



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

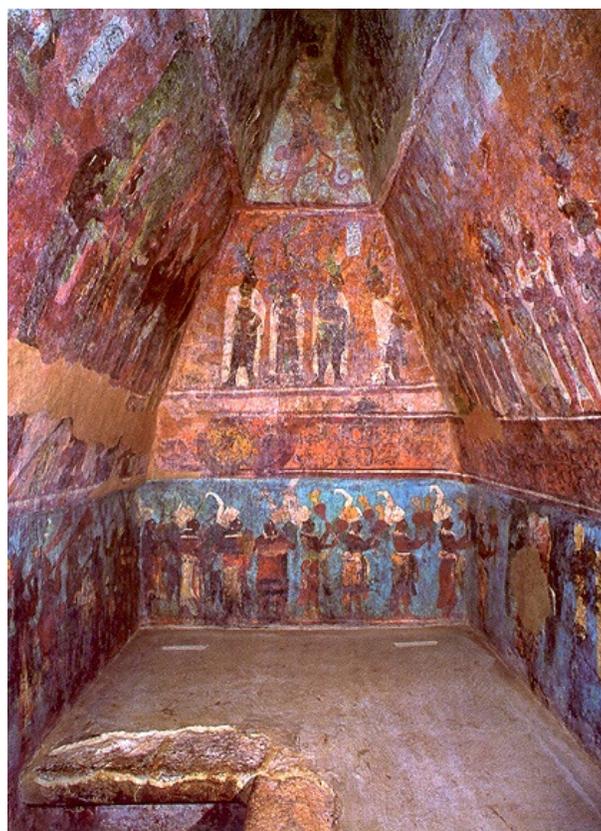
INSTITUTO DE QUÍMICA

LABORATÓRIO DE TERMOQUÍMICA DE MATERIAIS



## ***HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS MESOPOROSOS NANOESTRUTURADOS***

*Aspectos Estruturais e Energéticos das Interações Cátions-Centros Básicos  
na Interface Sólido/Líquido*



**TESE DE DOUTORADO**

Aluno: Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

09/10/2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

OL4h Oliveira, Fernando José Volpi Eusébio de.  
Híbridos inorgânico-orgânicos mesoporosos nanoestruturados - Aspectos estruturais e energéticos das interações cátions-centros básicos na interface sólido/líquido / Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira. – Campinas, SP: [s.n], 2009.

Orientador: Claudio Airoidi.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Sílica mesoporosa. 2. Sistemas híbridos. 3. Sol-gel. 4. Calorimetria. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Nanostructured inorganic-organic mesoporous hybrids - Structural and energetic features from cation-basic centers interactions on solid/liquid interface

**Palavras-chaves em inglês:** Mesoporous silica, Hybrid systems, Sol-gel, Calorimetry

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Claudio Airoidi (orientador), Pedro Luiz Onófrío Volpe (IQ-UNICAMP), Fernando Aparecido Sigoli (IQ-UNICAMP), Fernando Wypych (DQ-UFPR), Daniel Osvaldo Mártire (INIFTA-Universidad de La Plata)

**Data de defesa:** 09/10/2009



## *Dedicatória*

*Aos meus Pais Durval e Maria Augusta*

*A quem agradecerei eternamente por todo carinho, amor e incentivo a minha formação. Itens que foram imprescindíveis para consolidar momentos como este, que jamais imaginei vivenciar. Tenho o privilégio de poder contar com vocês, que são absolutamente sensacionais, em quaisquer hora e circunstância!*

*Aos Meus Irmãos Patrícia e Vinícius*

*Pelo companheirismo, cumplicidade e amizade sempre! Vocês também são demais!*

*Ao meu amor, Patty*

*Com quem tive a sorte e o privilégio de compartilhar minha vida neste árduo período de doutoramento. Sempre estive aos seus cuidados.....e espero poder continuar por toda a vida!*

*Agradeço toda a atenção, carinho, e principalmente paciência neste difícil e quase interminável período.*

*Espero poder continuar contando com você para todas as situações: com muito amor, companheirismo, amizade, bom humor, compreensão e é claro, muito rock'n roll.*

*Sem você não teria dado!*

*A Deus, que expressa sua perfeição e grandiosidade na Natureza, a qual é objeto de trabalho do cientista. Assim, nós a observamos e tentamos compreendê-la, ou melhor, decifrá-la, buscando compreender o que Ele tem a nos dizer.*

## *Agradecimentos*

- *Ao meu orientador, Professor Dr. Claudio Airolði, com quem estive desde os tempos da iniciação científica, pela atenção e dedicação durante este longo e importante período de minha carreira. Agradeço de coração tudo o que passei no laboratório, que significa tudo o que aprendi até este momento.*
- *Al Profesor Daniel O. Mártire (Universidad de La Plata) por la participación, contribución y colaboraciones científicas.*
- *Aos Professores Fernando Wypych (UFPR), Pedro Volpe (Unicamp) e Fernando Sigoli (Unicamp) pela participação e contribuições nas discussões desta tese.*
- *Aos Professores Pedro Lozano (Unicamp), Alviclér Magalhães (Unicamp) pelas contribuições no Exame de Qualificação.*
- *A Professora Inez Valéria (Unicamp), que mesmo na condição de suplente estive à disposição durante o período do Exame de Qualificação.*
- *Ao Professor José de Alencar Simoni (Unicamp) pela amizade e dedicação.*
- *A todos os colegas de Laboratório*
- *Aos meus familiares, que nunca relaxam sua torcida.*
- *A Vera, pelas saudosas aulas de Inglês.*

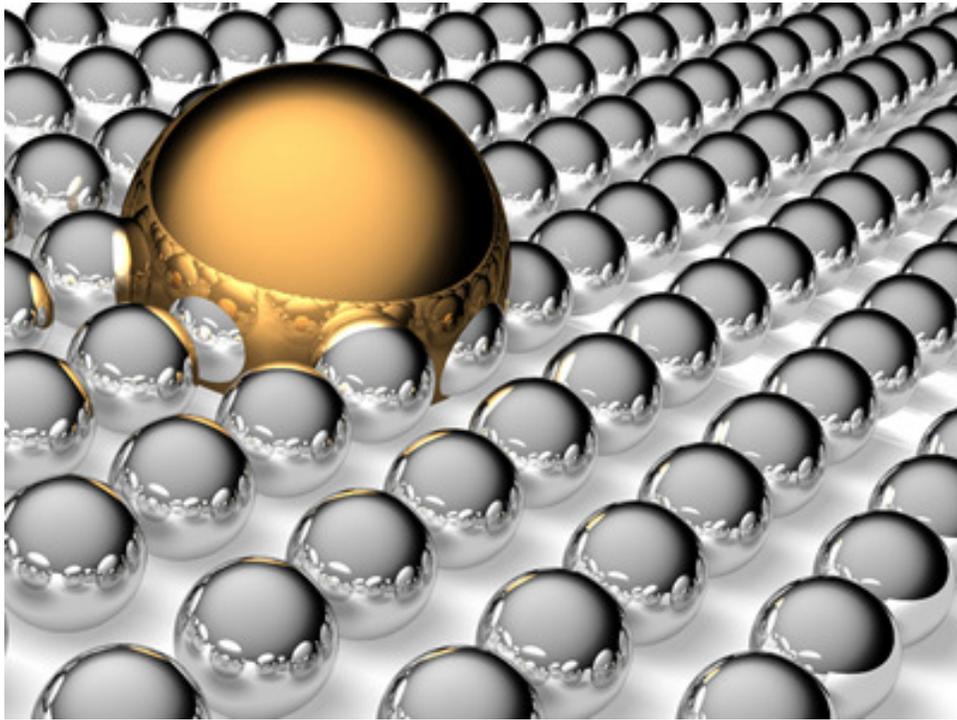
- Aos amigos Edson, Maurício e Camila pela amizade e eventos sociais de âmbito não-acadêmicos.
- À Galera mais remota, a qual nos vemos cada vez menos, mas estamos sempre pertos no coração: Fezão, Koji, Nato, Fê, Mé, Rica, Lilo, Marthola, Kakaroto, Daniel, Giacon e por aí vai .....
- À infraestrutura do IQ da Unicamp, representado pelo pessoal relacionado às técnicas de caracterização e análises, pela amizade, competência e seriedade. Especialmente à Raquel, pelas concessões do difratômetro nas análises de difratometria de raios X.
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pelas análises de espalhamento de raios X a baixo ângulo.
- Ao Cléo T. G. M. T. Pires, pelas análises de microscopia de transmissão.
- Ao Maurício A. de Melo Jr., pelas análises de adsorção de nitrogênio e colaborações científicas e principalmente pela grande amizade.
- Ao Prof. Dr. Edson C. da Silva Filho pela amizade, valiosas discussões e colaborações científicas.
- Ao amigo Pasquale Fernando Fúlvio (Kent State University – Ohio) pelas dicas essenciais, que contribuíram imensamente ao bom andamento do trabalho.
- Ao CNPq, pela bolsa concedida inicialmente – processo 142436/2006-2

*- A FAPESP, pela bolsa concedida – processo 06/55598-4*

*- A todos que estiveram, de alguma forma, envolvidos neste projeto, contribuindo para a sua realização e sucesso.*

*“God made Solids, but surfaces were the work of the Devil.”*

*(Wolfgang Pauli)*



## Súmula Curricular

---

### Dados Pessoais

**Nome** Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira  
**Nascimento** 16/12/1978 - São Paulo/SP – Brasil  
**Email** volpi@iqm.unicamp.br

---

### Formação Acadêmica/Titulação

- 2006 - 2009** Doutorado em Ciências – com ênfase em Química Inorgânica  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil  
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi  
Bolsista da FAPESP – processo 06/55598-4
- 2004 - 2006** Mestrado em Química Inorgânica.  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil  
Título: Organofuncionalização de sílica e filossilicato a partir de agentes sililantes incorporados com tiouréia, Ano de obtenção: 2006  
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi  
Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2002 - 2004** Iniciação Científica - Modificação da superfície de sílica gel e sorção de metais monitorada por microcalorimetria. Bolsista do CNPq.
- 2000 - 2004** Graduação em Bacharelado em Química.  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
- 2000 - 2004** Graduação em Química com atribuições tecnológicas.  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
- 

### Formação complementar

- 2007 - 2007** Curso de curta duração em Escuela de Síntesis de Materiales.  
Universidade de Buenos Aires , UBA, Argentina  
Bolsista do(a): Centro Brasileiro-Argentino de Nanotecnologia
- 

### Áreas de atuação

1. Química
  2. Química Inorgânica
  3. Termoquímica de Materiais
  4. Físico Química Inorgânica
-

## Produção Científica

---

1. **OLIVEIRA, F. J. V. E.**, da Silva Filho, E. C., Melo Jr., M. A., Airoidi, Claudio, Modified coupling agents based on thiourea, immobilized onto silica. Thermodynamics of copper adsorption. *Surface Science.* , v.603, p.2200 - 2206, 2009.
2. Arce, V. B., Bertolotti, S. G., **OLIVEIRA, F. J. V. E.**, Airoidi, C., Gonzalez, M. C., Allegretti, P. E., Martire, D. O., The use of molecular probes for the characterization of dispersions of functionalized silica nanoparticles. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* , v.73, p.54 - 60, 2009.
3. Melo Junior, M. A., **OLIVEIRA, F. J. V. E.**, Airoidi, C., Useful aminoalcohol molecules incorporated in an epoxide silylating agent for silica organofunctionalization and thermodynamics of copper removal. *New Journal of Chemistry.* , v.33, p.1038 - 1046, 2009.
4. Dey, R. K., **OLIVEIRA, F. J. V. E.**, Airoidi, C., Mesoporous silica functionalized with diethylenetriamine moieties for metal removal and thermodynamics of cation-basic center interactions. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects.* , v.324, p.41 - 46, 2008.
5. Melo Junior, M. A., **OLIVEIRA, F. J. V. E.**, Airoidi, C., Novel talc-like nickel phyllosilicates functionalized with ethanolamine and diethanolamine molecules. *Applied Clay Science.* , v.42, p.130 - 136, 2008.
6. J. A. A. Sales, Petrucelli, G. C., **OLIVEIRA, F. J. V. E.**, Airoidi, C., Mesoporous silica originating from a gaseous ammonia epoxide ring opening and the thermodynamic data on some divalent cation adsorptions. *Journal of Colloid and Interface Science.* , v.315, p.426 - 433, 2007.
7. J. A. A. Sales, Petrucelli, G. C., **OLIVEIRA, F. J. V. E.**, Airoidi, C., Some features associated with organosilane groups grafted by the sol-gel process onto synthetic talc-like phyllosilicate. *Journal of Colloid and Interface Science.* , v.297, p.95 - 103, 2006.

## Artigos aceitos para publicação

8. da Silva Filho, E. C., Santana, S. A., de Melo, J. C. P., **OLIVEIRA, F. J. V. E.**, Airoidi, C. X-ray Diffraction and Thermogravimetry Data of Cellulose, Chlorodeoxycellulose and Aminodeoxycelullose. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* , 2009.

## Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Paineis na **32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Fortaleza, Brasil, 2009. (Congresso) SBA-15 CONTENDO ALTO GRAU DE FUNCIONALIZAÇÃO PELA INCORPORAÇÃO DE SILANOS MODIFICADOS COM TIOCARBAMIDA.
2. Apresentação de Poster / Paineis em **Gordon Research Confences - Chemical Reactions at Surfaces**, Ventura – CA, Estados Unidos, 2009. (Congresso) SBA-15 WITH NITROGEN AND SULFUR CONTENTS FROM THIOREA INCORPORATED ON POROUS WALL SURFACE: CHARACTERIZATION, METAL ADSORPTION AND CALORIMETRY.

3. Apresentação de Poster / Paineis na **31° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, Brasil, 2008. (Congresso) MODIFICAÇÃO DA SÍLICA COM AMINOPROPIL E EPICLORIDRINA PELA ROTA HOMOGÊNEA.
4. Apresentação de Poster / Paineis na **31° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, Brasil, 2008. (Congresso) SÍNTESE DE NOVOS BIOPOLÍMEROS CELULÓSICOS E SUAS CARACTERIZAÇÕES.
5. Apresentação de Poster / Paineis na **31° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, Brasil, 2008. (Congresso) SÍNTESE SEM USO DE SOLVENTE DE AGENTES SILILANTES COM CENTROS BÁSICOS NITROGÊNIO E ENXOFRE PARA INCORPORAÇÃO EM SÍLICA MESOPOROSA.
6. Apresentação de Poster / Paineis na **30° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, Brasil, 2007. (Congresso) INCORPORAÇÃO SEM SOLVENTE DA MOLÉCULA DE TIOURÉIA EM AGENTES SILILANTES PARA USO EM FILOSSILICATOS DE NÍQUEL.
7. Apresentação de Poster / Paineis no **XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, 2006, Fortaleza, Brasil. (Congresso) INORGANIC-ORGANIC FUNCTIONAL HYBRID SURFACES CONTAINING THIOUREA INCORPORATED SILYLANT AGENTS FOR COPPER ADSORPTION.
8. Apresentação de Poster / Paineis no **II Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics**, São Pedro, Brasil, 2005. (Simpósio) CALORIMETRY OF COPPER/BASIC CENTER INTERACTIONS FROM THIOUREA MOLECULE ORGANOFUNCTIONALIZED ONTO SILICA GEL SURFACE.
9. Apresentação de Poster / Paineis na **28° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ**, Poços de Caldas, Brasil, 2005. (Congresso) ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TIOURÉIA COM TRÊS DIFERENTES AGENTES SILILANTES.
10. Apresentação de Poster / Paineis no **XII Congresso Interno de Iniciação científica - UNICAMP**, 2004. (Congresso) INSERÇÃO DE MOLÉCULAS DE AMINOPIRIDINAS EM EPÓXI ORGANOFUNCIONALIZADO NA SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL.
11. Apresentação de Poster / Paineis no **XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry II Joint Brazilian / Italian Meeting on Inorganic Chemistry**, São Carlos, Brasil, 2004. (Congresso) MESOPOROUS SILICA DERIVED FROM NEW SILYLANT EPOXY GROUP AMMONIA INCORPORATED THERMODYNAMIC DATA ON M<sup>2+</sup> (M= CO, NI, CU, ZN) CATION ADSORPTION.
12. Apresentação de Poster / Paineis no **XI Congresso Interno de Iniciação científica - UNICAMP**, 2003. (Congresso) O ANCORAMENTO DA MOLÉCULA 5-AMINO-1, 3,4-TIADIAZOL-2-TIOL DE TRÊS MANEIRAS DIFERENTES.
13. Apresentação de Poster / Paineis na **26° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas, Brasil, 2003. (Congresso) TRÊS DIFERENTES MODOS DE ANCORAMENTO DA MOLÉCULA 5-AMINO-1, 3,4-TIADIAZOL-2-TIOL.



*HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS MESOPOROSOS NANOESTRUTURADOS -  
Aspectos Estruturais e Energéticos das Interações Cátions-Centros Básicos na Interface  
Sólido/Líquido*

Três conjuntos de sílicas mesoporosas foram sintetizados com os agentes direcionadores dodecilamina, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e co-polímero tribloco EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub> (P123 – Pluronic®). As matrizes inorgânicas foram funcionalizadas com agentes sililantes contendo de um a três átomos de nitrogênio nas cadeias. Além disso, estes silanos reagiram com o ligante tiocarbamida, em uma etapa livre de solvente, anteriormente à formação da sílica, em processo de co-condensação. A rota de síntese empregada para as amostras preparadas a partir do direcionador P123 foi a pós-funcionalização.

Para as estruturas obtidas utilizando-se dodecilamina, do tipo HMS, observou-se o colapso da estrutura após a extração do direcionador, conforme mostraram os espectros de IV e os difratogramas antes e depois do processo de remoção. Contudo, as amostras apresentaram tamanho médio de poros na faixa que constituem os materiais mesoporosos, sendo então investigados no estudo da remoção de metais tóxicos.

Para as amostras preparadas CTAB e P123 foram observados os sinais da reflexão típica de materiais do grupo *p6mm*, denominada 2D-hexagonal, cujas amostras análogas aos materiais MCM-41 e SBA-15, respectivamente.

Todos os híbridos modificados com tiocarbamida foram aplicados em sorção de íons metálicos, ajustados ao modelo não linear de sorção de Langmuir. As interações na interface sólido/líquido foram determinadas por microcalorimetria.

Os resultados revelaram que os materiais do tipo SBA-15 apresentam alta capacidade de remoção de Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, devido ao procedimento de pós-funcionalização. As amostras obtidas por co-condensação, do tipo HMS e MCM-41, apresentaram capacidade máxima de sorção superior aos resultados observados na literatura para materiais análogos. Os experimentos calorimétricos mostraram que as interações entre os sólidos e os íons metálicos são exotérmicas, com exceção dos íons Pb<sup>2+</sup>. Outro aspecto destacado trata-se da importância do termo entrópico, que parece reger o processo na maioria dos casos, devido à liberação de moléculas de água coordenadas aos íons e às

matrizes. Portanto, todos os sistemas estudados apresentaram um comportamento energeticamente favorável.

*NANOSTRUCTURED INORGANIC-ORGANIC MESOPOROUS HYBRIDS – Structural and Energetic Features from cation-basic centers Interactions on Solid/Liquid Interface*

Three set of mesoporous silicas have been synthesized through dodecylamine, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and the triblock co-polymer EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub> (P123 – Pluronic<sup>®</sup>) as structure directing agents (*sda*). The inorganic matrices have been functionalized with silylating agents presenting from one to three nitrogen atoms on their chains. In addition, these silanes reacted with thiocarbamide through a free-solvent step, before the silica formation, by co-condensation process. However the synthetic route for the samples templated by P123 was the post-grafting.

For the structures obtained by using dodecylamine, HMS-like, it was observed the structure collapsed after template removal, as shown by IR spectra and XRD patterns, before and after the removal process. These samples presented pore size comprised on mesoporous range, being then investigated for toxic metal removal capacity.

For the samples prepared from CTAB and P123, the typical reflections for *p6mm* group materials, named 2D-hexagonal, were observed, and these samples are analogous to MCM-41 and SBA-15 materials, respectively.

All thiocarbamide-modified hybrids were applied to metal ions sorption, being adjusted to Langmuir non-linear fit model. The interactions at the solid/liquid interface were determined through microcalorimetry.

The results reveal that the SBA-15-like materials present high removal capacity for Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, due to the post-grafting procedure. The samples obtained through co-condensation route, HMS- and MCM-41-like, presented maximum sorption capacity higher than those results for analogous published materials. With exception of Pb<sup>2+</sup>, all calorimetric determinations showed that the interactions between the solids and metal ions are exothermic. Another highlighted feature is about the importance of the entropic term that seems to rule the processes for several cases, due to the ion and surface coordinated water molecules displacement. Thus, all studied systems presented an energetically favorable behavior.



## ÍNDICE

SÚMULA CURRICULAR.....	xi
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxix
LISTA DE SÍBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxxiii
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Introdução aos materiais mesoporosos.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Formação de sílicas Mesoporosas.....</b>	<b>3</b>
1.2.1. Agentes Direcionadores	
- Surfactantes e Polímeros.....	3
1.2.2. Polimerização da Sílica.....	4
1.2.3. Sílica Mesoporosa Formada por direcionadores iônicos.....	6
1.2.4. Sílica Mesoporosa Formada por direcionadores não-iônicos.....	6
1.2.5. O Mecanismo de Formação.....	6
<b>1.3. Métodos de Obtenção.....</b>	<b>9</b>
1.3.1. Co-Condensação.....	10
1.3.2. Pós-Funcionalização.....	11
1.3.3. Remoção do Direcionador.....	12
<b>1.4. Híbridos Inorgânicos-orgânicos.....</b>	<b>14</b>
1.4.1. Classificação.....	15
<b>1.5. Modificação de Organossilanos.....</b>	<b>16</b>
<b>2. APLICAÇÕES.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Metais Tóxicos.....</b>	<b>19</b>
2.1.1. Chumbo.....	19
2.1.2. Cádmio.....	20
2.1.3. Cobre.....	21

2.2. Sorção.....	22
2.2.1. Regressão Linear vs. Não-Linear.....	23
2.3. Calorimetria.....	24
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>35</b>
4.0. Reagentes.....	35
4.1. Síntese dos silanos contendo tiocarbamida.....	35
4.2. Síntese da Sílica Mesoporosa Nanoestruturada por Dodecilamina.....	37
4.3. Preparação da sílica mesoporosa estruturada pelo surfatante CTAB.....	37
4.4. Preparação da sílica mesoporosa estruturada por P123.....	38
4.4.1. Co-condensação.....	38
4.4.2. Pós-funcionalização.....	39
4.4.3. Sílica estruturada por P123.....	39
4.5. Sorção.....	40
4.6. Calorimetria.....	40
<b>5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>41</b>
5.1. Difratomia de Raios X.....	41
5.2. Análise Elementar.....	42
5.3. Adsorção de Nitrogênio.....	43
5.4. Espectroscopia na região do infravermelho.....	44
5.5. Termogravimetria.....	45
5.6. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido.....	45
5.7. Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão.....	46
<b>6. RESULTADOS &amp; DISCUSSÕES.....</b>	<b>49</b>
6.0. Caracterização dos silanos modificados com a tiocarbamida.....	49
6.1. Sílicas estruturadas por dodecilamina.....	50
6.1.1. Difratomia de Raios X.....	50
6.1.2. Análise Elementar e Adsorção de Nitrogênio.....	52
6.1.3. Termogravimetria.....	56
6.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Amostras Estruturadas por Dodecilamina.....	60

6.1.5. RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ das Amostras Estruturadas por Dodecilamina.....	66
6.1.6. Sorção de Metais e Calorimetria.....	69
<b>6.2. Sílicas estruturadas por CTAB.....</b>	<b>75</b>
6.2.1. Difratomia de Raios X.....	75
6.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
6.2.3. Análise Elementar e Adsorção de Nitrogênio.....	78
6.2.4. Termogravimetria.....	81
6.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Amostras Estruturadas por CTAB.....	85
6.2.6. RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ das Amostras Estruturadas por CTAB.....	88
6.2.7. Sorção de Metais e Calorimetria.....	93
<b>6.3. Sílicas Estruturadas pelo Pluronic P123.....</b>	<b>99</b>
6.3.1. Difratomia de raios X.....	100
6.3.2. Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão.....	105
6.3.3. Análise Elementar e Adsorção de Nitrogênio.....	109
6.3.4. Termogravimetria.....	115
6.3.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Amostras Estruturadas pelo P123.....	121
6.3.6. RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ das Amostras Estruturadas pelo P123.....	125
6.3.7. Sorção de Metais e Calorimetria.....	132
<b>7. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>138</b>
<b>8. CONCLUSÕES.....</b>	<b>139</b>
<b>9. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>139</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estruturas hexagonal-MCM-41 ( $p6mm$ ) (a), cúbica-MCM-48 ( $Ia3d$ ) (b) e lamelar-MCM-50 ( $p2$ ) (c) obtidas para a família M41S.....	3
<b>Figura 2.</b> Tetraetilortossilicato (TEOS) (A) e tetrametilortossilicato (TMOS) (B): fontes de silício mais comuns na formação de materiais mesoporosos.....	5
<b>Figura 3.</b> Mecanismos de obtenção de materiais mesoporosos através dos processos de auto-organização cooperativa (A) e template de cristal líquido (B).....	7
<b>Figura 4.</b> Interações presentes na interface sílica/surfactante para a formação da estrutura ordenada, utilizando direcionadores catiônicos (a,b), aniônicos (c,d) e neutros (e,f).....	8
<b>Figura 5.</b> Esquema de obtenção de matrizes mesoporosas por co-condensação.....	11
<b>Figura 6.</b> Esquema de obtenção de matrizes mesoporosas por pós-funcionalização.....	12
<b>Figura 7.</b> Vidraria Soxhlet e sistema utilizado na extração do direcionador por solvente.....	13
<b>Figura 8.</b> Métodos de obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos.....	16
<b>Figura 9.</b> Gráficos do número de publicações na linha do tempo, envolvendo sílicas mesoporosas (A, ■) e os mesmos aplicados à calorimetria (B, ■).....	25
<b>Figura 10.</b> Esquema do experimento de titulação microcalorimétrica.....	26
<b>Figura 11.</b> Titulações calorimétricas $Q$ (▲), $Q_t$ (■) e $Q_d$ (●).....	26
<b>Figura 12.</b> Calorímetro isotérmico Thermometric-LKB. Painel de controle e interface com computador (a), bomba de titulação (b), quatro canais de trabalho (c), torre calorimétrica (d), agitador (e), cânula e vaso calorimétrico (f).....	29
<b>Figura 13.</b> Gráfico de $P(\mu W)$ vs. $t(h)$ de uma titulação calorimétrica (inserido) e isoterma de Langmuir após tratamento dos dados.....	30

<b>Figura 14.</b> Esquema das reações dos silanos utilizados com o composto tiocarbamida, representando os compostos Nt (a), 2Nt(b) e 3Nt (c).....	36
<b>Figura 15.</b> Espectros dos silanos líquidos Nt (—), 2Nt (—) e 3Nt (—) antes da incorporação nas matrizes mesoporosas.....	49
<b>Figura 16.</b> Difrátogramas das amostras Ntd (—), 2Ntd (—) e 3Ntd (—) (A) das sílicas estruturadas por dodecilamina.....	51
<b>Figura 17.</b> Difrátogramas e espectros IV das amostras de sílica pura antes (—) e depois (—) da remoção do template dodecilamina.....	51
<b>Figura 18.</b> Curvas termogravimétricas das amostras Nd (—), 2Nd (—) e 3Nd (—).....	57
<b>Figura 19.</b> Curva termogravimétrica e Derivada para a amostra 3Nd.....	58
<b>Figura 20.</b> Curvas termogravimétricas das amostras Ntd (—), 2Ntd (—) e 3Ntd (—).....	58
<b>Figura 21.</b> Espectros na região do infravermelho das amostras Nd (—), 2Nd (—) e 3Nd (—).....	61
<b>Figura 22.</b> Espectros na região do infravermelho das amostras Ntd (—), 2Ntd (—) e 3Ntd (—).....	62
<b>Figura 23.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ para as matrizes Nd (—), 2Nd (—) e 3Nd (—).....	63
<b>Figura 24.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ para as amostras Ntd (—), 2Ntd (—) e 3Ntd (—).....	65
<b>Figura 25.</b> Espécies de silício presentes nas amostras, sendo $Q^4$ (a), $Q^3$ (b), $Q^2$ (c), $T^1$ (d), $T^2$ (e) e $T^3$ (f).....	66
<b>Figura 26.</b> Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ para as matrizes Nd (—), 2Nd (—) e 3Nd (—).....	67
<b>Figura 27.</b> Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ para as matrizes Ntd (—), 2Ntd (—).....	68

<b>Figura 28.</b> Resultados de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ (A), $\text{Cd}^{2+}$ (B) e $\text{Pb}^{2+}$ (C) para as amostras Ntd(—), 2Ntd (—) e 3Ntd (—).....	69
<b>Figura 29.</b> Gráfico de barras da capacidade máxima de sorção para as amostras estruturadas por dodecilamina, para cobre (■), cádmio (■) e chumbo (■).....	71
<b>Figura 30.</b> Difrátogramas das amostras Nc (—), 2Nc (—) e 3Nc (—) das sílicas estruturadas por CTAB.....	75
<b>Figura 31.</b> Difrátogramas das amostras Ntc (—), 2Ntc (—) e 3Ntc (—) das sílicas estruturadas por CTAB.....	76
<b>Figura 32.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Ntc.....	77
<b>Figura 33.</b> Curvas termogravimétricas das amostras Nc (—), 2Nc (—) e 3Nc (—).....	81
<b>Figura 34.</b> Curvas termogravimétricas das amostras Ntc (—), 2Ntc (—) e 3Ntc (—).....	82
<b>Figura 35.</b> Curva termogravimétrica e derivada da amostra 2Ntc.....	83
<b>Figura 36.</b> Espectros na região do infravermelho das amostras Nc (—), 2Nc (—) e 3Nc (—).....	86
<b>Figura 37.</b> Espectros na região do infravermelho das amostras Ntc (—), 2Ntc (—) e 3Ntc (—).....	87
<b>Figura 38.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ das amostras Nc (—), 2Nc (—) e 3Nc (—).....	88
<b>Figura 39.</b> de RMN de $^{13}\text{C}$ para as amostras Ntc (—) e 3Ntc (—).....	89
<b>Figura 40.</b> Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ das amostras Nc (—), 2Nc (—) e 3Nc (—).....	91
<b>Figura 41.</b> Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ das amostras Ntc (—), 2Ntc (—) e 3Ntc (—).....	92
<b>Figura 42.</b> Isotermas de sorção dos íons $\text{Cu}^{2+}$ (A), $\text{Cd}^{2+}$ (B) e $\text{Pb}^{2+}$ (C) para as amostras contendo a tiocarbamida Ntc (—), 2Ntc (—) e 3Ntc (—).....	94

<b>Figura 43.</b> Gráfico de barras da capacidade máxima de sorção para as sílicas estruturadas por CTAB, para cobre (■), cádmio (■) e chumbo (■).....	96
<b>Figura 44.</b> Difratoograma da amostra SBA-15 não modificada antes da calcinação.....	101
<b>Figura 45.</b> Difratoograma de SBA-15 pura antes (-) e após (-) a calcinação a 813 K, a 10 K min <sup>-1</sup> .....	102
<b>Figura 46.</b> Difratoograma das amostras Np1 (-), 2Np1 (-) e 3Np1 (-).....	103
<b>Figura 47.</b> Difratoograma da amostra de SBA-15 utilizada para a obtenção dos híbridos inorgânico-orgânicos.....	104
<b>Figura 48.</b> Micrografias das amostras de SBA-15 não-modificada, antes (a,b) e após (c,d) o processo de calcinação.....	105
<b>Figura 49.</b> Efeito da pré-hidrólise de TEOS da amostra SBA-15, obtida por co-condensação.....	106
<b>Figura 50.</b> Micrografias da amostra 2Ntp.....	107
<b>Figura 51.</b> Imagens de microscopia de transmissão e transformadas de Fourier (inseridas) para amostras de SBA-15 antes da funcionalização.....	108
<b>Figura 52.</b> Isoterma de adsorção e distribuição de poros (inserido) da matriz SBA-15, utilizada na preparação dos híbridos funcionais.....	113
<b>Figura 53.</b> Curva termogravimétrica e derivada da amostra de SBA-15 antes da remoção do polímero P123 (A).....	115
<b>Figura 54.</b> Curva termogravimétrica e derivada da amostra de SBA-15 após (B) o processo de remoção do direcionador por calcinação.....	116
<b>Figura 55.</b> Curvas termogravimétricas das amostras Np1 (-), 2Np1 (-) e 3Np1 (-).....	117

<b>Figura 56.</b> <i>Curvas termogravimétricas das amostras Ntp (—), 2Ntp (—) e 3Ntp (—)</i> .....	119
<b>Figura 57.</b> <i>Espectros na região do infravermelho das amostras Np1 (—), 2Np1 (—) e 3Np1 (—)</i> .....	122
<b>Figura 58.</b> <i>Espectros na região do infravermelho das amostras Np2 (—), 2Np2 (—) e 3Np2 (—)</i> .....	123
<b>Figura 59.</b> <i>Espectros na região do infravermelho das amostras Ntp (—), 2Ntp (—) e 3Ntp (—)</i> .....	124
<b>Figura 60.</b> <i>Espectros de RMN de <sup>13</sup>C das amostras Np1 (—), 2Np1 (—) e 3Np1 (—)</i> .....	126
<b>Figura 61.</b> <i>Espectro de RMN de <sup>13</sup>C da amostra Np2</i> .....	127
<b>Figura 62.</b> <i>Espectro de RMN de <sup>13</sup>C da amostra Ntp</i> .....	128
<b>Figura 63.</b> <i>Espectro de RMN de <sup>29</sup>Si da SBA-15 não modificada</i> .....	129
<b>Figura 64.</b> <i>Espectros de RMN de <sup>29</sup>Si das amostras Np1 (—), 2Np1 (—) e 3Np1 (—)</i> .....	130
<b>Figura 65.</b> <i>Espectros de RMN de <sup>29</sup>Si das amostras Ntp (—), 2Ntp (—)</i> .....	131
<b>Figura 66.</b> <i>Isotermas de sorção dos íons Cu<sup>2+</sup> (A), Cd<sup>2+</sup> (B) e Pb<sup>2+</sup> (C) para as amostras contendo a tiocarbamida Ntp (—), 2Ntp (—) e 3Ntp (—)</i> .....	133
<b>Figura 67.</b> <i>Gráfico de barras da capacidade máxima de sorção para as sílicas estruturadas por P123, para cobre (■), cádmio (■) e chumbo (■)</i> .....	135



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), grau de funcionalização (G), calculado através do teor de nitrogênio e razões C/N e C/S das amostras Nd, 2Nd, 3Nd, Ntd, 2Ntd e 3Ntd.....	53
<b>Tabela 2.</b> Correlações entre os percentuais de C/N e C/S e comparação entre os resultados experimentais ( $C/N_{exp}$ e $C/S_{exp}$ ) e calculadas ( $C/N_{calc}$ e $C/S_{calc}$ ).....	55
<b>Tabela 3.</b> Diâmetro (Dp), volume de poros (Vp) e área superficial (S) dos materiais utilizando dodecilamina como direcionador.....	55
<b>Tabela 4.</b> Intervalos de temperatura e respectivos percentuais de perda de massa da família de amostras estruturadas por dodecilamina.....	60
<b>Tabela 5.</b> Valores de Nf ( $mmol\ g^{-1}$ ), $N^S$ ( $mmol\ g^{-1}$ ) e $R^2$ para o ajuste não-linear dos experimentos de sorção de $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ pelos materiais Ntd, 2Ntd e 3Ntd.....	71
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros termodinâmicos de efeito térmico ( $\Delta_{inh}$ ), entalpia ( $\Delta H$ ), logaritmo neperiano de K ( $\ln K$ ), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) para as amostras Ntd, 2Ntd e 3Ntd.....	72
<b>Tabela 7.</b> Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), grau de funcionalização (G) e razões C/N e C/S das amostras Nc, 2Nc, 3Nc, Ntc, 2Ntc e 3Ntc.....	78
<b>Tabela 8.</b> Correlações entre os percentuais de C/N e C/S e comparação entre os resultados experimentais ( $C/N_{exp}$ e $C/S_{exp}$ ) e calculadas ( $C/N_{calc}$ e $C/S_{calc}$ ) para os materiais estruturados por CTAB.....	79
<b>Tabela 9.</b> Parâmetro de cela ( $a_0$ ), diâmetro de poros (Dp), volume de poros (Vp) e área superficial específica ( $S_{BET}$ ) dos materiais arquitetados por CTAB.....	80

<b>Tabela 10.</b> Percentuais de perdas de massa e respectivos intervalos de temperatura para as sílicas direcionadas pelo surfactante CTAB.....	84
<b>Tabela 11.</b> Valores de $N_f$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ ), $N^S$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e $R^2$ para o ajuste não-linear dos experimentos de sorção de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ pelos materiais Ntc, 2Ntc e 3Ntc.....	96
<b>Tabela 12.</b> Parâmetros termodinâmicos de efeito térmico ( $\Delta_{inh}$ ), entalpia ( $\Delta H$ ), logaritmo neperiano de K ( $\ln K$ ), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) para as amostras Ntc, 2Ntc e 3Ntc.....	97
<b>Tabela 13.</b> Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), grau de funcionalização (G), calculado com base no percentual de nitrogênio e razões C/N e C/S das amostras obtidas por co-condensação (Np1, 2Np1, 3Np1) e pós-funcionalização (Np2, 2Np2, 3Np2, Ntp, 2Ntp e 3Ntp).....	110
<b>Tabela 14.</b> Correlações entre os percentuais de C/N e C/S e comparação entre os resultados experimentais ( $C/N_{exp}$ e $C/S_{exp}$ ) e calculadas ( $C/N_{calc}$ e $C/S_{calc}$ ) para os materiais estruturados por P123.....	111
<b>Tabela 15.</b> Parâmetro de cela ( $a_0$ ), diâmetro de poros ( $D_p$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e área superficial ( $S_{BET}$ ).....	114
<b>Tabela 16.</b> Percentuais de perdas de massa e respectivos intervalos de temperatura para as sílicas direcionadas pelo surfactante P123.....	120

**Tabela 17.** Valores de  $N_f$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $N^S$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $R^2$  para o ajuste não-linear dos experimentos de sorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelos materiais  $N_{tp}$ ,  $2N_{tp}$  e  $3N_{tp}$ .....136

**Tabela 18.** Parâmetros termodinâmicos de efeito térmico ( $\Delta_{inh}$ ), entalpia ( $\Delta H$ ), logaritmo neperiano de  $K$  ( $\ln K$ ), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) para as amostras  $N_{tp}$ ,  $2N_{tp}$  e  $3N_{tp}$ .....137



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

---

<b>SiO<sub>2</sub></b>	Sílica
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>HMS</b>	Hexagonal mesoporous sílica
<b>MCM</b>	Mobil composition of matter
<b>SBA</b>	Santa Barbara Amorphous
<b>t</b>	Tiocarbamida
<b>d</b>	Dodecilamina
<b>c</b>	Brometo de cetiltrimetilamônio – ctab
<b>p</b>	Copolímero tribloco P123
<b>N</b>	3-aminopropiltiretoxisilano
<b>2N</b>	N-trimetoxipropilsililetilenodiamina
<b>3N</b>	N-trimetoxipropilsililrietilenodiamina
<b>Nt</b>	Silano 2N + reação com t
<b>2Nt</b>	Silano 2N + reação com t
<b>3Nt</b>	Silano 2N + reação com t
<b>Nd</b>	Sílica estruturada por d contendo N
<b>2Nd</b>	Sílica estruturada por d contendo 2N
<b>3Nd</b>	Sílica estruturada por d contendo 3N
<b>Ntd</b>	Sílica estruturada por d contendo Nt
<b>2Ntd</b>	Sílica estruturada por d contendo 2Nt
<b>3Ntd</b>	Sílica estruturada por d contendo 3Nt
<b>Nc</b>	Sílica estruturada por c contendo N
<b>2Nc</b>	Sílica estruturada por c contendo 2N
<b>3Nc</b>	Sílica estruturada por c contendo 3N
<b>Ntc</b>	Sílica estruturada por c contendo Nt
<b>2Ntc</b>	Sílica estruturada por c contendo 2Nt
<b>3Ntc</b>	Sílica estruturada por c contendo 3Nt
<b>Np1</b>	Sílica estruturada por p contendo N (co-condensação)
<b>2Np1</b>	Sílica estruturada por p contendo 2N (co-condensação)
<b>3Np1</b>	Sílica estruturada por p contendo 3N (pós-funcionalização)
<b>Np2</b>	Sílica estruturada por p contendo N (pós-funcionalização)
<b>2Np2</b>	Sílica estruturada por p contendo 2N (pós-funcionalização)
<b>3Np2</b>	Sílica estruturada por p contendo 3N (pós-funcionalização)
<b>Ntp</b>	Sílica estruturada por p contendo Nt (pós-funcionalização)
<b>2Ntp</b>	Sílica estruturada por p contendo 2Nt (pós-funcionalização)
<b>3Ntp</b>	Sílica estruturada por p contendo 3Nt (pós-funcionalização)
<b>IV-FT</b>	Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>N<sup>s</sup></b>	Número de mols necessários para a monocamada

---

---

$N^f$	Número de mols fixados na matriz após o equilíbrio
$C_s$	Concentração do sobrenadante no equilíbrio
$b$	Parâmetro relacionado à constante de equilíbrio
$R^2$	Coefficiente de determinação
$\Sigma Q$	Somatório do efeito térmico resultante
$\Sigma Q_t$	Somatório do efeito térmico da titulação
$\Sigma Q_d$	Somatório do efeito térmico da diluição
$\Delta_r H$	Entalpia resultante do processo interativo
$\Delta_{mono} H$	Entalpia de formação da monocamada
$X$	Fração molar
$\Delta H$	Varição de entalpia
$\Delta G$	Varição de energia de Gibbs
$\Delta S$	Varição de entropia

---



## 1. Introdução

### 1.1. Introdução aos materiais mesoporosos

A classe de materiais mesoporosos tem sido desenvolvida há mais de duas décadas, onde a utilização de direcionadores iônicos e não-iônicos era responsável pela ordenação do arranjo poroso da mesoestrutura. A mesoescala é definida pela IUPAC através da faixa de diâmetro de poros entre 2-50 nm, cujas classificações abaixo e acima destes valores são microporosos e macroporosos, respectivamente [1].

O desenvolvimento dessa classe de materiais mesoporosos está fortemente relacionado com a nova demanda de aplicações em vários campos como sorção, separação, catálise, liberação controlada de fármacos, sensores, fotônica e nanodispositivos. Tais atividades requerem materiais porosos ordenados com estruturas altamente versáteis e com total controle sistemático sobre a arquitetura de poros desses sólidos. Em geral, estes materiais devem apresentar alta eficiência na escala de poucos nanômetros. Para atender estas exigências, os materiais devem apresentar cavidades que atuem como nanoreatores e que também acomodem determinados compostos nas mesmas. Zeólitas ou materiais microporosos que apresentam diâmetro médio de poros em torno de 1,2 nm e apesar de apresentarem propriedades catalíticas bastante interessantes, possuem algumas limitações devido às características porosas de sua estrutura [2-5].

Na realidade os materiais mesoporosos são desenvolvidos desde meados dos anos 80, através do estudo de argilas pilarizadas, que são mesoporosas. Porém, seus poros retangulares não são facilmente acessados pelas espécies químicas de interesse, além disso, estas argilas não apresentam o mesmo controle de parâmetros de porosidade do material. Ainda, a distribuição de tamanho dos poros é bastante larga e o arranjo é desordenado, pois ainda não havia estudos de estruturas direcionadoras na formação desses materiais [6]. No início da década de 90, cientistas japoneses e da companhia Mobil<sup>®</sup> publicaram separadamente a síntese de sílicas mesoestruturadas [7-9]. O grupo da divisão de catálise da Mobil<sup>®</sup> apresentou uma série de sílicas e aluminossilicatos estruturados por surfactantes predominantemente catiônicos, cujo arranjo de poros apresentava alta organização à curta distância, sendo estes distribuídos uniformemente e também possuíam alta área superficial

específica, além de características intrínsecas da sílica como estabilidade química, mecânica e térmica. Esse arranjo de poros apresentava diâmetro médio que iam da faixa de micro a mesoporos. Esta importante contribuição introduziu o conceito de direcionador, ou seja, utilizava-se um arranjo molecular como molde para que uma estrutura de sílica fosse condensada ao seu redor.

Desse modo, a família de materiais desenvolvida pela Mobil<sup>®</sup>, denominada M41S, apresentava conformações das mesofases nas formas hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50), conforme as condições de síntese, sendo a sigla MCM relativa à denominação *Mobil Composition of Matter* [8,9]. A obtenção das matrizes da família M41S gerou duas publicações em periódicos de alto impacto, provocando o interesse de uma série de grupos de pesquisa, que embarcaram nesta sólida idéia de produzir materiais estruturados através de surfactantes.

Após a excelente receptividade do assunto pela comunidade, novos materiais mesoporosos foram desenvolvidos, como por exemplo, a família SBA, que é sigla para *Santa Barbara Amorphous*, que se utiliza de co-polímeros do tipo bloco, compostos de unidades monoméricas de polietileno e polipropileno. As sílicas como SBA-15 e SBA-16 originaram a um arranjo de poros com diâmetros superiores aqueles observados para os materiais da família M41S [10,11]. O grande diferencial dessa classe é quanto ao aumento da espessura da parede porosa, conferindo maior rigidez e estabilidade à rede inorgânica.

