  $\mu\text{m}$ . Esta indefinição de tamanho e forma está relacionada com a baixa cristalinidade da estrutura conferida pela desorganização estrutural causada pela inserção de grupos orgânicos nas regiões interlamelares. Observa-se também nas imagens certa rugosidade nas superfícies das partículas, que são resultado da completa cobertura destas com grupos orgânicos pendentes contendo os grupos funcionais de interesse<sup>29,96</sup>.

Esta cobertura das superfícies com grupos orgânicos e também a devida distribuição dos átomos de silício e magnésio formadores das estruturas por toda a superfície dos sólidos puderam ser confirmadas pelos mapeamentos de elementos gerados pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS) efetuados nos materiais MgS, Mg<sub>2</sub>S e Mg<sub>4</sub>S, cujas imagens são mostradas na Figura II.16, II.17 e II.18, respectivamente.

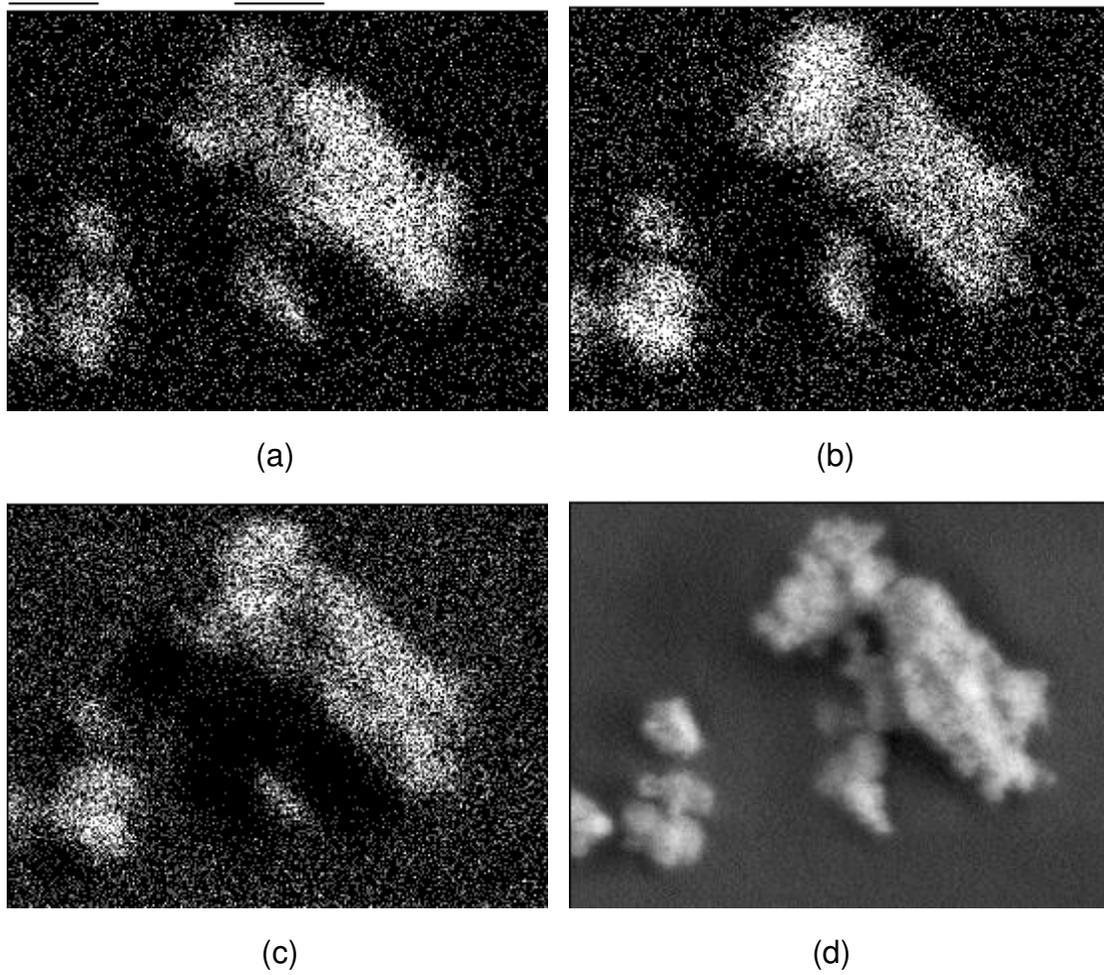
Este mapeamento torna-se importante para a demonstração de que os átomos formadores das estruturas estão homogeneamente dispersos, comprovando que não houve segregação de fases e que a formação dos filossilicatos pela rota de síntese adotada foi bem sucedida. A formação de outras fases como hidróxido de magnésio ou sílica seria denunciada pela presença de domínios isolados dos sinais correspondentes aos elementos nos mapas<sup>6</sup>. Também é observada uma distribuição homogênea de átomos de enxofre por toda a superfície em todos os casos, inferindo que os grupos orgânicos estão uniformemente distribuídos, o que favorece os processos de sorção por facilitar o acesso dos complexos metálicos a estes sítios básicos.



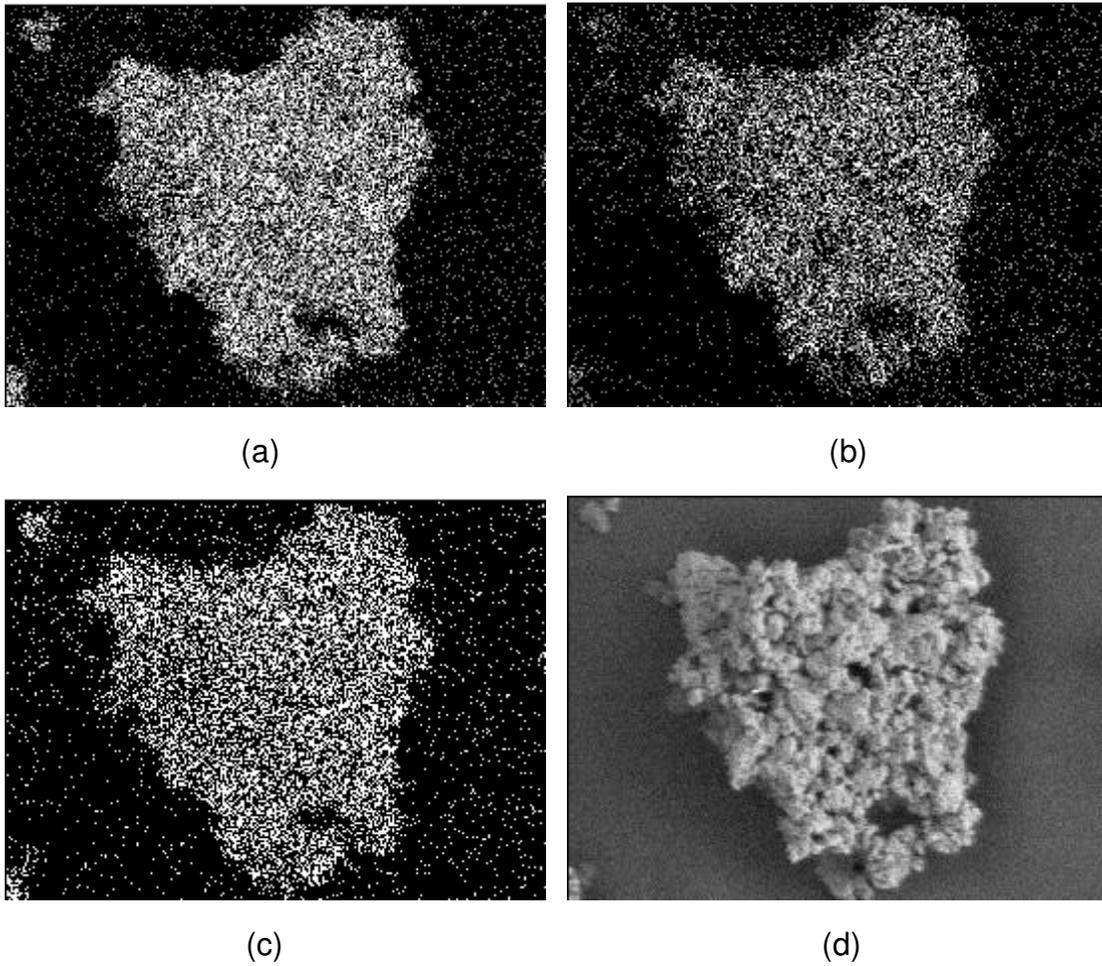
**Figura II.15.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais MgS (a) e (b), Mg<sub>2</sub>S (c) e (d) e Mg<sub>4</sub>S (e) e (f).



**Figura II.16.** Mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos átomos de silício (a), magnésio (b) e enxofre (c) na superfície do material MgS.



**Figura II.17.** Mapeamento de EDS de silício (a), magnésio (b) e enxofre (c) da superfície do filossilicato organofuncionalizado Mg<sub>2</sub>S (d).



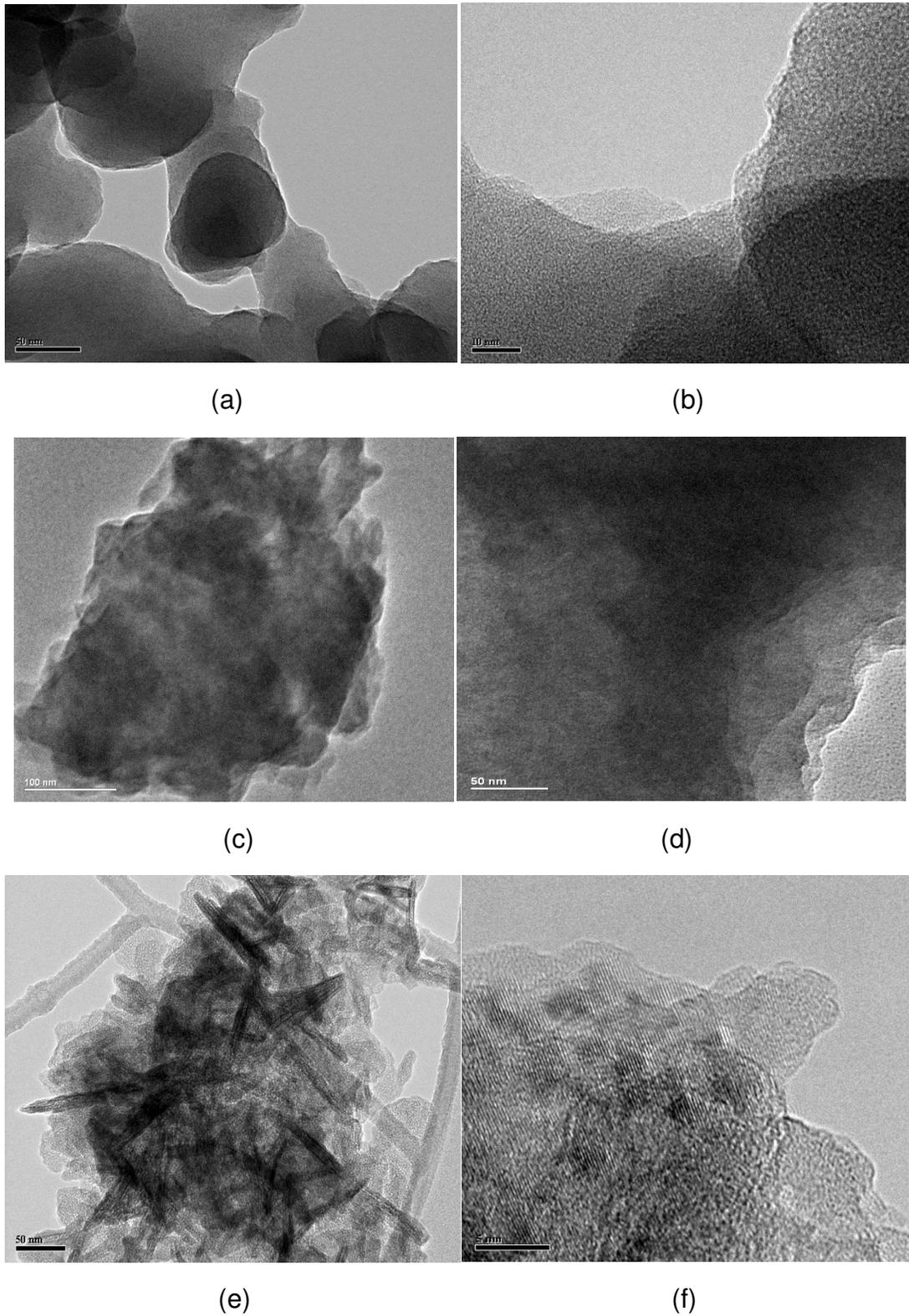
**Figura II.18.** Mapeamento de EDS de silício (a), magnésio (b) e enxofre (c) da superfície do filossilicato organofuncionalizado Mg4S (d).