Do ponto de vista tecnológico, essas matrizes tornaram-se tão estabelecidas e importantes que as sílicas do tipo MCM-41 e SBA-15 são utilizadas como padrões no desenvolvimento e aperfeiçoamento de teorias de análise de nitrogênio. Esta técnica de caracterização é empregada na determinação da área superficial, distribuição de tamanho de poros, volume de poros e análise de microporosidade intrínseca [9,10].

Como mencionado anteriormente, a gama de aplicações de sílicas híbridas mesoporosas é uma consequência da possibilidade de controlar as propriedades de tamanhos de poros e área superficial variando-se parâmetros de síntese, que é uma característica da versatilidade do processo sol-gel [12-15]. Através do constante aprimoramento das condições de síntese e utilização de novos compostos como agentes direcionadores, as sílicas mesoporosas ganharam uma posição de destaque na literatura, sendo aplicadas a um amplo espectro de atividades. Algumas que podem ser destacadas são

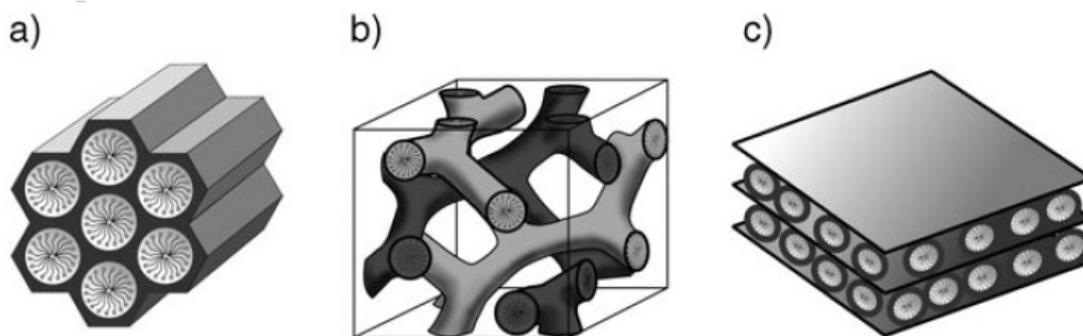
em processos de sorção de metais tóxicos e corantes, catálise, cromatografia, sensores, dispositivos ópticos, liberação controlada de fármacos etc [16-25]. Contudo, estes fascinantes materiais despertam cada vez mais o interesse em desvendar intrigantes mecanismos de formação e estruturas, juntamente com a utilização de novos compostos direcionadores, ampliando o ramo de aplicações.

## 1.2. Formação de Sílicas Mesoporosas

### 1.2.1. Agentes Direcionadores - Surfactantes e Polímeros

O princípio de obtenção dos sílicas mesoporosas é baseado na condensação de uma fonte de silício em torno de uma estrutura ordenada em solução. Os responsáveis por essas estruturas também denominadas de cristal líquido do direcionador (*LCT – liquid crystal template*) são os surfactantes, que são compostos de caráter anfifílico, apresentando, em geral, uma extremidade hidrofílica e a outra sendo uma cauda hidrofóbica constituída de átomos de carbono [8,9].

Em meio aquoso, essas moléculas tendem a reduzir a tensão superficial e minimizar a energia do sistema, formando, então, arranjos denominados micelas. A formação de agregados micelares ocorre quando a concentração ultrapassa à chamada concentração micelar crítica (cmc) [26]. A partir daí, as micelas esféricas são inicialmente formadas e o aumento da concentração de surfactante no meio pode gerar outras conformações, como agregados cilíndricos, que sob certas condições dão origem às mesofases hexagonal, cúbica e lamelar, por exemplo [27], como mostra a Figura 1.



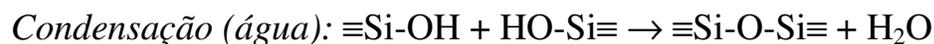
**Figura 1.** Estruturas hexagonal-MCM-41 ( $p6mm$ ) (a), cúbica-MCM-48 ( $Ia3d$ ) (b) e lamelar-MCM-50 ( $p2$ ) (c) obtidas para a família M41S.

Outras espécies também podem ser utilizadas como direcionadores, tais como aminas de cadeias longas e co-polímeros bloco, tendo caráter eletrostático ou neutro. Com isso, diversas interações na interface sílica/surfactante foram observadas e investigadas a fundo, com o intuito de estabelecer mecanismos de formação desses materiais [28-30].

Contudo, o grande progresso dos grupos que se dedicam ao desenvolvimento de materiais mesoporosos não teria ocorrido sem os estudos paralelos do comportamento de soluções de surfactantes. A investigação do comportamento dessas espécies em meio aquoso é tão interessante quanto complexa. Assim, técnicas avançadas de caracterização como uso da radiação síncrotron, que monitora transições entre as mesofases, tornou-se rotineira para ajudar a descrever com precisão como essas espécies poderiam estar conformadas de acordo com certas condições experimentais [31,32].

### 1.2.2. Polimerização da Sílica

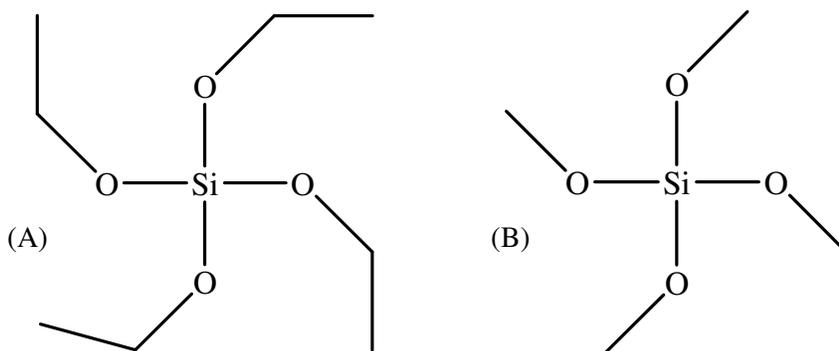
Inicialmente, ocorre a formação do sol, que consiste em uma suspensão coloidal, que forma então o gel, dando início à polimerização de monômeros de sílica, constituindo uma rede contínua. Esta sequência de etapas descreve o conhecido processo sol-gel. Espécies monoméricas simples derivadas, geralmente, de alcóxidos tetrafuncionais, Si-(OR)<sub>4</sub>, como tetraetilortossilicato (TEOS), são utilizadas para a formação de sílica mesoporosa. Porém, outras fontes de silício como silicato de sódio ou sílica gel, podem ser utilizadas como precursores [33]. Em meio aquoso, os alcóxidos primeiramente hidrolisam e depois sofrem a polimerização, formando a rede consistida por átomos de silício e oxigênio ligados, gerando espécies siloxano (Si-O-Si). A sequência de equações descreve as reações do processo sol-gel:



sendo R é um grupo alquil. A forma monomérica de ácido silícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , consiste em um ácido fraco, existindo em soluções aquosas diluídas, cuja polimerização é iniciada com o aumento da concentração, cuja condensação ocorre, em muitos casos, antes da hidrólise ser completada. A taxa de hidrólise varia dependendo da espécie de alcóxido envolvida, ou seja, quanto maior a ramificação dessa espécie, menor é a velocidade de hidrólise. Alguns artifícios como coordenar um ligante de acetilacetato aos alcóxidos mais reativos também retardam a hidrólise [34].

A polimerização ocorre tanto em catálise ácida quanto básica. Em condições ácidas, a protonação das espécies OR ou OH ocorre prontamente. Já em meio básico, os ânions hidroxila ou silanolato atacam o átomo de silício diretamente, sendo ambas as rotas catalíticas altamente dependentes do pH, sendo que o ponto isoelétrico da sílica é em torno de  $\text{pH} = 2$ . Assim, a polimerização da rede pode ser controlada pelo solvente, pH, por catalisadores etc e alguns deles são bastante conhecidos como ácidos minerais, amônia, KF, HF. Os ânions fluoreto tem se mostrado um bom catalisador na formação de materiais mesoporosos, conduzindo à altas taxas de reação e melhorando a ordem estrutural [33].

A fonte de silício utilizada neste trabalho foi o tetraetilortossilicato (TEOS) e a Figura 2 mostra as estruturas das fontes de silício mais usuais, que resultam na formação de etanol e metanol, respectivamente para TEOS e tetrametilortossilicato, TMOS.



**Figura 2.** Tetraetilortossilicato (TEOS) (A) e tetrametilortossilicato (TMOS) (B): fontes de silício mais comuns na formação de materiais mesoporosos.

### 1.2.3. Sílica Mesoporosa Formada por Direcionadores Iônicos

O trabalho pioneiro sobre sílicas mesoporosas utilizou surfactantes catiônicos como o brometo, ou cloreto, de cetiltrimetilamônio ( $C_{16}TAB$  e  $C_{16}TAC$ ), gerando estruturas hexagonais em duas dimensões (2D-hexagonal), pertencente ao grupo  $p6mm$ , denominada anteriormente por MCM-41 [8,9].

Os materiais da família M41S foram sintetizados em condições básicas do meio. Como mencionado anteriormente, o ponto isoelétrico da sílica é em torno de  $pH = 2$ , o que significa que a superfície estará carregada negativamente em  $pH$  altos, conduzindo à interações eletrostáticas entre a sílica e o surfactante, no caso das espécies catiônicas.

### 1.2.4. Sílica Mesoporosa Formada por Direcionadores Não-iônicos

Os primeiros trabalhos que utilizaram surfactantes não-iônicos produziram materiais desordenados, com canais de poros irregulares (*worm-like structures*) [35-37]. Porém, esses processos evoluíram, sendo otimizados e gerando materiais altamente ordenados. Nesse caso as interações envolvidas não podem ser eletrostáticas, sendo predominantes, então, as interações de hidrogênio e principalmente van der Waals.

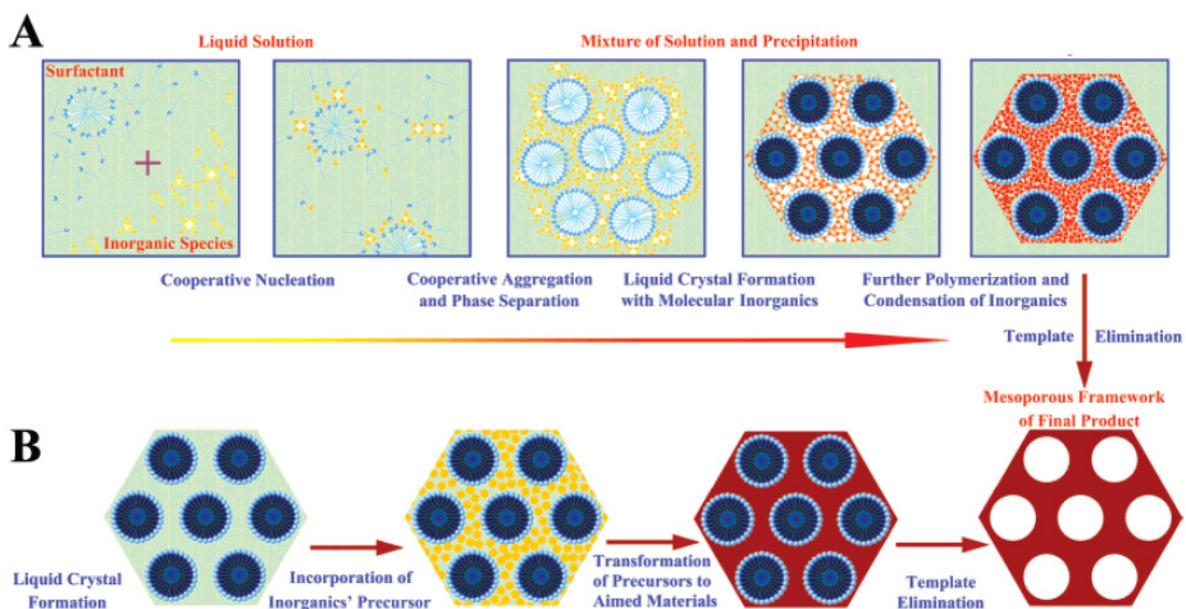
Em 1998, um grupo de pesquisa de Santa Barbara publicou a formação de sílicas mesoestruturadas nas fases hexagonal, cúbica e lamelar aplicando surfactantes oligoméricos de óxido de alquil-etileno, utilizando-se também de co-polímeros do tipo bloco (polietileno, polipropileno) [10,11]. Foi observado que ao utilizarem surfactantes menores, conseguiam a mesma faixa de tamanho de poros daquela observada para direcionadores catiônicos, com um pequeno acréscimo na espessura de parede do material. Porém, os co-polímeros utilizados produziram materiais com diâmetro de poro maior e também paredes porosas mais espessas.

### 1.2.5. O Mecanismo de Formação

O estudo dos mecanismos de formação desses materiais vem sendo desenvolvido, utilizando-se de diversas técnicas para monitorar a variação do sistema com o decorrer da

reação. Recentemente, até técnicas calorimétricas foram utilizadas de modo a propor inovações desses mecanismos [38]. Assim, através de uma curva de potência *versus* tempo houve uma tentativa de esclarecer novos fenômenos envolvendo a obtenção de sólidos mesoporosos.

Os mecanismos mais aceitos atualmente são os chamados auto-organização cooperativa (*cooperative self-assembly*) e por direcionador de cristal líquido (*LCT - liquid crystal template*) [33], conforme mostra a Figura 3. Assim, esses mecanismos tem se mostrado bastante efetivos na preparação de sílicas mesoporosas [39,40].



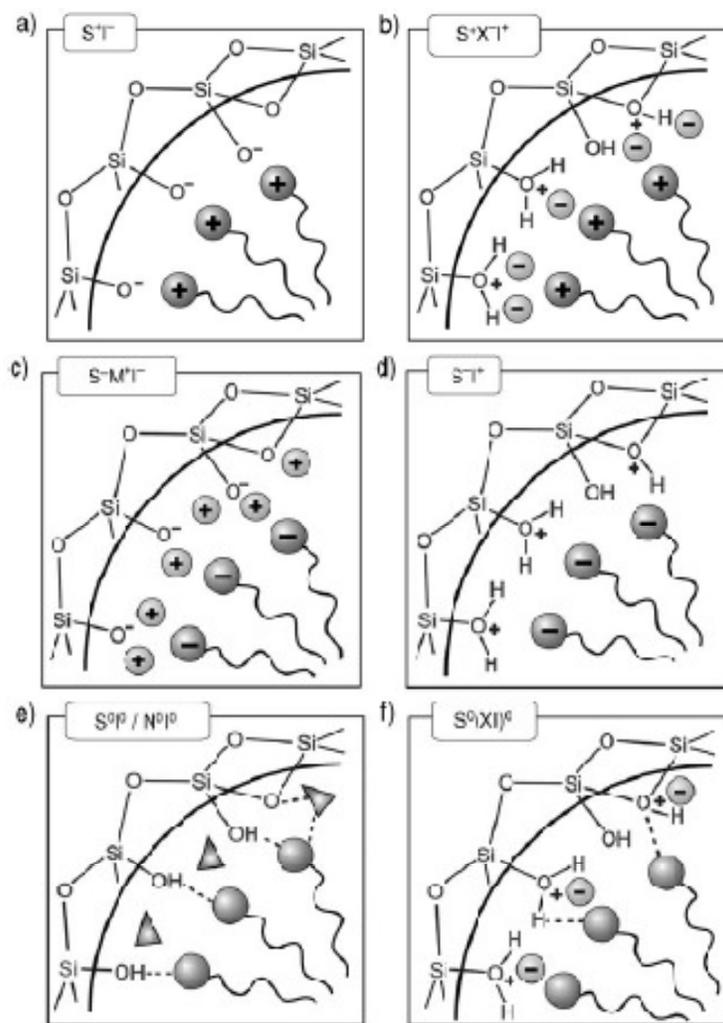
**Figura 3.** Mecanismos de obtenção de materiais mesoporosos através dos processos de auto-organização cooperativa (A) e direcionador de cristal líquido (B) [33].

Os mecanismos apresentados podem parecer intuitivos, mas são extremamente complicados. A eficiência desses processos se deve às interações favoráveis que acontecem na interface silicato/surfactante. Por isso é importante abordar as interações envolvidas nessa formação para compreender melhor as características estruturais desses materiais.

A criação de matrizes porosas nanoestruturadas a partir de uma formação micelar de surfactante envolve interessantes mecanismos de formação, sendo que a maioria dos trabalhos nesta área utiliza-se de surfactantes iônicos. A polimerização da sílica sob condições básicas gera interações atrativas entre o surfactante, positivamente carregado e a rede inorgânica em crescimento, carregada negativamente. Estas interações conduzem à

reorganização das moléculas de surfactante, que vão de agregados de micelas esféricas, por exemplo, para arranjos cilíndricos, que se empacotam na conformação hexagonal [8,9,41].

As interações que regem o mecanismo de formação desses sólidos podem ser de origem eletrostática, van der Waals ou ligações de hidrogênio, conforme mostra a Figura 4.



**Figura 4.** Interações presentes na interface sílica/surfactante para a formação da estrutura ordenada, utilizando direcionadores catiônicos (a,b), aniônicos (c,d) e neutros (e,f) [42].

Devido às diferentes condições do meio reacional, as espécies podem interagir entre si, sempre de modo favorável, isto é, mesmo que as cargas da sílica e do surfactante sejam iguais. Esta aparente incoerência é usualmente contornada utilizando-se contra íons para que as cargas sejam equilibradas, permitindo então, as interações desejáveis para a formação da estrutura.

A Figura 4 mostra as possibilidades de interações que atuam na formação das sílicas mesoporosas, como mostrado em (a,b), quando um direcionador catiônico é utilizado, onde em (a) tem-se o meio básico e em (b) o meio ácido. Em ambos os casos as interações são de origem eletrostática, porém, no caso (b) é necessária a presença de uma contra-íon, usualmente um haleto, para manter as interações efetivas nessa interface. As letras que denominam o mecanismo significam S – surfactante, I – espécie inorgânica e X – mediador. Portanto os caminhos de formação a serem seguidos por (a) e (b) nestas condições são  $S^+I^-$  e  $S^+X^-I^+$ , respectivamente.

Nos casos (c) e (d) a situação é semelhante, porém, agora o surfactante é aniônico, necessitando agora um mediador de carga quando o meio for básico. Nessa situação, a espécie  $M^+$  é responsável pelo balanço das cargas. Assim, os meios de obtenção de (a-d) promovem essencialmente interações eletrostáticas.

Contudo nos casos (e) e (f), as interações ocorrem por ligações de hidrogênio, onde  $S^0$  – amina de cadeia longa; e  $N^0$  – polímero do tipo PEO (polietileno), por exemplo. Nesta nova situação, espécies de sílica sem carga ( $S^0I^0$ ) ou pares de íons [ $S^0(IX)^0$ ] podem originar a formação de sílicas mesoporosas. Porém, além das ligações de hidrogênio, pode haver também interações hidrofóbicas, cuja origem ainda não está totalmente esclarecida.

Estes métodos compreendem a classe dos chamados endodirecionadores, também chamados de *soft-matter template*. Para o método de exotemplate, também denominado *nanocasting*, o próprio sólido poroso é utilizado como direcionador e não mais um surfactante. Esse último tem sido aplicado com sucesso na formação de carbonos mesoporosos, que utilizam SBA-15, por exemplo, como molde da estrutura final, que é dissolvido utilizando HF, gerando um negativo da estrutura hexagonal do sólido direcionador [42,43].

### 1.3 Métodos de Obtenção

Existem diversas estratégias sintéticas para a obtenção de matrizes mesoporosas nanoestruturadas, porém a mais convencional tem sido a utilização do processo sol-gel através de síntese hidrotérmica. Esse método consiste na pré-hidrólise da fonte de silício, que em seguida é transferida para um recipiente de teflon, envolto em uma camisa de aço-

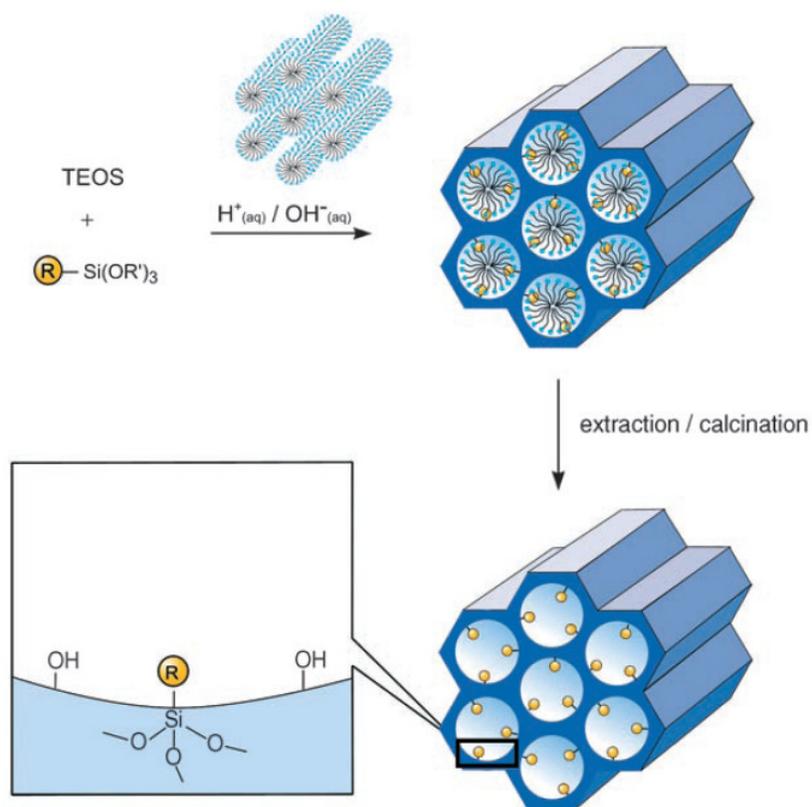
inoxidável. A esse conjunto denomina-se autoclave, cuja agitação mecânica é substituída pela térmica devido ao aumento de pressão no recipiente, que é mantido, geralmente, entre 373-378 K. Na literatura é comum encontrarmos a denominação condições estáticas, sem que seja mencionado o uso de autoclave no sistema, porém, a presença desse termo implica na utilização da mesma na síntese desses sólidos. O tratamento hidrotérmico otimiza a síntese, isto é, reduz o tempo da etapa de envelhecimento, que constitui longos períodos (dias) pelo processo sol-gel convencional [44,45].

As matrizes mesoporosas organofuncionalizadas são obtidas principalmente pelas rotas de co-condensação, que envolve uma etapa de preparação, ou pós-funcionalização, conhecida como *post-grafting*, através de duas etapas experimentais [46]. Ambos os processos possuem vantagens e desvantagens, cabendo ao químico decidir qual delas pode gerar melhores resultados em sua rotina.

### 1.3.1. Co-Condensação

Essa rota é utilizada principalmente quando se tem a intenção de obter materiais mesoporosos utilizando um processo mais econômico e limpo, otimizando também os fatores tempo e energia. Assim, a co-condensação, mostrado na Figura 5, produz materiais altamente puros, que é uma característica do processo sol-gel, mas possui algumas ressalvas. Para materiais funcionalizados é preciso adicionar junto à fonte de silício, o organossilano de interesse, porém, existe um compromisso entre a formação da estrutura e a quantidade dos grupos funcionais que podem ser inseridos para que a mesma seja formada. Atualmente, observa-se que razões acima de 20 % dos grupos funcionais prejudicam seriamente a formação da estrutura [47]. Isso provoca uma limitação quanto ao grau de funcionalização possível das matrizes obtidas por esse método.

Na parte ampliada da Figura 5, que mostra o interior dos poros, é possível observar os grupos hidroxila presentes na estrutura antes da modificação, permitindo à condensação de alcóxidos, como mostrado no esquema após a incorporação dos grupos funcionais. A presença e a quantidade de grupos hidroxila está relacionada com a capacidade de imobilização de novos grupos pelo material.



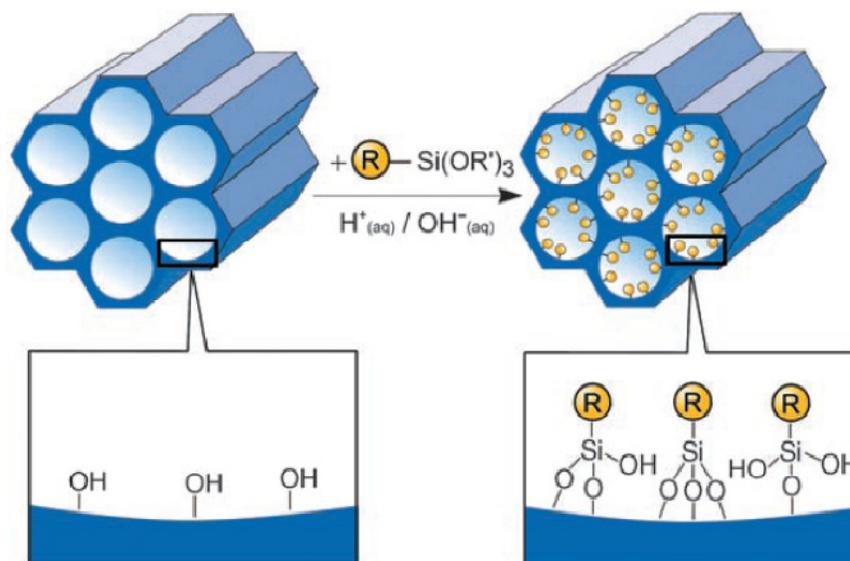
**Figura 5.** Esquema de obtenção de matrizes mesoporosas por co-condensação.

Outro fator importante é quanto à remoção do direcionador, que é realizada por métodos de extração através de refluxo de solvente utilizando vidraria Soxhlet ou outros métodos alternativos à calcinação. Utilizando esta rota não haveria sentido em calcinar os materiais, já que as cadeias pendentes funcionais seriam decompostas pela temperatura.

Contudo, o químico moderno deve direcionar suas atividades para os processos menos energéticos, que utilizam reagentes não-agressivos ao meio ambiente, gerando o mínimo de resíduos possível, criando assim, materiais e tecnologias mais limpas.

### 1.3.2. Pós-Funcionalização

Nesse processo, como mencionado na seção 1.3, duas etapas experimentais são necessárias, considerando os materiais funcionalizados. Em princípio, somente a sílica mesoporosa é obtida, tendo os grupos funcionais incorporados em uma segunda etapa reacional, conforme mostra a Figura 6.



**Figura 6.** Esquema de obtenção de matrizes mesoporosas por pós-funcionalização.

Apesar da Figura 6 ser uma representação esquemática do processo, observa-se que há uma quantidade maior de grupos incorporados à matriz porosa no material final. Como a sílica é obtida na primeira etapa, já ocorreu a formação da estrutura da mesofase. Então, na funcionalização é possível inserir uma quantidade de grupos muito maior, sem prejudicar a ordem estrutural da rede inorgânica.

Outra vantagem dessa rota é a possibilidade de caracterizar a sílica pura, certificando-se da formação da estrutura desejada, para que esta seja funcionalizada na segunda etapa. Ao contrário da co-condensação, isso evita a perda de reagentes caros ou de difícil obtenção, no caso em que a estrutura não seja formada.

Apesar de levar mais tempo, esse método possui um maior controle das etapas, porém, ainda há a remoção do direcionador, que é realizada por calcinação, consumindo mais energia. A seguir, os principais métodos de remoção do direcionador serão discutidos em detalhes, já que é justamente essa etapa que gera a porosidade do material.

### 1.3.3. Remoção do Direcionador

A etapa de remoção do direcionador é de extrema importância, já que é responsável pela porosidade da estrutura. Assim, muitos grupos se dedicam a desenvolver novas

técnicas de extração do direcionador, de modo a se obter a menor perturbação do sistema, preservando o arranjo poroso ordenado.

Os métodos encontrados em mais de 90 % das publicações tem sido a calcinação, quando não há problema em realizá-la, e a extração por solvente, que é realizada em vidraria Soxhlet, como mostra a Figura 7, utilizando etanol, ou por refluxo em solução ácida.



**Figura 7.** Vidraria Soxhlet e sistema utilizado na extração do direcionador por solvente.

A calcinação remove o direcionador com extrema eficiência, mantendo o material livre de impurezas. Mas, provoca uma redução drástica dos grupos hidroxila da superfície porosa, que são de interesse na posterior funcionalização. Alguns autores indicam processos de reidroxilação para promover uma disponibilidade maior de grupos OH [48,49].

Também é bem estabelecido que esse processo causa uma contração da estrutura porosa, modificando o tamanho e distribuição de poros. Por isso, o aquecimento deve ser realizado de maneira bastante controlada, isto é, deve utilizar um equipamento capaz de levar a temperatura a 700 K em torno de 4h, por exemplo. Variações bruscas na rampa de aquecimento podem causar o total colapso da estrutura [50].

Em princípio pode-se pensar que o processo de remoção por solvente provoque menores perturbações na estrutura, porém, isso depende do tipo de interação na interface sílica/surfactante e também do tempo em que o material é submetido ao refluxo. Tanto a extração por etanol quanto por ácido/etanol apresentam eficiência longe de 100 %. De fato, alguns trabalhos reportam que essa eficiência de remoção está em torno de 70 %, porém, quando se utiliza a co-condensação e há grupos funcionais na superfície, a única opção é pagar o preço por utilizar um processo mais limpo [51-54]. Isso não é uma regra e há casos que se observa alto índice de remoção do direcionador por solvente, mas em geral, os materiais assim obtidos apresentam certo grau de contaminação pelo direcionador utilizado.

Ainda outras técnicas podem ser utilizadas para extrair o surfactante e produzir a estrutura porosa. Uma tentativa de sucesso tem sido a utilização de ozônio e radiação ultravioleta para extrair o direcionador, porém o custo dessa técnica é algo discutível. Outra maneira que tem se mostrado bastante eficiente e extremamente rápida é o emprego de radiação microondas. Trabalhos recentes mostram que é possível remover o direcionador de materiais clássicos como MCM-41 e SBA-15 em pouco mais de 10 min [55,56]. Nesse caso, o tempo de aquecimento é reduzido em relação à calcinação, que seu custo pode se tornar justificável, porém, é necessário construir um suporte de quartzo para o processo.

#### 1.4. Híbridos Inorgânico-orgânicos

As sílicas mesoporosas nanoestruturadas discutidas nas seções anteriores constituem a classe de materiais híbridos inorgânico-orgânicos, em que redes inorgânicas são formadas a partir da hidrólise e condensação de um precursor em torno de um arranjo molecular orgânico, cujo mecanismo tem sido comumente chamado de automontagem (ou autoarranjada – do inglês *self-assembly*). Ao primeiro contato com estruturas híbridas inorgânica-orgânicas, surge uma questão inerente: por que combiná-las? Após um estudo mais detalhado, conseguimos alguns bons argumentos para essa resposta, analisando as propriedades desses materiais.

Um dos bons argumentos para começar a responder à pergunta tem origem histórica, mais precisamente no Leste de Chiapas, em Bonampak, México. Em 1946, arqueólogos encontraram paredes contendo pinturas realizadas pela civilização dos Maias

(200-900 d.C.). Os cientistas ficaram impressionados com a vivacidade de algumas cores, principalmente os tons de azul e ocre. Os tons de azul brilhante eram como tinta fresca, recebendo mais tarde o nome de Azul Maia (*Maya Blue*). Esse fato intrigante levou o grupo a pensar sobre a surpreendente durabilidade de tal pigmento. Apesar da deterioração natural das pinturas encontradas nas paredes, por que os tons daquele pigmento azul sobreviveriam por mais de doze séculos, mantendo suas características. De fato, o pigmento Azul Maia é muito resistente, não somente à biodegradabilidade, mas ao ataque de ácidos e álcalis, e ainda solvente orgânicos.

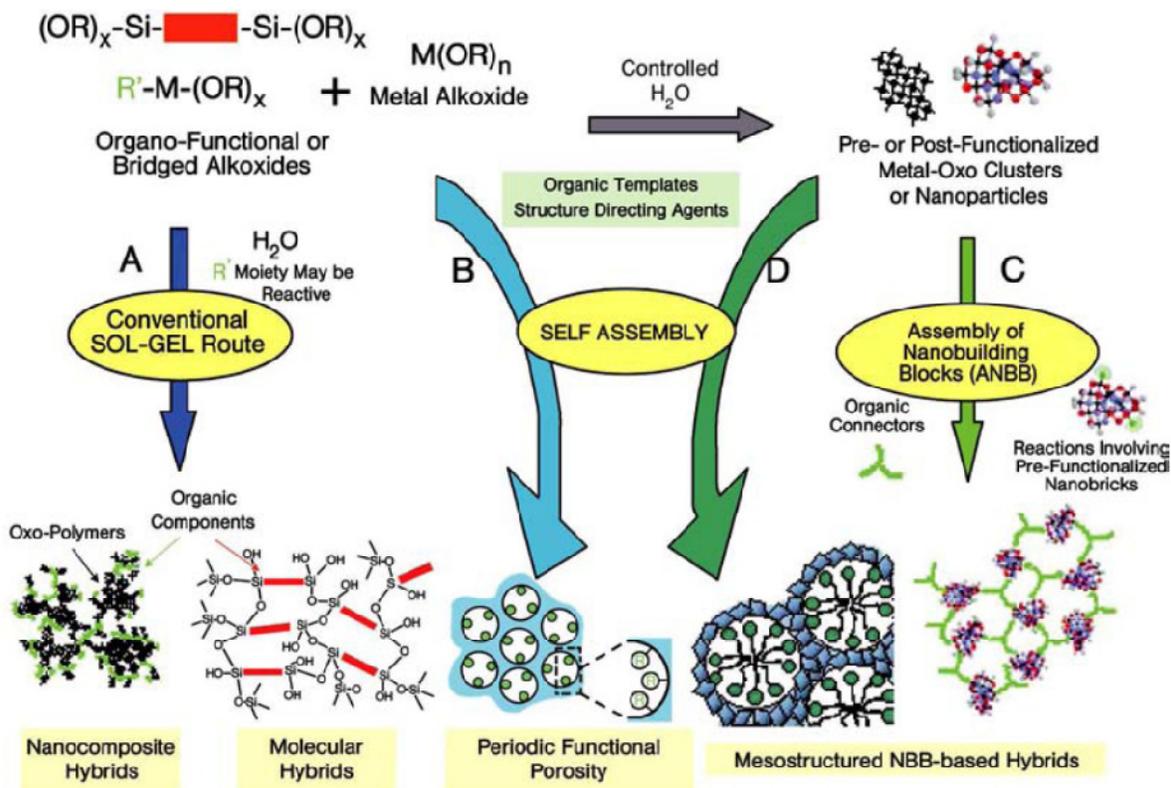
Somente meio século após a descoberta dos arqueólogos, graças à disponibilidade de sofisticadas técnicas analíticas, foi possível desvendar o mistério do pigmento Azul Maia. O pigmento não era um mineral de cobre, nem era originado de rochas marinhas alcalinas como Lazurita, que pertence aos feldspatos e tem característica coloração azul, como se pensava, até então. O Azul Maia é um híbrido inorgânico-orgânico contendo moléculas do corante azul natural conhecido como índigo encapsulado nos canais de um argilomineral conhecido como paligorsquita. Esse material combinava a cor do pigmento orgânico com a resistência do hospedeiro inorgânico, configurando um material sinérgico, contendo propriedades e eficiência melhoradas com relação aos compostos em separado [6].

Após esta breve abordagem histórica, torna-se possível compreender porque espécies inorgânicas e orgânicas são usualmente combinadas. A importância que esses materiais conquistaram é tamanha, que torna óbvia a razão da escolha da imagem apresentada na capa desta tese.

#### 1.4.1. Classificação

Os materiais híbridos são divididos em duas classes principais, de acordo com os tipos de interação entre a espécie orgânica e a inorgânica. A classe I é constituída pelos sistemas cujas ligações são do tipo não-covalentes, caracterizando fracas interações entre as espécies envolvidas como ligações de hidrogênio, van der Waals, interações  $\pi$ - $\pi$  etc. De modo a complementar as interações não consideradas na classe I, a classe II é constituída dos materiais cujas espécies interagem intensamente devido às ligações covalentes e

sistemas ácido-base de Lewis. Assim, a estratégia de obtenção dos híbridos da classe II depende da estabilidade que associam as espécies em questão. Por exemplo, sob condições hidrolíticas  $\text{Si-C}_{\text{sp}^3}$  costumam ser bastante estáveis, sendo utilizados na organofuncionalização de materiais. A Figura 8 mostra um esquema das rotas usuais para obter híbridos inorgânico-orgânicos [57-61].



**Figura 8.** Métodos de obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos.

### 1.5. Modificação de Organossilanos

A formação de um material híbrido inorgânico-orgânico implica em melhorias nas propriedades físico-químicas do composto, com relação às espécies isoladamente. Uma classe muito utilizada como sendo a parte orgânica dos materiais são os alcoxissilanos, que são tetra-alcóxidos de silício que possuem, em geral, curtas cadeias carbônicas como espaçador e grupos funcionais terminais como amino, mercapto, carboxila, tiocianato, vinila etc. Estes agentes são introduzidos na rede inorgânica através de reação de hidrólise

dos grupos metóxi ou etóxi e posterior condensação dos mesmos aos silanóis (Si-OH) disponíveis na superfície da sílica, ou similar.

Embora existam muitos agentes silanizantes disponíveis comercialmente, a possibilidade de modificar as extremidades funcionais com novos ligantes é sempre desafiadora. A incorporação de um ligante contendo outras funções, geralmente, provoca um aumento no desempenho do material para uma dada aplicação. Por exemplo, inserindo-se ligantes que contenham grupos básicos com diferentes basicidade na escala de dureza, obtém-se um material que pode apresentar seletividade quanto a diferentes íons metálicos, que são ácidos de Lewis.

A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura descreve modificações somente com os silanos comerciais, isto é, que não sofreram reações nos grupos funcionais terminais. Nesse sentido, nosso grupo tem trabalhado na modificação desses silanos para incorporação dos mesmos em diversas superfícies como sílica gel, sílica mesoporosa, sólidos lamelares e biopolímeros como quitosana e celulose [62-67].

As reações de modificação de silanos são, em geral, simples em termos experimentais, sendo desenvolvidas principalmente pelas rotas homogênea e heterogênea [68]. O método homogêneo é caracterizado pela síntese do novo silano, ou seja, pela introdução de um ligante de interesse na extremidade do alcóxido na primeira etapa e posterior incorporação em sílica, por exemplo. Nesse caso, há uma preocupação extra em preservar os grupos alcóxidos de modo que não se hidrolisem, para que haja condensação na superfície da sílica na segunda etapa.

A rota heterogênea é mais simples em termos experimentais, pois na primeira etapa, o silano comercial é incorporado à superfície da sílica, gerando um sólido funcionalizado. Esse material é mais facilmente caracterizado e, então, é utilizado na segunda etapa, onde o ligante de interesse reage com a matriz contendo as cadeias funcionais, para que haja a substituição da extremidade do silano pelo ligante desejado.

Em ambas as rotas há utilização de solventes como tolueno, xileno ou N,N'-dimetilformamida (DMF), que se mostram eficientes para esse tipo de sistema. Nesse trabalho foi desenvolvida uma rota sintética de modificação de agentes silanizantes na qual não se utiliza quaisquer solventes. O próprio silano, que se encontra no estado líquido, constitui o meio reacional para reagir com o ligante tiocarbamida [69].

## 2. Aplicações

As matrizes de sílica nanoestruturada mesoporosa têm sido aplicadas com as mais distintas finalidades. Suas características físico-químicas e as infinitas possibilidades de modificação desses materiais, constituindo novos híbridos, colocam esses sólidos em uma posição de destaque no meio científico-tecnológico.

Outro aspecto importante é o fato dessas sílicas serem preparadas, essencialmente, pelo processo sol-gel, que dá grande versatilidade para as aplicações, já que é possível obter materiais na forma de pó, monolitos e filmes finos [70].

Atualmente, estes materiais têm sido utilizados como fases estacionárias, em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), como sensores, geralmente na forma de membranas [71,72]. Também são amplamente aplicados em processos catalíticos [73]. Assim, uma série de reações estratégicas industrialmente pode ocorrer dentro do arranjo poroso ordenado, reduzindo a necessidade de utilizar ácidos inorgânicos nas conversões desses produtos. Além disso, a vida útil desses catalisadores é relativamente longa, tornando o processo mais limpo e de menor custo.

Recentes aplicações de sílicas mesoporosas nanoestruturadas são encontradas em processos de adsorção de gases, por exemplo, em que o CO<sub>2</sub> é adsorvido e retido nos poros [74]. Outra interessante atividade desenvolvida com essas matrizes é o estudo do potencial de adsorção e liberação controlada de fármacos, sendo o mais utilizado o anti-inflamatório ibuprofeno. Trabalhos recentes mostram grandes avanços nesse campo, mostrando que graças às propriedades de alta área superficial e estreita distribuição de tamanho de poros, esses materiais apresentam grande capacidade de adsorção e alto controle sobre a liberação de um dado fármaco. Os resultados também revelam que a eficiência do material é fortemente relacionada com o grau de funcionalização [75,76].

Este trabalho trata da aplicação de sílicas mesoporosas contendo grupos funcionais na remoção de metais tóxicos poluentes Cu, Cd e Pb. O problema da contaminação do ambiente por essas espécies, suas conseqüências e soluções serão discutidos na seção 2.1.

## 2.1. Metais Tóxicos

O problema da contaminação de ar, água e solos por metais poluentes é um dos mais graves desafios do Químico moderno. Por isso, o estudo dos materiais capazes de remover essas espécies do meio é de extrema importância nesse contexto.

Íons metálicos, e também outras variações de suas espécies químicas, possuem um efeito devastador no organismo humano. O fato mais grave se deve ao acúmulo dessas espécies devido à similaridade química com outros íons que participam de processos bioquímicos. Assim, a maioria dos metais tóxicos é capaz de substituir íons como cálcio, causando sérios danos à saúde.

Muitas espécies iônicas de metais tóxicos podem ser citadas como Cr (VI), Mn(IV), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), mas principalmente metilmercúrio, Pb(II), As(III), entre outras. Estes metais são encontrados em águas e solos, provocando sérios problemas à sociedade, cujos cátions são inseridos na cadeia alimentar humana e de animais através de atividades como agricultura, pecuária e mineração. Uma vez inseridos nos ciclos biológicos mencionados, estes elementos dificilmente são eliminados, devido à reatividade dos mesmos, que permitem a substituição química de elementos importantes no organismo, causando problemas. A seguir serão discutidos aspectos específicos dos metais cobre, cádmio e chumbo, que foram utilizados nos experimentos de adsorção e calorimetria deste trabalho.

### 2.1.1. Chumbo

Uma fonte comum de extração do chumbo é a atividade de mineração da galena, PbS, que é extremamente insolúvel, de onde quase todo o chumbo é extraído. Porém, ainda encontram-se diversos processos em que há presença desse elemento, como baterias de automóveis, alguns tipo de soldas e em processos de esmaltagem de cerâmicas. A lixiviação do chumbo presente nas cerâmicas causou no México, graves problemas em crianças que ingeriram alimentos cozidos nesses recipientes [77].

Devido a vários compostos de chumbo apresentarem cor, é importante ter cuidado com a renovação de revestimento de paredes que contém tintas muito antigas. Há alguns

anos houve alta contaminação de chumbo em crianças que ingeriam fragmentos das paredes descascadas, por ter um gosto adocicado. Porém, o chumbo branco foi substituído pelo  $\text{TiO}_2$  [77].

No passado, uma fração considerável do chumbo retido no organismo era aerotransportada, procedente de emissões veiculares, cuja substância nociva era o tetrametilchumbo, que aos poucos foi substituído por etanol. Assim, o óxido de chumbo formado acabou se depositando no solo, águas, portanto, em frutas e vegetais cultivados, entrando na cadeia alimentar, já que este elemento é absorvido pelas plantas.

Grande parte do chumbo contido no organismo se concentra no sangue, porém, quando se atinge a saturação, esse metal penetra nos tecidos macios, inclusive em órgãos, principalmente o cérebro. Finalmente, o chumbo deposita-se nos ossos, substituindo íons  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Pb}^{2+}$ , que são similares quimicamente, causando, em longo prazo, a dissolução dos ossos [77].

Em crianças, o chumbo interfere no desenvolvimento natural do cérebro, causando deficiência de atenção e redução do chamado quociente de inteligência (QI). Pode haver uma diferença entre 4-5 pontos a menos nesse coeficiente, para crianças expostas a níveis elevados de chumbo ( $300 \mu\text{g dm}^{-3}$ ).

### 2.1.2. Cádmio

A maior produção do cádmio deve-se ao fato de ser um subproduto da fusão do zinco, já que os metais ocorrem usualmente juntos. Assim, são encontradas contaminações por esse elemento em áreas adjacentes a fundições de chumbo, zinco e cobre. Uma importante aplicação do cádmio ocorre em baterias recarregáveis de alguns equipamentos eletrônicos, denominadas “Nícad” (níquel-cádmio). Contudo, é importante realizar o descarte adequado desses dispositivos, em função do seu alto potencial de dano ao ambiente [77].

A maioria das pessoas recebe íons cádmio provenientes da dieta alimentar, sendo grande parte da batata, trigo, arroz e outros cereais. Graças à similaridade química com íons zinco, as plantas e o solo também absorvem o cádmio, que foi muito utilizado em fertilizantes fosfatados. Outro fato agravante é dado pela chuva ácida, que diminui o pH do

solo, favorecendo a absorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Um dos mais conhecidos casos de contaminação por cádmio, e principalmente metilmercúrio, é o da Baía de Minamata, Japão, onde foram observados níveis elevados desses elementos em solos e hortaliças, provocando sérios danos à população local [77].

Causando problemas gravíssimos e análogos aos observados para íons  $\text{Pb}^{2+}$ , o cádmio também substitui íons  $\text{Ca}^{2+}$ , dado a equivalência elétrica e aos respectivos raios iônicos. Essa descalcificação torna os ossos progressivamente porosos, causando fraturas e colapsos [77].