Para finalizar a análise estrutural dos três filossilicatos de magnésio organofuncionalizados de maneira contundente, suas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) são apresentadas na Figura II.19.

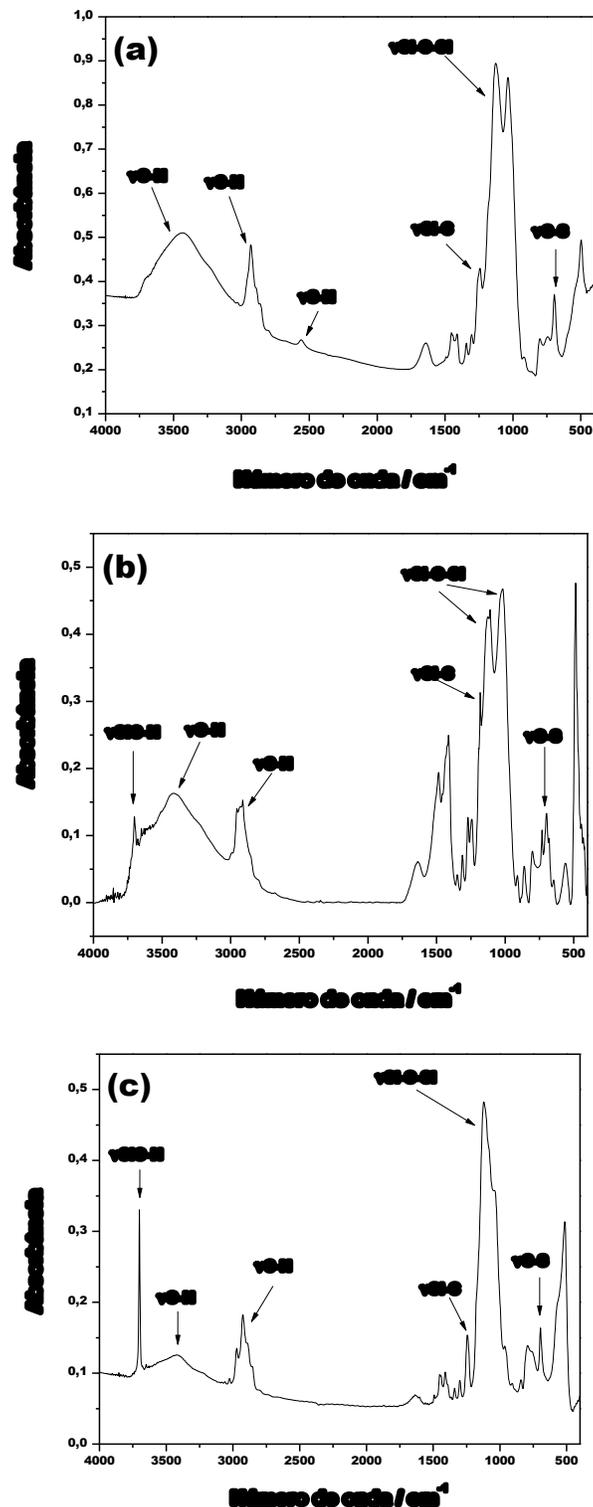
As imagens de MET do material MgS exibem placas de filossilicatos sobrepostas de, aproximadamente, 50 a 200 nm em diâmetro, com uma morfologia muito similar àquelas de materiais descritos anteriormente<sup>89,99</sup>. O material Mg<sub>2</sub>S, por sua vez também demonstra a sobreposição das lamelas dos filossilicatos, porém estas folhas apresentam tamanhos maiores.

Em contrapartida, as imagens do híbrido Mg<sub>4</sub>S mostram uma predominância de partículas em forma de agulhas de, aproximadamente, 50 a 150 nm de comprimento e largura de, aproximadamente, 10 a 20 nm. Cada partícula consiste de, aproximadamente, 5 a 8 lamelas sobrepostas, mostrando uma melhor organização no empilhamento das lamelas quando comparado com os filossilicatos convencionais preparados com monossilanos como MgS e Mg<sub>2</sub>S.

Os métodos espectroscópicos também foram de grande valia para a averiguação da presença dos grupos orgânicos pendentos nestas matrizes e de suas configurações. Os espectros na região do infravermelho dos filossilicatos de magnésio funcionalizados com cadeias contendo átomos de enxofre são mostrados na Figura II.20.



**Figura II.19.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais MgS (a) e (b), Mg<sub>2</sub>S (c) e (d) e Mg<sub>4</sub>S (e) e (f) em diferentes magnificações.



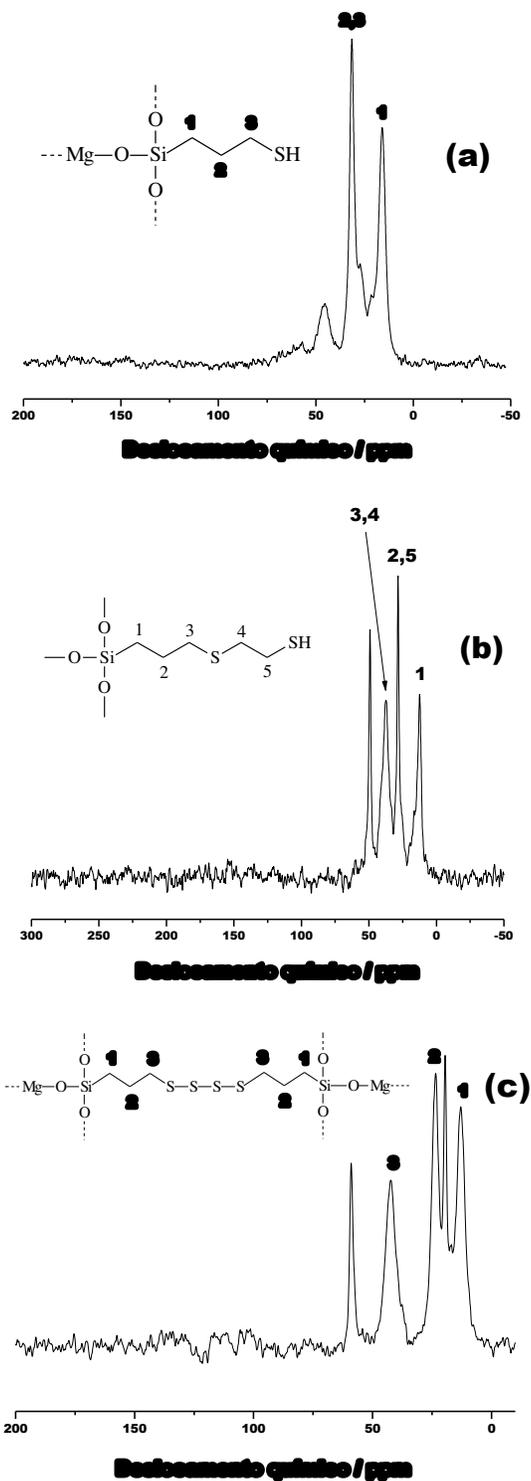
**Figura II.20.** Espectros na região do infravermelho dos filossilicatos de magnésio MgS (a), Mg<sub>2</sub>S (b) e Mg<sub>4</sub>S (c).

Observam-se, em todos os espectros, bandas na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento das ligações O-H de moléculas de água intercaladas entre as lamelas. Os filossilicatos possuem também grupos O-H em suas redes inorgânicas nos vértices não compartilhados das unidades octaédricas. A banda fina na região de  $3700\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de Mg2S e Mg4S reflete a incorporação incompleta dos organossilanos destes materiais e, portanto, a presença de uma grande quantidade de grupos SiO-H que não sofreram condensação na formação das redes inorgânicas destes filossilicatos<sup>29,93</sup>. Essa banda é mais pronunciada em Mg4S.

As bandas intensas observadas em  $2935$  e  $2870\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C-H, enquanto que uma pequena banda localizada na região de  $1200\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação Si-C. A presença destas bandas confirma o efetivo ancoramento das cadeias orgânicas na estruturas inorgânicas. As bandas intensas observadas em  $1035$  e  $1110\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos estiramentos das ligações silício-oxigênio-silício, formadoras do esqueleto inorgânico dos filossilicatos<sup>38</sup>.

As bandas na região de  $1650\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração angular das moléculas de água ligadas à rede inorgânica. Para estes híbridos, a presença de oxigênio ligado a átomos de magnésio da estrutura inorgânica provoca a surgimento da banda em  $550\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação da ligação Mg-O<sup>40</sup>. Os espectros ainda mostram algumas outras bandas características destes tipos de materiais, como as bandas que se encontram em  $916$  e  $780\text{ cm}^{-1}$  e são atribuídas às deformações das ligações Si-O e Si-C, respectivamente. A incorporação das cadeias orgânicas contendo átomos de enxofre torna-se evidente pela presença da banda na região de  $696\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação C-S nos espectros de todos os materiais e da banda de baixa intensidade em  $2560\text{ cm}^{-1}$  no espectro do material MgS referente ao estiramento da ligação S-H<sup>164</sup>.

Os espectros de RMN do núcleo de  $^{13}\text{C}$  dos filossilicatos organofuncionalizados são mostrados na Figura II.21 juntamente com as estruturas das cadeias pendentes.



**Figura II.21.** Espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo de  $^{13}\text{C}$  dos filossilicatos de magnésio MgS (a), Mg<sub>2</sub>S (b) e Mg<sub>4</sub>S (c).