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 um armazenamento do elemento tóxico, principalmente nos rins e fígado, confirmado por estudos de exposição crônica ao cádmio, que observou o surgimento de doenças renais [77].

### 2.1.3. Cobre

Os íons de cobre, como qualquer outra espécie, está presente no organismo em certa concentração, porém, o excesso desse elemento causa também sérios distúrbios à saúde humana. Algumas doenças como melanoma e artrite reumatóide são relacionadas com o aumento da concentração desse elemento no organismo, também chamado de hipercupremia [77].

A principal fonte de ocorrência desse metal é dada, como nos outros casos, pela atividade mineradora. Alguns dos principais problemas de contaminação por excesso de concentração de cobre é a presença do mesmo em água potável e bebidas alcoólicas [78].

## 2.2. Sorção

Devido aos graves problemas causados por estas e outras espécies tóxicas, há uma necessidade iminente de obtenção de novos materiais que apresentem excelentes propriedades adsorptivas, além de serem de fácil obtenção e custo relativamente baixo. Assim, as matrizes mesoporosas têm mostrado ótimo desempenho nesse campo de aplicação, graças ao grande controle sob os parâmetros de síntese destes materiais. Além disso, grupos funcionais podem ser inseridos na estrutura porosa, conferindo caráter básico e seletividade frente aos metais poluentes em questão [79-82].

Nesse aspecto, os dados de adsorção são ajustados aos modelos matemáticos conhecidos, sendo os mais utilizados o de Langmuir, Langmuir-Freundlich, Avrami, entre outros [83-85]. O modelo de adsorção utilizado neste trabalho, que mostrou um ajuste satisfatório, foi o de Langmuir. Esse modelo foi o grande trabalho da vida de Irving Langmuir, que descreve o comportamento de sistemas de adsorção gás-sólido. Ele contribuiu imensamente no desenvolvimento da Química de Superfícies e das teorias de adsorção de gás, além de muitos outros estudos importantes [86]. Apesar do modelo de Langmuir considerar sistemas gás-sólido, tem sido muito bem aceito na literatura para interfaces líquido-sólido, mostrando bons ajustes de dados. Assim, a equação (1) descreve o modelo de adsorção de Langmuir, através de sua equação modificada:

$$N_f = \frac{N^S b C_s}{1 + b C_s} \quad (1)$$

sendo  $N_f$  é o número de mols fixados na matriz,  $N^S$  é o número de mols necessário para a formação da monocamada,  $C_s$  é a concentração de equilíbrio do sobrenadante e  $b$  está relacionado com a constante de equilíbrio do sistema. Através do parâmetro  $b$  é possível calcular a energia livre de Gibbs do sistema, como mostra a equação (2),

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

em que  $\Delta G$  é energia livre de Gibbs,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura e  $K$  é obtido da regressão da isoterma de adsorção. As isotermas foram ajustadas pelo método de regressão não-linear, devido à melhor precisão desse tipo de ajuste.

### 2.2.1. Regressão Linear versus Não-Linear

Os métodos de regressão linear e não-linear possuem popularidades diferentes, já que o primeiro é conhecido desde o ensino médio e não envolve álgebra complexa. O segundo método é mais interativo, requer algumas escolhas e limitações do cientista para que haja sucesso no resultado final. Para compreender os métodos não-lineares de regressão é preciso um bom conhecimento em álgebra matricial, porém para utilizá-lo não é necessário saber exatamente como isso funciona.

Avaliando os modelos em termos de distorções das incertezas dos dados, pode-se dizer que a regressão linear transforma um conjunto de dados que descreve funções não-lineares, como, por exemplo, uma isoterma, fornecendo uma equação de reta para este conjunto. Através dos coeficientes linear e angular é possível desenvolver os cálculos de capacidade máxima de sorção e determinar os parâmetros termodinâmicos, quando combinam-se estes valores aqueles obtidos por microcalorimetria.

É razoável imaginar que, neste caso, talvez seja melhor aplicar a regressão não-linear aos dados originais, ou seja, que não sofreram modificações, sem forçar o ajuste para a obtenção de uma equação de reta.

Métodos de linearização como gráficos log-log, por exemplo, definitivamente não são a melhor alternativa para obter o ajuste dos dados. O maior problema desses métodos é o fato de causarem distorções no erro experimental. A regressão linear assume que os pontos seguem uma distribuição gaussiana e que o desvio padrão é o mesmo em cada valor de X. Esta afirmação é raramente verdadeira após a transformação dos dados, que geram a forma linearizada. Além disso, tais mudanças alteram as relações entre X e Y. Por exemplo, em um ajuste linear o valor de X é utilizado para calcular Y, violando o princípio do método da regressão linear, em que toda a incerteza está em Y, enquanto X se mantém preciso. Então, minimizar a soma dos quadrados das distâncias verticais com relação a linha do gráfico não faz sentido, uma vez que os erros experimentais são intrínsecos a ambas as direções X e Y [87].

Assim, quando os princípios da regressão linear são violados, os valores derivados da inclinação e interceptação da reta, não representam os valores mais precisos das variáveis de um modelo. Contudo, em muitos casos, os cientistas utilizam o método linear

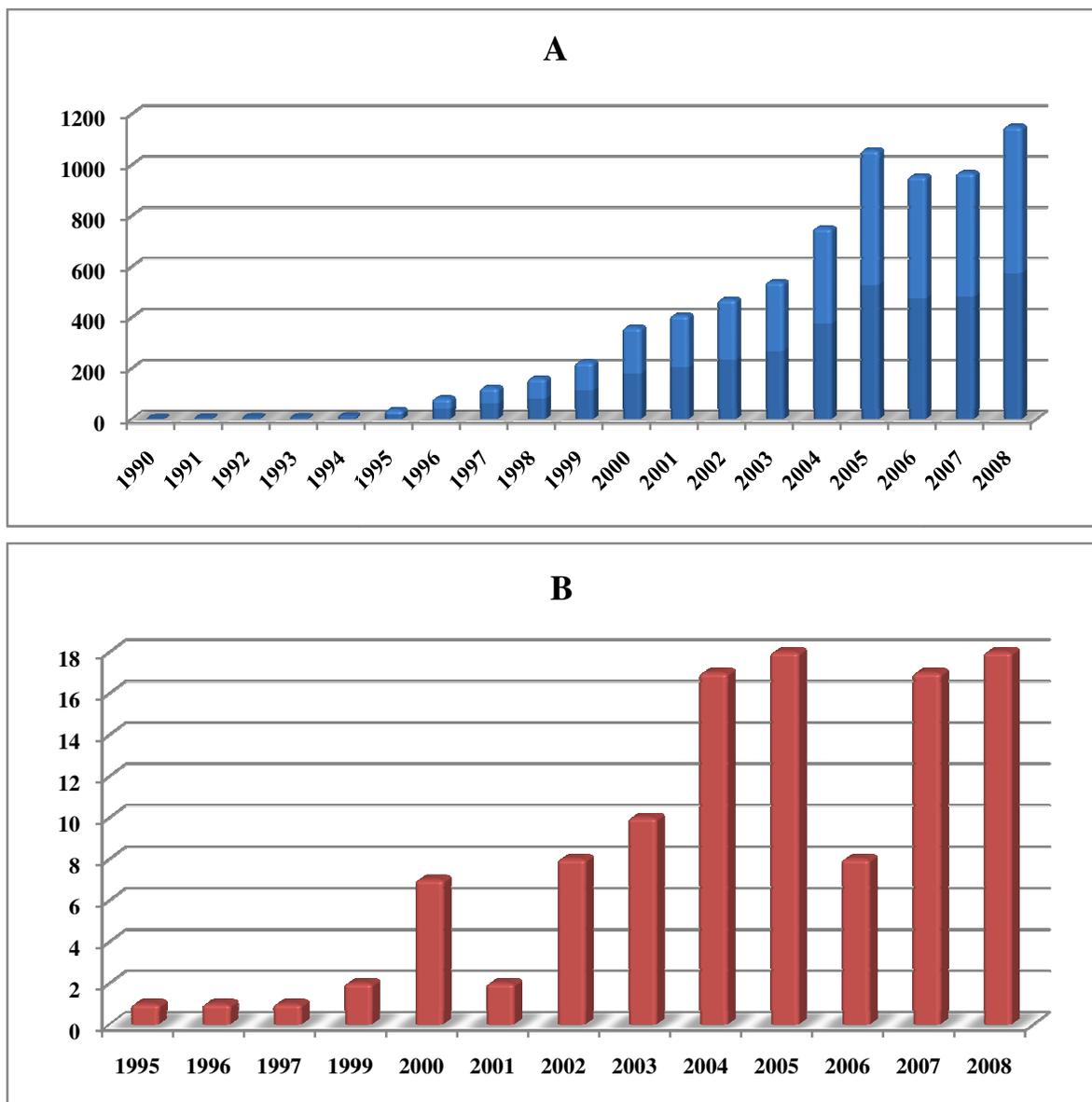
somente para evitar o uso da famigerada regressão não-linear, admitindo a maior dificuldade em lidar com o modelo [87].

Segundo este raciocínio, o modelo de regressão não-linear deve ser preferido na grande maioria dos casos de ajuste de um conjunto de dados. O analista deve estar ciente de que, ao contrário de métodos lineares, a abordagem da regressão não-linear requer uso intensivo de programas computacionais e interatividade com os parâmetros do método. Assim, um cientista cauteloso quanto aos dados experimentais, deve ter o mesmo comportamento para ajustar esses dados ao melhor modelo, refletindo a qualidade dos experimentos na interpretação do resultado final [87].

### *2.3. Calorimetria*

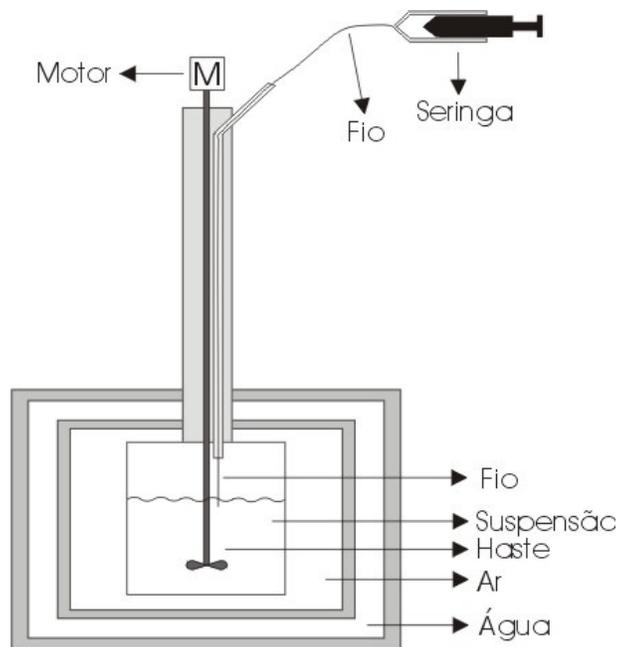
A determinação da energética das interações de íons metálicos em solução com matrizes mesoporosas, por exemplo, é de grande interesse para determinar o quanto um sistema pode ser favorável sobre outro do ponto de vista energético. Esse resultado é obtido, geralmente, de medidas microcalorimétricas, condição em que se realizam titulações dos íons metálicos de interesse sobre os sólidos funcionalizados. Porém, esses dados são bastante escassos na literatura [88], conforme mostra a Figura 9.

Esta representação mostra que a enorme diferença no número de publicações que envolvem e não envolvem calorimetria, utilizando materiais mesoporosos, é claramente devido ao alto grau de dificuldade de se investigar esse tipo de sistema e também da necessidade de equipamentos adequados para tais medidas.



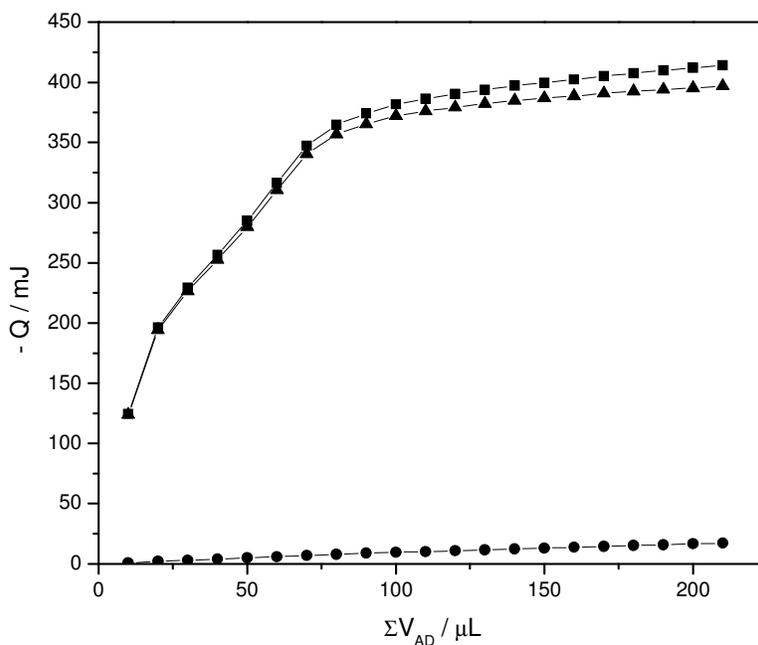
**Figura 9.** Gráficos do número de publicações na linha do tempo, envolvendo sílicas mesoporosas (A, ■) e os mesmos aplicados à calorimetria (B, ■).

Um calorímetro utilizado para estes procedimentos possui um sofisticado sistema de detecção de variação de temperatura. Em geral, é utilizado um modelo do tipo isotérmico, que consiste em um banho controlado rigorosamente ( $\Delta T = 0,05$  K), além de contar com um sistema de termopilhas, que são dispositivos extremamente sensíveis à mínimas variações de temperatura. Um esquema simplificado desse tipo de equipamento é mostrado na Figura 10.



**Figura 10.** Esquema do experimento de titulação microcalorimétrica.

O mecanismo envolvido nas titulações calorimétricas está por conta do efeito térmico de sorção total do processo ( $Q$ ), que é determinado através da diferença do efeito térmico da titulação ( $Q_t$ ) e o efeito térmico de diluição ( $Q_d$ ), conforme mostra a Figura 11.



**Figura 11.** Titulações calorimétricas  $Q$  (▲),  $Q_t$  (■) e  $Q_d$  (●).

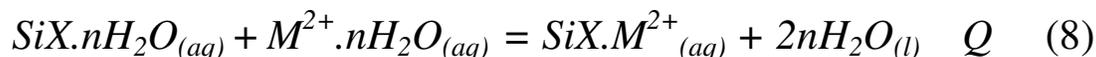
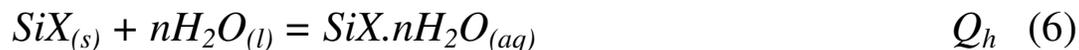
Portanto, a diferença entre os experimentos de titulação da solução do sal metálico sobre a matriz e a titulação desta em água gera a curva do efeito térmico resultante, que é utilizada no tratamento dos dados para enfim determinar a entalpia e entropia do processo [89].

O efeito da matriz em água pode ser, neste caso, considerado nulo, mas de fato não é, pois o efeito térmico de hidratação do sólido é determinado através de outras técnicas calorimétricas como, por exemplo, calorimetria de quebra de ampola [90]. Na titulação calorimétrica é perfeitamente plausível desconsiderar o efeito de hidratação do sólido nos cálculos, pois o equipamento é estabilizado após este evento medindo, portanto, os efeitos térmicos que ocorrem exclusivamente entre a matriz de sílica e a adição de cada alíquota da solução do sal metálico de interesse.

Assim, é necessário realizar um experimento do “branco” do sistema, isto é, o aparato é montado, porém o vaso calorimétrico contém somente água, sem a presença do adsorvato. Ao final é possível criar um gráfico a partir da relação descrita pela equação (5), o somatório do efeito térmico total é descontado do equivalente à diluição:

$$\Sigma Q = \Sigma Q_t - \Sigma Q_d \quad (5)$$

O esquema das equações (6), (7) e (8) descreve o que se passa no vaso calorimétrico, considerando um sistema genérico de um híbrido mesoporoso, SiX, adsorvendo íons metálico  $M^{2+}$



O modelo de Langmuir tem se ajustado de maneira bastante satisfatória para esse tipo de sistema [91-93]. A equação (9) descreve o modelo de adsorção de Langmuir para a calorimetria

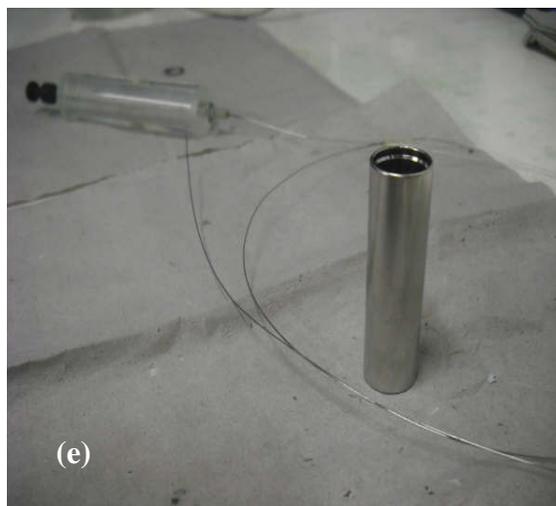
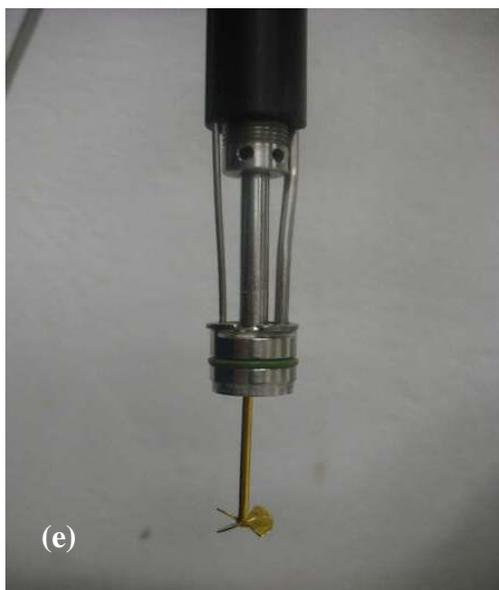
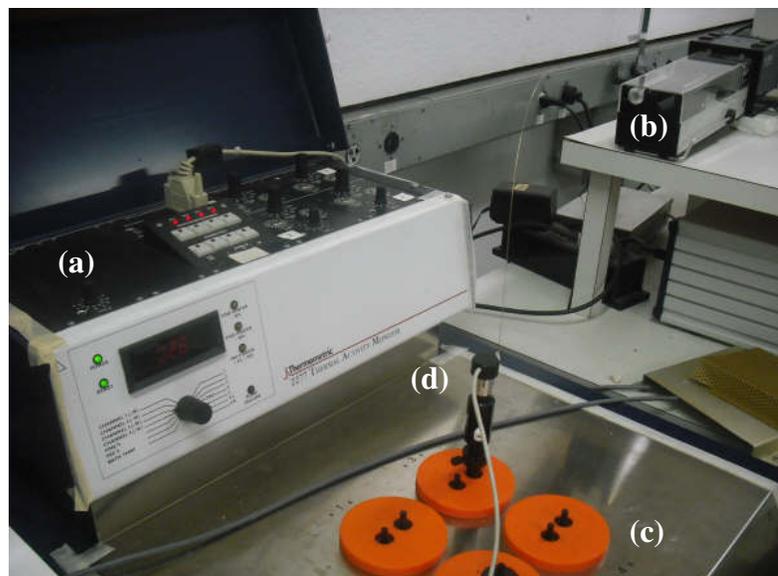
$$\sum \Delta_r H = \frac{\Delta_{mono} H (K - 1) \sum X}{1 + (K - 1) \sum X} \quad (9)$$

Em que  $\sum X$  é a soma das frações molares resultantes dos cátions metálicos em solução após a interação,  $\Delta_r H$  é a entalpia integral do processo de sorção ( $J g^{-1}$ ), obtido do quociente do efeito térmico de sorção na rede pela massa de adsorvato utilizada e  $\Delta_{mono} H$  refere-se à entalpia integral de formação da monocamada. Finalmente,  $K$  é uma constante de proporcionalidade que engloba a constante de equilíbrio do processo.

Cânulas de  $500 \cdot 10^{-6} dm^3$  são preenchidas com as soluções de nitrato dos sais metálicos, que são acopladas à bombas. Em seguida o vaso calorimétrico é acoplado à torre e a cânula é posicionada ao longo da torre até que entre em contato com a suspensão contida no vaso, montando-se então este sistema dentro de um dos canais do equipamento.

Neste momento há um registro de uma grande variação de temperatura devido à inserção da torre no canal, sendo possível observar a linha base ser deslocada de duas ordens de grandeza. Então, há uma espera que pode variar até 4 h para que o experimento seja iniciado. Após a estabilização do equipamento, ou seja, observando-se o retorno da linha base ao estado inicial, o comando para iniciar o experimento é executado e o registro de qualquer variação de temperatura a partir daquele momento é arquivado. Ao empurrar o êmbolo, alíquotas de  $10 \cdot 10^{-6} dm^3$  são tituladas no vaso calorimétrico contendo os híbridos em água e sob agitação mecânica.

Após uma série de adições na cela calorimétrica, que é mantida sob constante agitação, observa-se um padrão de curva típico, pelo gráfico de potência *versus* tempo, cujos picos na escala negativa indicam, por convenção, interações exotérmicas. O valor da integral de cada área destes sinais fornece informações sobre a magnitude do efeito térmico em cada ponto titulado. Assim, o somatório de todas as áreas obtidas fornece o efeito térmico integral do processo. A Figura 12 mostra fotografias do sistema calorimétrico utilizado para realizar as titulações.



**Figura 12.** Calorímetro isotérmico Thermometric-LKB 2277. Painel de controle e interface com computador (a), bomba de titulação (b), quatro canais de trabalho (c), torre calorimétrica (d), agitador (e), cânula e vaso calorimétrico (f).

Após este procedimento obtém-se uma isoterma análoga às obtidas pelo experimento de batelada, que também são justadas ao modelo não-linear de Langmuir, como mostra a Figura 13.

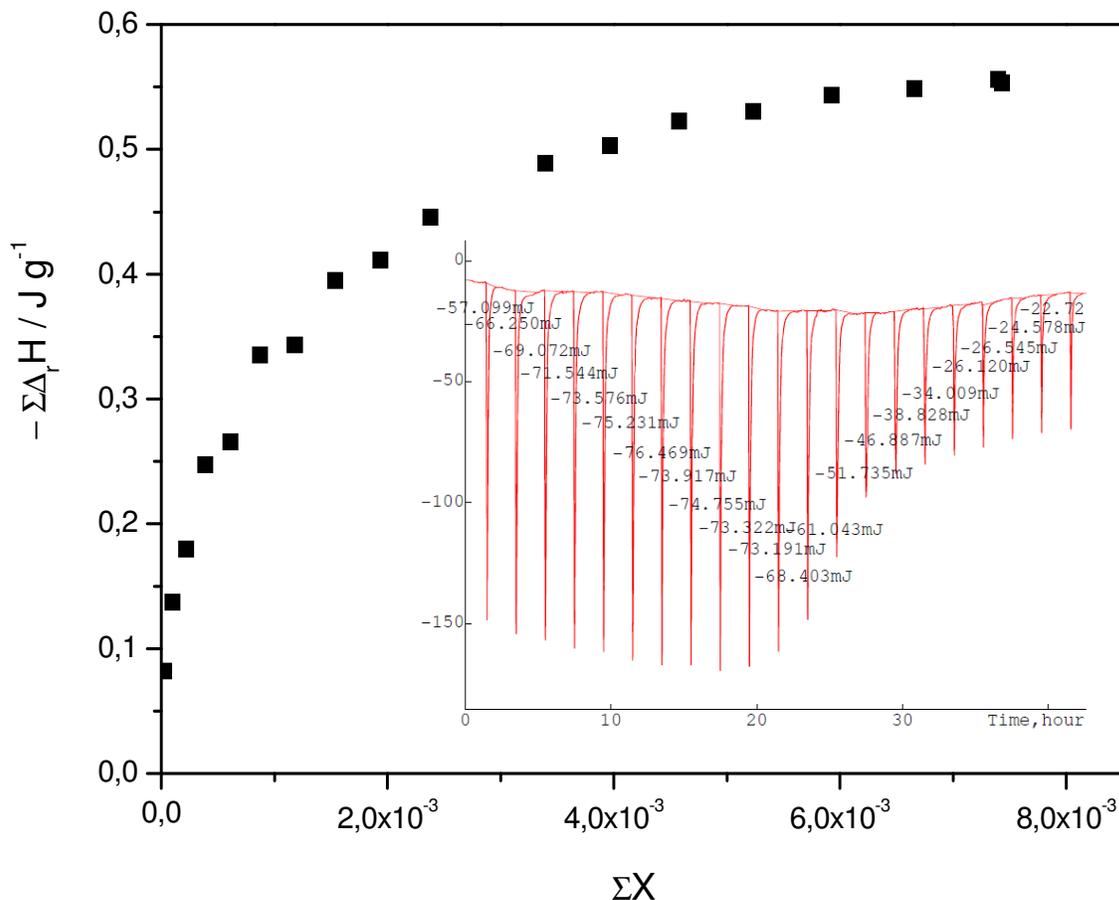


Figura 13. Gráfico de  $P(\mu W)$  vs.  $t(h)$  de uma titulação calorimétrica (inserido) e isoterma de Langmuir após tratamento dos dados.

O somatório do efeito térmico, normalizado pela massa gera uma isoterma como a obtida na Figura 13. Então, aplica-se a regressão não-linear, obtendo-se os parâmetros  $\Delta_{mono}H$  e  $K$ , para então, calcular os parâmetros termodinâmicos restantes  $\Delta_rH$  e  $\Delta S$ . A expressão que relaciona os dois coeficientes  $\Delta_{mono}H$  e  $N^S$  é dada pela equação (10)

$$\Delta_r H = \frac{\Delta_{mono} H}{N^S} \tag{10}$$

Assim, para o cálculo de entalpia total do processo de sorção é necessário tomar os dois coeficientes angulares provenientes dos experimentos de batelada e da calorimetria. Esse método tem sido frequentemente utilizado para esse tipo de sistema. Uma maneira direta de extrair a entalpia somente do calorímetro seria ideal, mas as limitações do

equipamento ainda impedem que tal medida seja realizada. Ainda, o experimento de batelada deve ser realizado da maneira mais fiel possível ao experimento calorimétrico. Isso minimiza os erros, permitindo um conjunto de valores termodinâmicos mais precisos.

Finalmente, de posse dos valores de entalpia e energia livre, torna-se possível o cálculo do termo entrópico, dado pela equação (11)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

Dessa maneira, um conjunto de dados é obtido através de titulações calorimétricas, combinadas aos resultados de batelada. Após a aquisição e o tratamento desses dados são calculados os parâmetros termodinâmicos, que esclarecem aspectos energéticos das interações ácido-base na interface sólido-líquido. Vale ainda ressaltar que dados termodinâmicos devem ser interpretados dentro de um dado contexto ou correlações. Dessa forma podem propiciar conclusões interessantes e coerentes. Portanto, a utilização da calorimetria é adequada para avaliar um conjunto de dados pertencentes a sistemas com características em comum, fornecendo aspectos termodinâmicos.

Após este panorama, se faz providencial uma exposição resumida do presente trabalho, que trata da síntese de híbridos mesoporosos modificados através da inserção do ligante tiocarbamida, com o intuito de melhorar as propriedades básicas dos materiais. As matrizes foram sintetizadas pelos métodos de co-condensação, quando possível, sendo que para aquelas do tipo SBA-15 foi utilizado o método de pós-funcionalização. Os silanos comerciais contendo nitrogênio foram utilizados nas sínteses também sem a presença do ligante, de modo a utilizar estes materiais como padrões na caracterização.

As sílicas mesoporosas contendo o composto tiocarbamida foram aplicadas a experimentos de sorção dos metais Cu(II), Cd(II) e Pb(II), de maneira a se avaliar a capacidade máxima de remoção destes íons de soluções aquosas diluídas e compará-las a materiais análogos reportados na literatura. O perfil de isotermas ajustou-se adequadamente ao modelo não-linear de Langmuir.

A investigação por microcalorimetria foi realizada nestes sistemas a fim de se determinar a magnitude das interações entre os referidos íons com as matrizes modificadas. Para isso, foram realizadas as titulações calorimétricas, tratando-se então os dados também pelo modelo não-linear de Langmuir. Este conjunto de dados permitiu a determinação dos

parâmetros termodinâmicos dos sistemas estudados, fornecendo aspectos energéticos da interface sólido/líquido bastante interessantes e escassos na literatura.

### *3. Objetivos*

Este trabalho visa a preparação de híbridos inorgânico-orgânicos a partir da reação entre silanos contendo de um a três átomos de nitrogênio nas cadeias e o ligante tiocarbamida; a incorporação destes em matrizes de sílica mesoporosa nanoestruturada pelos direcionadores dodecilamina, brometo de cetiltrimetilamônio e co-polímero tribloco P123; a caracterização dos materiais; a aplicação das matrizes modificadas com tiocarbamida na sorção de cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e a investigação da energética envolvida nas interações da interface sólido/líquido utilizando a microcalorimetria.



## 4. Parte Experimental

### 4.0. Reagentes

Os agentes silanizantes 3-aminopropiltrióxissilano (N), N-trimetoxipropil sililetilenodiamina (2N), N-trimetoxipropilsililtriétilenodiamina (3N), os surfactantes dodecilamina (d), brometo de cetiltrimetilamônio (c), co-polímero tribloco EO-PO-EO P123<sup>®</sup> (p), bem como os sais de nitrato tetraidratado de cádmio e chumbo utilizados foram obtidos da Aldrich, sendo empregados sem prévia purificação. O nitrato hexa hidratado de cobre foi obtido da Vetec. O composto tiocarbamida (t), tolueno e sulfato de amônio foram obtidos da Synth. A água utilizada nos experimentos de sorção e calorimetria foi obtida com alta pureza ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) do sistema de purificação Millipore Milli-Q.

### 4.1. Síntese dos Silanos Modificados com Tiocarbamida

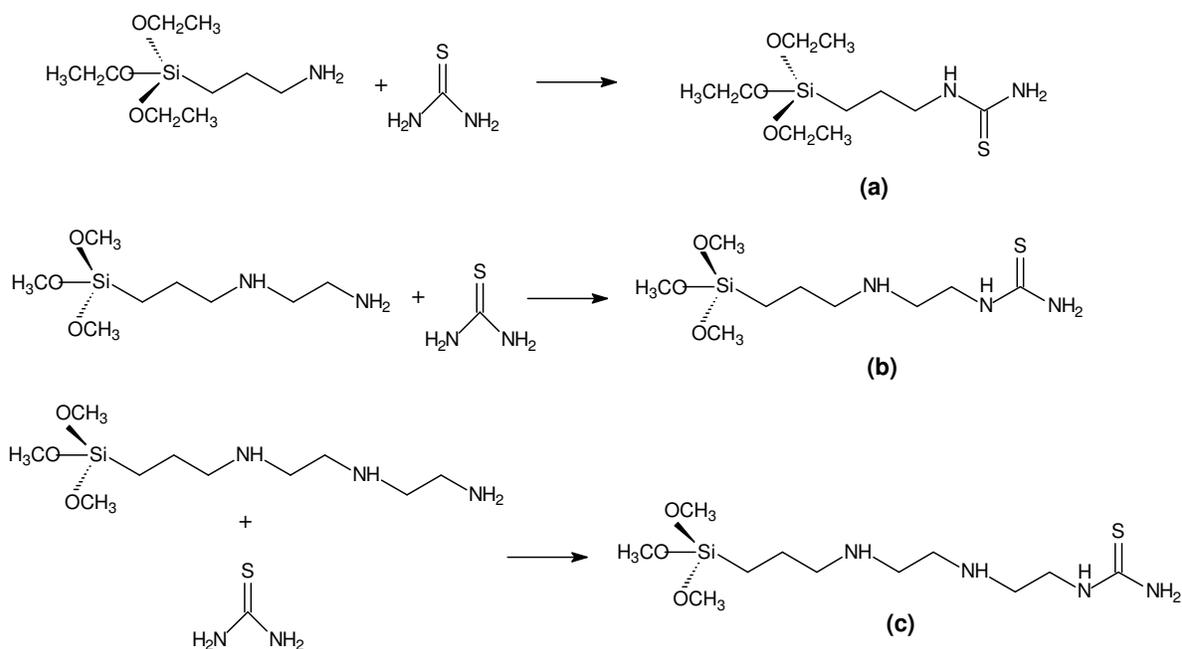
A modificação dos agentes silanizantes 3-aminopropiltrióxissilano (N), N-trimetoxipropilsililetilenodiamina (2N), N-trimetoxipropilsililtriétilenodiamina (3N) com o composto tiocarbamida (t) foi realizada na ausência de solvente. Os silanos reagiram com tiocarbamida na proporção 2:1, respectivamente, em presença de sulfato de amônio. Para o silano N, utilizou-se  $20,0 \text{ cm}^3$  (85,4 mmol), 3,25 (42,7 mmol) de tiocarbamida e 30,0 mg de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . O aspecto mais relevante desse método foi a extinção do uso de solvente nessa etapa, que é comumente empregado em sínteses similares [94].

A razão molar entre as fontes de silício e o composto tiocarbamida foi definida de modo que houvesse a possibilidade da estrutura do ligante, que apresenta dois grupos amino, para reagir em ambas as extremidades. Porém, verificou-se após uma série de experimentos, que essa possibilidade é de rara ocorrência. A idéia sempre é baseada no menor consumo de reagentes caros, tóxicos e gastando a menor quantidade de energia possível. Por isso, a quantidade inicial de silano foi fixada em  $5,0 \text{ cm}^3$ , não havendo a formação do produto desejado. Finalmente, a quantidade foi estabelecida em  $20,0 \text{ cm}^3$ , na qual os produtos foram obtidos. Isso infere que não há problema de estequiometria, mas

sim, de propiciar um meio reacional adequado, isto é, uma quantidade mínima de silanos, de modo que estes hajam como um solvente no processo.

Assim, o sistema foi mantido sob fluxo de nitrogênio a 403 K, durante 8, 9 e 12 h para ser completada, de acordo com os agentes N, 2N e 3N, respectivamente. A formação dos produtos foi monitorada por espectroscopia na região do infravermelho [69].

Ao final, os produtos de coloração amarelada e viscosa, reagiram através do processo sol-gel para formar as sílicas mesoporosas nanoestruturadas. Esses produtos apresentam somente a caracterização por infravermelho, devido à dificuldade de desenvolver outras análises, de modo a preservar os grupos alcóxidos. A Figura 14 mostra o esquema de reação entre os silanos e o ligante tiocarbamida.



**Figura 14.** Esquema das reações dos silanos utilizados com o composto tiocarbamida, representando os compostos Nt (a), 2Nt(b) e 3Nt (c).

Os materiais tinham como proposta inicial a realização das sínteses somente pelo método de co-condensação, porém, dificuldades experimentais levaram à obtenção de algumas matrizes pelo método de pós-funcionalização. Este último sendo utilizado na preparação das amostras da família SBA-15.

#### 4.2. Síntese da Sílica Mesoporosa Nanoestruturada por Dodecilamina

Primeiramente foi preparada uma solução micelar utilizando 6,30 cm<sup>3</sup> (28,0 mmol) da amina de cadeia longa dodecilamina (d), 10,0 cm<sup>3</sup> de etanol e 90,0 cm<sup>3</sup> de água. Ao adicionar a amina à mistura de solventes, a solução torna-se leitosa logo nos primeiros segundos, sendo mantida sob agitação vigorosa por 30 min, à temperatura ambiente.

A seguir, adicionou-se uma mistura de 16,9 g (81,0 mmol) de TEOS e 9,0 mmol do agente sililante em questão (N, 2N, 3N ou modificados Nt, 2Nt e 3Nt) dissolvidos em uma quantidade mínima de EtOH. Assim, a razão molar entre TEOS: silano foi mantida 9:1, considerando TEOS: XN e TEOS: XNt, sendo X = 1, 2, ou 3 átomos de nitrogênio e t é relativo aqueles contendo o ligante. Complementando a sigla, chamaremos d, o material estruturado por dodecilamina, sendo Nd, 2Nd e 3Nd quando comercial e Ntd, 2Ntd e 3Ntd, para os modificados com tiocarbamida.

A adição dos silanos ao balão provoca a quebra da emulsão e a solução torna a apresentar o aspecto leitoso, sendo possível observar a formação do sólido característico do material final. Essa mistura foi deixada sob agitação por 2 h e também à temperatura ambiente. Ao final, os sólidos foram filtrados e submetidos à extração em Soxhlet utilizando EtOH por 18 h. Finalmente, os materiais foram secos por uma noite em temperatura ambiente e sob vácuo por 12 h.

#### 4.3. Preparação da Sílica Mesoporosa Estruturada por CTAB

Foram preparadas também as matrizes contendo os mesmos agentes comerciais e modificados com tiocarbamida, a partir do direcionador CTAB, que tem sido amplamente empregado nesse tipo de síntese [95,96]. Nesse procedimento o método empregado foi por catálise básica, e a razão molar entre as espécies envolvidas é 1,00:0,36:18,30:46,30:151,80 para Si:CTAB:NH<sub>4</sub>OH: EtOH:H<sub>2</sub>O.

Desse modo, as sílicas mesoporosas foram obtidas preparando-se uma solução contendo 7,20 g do CTAB em 150,0 cm<sup>3</sup> de água destilada, 135,0 cm<sup>3</sup> de etanol e 39,0 cm<sup>3</sup> de NH<sub>4</sub>OH 28-30 %. Após a mistura dos reagentes líquidos, adicionou-se o CTAB ao balão, sob agitação, em temperatura ambiente por 30 min. A solução de silano foi

preparada tomando-se TEOS e 5,50 mmol do agente sililante desejado. A alíquota de TEOS foi fixada em 11,0 cm<sup>3</sup> (49,4 mmol) e a quantidade em volume para os respectivos silanos foi calculada de acordo com seus dados de massa molar e densidade, respeitando a relação de 10% para as espécies responsáveis pela organofuncionalização. A nova solução é mantida sob agitação e temperatura ambiente por 2 h.

Após esse período, o sólido resultante é filtrado, lavado com etanol e deixado sob secagem por 12 h à temperatura ambiente. Em seguida realiza-se a extração do direcionador por refluxo em EtOH/HCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup>. Ao final, o sólido é filtrado, lavado com água e seco sob vácuo, à temperatura ambiente. Esta classe de materiais foi denominada mudando somente a letra correspondente ao surfactante, nesse caso “c”. Assim, temos as matrizes Nc, 2Nc e 3Nc e Ntc, 2Ntc e 3Ntc, para silanos comerciais e contendo tiocarbamida, respectivamente.

#### 4.4. Preparação da Sílica Mesoporosa Estruturada por P123

No caso desse conjunto de materiais foi necessário realizar as sínteses por ambos os métodos co-condensação e pós-funcionalização. Isso porque pela primeira rota, inicialmente proposta, não foram obtidas as estruturas do tipo SBA-15, como esperado. Ao utilizar os silanos contendo a tiocarbamida não foi observada a formação de um sólido, mesmo após o tratamento hidrotérmico. Com os agentes comerciais, os sólidos foram obtidos, porém com propriedades físico-químicas insatisfatórias. Uma razão pode ser um rearranjo do silano, provocando a interação do grupo amino com a interface silícica ao invés de reagir da maneira esperada, ou seja, através da hidrólise e posterior condensação dos grupos alcóxido presentes.

##### 4.4.1. Co-condensação

Mantendo a mesma razão molar entre os sistemas, a fonte de silício foi utilizada na proporção de 10 % do silano para 90% de TEOS, conforme o procedimento descrito para a sílica pura. O método por co-condensação foi proposto inicialmente, como no caso das outras sílicas estruturadas por dodecilamina e CTAB. Contudo, as sínteses para os silanos

comerciais foram realizadas com sucesso por essa rota, valendo então a caracterização dos materiais, sendo estes denominados de Np1, 2Np1 e 3Np1, conforme nomenclatura anterior, sendo “p” referente o co-polímero P123 e “1” por serem obtidas em uma só etapa.

#### 4.4.2. Pós-funcionalização

Devido aos fatos observados em condições homogêneas, as sínteses das sílicas estruturadas pelo P123 foram desenvolvidas em meio heterogêneo. Assim, os agentes sililantes comerciais e modificados foram adicionados a uma suspensão de aproximadamente 1,5 g de SBA-15 e 60 cm<sup>3</sup> de tolueno, mantendo-se o sistema sob agitação magnética, fluxo de nitrogênio a 353 K, durante 24 h. As quantidades foram baseadas no valor médio de grupos silanóis presentes na superfície da sílica, 5,0 mmol g<sup>-1</sup> [15]. Assim, foi adicionado um excesso de silanos de três vezes em relação ao número de grupos OH livres. Ao final, os sólidos foram recolhidos por filtração, lavados com pequenas porções de tolueno e secos sob vácuo a 333 K, por 12 h. Esses materiais foram denominados Np2, 2Np2, 3Np2, conforme nomenclatura anterior, porém nesse caso os sólidos foram obtidos em duas etapas.

Exemplificando, temos que 2Np1 é o material estruturado pelo P123, contendo o silano comercial com dois nitrogênios na cadeia e sintetizado pelo processo de co-condensação; 3Np2, estruturado por P123, contendo silano comercial com três nitrogênios e obtido pelo método de pós-funcionalização. No caso dos agentes contendo a tiocarbamida, a sigla é simplificada, já que esta família foi obtida somente pelo método de pós-funcionalização. As siglas das sílicas do tipo SBA-15 contendo o silano com tiocarbamida são Ntp, 2Ntp, 3Ntp.

#### 4.4.3. Sílica Estruturada por P123

A estrutura do tipo SBA-15 foi preparada tomando-se 4,0 g de P123, misturado com 120,0 g de uma solução de HCl 2,0 mol dm<sup>-3</sup>, com adição de 30,0 g de água em um béquer [10,11]. O sistema foi mantido sob agitação por 4 h, a 313 K. Após a total dissolução do polímero foi adicionado 8,25 g de TEOS, que sofreu pré-hidrólise durante 1 h. Em seguida,

a suspensão foi transferida a um vaso de Teflon e selada em autoclave de aço-inox, mantendo-se em estufa a 373 K, por 24 h. Ao final do tratamento hidrotérmico, o sólido foi recolhido por filtração, lavado com diversas porções de água e seco em temperatura ambiente durante a noite. O polímero foi removido através de calcinação a 540 °C, por 5 h, com velocidade de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>.

Métodos não hidrotérmicos também foram testados, apresentando bons resultados em termos estruturais, porém com reprodutibilidade inferior ao procedimento clássico. Amostras preparadas sem o tratamento hidrotérmico apresentaram as reflexões típicas de difração de raios X, porém este método não foi escolhido devido também ao maior tempo de reação, 72 h.

#### 4.5 Sorção

Cerca de 20 mg das amostras foram colocadas em um frasco contendo 25,0 cm<sup>3</sup> de soluções de nitrato de cobre, cádmio e chumbo, cuja faixa de concentração variou de 7,0x10<sup>-4</sup> a 7,0x10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>. As suspensões ficaram sob agitação por cerca de 8 h, sendo filtradas após esse período. Alíquotas de 10,0 cm<sup>3</sup> foram diluídas para análise espectrométrica (ICP-OES, do inglês *inductively coupled plasma – optical emission spectrometry*). As isotermas foram construídas de acordo com o modelo de Langmuir, considerando a quantidade de metal resultante *versus* a concentração.

#### 4.6 Calorimetria

Neste procedimento, cerca de 20 mg das amostras foram pesadas no vaso calorimétrico contendo 2,0 cm<sup>3</sup> de água. Após acoplar o vaso à torre, que é inserida no canal isotérmico, titularam-se soluções de concentração 0,10 mol dm<sup>-3</sup> dos nitratos de Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>. Alíquotas de 1,0x10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> adicionadas em intervalos definidos geraram a curva de potência *versus* tempo, que após a integração, permite calcular o somatório do efeito térmico do processo. Assim, os parâmetros ΔG, ΔH e ΔS puderam ser calculados para todos os sistemas estudados.

## 5. Técnicas de Caracterização e Instrumentação

### 5.1. Difractometria de raios X

A difração de raios X é fundamental no aspecto da estrutura mesoporosa ordenada. Assim, a difração de pó fornece informações estruturais e de composição de materiais policristalinos. Uma vez que inúmeros cristais que compõe a amostra estão distribuídos em todas as direções, o difratograma fornece a média sobre todos os cristais sujeitos ao feixe. Diferentemente da análise de um monocristal, que é centralizado em um goniômetro, na tentativa de se evitar alguma orientação preferencial. Na difração de pó existem algumas técnicas que previnem tal fenômeno. Uma alternativa para aumentar o número de dados da média utilizada é utilizar quantidades próximas a um grama de material [97].

Assim, os picos gerados são indexados como reflexões características, permitindo a obtenção de parâmetros de cela da estrutura cristalina e determinação de posições de coordenadas atômicas.

O princípio da técnica é baseado na incidência de um feixe de radiação monocromática diretamente sobre o material, onde são detectadas reflexões ou difrações de raios X em vários ângulos com respeito ao feixe incidido. A relação entre o comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raio X, o ângulo de difração,  $2\theta$ , a distância entre cada conjunto de planos atômicos do retículo,  $d$ , é dada pela condição de Bragg, equação (11)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (11)$$

em que  $n$  representa a ordem de difração. Essa relação permite o cálculo de distâncias interplanares do material estudado. A distância interplanar depende exclusivamente da dimensão da cela unitária do cristal, uma vez que a intensidade dos raios difratados é dada em função da posição dos átomos na cela unitária.

Para os materiais mesoporosos, uma reflexão típica é observada em baixo ângulo, referente ao plano  $d_{100}$ , que é aplicado no cálculo do parâmetro de cela, fornecendo informações sobre a periodicidade da estrutura ordenada.

As determinações dos padrões de pó das amostras foram realizadas entre 1,4 e 5,0° para  $2\theta$  em um difratômetro Shimadzu XRD7000, utilizando um alvo de cobre, de comprimento de onda de 0,154 nm e velocidade de varredura de 0,05 ° min<sup>-1</sup>. As amostras a

baixo ângulo foram analisadas em um difratômetro Philips X'pert MPD, equipado com um goniômetro PW3050 e alvo de cobre  $K\alpha$  de mesmo comprimento de onda. A faixa de varredura foi de  $0,5$  a  $6,0^\circ 2\theta$ .

## 5.2. Análise Elementar

A técnica de análise elementar fornece importantes informações acerca das espécies funcionais dos híbridos. É basicamente uma técnica gravimétrica conduz às porcentagens dos elementos de interesse, no caso, carbono, nitrogênio e enxofre. Através da análise dos dados é possível estimar estruturas com base nesses percentuais, além de calcular os graus de funcionalização de cada material, como base em um dado elemento.

Em geral, os dados de análise elementar auxiliam ainda na interpretação de espectros e nas análises térmicas, como termogravimetria. As faixas de concentração das soluções dos sais dos metais são calculadas com bases na capacidade máxima de adsorção, cujo valor é fornecido pelo grau de incorporação, indicando a máxima capacidade de adsorção de metal por grama de material. Neste trabalho foi utilizado um analisador elementar Perkin-Elmer modelo 2400, com massas de amostras da ordem de 20 mg.

As amostras submetidas aos experimentos de adsorção de  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  foram analisadas por ICP-OES (*inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*), cujo princípio é baseado na energia de emissão específica de cada elemento. A amostra líquida é atomizada por um nebulizador sob fluxo de argônio, carregando as amostras atomizadas para o plasma, onde os elementos em solução são termicamente excitados. As espécies excitadas emitem fótons que são detectados por tubos fotomultiplicadores. Esses tubos são posicionados em posições pré-determinadas, que correspondem ao comprimento de onda típico de cada elemento. Para alguns elementos, o limite de detecção é da ordem de partes por bilhão, conferindo alta sensibilidade à técnica. Outra vantagem é a análise simultânea de elementos, economizando tempo de laboratório e de operações instrumentais.

Finalmente, o espectro gera sinais cujas intensidades são proporcionais às concentrações dos elementos. O equipamento utilizado nas análises foi um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 3000 DV.

### 5.3. Adsorção de Nitrogênio

Esta análise fornece informações sobre a área superficial específica, tamanho médio de poros e distribuição do tamanho dos poros de sólidos. Os valores desses parâmetros afetam propriedades como atividade catalítica, capacidade de sorção, permeabilidade etc.

O princípio do experimento é baseado na quantidade de gás necessário para formar uma camada monomolecular na superfície do sólido. Essa quantidade é determinada pelo volume de gás adsorvido na superfície em uma dada faixa de pressão, à temperatura constante. Para medidas de área superficial específica, a teoria de BET (Brunauer-Emmett-Teller) prevê uma relação linear de  $m$  e  $b$ , que são coeficientes angular e linear, respectivamente. Essa relação ocorre quando uma dada pressão,  $P$ , do gás utilizado, pressão de saturação de vapor,  $P_0$ , e volume do gás adsorvido,  $V$ , são dados em função da pressão relativa, de acordo com a equação 12

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = m \frac{P}{P_0} + b \quad (12)$$

Assim, o volume,  $V$ , de gás utilizado na formação da monocamada sobre a superfície é dada por  $1/(m+b)$ . O cálculo da área,  $S_{BET}$ , é dado a partir do valor de  $V$ , que se relaciona com a área pela equação (13)

$$S_{BET} = \frac{V N a}{m 22400} \quad (13)$$

sendo  $N$  é o número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $a$  a área do corte transversal de uma molécula de gás em  $\text{m}^2$  (para  $\text{N}_2 = 0,162 \text{ nm}^2$ ),  $m$  a massa utilizada no porta-amostra e  $22400$  o volume ideal de 1 mol de um gás nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), em  $\text{cm}^3$ .

O método mais comum para a determinação do diâmetro médio de poros, volume e distribuição de tamanho dos poros é o modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda). Este método também envolve uma complexa teoria e uma série de equações, assumindo que os poros possuem geometria cilíndrica e são fechados em uma das extremidades. É usual utilizar o ramo de dessorção da isoterma para determinar a distribuição de tamanho de poros, pois para um mesmo volume de gás, a pressão relativa nesse ramo é menor, resultando em um menor valor de energia livre do sistema. Portanto, a isoterma de dessorção descreve a

estabilidade termodinâmica mais próxima da realidade do sistema [98]. Neste trabalho foram utilizados os equipamentos Micromeritics ASAP 2000 e o Autosorb 1 Quantachrome Instrument, com desgaseificação de 12 h e utilizando gás nitrogênio a 77 K.

#### 5.4. Espectroscopia na região do infravermelho

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

A técnica é fundamentada no fato das moléculas possuírem frequências específicas associadas às vibrações de grupos de átomos. A faixa de infravermelho no espectro eletromagnético está compreendida entre 4000 e 200  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente. Para ser ativa no infravermelho, a função química deve ter momento dipolar diferente de zero ( $\mu_0 \neq 0$ ). Assim, quando um feixe de radiação incide na amostra, absorve a radiação correspondente às frequências de vibrações moleculares, emitindo todas as outras, obtendo-se então, por diferença entre os feixes incididos e irradiados, o espectro do composto [99].

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

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

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

### 5.5. Termogravimetria

A termogravimetria (TG) está entre as mais importantes técnicas envolvendo as análises térmicas. Essa técnica permite o monitoramento contínuo da perda de massa de um material em função da temperatura e/ou do tempo, a uma dada temperatura. Além disso, pode-se dispor de várias atmosferas de análise como vácuo, ar estático, fluxo de ar, oxigênio, gases inertes ou reativos.

Uma amostra é aquecida em uma rampa constante de temperatura, usualmente 5-10 °C min<sup>-1</sup>, que pode ser iniciada à temperatura ambiente até altas temperaturas, como 1900 K. Através da curva de perda de massa em função da temperatura é possível associar os eventos à decomposição de fragmentos, avaliando a estabilidade térmica dos materiais. Há ainda a possibilidade de se obter a derivada da curva com relação à temperatura. A derivada permite a observação de eventos concomitantes, conferindo maior precisão na atribuição das perdas de massa. Técnicas acopladas à TG são muito úteis na identificação de fragmentos e interpretação de mecanismos de decomposição, sendo as principais a espectroscopia do infravermelho e a espectrometria de massas (MS, do inglês *mass spectrometry*) [100].

O equipamento utilizado na termogravimetria foi o TA instruments, sob atmosfera de argônio, acoplado a uma termobalança modelo 1090 B, com rampa de aquecimento de 0,167 K s<sup>-1</sup>. A faixa de temperatura variou entre 323-1273 K, utilizando cerca de 10 mg de amostra.

### 5.6. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

A ressonância magnética nuclear (RMN) tem sido uma ferramenta imprescindível na caracterização de materiais, revelando características estruturais e aspectos conformacionais de compostos, além da possibilidade de trabalho no âmbito quantitativo.

O princípio é baseado no fato dos núcleos de alguns isótopos apresentarem momento angular de spin (**I**). Quando núcleos que possuem **I** ≠ 0 são submetidos a fortes campos magnéticos, o dipolo magnético nuclear assume um conjunto quantizado de orientações, dependendo do número de spin nuclear. Então, transições entre esses estados

de spin são induzidas por rápidos pulsos ( $\mu\text{s}$ ) de radiofrequência (RF). Quando o sistema relaxa e o sistema de spins retorna ao estado de equilíbrio produz um sinal de decaimento (FID – do inglês *free induction decay*). O espectro é obtido ao aplicar uma transformada de Fourier nesse sinal FID, gerando um gráfico de intensidade *versus* frequência. Assim, são fornecidas informações de deslocamento químico ( $\delta$ ), por exemplo, em ppm [101].

A grande utilidade desta técnica é dada porque as ressonâncias dependem da estrutura molecular inteira de um composto. Assim, cada núcleo sofre influência de seus elétrons vizinhos, estando mais ou menos blindado e influenciando as frequências de ressonância. Desse modo, essa frequência é diferente para cada núcleo não-equivalente química ou magneticamente, dando origem ao chamado deslocamento químico.

Os espectros obtidos neste trabalho foram adquiridos em um espectrômetro Bruker AC 300/P, utilizando aproximadamente 1 g de material, inserido em um rotor de zircônio de 7 mm. As medidas foram realizadas nas frequências de 75,47 e 59,61 MHz, para carbono e silício, respectivamente. Foi aplicada também a técnica CP-MAS (do inglês *cross-polarization - magic angle spinning*). A rotação do ângulo mágico foi utilizada para minimizar o efeito anisotrópico, sendo muito utilizada para esse tipo de matriz inorgânica, como descreve grande parte dos artigos na literatura [69]. Nessa técnica o rotor é ajustado no ângulo de  $54.74^\circ$ , sendo rodado rapidamente (10kHz). Já a polarização cruzada (CP) consiste em utilizar a magnetização extra de núcleos como  $^1\text{H}$  para melhorar a qualidade dos sinais de núcleos menos abundantes, como o  $^{13}\text{C}$ , por exemplo. A utilização dessa técnica torna-se bastante adequada em materiais organofuncionalizados, que apresentam um pequeno percentual de átomos de carbono, que é pouco abundante. Finalmente, os tempos dos pulsos de repetição foram de 1 e 3 s e os tempos de contato, 1 e 3 ms, para  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , respectivamente.

### 5.7. Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite o estudo da superfície das partículas de um material, como textura, morfologia etc. Essas informações são muito úteis, pois a morfologia dos sólidos pode apresentar diferentes aspectos de acordo com o arranjo atômico, ou ainda devido à influência dos parâmetros de síntese como pH do meio, por

exemplo. A técnica de MEV possui resolução entre 1,5 e 3,0 nm, sendo aproximadamente duas ordens de grandeza maiores àquela observada para microscópios ópticos e uma ordem menor, quando comparada à técnica por transmissão (MET).

O princípio é baseado na produção de um feixe de elétrons sob vácuo, que é defletido por um conjunto de lentes eletromagnéticas, incidindo na amostra. Os elétrons secundários (espalhados inelasticamente) emitidos da amostra são usados para modular a quantidade de luz dos raios catódicos na tela, formando assim a imagem. Os elétrons espalhados elasticamente podem ser úteis para se obter informações de contraste da imagem, determinada pela diferença entre a composição da superfície [102]. As amostras foram suspensas em acetona e mantidas em ultrassom por 10 min. Em seguida, uma gota da suspensão foi depositada sobre o porta amostra. O equipamento utilizado na obtenção das imagens foi o microscópio JEOL modelo JSTM-300, utilizando um sistema de detecção de feixes de elétrons secundários.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão, de maior resolução, é usada no estudo de estrutura local dos materiais e também morfologia. As medidas são baseadas na intensidade dos elétrons difratados e transmitidos, assim como na perda de energia dos raios X característicos com relação ao feixe incidente.

O mecanismo do equipamento difere principalmente pela alta energia do feixe de elétrons gerados, tipicamente 10-400 keV. O feixe produzido é colimado por lentes eletromagnéticas, passando pela amostra sob alto vácuo. O padrão de difração resultante, que consiste no feixe transmitido e no número e feixes difratados, gera informações do retículo cristalino e de simetria do sistema em questão. Assim, o feixe transmitido e um ou mais feixes difratados produzem imagens de alta resolução contendo informações da estrutura atômica do material. Assim, as imagens podem apresentar resolução de até 0,2 nm [102].

Outra maneira de visualizar o resultado dessa análise é através da difração de elétrons, que produz um padrão atômico, similar ao obtido pelo experimento de difratometria de raios X em monocristais, cuja relação com a imagem é dada em função da transformada de Fourier. Esta análise fornece informações sobre a estrutura cristalina como distâncias entre as repetições do retículo e aspectos sobre o sistema cristalino da estrutura.



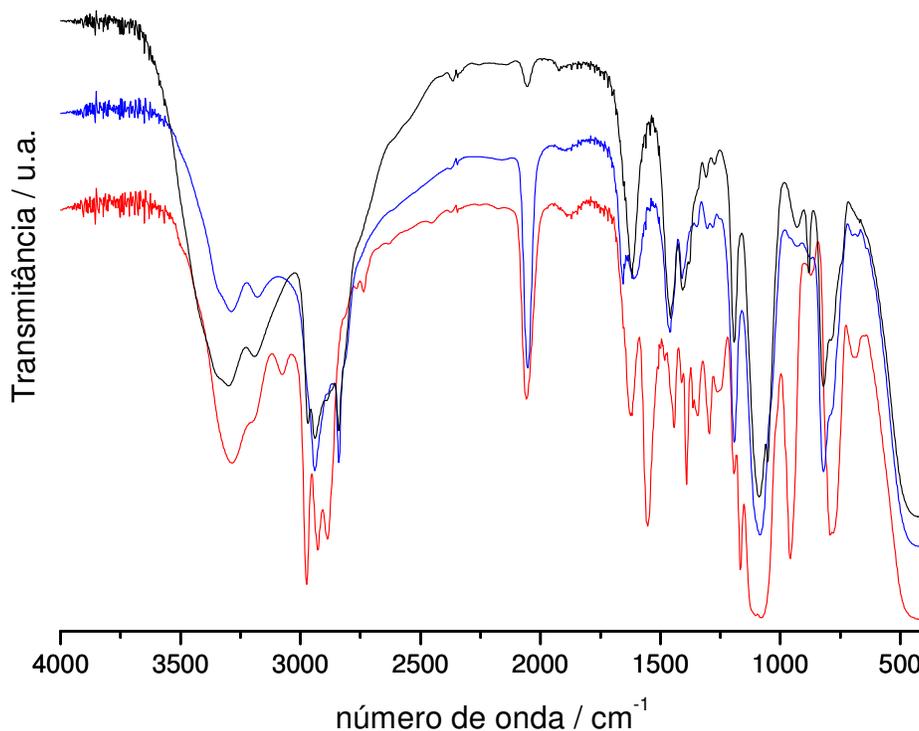
## 6. Resultados e Discussões

Seguindo a sequência da apresentação da parte experimental, os resultados serão discutidos conforme o agente direcionador utilizado, sendo dodecilamina, CTAB e P123.

### 6.0 Caracterização dos Silanos Modificados com a Tiocarbamida

Os agentes contendo a tiocarbamida foram prontamente reagidos em processo sol-gel para formar as estruturas mesoporosas. Nesse aspecto é fundamental preservar os grupos alcóxido para que estes sofram hidrólise e condensação na etapa final. Por isso, há uma grande dificuldade de se caracterizar esses intermediários.

Nesse intuito, as espécies líquidas, antes da incorporação em sílica, puderam ser analisadas somente por espectroscopia na região do infravermelho, conforme mostra a Figura 15.



**Figura 15.** Espectros dos silanos líquidos Nt (—), 2Nt (—) e 3Nt (—) antes da incorporação nas matrizes mesoporosas.

Apesar de ter sido a única técnica utilizada na caracterização dos silanos após a modificação com tiocarbamida, os espectros são muito informativos, mostrando vibrações que dão fortes indícios da obtenção das estruturas propostas.

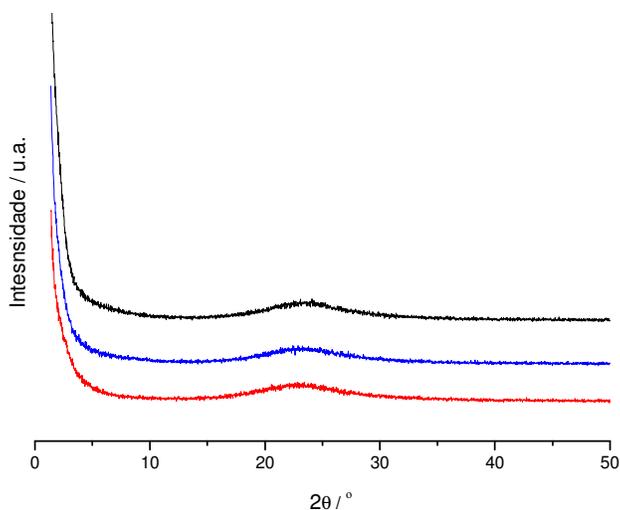
Um dos estiramentos referente à formação dos organossilanos modificados está na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , sendo atribuído aos estiramentos dos grupos  $\text{NH}_2$ . Essa vibração geralmente não é observada em sólidos, pois o estiramento dos grupos OH, tanto de silanóis quanto de água adsorvida provocam a formação de uma larga e intensa banda nessa região, encobrindo as vibrações do grupo amino. Além disso, os grupos  $\text{CH}_2$ , provenientes das cadeias dos agentes, apresentam estiramentos simétrico e assimétrico em torno de  $2990$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Outra importante vibração é observada em  $2030\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento do grupo  $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ , devido à termodecomposição da tiocarbamida em isotiocianato. Essa banda sofre grande redução para o composto 3Nt, porém ainda pode ser observada. Em  $1450\text{ cm}^{-1}$  são observadas as deformações do grupo N-H, também de difícil observação em sólidos. Entre  $1405\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$  ocorre o estiramento típico da tiocarbamida,  $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ , revelando a incorporação do ligante às cadeias dos silanos.

Embora os espectros referem-se de amostras líquidas, os estiramentos típicos das espécies de silício são observados em torno de  $1100$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , sendo atribuídos às vibrações dos grupos Si-O-Si e Si-O provenientes de grupos silanóis [103]. A presença desses grupos deve-se à possibilidade de ocorrer hidrólise pela presença de umidade e condensação dos próprios grupos alcóxido dos silanos.

## *6.1 Sílicas Estruturadas por Dodecilamina*

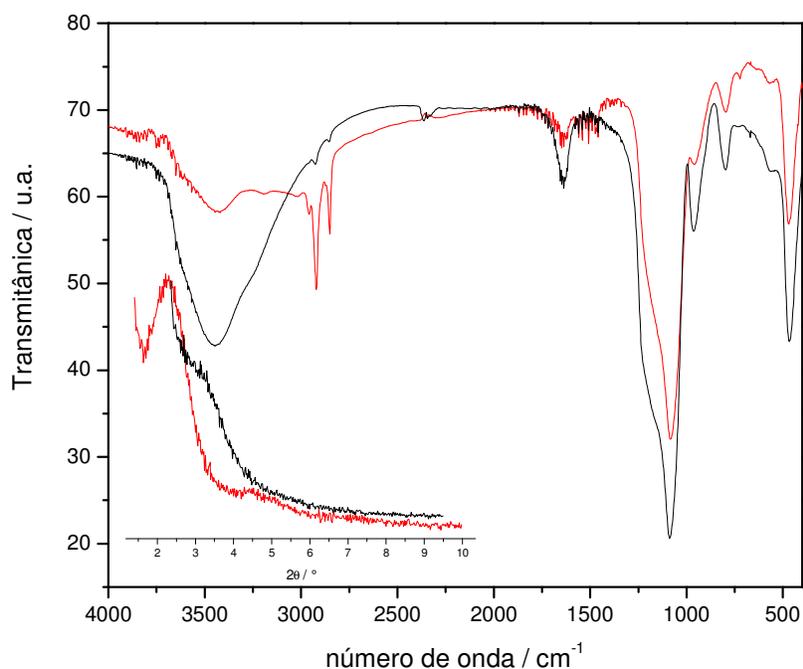
### *6.1.1. Difractometria de raios X*

As amostras preparadas com dodecilamina como direcionador não apresentaram o sinal da reflexão característica esperada em baixo ângulo. Embora o procedimento seja bastante simples, esse sinal não foi observado, conforme mostra a Figura 16.



**Figura 16.** Difratogramas das amostras Ntd (—), 2Ntd (—) e 3Ntd (—) das sílicas estruturadas por dodecilamina.

Por isso, foi realizado um estudo sobre a influência da remoção do direcionador na qualidade estrutural dos materiais. Foi realizada uma síntese da sílica pura utilizando a dodecilamina, sendo caracterizada por difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho, conforme mostra a Figura 17.



**Figura 17.** Espectros IV e difratogramas (inserido) das amostras de sílica pura antes (—) e depois (—) da remoção do direcionador dodecilamina.

Através do monitoramento por essas técnicas foi possível avaliar que a estrutura foi de fato formada, confirmada pela presença das bandas em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos estiramentos  $\text{CH}_2$ , provenientes da longa cadeia da amina. As outras bandas referem-se à própria estrutura da sílica e será discutida adiante. A reflexão a baixo ângulo também é observada, sendo atribuída ao plano 100, típico na formação de estruturas com mesofase hexagonal e geralmente localizado entre  $0,7\text{-}2,5\ 2\theta$ , dependendo do direcionador empregado.

Após a extração por solvente, percebe-se claramente que o conjunto de bandas atribuídas às vibrações de grupos metileno, antes observado, sofre drástica redução, embora haja um resíduo desse direcionador. Isso comprova que o processo de remoção não possui 100 % de eficiência, conforme discutido anteriormente. Porém, do mesmo modo, a retirada da amina direcionadora provocou um colapso da estrutura ordenada. Este fato pode ser relacionado com a fraca interação entre esse direcionador e a rede inorgânica, que é mantida por interações de ligação de hidrogênio, não propiciando a estabilidade necessária para a manutenção da estrutura da sílica após a remoção do direcionador [37].

Outro aspecto é a dificuldade de inserir grupos funcionais sem que haja perda da estrutura. Estudos anteriores apontam que a razão molar deve ser de no máximo 1,00:0,20 para TEOS:Silano funcional e no presente trabalho o percentual de grupos funcionais foi de 10 %, sendo nesse caso excessivo, visto que a estrutura não se formou quando havia presença de grupos organossilanos nessa proporção [47].

Contudo, outras caracterizações revelaram que apesar de não apresentar ordenação estrutural local, esses materiais possuem diâmetro médio de poros da ordem de mesoporos. Assim, as matrizes obtidas não foram descartadas, sendo totalmente caracterizadas e testadas na adsorção de íons tóxicos em solução, também acompanhados pelos estudos calorimétricos.

### *6.1.2. Análise Elementar e Adsorção de Nitrogênio*

A análise elementar é sempre útil no aspecto de estimar ou calcular as estruturas em questão. Os percentuais de carbono, nitrogênio e enxofre permitem o cálculo e a comparação das estruturas previstas e de acordo com o experimento.

Os dados da Tabela 1 mostram uma boa correlação com as estruturas dos organossilanos propostas. Um fato interessante é esclarecido quando se observam os valores para carbono, que estão acima do previsto. Analisando os dados, duas possibilidades podem ser consideradas, sendo a primeira uma contaminação pelo direcionador mesmo após a extração, porém pode ocorrer ainda o confinamento de moléculas de álcool na estrutura, causando também um aumento no percentual de carbono. Esse fato também foi observado em estruturas de ácidos silícicos lamelares [104].

**Tabela 1.** Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), grau de funcionalização (G), calculado através do teor de nitrogênio e razões C/N e C/S das amostras Nd, 2Nd, 3Nd, Ntd, 2Ntd e 3Ntd.

<i>Material</i>	<i>C / %</i>	<i>N / %</i>	<i>S / %</i>	<i>G / mmol g<sup>-1</sup></i>	<i>C/N</i>	<i>C/S</i>
<i>Nd</i>	8,90±0,17	1,98±0,23	-	1,41	4,49	-
<i>2Nd</i>	11,31±0,31	4,92±0,18	-	1,76	2,30	-
<i>3Nd</i>	11,43±0,04	4,79±0,07	-	1,14	2,38	-
<i>Ntd</i>	8,94±0,14	1,27±0,03	0,69±0,03	0,90	7,04	12,96
<i>2Ntd</i>	5,54±0,04	2,32±0,00	1,09±0,06	0,83	2,38	5,08
<i>3Ntd</i>	9,82±0,65	3,28±0,02	1,42±0,14	0,78	2,99	6,92

Os valores de incorporação, dados pelo termo G apresentam-se de acordo com materiais análogos descritos na literatura, levando-se em conta o método de co-condensação, utilizado na obtenção dos materiais. Esses parâmetros revelam que há uma tendência de redução dos grupos funcionais à medida que se aumenta o tamanho da cadeia dos mesmos, exceto para Nd e 2Nd, que sofreram uma inversão. Isso pode ser compreendido através de fatores estéricos, ou da facilidade em acomodar grupos de um dado tamanho nos poros da matriz.

Uma observação importante é quanto aos percentuais dos elementos e o parâmetro G. Este parâmetro é comumente calculado tomando-se o quociente do percentual de nitrogênio pela massa atômica deste elemento. Avaliando, por exemplo, o percentual de

nitrogênio nota-se que há um aumento desse percentual conforme aumenta a cadeia dos silanos, resultado que é esperado, pois aumenta a massa de cada um, mantendo-se a razão molar. Mas o cálculo de G é baseado na quantidade de nitrogênio, então, divide-se o valor final pelo número de nitrogênios na cadeia de cada silano. Assim, esse valor torna-se representativo em termos da quantidade de cadeias pendentes em mol, por grama de material.

Ainda, as amostras contendo os agentes sililantes modificados com tiocarbamida apresentaram menor incorporação, o que é esperado, uma vez que os silanos comerciais são submetidos à altas temperaturas na reação com tiocarbamida. Assim, há uma maior degradação de grupos alcóxidos durante esse processo, que reduz o percentual de cadeias condensadas à rede inorgânica na etapa posterior. Essas amostras mostraram que o parâmetro G é inversamente proporcional ao tamanho da cadeia dos silanos, que é função do quanto é incorporado e do tamanho médio de poros da estrutura porosa.

Um fato bastante relevante é a inclusão de boa quantidade de átomos enxofre e nitrogênio, que possuem características distintas na escala de basicidade. Assim, após a inserção dessas bases de Lewis nos sólidos é possível obter propriedades de afinidades com íons metálicos tanto moles quanto duros, como no presente caso estudado para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , onde o caráter de moleza aumenta do primeiro para o último.

Talvez o aspecto mais relevante, seguindo os princípios da Química Verde, é quanto ao método de obtenção desses organossilanos, sem a utilização de solvente e com graus de funcionalização comparáveis aos materiais análogos que utilizam solventes orgânicos nesse processo [105,106]. Geralmente, os silanos são modificados pelas rotas homogênea ou heterogênea, que consistem em modificar o silano com um ligante de interesse ou imobilizar o silano em sílica gel, para então inserir o ligante, respectivamente. Contudo, ambos os procedimentos envolvem a presença de solventes tóxicos para todas as etapas.

A Tabela 2 mostra e correlaciona as razões de nitrogênio e enxofre com o carbono e a comparação entre àquelas obtidas nos experimentos e as calculadas. Os valores listados mostram que há uma boa correlação C/N e C/S para as amostras 2Ntd e 3Ntd, porém a amostra Ntd revela um valor para carbono muito superior ao esperado. Isso infere que o rendimento da extração do direcionador nesse caso foi menor para essa amostra. Outro fator

já mencionado diz respeito à presença de etanol no interior da rede, sustentada pelos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  que serão mostrados adiante.

**Tabela 2.** Correlações entre os percentuais de C/N e C/S e comparação entre os resultados experimentais ( $C/N_{exp}$  e  $C/S_{exp}$ ) e calculadas ( $C/N_{calc}$  e  $C/S_{calc}$ ).

<i>Amostra</i>	$C/N_{exp}$	$C/N_{calc}$	$C/S_{exp}$	$C/S_{calc}$
<i>Ntd</i>	7,04	2,00	12,96	4,00
<i>2Ntd</i>	2,38	2,00	5,08	6,00
<i>3Ntd</i>	2,49	2,00	6,92	8,00

Os resultados de área superficial, diâmetro e volume de poros foram obtidos pelo experimento de adsorção de nitrogênio, de acordo com a Tabela 3.

**Tabela 3.** Diâmetro ( $D_p$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e área superficial ( $S$ ) dos materiais utilizando dodecilamina como direcionador.

<i>Amostra</i>	$D_p / nm$	$V_p / cm^3 g^{-1}$	$S / m^2 g^{-1}$
<i>Nd</i>	2,1	0,14	302
<i>2Nd</i>	2,1	0,13	334
<i>3Nd</i>	2,2	0,18	420
<i>Ntd</i>	2,1	0,11	381
<i>2Ntd</i>	2,3	0,13	427
<i>3Ntd</i>	2,4	0,13	478

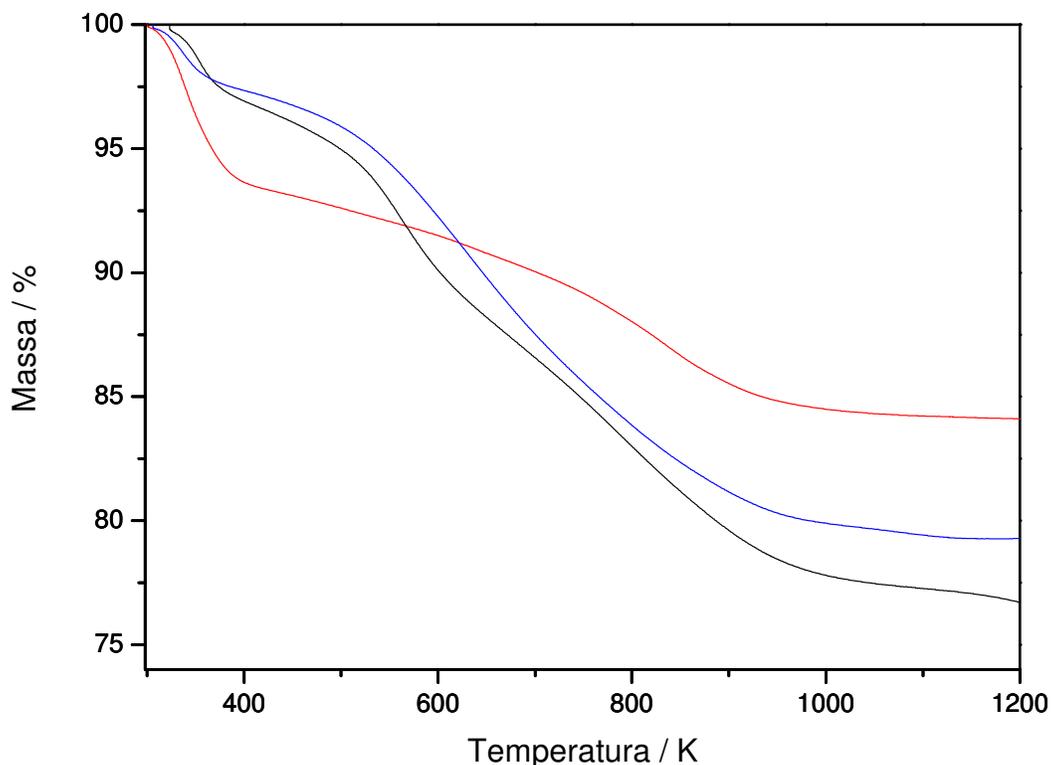
Este experimento mostra que houve uma redução dos valores de área superficial conforme aumenta a quantidade de matéria incorporada às sílicas, o que é esperado, uma vez que quanto maior a massa ou o tamanho das cadeias, menor deve ser a quantidade de nitrogênio adsorvido nessas superfícies. Longas cadeias podem obstruir o acesso das moléculas do gás às regiões porosas, levando à redução nos valores de área.

Como mencionado anteriormente, as amostras não foram descartadas pela falta de ordenação estrutural porque o diâmetro médio de poros está compreendido entre 2,1-2,4 nm, sendo classificados como mesoporos. É importante ressaltar que apesar dessa faixa estar contida na escala dos mesoporos, a Gaussiana da distribuição de poros não mostra a característica estreita típica do material ordenado [107,108]. As curvas de distribuição de poros revelaram em alguns casos, distribuições bimodais e de base larga, revelando o caráter heterogêneo e desordenado dos poros na rede inorgânica, por isso não estão representadas.

As isotermas de adsorção apresentam perfis de isoterma variado, geralmente similares às isotermas do tipo IV, típica para mesoestruturas, mas não são bem definidas e não apresentaram a histerese característica desses materiais. Para os valores de volume de poros observa-se pouca variação, não sendo possível atribuir, nesse caso, às variações de tamanhos de cadeias dos organossilanos. Outra observação importante é quanto ao cálculo do parâmetro de cela,  $a_0$ , que é obtido a partir da posição do sinal do plano 100 (não observado), pela equação  $a_0 = 2d_{100} \cdot 3^{-1/2}$  [109].

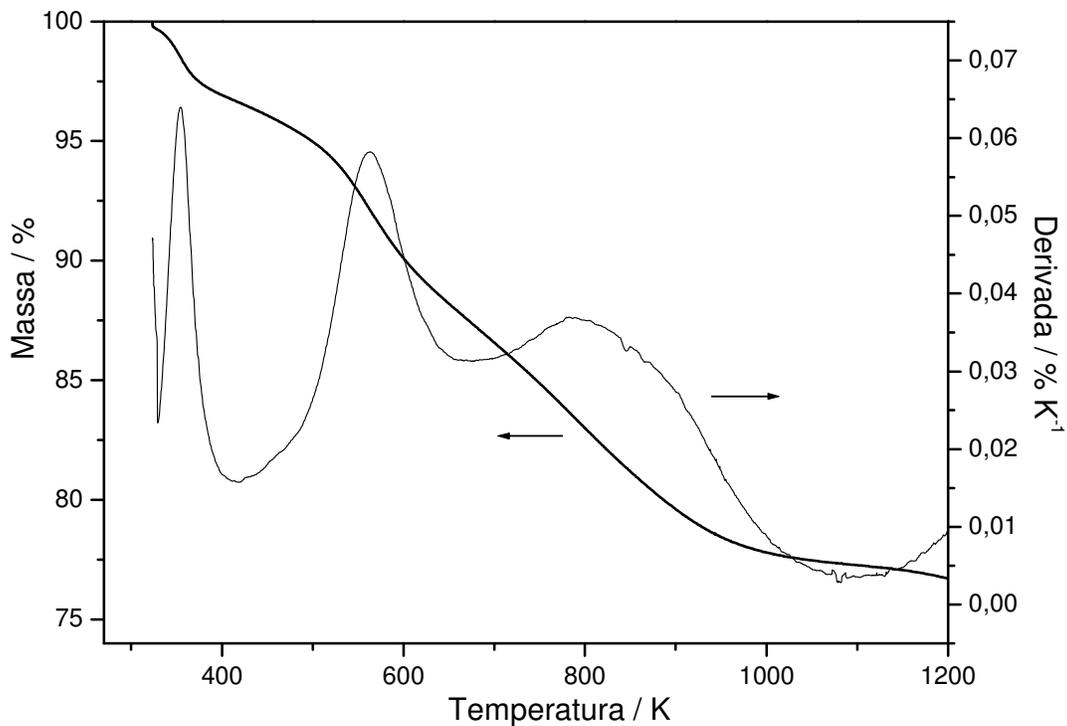
### 6.1.3. Termogravimetria

A mais interessante técnica das chamadas análises térmicas, para esses materiais, é a termogravimetria. As curvas termogravimétricas das matrizes dos sólidos contendo os silanos comerciais são mostradas na Figura 18. Ambos os materiais contendo um, dois e três átomos de nitrogênio nas cadeias apresentam perfis de curvas semelhantes. Nota-se que os materiais sofrem perda total de massa proporcional à quantidade de nitrogênio incorporada, sofrendo perdas de 15, 20 e 23 %, para Nd, 2Nd e 3Nd, respectivamente.



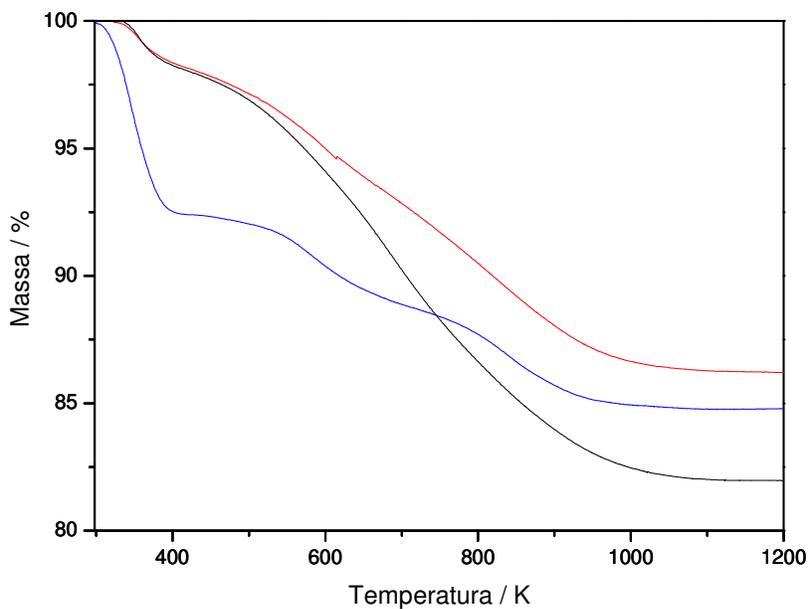
**Figura 18.** Curvas termogravimétricas das amostras Nd (—), 2Nd (—) e 3Nd (—).

É possível ainda observar três regiões distintas de perdas de massa, onde a primeira, antes de 400K, é atribuída à saída de água adsorvida nas matrizes. A segunda região é bem ampla, entre 400-850K, sendo atribuída à decomposição das cadeias orgânicas pendentes nas estruturas. Essa perda é bastante complexa e pode descrever eventos concomitantes como a saída de água confinada na estrutura e decomposição dos silanos, que ainda podem apresentar fragmentos de diferentes massas ao longo do eixo de temperatura. Finalmente, na terceira perda, já acima dos 900K, ocorre condensação de grupos silanóis da superfície, Si-OH, formando as espécies siloxanos, Si-O-Si, que são típicas do interior do polímero inorgânico [110]. A derivada da curva termogravimétrica do material 3Nd ilustra claramente os eventos de perda de massa, conforme mostra a Figura 19.



**Figura 19.** Curva termogravimétrica e Derivada para a amostra 3Nd.

Para as matrizes funcionalizadas com o ligante tiocarbamida, um perfil muito similar também é observado, porém, o percentual de perda de massa total é um pouco inferior, devido à menor funcionalização dessas matrizes, como mostra a Figura 20.



**Figura 20.** Curvas termogravimétricas das amostras Ntd (—), 2Ntd (—) e 3Ntd (—).

Este tipo de material comumente apresenta perfis de curvas similares, sendo um pouco diferenciada para 2Ntd. No caso das amostras contendo a tiocarbamida nota-se a relação da perda de massa, que diretamente proporcional à massa incorporada. A ordem crescente de perda de massa total é  $Ntd < 2Ntd < 3Ntd$  e também são observados três intervalos característicos para as curvas.

As curvas das amostras Ntd e 3Ntd apresentam-se bem definidas, com dois patamares claramente observados. Fica fácil a identificação da saída de água na primeira perda, seguida da decomposição dos grupos funcionais e finalmente à condensação de silanóis a siloxanos.

Porém, o híbrido 2Ntd mostra uma maior quantidade de água adsorvida, observado pela primeira perda de massa, que representa cerca de 15 % do total e mais de três vezes quando comparado aos outros dois materiais. A segunda perda já revela um caráter mais complexo, permitindo a atribuição de dois eventos nesse intervalo. Na terceira perda, ocorre também a condensação de silanóis a siloxanos, mas observando atentamente, essa perda é praticamente apresenta o caráter de um patamar, revelando que nessa faixa de temperatura há poucos grupos silanóis remanescentes na superfície dos poros.

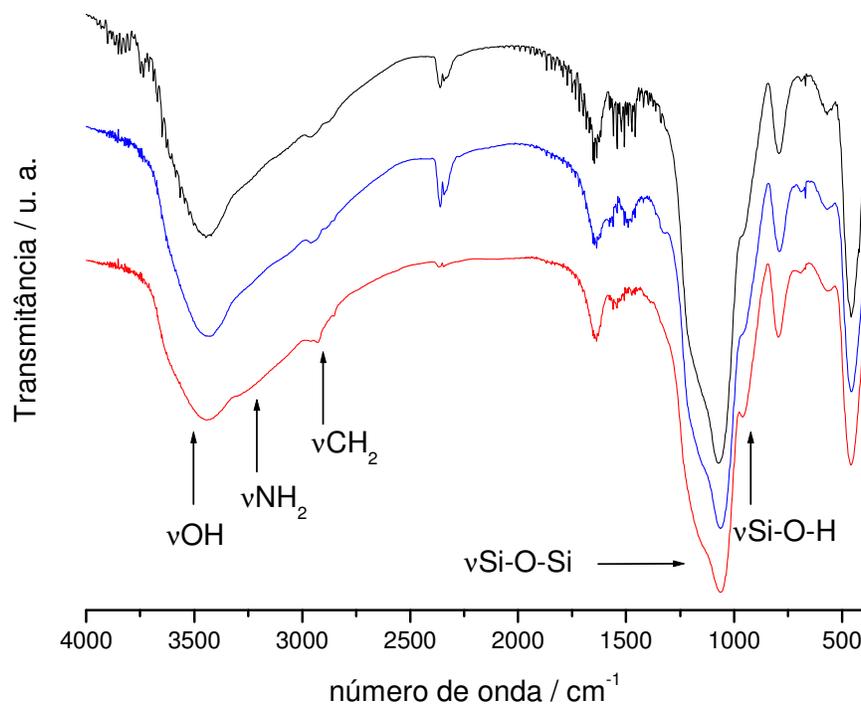
Os intervalos de temperatura e os respectivos percentuais de perda de massa de cada amostra desse conjunto de híbridos mesoporosos estão sumarizados na Tabela 4. Os dados listados permitem quantificar os resíduos ou o percentual de perda total de cada material, sendo que para as amostras Nd, 2Nd e 3Nd estes valores são 16, 21 e 24 %, respectivamente. No caso das amostras contendo o ligante nota-se, assim como pela análise elementar, que o percentual de perda é menor, sendo 13, 15 e 18 % para Ntd, 2Ntd e 3Ntd, respectivamente. Estes parâmetros demonstram que o maior teor incorporado está na faixa de 25 %, isto é, a parte orgânica introduzida na estrutura corresponde a, no máximo, 25 % to total. No entanto, os percentuais variam de acordo com a estequiometria utilizada e também em função do método de preparação, produzindo valores maiores quando se utiliza o procedimento de pós-síntese. Contudo, estes valores estão de acordo com a quantidade de grupos pendentes na estrutura inorgânica também verificada por análise elementar.

**Tabela 4.** Intervalos de temperatura e respectivos percentuais de perda de massa da família de amostras estruturadas por dodecilamina.

<i>Amostra</i>	$\Delta T / K$	$\Delta m / \%$
<i>Nd</i>	298-386	7
	386-863	8
	863-1200	1
<i>2Nd</i>	298-358	4
	358-924	16
	924-1200	1
<i>3Nd</i>	298-371	3
	371-965	19
	965-1200	2
<i>Ntd</i>	298-374	2
	374-958	10
	1200	1
<i>2Ntd</i>	298-396	8
	396-912	6
	912-1200	1
<i>3Ntd</i>	298-381	2
	381-964	15
	964-1200	1

#### 6.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Amostras Estruturadas por Dodecilamina

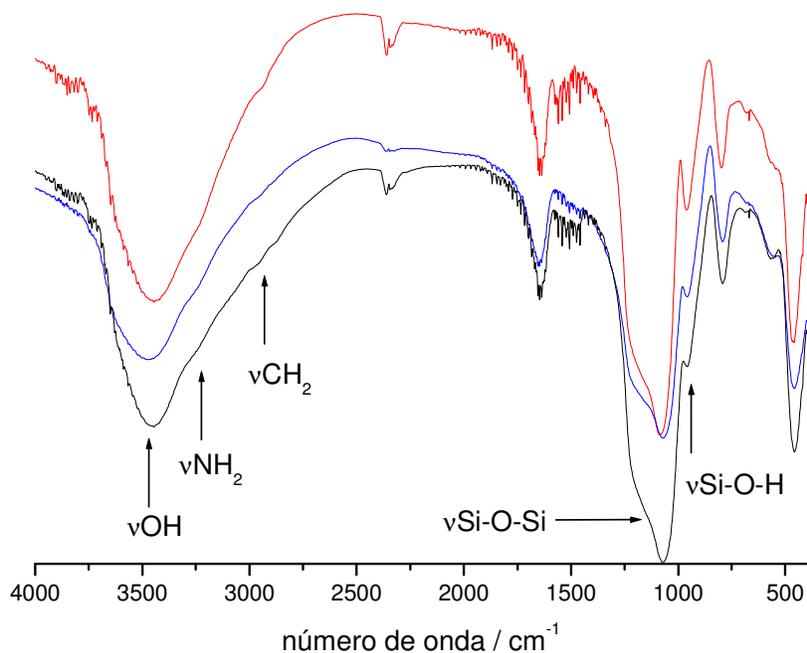
Os espectros de infravermelho das amostras dessa família apresentam basicamente as características do espectro da sílica não modificada, conforme mostra a Figura 21.



**Figura 21.** Espectros na região do infravermelho das amostras Nd (—), 2Nd (—) e 3Nd (—).

As vibrações típicas da sílica são claramente observadas em  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , sendo atribuídos aos estiramentos  $\nu\text{Si-O-Si}$ , da rede inorgânica e  $\nu\text{Si-O-H}$ , proveniente dos átomos de silício ligados a oxigênios pertencentes a grupos hidroxila. A banda típica de deformação de grupos  $\delta\text{O-H}$  é observada em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , confirmada pelo largo estiramento em torno de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de hidroxilas livres, de silanóis e também à presença de água fisissorvida na superfície.