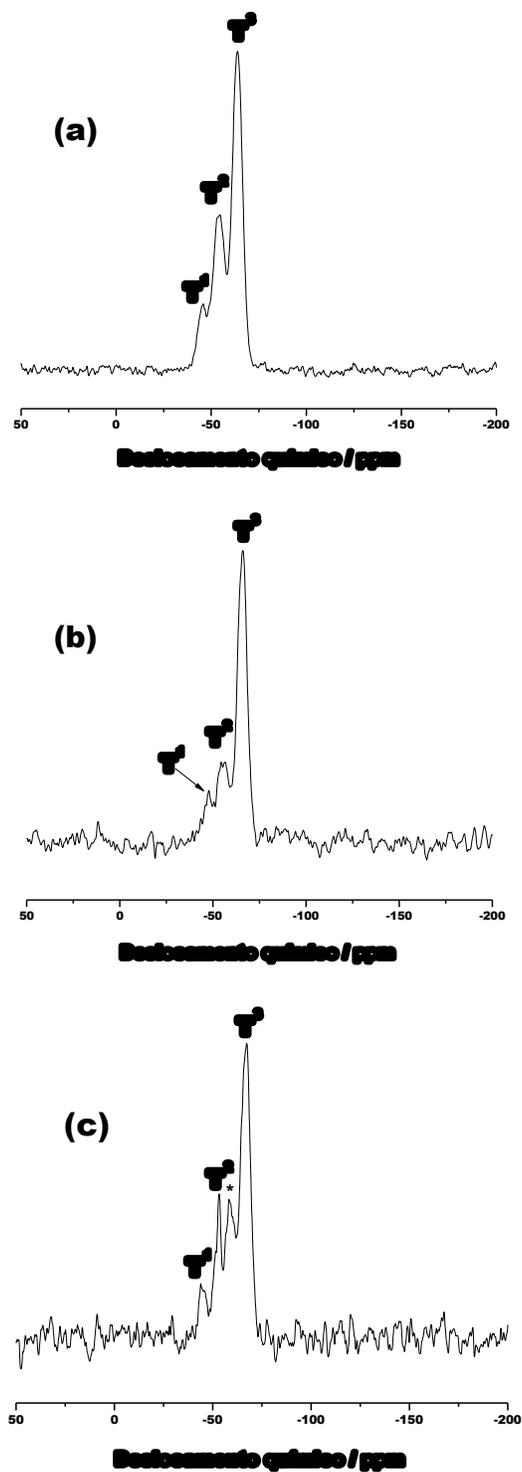
O espectro de MgS mostra dois picos correspondentes a carbonos da cadeia mercaptopropil pendente e um pico adicional em 45,0 ppm correspondente a átomos de carbono ligados a enxofre, possivelmente relacionados a grupos dissulfeto formados como resultado da reação de oxidação entre dois grupos tiol adjacentes<sup>164</sup>. Essa concordância também é observada entre os sinais gerados no espectro de RMN de <sup>13</sup>C do filossilicato Mg<sub>2</sub>S e a numeração na fórmula estrutural inserida. Neste espectro, entretanto, nota-se a presença de um pico em 53,1 ppm referente a carbono ligado a oxigênio de grupos etóxido que não sofrem hidrólise na formação do material.

O espectro de carbono do material Mg<sub>4</sub>S exibe sinais em concordância com os ambientes químicos dos carbonos componentes da cadeia orgânica *bis*-(propil)tetrassulfeto assim como dois sinais adicionais, não numerados no espectro, em -19 e -61 ppm também atribuídos a grupos etóxido não hidrolisados (Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

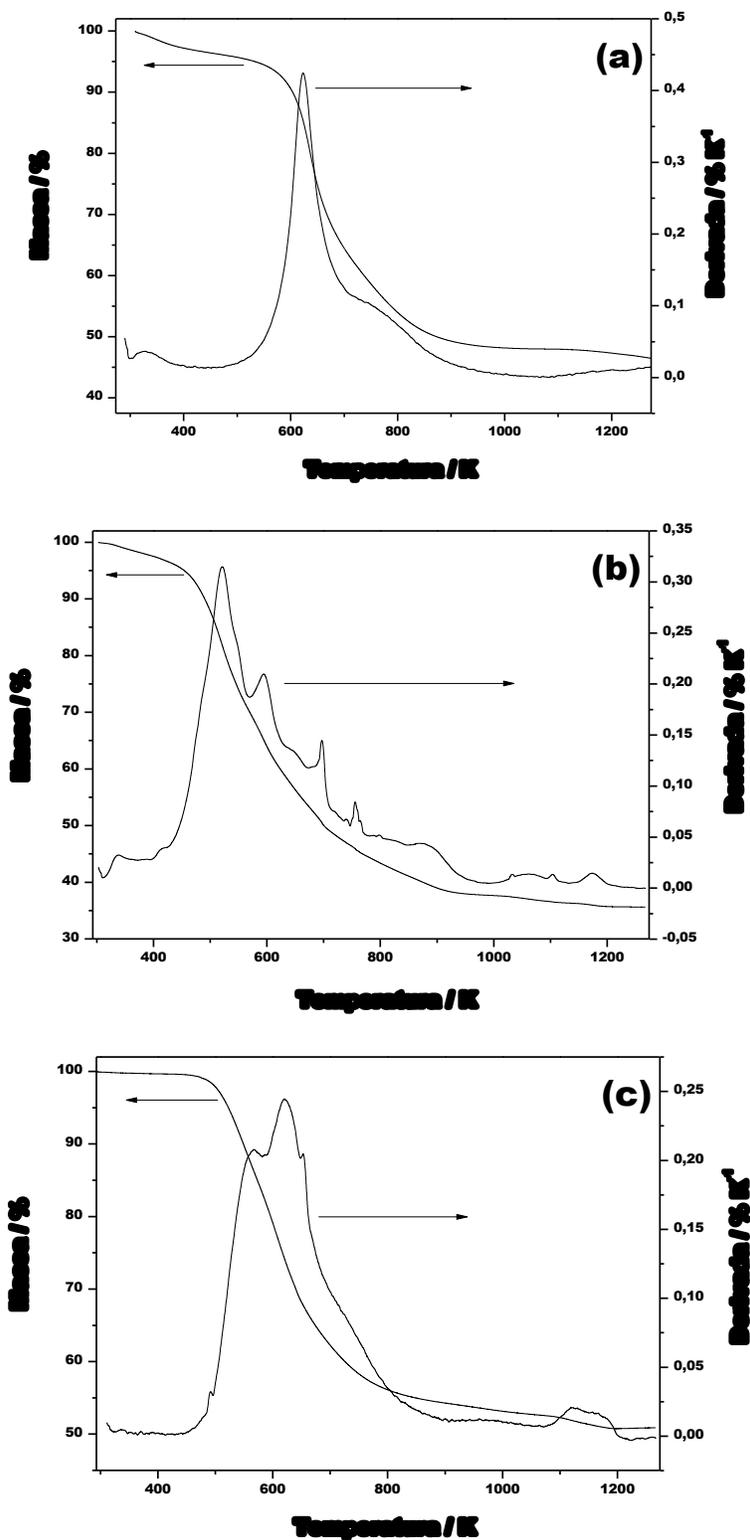
A comprovação de que as cadeias orgânicas pendentes estão covalentemente ligadas à estrutura inorgânica dos filossilicatos é dada pela ressonância magnética do núcleo de <sup>29</sup>Si, cujos espectros são mostrados na Figura II.22.

Todos os espectros mostram os sítios T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> e T<sup>3</sup> característicos dos organossilanos parcialmente (T<sup>1</sup> e T<sup>2</sup>) e completamente (T<sup>3</sup>) incorporados nas matrizes através da condensação parcial ou total de seus grupos alcóxido. O espectro de silício do material Mg<sub>4</sub>S ainda exibe um pico, marcado com um asterisco, referente a silício ligado a grupos alcóxido ou hidroxila que não estão ligados à estrutura inorgânica do sólido, ou seja, certa quantidade dos agentes sililantes (bissilanos) sofreram reação por apenas uma das extremidades.

As estabilidades térmicas dos filossilicatos foram testadas por termogravimetria, sendo que suas curvas termogravimétricas e respectivas derivadas são exibidas na Figura II.23.



**Figura II.22.** Espectros de RMN do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  dos filossilicatos organofuncionalizados MgS (a), Mg<sub>2</sub>S (b) e Mg<sub>4</sub>S (c).



**Figura II.23.** Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas dos materiais MgS (a), Mg<sub>2</sub>S (b) e Mg<sub>4</sub>S (c).

As curvas termogravimétricas destes filossilicatos híbridos exibem perdas de massa correspondentes à liberação de moléculas de água sorvidas na superfície. Esta perda ocorre nas faixas de 317,8 a 438,0 K no material MgS e 312,4 a 368,0 K para Mg<sub>2</sub>S, de acordo com as respectivas derivadas das curvas. Não é observado este evento de perda de água no híbrido Mg<sub>4</sub>S devido ao elevado caráter hidrofóbico adquirido pelo material devido à presença de grupos orgânicos volumosos na superfície.

Outra perda de massa de absoluta importância acontece nas faixas de 480,1 a 978,6 K para o material MgS, 391,8 a 964,7 K para Mg<sub>2</sub>S e 438,1 a 895,3 K para o sólido Mg<sub>4</sub>S e ocorre em decorrência da decomposição dos grupos orgânicos pendentes nas estruturas inorgânicas dos filossilicatos.

Por fim, um último evento de perda de massa ocorre no intervalo de 1003,3 a 1225,0 K no material Mg<sub>2</sub>S e 1072,5 a 1216,9 K para o material Mg<sub>4</sub>S e é atribuído à formação de grupos siloxano em decorrência da condensação de grupos silanóis adjacentes. Esta perda de massa não é observada no híbrido MgS até a temperatura máxima de análise que foi de 1473 K.

As perdas de massa total na faixa de temperatura analisada foram de 53,5; 64,4 e 49,1 % para os filossilicatos MgS, Mg<sub>2</sub>S e Mg<sub>4</sub>S, respectivamente. Estas perdas de massa total refletem os graus de funcionalização dos híbridos conferidos por análise elementar. O aumento de perda de massa de MgS para Mg<sub>2</sub>S está relacionada à maior massa molar dos grupos orgânicos pendentes neste último. No caso do híbrido Mg<sub>4</sub>S, essa perda de massa é menor devido ao fato de que o grau de funcionalização deste material é bem inferior aos dos outros dois<sup>6,38,96,97</sup>.

### **II.3.3. Sorção**

Os híbridos funcionalizados com cadeias orgânicas contendo átomos de enxofre foram analisados frente à sorção dos íons complexos tetracloroaurato,

aurotiossulfato, tetracloroplatinato, tetracloropaladato e hexaclororrodato. Os resultados de sorção são exibidos nas próximas subseções.

### II.3.3.1. Tetracloroaurato

As isotermas de sorção de íons  $[\text{AuCl}_4]^-$  por todos os materiais de mineração são exibidas na Figura II.24.

Todas as isotermas mostradas na Figura II.24 apresentaram o comportamento típico de Langmuir, variando somente quanto às quantidades de íons sorvidos. A regressão não linear da equação de Langmuir foi utilizada para a obtenção dos valores de  $N^s$  e constante de equilíbrio (b), que são listados na Tabela II.5.

**Tabela II.5.** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons tetracloroaurato nos híbridos sintetizados.

Híbrido	$N^s / \text{mmol g}^{-1}$	B
SS	$1,09 \pm 0,14$	$5240 \pm 27$
S2S	$2,06 \pm 0,13$	$1090 \pm 41$
S4S	$2,17 \pm 0,08$	$1879 \pm 55$
MgS	$3,39 \pm 0,34$	$1190 \pm 6$
Mg2S	$1,92 \pm 0,07$	$8320 \pm 20$
Mg4S	$2,84 \pm 0,12$	$3300 \pm 8$