Os indícios de incorporação dos silanos comerciais são observados entre  $2900\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ , que são referentes aos estiramentos  $-\text{CH}_2$ , dos átomos de carbono das cadeias pendentes. No largo estiramento em alta frequência,  $3200\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma divisão através de um ombro logo após  $3400\text{ cm}^{-1}$ , o que indica os estiramentos  $\text{NH}_2$ , de difícil observação em sólidos. Os espectros das amostras contendo o ligante tiocarbamida são mostrados na Figura 22.



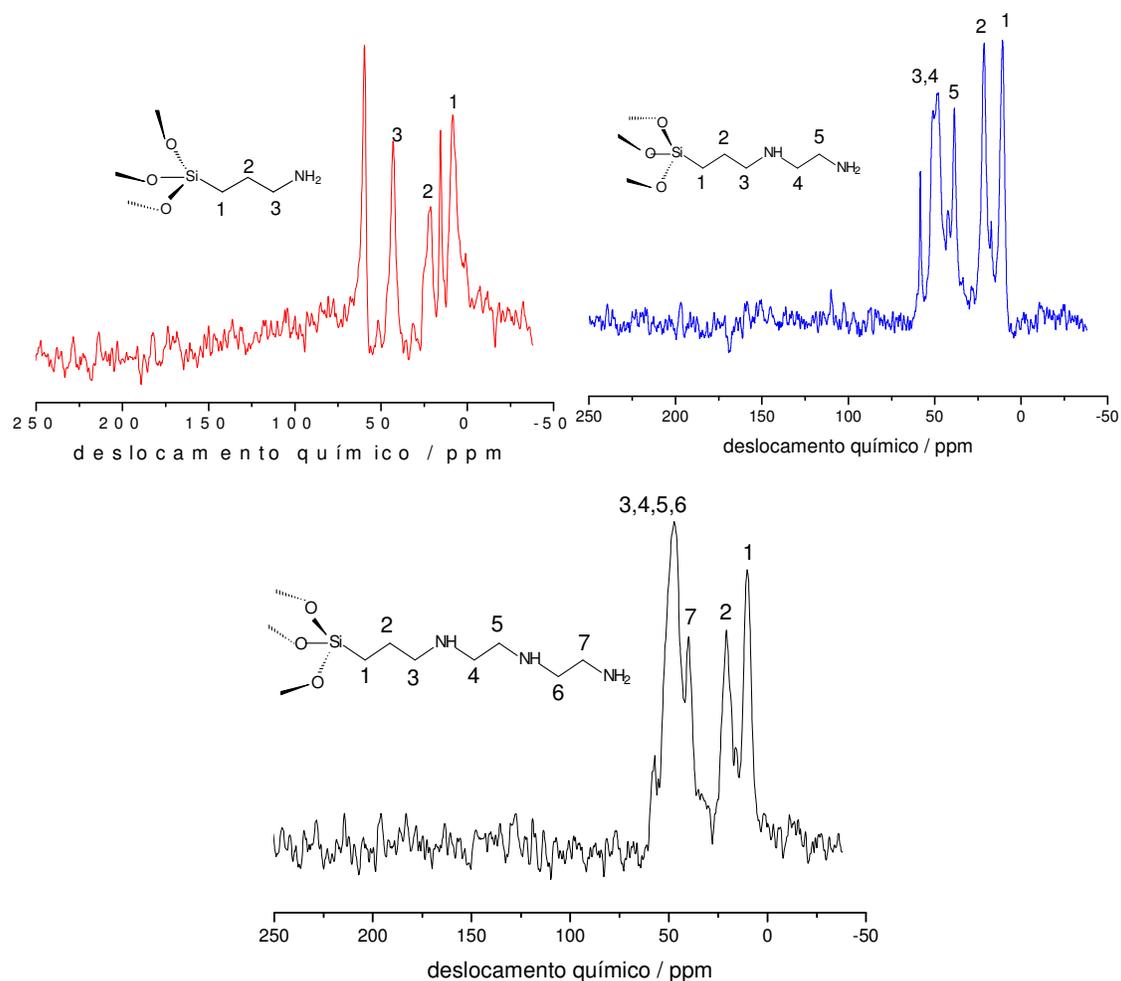
**Figura 22.** Espectros na região do infravermelho das amostras Ntd (—), 2Ntd (—) e 3Ntd (—).

Como no caso das amostras para os híbridos funcionalizados com os silanos comerciais, os materiais contendo a tiocarbamida também apresentam um espectro típico da sílica gel. Assim, os mesmos estiramentos atribuídos ao esqueleto inorgânico na Figura 20, são novamente observados em 1100 e 900 cm<sup>-1</sup>, referentes aos estiramentos siloxanos e ligações silício-oxigênio, provenientes de silanóis na superfície do material. Outro estiramento sempre observado é a larga banda em torno de 3400 cm<sup>-1</sup>, atribuída às hidroxilas da água presente no material e também aos grupos O-H de espécies silanóis [111].

As vibrações referentes aos grupos incorporados às paredes porosas de sílica são fracamente observadas, que é uma característica do material contendo baixas quantidades de grupos orgânicos, obtidos pelo método de co-condensação. Nesse caso, observa-se um leve ombro na região dos estiramentos metileno, em torno de 2900 cm<sup>-1</sup>. Porém, a análise elementar sustenta as estruturas incorporadas, devidos aos percentuais de nitrogênio e enxofre desses híbridos. Outras técnicas, como RMN de <sup>13</sup>C, fornecem mais indícios sobre a incorporação dos organossilanos modificados.

### 6.1.5. RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ das Amostras Estruturadas por Dodecilamina

A ressonância magnética nuclear usualmente fornece informações muito ricas em termos da estrutura dos grupos funcionais e da origem da interação química envolvida entre essas espécies com a interface inorgânica. A Figura 23 mostra os espectros de carbono para os híbridos contendo os silanos comerciais.



**Figura 23.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para as matrizes Nd (—), 2Nd (—) e 3Nd (—).

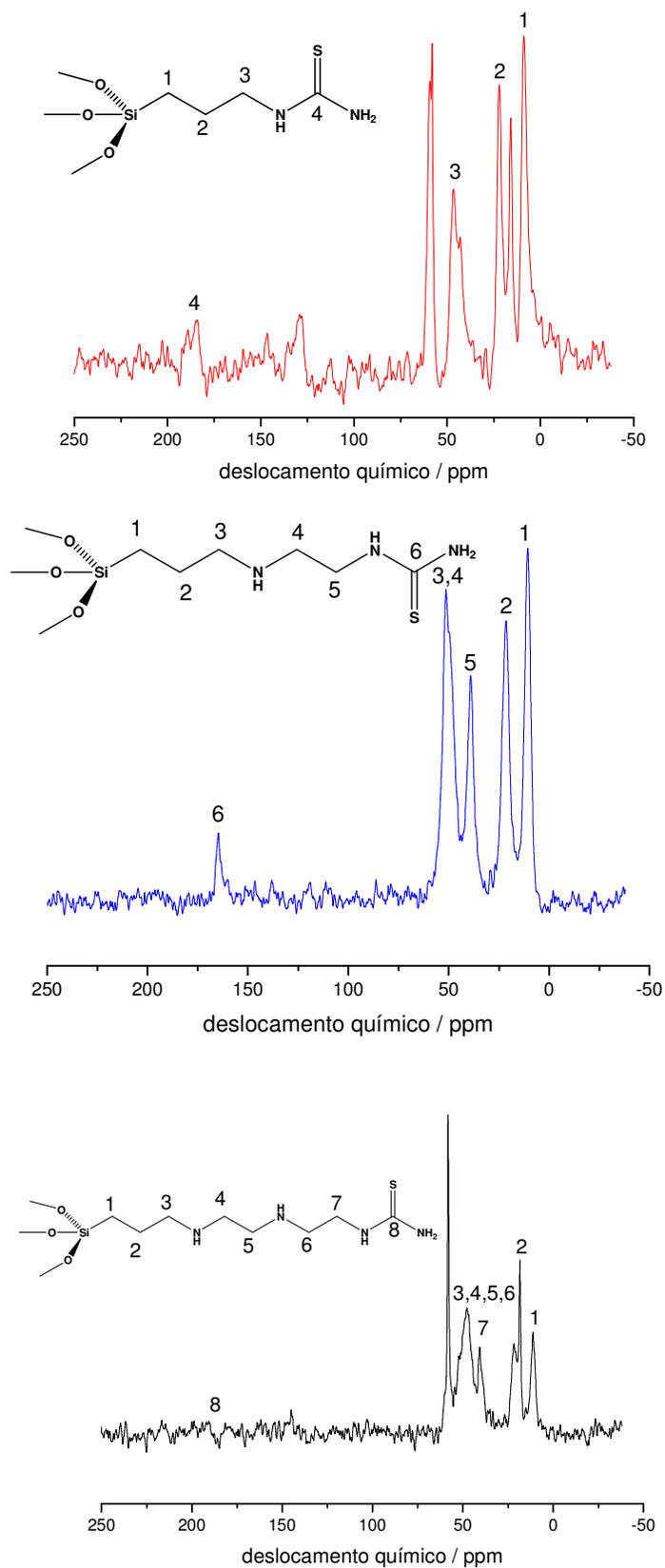
Os sinais estão atribuídos de acordo com as estruturas inseridas em cada espectro, sendo atribuídos às cadeias carbônicas ancoradas na rede inorgânica. Na região de campo alto são observados os sinais em 10, 25 e 43 ppm, sendo atribuídos aos átomos de carbono 1, 2 e 3 da cadeia propil da amostra contendo o silano N, sendo que este sinal pode variar para os compostos 2N e 3N, devido às mudanças no ambiente químico dos sítios. Para as

amostras 2Nd e 3Nd, que contém um e duas cadeias etileno, respectivamente, observa-se somente um sinal referente aos átomos desse fragmento. Isso porque o ambiente químico dessas espécies são equivalentes, configurando um sinal mais largo entre 40 e 50 ppm, nos espectros de 2Nd e 3Nd [112].

Porém, um sinal em torno de 60 ppm é observado em todos os espectros e ainda outro sinal em aparece em torno de 18 ppm nos espectros das amostras 2 e 3Nd. Após a hidrólise e condensação dos grupos etóxi do silano N, ocorre a formação de EtOH, cujos sinais de carbono no espectro de RMN são exatamente em 18 e 60 ppm. Isso mostra que o álcool formado fica, de alguma maneira, confinado na estrutura, o que revela um aspecto interessante. É improvável que o etanol seja proveniente da lavagem por Soxhlet, já que após a extração, os materiais foram submetidos à secagem sob vácuo e temperatura.

Outro aspecto que confirmaria que os sinais não são provenientes do processo de extração do direcionador é a presença de um só sinal em torno de 60 ppm, em cada um dos espectros das amostras 2Nd e 3Nd. Os reagentes de partida desses materiais, 2N e 3N, possuem grupos metóxi, que por sua vez formam metanol no decorrer do processo sol-gel. Contudo, os espectros destas amostras revelam sinais típicos de etanol, o que nos permite concluir que a presença do álcool na estrutura é proveniente dos processos de lavagem ou extração. Estas moléculas de etanol ficam confinadas na estrutura inorgânica, permanecendo mesmo após o tratamento de secagem dos sólidos. As moléculas de álcool aprisionadas nas amostras revelam que estas devem estar acomodadas em locais definidos, como se fossem parte da estrutura, necessitando tratamentos térmicos mais intensos para serem retiradas. Porém, isso afetaria todos os grupos funcionais das estruturas.

Os sinais característicos dos agentes funcionais contendo a tiocarbamida são mostrados na Figura 24. Ao comparar os espectros com aqueles em que não há a presença do ligante, observa-se que a diferença principal é devido ao carbono da tiocarbamida. Esse sinal é descrito em pouquíssimos trabalhos na literatura, mostrando que pode haver um grande deslocamento em função do ambiente químico estudado. A região de observação desse sinal está compreendida entre 160-220 ppm [113].

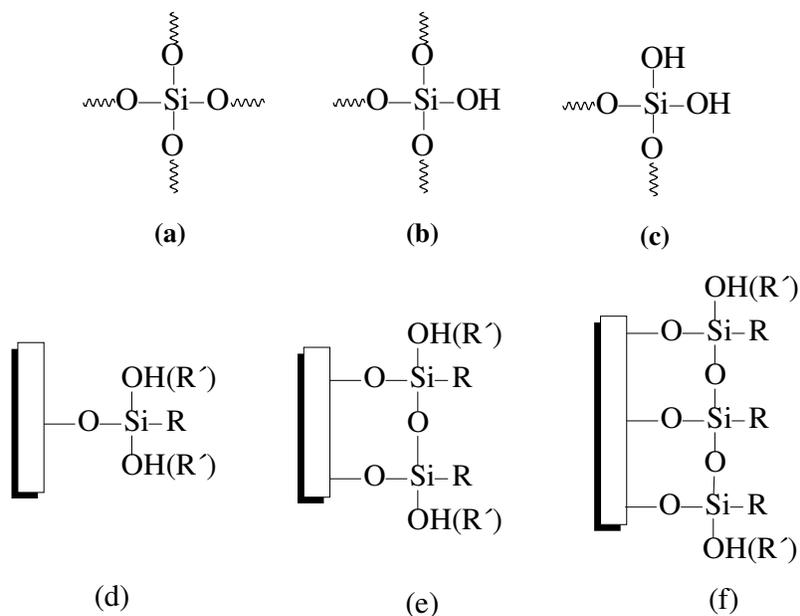


**Figura 24.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para as amostras *Ntd* (—), *2Ntd* (—) e *3Ntd* (—).

As cadeias propil e etil dos materiais contendo a tiocarbamida também apresentam os sinais em 10, 25 e 43 ppm, para os carbonos 1, 2 e 3, respectivamente, sendo este último um pico mais largo, pois refere-se à espécies em ambientes químicos equivalentes.

Os sinais referentes ao carbono da tiocarbamida aparecem claramente nos espectros das amostras Ntd e 2Ntd, sendo indexados 4 e 6, respectivamente, na região em torno de 170 ppm. Porém, o espectro do material 3Ntd dificulta a observação desse sinal, o que impede a atribuição adequada. Esse sinal é bastante crítico nesses materiais, uma vez que uma pequena fração do ligante é incorporada e considerando que o núcleo de carbono é pouco abundante. Além disso, há um sinal em torno de 130 ppm para a amostra Ntd que é atribuído ao carbono do grupo isotiocianato ( $N=C=S$ ), formado pela termodecomposição da tiocarbamida, conforme anteriormente mencionado. Há também presença de álcool nas estruturas Ntd e 3Ntd, não sendo observado na amostra 2Ntd. Uma possível explicação pode estar relacionada com o acesso das moléculas de álcool às regiões menos obstruídas da estrutura, eliminando-as totalmente após o tratamento de secagem.

Complementarmente à análise de RMN de carbono, os espectros de silício para as amostras foram adquiridos, comprovando o caráter covalente da interação entre as cadeias orgânicas pendentes e a estrutura inorgânica. A Figura 25 mostra as espécies típicas dos tipos Q e T, comumente observadas nesse tipo de material.

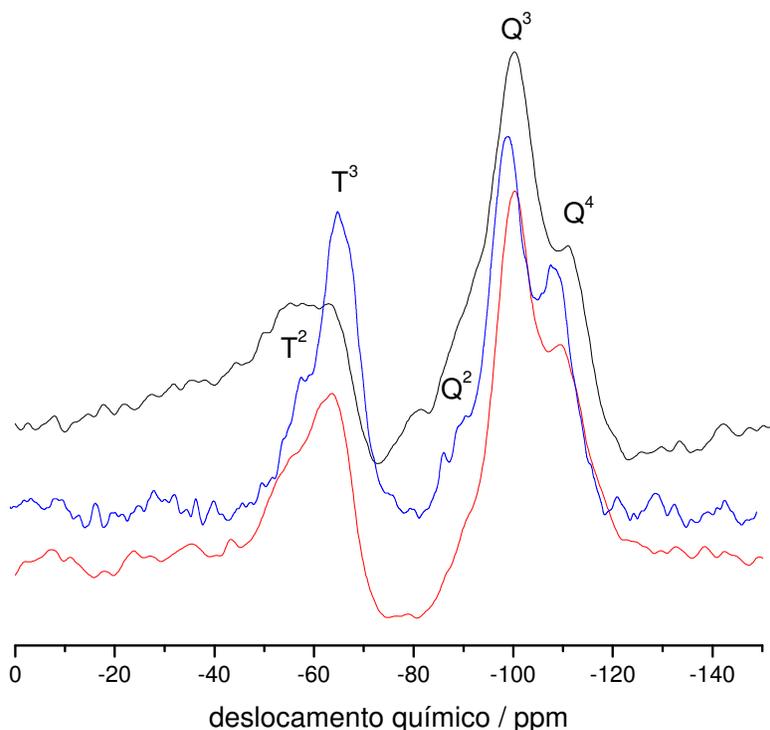


**Figura 25.** Espécies de silício presentes nas amostras, sendo  $Q^4$  (a),  $Q^3$  (b),  $Q^2$  (c),  $T^1$  (d),  $T^2$  (e) e  $T^3$  (f).

As espécies do tipo Q são sempre observadas na estrutura de sílica, pois referem-se às espécies de silício internas à rede ( $Q^4$ ) e de superfície ( $Q^2$  e  $Q^3$ ). Espécies do tipo  $Q^0$  são mais raras de ser observadas nestes materiais porque representam um átomo de silício ligado a quatro grupos hidroxila.

Os sinais do tipo T são esperados após a incorporação de grupos organofuncionais, já que são atribuídos aos átomos de silício que estão covalentemente ligados à estrutura inorgânica. Após a hidrólise dos alcóxidos dos silanos e a condensação destes à rede, eliminando álcool, novos ambientes de silício são constituídos. De acordo com as ligações com outros átomos de oxigênio, estas novas espécies são classificadas como  $T^1$ ,  $T^2$  e  $T^3$ , conforme as representações *d*, *e* e *f* da Figura 24, respectivamente.

Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras Nd, 2Nd e 3Nd mostram não só a presença das espécies Q, mas ainda observam-se os sinais das espécies T, devido à funcionalização, conforme a Figura 26.

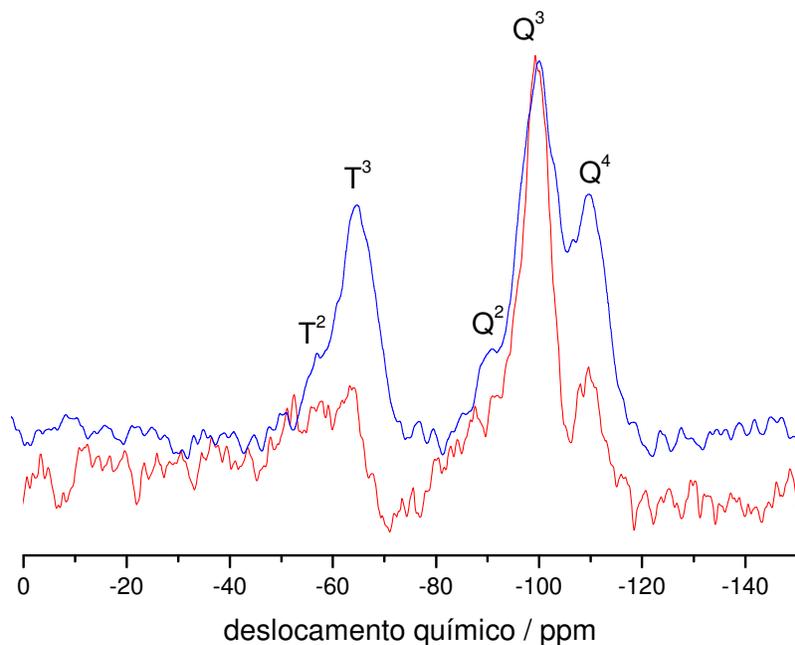


**Figura 26.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para as matrizes Nd (—), 2Nd (—) e 3Nd (—).

Os sinais referentes à sílica são observados em -91, -99 e -110 ppm, sendo atribuídos às espécies  $Q^2$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$ , respectivamente. Contudo, a confirmação da efetiva

reação entre os organossilanos e a estrutura porosa é dada pela presença dos sinais  $T^2$  e  $T^3$ , observados em -56 e -64 ppm, respectivamente [112]. A presença destes sinais é fundamental para inferir o caráter covalente da ligação Si-C, que resulta da reação das reações desenvolvidas no processo sol-gel.

Para as amostras Ntd, 2Ntd também são observados os sinais característicos da formação das estruturas esperadas, como mostra a Figura 27. Apesar da baixa resolução, principalmente para a amostra Ntd, é possível observar os sinais atribuídos às espécies T, que confirmam a ligação covalente da cadeia pendente contendo a tiocarbamida. No caso da amostra 3Ntd, o espectro (não mostrado) não forneceu resolução suficiente para a atribuição das espécies esperadas. Esta tendência foi previamente observada para a amostra 3Nd, onde há redução na resolução do espectro, principalmente dos sinais do tipo T.



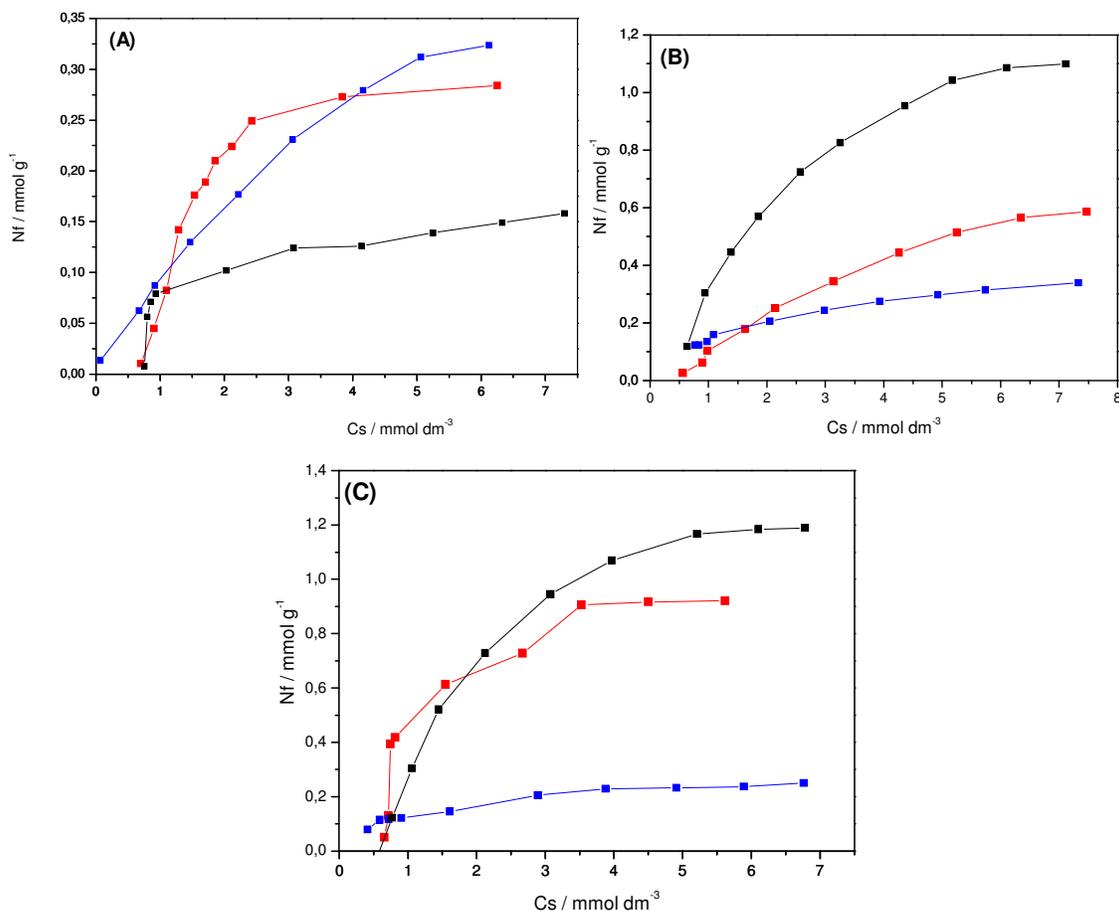
**Figura 27.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para as matrizes Ntd (—), 2Ntd (—).

Em função da técnica de polarização cruzada, utilizada para melhorar a magnitude dos sinais, não é possível extrair informações quantitativas dos espectros. Isso seria muito interessante, pois através da deconvolução dos sinais, seriam obtidas as áreas relativas para cada espécie. Assim, as relações das áreas dos picos forneceriam informações sobre o grau de polimerização da rede, sendo muito útil em experimentos de otimização dos métodos de síntese.

Contudo, os espectros revelaram aspectos importantes quanto às estruturas formadas, dando fortes indícios que os silanos interagem covalentemente com a matriz inorgânica.

### 6.1.6. Sorção de Metais e Calorimetria

Os estudos de sorção dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram realizados para o conjunto de materiais contendo o ligante tiocarbamida, já que é esperado o enxofre apresente um comportamento distinto do nitrogênio frente aos íons investigados. As isotermas de adsorção, seguindo o ajuste não linear de Langmuir, são mostradas na Figura 28.

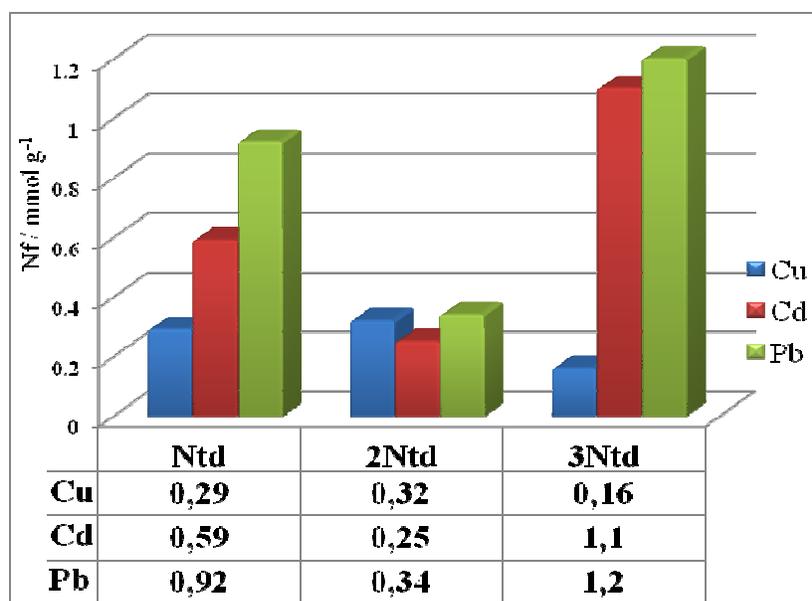


**Figura 28.** Resultados de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  (A),  $\text{Cd}^{2+}$  (B) e  $\text{Pb}^{2+}$  (C) para as amostras Ntd (—), 2Ntd (—) e 3Ntd (—).

Os resultados mostram, nos três casos, que a maior capacidade de sorção foi para íons chumbo. Porém, a sequência dos íons adsorvidos é diferente para o material Ntd, sendo  $Pb > Cu > Cd$ , que pode ser interpretado em função do maior caráter de moleza dos íons chumbo e grande afinidade com sítios enxofre, além da presença de sítios nitrogênio altamente disponíveis, proveniente dos silanos, que apresentam maior afinidade com o cobre, devido a um caráter mais duro [114].

Para os outros dois sólidos, 2Ntd e 3Ntd, os resultados seguiram o mesmo padrão, sendo  $Pb > Cd > Cu$ . Esta sequência é mais coerente à anterior, já que mostra os íons mais moles apresentando maior afinidade aos centros enxofre, revelando maior capacidade de sorção desses elementos. Complementarmente, esta sequência obedece a ordem decrescente do raio iônico destes elementos, que é  $119 > 95 > 73$  pm, para chumbo, cádmio e cobre, respectivamente [114]. Além disso, a capacidade de sorção é superior com relação ao 2Ntd, porém esta matriz apresenta o espectro de RMN de  $^{13}C$  livre de qualquer sinal de contaminação por surfactante ou etanol incorporado à matriz. Portanto, pode-se concluir que a maior capacidade de remoção das matrizes Ntd e 3Ntd pode estar associada à presença da dodecilamina residual. A longa cadeia da amina apresenta também um átomo de nitrogênio na extremidade, que é passível à ocorrência de sorção dos íons em questão.

Em comparação com materiais análogos descritos na literatura, observa-se que essas matrizes apresentam superiores capacidades máximas de sorção dos metais. A grande maioria dos trabalhos aborda matrizes funcionalizadas com organossilanos comerciais, os quais nem sempre apresentam um grupo específico de interesse. Poucos grupos trabalham na direção de modificar esses silanos com novos ligantes, melhorando assim o desempenho do sólido para um dado propósito. O gráfico de barras da Figura 29 sumariza os resultados de capacidade máxima de sorção deste conjunto de sílicas mesoporosas. As curvas foram ajustadas ao modelo não-linear de Langmuir, que proporciona inferiores em termos de  $R^2$ , como mostrado na Tabela 5.



**Figura 29.** Gráfico de barras da capacidade máxima de sorção para as amostras estruturadas por dodecilamina, para cobre (■), cádmio (■) e chumbo (■).

**Tabela 5.** Valores de  $N_f$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $N^S$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $R^2$  para o ajuste não-linear dos experimentos de sorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelos materiais Ntd, 2Ntd e 3Ntd.

Amostra	Metal	$N_f / \text{mmol g}^{-1}$	$N^S / \text{mmol g}^{-1}$	$R^2$
Ntd	$\text{Cu}^{2+}$	0,29	1,54	0,88266
	$\text{Cd}^{2+}$	0,59	0,79	0,94658
	$\text{Pb}^{2+}$	0,92	1,21	0,94716
2Ntd	$\text{Cu}^{2+}$	0,32	0,65	0,99068
	$\text{Cd}^{2+}$	0,25	0,42	0,99381
	$\text{Pb}^{2+}$	0,34	0,29	0,97307
3Ntd	$\text{Cu}^{2+}$	0,16	0,20	0,87124
	$\text{Cd}^{2+}$	1,10	1,88	0,98027
	$\text{Pb}^{2+}$	1,20	2,34	0,96357

Algumas curvas possuem um ajuste tão satisfatório quanto aos obtidos por regressão linear, mas observa-se de maneira geral que pela regressão não-linear há uma tendência obter menores valores para  $R^2$ .

Os experimentos de calorimetria revelaram aspectos interessantes do comportamento das matrizes no processo de sorção de íons metálicos. Os resultados calorimétricos são combinados aos aqueles obtidos pelo processo de batelada e, enfim, fornecem os parâmetros termodinâmicos do sistema. Os dados das titulações calorimétricas são mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros termodinâmicos de efeito térmico ( $\Delta_{inh}$ ), entalpia ( $\Delta H$ ), logaritmo neperiano de  $K$  ( $\ln K$ ), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) para as amostras *Ntd*, *2Ntd* e *3Ntd*.

Amostra / $M^{2+}$	$\Delta_{inh} / J g^{-1}$	$\Delta H / kJ mol^{-1}$	$\ln K$	$\Delta G / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / J K^{-1} mol^{-1}$
<i>Cu</i> <sup>2+</sup>	-	-	5,70	-14,1±0,7	-
<i>Ntd</i> <i>Cd</i> <sup>2+</sup>	-4,9±0,2	-28,70±1,44	4,33	-10,7±0,5	-60±3
<i>Pb</i> <sup>2+</sup>	9,2±0,5	5,97±0,29	5,79	-14,3±0,7	68±3
<i>Cu</i> <sup>2+</sup>	-	-	5,15	-12,8±0,6	-
<i>2Ntd</i> <i>Cd</i> <sup>2+</sup>	-5,2±0,3	-12,41±0,62	6,21	-15,4±0,8	10±1
<i>Pb</i> <sup>2+</sup>	8,1±0,4	27,92±1,40	6,79	-18,8±0,9	156±8
<i>Cu</i> <sup>2+</sup>	-	-	6,11	-15,1±0,8	-
<i>3Ntd</i> <i>Cd</i> <sup>2+</sup>	-7,4±0,4	-3,94±0,19	5,42	-13,4±0,7	32±2
<i>Pb</i> <sup>2+</sup>	9,3±0,5	3,97±0,19	5,19	-12,9±0,6	30±2

Em todas as determinações os valores das constantes indicam que as reações são espontâneas, com  $\Delta G < 0$  e com exceção do chumbo, todas as entalpias são exotérmicas, porém, os sistemas são favorecidos pelos valores positivos de entropia. Magnitudes similares de efeito térmico são observadas na literatura para sistemas análogos [93,115].

O experimento de diluição dos íons chumbo revelou o caráter endotérmico dessa solução em contato com a cela contendo água. No experimento contendo o sólido no vaso calorimétrico o efeito continuou apresentando um efeito térmico endotérmico, diferentemente do observado para a maioria dos resultados apresentados na literatura. Porém, exceto para a amostra Ntd, o termo entrópico deve influenciar o comportamento do sistema.

De maneira geral, o parâmetro entálpico é mais pronunciado para as matrizes Ntd e 2Ntd para o cádmio. Nesse caso pode haver uma correlação quanto à capacidade da matriz 3Ntd, que remove a maior quantidade desse íon. A alta capacidade de remoção do cádmio pela matriz 3Ntd provoca uma competição entre os íons pelo sítio básico da matriz, reduzindo as interações dos íons que são efetivamente adsorvidos pelos sítios básicos das cadeias pendentes da superfície [115].

Como no caso do chumbo, os resultados para cobre e cádmio inferem que o parâmetro entrópico também favorece os processos interativos, fato esse que é amplamente discutido na literatura para sistemas análogos [115,116]. A entropia acaba influenciando a energética do sistema devido ao fato de que para se ligar no sítio básico disponível na matriz, o íon, que está coordenado às moléculas de água, deve liberá-las ao sistema para então se coordenar com a base de Lewis. Isso leva a um aumento substancial nas espécies livres do sistema, aumentando o grau de desordem do sistema.

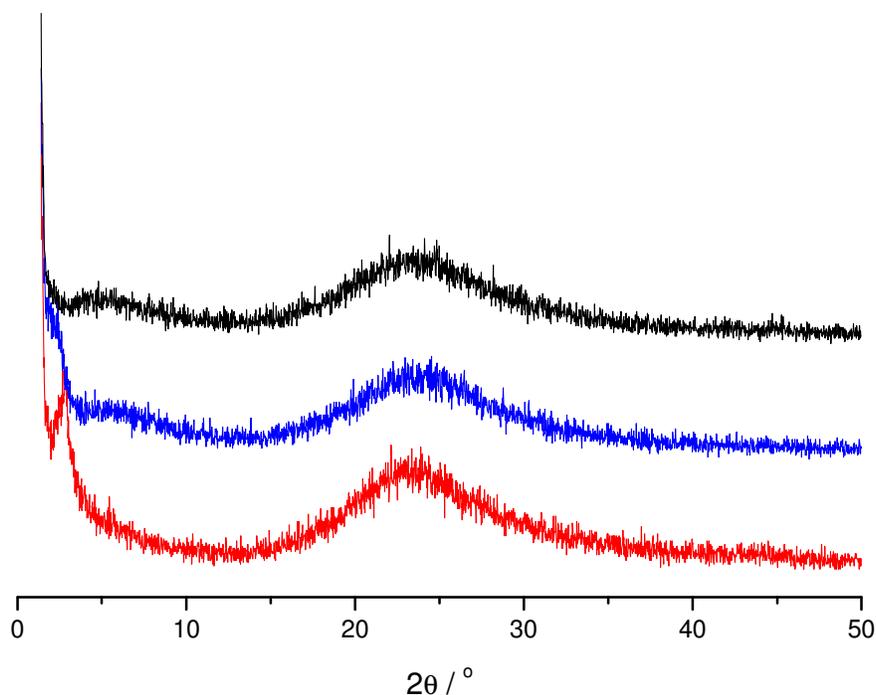


## 6.2 Sílicas Estruturadas por CTAB

### 6.2.1. Difractometria de raios X

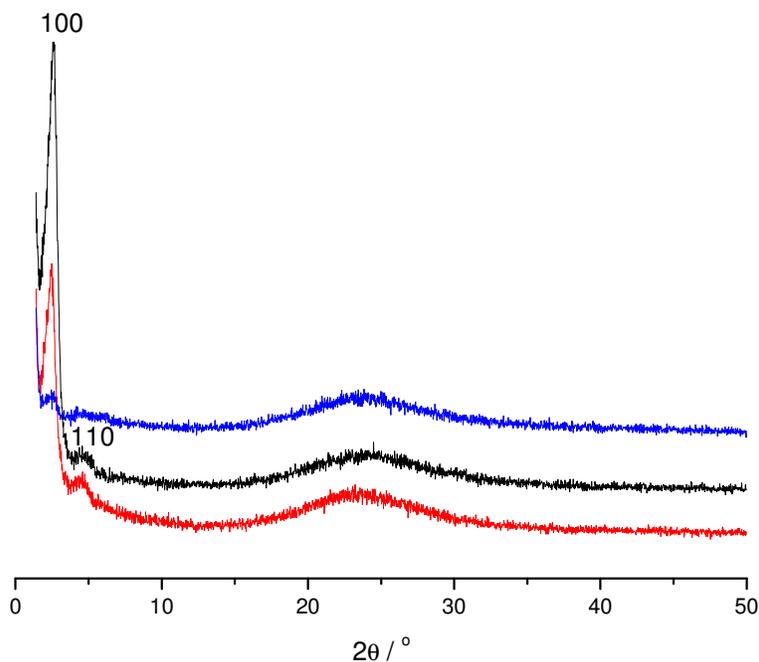
O conjunto de amostras estruturadas por CTAB revelaram padrões de raios X satisfatórios e compatíveis com os esperados. As matrizes são do tipo MCM-41, sendo esperado um intenso sinal de difração em baixo ângulo, referente à reflexão 100 e outros sinais de menor intensidade, que caracterizam a estrutura 2D-hexagonal, como mostrado nas Figuras 29 e 30.

Os difratogramas da Figura 30 se referem às amostras sintetizadas com silanos comerciais, isto é, só contendo átomos de nitrogênio nas cadeias. Observa-se que apesar da baixa intensidade do sinal do plano 100, foi possível detectá-lo, diferentemente do caso para as matrizes estruturadas pela amina. Esse sinal infere que houve a formação de estruturas ordenadas à curta distância e a qualidade dos difratogramas está relacionada com o método de co-condensação utilizado.



**Figura 30.** Difractogramas das amostras Nc (—), 2Nc (—) e 3Nc (—) das sílicas estruturadas por CTAB.

As amostras de sílicas mesoporosas contendo tiocarbamida apresentam os sinais em baixo ângulo com melhor resolução, mostrando que os silanos modificados conferem maior grau de organização à estrutura inorgânica, conforme a Figura 31.



**Figura 31.** Difratomogramas das amostras Ntc (—), 2Ntc (—) e 3Ntc (—) das sílicas estruturadas por CTAB.

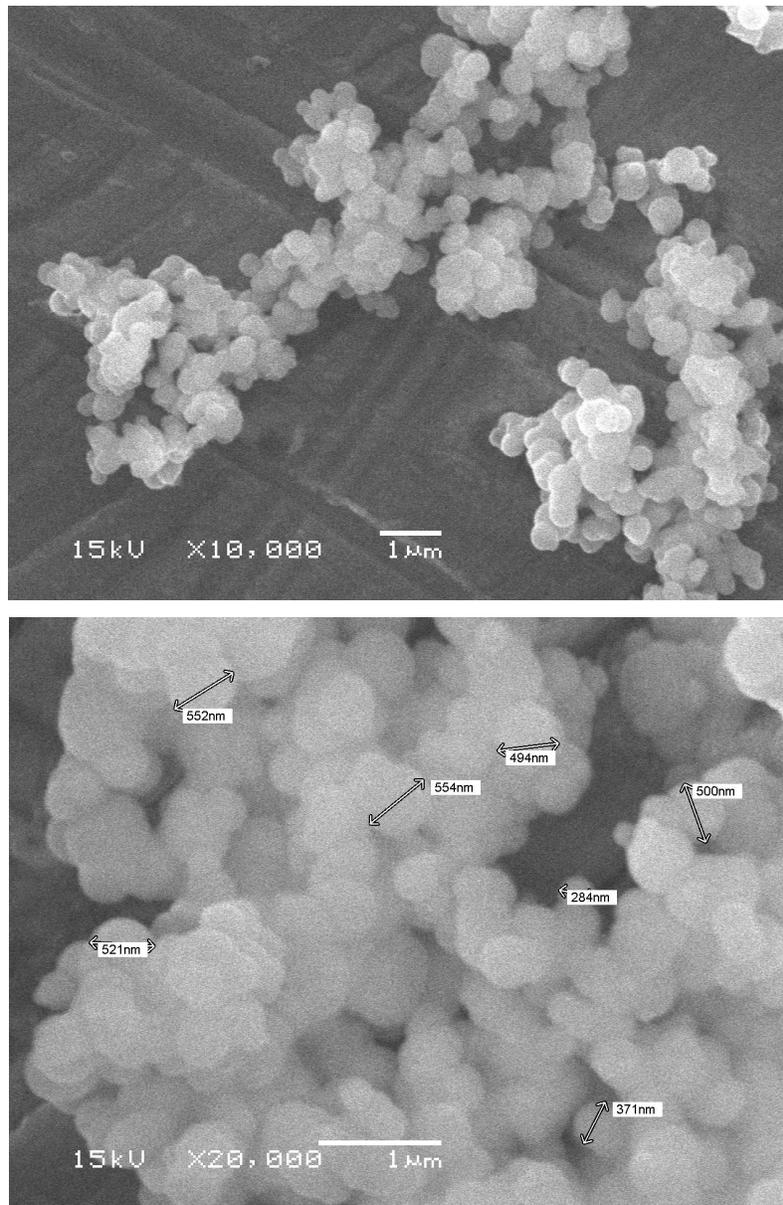
Os sinais referentes ao plano 100 para as amostras Ntc e 3Ntc indicam que as matrizes possuem a estrutura hexagonais, esperadas para as matrizes do tipo MCM-41 [8,9]. Outro conjunto de sinais de baixa intensidade é observado em torno de  $4,0^\circ$   $2\theta$  e referem-se aos planos 110 e 210, que são típicos da estrutura 2D-hexagonal. Devido à qualidade estrutural das matrizes funcionalizadas, torna-se difícil a atribuição precisa dessas reflexões [8,9,117,118].

### 6.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia é bastante utilizada para caracterizar materiais como estes silicatos porosos. Devido à diversidade e variações de métodos de obtenção, diferentes morfologias podem ser obtidas conforme o interesse das aplicações. Estas diferentes morfologias podem

ser observadas, por exemplo, quando se utiliza o processo sol-gel por catálise ácida ou básica [96].

Para a família de amostras obtidas por CTAB, pela rota básica, foi observado o aspecto morfológico esperado, como mostrado na Figura 32.



**Figura 32.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Ntc.

As micrografias da Figura 32 mostram agregados de partículas de aspecto de esferóides, com tamanho de partículas relativamente homogêneo, apesar de não ter sido empregado métodos experimentais específicos para o controle tanto morfológico quanto do

tamanho das partículas. Portanto, foram obtidas partículas com aspectos morfológicos similares aos observados para as sílicas do tipo MCM-41 preparada por catálise básica [119].

### 6.2.3. Análise Elementar e Adsorção de Nitrogênio

Os valores da análise elementar de todos os materiais desse grupo obtido por CTAB são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), grau de funcionalização (G) e razões C/N e C/S das amostras Nc, 2Nc, 3Nc, Ntc, 2Ntc e 3Ntc.

<i>Material</i>	<i>C / %</i>	<i>N / %</i>	<i>S / %</i>	<i>G / mmol g<sup>-1</sup></i>	<i>C/N</i>	<i>C/S</i>
<i>Nc</i>	6,29±0,11	1,94±0,02	-	1,39	3,24	-
<i>2Nc</i>	10,00±0,04	3,85 ± 0,01	-	1,37	2,59	-
<i>3Nc</i>	6,62±0,00	2,51±0,09	-	0,59	2,63	-
<i>Ntc</i>	4,81±0,12	1,24±0,08	0,88±0,03	0,88	3,88	5,46
<i>2Ntc</i>	5,54±0,03	2,35±0,03	1,21±0,09	0,84	2,35	4,57
<i>3Ntc</i>	8,27±0,20	2,34±0,01	1,24±0,04	0,56	3,53	6,67

De acordo com os valores da Tabela 8, observa-se de maneira geral que os materiais contendo os silanos comerciais geraram graus de funcionalização maiores que aqueles contendo tiocarbamida. Também nota-se que conforme a cadeia carbônica dos organossilanos aumentou, houve um decréscimo no valor de incorporação para as matrizes contendo ou não, o ligante tiocarbamida. Uma observação interessante está na quantidade de enxofre incorporado, pois os valores obtidos apresentam-se superiores aos encontrados na literatura [120,121]. Possivelmente, a não utilização de solvente no processo de síntese pode ter influenciado positivamente a incorporação do ligante, aumentando assim os teores de seus elementos nas superfícies. A escolha desse ligante proporcionou incorporar dois

tipos de sítios básicos distintos, contidos no mesmo composto, conferindo à tiocarbamida um grande potencial de aplicação em processos de sorção que exijam alguma seletividade.

Outro aspecto interessante é o fato de que as amostras contendo três átomos de nitrogênio na cadeia (3Nc e 3Ntc), apresentaram uma redução significativa do grau de funcionalização, quando comparado com as amostras restantes. Isso mostra que pode haver um limite de tamanho ótimo de cadeia a ser incorporada na estrutura mesoporosa. Contudo, o material 3Ntc mostrou um sinal de difração de excelente resolução para esse tipo de material, inferindo que a perturbação da rede inorgânica é proporcional ao grau de incorporação, quando se utiliza o método de co-condensação para obter as matrizes.