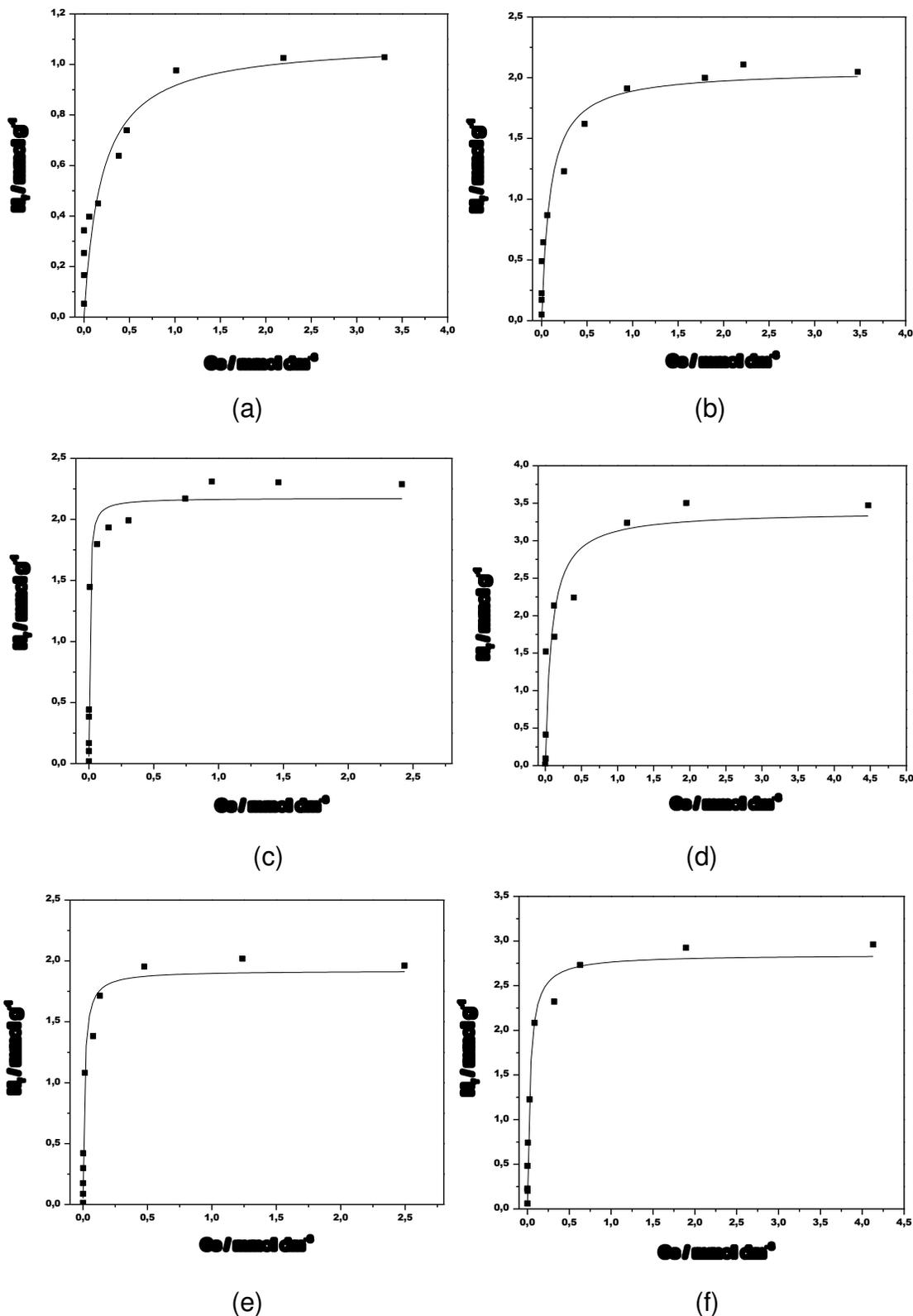
Os resultados de sorção de íons apresentaram altos valores de  $N^s$  para todos os materiais de mineração preparados neste trabalho, quando comparados com outros sistemas publicados anteriormente usando outros sorventes<sup>176</sup>. O carvão ativado, que é o sorvente mais utilizado na atualidade, inclusive no processo de CIP, apresentou uma capacidade de sorção máxima próxima a  $0,25 \text{ mmol g}^{-1}$ , de acordo com Simanova e colaboradores<sup>176</sup>. Outros sorventes como goetita<sup>184</sup>, e as sílicas mesoporosas MCM-41 funcionalizada com grupos amino<sup>181</sup>, MCM-41 funcionalizada com grupos tiol e HMS funcionalizada com grupos tiol<sup>187</sup>

mostraram capacidades máximas de sorção de íons complexos tetracloroaurato de 0,21; 0,40; 0,99 e 1,90 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente, que são inferiores aos valores obtidos com os materiais sintetizados neste trabalho.

Dentre as sílicas mesoporosas, existe a tendência do aumento das capacidades de sorção conforme se aumenta as quantidades de átomos de enxofre em uma mesma cadeia pendente. Como esperado, uma maior quantidade de átomos de enxofre em uma única cadeia leva a uma maior quantidade de centros básicos por grama de material, além de transformar estas cadeias pendentes em ligantes bidentados ou polidentados na complexação dos íons complexos<sup>136</sup>.

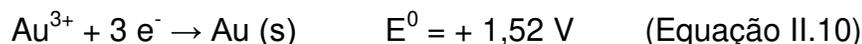
A mesma tendência não é observada para os filossilicatos de magnésio, já que há um decréscimo da capacidade de sorção do material MgS para Mg<sub>2</sub>S e este valor volta a aumentar quando há quatro enxofres em uma única cadeia, como no caso de Mg<sub>4</sub>S. Este comportamento pode estar associado às restrições estéricas impostas pela grande quantidade de grupos orgânicos nos espaços interlamelares de dimensões menores que os poros da SBA-15. Mesmo assim, o material MgS, com um valor de N<sup>s</sup> de (3,39 ± 0,34) mmol g<sup>-1</sup> foi o material mais eficiente na sorção dos íons [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> devido ao altíssimo grau de funcionalização deste sólido, que é de 5,31 mmol g<sup>-1</sup>, quando comparado com os outros materiais sintetizados neste trabalho. O efeito de estabilidade devido ao ligante polidentado é observado apenas quando comparam-se as efetividades dos materiais Mg<sub>2</sub>S, com cadeias orgânicas contendo dois enxofre, e Mg<sub>4</sub>S, contendo quatro enxofres em cada cadeia.

A incomum capacidade de sorção dos materiais frente aos íons tetracloroaurato sugere que os íons ouro em solução podem estar sendo espontaneamente reduzidos a nanopartículas de ouro na superfície do material. Este fato é fortemente indicado pela coloração vermelho-clara que os sólidos brancos adquirem após o processo de sorção, que é a cor apresentada por nanopartículas de ouro de diâmetros próximos a 12 nm<sup>210</sup>.

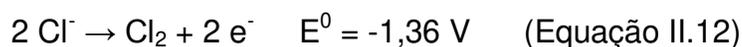
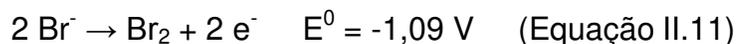


**Figura II.24.** Isotermas de sorção de íons  $[\text{AuCl}_4]^-$  em meio aquoso com os materiais SS (a), S2S (b), S4S (c), MgS (d), Mg2S (e) e Mg4S (f).

Esta hipótese é também levantada por outras publicações indicando a presença de nanopartículas de ouro em sistemas nanoporosos similares<sup>211-213</sup>. Já que os grupos tiol são relativamente fáceis de serem oxidados, eles também podem reduzir  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$ . Esta reação de redução é representada pela Equação II.10.



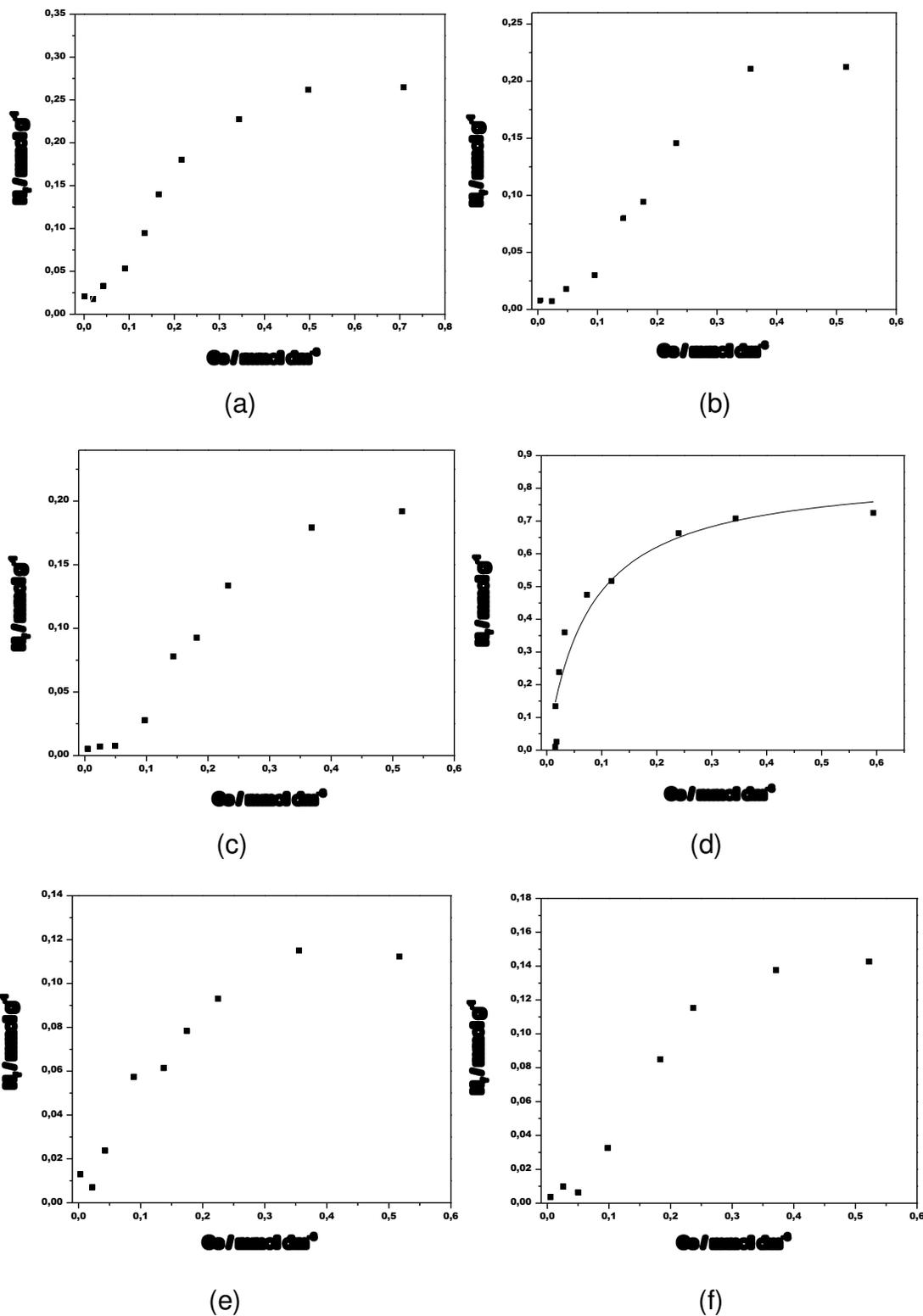
Esta redução também parece estar relacionada com a influência do contra-íon  $\text{Cl}^-$ , já que foi notado em outros trabalhos um aumento nas quantidades sorvidas quando o ouro está complexado com íons brometo ( $\text{Br}^-$ )<sup>178</sup>. Este aumento ocorre porque o brometo é menos eletronegativo que o cloreto e pode doar o seu par de elétron mais facilmente para reduzir o íon ouro a ouro metálico, como representados pelas meias reações de oxidação dos haletos nas Equações II.11 e II.12.



### II.3.3.2. Aurotiosulfato

As isotermas de sorção de complexos de ouro com ligantes aurotiosulfato para todos os materiais híbridos são mostradas na Figura II.25.

Os valores de sorção máxima, reportados na Tabela II.6, são bem inferiores aos obtidos com complexos formados com o ligante cloreto, o que já foi constatado em trabalhos anteriores<sup>177,180,183,184</sup>. Mesmo assim, o material MgS mostrou um bom ajuste ao modelo de Langmuir e um dos maiores valores de capacidade de sorção já reportados, enquanto os outros valores também são bem satisfatórios para este tipo de complexo, quando comparados com outros sistemas<sup>177,180</sup>.



**Figura II.25.** Isotermas de sorção de íons complexos aurotiosulfato  $[Au(S_2O_3)]^{3-}$  dos materiais SS (a), S2S (b), S4S (c), MgS (d) Mg2S (e) e Mg4S (f).

**Tabela II.6.** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons aurotiosulfato de ouro nos híbridos sintetizados.