As estruturas puderam ser analisadas pela correlação entre as razões dos elementos carbono, nitrogênio e enxofre, como mostra a Tabela 8.

**Tabela 8.** Correlações entre os percentuais de C/N e C/S e comparação entre os resultados experimentais ( $C/N_{exp}$  e  $C/S_{exp}$ ) e calculadas ( $C/N_{calc}$  e  $C/S_{calc}$ ) para os materiais estruturados por CTAB.

<i>Amostra</i>	$C/N_{exp}$	$C/N_{calc}$	$C/S_{exp}$	$C/S_{calc}$
<i>Ntc</i>	3,88	2,00	5,46	4,00
<i>2Ntc</i>	2,35	2,00	4,57	6,00
<i>3Ntc</i>	3,53	2,00	6,67	8,00

Os resultados entre as correlações mostram que a correlação entre C/N é melhor para a matriz 2Ntc, que pode ser explicado através da maior incorporação de tiocarbamida ao silano, ou seja, aumenta-se a quantidade de nitrogênio na matriz e diminui a relação C/N. Este fato está refletido na razão C/S, pois para essa mesma matriz, o valor é menor que o esperado, mostrando que há maior quantidade de enxofre.

No caso das matrizes Ntc e 3Ntc, os valores são superiores ao esperado para as relações C/N e C/S. Um fator que pode ser considerado é a presença de moléculas residuais do direcionador, o qual interage por interações eletrostáticas, que reduzem o rendimento do processo de extração por solvente.

Os parâmetros de cela calculados a partir do sinal  $d_{100}$  e outras características físico-químicas relativas à área superficial específica, diâmetro e volume de poros são mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Parâmetro de cela ( $a_0$ ), diâmetro de poros ( $D_p$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e área superficial específica ( $S_{BET}$ ) dos materiais arquitetados por CTAB.

<i>Amostra</i>	$a_0 / nm$	$D_p / nm$	$V_p / cm^3 g^{-1}$	$S_{BET} / m^2 g^{-1}$
<i>Nc</i>	3,58	2,2	0,57	786
<i>2Nc</i>	4,02	2,3	0,59	322
<i>3Nc</i>	4,35	2,5	0,69	422
<i>Ntc</i>	3,61	2,1	0,48	541
<i>2Ntc</i>	3,94	2,1	0,53	464
<i>3Ntc</i>	3,91	2,5	0,61	438

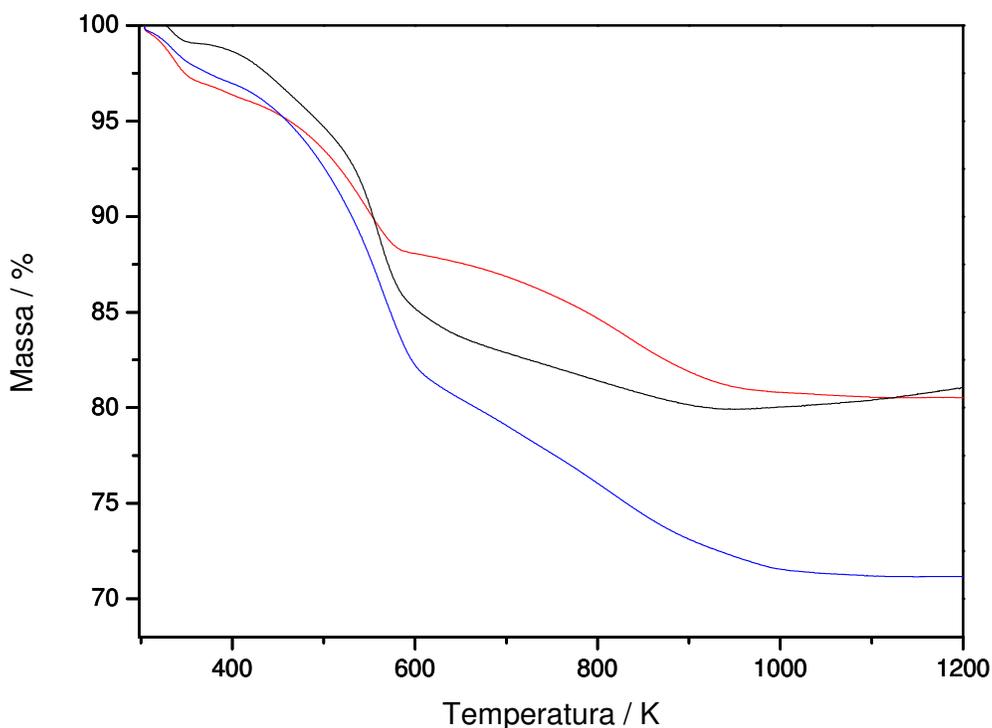
Neste caso, as matrizes apresentaram o sinal da reflexão 100, permitindo o cálculo do parâmetro de cela  $a_0$ , fornecendo valores compreendidos entre 3,58 e 4,35 nm. Esses valores são menores quando comparados aos parâmetros de cela da sílica MCM-41 pura. Isto ocorre devido aos diferentes procedimentos de obtenção dos materiais, como co-condensação e pós-funcionalização. Quando o material é preparado puro e então é calcinado, a estrutura de poros apresenta-se altamente ordenada e com tamanhos de poros e parâmetros de cela maiores aos observados na Tabela 9 [8,9]. Como o procedimento adotado foi o de co-condensação, esses materiais não possuem a mesma qualidade estrutural que, portanto, refletem nas propriedades físico-químicas dos materiais [122,123]

Os dados de volumes de poros se apresentam dentro da faixa esperada, conferindo volumes muito superiores aos observados para as sílicas estruturadas por dodecilamina. Os valores de área superficial específica estão compreendidos entre 322 e 786  $m^2 g^{-1}$ . Estes resultados demonstram-se compatíveis com materiais análogos, sintetizados pelos mesmos

métodos e também revelam que as matrizes que apresentam maior quantidade de grupos funcionais apresentam menores valores de área superficial, conforme o esperado [124].

#### 6.2.4. Termogravimetria

Como já mencionado, os experimentos de termogravimetria forneceram informações importantes quanto à estabilidade das amostras desse grupo. As perdas de massa características das matrizes Nc, 2Nc e 3Nc são mostradas na Figura 33.

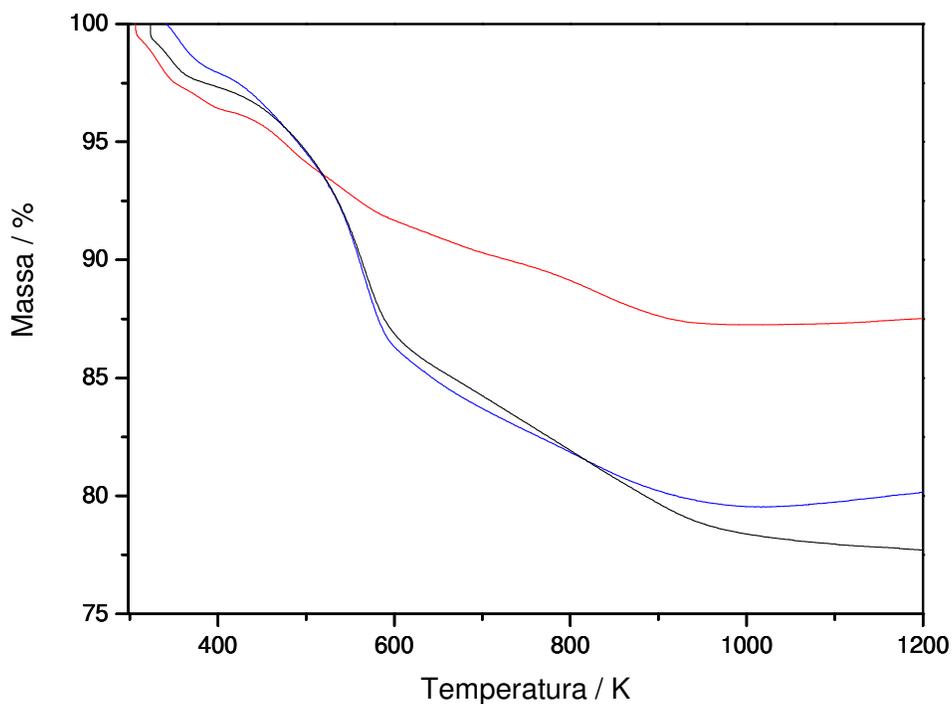


**Figura 33.** Curvas termogravimétricas das amostras Nc (—), 2Nc (—) e 3Nc (—).

O comportamento das curvas termogravimétricas dos sólidos contendo os silanos puros nitrogenados é típico de amostras de sílica funcionalizadas. O perfil apresenta quatro perdas de massa ao longo do eixo da temperatura, sendo atribuídas à saída de água adsorvida na superfície, à decomposição da cadeia carbônica, que compõe dois eventos concomitantes e, finalmente, à conversão de grupos silanóis a siloxanos.

O percentual de massa residual das amostras Nc e 3Nc são praticamente iguais, o que está de acordo com os resultados bastante similares observados por análise elementar.

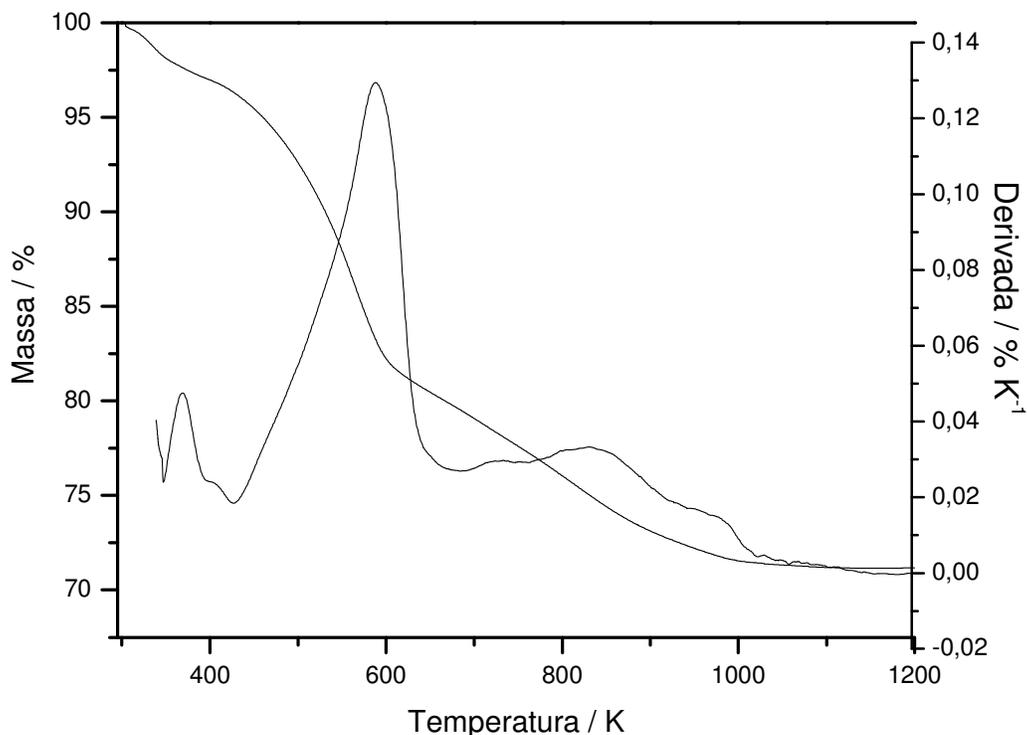
Estas amostras apresentam resultados de incorporação muito similares, que refletem nas curvas termogravimétricas. Já a amostra 2Nc, apresenta maiores percentuais dos elementos provenientes dos grupos organofuncionais, confirmado pela maior perda de massa mostrada pela curva. As curvas dos materiais Ntc, 2Ntc e 3Ntc são mostradas na Figura 34.



**Figura 34.** Curvas termogravimétricas das amostras Ntc (—), 2Ntc (—) e 3Ntc (—).

Os materiais modificados com tiocarbamida mostram um comportamento similar, mas neste caso, a ordem relativa à perda de massa das amostras é  $3Ntc > 2Ntc > Ntc$ , seguindo a sequência esperada. Neste caso, a situação é semelhante à anterior, indicando que o percentual de perda de massa é diretamente proporcional à quantidade de grupos incorporados às superfícies.

A Figura 35 mostra a derivada da curva de perda de massa, facilitando a observação dos eventos ao longo do eixo de temperatura.



**Figura 35.** Curva termogravimétrica e Derivada para a amostra 2Ntc.

A Tabela 10 sumariza os valores de perdas de massa para as matrizes híbridas estruturadas por CTAB. Uma observação interessante é quanto ao percentual de massa residual, o qual mostra-se maior para as matrizes sem a presença da tiocarbamida. Apesar da diferença ser pouco pronunciada, é possível observar que a massa residual é maior para os materiais contendo o ligante, inferindo que estas matrizes são mais estáveis termicamente. Esta é uma característica dos materiais híbridos inorgânico-orgânicos, onde principalmente a parte orgânica revela maior estabilidade térmica quando comparada à espécie não combinada.

Analisando os valores da Tabela 10 observa-se a sequência de percentuais totais de perda de massa como 19, 28 e 18 % para Nc, 2Nc e 3Nc, respectivamente, o que mostra que estão de acordo com o observado por análise elementar. Já os materiais Ntc, 2Ntc e 3Ntc apresentam a respectiva ordem de 12, 21 e 28 %, estando também coerente com os resultados de análise elementar.

**Tabela 10.** Percentuais de perdas de massa e respectivos intervalos de temperatura para as sílicas direcionadas pelo surfactante CTAB.

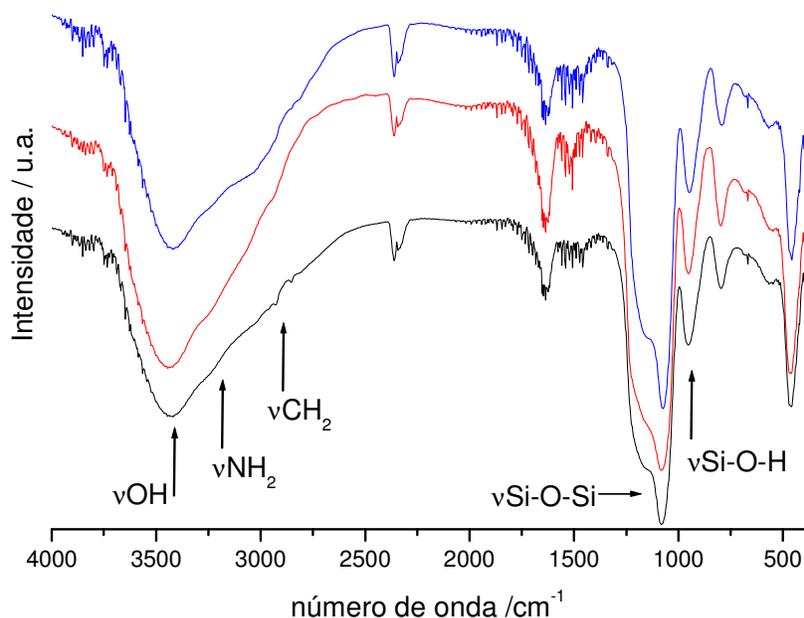
<i>Amostra</i>	$\Delta T / K$	$\Delta m / \%$
<i>Nc</i>	298-352	3
	352-578	8
	578-944	7
	944-1200	1
<i>2Nc</i>	298-357	3
	357-602	14
	602-948	10
	948-1200	1
<i>3Nc</i>	298-352	1
	352-576	13
	576-916	3
	916-1200	1
<i>Ntc</i>	298-399	3
	399-906	8
	906-1200	1
<i>2Ntc</i>	298-398	4
	398-590	10
	590-918	6
	918-1200	1
<i>3Ntc</i>	298-390	4
	390-582	10
	582-932	11
	932-1200	3

Em termos do maior percentual de perda de massa, ou da menor quantidade de resíduo, a amostra 2Nc apresenta o resíduo da ordem de 70 %, indicando que a quantidade de grupos funcionais incorporados corresponde a cerca de 30 % da massa total da amostra.

### 6.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Amostras Estruturadas por CTAB

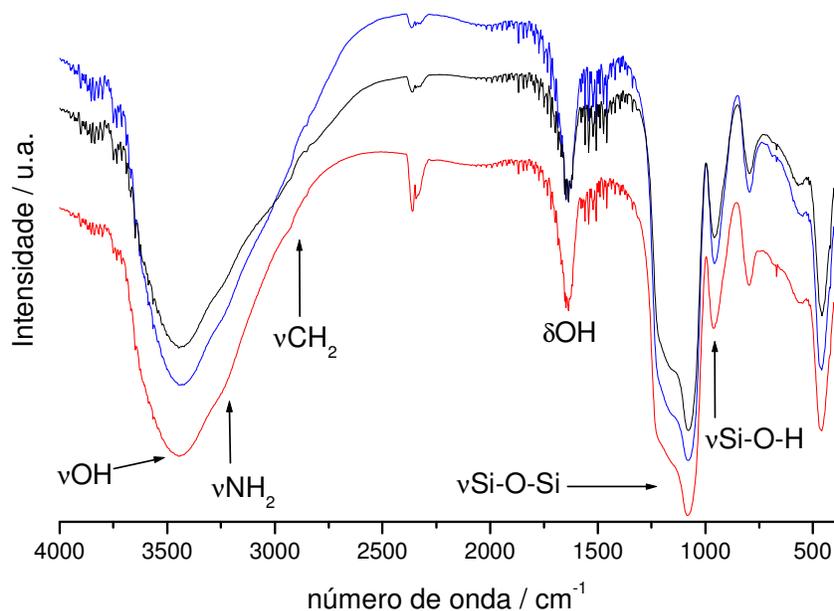
Os espectros na região do infravermelho das amostras que não contém o ligante apresentam o aspecto típico de um espectro de sílica, revelando, praticamente, características da rede polimérica inorgânica. Uma larga banda, situada na região de alta frequência, em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento  $\nu$  O-H da água adsorvida no material e também de grupos silanóis  $\nu$  Si-OH. Nesta região está compreendido também o estiramento NH, presente nas cadeias dos silanos e na tiocarbamida, porém é, geralmente, encoberta pela larga banda de grupos hidroxila. Em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , referindo-se à deformação de moléculas de água,  $\delta$  O-H, proveniente de umidade adquirida pelas superfícies que são bastante higroscópicas. Na região de  $1100$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ , observam-se os estiramentos das ligações  $\nu$  Si-O-Si, dos siloxanos e  $\nu$  Si-O, de grupos silanóis, respectivamente [111].

Embora, os espectros revelem claramente aspectos da matriz de sílica, é possível observar uma vibração de baixa intensidade, na região entre  $2900$ - $2950\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda é atribuída aos estiramentos  $\nu$  CH<sub>2</sub>, que estão presentes nas cadeias propil dos agentes acopladores utilizados [111]. Esta vibração é um inequívoco indício de que houve funcionalização da matriz e ajuda a monitorar a rotina de reações, produzindo resultados rápidos e que permitem selecionar ou não os materiais para outras análises de caracterização. Apesar dos espectros não terem sido realizados visando o aspecto quantitativo, pode-se relacionar a fraca intensidade do estiramento dos grupos metileno com o método de obtenção. Matrizes que são obtidas por co-condensação devem apresentar um valor limite de incorporação, de modo que o compromisso entre a formação da estrutura e bons valores de grau de funcionalização seja respeitado. Assim, os materiais apresentam, propositalmente, baixas quantidades de silanos incorporados, por isso, as vibrações  $\nu$  CH<sub>2</sub> são de baixa intensidade, como mostra a Figura 36.



**Figura 36.** Espectros na região do infravermelho das amostras Nc (—), 2Nc (—) e 3Nc (—).

Os espectros das amostras contendo tiocarbamida, mostrados na Figura 37, também apresentam características de um espectro de sílica pura. Como mencionado anteriormente, os estiramentos referentes aos grupos CH<sub>2</sub> são, geralmente, de baixa intensidade, porém, neste caso também é possível observar um leve ombro na região de 2900 cm<sup>-1</sup>, indicando à efetiva incorporação dos agentes nas matrizes inorgânicas. Em comparação com os espectros da Figura 36, este conjunto apresenta o estiramento referente à funcionalização com mais baixa intensidade, devido à menor incorporação no grupo de materiais contendo a tiocarbamida. Este fato é esperado, uma vez que o processo de síntese ocorre em condições relativamente críticas para os reagentes, principalmente quanto à temperatura. Assim, a preparação do novo silano modificado com o ligante gera materiais com menores graus de funcionalização. No entanto, a presença desta vibração dos grupos νCH<sub>2</sub> é confirmada pelos resultados de análise elementar de carbono.



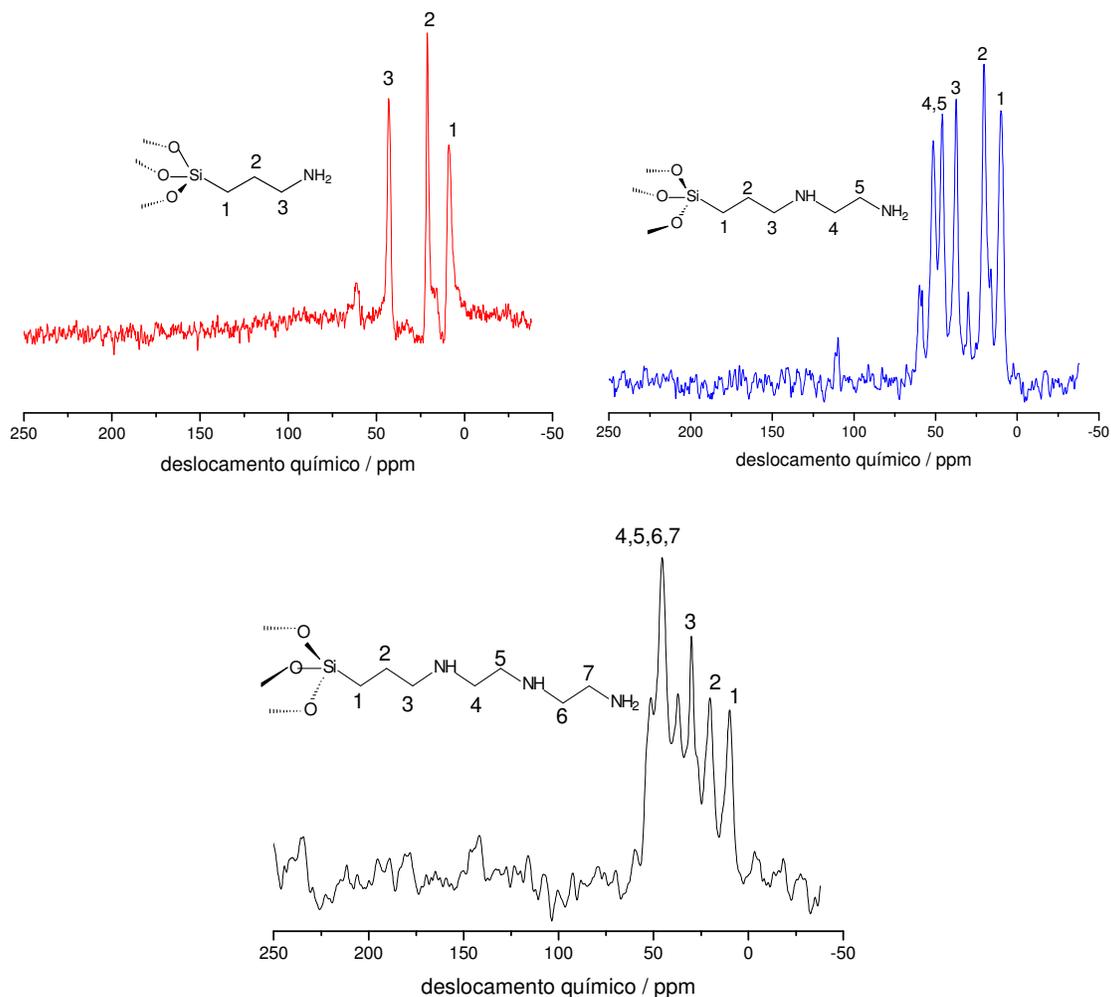
**Figura 37.** Espectros na região do infravermelho das amostras *Ntc* (—), *2Ntc* (—) e *3Ntc* (—).

Desta maneira, são observados os estiramentos em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento OH da água e de grupos silanóis; em  $1650\text{ cm}^{-1}$  aparece a banda de deformação da água e, nas regiões de menor frequência, entre  $1100$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , aparecem as vibrações Si-O- de grupos siloxanos e de silanóis, respectivamente. Porém, a vibração característica na região de  $1405\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$  não foi observada, a qual é atribuída ao estiramento N-C=S, presente no ligante [111]. No espectro de sólidos, este estiramento apresenta baixíssima intensidade, devido à baixa concentração destas espécies ancoradas na superfície.

Contudo, esta caracterização é muito importante, devido à disponibilidade no laboratório, além de fornecer indícios da estrutura dos materiais, sendo complementar às análises elementar, cujo percentual de enxofre também indica a modificação do silano pela tiocarbamida e à RMN, que fornece informações da estrutura da cadeia carbônica funcional e do caráter da ligação desta com a rede inorgânica.

### 6.2.6. RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ das Amostras Estruturadas por CTAB

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono e silício são os indícios mais contundentes da efetiva obtenção das estruturas híbridas mesoporosas. A Figura 38 mostra os espectros de  $^{13}\text{C}$  para amostras sintetizadas com os silanos antes da modificação.



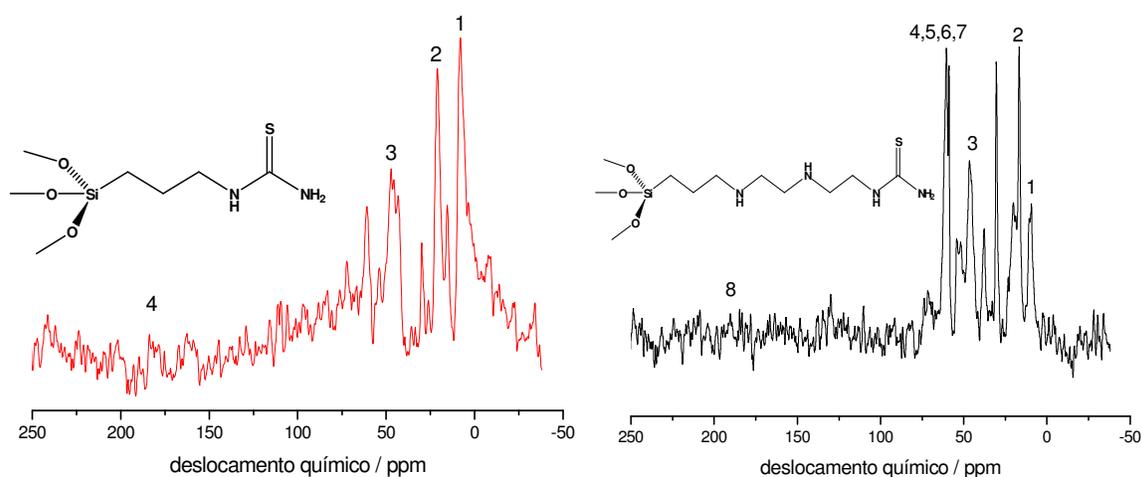
**Figura 38.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras Nc (—), 2Nc (—) e 3Nc (—).

Os espectros da Figura 38 mostram aspectos fundamentais quanto às cadeias inseridas no polímero inorgânico. Os sinais estão atribuídos às estruturas conforme as estruturas inseridas em cada espectro e referem-se aos silanos contendo de um a três átomos de nitrogênio nas cadeias. Para a amostra Nc o espectro apresenta boa resolução, mostrando claramente os sinais da cadeia propil em torno de 10, 25 e 43 ppm, para os carbonos assinalados como 1, 2 e 3, respectivamente. Embora a boa qualidade do espectro,

observa-se um sinal de baixa intensidade em 65 ppm, o qual, provavelmente, aparece devido ao processo de extração do surfactante não possuir um ótimo desempenho. No caso da amostra 2Nc, os sinais da cadeia propil e etil foram atribuídos de acordo com a estrutura numerada, porém há a presença de alguns picos em torno de 30, 53 e 65 ppm, que não foram atribuídos [47]. Estes sinais indicam a presença de surfactante na estrutura e, provavelmente, em maior quantidade que a amostra Nc. Isto pode ser compreendido pelos resultados de análise elementar, os quais mostram que para a amostra 2Nc, os percentuais de carbono e nitrogênio apresentam-se como os maiores valores do grupo. Novamente, a extração do direcionador, que não apresenta 100% de eficiência, pode ser a causa do surgimento destes sinais.

É importante ressaltar dois problemas: a utilização de um surfactante contendo espécies químicas da mesma natureza dos organossilanos, que pode superestimar os valores reais de incorporação; e a limitação da técnica de extração por solvente, a qual é utilizada em casos com este, onde os grupos funcionais são inseridos concomitantemente à formação das mesofases de sílica.

Finalmente, o espectro da amostra 3Nc, apresenta-se com baixa resolução e baixa relação sinal-ruído, apresentando também sinais de contaminação pelo CTAB, mas sendo possível observar os sinais referentes às cadeias propil e às duas cadeias etil das estruturas dos agentes funcionais. Os espectros das amostras contendo o ligante tiocarbamida são mostrados na Figura 39.



**Figura 39.** de RMN de  $^{13}\text{C}$  para as amostras Ntc (—) e 3Ntc (—).

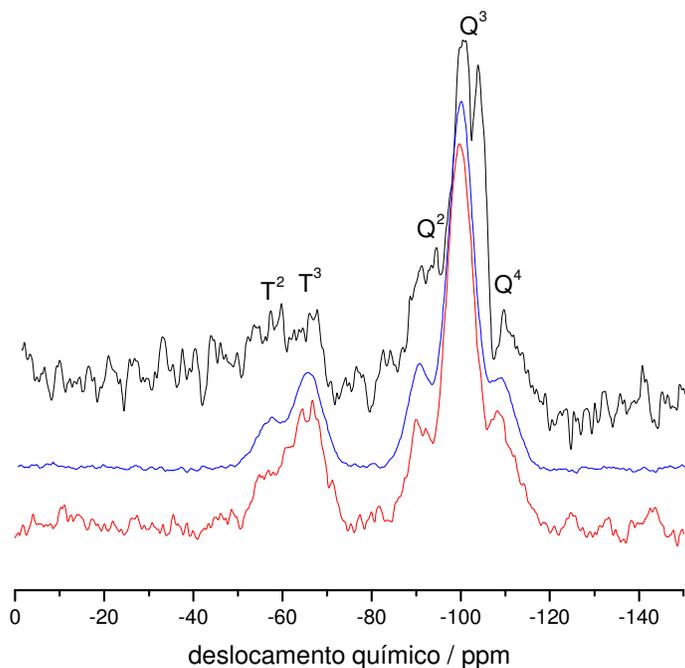
Em ambas as amostras é possível verificar que os espectros possuem uma relação sinal-ruído muito baixa, a qual é comumente observada para materiais com baixos graus de incorporação e ordem estrutural à curta distância. Os sinais referentes à cadeia carbônica do agente contendo a tiocarbamida são observados para a amostra Ntc e nota-se também sinais devido aos resíduos do direcionador. A principal diferença é observada na região entre 165 e 187 ppm, que refere-se ao sinal do carbono da tiocarbamida, sugerindo a modificação do silano. Contudo, é descrito na literatura que o sinal deste carbono pode variar entre uma ampla faixa de deslocamento, até 220 ppm, dependendo do ambiente químico em que a função se encontra [113]. O material 3Ntc, apresenta os sinais da cadeia incorporada e a este espectro também apresenta baixas resolução e relação sinal-ruído. Por isso, é difícil afirmar somente por esta técnica, que a estrutura formada é de fato aquela de acordo com a proposta.

No entanto, o espectro de 3Ntc revela um aspecto sutil, mas de muita importância na determinação da estrutura do produto. Após a reação com a tiocarbamida, o átomo de carbono vizinho ao átomo de nitrogênio que reage com esse ligante deve sofrer um leve deslocamento para regiões de campos mais baixos, devido à redução da blindagem exercida anteriormente pelo grupo amino. Assim, observa-se um deslocamento dos sinais dos átomos de carbono terminais (Figura 38), com relação aqueles ligados ao átomo de nitrogênio que sofrem modificação com tiocarbamida (Figura 39). Esta análise fornece um forte indício de que o ligante foi efetivamente incorporado, devido justamente ao deslocamento entre as regiões ligeiramente abaixo de 50 ppm, até cerca de 65 ppm.

Ao contrário do que se imagina a técnica de RMN não é de alta sensibilidade, uma vez que a aquisição do espectro de um determinado núcleo pode levar muitas horas, ou mesmo alguns dias. No caso específico de carbono e silício, é conhecido que ambos apresentam baixa abundância, o que muitas vezes dificulta a obtenção de espectros de alta resolução. Para amostras de sílica, este problema é minimizado para o  $^{29}\text{Si}$ , pois, embora a baixa ocorrência, o material é rico em átomos de silício. Já para os núcleos de  $^{13}\text{C}$ , nas mesmas amostras, o problema toma outras dimensões, pois além deste núcleo ser pouco abundante, estas matrizes apresentam baixíssimas concentrações deste elemento, prejudicando a aquisição de espectros de boa resolução ou até mesmo impedindo a

obtenção do espectro, como no caso da amostra 2Nc. Este espectro não pode ser obtido, apesar de quase 23 horas de aquisição.

A RMN de  $^{29}\text{Si}$  complementa a discussão através do perfil dos espectros, os quais proporcionam informações sobre o esqueleto inorgânico e também sobre o caráter das ligações Si-C, proveniente da funcionalização, como mostra a Figura 40.

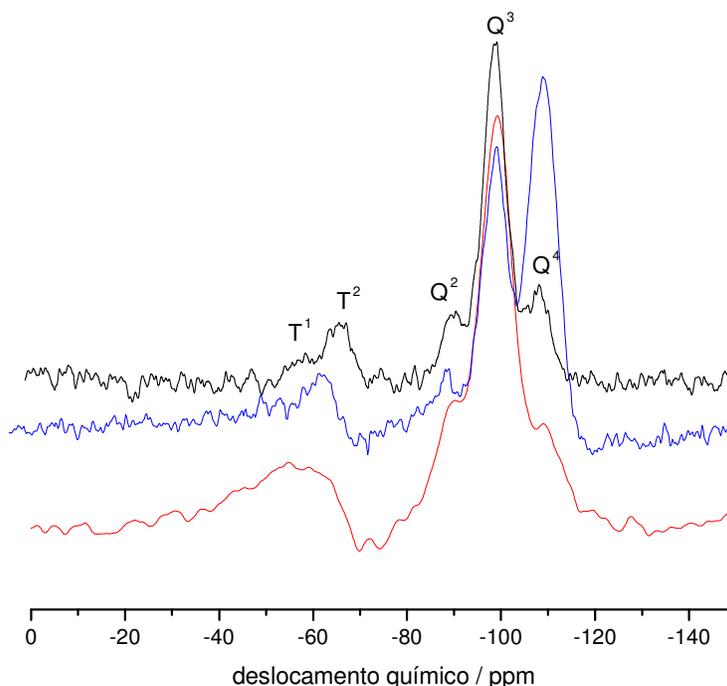


**Figura 40.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras Nc (—), 2Nc (—) e 3Nc (—).

Os espectros de  $^{13}\text{C}$  dos materiais contendo os organossilanos comerciais apresentam os diferentes tipos de ambientes do silício, esperados para estes tipos de matrizes modificadas. São observadas as espécies do tipo  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  e  $\text{Q}^4$ , em torno dos deslocamentos químicos de -91, -99 e -110 ppm, os quais referem-se aos sítios de silício encontrados ao longo da rede inorgânica. Como descrito na seção 6.1.5, as espécies  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  e  $\text{Q}^4$  são atribuídas aos átomos de silício que estão ligados a dois, três e quatro átomos de oxigênio, respectivamente. As espécies  $\text{Q}^4$  estão situadas no interior da rede polimérica, diferentemente dos sítios  $\text{Q}^3$ , que igualmente aos sítios  $\text{Q}^2$ , são superficiais, contendo um e dois grupos hidroxila.

As espécies do tipo  $\text{T}^2$  e  $\text{T}^3$  surgem após a funcionalização, devido ao ambiente das ligações entre silício e carbono, confirmando a efetiva ligação covalente entre os organossilanos e as matrizes inorgânicas. Neste caso, os três materiais apresentaram as

espécies T, confirmando o caráter covalente da interação entre as cadeias de silanos funcionais e os sítios de silício superficiais à rede. Os espectros das amostras Nc e 2Nc possuem boa resolução, diferentemente da amostra 3Nc, que apesar de apresentar os sinais esperados, possui baixa relação sinal-ruído.



**Figura 41.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras Ntc (—), 2Ntc (—) e 3Ntc (—).

Os materiais que foram preparados com os organossilanos modificados tiocarbamida apresentaram os mesmos sinais Q e T, confirmando tanto a característica da sílica quanto dos silanos incorporados na estrutura, de acordo com a Figura 41.

Com relação aos sítios do tipo Q, destaca-se o sítio  $\text{Q}^4$  da amostra 2Ntc, que aparece mais intenso ao próprio  $\text{Q}^3$ , como nos outros espectros. Mesmo não sendo possível a aquisição do espectro de carbono desta amostra, neste caso, o espectro de silício mostra-se bastante resolvido. Como a técnica utilizada, CP-MAS, não permite atribuições quantitativas, não é possível concluir aspectos sobre o grau de condensação dos materiais com relação à razão entre as áreas dos sítios Q. A relação sinal-ruído é baixa, fato observado principalmente pelas espécies T, que um deslocamento químico bastante largo e contínuo, dificultando a atribuição precisa das espécies. A maioria dos trabalhos sobre estes materiais utiliza a técnica MAS, sem a polarização cruzada [95,96]. Isto é bastante

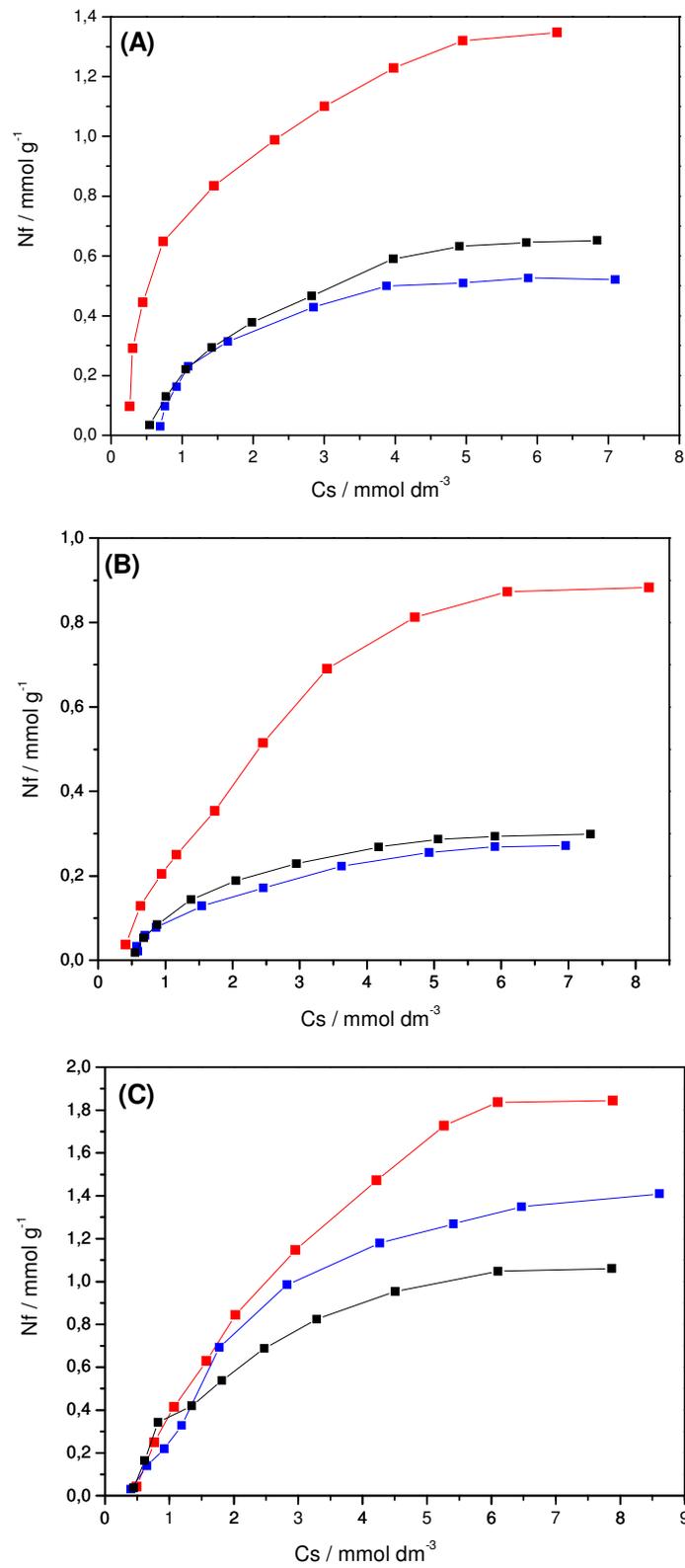
desejável, já que permite uma análise quantitativa sobre as razões entre as áreas dos sinais obtidos. Porém, algumas tentativas de se obter espectros de  $^{29}\text{Si}$  somente por MAS resultaram em muitas horas de aquisição para gerar espectros satisfatórios para serem tratados quantitativamente. Por isso, e pela grande demanda de amostras sobre o equipamento, todos os espectros foram obtidos utilizando a polarização cruzada, que reduz drasticamente o período de análise de mais de 20 horas para cerca de 2 horas.

Contudo, a ressonância magnética nuclear para o  $^{29}\text{Si}$  contribuiu de maneira fundamental para a confirmação das reações de incorporação dos organossilanos nas matrizes de sílica, estruturada pelo surfactante CTAB.

### 6.2.7. Sorção de Metais e Calorimetria

As amostras modificadas com tiocarbamida foram submetidas aos experimentos de sorção dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , sendo que estas interações foram investigadas por microcalorimetria, de modo a se determinar a energia envolvida nas interações entre os cátions em questão e os centros básicos inseridos nas matrizes mesoporosas. As isotermas de sorção ajustadas ao modelo não-linear de Langmuir são mostradas na Figura 42.

As curvas mostram que para todos os metais o material Ntc apresentou a melhor capacidade de sorção, apresentando os valores 1,4, 0,9 e 1,8 mmol de metal por grama de material, os quais são equivalentes ou superiores aos observados na literatura [123,124]. Um fato importante a ser considerado é quando à capacidade máxima e o grau de funcionalização (G). Os valores de G para esta amostra são sempre inferiores à capacidade máxima de sorção observada no experimento. Isto pode ser compreendido através do método de obtenção do parâmetro G. Neste cálculo, usualmente, o teor de nitrogênio é levado em conta, gerando um valor, que é a base da estimativa da faixa de concentração utilizada nos experimentos de batelada. Contudo, este valor não é, e nem tem a pretensão de ser, o exato número de grupos básicos disponíveis na superfície porosa. Assim, os sítios enxofre não são contabilizados no cálculo, além de interações entre os sítios nitrogênio e enxofre vizinhos, que podem gerar um novo sítio misto, também não são analisados. Por isso, observam-se valores maiores de sorção com relação ao parâmetro G, mostrado anteriormente na Tabela 8.



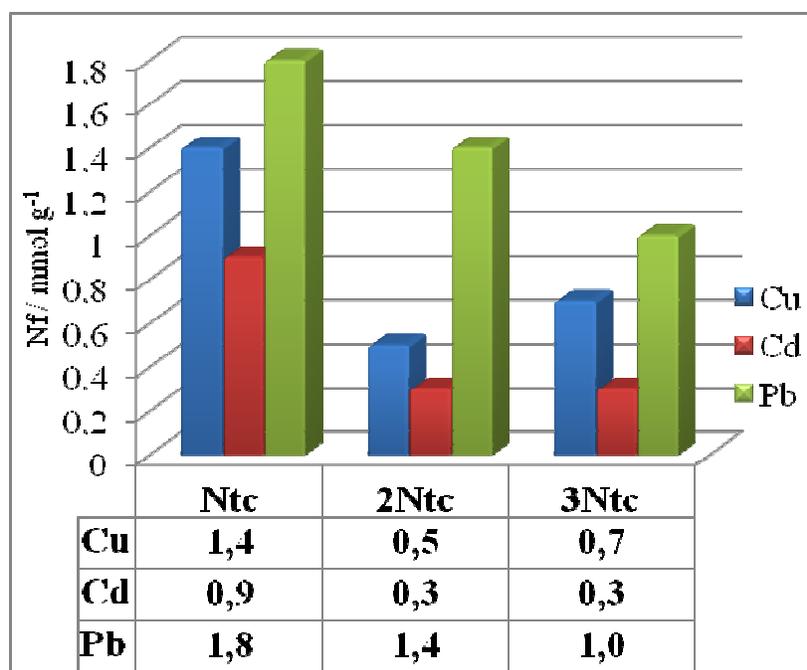
**Figura 42.** Isotermas de sorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (A),  $\text{Cd}^{2+}$  (B) e  $\text{Pb}^{2+}$  (C) para as amostras contendo a tiocarbamida Ntc (—), 2Ntc (—) e 3Ntc (—).