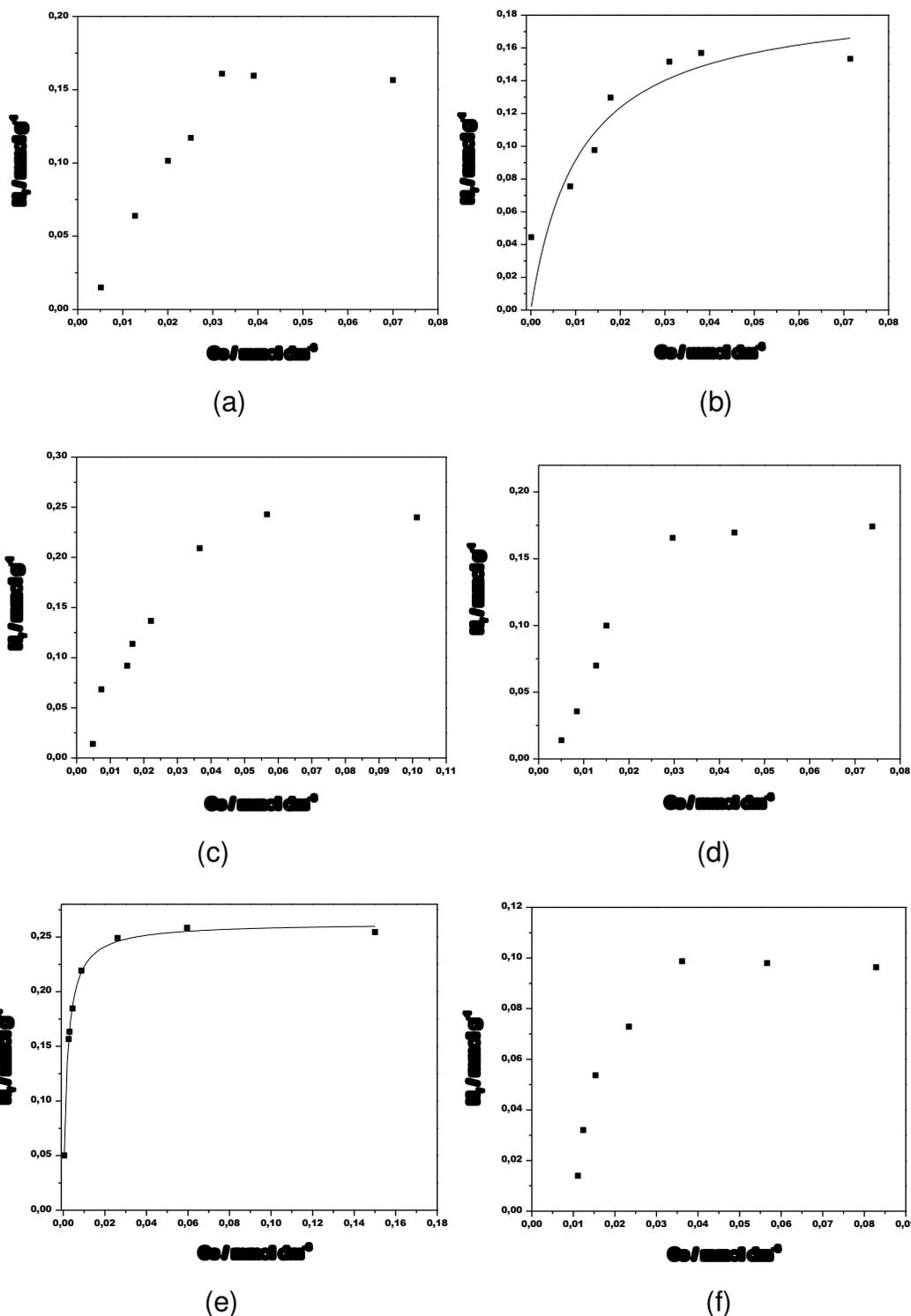
Híbrido	$N^s / \text{mmol g}^{-1}$	B
SS	$0,28 \pm 0,06$	$2500 \pm 7$
S2S	$0,23 \pm 0,38$	$900 \pm 7$
S4S	$0,20 \pm 0,30$	$1000 \pm 6$
MgS	$0,85 \pm 0,09$	$1320 \pm 4$
Mg2S	$0,13 \pm 0,02$	$4900 \pm 13$
Mg4S	$0,15 \pm 0,11$	$1900 \pm 11$

O fato dos materiais sorverem maiores quantidades de íons complexos tetracloroaurato pode ser interpretado como resultado do maior volume do complexo  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$ , pois os íons cloreto são ligados de maneira linear ao íon central Au(III) comparado com a estrutura ramificada com que os íons tiosulfato formam o complexo. Estes grupos ramificados, portanto, criam uma barreira para a sorção de íons complexos aurotiosulfato nos nanoporos das sílicas mesoporosas e regiões interlamelares dos filossilicatos.

Outro fator limitante para a sorção de aurotiosulfato é a alta carga do complexo, implicando que este fica altamente solvatado em meio aquoso e, portanto, tem acesso limitado aos grupos funcionais pendentes nos canais porosos e regiões interlamelares dos materiais de mineração. Além disso, diferentemente do que ocorre com os íons tetracloroaurato, não observa-se qualquer redução dos íons ouro a ouro metálico.

### II.3.3.2. Tetracloroplatinato

As isotermas de sorção de íons complexos formados por platina e ligantes cloreto pelas sílicas mesoporosas e filossilicatos organofuncionalizados são exibidas na Figura II.26. Os valores de sorção máxima e constantes de equilíbrio são listados na Tabela II.7.



**Figura II.26.** Isotermas de sorção de íons tetracloroplatinato dos materiais SS (a), S2S (b), S4S (c), MgS (d) Mg2S (e) e Mg4S (f).

Apesar de íons platina serem ácidos de Lewis moles e, teoricamente, possuírem alta afinidade com centros básicos enxofre, os valores de sorção de íons tetracloroplatinato pelos materiais de mineração apresentaram-se bem menores que os valores obtidos com os íons complexos tetracloroaurato, mostrando uma maior afinidade dos íons ouro pelos grupos funcionais ancorados<sup>176,201</sup>.

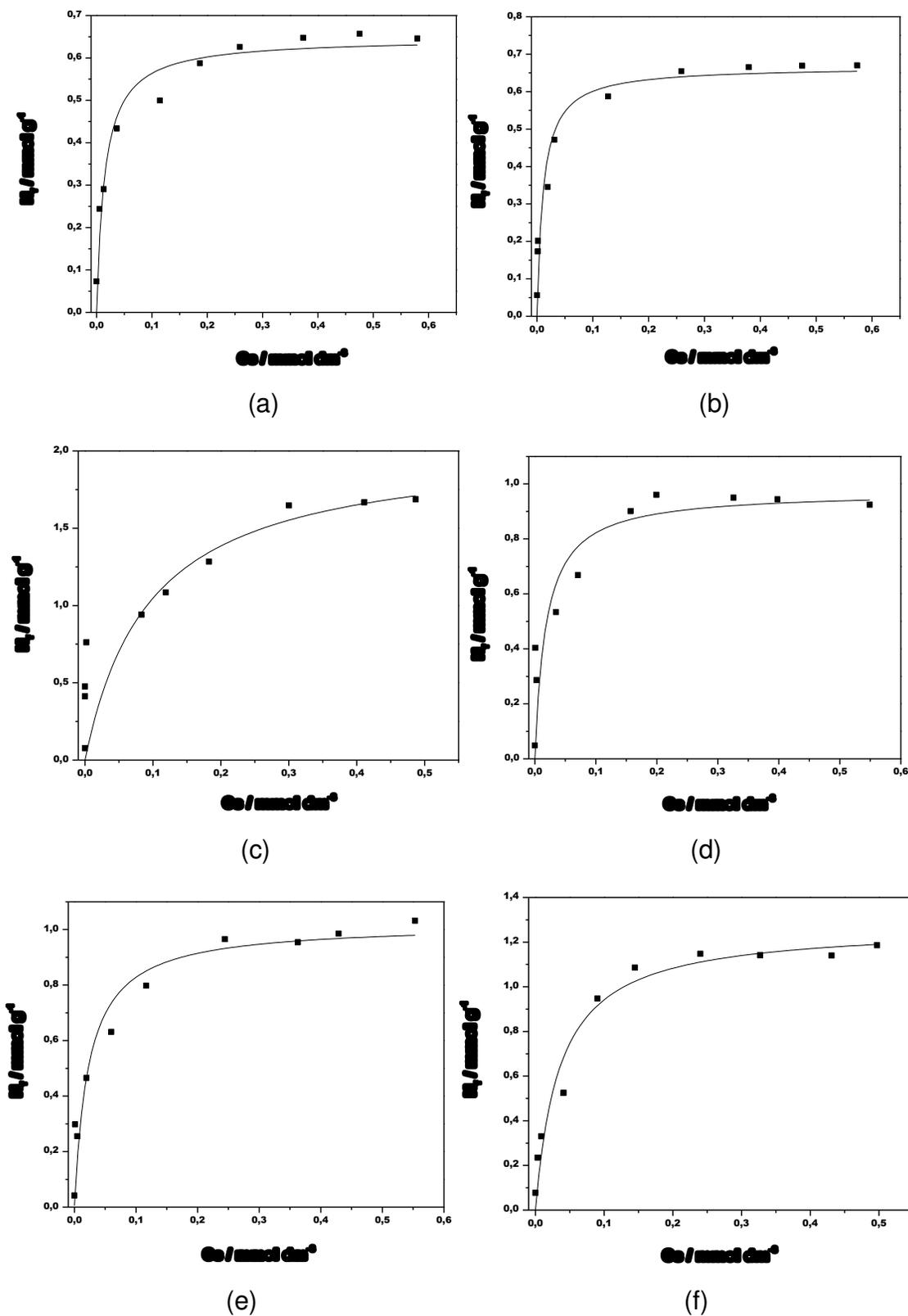
A maior capacidade de sorção de íons tetracloroplatinato foi obtida para o híbrido S4S, mostrando que a combinação de uma maior quantidade de centros básicos enxofre e maiores diâmetros de poros da sílica mesoporosa favorece o aumento das capacidades de sorção destes complexos de platina<sup>174</sup>. Este valor também encontra-se muito próximo àquele relatado para o carvão ativado<sup>176</sup>, que é de, aproximadamente,  $0,25 \text{ mmol g}^{-1}$ , porém é superior ao valor máximo de sorção observado para a magnetita<sup>192</sup>, que foi de  $0,068 \text{ mmol g}^{-1}$ .

**Tabela II.7:** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio (b) dos processos de sorção de íons tetracloroplatinato nos híbridos sintetizados.

Híbrido	$N^s / \text{mmol g}^{-1}$	B
SS	$0,17 \pm 0,06$	$3500 \pm 18$
S2S	$0,19 \pm 0,03$	$9110 \pm 50$
S4S	$0,25 \pm 0,05$	$2970 \pm 09$
MgS	$0,18 \pm 0,06$	$3150 \pm 15$
Mg2S	$0,26 \pm 0,01$	$5579 \pm 21$
Mg4S	$0,11 \pm 0,04$	$3040 \pm 17$

### II.3.3.2. Tetracloropaladato

As isotermas de sorção de íons complexos formados pelo metal paládio e ligantes cloreto pelos materiais mineradores sintetizados são exibidas na Figura II.27.



**Figura II.27.** Isotermas de sorção de íons tetracloropaladato dos materiais SS (a), S2S (b), S4S (c), MgS (d) Mg2S (e) e Mg4S (f).

Os valores máximos de sorção destes íons, listados na Tabela II.8 juntamente com as constantes de equilíbrio, apresentaram-se excepcionalmente altos para este tipo de complexo, mostrando uma alta afinidade das cadeias pendentes contendo centros básicos enxofre com íons paládio, que são considerados ácidos de Lewis moles<sup>214</sup>. O material que apresentou maior capacidade de sorção foi a sílica mesoporosa funcionalizada com grupos tetrassulfeto S4S, contendo quatro átomos de enxofre em cada cadeia. Além de possuir estas cadeias com capacidade de formar ligantes polidentados, ainda existem poros nas dimensões meso que possibilitam a devida difusão destes complexos com mais facilidade que nos filossilicatos organofuncionalizados. Os valores de sorção apresentados pelos materiais S4S e Mg4S, que é o segundo mais eficiente, são bem superiores àqueles encontrados na literatura<sup>49,176,195</sup>. Como exemplo, o carvão ativado apresenta capacidade máxima de sorção de, aproximadamente, 0,25 mmol g<sup>-1</sup>, enquanto a magnetita, a SBA-15 funcionalizada com dipiridilamina e a MCM-48 também funcionalizada com dipiridilamina apresentaram capacidades máxima de sorção de 0,103; 0,74 e 0,92 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Tabela II.8.** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio ( $b$ ) dos processos de sorção de íons tetracloropaladato nos híbridos sintetizados.

Híbrido	$N^s / \text{mmol g}^{-1}$	$b$
SS	0,64 ± 0,02	6790 ± 16
S2S	0,67 ± 0,04	9110 ± 34
S4S	2,04 ± 0,50	1050 ± 09
MgS	0,97 ± 0,09	5450 ± 38
Mg2S	1,02 ± 0,07	4310 ± 16
Mg4S	1,27 ± 0,06	2830 ± 07

### II.3.3.2. Hexaclororrodato

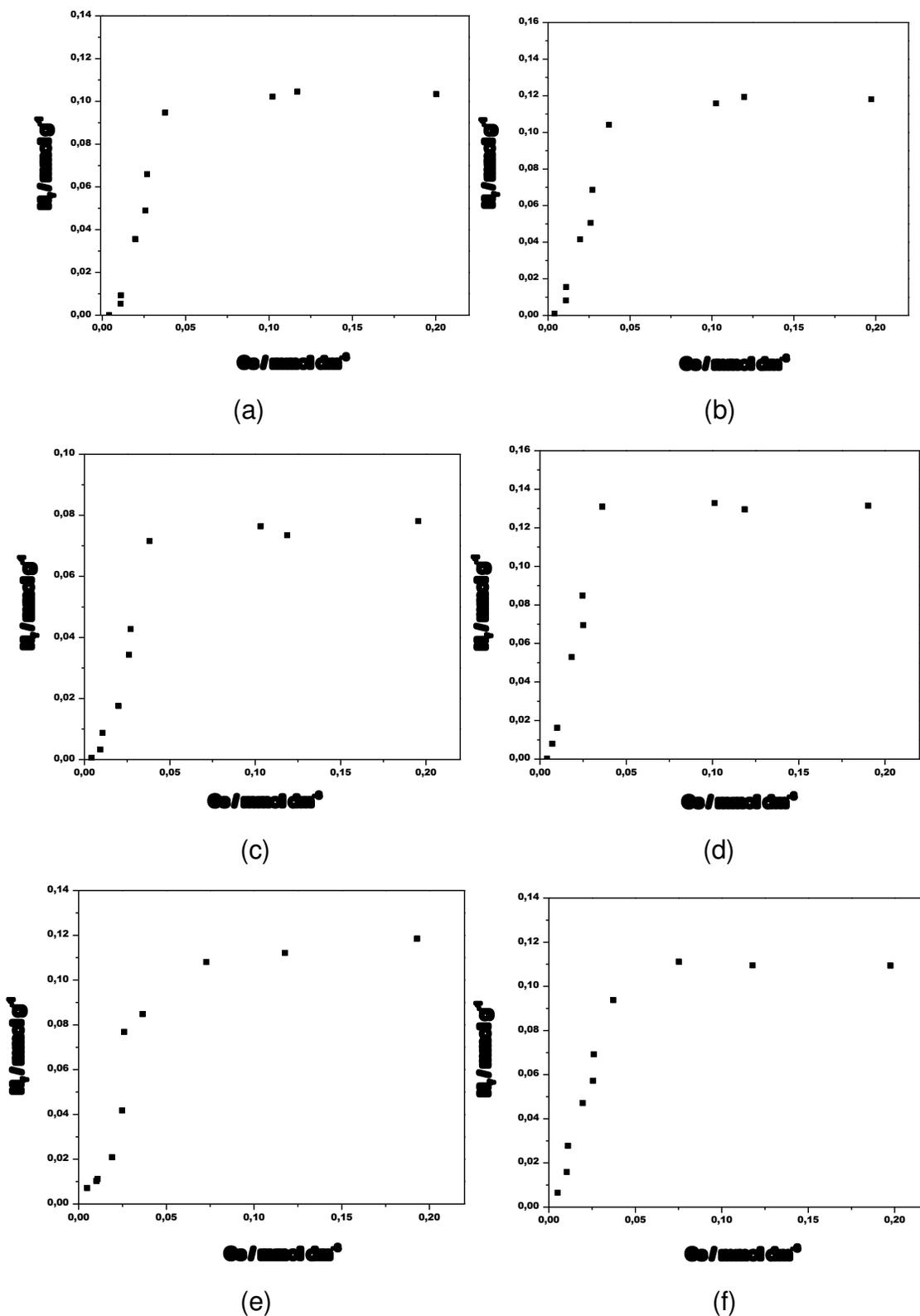
Por fim, as isotermas de sorção dos íons complexos formados pelo metal ródio e ligantes cloreto com todos os materiais de mineração híbridos sintetizados são mostrados na Figura II.28, enquanto os valores de  $N^s$  e  $b$  são exibidos na Tabela II.9.

Dentre todos os sistemas estudados neste trabalho, a sorção de íons complexos de ródio foi o que apresentou menores valores de sorção máxima nos híbridos sintetizados. Os íons ródio foram muito menos efetivos em ligarem-se aos ligantes tiol porque o estado de oxidação mais comum deste cátion é +3, como o do complexo utilizado neste trabalho, tornando-o um ácido muito menos mole que os íons de ouro e paládio estudados. Como resultado, os íons ródio não são suficientemente moles para interagir com os grupos orgânicos contendo átomos de enxofre pendentos nos materiais de mineração.

Neste caso todas os valores de sorção máxima ficaram abaixo de  $0,14 \text{ mmol g}^{-1}$ , que são valores próximos daqueles reportados quando utilizam-se sorventes já bastante conhecidos<sup>192,195</sup>. Os melhores sistemas para este complexo foram os filossilicatos de magnésio organofuncionalizado, provavelmente devido às maiores quantidades de grupos orgânicos pendentos.

**Tabela II.9:** Valores de sorção máxima ( $N^s$ ) e constantes de equilíbrio ( $b$ ) dos processos de sorção de íons hexaclororrodato nos híbridos sintetizados.

Híbrido	$N^s / \text{mmol g}^{-1}$	$b$
SS	$0,11 \pm 0,02$	$2230 \pm 09$
S2S	$0,12 \pm 0,02$	$2140 \pm 08$
S4S	$0,08 \pm 0,02$	$1980 \pm 09$
MgS	$0,14 \pm 0,03$	$3000 \pm 12$
Mg2S	$0,13 \pm 0,03$	$1830 \pm 07$
Mg4S	$0,12 \pm 0,02$	$2900 \pm 08$



**Figura II.28.** Isothermas de sorção de íons cloreto de ródio dos materiais SS (a), S2S (b), S4S (c), MgS (d) Mg2S (e) e Mg4S (f).

## CONCLUSÕES GERAIS

Os híbridos inorgânicos-orgânicos propostos neste trabalho foram devidamente sintetizados utilizando-se as rotas adotadas, como comprovado pelas técnicas de caracterização empregadas, com graus de funcionalização bastante satisfatórios e com cadeias orgânicas pendentes ancoradas sem qualquer dano causado ao agente sililante sintetizado no decorrer das reações de funcionalização sequenciais.

A substituição nucleofílica de cloro por iodo no silano comercial 3-cloropropiltriethoxissilano em acetona para a formação do agente sililante precursor 3-iodopropiltriethoxissilano foi efetuada com 98 % de eficiência, o que gerou híbridos com maiores graus de funcionalização em etapas posteriores e maiores capacidades de sorção de metais tóxicos.

As reações sequenciais nos filossilicatos híbridos e nas sílicas mesoporosas com dietiliminodiacetato, cisteamina, 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, 1,3-dibromopropano e 1,2,3,4-diepoxiбутano geraram novos materiais contendo grupos funcionais ésteres e amidas, comprovados, principalmente, pelas bandas de carbonila nos espectros de infravermelho e também pelos sinais gerados nos espectros de RMN. Além disso, estes mesmos suportes inorgânicos foram também funcionalizados com cadeias orgânicas contendo um, dois e quatro átomos de enxofre através das reações destes com agentes sililantes adequados.

As propriedades físicas da matriz precursora SBA-15, como morfologia das partículas e características estruturais, foram mantidas após os processos de funcionalização, como comprovado pelas técnicas de espalhamento de raios X a baixos ângulos e adsorção-dessorção de nitrogênio. O mesmo comportamento foi observado para os filossilicatos de cobalto e níquel funcionalizados, como demonstraram os difratogramas de raios X, com exceção dos filossilicatos de níquel finais, cujos difratogramas não exibiam mais o plano 001 devido ao aumento expressivo das regiões interlamelares.

Em geral, os graus de funcionalização foram maiores quando se utilizou a cisteamina na funcionalização, quando comparado com a 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, pois esta última é mais volumosa e as restrições estruturais das matrizes criam certo impedimento estérico na difusão desta espécie. Este fato pode ser evidenciado pelos maiores espaços interlamelares alcançados quando os filossilicatos foram funcionalizados com esta molécula volumosa. A mesma tendência foi verificada, no geral, para os materiais de mineração funcionalizados com grupos tiol, ditiol e tetrassulfeto. Quanto às funcionalizações em si, os métodos de caracterização indicaram que as estruturas inorgânicas contêm cadeias orgânicas pendentes, covalentemente ligadas, com os grupos funcionais desejados.

Experimentos de sorção de chumbo, cádmio e cobre indicaram que os materiais híbridos possuem capacidades de sorção destes metais tóxicos, sendo que, dentre todos, as sílicas mesoporosas apresentaram as maiores capacidades de sorção de chumbo devido aos seus altos valores de diâmetros de poros que contribuíram para a difusão dos cátions no interior da estrutura, enquanto os filossilicatos de cobalto apresentaram maiores capacidades de sorção de íons cádmio por conter maiores quantidades de grupos funcionais pendentes. Os materiais funcionalizados com macrociclos contendo centros básicos mais duros apresentaram-se mais efetivos na sorção de íons cobre.

As grandezas termodinâmicas ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$ ) fornecidas pelas titulações calorimétricas dos híbridos indicaram processos favoráveis de interação dos sítios básicos presentes nas matrizes com os íons chumbo, cádmio e cobre em solução, na interface sólido-líquido, mostrando efeitos energéticos mais pronunciados conforme se aumentava a quantidade de centros básicos disponíveis, principalmente quando se incorporavam átomos de enxofre no caso dos metais chumbo e cádmio e de nitrogênio no caso do cobre.

Os experimentos de sorção de complexos de metais preciosos mostraram que os novos híbridos possuem altas afinidades por complexos de ouro com ligantes cloretos e complexos de paládio com ligantes cloreto. No caso de complexos de ouro com ligantes tiosulfato, o material que apresentou maior

capacidade de sorção foi o filossilicato funcionalizado com grupos tiol devido ao alto grau de funcionalização adquirido por este híbrido.

Os estudos realizados também mostraram que o aumento de centros básicos nas cadeias pendentes dos híbridos pode favorecer a sorção de complexos formados por platina e ródio com ligantes cloreto.