O fato do material que apresenta menor cadeia pendente possuir a maior capacidade de sorção é razoável, uma vez que as cadeias podem ser acomodadas mais facilmente à superfície, e também, como neste caso, em maior número. Além disso, a amostra Ntc apresenta o maior valor de área superficial específica, e sabe-se que altos valores deste parâmetro são altamente desejáveis em sistemas aplicados em processos de sorção. As matrizes com cadeias mais longas, contendo dois e três átomos de nitrogênio, necessitam de maiores espaçamentos na superfície da sílica para se acomodarem, reduzindo então a quantidade de cadeias incorporadas. Apesar das amostras contendo silanos 2N e 3N apresentarem maior teor de nitrogênio, neste caso, os átomos fazem parte da mesma cadeia pendente, aumentando a possibilidade de impedir estericamente a sorção de vários íons.

Na sequência de capacidade máxima de sorção as amostras seguem a ordem decrescente 3Ntc e 2Ntc, com exceção para o experimento com íons chumbo, no qual esta ordem se inverte. Porém, a matriz Ntc apresenta capacidade de sorção bastante superior aos seus análogos 2Ntc e 3Ntc. Isto pode ser explicado considerando a quantidade e a proximidade dos sítios básicos em uma matriz.

Os materiais que possuem alta quantidade de grupos funcionais incorporados podem apresentar capacidades de sorção menores que o esperado devido a fatores estéricos. Quando a disponibilidade de sítios é grande a quantidade de íons em busca da interação com estes sítios também é. Por isso, pode haver uma competição dos íons por um dado sítio, provocando impedimentos estéricos em torno do sítio, que acabam reduzindo a capacidade máxima final do material. Contudo, é comum observar, como neste caso, sílicas que possuem menor quantidade de grupos funcionais, apresentarem maiores capacidades máximas de sorção [69].

O gráfico de barras da Figura 43 resume os resultados de sorção para as sílicas estruturadas por CTAB. A análise do gráfico revela um comportamento similar de sorção destes íons para todas as sílicas mesoporosas, onde a ordem de sorção foi estabelecida como  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ . Ainda, há um decréscimo na capacidade máxima de sorção conforme aumenta a cadeia dos silanos, cujo fato foi anteriormente discutido e previamente observado na literatura para materiais análogos.



**Figura 43.** Gráfico de barras da capacidade máxima de sorção para as sílicas estruturadas por CTAB, para cobre (■), cádmio (■) e chumbo (■).

O conjunto de dados para o ajuste não-linear dos experimentos de sorção dos metais em estudo pelas matrizes estruturadas por CTAB são mostrados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Valores de  $N_f$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $N^S$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $R^2$  para o ajuste não-linear dos experimentos de sorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelos materiais Ntc, 2Ntc e 3Ntc.

Amostra	Metal	$N_f / \text{mmol g}^{-1}$	$N^S / \text{mmol g}^{-1}$	$R^2$
Ntc	$\text{Cu}^{2+}$	1,40	1,67	0,97812
	$\text{Cd}^{2+}$	0,90	1,60	0,97002
	$\text{Pb}^{2+}$	1,80	4,00	0,97307
2Ntc	$\text{Cu}^{2+}$	0,50	0,85	0,92207
	$\text{Cd}^{2+}$	0,30	0,48	0,97709
	$\text{Pb}^{2+}$	1,40	2,28	0,96266
3Ntc	$\text{Cu}^{2+}$	0,70	1,14	0,96548
	$\text{Cd}^{2+}$	0,30	0,48	0,96239
	$\text{Pb}^{2+}$	1,00	1,67	0,96995

Através determinações calorimétricas proporcionaram o cálculo dos valores dos efeitos térmicos envolvidos nas interações entre íons e matrizes, de acordo com a Tabela 12.

**Tabela 12.** Parâmetros termodinâmicos de efeito térmico ( $\Delta_{inh}$ ), entalpia ( $\Delta H$ ), logaritmo neperiano de  $K$  ( $\ln K$ ), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) para as amostras *Ntc*, *2Ntc* e *3Ntc*.

Amostra / $M^{2+}$	$-\Delta_{inh} / J g^{-1}$	$-\Delta H / kJ mol^{-1}$	$\ln K$	$-\Delta G / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / J K^{-1} mol^{-1}$
<i>Ntc</i> $Cu^{2+}$	17,5±0,9	10,48±0,52	6,53	16,2±0,8	19±1
<i>Ntc</i> $Cd^{2+}$	12,2±0,6	7,63±0,38	5,22	12,9±0,6	18±1
<i>Ntc</i> $Pb^{2+}$	-4,1±0,2	-1,01± 0,05	4,84	12,0±0,6	44±2
<i>2Ntc</i> $Cu^{2+}$	12,7±0,6	14,94±0,75	5,66	14,0±0,7	-3±1
<i>2Ntc</i> $Cd^{2+}$	6,1±0,3	12,70±0,64	5,36	13,3±0,7	1±1
<i>2Ntc</i> $Pb^{2+}$	-8,3±0,4	-3,33±0,16	5,20	12,9±0,6	54±3
<i>3Ntc</i> $Cu^{2+}$	14,1±0,7	12,37±0,62	5,44	13,5±0,7	4±1
<i>3Ntc</i> $Cd^{2+}$	5,3±0,3	11,04±0,55	5,62	13,9±0,7	1±1
<i>3Ntc</i> $Pb^{2+}$	-9,7±0,5	-5,77±0,29	5,67	13,8±0,7	65±3

Os efeitos do termo  $\Delta_{inh}$  mostram-se favoráveis entalpicamente, com exceção do chumbo, que apresenta este efeito de interação positivo, conforme anteriormente verificado. Os valores mais favoráveis são observados para os íons cobre, em todos os casos estudados. Este comportamento parece estar relacionado com o raio iônico desta espécie, onde os íons cobre possuem o menor valor deste parâmetro (73 pm), permitindo então, interações mais favoráveis com este grupo de sílicas. Os valores de variação de entalpia são uma extensão dos valores da entalpia de interação do processo, ou seja, seguem a mesma sequência

observada para o termo anterior. Porém, como o cálculo da variação de entalpia integral do processo é realizado pelo quociente da entalpia de interação pelo termo  $N^S$  do experimento de batelada, o material que apresentou a menor adsorção para os íons, apresentam parâmetros de entalpia mais favorável, exceto para íons chumbo.

Em seguida, analisando os valores de  $\ln K$ , pode-se verificar que a este sempre é positivo, porque  $K$  é sempre maior ou igual 1. O termo  $K$  vem da regressão não-linear da isoterma de batelada e seria análogo ao coeficiente linear de uma equação de reta. Como neste processo nunca há interceptação do eixo das ordenadas para valores menores que zero, então, o logaritmo neperiano deste termo será positivo. Por isso, em processos onde esta situação é a mesma, os valores de energia livre de Gibbs devem ser sempre negativos, caracterizando processos espontâneos.

Finalmente, os valores de entropia apresentam-se bastante distintos variando-se o metal. De maneira geral, os termos entrópicos são positivos, descrevendo processos de natureza favorável, o que é geralmente observado. Apesar da obtenção indireta destes valores, os resultados entrópicos mostram que o processo é regido pelo mecanismo de liberação de moléculas de água coordenadas ao metal no momento em que este se liga ao centro básico da amostra [125]. Analogamente ao conjunto de dados obtidos para os materiais estruturados por dodecilamina, o aumento de espécies livre no sistema é refletido nos valores entrópicos positivos, configurando que o processo interativo entre os cátions e os grupos funcionais dos sólidos é energeticamente favorável na maioria dos casos.

Contudo, a microcalorimetria permite concluir aspectos energéticos sobre os sistemas estudados, verificando o comportamento dos íons frente aos grupos básicos das matrizes através da combinação dos dados obtidos pelo experimento de batelada e as titulações calorimétricas.

### 6.3. Sílicas Estruturadas pelo Pluronic P123

O conjunto de amostras estruturadas pelo co-polímero tribloco P123 apresentou algumas dificuldades quanto ao método de obtenção pela rota de co-condensação, apesar de alguns trabalhos descreverem com sucesso, amostras do tipo SBA-15 sintetizadas por este procedimento [47,126]. No caso da SBA-15, o emprego de fontes de silício nitrogenadas na preparação pode ter sido responsável pelos problemas deparados no trabalho quanto ao procedimento de co-condensação. Há hipóteses considerando que o mecanismo de condensação destes organossilanos contendo nitrogênio ocorre devido a interações dos grupos amino protonados com os grupos silanóis, ao contrário do esperado, que seria através da hidrólise dos alcóxidos e posterior condensação destes com as hidroxilas da superfície.

Esta etapa do trabalho envolveu alterações nos procedimentos experimentais, uma vez que não foram obtidas as amostras contendo a tiocarbamida pelo método de co-condensação. Com isso, somente os materiais funcionalizados com os silanos não modificados resultaram em sólidos mesoporosos. Então, foi empregada a rota de pós-funcionalização para tentar obter as matrizes nanoestruturadas, realizando os experimentos também para as amostras com os silanos puros, previamente obtidos pela rota inicialmente proposta. Portanto, neste caso, foram obtidas nove matrizes do tipo SBA-15, sendo três contendo os silanos comerciais obtidas por co-condensação (uma etapa), e seis referentes aos organossilanos puros e modificados com o ligante, obtidas por pós-funcionalização (duas etapas).

Outra dificuldade observada foi com relação à qualidade estrutural das matrizes obtidas por co-condensação. A difração de raios X, por exemplo, não apresenta a mesma qualidade dos sinais observados para matrizes de sílica pura, previamente calcinada. Assim, devido ao limite de detecção do difratômetro utilizado, não fica claro para estas amostras, a efetiva formação da estrutura 2D-hexagonal esperada. Porém, resultados de análise de adsorção de nitrogênio mostram que os materiais apresentam aspectos físico-químicos que os classificam como mesoporosos. Contudo, nos experimentos de adsorção, foram testadas as amostras obtidas pela rota envolvendo duas etapas, isto é, após a certificação de que a sílica calcinada realmente apresentava as reflexões típicas de difração.

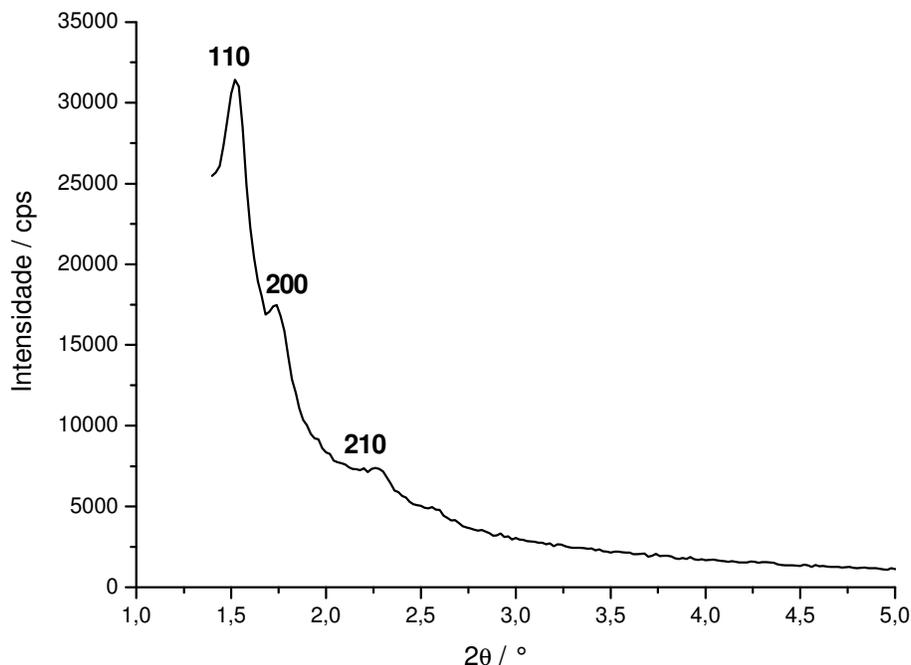
### 6.3.1. Difractometria de raios X

Os óxidos mesoporosos de silício apresentam padrões de difração característicos frente à interação com a radiação X. Para o caso dos dois grupos reportados anteriormente – estruturados por dodecilamina e CTAB – a manifestação da estrutura ocorre sempre acima do limite de detecção do instrumento, que é de  $1,4^\circ$  para  $2\theta$ .

Para as amostras estruturadas pelo co-polímero tribloco P123, que são do tipo SBA-15, a situação é diferente. A extensão da periodicidade da estrutura ordenada que da origem ao arranjo de poros é inversamente proporcional ao ângulo de Bragg referente ao plano  $d_{100}$ . Isto significa que, no caso deste grupo de amostras, maiores valores para o tamanho de diâmetro médio de poros provocam o deslocamento do referido plano a uma região mais baixa, cujo difratômetro não é capaz de varrer (abaixo de  $1,4^\circ/2\theta$ ). Sílicas como SBA-15 apresentam esta reflexão em torno de  $0,7-0,8^\circ 2\theta$  [10,11].

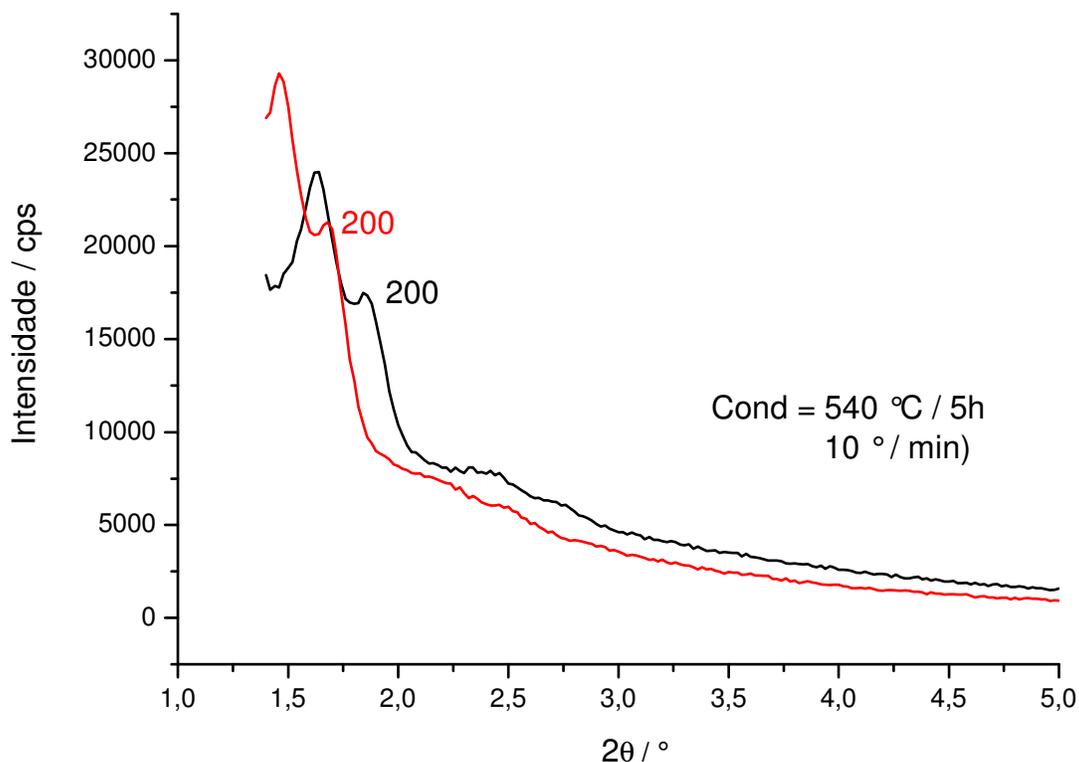
Diante disto, é possível estimar a posição da reflexão  $d_{100}$  graças ao sinal do plano  $d_{200}$ , uma vez que pertencem a mesma família de planos, deslocam-se no eixo  $2\theta$  sempre com o mesmo intervalo. Assim, tomando o plano 200 em  $2\theta$  e dividindo esse valor por dois, obtém-se a posição do plano cujo difratômetro não é capaz de detectar. Então, após estimar da posição do sinal 100, o parâmetro de cela pode ser calculado, determinando-se a periodicidade da estrutura. A estimativa da posição do pico  $d_{100}$  sem a utilização de espalhamento a baixo ângulo – SAXS (do inglês *small angle x-ray scattering*) – é bastante útil e facilita a caracterização destas amostras quando não se dispõe de um difratômetro capaz de fazer varreduras a baixo ângulo [127]. A Figura 44 mostra o difratograma da sílica estruturada pelo P123, onde o sinal da reflexão  $d_{100}$  não pode ser detectado.

O difratograma mostrado na Figura 44 é referente a SBA-15 pura, antes do processo de calcinação. Com base na discussão sobre a estimativa da posição da reflexão  $d_{100}$  o cálculo desse pico, realizado através da lei de Bragg fornece o seguinte valor:  $d_{100} = 10,3$  nm, que está compatível com o valor observado na literatura quando se utiliza direcionadores poliméricos não-iônicos [128,129].



**Figura 44.** Difratograma da amostra SBA-15 não modificada antes da calcinação.

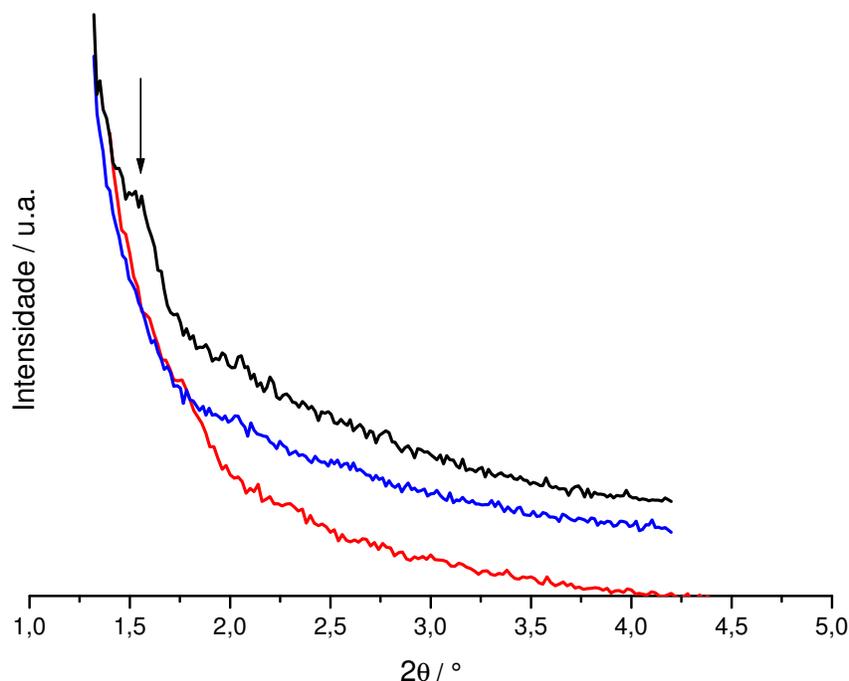
Um fenômeno interessante é mostrado na Figura 45, sendo típico de materiais mesoporosos cuja remoção do direcionador é realizada por calcinação, a qual provoca uma contração da estrutura de acordo com as condições deste tratamento térmico. Tomando-se as reflexões  $d_{200}$  para realizar um cálculo análogo ao anteriormente mostrado, têm-se os seguintes valores:  $d_{200 \text{ antes}} = 1,68^\circ$  e  $d_{200 \text{ após}} = 1,85^\circ$  ambos para  $2\theta$ . Quando estimamos a posição dos planos  $d_{100}$  temos:  $d_{100 \text{ antes}} = 0,84^\circ$  e  $d_{100 \text{ após}} = 0,93^\circ$  também com respeito a  $2\theta$ . Quando aplicamos estas posições para calcular o parâmetro  $d_{100}$ , pela lei de Bragg  $d_{100 \text{ antes}} = 10,5 \text{ nm}$  e  $d_{100 \text{ após}} = 9,5 \text{ nm}$ . No entanto, a periodicidade é dada em função do valor do parâmetro de cela da estrutura inorgânica, denominado  $a_0$ , cujo cálculo é realizado a partir da seguinte relação:  $a_0 = 2 d_{100} (3)^{-1/2}$  [128]. Os valores do parâmetro de cela para as amostras, antes e depois da calcinação, são  $a_{0 \text{ antes}} = 12,1 \text{ nm}$  e  $a_{0 \text{ depois}} = 11 \text{ nm}$ , inferindo que a estrutura mesoporosa sofre uma contração de aproximadamente 1,0 nm após o processo de calcinação.



**Figura 45.** Difratoograma de SBA-15 pura antes (–) e após (–) a calcinação a 813 K, a 10 K min<sup>-1</sup>.

Entretanto, esta pequena variação pode ser significativa quando o material é aplicado em processos de sorção ou liberação controlada de fármacos, por exemplo. Uma dada substância a ser adsorvida pode não se acomodar adequadamente na cavidade, modificando a cinética da etapa de liberação [24,130]. Por isso, fatores como área superficial, tamanho médio e volume de poros podem conferir ao material, características únicas em uma determinada aplicação.

Como mencionado anteriormente, o limite de detecção do difratômetro e a qualidade estrutural das amostras do tipo SBA-15 dificultaram à caracterização destas, quando obtidas por co-condensação. Os difratogramas referentes às amostras Np1, 2Np1 e 3Np1 mostram que os sinais a baixo ângulo são bastante ruidosos e pouco intensos. Somente para a amostra 3Np1 foi possível detectar um leve sinal, possivelmente relativo à reflexão 110, conforme indicado na Figura 46. Para as outras amostras não se observa qualquer sinal que possa indicar a estrutura 2D-hexagonal típica de silicatos ordenados do tipo SBA-15.



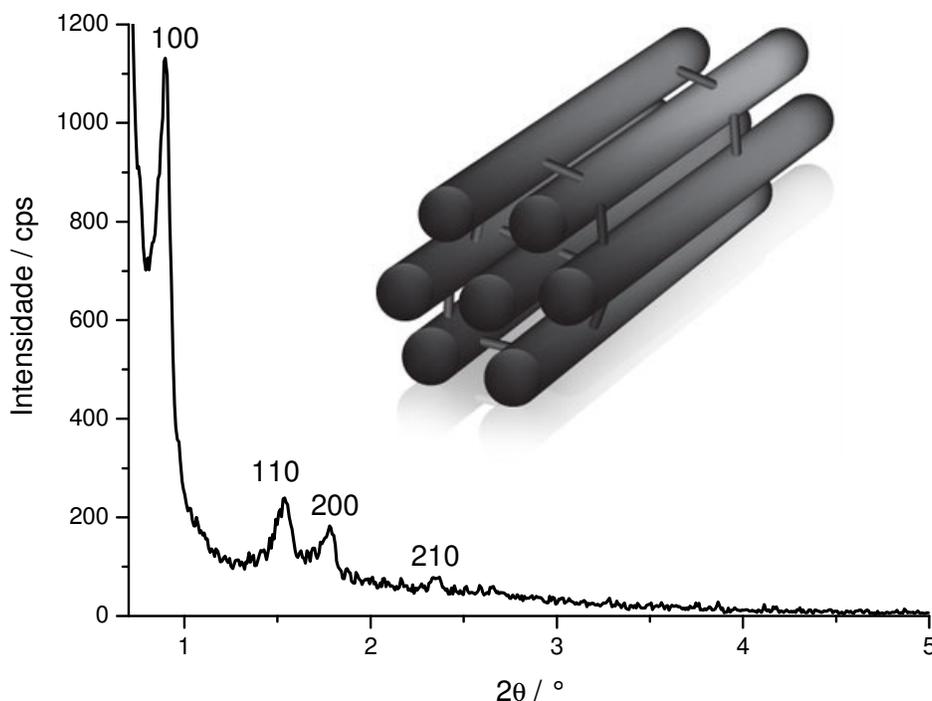
**Figura 46.** Difratoograma das amostras Np1 (—), 2Np1 (—) e 3Np1 (—).

Com relação às amostras modificadas com tiocarbamida, conforme mencionado na seção da parte experimental, o aspecto dos materiais ao final do tratamento hidrotérmico apresentou-se na forma de um gel. Assim, os tempos de reação foram prolongados no intuito de se obter a matriz condensada, porém este aspecto se manteve mesmo após as variações nas condições de síntese. Por isso, as matrizes híbridas modificadas com a tiocarbamida foram obtidas pelo método de pós-funcionalização.

Assim, as amostras de SBA-15 preparadas somente com TEOS como fonte de silício, foram caracterizadas previamente às reações de organofuncionalização. Com isso, a confirmação da formação da estrutura foi garantida, para então realizar o preparado dos silanos funcionais e posterior incorporação na superfície da sílica.

Devido à nova rota de síntese utilizada, os materiais estruturados pelo co-polímero tribloco P123 apresentaram excelentes propriedades estruturais. Um aspecto que confirma esta qualidade é mostrado na Figura 47, o qual foi adquirido graças à colaboração com grupos do exterior (Instituto de Tecnología Química – Universidad Politecnica de Valencia). Assim, foram confirmados os cálculos dos parâmetros de cela anteriormente obtidos, considerando a geometria do cristal. Esta análise foi muito relevante, pois foi

efetivamente verificado o sinal da reflexão 100 em  $2\theta$ , por espalhamento a baixo ângulo, confirmando o intenso pico que é um forte indício da formação da estrutura 2D-hexagonal da SBA-15.



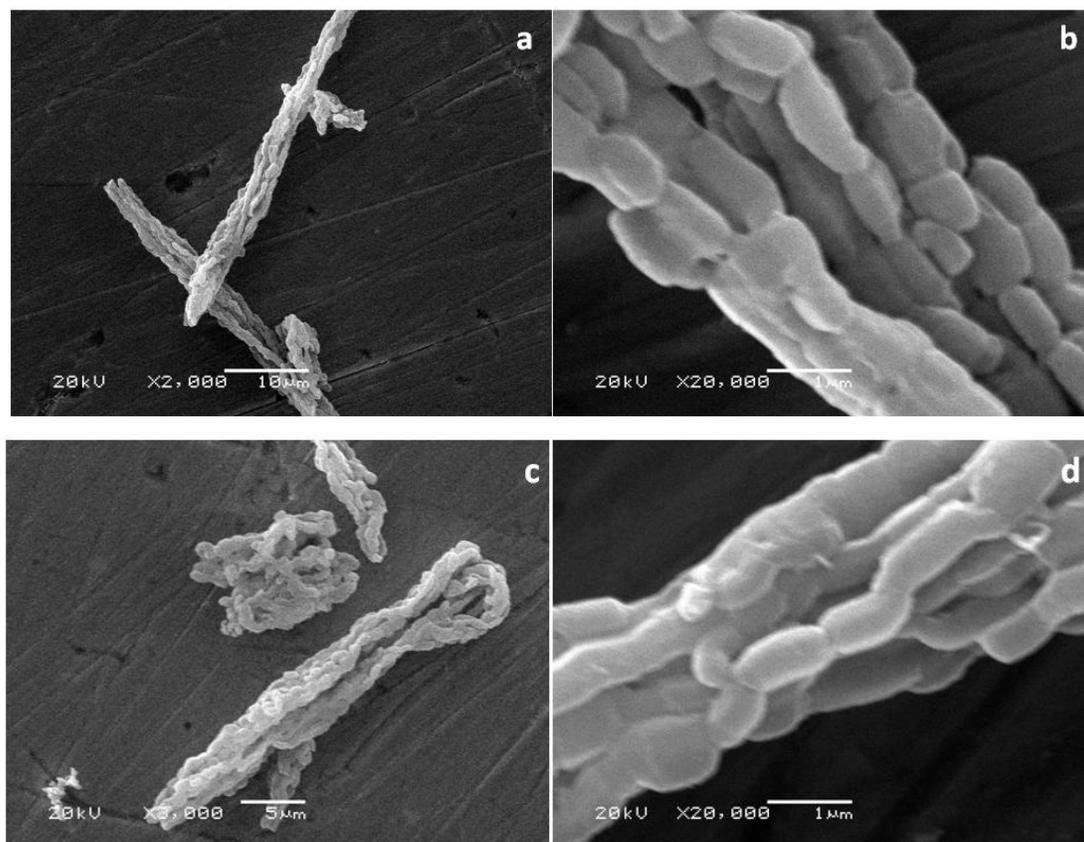
**Figura 47.** Difrátograma da amostra de SBA-15 utilizada para a obtenção dos híbridos inorgânico-orgânicos.

A imagem inserida na Figura 47 corresponde, de fato, a uma representação do arranjo de poros de carbonos mesoporosos, os quais se utilizam de SBA-15, por exemplo, como um direcionador rígido (do inglês, *hard template*) [131]. Apesar de representar somente o negativo da estrutura da sílica estruturada pelo polímero, esta figura é bastante ilustrativa, principalmente num aspecto muito particular do arranjo poroso da SBA-15, que é a comunicação entre os poros. A ilustração mostra que os mesoporos estão interconectados por microcanais, que na verdade são microporos, os quais se formam devido à distribuição das cadeias poliméricas quando a estrutura inorgânica se condensa em torno do arranjo micelar. Como o polímero é constituído por grupos de óxido de etileno nas extremidades e óxido de propileno na parte central, há uma diferença entre as polaridades e hidrofobicidade destas em solução. Assim, as cadeias mais hidrofóbicas de PPO arranjam-se para o interior das micelas e as cadeias mais hidrofílicas de PEO encontram-se nas partes

mais externas dos agregados, sendo estas últimas as responsáveis pela criação de microporos que conectam o arranjo ordenado de poros [132-134].

### 6.3.2. Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão

As análises por microscopia eletrônica de varredura e transmissão são de extrema importância na avaliação das características morfológicas dos agregados e da forma em que estes aspectos variam frente às diferentes condições experimentais. As imagens mostradas na Figura 48 correspondem a amostras de SBA-15 antes e após o tratamento térmico de remoção do polímero direcionador.



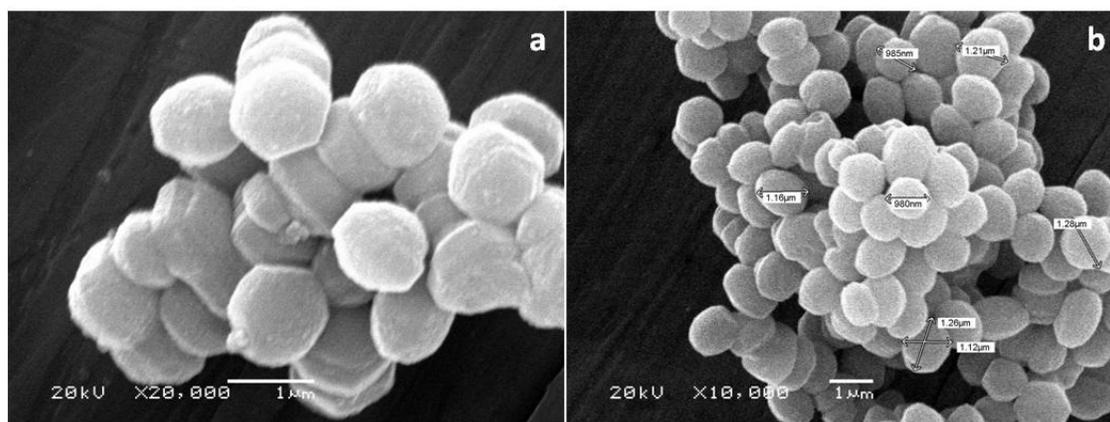
**Figura 48.** Micrografias das amostras de SBA-15 não-modificada, antes (a,b) e após (c,d) o processo de calcinação.

As micrografias das amostras de SBA-15 mostradas na Figura 48 não apresentaram mudanças significativas no aspecto morfológico em função do tratamento térmico para a

remoção do direcionador. O caráter morfológico do material é definido por agregados em forma de fitas, as quais são formadas por bastões de tamanho relativamente uniforme. Esta morfologia é bastante típica deste tipo de sílica, apresentando aspecto idêntico ao observado na literatura, quando se utiliza taxas de aquecimento compatíveis com os trabalhos de referência [10,11].

Neste sentido, um cuidado importante para se obter o material do tipo SBA-15 é quanto à rampa de aquecimento, a qual deve ser a mais lenta e controlada possível. Alguns trabalhos indicam taxas ideais de  $1,0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  [11], onde estudos em diferentes rampas são realizados, revelando que a estrutura pode sofrer grandes variações em função deste parâmetro. O caso mais drástico seria o colapso da rede ordenada em função da impossibilidade de controlar precisamente as rampas de aquecimento. Neste caso, a estrutura não adquire estabilidade suficiente para acompanhar a taxa de aquecimento, cujo resultado seria refletido no sinal de difração, bem como nos parâmetros físico-químicos de área superficial específica, volumes de poros e homogeneidade do arranjo poroso ordenado, conseqüentemente, alterando a capacidade de sorção da superfície.

A dependência da morfologia com relação à pré-hidrólise do TEOS é mostrada pelas micrografias da Figura 49.



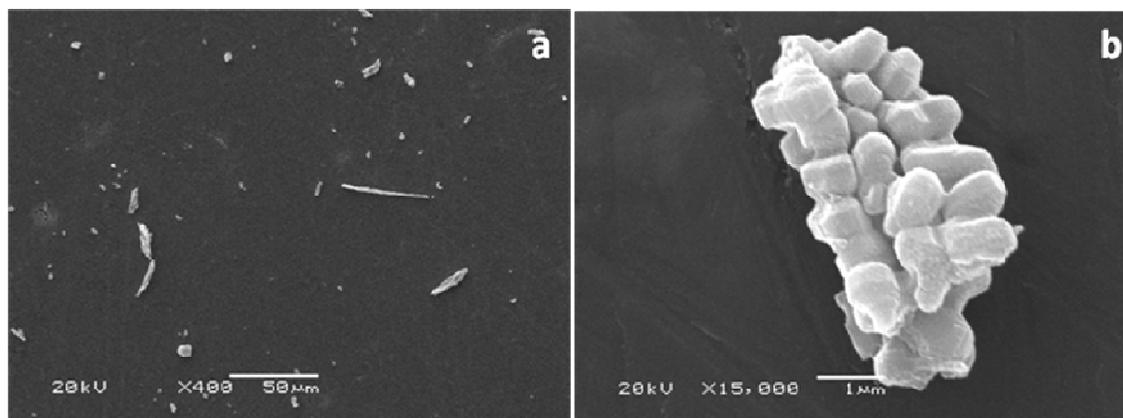
**Figura 49.** Efeito da pré-hidrólise de TEOS na morfologia da amostra SBA-15, obtida por co-condensação.

As imagens referentes à amostra SBA-15 não-modificada, obtida por co-condensação, foram úteis para avaliar as alterações morfológicas devido à pré-hidrólise do

TEOS. Analisando as imagens observam-se a morfologia de placas, contendo partículas com que tendem à geometria hexagonal.

Neste caso, a fonte de silício foi adicionada a uma solução ácida, mantendo-se sob agitação por cerca de 30 min, antes que fosse adicionada à solução do surfactante. Com isso, observa-se a morfologia de placas, com tendência à geometria hexagonal. Esta morfologia não está bem discutida na literatura, portanto há uma suposição de que o efeito da pré-hidrólise, que foi o único parâmetro alterado, provocou as modificações observadas nos agregados do material. Contudo, o emprego da pré-hidrólise da fonte de silício é descrito como sendo necessário para estabilizar a fase coloidal, sol, evitando a agregação imediata e consequente desordem do sistema [135].

As micrografias mostradas na Figura 50 revelam um caráter morfológico intermediário entre as longas fitas e os aglomerados de placas. Este é o caso de um dos materiais que foram modificados com tiocarbamida. Como discutido anteriormente, considera-se que não há alterações morfológicas significativas devido ao processo de calcinação, portanto, o diferente aspecto observado na Figura 48 é atribuído à incorporação dos silanos modificados.

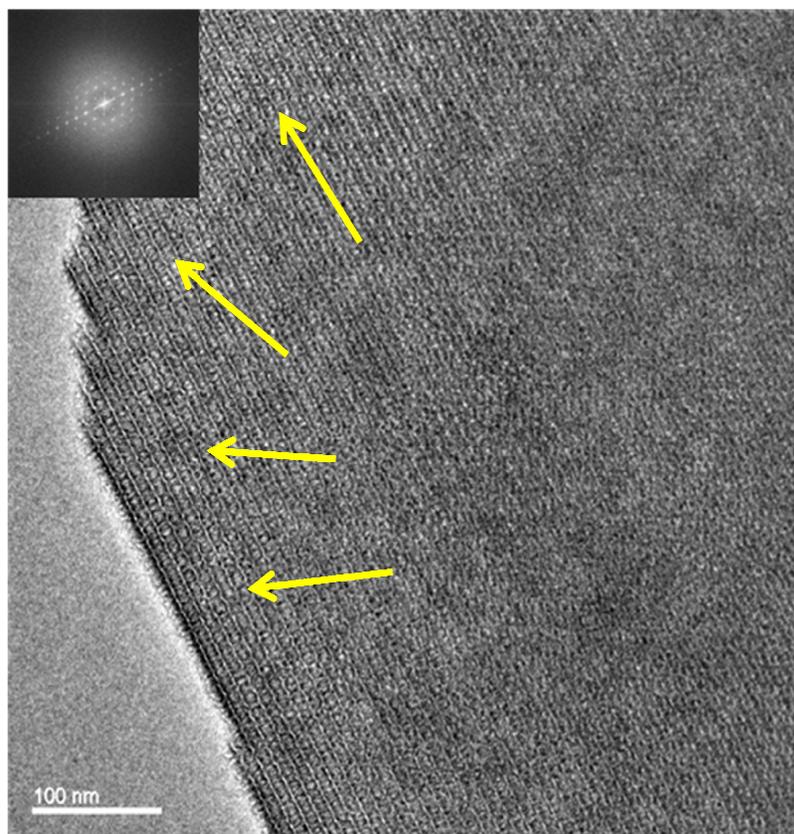


**Figura 50.** Micrografias da amostra 2Ntp.

Analisando a imagem (a) da Figura 50, verifica-se que há a presença das fitas formadas pelos bastonetes, porém também são observados agregados não tão extensos (b), formado por unidades de morfologia heterogênea e com caráter de placas hexagonais, formadas pela influência da pré-hidrólise.

Felizmente, houve a possibilidade de realizar a microscopia de transmissão para algumas amostras, o que neste caso foi muito interessante, pois este conjunto de materiais estruturados pelo polímero P123 apresenta maiores dificuldades quanto à caracterização da estrutura.

Através da imagem de transmissão observa-se a organização do arranjo poroso, relativo à estrutura de sílicas mesoporosas do tipo SBA-15, o qual infere uma rede contendo poros cilíndricos, empacotados em celas hexagonais, como mostra a Figura 51.



**Figura 51.** Imagem de microscopia de transmissão e transformadas de Fourier (inserida) para amostras de SBA-15 antes da funcionalização.

Apesar de comprovar o arranjo e ordem esperados da rede estrutura P123, nota-se pela escala, que a imagem mostra um panorama da superfície porosa. Porém, as flechas demarcam os domínios onde os arranjos de poros apresentam-se mais ordenados. No intuito de focalizar domínios de poros ordenados houve tentativas de obter imagens mais aproximadas, para que fosse possível determinar a periodicidade e compará-la àquela determinada por difração de raios X, produziram imagens com baixa resolução do arranjo,

dificultando a análise comparativa. Além disso, o grau de ordenação da rede é observado pela disposição dos spots na transformada de Fourier da imagem. A conformação destes spots revela que a partícula difratada revela características do grupo espacial  $p6mm$ , o qual consiste sílicas como SBA-15.

Entretanto, a técnica por transmissão revelou características importantes sobre o arranjo poroso da rede inorgânica, que é também suportado pelo experimento de adsorção de nitrogênio, discutido a seguir. Portanto, as caracterizações por microscopia eletrônica de varredura e transmissão forneceram importantes aspectos sobre a morfologia do material, em função das condições experimentais. Através das imagens de MEV revelaram a morfologia de partículas esperada, de acordo com a literatura. As condições de pré-hidrólise mostraram que influenciam no tipo de agregados obtidos.

As imagens obtidas por transmissão reforçaram a confirmação da estrutura do arranjo poroso, classificado como 2D-hexagonal, complementado pela transformada de Fourier das imagens, cuja geometria dos spots define claramente o empacotamento hexagonal esperado.

### 6.3.3. Análise Elementar e Adsorção de Nitrogênio

Os resultados de análise elementar são muito interessantes, considerando o grau de funcionalização das matrizes mesoporosas e também no aspecto da conformação destas estruturas pendentes na rede inorgânica. Os percentuais dos elementos de interesse, obtidos por análise elementar, descrevem a incorporação dos organossilanos tanto comerciais quanto modificados com a tiocarbamida, conforme mostra a Tabela 13.

**Tabela 13.** Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), grau de funcionalização (G), calculado com base no percentual de nitrogênio e razões C/N e C/S das amostras obtidas por co-condensação (Np1, 2Np1, 3Np1) e pós-funcionalização (Np2, 2Np2, 3Np2, Ntp, 2Ntp e 3Ntp).

<i>Material</i>	<i>C / %</i>	<i>N / %</i>	<i>S / %</i>	<i>G / mmol g<sup>-1</sup></i>	<i>C/N</i>	<i>C/S</i>
<i>Np1</i>	11,32±0,23	2,77±0,03	-	1,97	4,08	-
<i>2Np1</i>	15,12±0,18	4,48±0,11	-	1,60	3,37	-
<i>3Np1</i>	14,26±0,41	4,52±0,23	-	1,07	3,15	-
<i>Np2</i>	9,60±0,04	2,49±0,06	-	1,77	3,85	-
<i>2Np2</i>	12,25±0,06	4,40±0,03	-	1,04	2,79	-
<i>3Np2</i>	14,70±0,17	5,68±0,01	-	1,35	2,58	-
<i>Ntp</i>	23,53±0,15	11,94±0,29	4,34±0,12	7,96	1,97	5,42
<i>2Ntp</i>	27,39±0,30	14,55±0,13	6,21±0,30	5,20	1,88	4,41
<i>3Ntp</i>	23,18±0,12	9,72±0,03	3,41±0,14	2,31	2,38	6,79

Observando os valores listados na Tabela 13, conclui-se que a incorporação para as matrizes com a sigla terminada em *1* são inferiores às amostras cujas siglas terminam em *2*. Mais precisamente, os valores para as matrizes contendo os silanos não-modificados mostram maiores valores para o processo de co-condensação, embora estes sejam bem próximos ao comparar os dois procedimentos. Neste caso, a funcionalização foi maior porque a estequiometria foi mantida em ambos os casos, uma vez que idéia da preparação destes compostos é que estes sirvam de padrões para os materiais contendo a tiocarbamida. Porém, como a quantidade de grupos hidroxila é reduzida no material calcinado (siglas terminadas em *2*), é comum proceder utilizando um excesso de três vezes a capacidade estimada de grupos silanóis.

Quando as amostras contendo a tiocarbamida são consideradas, observam-se então diferenças significativas nos percentuais de incorporação. Isto confirma alguns aspectos que já fora mencionados anteriormente quanto à diferença na eficiência de incorporação entre os processos de co-condensação (*1*) e pós-funcionalização (*2*). Para estes híbridos, houve a adição de um excesso de silanos contendo o ligante, revelando assim, altos valores de grau de funcionalização.

Outra tendência interessante foi observada quando são considerados o grau de funcionalização e o tamanho das cadeias dos agentes sililantes. Os resultados mostram quanto maior a cadeia menor é o parâmetro G, mostrando uma tendência de que cadeias menores se distribuem mais facilmente na extensão da rede inorgânica. Estes fatores certamente estão relacionados com os resultados de sorção que serão apresentados adiante.

Contudo, deve-se atentar aos valores de G para amostras que apresentam o ligante sulfurado, cujas superfícies foram saturadas com estes organossilanos modificados. Quando se compara os valores do grau de incorporação para materiais análogos na literatura, fica evidente a superioridade quanto à quantidade de grupos funcionais inseridos. São encontrados materiais que apresentam graus de incorporação muito inferiores ou, quando são próximos, podem chegar a valores de no máximo 2,50 mmol g<sup>-1</sup>. Um dos fatores é logicamente devido ao método de obtenção, mas é provável que haja uma relação com o fato destes híbridos terem sido preparados na ausência de solvente. Ainda não há trabalhos que reportam a preparação destas espécies sem a utilização de solventes, dificultando as discussões neste aspecto. Por isso, é plausível que a ausência do solvente na etapa de preparação tenha provocado efeitos positivos quanto ao aumento dos valores do parâmetro G nestes silicatos mesoporosos. Portanto, a sequência dos valores de grau de funcionalização das matrizes que apresentam o ligante é Ntp > 2Ntp > 3Ntp, cujos valores são de 7,96, 5,20 e 2,31 mmol g<sup>-1</sup>, os quais são observados pela primeira vez apresentando esta magnitude, considerando as sílicas mesoporosas preparadas por procedimentos análogos. As razões entre os elementos carbono, nitrogênio e enxofre calculadas e determinadas experimentalmente são mostradas na Tabela 14.