## REFERÊNCIAS

1. C. Sanchez, B. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 696-753.
2. P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
3. C. Airoidi, *Quim. Nova*, 2008, **31**, 144-153.
4. A. Walcarius, L. Mercier, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4478-4511.
5. M. G. da Fonseca, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 2003, **26**, 699-707.
6. M. A. Melo Jr, C. Airoidi, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 10217-10227.
7. F. J. V. E. Oliveira, M. A. Melo Jr, C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**, 1045-1056.
8. Y. Park, G. A. Ayoko, R. L. Frost, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **354**, 292-305.
9. R. Sawicki, L. Mercier, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 1978-1983.
10. A. S. O. Moscofian, C. T. G. V. M. T. Pires, A. P. Vieira, C. Airoidi, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 3502-3511.
11. D. D. Asouhidou, K. S. Triantafyllidis, N. K. Lazaridis, and K. A. Matis, *Colloids Surf. A*, 2009, **346**, 83-90.
12. D. Zuo, J. Lane, D. Culy, M. Schultz, A. Pullar, M. Waxman, *Appl. Catal. B*, 2013, **129**, 342-350.
13. A. Walcarius, *Electroanalysis*, 2008, **20**, 711-738.
14. C. R. Silva, C. Airoidi, K. E. Collins, C. H. Collins, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1191**, 90-98.
15. C. Xu, X. Wang, L. Yang, Y. Wu, *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**, 2486-2490.
16. S. C. Holmström, A. J. Patil, M. Butler, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3894-3900.
17. Q. Zhang, F. Liu, K. T. Nguyen, X. Ma, X. Wang, B. Xing, Y. Zhao, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 5144-5156.

18. M. A. Melo Jr, F. J. V. E. Oliveira, J. A. A. Sales, C. Airoidi, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1038-1046.
19. C. Sarmah, D. Sahu, P. Das, *Catal. Today*, 2012, **198**, 197–203.
20. H. S. Mansur, A. A. P. Mansur, E. Curti, M. V De Almeida, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 1696–1711.
21. T. Yang, N. Huang, L. Meng, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 4341–4349.
22. C. W. Jones, K. Tsuji, M. E. Davis, *Nature*, 1998, **393**, 52–54.
23. E. C. Lima, B. Royer, J. C. P. Vaggetti, N. M. Simon, B. M. da Cunha, F. A. Pavan, E. V Benvenutti, R. Cataluña-Veses, C. Airoidi, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **155**, 536–550.
24. V. Sokolova, A. Kovtun, O. Prymak, W. Meyer-Zaika, E. A. Kubareva, E. A. Romanova, T. S. Oretskaya, R. Heumann, M. Eppele, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 721-727.
25. E. C. da Silva Filho, L. S. da Silva, L. C. B. Lima, L. S. Santos Júnior, M. R. M. C. Santos, J. M. E. de Matos, C. Airoidi, *Sep. Sci. Technol.*, 2011, **46**, 2566–2574.
26. A. J. Patil, E. Muthusamy, S. Mann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 4928–4933.
27. C. Zhang, H. Yue, Z. Huang, S. Li, G. Wu, X. Ma, J. Gong, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2013, **1**, 161-173.
28. M. Etienne, S. Goubert-Renaudin, Y. Rousselin, C. Marichal, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius, *Langmuir*, 2009, **25**, 3137–3145.
29. A. S. O. Moscofian, C. R. Silva, C. Airoidi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **107**, 113–120.
30. D. Brühwiler, *Nanoscale*, 2010, **2**, 887-892.
31. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548–552.
32. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1961–1968.
33. F. J. Trindade, J. F. Q. Rey, S. Brochsztain, *Dyes and Pigments*, 2011, **89**, 97–104.

34. J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **109**, 513–524.
35. J. C. Doadrio, E. M. B. Sousa, I. Izquierdo-Barba, A. L. Doadrio, J. Perez-Pariente, M. Vallet-Regí, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 462-466.
36. Y. Fukushima, M. Tani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 241-242.
37. N. T. Whilton, S. L. Burkett, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1927–1932.
38. M. A. Melo Jr, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *Appl. Clay Sci.*, 2008, **42**, 130–136.
39. M. G. da Fonseca, E. C. da Silva Filho, R. S. A. Machado Junior, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espinola, C. Airoidi, *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**, 2316–2322.
40. M. G. da Fonseca, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1457–1463.
41. S. Yariv and H. Cross, *Organo-Clay Complexes and Interactions*, ed. Marcel Dekker, New York, 2002.
42. W. L. Hemme, W. Fujita, K. Awaga, H. Eckert, *Dalton Trans.*, 2009, 7995–8004.
43. M. G. da Fonseca, C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**, 277–287.
44. M. G. da Fonseca, C. R. Silva, J. S. Barone, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 789-795.
45. C. R. Silva, M. G. Fonseca, J. S. Barone, C. Airoidi, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 175–179.
46. L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 500–503.
47. C. Coll, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto, R. K. Mahajan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 3770–3777.
48. G. Wang, A. N. Otuonye, E. A. Blair, K. Denton, Z. Tao, T. Asefa, *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**, 1649–1660.
49. S. MacQuarrie, B. Nohair, J. H. Horton, S. Kaliaguine, C. M. Crudden, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 57–64.
50. A. Walcarius, *Trends Anal. Chem.*, 2012, **38**, 79–97.

51. C. S. Cundy, P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **82**, 1–78.
52. A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **142**, 423–438.
53. R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 1948, 127-132.
54. B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 305–312.
55. M. Antonietti, G. A. Ozin, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 28–41.
56. X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 1763–1769.
57. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710–712.
58. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834–10843.
59. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, **267**, 865–867.
60. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, **269**, 1242–1244.
61. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024–6036.
62. Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2821–2860.
63. A. Mehdi, C. Reye, R. Corriu, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 563–574.
64. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3216–3251.
65. N. Jiang, H. Jin, Y.-H. Mo, E. A. Prasetyanto, S.-E. Park, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **141**, 16–19.
66. J. Liu, Q. Yang, X. S. Zhao, L. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **106**, 62–67.
67. C. J. Brinker and G. W. Scherer in *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, ed. H. Brace, Academic Press, San Diego, 1990.

68. H. -A. Klok S. Lecommandoux, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1217-1229.
69. R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 159-166.
70. G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2003, **8**, 109-126.
71. P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodström, *Langmuir*, 2001, **17**, 5398-5402.
72. K. Flodström, V. Alfredsson, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **59**, 167-176.
73. P. Linton, A. R. Rennie, V. Alfredsson, *Solid State Sci.*, 2011, **13**, 793-799.
74. S. S. Park, C. -S. Ha, *Chem. Records*, 2006, **6**, 32-42.
75. R. Richer, L. Mercier, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2999-3008.
76. H. Yoshitake, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 1107-1117.
77. J. H. Ramm, N. Gartmann, D. Brühwiler, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **345**, 200-205.
78. R. Huq, L. Mercier, P. J. Kooyman, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4512-4519.
79. G. E. Fryxell, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 1141-1150.
80. Á. Molnár, B. Rác, *Curr. Org. Chem.*, 2006, **10**, 1697-1726.
81. F. Shang, S. Wu, J. Guan, J. Sun, H. Liu, C. Wang, Q. Kan, *Reac. Kinet. Mech. Catal.*, 2011, **103**, 181-190.
82. C. M. Crudden, M. Sateesh, R. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10045-10050.
83. A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3151-3168.
84. I. G. Shenderovich, D. Mauder, D. Akcakayiran, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, G. H. Findenegg, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 12088-12096.
85. J. A. A. Sales, *Novos Agentes Sililantes Derivados do Precursor Epóxido na Imobilização e Síntese da Sílica Mesoporosa*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 2003.

86. K. Sunada, K. Takenaka, and T. Shiomi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **97**, 1545–1552.
87. L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 2749–2754.
88. X. Liu, X. Lu, K. Yang, T. C. T. Hubble, Q. Hou, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **307**, 17–23.
89. A. Dumas, F. Martin, C. Le Roux, P. Micoud, S. Petit, E. Ferrage, J. Brendlé, O. Grauby, M. Greenhill-Hooper, *Phys. Chem. Miner.*, 2013, **40**, 361–373.
90. T. J. Pinnavaia, *Science*, 1983, **220**, 365–371.
91. M. Jaber, J. Miéché-Brendlé, L. Delmotte, R. Le Dred, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **65**, 155–163.
92. E. Scholtzová, D. Tunega, L. T. Nagy, *THEOCHEM*, 2003, **620**, 1–8.
93. Y.-C. Lee, E. J. Kim, J.-W. Yang, H.-J. Shin, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **192**, 62–70.
94. A. Loaiza-Gil, J. Arenas, M. Villarroel, F. Imbert, H. del Castillo, B. Fontal, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **228**, 339–344.
95. Y.-C. Lee, E. J. Kim, D. A. Ko, J.-W. Yang, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **196**, 101–108.
96. J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **297**, 95–103.
97. M. G. da Fonseca, C. R. Silva, C. Airoidi, *Langmuir*, 1999, **15**, 5048–5055.
98. M. Jaber, J. Miehe-Brendle, R. Le Dred, *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**, 1489–1490.
99. M. Jaber, J. Miéché-Brendlé, L. Delmotte, R. Le Dred, *Solid State Sci.*, 2005, **7**, 610–615.
100. S.-I. Kim, Y. Wu, K.-L. Kim, G.-J. Kim, H.-J. Shin, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2013, **29**, 1129–1132.
101. A. J. Patil, E. Muthusamy, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3838–3843.
102. H.-K. Han, Y.-C. Lee, M.-Y. Lee, A. J. Patil, H.-J. Shin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 2564–2572.

103. L. Ukrainczyk, R. A. Bellman, A. B. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 531–539.
104. V. Manu, H. M. Mody, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 8954–8960.
105. J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **163**, 213–21.
106. X. Zhuang, Q. Zhao, Y. Wan, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4715–4724.
107. P. L. Williams, J. L. Burson, *Industrial Toxicology - Safety and Health Applications in the Workplace*, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1985.
108. S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, D. D. Adrian, *Water. Res.*, 1999, **33**, 2469–2479.
109. W. Plazinski, W. Rudzinski, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 7465–7471.
110. D. A. de Sousa, E. de Oliveira, M. C. Nogueira, B. P. Espósito, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 138–143.
111. A. A. El-Bayaa, N. A. Badawy, E. A. Alkhalik, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **170**, 1204–1209.
112. M. B. Jacobs, *The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons*, Interscience Publishers, New York, 1967.
113. F. R. Zaggout, I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, *Anal. Lett.*, 2001, **34**, 247–266.
114. C. Baird, *Química Ambiental*, Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.
115. A. P. Vieira, S. A. A. Santana, C. W. B. Bezerra, H. A. S. Silva, J. C. P. de Melo, E. C. da Silva Filho, C. Airoidi, *Chem. Eng. J.*, 2010, **161**, 99–105.
116. X. Chen, J. V. Wright, J. L. Conca, L. M. Peurrung, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 624–631.
117. Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres P. Le Cloirec, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 2067–2073.
118. F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J. Babouhot, F. Denat, R. Guillard, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **502**, 179–187.

119. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, 1999.
120. R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, 2003.
121. S. M. Rivera-Jiménez, S. Méndez-González, A. Hernández-Maldonado, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **132**, 470–479.
122. R. K. Dey, T. Patnaik, V. K. Singh, S. K. Swain, M. A. de Melo Jr., C. Airoidi, *Solid State Sci.*, 2010, **12**, 440–447.
123. T. R. Macedo, C. Airoidi, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 2081-2089.
124. T. R. Macedo, G. C. Petrucelli, A. A. Pinto, C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46**, 2346–2352.
125. A. Bibby, L. Mercier, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1591–1597.
126. D. Liu, J.-H. Lei, L.-P. Guo, X.-D. Du, K. Zeng, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **117**, 67–74.
127. S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, S. Brandès, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius, *Langmuir*, 2009, **25**, 9804–9813.
128. N. M. El-Ashgar, I. M. El-Nahhal, M. M. Chehimi, M. Delamar, F. Babonneau, J. Livage, *Monatsh. Chem.*, 2006, **137**, 263–275.
129. J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reyé, R. Corriu, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 911-915.
130. A. Matsumoto, H. Misran, K. Tsutsumi, *Langmuir*, 2004, **20**, 7139–7145.
131. E. C. da Silva Filho, P. D. R. Monteiro, K. S. Sousa, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011, **106**, 369-373.
132. F. J. V. E. Oliveira, E. C. da Silva Filho, M. A. Melo Jr., C. Airoidi, *Surf. Sci.*, 2009, **603**, 2200–2206.
133. I. Ahmed, R. V Parish, *J. Organometal. Chem.*, 1993, **452**, 23–28.
134. S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, S. H. Joo, R. Ryoo, O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 2182–2185.
135. A. Mehdi, C. Reyé, S. Brandès, R. Guillard, R. J. P. Corriu, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 965–968.

136. J. Brown, L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 1999, 69–70.
137. M. G. da Fonseca, J. S. Barone, C. Airoidi, *Clay. Clay Miner.*, 2000, **48**, 638–647.
138. B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, T. R. Macedo, C. Airoidi, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **181**, 366–374.
139. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2005.
140. N. M. El-Ashgar, I. M. El-Nahhal, M. M. Chehimi, M. Delamar, F. Babonneau, J. Livage, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2007, **41**, 3–10.
141. G. I. Nazarchuk, I. V. Melnyk, Y. L. Zub, O. I. Makridina, A. I. Vezentsev, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **389**, 115–120.
142. A. R. Silva, K. Wilson, A. C. Whitwood, J. H. Clark, C. Freire, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 1275–1283.
143. K. Flodström, C. V. Teixeira, H. Amenitsch, V. Alfredsson, M. Lindén, *Langmuir*, 2004, **20**, 4885–4891.
144. E. M. Johansson, J. M. Córdoba, M. Odén, *Mater. Lett.*, 2009, **63**, 2129–2131.
145. N. Fattori, C. M. Maroneze, L. P. da Costa, M. Strauss, F. A. Sigoli, I. O. Mazali, Y. Gushikem, *Langmuir*, 2012, **28**, 10281–10288.
146. A. El Kadib, P. Hesemann, K. Molvinger, J. Brandner, C. Biolley, P. Gaveau, J. J. E. Moreau, D. Brunel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2882–2892.
147. R. Saad, J. Hawari, *J. Porous Mater.*, 2013, **20**, 227–233.
148. D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 275–279.
149. Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1621–1627.
150. Q. Wei, Z.-R. Nie, Y.-L. Hao, L. Liu, Z.-X. Chen, J.-X. Zou, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2006, **39**, 103–109.
151. S.-W. Song, K. Hidajat, S. Kawi, *Langmuir*, 2005, **21**, 9568–9575.
152. X. Fu, X. Chen, J. Wang, J. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **139**, 8–15.

153. N. M. El-Ashgar, I. M. El-Nahhal, M. M. Chehimi, F. Babonneau, J. Livage, *React. Funct. Polym.*, 2005, **63**, 199–213.
154. I. M. El-Nahhal, F. R. Zaggout, M. A. Nassar, N. M. El-Ashgar, J. Maquet, F. Babonneau, M. M. Chehimi, *J. Sol-Gel, Sci. Technol.*, 2003, **28**, 255–265.
155. I. M. El-Nahhal, B. A. El-Shetary, A. E.-K. B. Mustafa, N. M. El-Ashgar, J. Livage, M. M. Chehimi, A. Roberts, *Solid State Sci.*, 2003, **5**, 1395–1406.
156. I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, M. M. Chehimi, P. Bargiela, J. Maquet, F. Babonneau, J. Livage, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **65**, 299–310.
157. I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, *J. Organometal. Chem.*, 2007, **692**, 2861–2886.
158. L. Sacarescu, R. Ardeleanu, G. Sacarescu, M. Simionescu, *Polym. Bull.*, 2005, **54**, 29–37.
159. K. Chabrol, M. Gressier, N. Pebere, M.-J. Menu, F. Martin, J.-P. Bonino, C. Marichal, J. Brendle, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 9695-9706.
160. M. Richard-Plouet, S. Vilminot, M. Guillot, M. Kurmoo, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3829–3836.
161. M. Mhamdi, E. Marceau, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, M. Che, Y. B. Taarit, F. Villain, *Catal. Lett.*, 2004, **98**, 135–140.
162. T. Vrålstad, H. K. Magnusson, J. Sjöblom, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **106**, 155–161.
163. M. Richard-Plouet, S. Vilminot, *J. Mater., Chem.*, 1998, **8**, 131–137.
164. I. L. Lagadic, M. K. Mitchell, B. D. Payne, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 984–990.
165. J. Li, Y. Zhang, W. Cai, X. Shao, *Talanta*, 2011, **84**, 679–683.
166. Ö. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Güzel, *Water Res.*, 2003, **37**, 948–952.
167. F. Pagnanelli, F. Vegliò, L. Toro, *Chemosphere*, 2004, **54**, 905–915.
168. O. N. Karasyova, L. I. Ivanova, Z. Leonid, *Aquat. Geochem.*, 1998, **4**, 215–231.
169. M. J., Logsdon, K. Hagelstein, T. I. Mudder, *International Council on Metals and the Environment*, Ottawa, 1999.

170. G. Ofori-Sarpong, K. Osseo-Asare, *Int. J. Miner. Process.*, 2013, **119**, 27–33.
171. J. Marsden, I. House, *The Chemistry of Gold*, Ellis Horwood Ltda., New York, 2006.
172. C. A. Fleming, A. Mezei, E. Bourricaudy, M. Canizares, M. Ashbury, *Miner. Eng.*, 2011, **24**, 484–494.
173. I. S. Kwak, Y.-S. Yun, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 8587–8592.
174. A. Ramesh, H. Hasegawa, W. Sugimoto, T. Maki, K. Ueda, *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 3801–3809.
175. K. Ramírez-Muñiz, S. Song, S. Berber-Mendoza, S. Tong, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **349**, 602–606.
176. S. A. Simanova, A. V. Shukarev, A. A. Lysenko, S. F. Grebennikov, O. V. Astashkina, *Fibre Chem.*, 2008, **40**, 365–375.
177. E. Guerra, D. B. Dreisinger, *Hydrometallurgy*, 1999, **51**, 155–172.
178. S. Mohammadnejad, J. L. Provis, J. S. J. van Deventer, *Int. J. Miner. Process.*, 2011, **100**, 149–156.
179. H. Zhang, I. M. Ritchie, S. R. La Brooy, *Hydrometallurgy*, 2004, **72**, 291–301.
180. O. N. Kononova, A. G. Kholmogorov, Y. S. Kononov, G. L. Pashkov, S. V. Kachin, S. V. Zotova, *Hydrometallurgy*, 2001, **59**, 115–123.
181. K. F. Lam, C. M. Fong, K. L. Yeung, G. McKay, *Chem. Eng. J.*, 2008, **145**, 185–195.
182. V. P. de Souza, F. A. F. Lins, *Recuperação do Ouro por Amalgamação e Cianetação*, CETEM, Rio de Janeiro, 1989.
183. H. Zhang, D. B. Dreisinger, *Hydrometallurgy*, 2002, **66**, 67–76.
184. M. L. Machesky, W. O. Andrade, A. W. Rose, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, **55**, 769–776.
185. M. Laatikainen, E. Paatero, *Hydrometallurgy*, 2005, **79**, 154–171.
186. R. B. E. Trindade, *Tiouréia e Bromo como Lixivantes Alternativos à Cianetação do Ouro*, CETEM, Rio de Janeiro, 1994.

187. A. Abughusa, L. Amaratunga, L. Mercier, *Can. Metall. Q.*, 2006, **45**, 237–242.
188. D. Sicupira, K. Campos, T. Vincent, V. Leao, E. Guibal, *Adsorption*, 2010, **16**, 127–139.
189. O. N. Kononova, T. A. Leyman, V. N. Gavrilova, S. G. Konontsev, D. M. Kashirin, *J. Porous Mater.*, 2010, **17**, 351–358.
190. L. Zhou, J. Liu, Z. Liu, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **172**, 439–446.
191. G. V Myasoedova, N. I. Shcherbinina, E. A. Zakhartchenko, S. S. Kolobov, L. V. Lileeva, P. N. Komozin, I. N. Marov, V. K. Belyaeva, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1997, **15**, 1107–1118.
192. A. Uheida, M. Iglesias, C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó, Y. Zhang, M. Muhammed, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **301**, 402–408.
193. E. Guibal, N. V. O. Sweeney, M. C. Zikan, T. Vincent, J. M. Tobin, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2001, **28**, 401–408.
194. A. V. Pestov, S. Y. Bratskaya, A. B. Slobodyuk, V. A. Avramenko, Y. G. Yatluk, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2010, **59**, 1303–1306.
195. A. Sako, L. Lopes, A. N. Roychoudhury, *Appl. Geochem.*, 2009, **24**, 86–95.
196. O. N. Kononova, A. M. Melnikov, T. V Borisova, *Hydrometallurgy*, 2012, **117-118**, 101–107.
197. M. Jianjun, S. Linmei, G. Yongbing, Y. Guobing, *Rare Met.*, 2008, **27**, 233–237.
198. N. V Vorob'ev-Desyatovskii, S. A. Kubyshkin, R. I. Ibragimova, V. V Kaichev, Y. A. Dubrovskii, V. N. Babakov, D. A. Pichugina, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, **82**, 384–397.
199. R. Dobrowolski, M. Oszust-Cieniuch, J. Dobrzyńska, M. Barczak, *Colloids Surf. A*, 2012, no prelo.
200. K. Mehrani, A. Mehrani, M. M. Amini, O. Sadeghi, N. Tavassoli, *Microchim. Acta*, 2011, **173**, 521–527.
201. H. Zheng, D. Hu, L. Zhang, C. Ma, T. Rufford, *Miner. Eng.*, 2012, **35**, 20–26.
202. M. Barczak, R. Dobrowolski, J. Dobrzyńska, E. Zięba, A. Dąbrowski, *Adsorption*, 2013, **19**, 733–744.

203. T. Kang, Y. Park, J. Yi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 1478–1484.
204. A. S. M. Chong, X. S. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 12650–12657.
205. M. B. Yue, Y. Chun, Y. Cao, X. Dong, J. H. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 1717–1722.
206. R. A. Garcia, R. van Grieken, J. Iglesias, V. Morales, N. Villajos, *J. Catal.*, 2010, **274**, 221–227.
207. Z. Yan, G. Li, L. Mu, S. Tao, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1717–1725.
208. J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **315**, 426–433.
209. J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Surf. Sci.*, 2005, **590**, 51–62.
210. M. A. Melo Jr., L. S. S. Santos, M. C. Gonçalves, A. F. Nogueira, *Quim. Nova*, 2012, **35**, 1872–1878.
211. A. Ghosh, C. R. Patra, P. Mukherjee, M. Sastry, R. Kumar, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **58**, 201–211.
212. Y. Guari, C. Thieuleux, A. Mehdi, C. Reyé, R. J. P. Corriu, S. Gomez-Gallardo, K. Philippot, B. Chaudret, R. Dutartre, *Chem. Commun.*, 2001, 1374–1375.
213. Y. Guari, C. Thieuleux, A. Mehdi, C. Reyé, R. J. P. Corriu, S. Gomez-Gallardo, K. Philippot, B. Chaudret, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2017–2024.
214. A. Butewicz, K. C. Gavilan, A. V Pestov, Y. Yatluk, A. W. Trochimczuk, E. Guibal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **116**, 3318–3330.