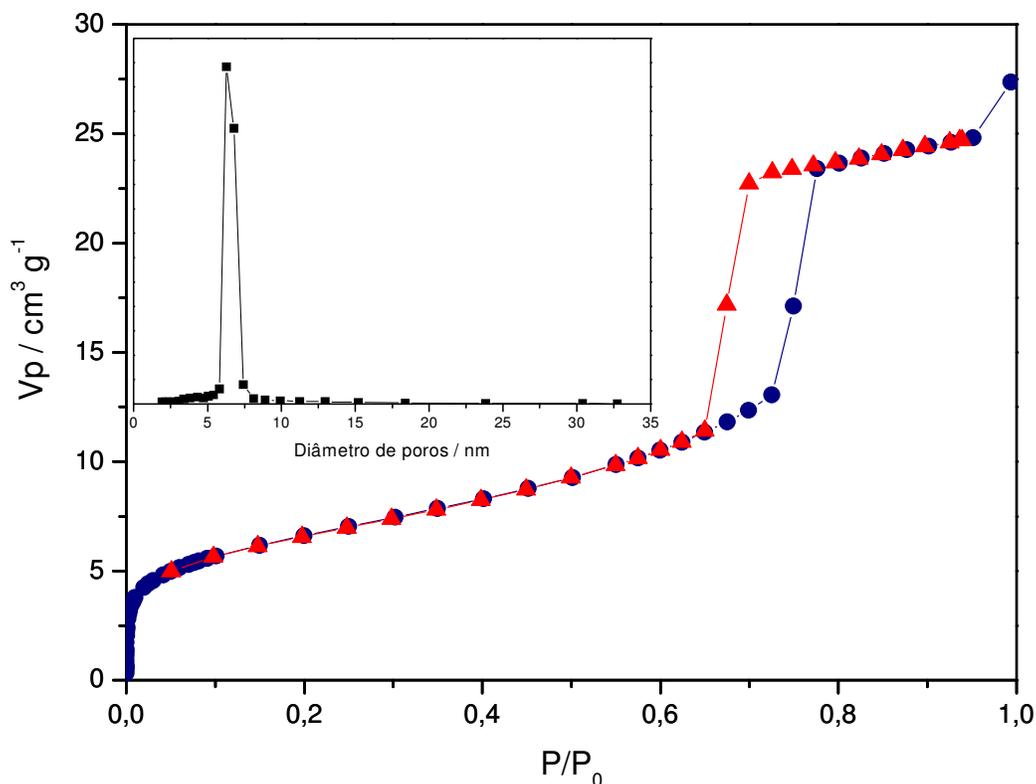
**Tabela 14.** Correlações entre os percentuais de C/N e C/S e comparação entre os resultados experimentais ( $C/N_{exp}$  e  $C/S_{exp}$ ) e calculadas ( $C/N_{calc}$  e  $C/S_{calc}$ ) para os materiais estruturados por P123.

<i>Amostra</i>	$C/N_{exp}$	$C/N_{calc}$	$C/S_{exp}$	$C/S_{calc}$
<i>Ntp</i>	1,97	2,00	5,42	4,00
<i>2Ntp</i>	1,88	2,00	4,41	6,00
<i>3Ntp</i>	2,38	2,00	6,79	8,00

Os valores apresentados na Tabela 14 revelam que a correlação entre os elementos incorporados nas matrizes de sílica encontram-se mais próximas dos valores esperados, que foram calculados a partir das estruturas propostas para cada organossilano utilizado. Assim, quanto à razão C/N, todas as amostras híbridas apresentam resultados bastante satisfatórios em termos das conformações das estruturas responsáveis pela funcionalização dos materiais. Neste caso, todos os valores estão próximos a 2,00, que é a razão calculada para a estrutura esperada, fornecendo importantes indícios sobre a compatibilidade entre as conformações esperadas e formadas. Estes resultados não são surpreendentes, considerando que as sílicas do tipo SBA-15 modificadas foram obtidas pelo processo de pós-funcionalização, o qual permite a plena caracterização da matriz porosa antes das reações de incorporação dos grupos funcionais. Isto permite obter matrizes com alta qualidade estrutural e excelentes propriedades físico-químicas de interesse como alta área superficial e homogeneidade, que são importantes para finalidades como, por exemplo, a sorção de metais.

No caso da relação C/S, os valores mostram-se acima ou abaixo do esperado, para Ntp ou 2Ntp e 3Ntp, respectivamente. Resultados similares também são observados para as amostras obtidas pelos outros direcionadores utilizados, porém, uma possível explicação para estes valores seria devido à incerteza da análise. Os valores são mais próximos do ideal para o nitrogênio, pois estes estão contidos nas cadeias carbônicas dos silanos antes da modificação. Quando o enxofre é considerado, deve-se imaginar que nem todos os grupos amino terminais reagem com a tiocarbamida, levando aos desvios observados nos valores da tabela.

Uma importante caracterização deste tipo de material é a análise por adsorção de nitrogênio, a qual revela, através do perfil das isotermas de adsorção, aspectos importantes da estrutura como tamanho médio e volume de poros, além de permitir conclusões sobre a homogeneidade e o grau de organização do arranjo nas matrizes mesoporosas, conforme mostrado na Figura 52.



**Figura 52.** *Isoterma de adsorção e distribuição de poros (inserido) da matriz SBA-15, utilizada na preparação dos híbridos funcionais.*

De acordo com o perfil da isoterma apresentada na Figura 52, verifica-se que este é classificado, de acordo com a IUPAC, como sendo do tipo IV, a qual é típica de materiais que apresentam o arranjo poroso na faixa de mesoporos, compreendidos entre 2-50 nm. Este padrão de curva revela vários aspectos estruturais interessantes como a região de microporosidade, anteriormente discutida, em baixas pressões relativas, que é característica da SBA-15. Além disso, observa-se a histerese típica destes materiais, apresentando ramos de adsorção e dessorção paralelos, classificados de H1, mostrado em regiões de pressão relativamente alta, que indicam que a rede porosa apresenta-se altamente homogênea quanto ao arranjo de poros, e contendo grandes valores de volumes de poros. A Figura 52 mostra ainda um gráfico inserido, que representa a curva de distribuição do tamanho de poros. A curva mostra uma distribuição gaussiana monomodal, bastante estreita, na faixa de 6,0 nm, confirmando o caráter homogêneo em termos do arranjo de poros da estrutura. Estes resultados podem ser observados mais detalhadamente através da Tabela 15.

**Tabela 15.** Parâmetro de cela ( $a_0$ ), diâmetro de poros ( $D_p$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e área superficial ( $S_{BET}$ ).

<i>Amostra</i>	$a_0 / \text{nm}$	$D_p / \text{nm}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$S_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
<i>SBA-15</i>	11,7	6,3	1,60	1011
<i>Np1</i>	-	3,3	0,22	546
<i>2Np1</i>	-	3,8	0,30	479
<i>3Np1</i>	11,0	4,1	0,33	411
<i>Np2</i>	11,6	6,1	0,88	796
<i>2Np2</i>	11,7	6,1	0,61	612
<i>3Np2</i>	11,7	6,0	0,60	571
<i>Ntp</i>	11,6	6,2	0,14	768
<i>2Ntp</i>	11,6	6,2	0,13	523
<i>3Ntp</i>	11,7	6,1	0,28	702

Os valores do parâmetro de cela e diâmetro de poros não apresentam variações consideráveis, uma vez que após a funcionalização não há alterações estruturais significativas. Somente a amostra 3Np1, obtida por co-condensação, apresentou um fraco sinal de difração, permitindo o cálculo do parâmetro de cela, o qual foi inferior aos demais sólidos. O diâmetro de poros não apresenta variação considerável para as amostras obtidas pela rota de pós-funcionalização, apresentando-se entre 6,0-6,3 nm. Já os materiais obtidos de maneira direta revelaram valores inferiores, entre 3,8-4,1 nm, os quais estão abaixo do esperado, quando se utiliza o co-polímero P123 como direcionador [45]. Tais valores estão mais próximos daqueles obtidos pelos híbridos estruturados por CTAB.

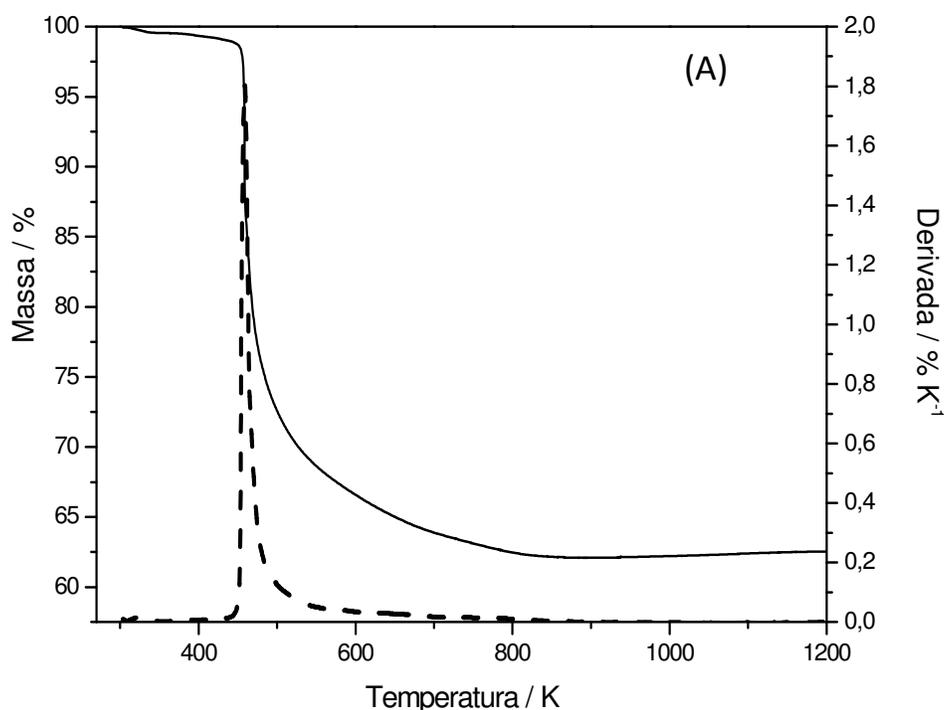
Avaliando o volume de poros e a área superficial específica é possível concluir que estas grandezas variam inversamente proporcional ao grau de funcionalização. Com exceção da amostra 2Ntp, este comportamento é observado e também compreensível, pois o aumento da incorporação de grupos pendentes preenche e, portanto, provoca uma redução do volume de poros, assim como da área superficial. Os excelentes valores de área superficial e volume de poros para a SBA-15 não-modificada são alterados drasticamente conforme os grupos são inseridos, provocando à redução de até 50% no valor de área e de mais de 90 % para o volume de poros, como no caso da amostra 2Ntp. Para os materiais contendo os silanos comerciais observa-se que, para graus de funcionalização praticamente

iguais (3Np1 e 2Np2), que o valor de área ainda é superior no caso da amostra obtida pela rota de pós-funcionalização. O valor de  $1011 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  é bastante satisfatório e está de acordo com aqueles reportados na literatura [10,11,45].

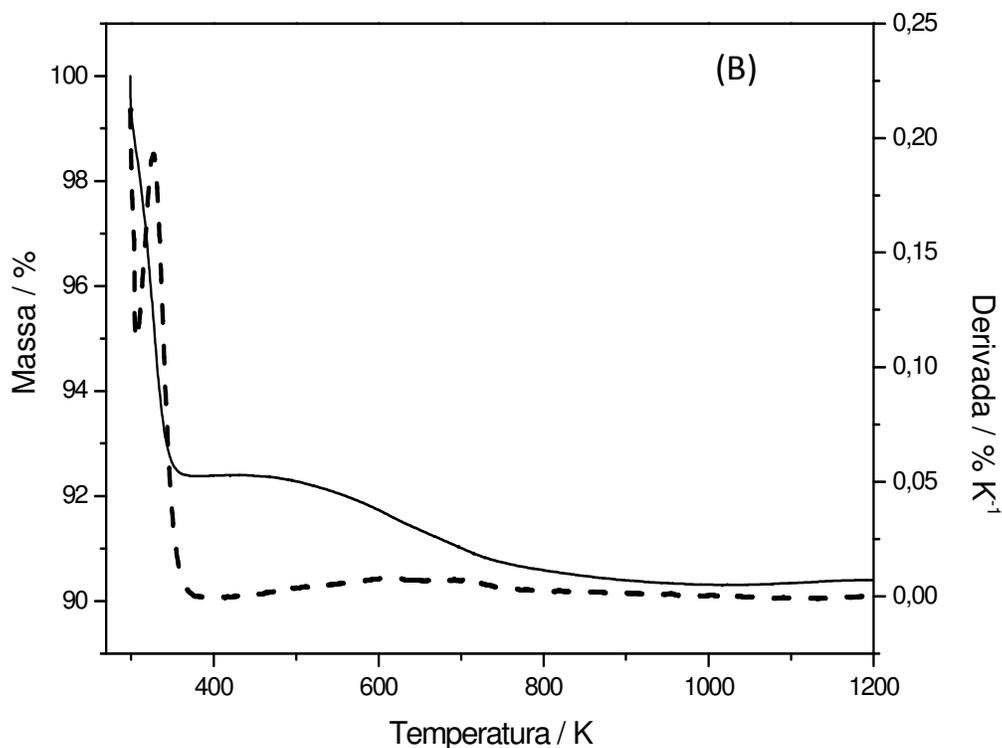
Dessa forma, de acordo com as caracterizações estruturais discutidas previamente através dos resultados de difração de raios X e técnicas de microscopia eletrônica são totalmente suportadas pela análise de adsorção de nitrogênio, não deixando dúvidas quanto ao tipo e a qualidade de estrutura obtida, demonstrados através das propriedades físico-químicas.

#### 6.3.4. Termogravimetria

No caso das sílicas do tipo SBA-15, a termogravimetria foi realizada também nas amostras de sílica não-modificada. Este experimento permitiu a observação do perfil das curvas antes e após a extração do direcionador polimérico, como mostram as Figuras 53 e 54.



**Figura 53.** Curva termogravimétrica e derivada da amostra de SBA-15 antes da remoção do polímero P123 (A).

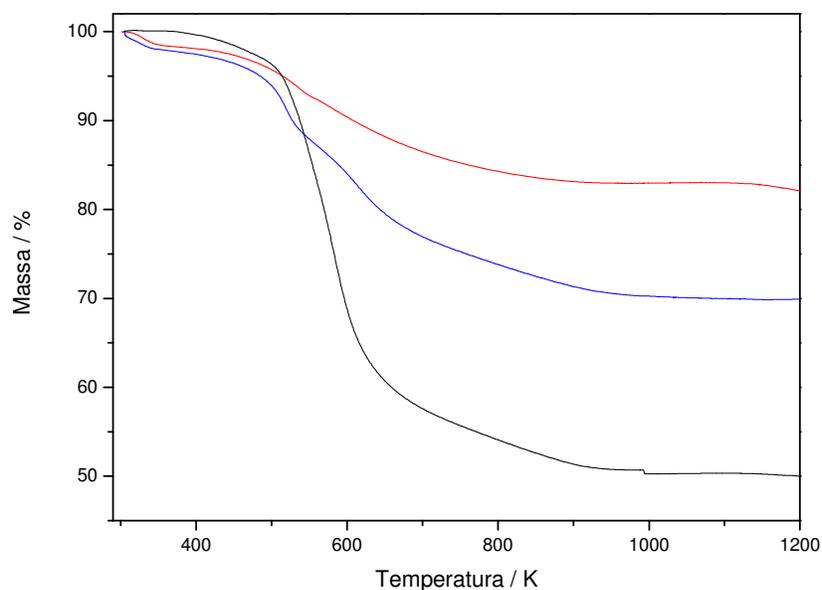


**Figura 54.** Curva termogravimétrica e derivada da amostra de SBA-15 após (B) o processo de remoção do direcionador por calcinação.

As curvas representadas nas Figura 53 e 54 trazem informações muito interessantes, não somente a respeito dos eventos térmicos envolvidos no processo de remoção do direcionador, mas aspectos quantitativos sobre a presença do polímero na estrutura. Pela curva (A), observa-se uma perda de massa inicial inferior a 5 % do total, sendo atribuída à saída de água da superfície e de sítios internos à estrutura. Em seguida, entre cerca de 500-800 K, ocorre uma perda bastante definida, conforme mostra a derivada, referindo-se à decomposição do co-polímero direcionador da estrutura, correspondendo a aproximadamente 35 % do total. Ao contrário das curvas previamente discutidas, não se observa a terceira perda de massa, o que pode ser compreensível, uma vez que a amostra não é funcionalizada. Por isso, esta amostra foi menos manipulada e, portanto, adquiriu menor quantidade de água, o que reflete na escassa presença de grupos silanóis. Assim, justifica-se a ausência da terceira perda, pois não havendo grupos silanóis em abundância, não há condensação dos mesmos a siloxanos.

Pela curva (B), na qual o direcionador foi removido por calcinação, é observado um perfil bastante distinto daquele verificado na curva (A). Neste caso, com base na curva anterior, seria esperada somente uma perda de massa, referente à saída de água. Entretanto, duas perdas são atribuídas, cuja primeira ocorre em função da saída de água adsorvida, numa temperatura até cerca de 360 K, correspondendo a pouca mais de 5 % da massa total. A partir de 400 K, há a presença de outra perda, em uma ampla faixa de temperatura, porém, esta amostra não apresenta fragmentos orgânicos, os quais apresentariam decomposição neste intervalo de temperatura. Por isso, investigando o percentual em massa a que esta perda corresponde, verifica-se que se trata de algo em torno de 2 %. Portanto, pode-se concluir que o segundo evento térmico trata-se da saída de água retida na estrutura do material, o qual apresenta microporosidade intrínseca, retendo moléculas de água no interior da rede porosa e configurando diferentes intervalos de temperaturas em função da complexidade do sítio em que se encontram estas moléculas. Assim, ambas as curvas mostram que a condensação de grupos silanóis a siloxanos apresentam uma curva bastante sutil, inferindo que a estrutura 2D-hexagonal da SBA-15 é pobre em termos dos grupos silanóis a serem convertidos a siloxanos em altas temperaturas.

As curvas termogravimétricas dos materiais estruturados pelo P123 revelaram características análogas às observadas aos materiais estruturados pelos outros direcionadores, como mostra a Figura 55.



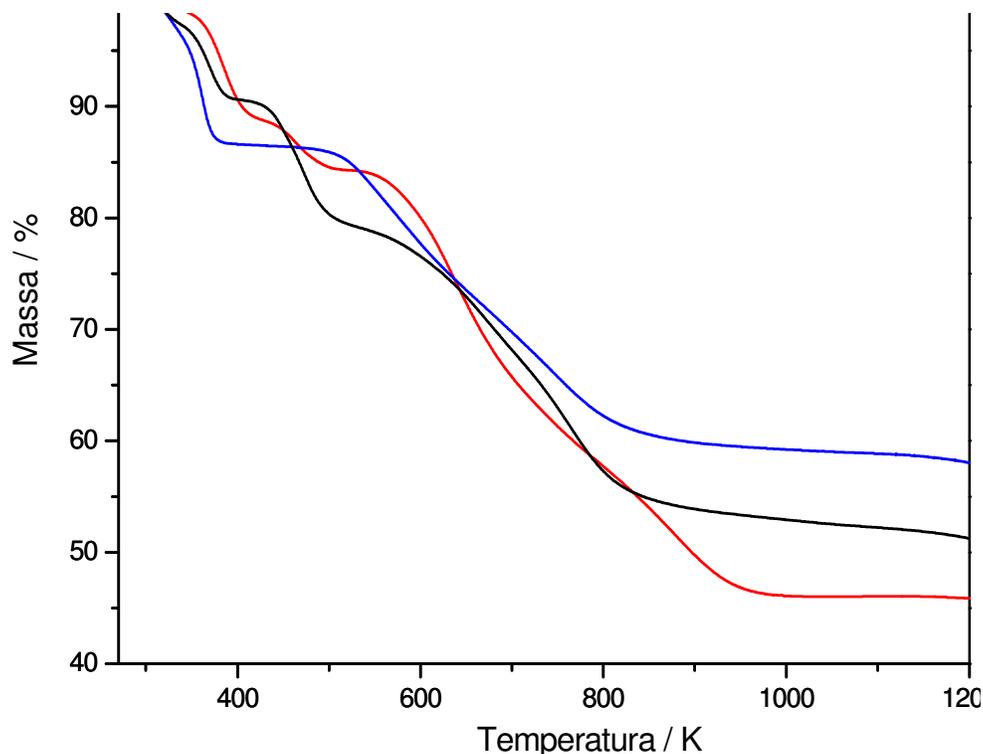
**Figura 55.** Curvas termogravimétricas das amostras Np1 (—), 2Np1 (—) e 3Np1 (—).

As curvas são referentes aos materiais obtidos por co-condensação e apresentam três intervalos definidos, que são comumente observados para este tipo de sílica. A primeira perda de massa é atribuída à saída de água adsorvida na superfície mesoporosa, seguida pela decomposição da cadeia carbônica dos agentes funcionais e, por fim, à condensação de grupos silanóis residuais a siloxanos.

De acordo com as curvas da Figura 55, observa-se que os materiais que incorporaram a maior quantidade de matéria também apresentaram os maiores percentuais de perdas de massa, conforme o esperado. Neste caso, se observa a perda inicial atribuída à saída de água da estrutura cobrindo uma ampla faixa, que passa dos 500 K. Este extenso intervalo de temperatura diz respeito ao início de outro evento concomitante à saída de água, como a decomposição dos grupos funcionais inseridos na matriz. Outra razão para esta extensão da faixa de temperatura é devido à microporosidade intrínseca destas amostras mesoporosas, que encapsula moléculas de água, dificultando à saída destas em função do aquecimento.

A diferença observada entre os resíduos das três amostras é bastante significativa, representando cerca de 84%, 73% e 50 % para Np1, 2Np1 e 3Np1, respectivamente. Este aspecto revela que houve uma grande incorporação de grupos funcionais através do processo de co-condensação, porém, a qualidade estrutural ficou comprometida em função da presença destes grupos durante a formação da rede inorgânica. O perfil das curvas também revela que o evento mais duradouro, isto é, que ocorre na maior faixa de temperatura, é o da condensação de grupos silanóis a siloxanos, acima de 900 K.

As curvas para as amostras contendo a tiocarbamida são mostradas na Figura 56. O perfil das curvas termogravimétricas dos híbridos contendo o ligante tiocarbamida revela que estas amostras apresentam-se realmente mais complexas às demais anteriormente discutidas. Devido ao alto grau de funcionalização, estes materiais mostram menor percentual quanto aos resíduos, que significa que as amostras apresentam grande quantidade de cadeias orgânicas incorporadas.



**Figura 56.** Curvas termogravimétricas das amostras Ntp (—), 2Ntp (—) e 3Ntp (—).

No caso da amostra Ntp, resíduo final mostra-se abaixo dos 50%, sendo que esta a matriz que apresenta o maior grau de funcionalização do conjunto e de todos os materiais aqui discutidos. Como anteriormente mencionado, a principal razão para este fato deve-se ao método de preparação. Outra observação importante é quanto ao número de eventos, principalmente quanto à segunda perda de massa, referente à decomposição das cadeias pendentes funcionais. As curvas permitem visualizar eventos distintos, que provavelmente são atribuídos à decomposição parcial das cadeias, como, por exemplo, a ruptura da ligação entre a extremidade do silano e o ligante incorporado, que é justamente o ponto de reação em que a tiocarbamida foi incorporada. Uma investigação mais precisa poderia ser realizada se as amostras fossem submetidas ao mesmo experimento, acoplado a um espectrômetro de massas (TG-MS), onde cada evento produz fragmentos que têm sua massa detectada, permitindo o estudo de mecanismos de decomposição.

Ao verificar a quantidade de água incorporada nestas matrizes mesoporosas observa-se que esta é proporcional à massa incorporada no material, sendo maior para a matriz 2Ntp.

O perfil da última perda, atribuída à condensação de silanóis a siloxanos, mostra que, para amostras do tipo SBA-15, existem poucos grupos Si-OH residuais disponíveis para configurar este evento. A Tabela 16 relaciona os intervalos de temperatura e suas respectivas variações de massa correspondentes.

**Tabela 16.** Percentuais de perdas de massa e respectivos intervalos de temperatura para as sílicas direcionadas pelo surfactante P123.

<i>Amostra</i>	$\Delta T / K$	$\Delta m / \%$
<i>Np1</i>	298-495	5
	495-908	11
	908-1200	1
<i>2Np1</i>	298-484	4
	484-924	23
	924-1200	1
<i>3Np1</i>	298-503	4
	503-897	43
	897-1200	1
<i>Ntp</i>	298-401	10
	401-538	6
	538-920	38
	920-1200	2
<i>2Ntp</i>	298-381	14
	381-510	1
	510-815	24
	815-1200	4
<i>3Ntp</i>	298-389	9
	389-441	2
	441-510	10
	510-805	23
	805-1200	5

O percentual máximo de perda de massa é novamente obtido, segundo a sequência 16, 28 e 48 % para Np1, 2Np1, 3Np1, respectivamente. As amostras contendo a tiocarbamida mostram a seguinte ordem 56, 43 e 49 % para Ntp, 2Ntp e 3Ntp, respectivamente. Estes valores são superiores aos observados no caso de se utilizar o método de co-condensação. A quantidade de grupos funcionais incorporados corresponde a mais da metade da massa total do material, revelando o alto grau de funcionalização.

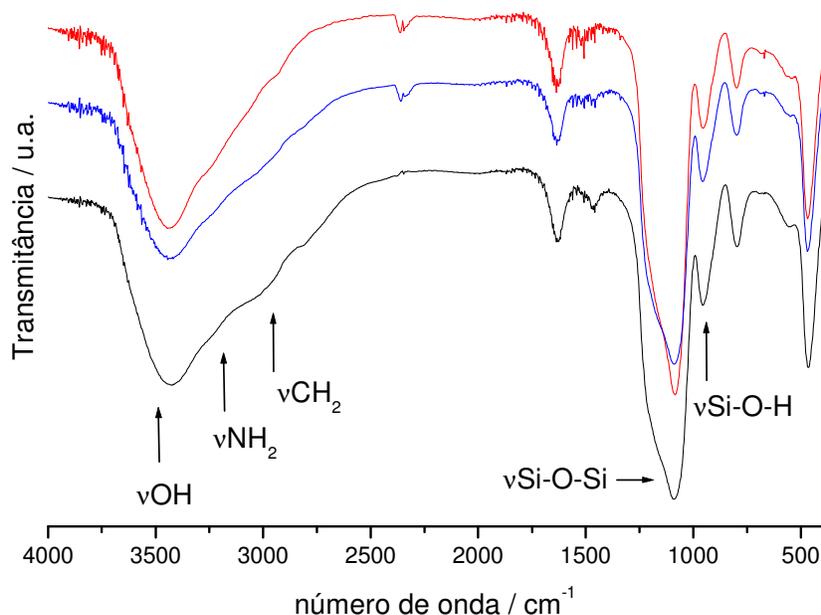
Um aspecto que chama a atenção é quanto a amostra 3Np1, que apresenta grande percentual de perda, porém, neste caso a remoção do direcionador foi realizada por extração em Soxhlet, a qual não apresenta alto rendimento. Assim, uma parcela do percentual desta amostra deve corresponder a resquícios de moléculas do polímero, devido ao processo de extração. Contudo, os resultados estão de acordo com a análise elementar descrita anteriormente e mostram que procedimento de pós-funcionalização propicia altas quantidades de grupos funcionais incorporados.

Concluindo, os resultados de termogravimetria inferem que alguns materiais apresentam mais de um evento térmico para decomposição dos grupos orgânicos funcionais. Os híbridos apresentam estabilidade térmica superior, comparada às espécies isoladas, devido às altas temperaturas de decomposição das cadeias. Além disso, o procedimento de pós-síntese produz elevados valores de incorporação, verificados pelos percentuais máximos de perda de massa e análise dos resíduos.

### *6.3.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Amostras Estruturadas pelo P123*

Os espectros de infravermelho, desde o início, têm revelado aspectos basicamente da estrutura inorgânica de sílica. Quando o procedimento utilizado é a co-condensação, este comportamento é esperado, uma vez que o grau de funcionalização é baixo, na intenção de manter o compromisso com a estrutura inorgânica. Assim, os espectros das amostras obtidas por esta rota são mostrados na Figura 57. Este conjunto de amostras foi preparado pela rota de uma só etapa, assim, apresentam baixa incorporação e revelam as vibrações características da sílica, que aparecem nas regiões de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , referente aos grupos OH da água e silanóis; a banda em torno de  $1640\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação de moléculas

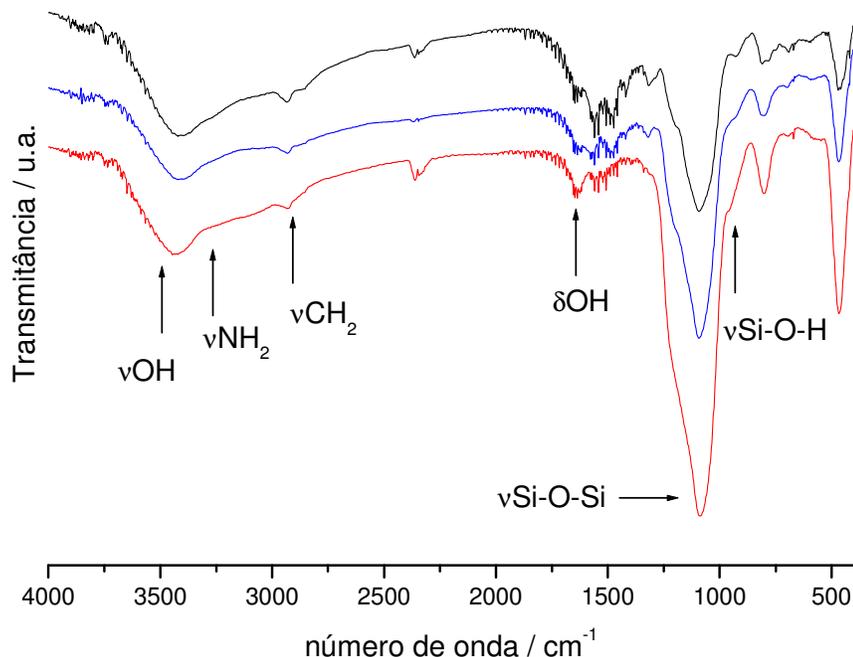
de água; em  $1100$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  são encontrados os estiramentos envolvendo os átomos de silício, sendo atribuídos aos grupos Si-O-Si e Si-O de silanóis livres [111].



**Figura 57.** Espectros na região do infravermelho das amostras Np1 (—), 2Np1 (—) e 3Np1 (—).

Apesar disso, foram observados também os característicos ombros na região de  $2950\text{ cm}^{-1}$ , cujos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos  $\text{CH}_2$ , devido à funcionalização, são os responsáveis pelo surgimento destas fracas bandas. Contudo, estas bandas podem ter ocorrido em função da presença residual do direcionador, já que este foi extraído por solvente, cuja eficiência do método, em alguns casos, pode estar em torno de 70 %.

Na situação em que as amostras foram obtidas utilizando a rota de pós-funcionalização, nota-se um aspecto análogo aos anteriores, mas neste caso, é possível observar que as bandas referentes à funcionalização apresentam-se mais intensas quando comparadas aos espectros da Figura 57. Assim, os espectros das amostras Np2, 2Np2 e 3Np2 são mostrados na Figura 58.

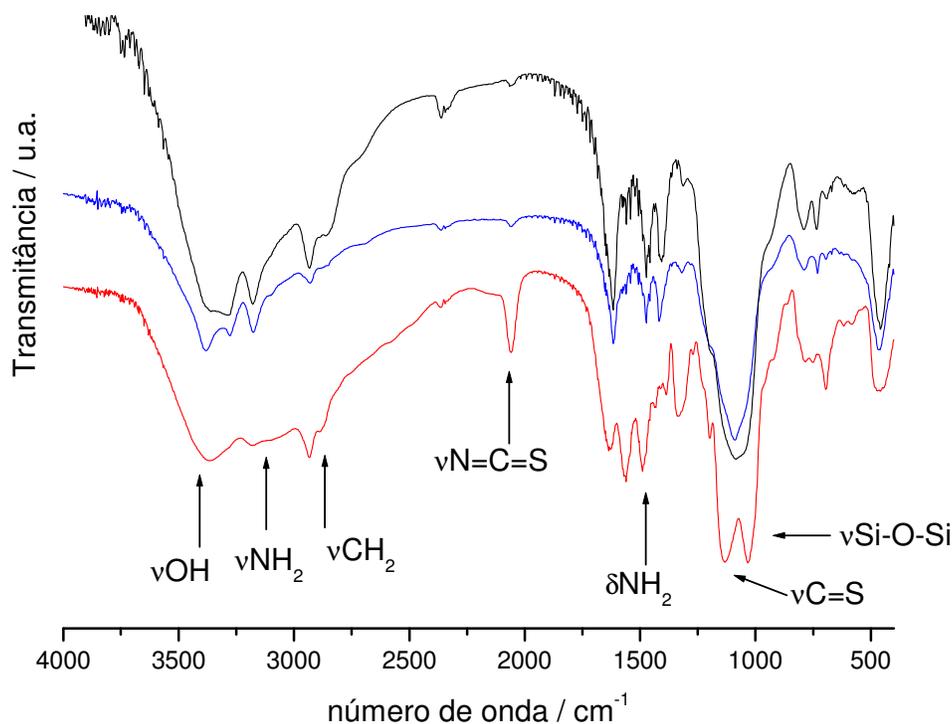


**Figura 58.** Espectros na região do infravermelho das amostras Np2 (—), 2Np2 (—) e 3Np2 (—).

Este conjunto de amostras revela a eficiência do processo heterogêneo, quando se considera a grau de funcionalização das amostras. Apesar da estequiometria ter sido mantida entre os grupos de materiais contendo os silanos comerciais, o procedimento de preparação mostra, através do espectro na região do infravermelho, revela que a incorporação é mais efetiva. Os estiramentos em torno de 2950 cm<sup>-1</sup> são, neste caso, claramente observados e, para este grupo de amostras, não deixam dúvida que a presença desta banda é relativa ao processo de funcionalização dos sólidos, uma vez que o direcionador foi removido por calcinação. Outra observação importante é fornecida larga banda de grupos OH na região de 3400 cm<sup>-1</sup>, que neste caso, apresenta-se como dois estiramentos distintos. Logo abaixo de 3350 cm<sup>-1</sup>, observa-se uma variação na linha do espectro, que pode ser atribuída aos estiramentos NH, os quais são observados em torno de 3200 cm<sup>-1</sup>. Por isso, através desta rota de obtenção foi possível visualizar estas vibrações, geralmente encobertas pelo largo estiramento OH.

Para o conjunto de amostras contendo o ligante, as informações contidas nos espectros foram um tanto surpreendentes, pois foi possível visualizar bandas que se

imaginariam serem observadas em espectros de amostras sólidas, conforme mostra a Figura 59.



**Figura 59.** Espectros na região do infravermelho das amostras *Ntp* (—), *2Ntp* (—) e *3Ntp* (—).

Os espectros das amostras contendo a tiocarbamida e preparados por pós-funcionalização demonstram aspectos somente observados anteriormente nos espectros dos agentes líquidos, no caso dos agentes modificados antes da incorporação. Este fato foi muito interessante, pois nesta situação, as matrizes mesoporosas foram modificadas com um excesso dos agentes funcionais, permitindo conclusões mais precisas, somente utilizando os espectros de infravermelho.

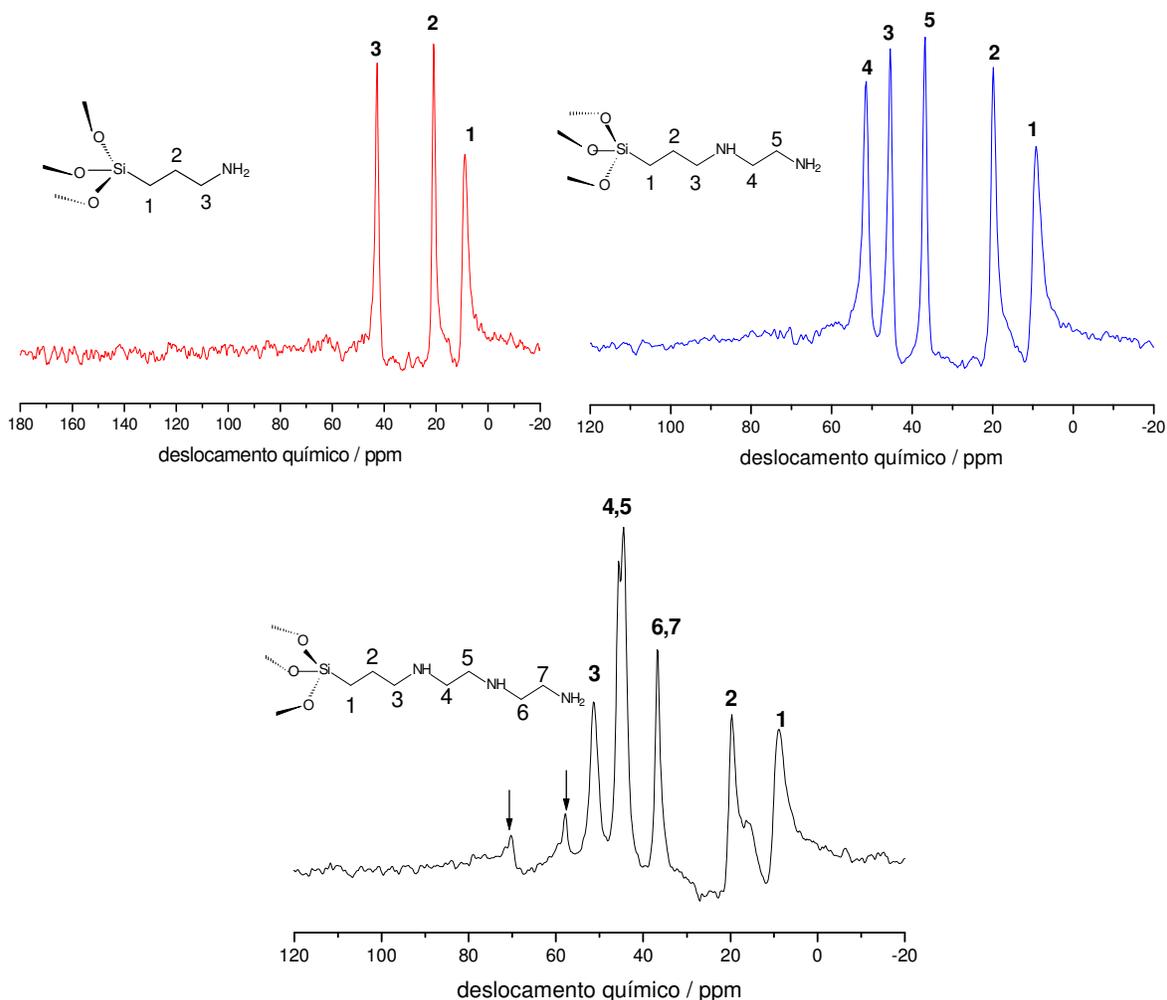
Na região de alta frequência entre 3500 e 2900 cm<sup>-1</sup> são atribuídas três diferentes vibrações, claramente distintas, diferentemente dos espectros discutidos anteriormente. Em torno de 3400 cm<sup>-1</sup> estão situados os estiramentos do grupo OH, referente à moléculas de água adsorvidas na superfície e a grupos silanóis livres na superfície, que não sofreram condensação com alcóxidos. Esta banda mostra-se bem menos intensa e mais estreita às análogas observadas nos espectros anteriores. A seguir, em cerca de 3200 cm<sup>-1</sup>, a banda referente ao estiramento dos grupos amino, presentes nas cadeias e no ligante, é observada.

Entre 2965 e 2869  $\text{cm}^{-1}$  aparecem os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos  $\text{CH}_2$ , presentes nas cadeias propil e etil dos organossilanos. Nota-se também que estes estiramentos aparecem mais nitidamente quando comparados aos espectros anteriores, além de corresponder exclusivamente às cadeias pendentes dos grupos funcionais, uma vez que o suporte foi calcinado previamente às reações de incorporação.

Outro estiramento importante é observado em torno de 2030  $\text{cm}^{-1}$  e refere-se à espécie isotiocianato,  $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ , que ocorre devido à termodecomposição da tiocarbamida, em função das altas temperaturas utilizadas nas reações sem solvente. Uma das vibrações mais contundentes deste conjunto de espectros é, sem dúvida, aquela observada em torno de 1200  $\text{cm}^{-1}$ , sendo atribuída ao estiramento  $\nu\text{C}=\text{S}$ , referente à estrutura da tiocarbamida [69]. Estas vibrações só foram observadas nos espectros dos líquidos, antes da incorporação em sílica e dão indícios que as estruturas dos organossilanos estão de acordo com às propostas. Em 1640 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  observam-se as vibrações referentes às deformações dos grupos OH das moléculas de água e dos grupos  $\text{NH}_2$ , das cadeias e do ligante. Finalmente, em regiões de baixa frequência localizam-se os estiramentos relativos à rede inorgânica, cujo estiramento em torno de 1100  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído às ligações Si-O-Si. Finalmente, somente neste conjunto de amostras foram observadas, em regiões de menor frequência, bandas de fraca intensidade que correspondem ao estiramento das ligações C=S [69], presentes no carbono do ligante funcional. Estas bandas inferem que houve efetiva incorporação do ligante nas matrizes e sugere que as estruturas dos organossilanos estão de acordo com às propostas.

#### 6.3.6. RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ das Amostras Estruturadas pelo P123

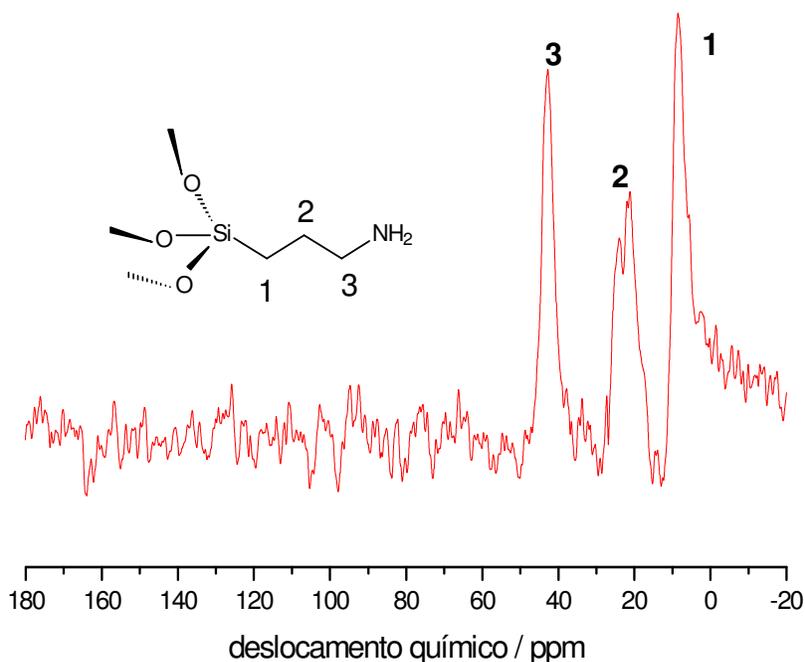
Os espectros de ressonância magnética nuclear são sempre muito informativos, não sendo diferente no caso das matrizes do tipo SBA-15, como mostra a Figura 60. Os espectros de  $^{13}\text{C}$  das amostras contendo os silanos comerciais, preparadas por condensação, apresentam picos bem definidos e alta relação sinal-ruído, sendo possível a atribuição dos sinais às cadeias propil em todos os agentes e etil, nas amostras 2Np1 e 3Np1. Os picos em torno de 10, 20 e 42 ppm, referem-se aos carbonos da cadeia propil no caso da amostra Np.



**Figura 60.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras Np1 (—), 2Np1 (—) e 3Np1 (—).

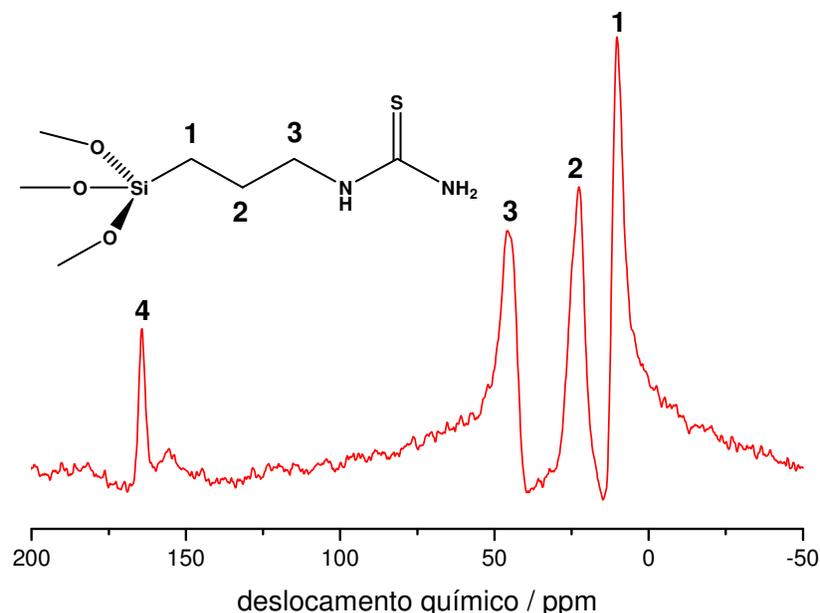
Analisando os espectros, percebe-se que estes sinais sofrem variações de acordo com o aumento do tamanho da cadeia, alterando o ambiente químico em cada espécie. No caso das amostras 2Np1 e 3Np1, verifica-se a presença do sinal do carbono ligado ao grupo amino terminal, na posição do último carbono da cadeia propil. Isto ocorre porque a blindagem sobre os carbonos 5 e 6, respectivamente para 2Np1 e 3Np1, é menor, localizando-os então em regiões de campo mais alto. No caso destas duas últimas amostras, observa-se através das atribuições que no caso de 2Np1, não há carbonos totalmente equivalentes. Já o espectro da amostra 3Np1 infere que os carbonos 4 e 5 estão em ambientes químicos equivalentes, assim como os carbonos 6 e 7 [69,112]. Em teoria devem apresentar diferenças de deslocamento da ordem de poucos ppm, mas em espectros de sólidos, o largo sinal em função da anisotropia, não permite a atribuição destes sinais

separadamente. Ainda no caso da amostra 3Np1, são observados sinais de baixa intensidade, porém claramente visíveis, nas regiões em torno de 57 e 70 ppm, cuja presença deve-se, provavelmente, a resíduos do direcionador polimérico, devido ao método de extração por solvente. A Figura 61 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra Np2, permitindo a comparação entre aqueles apresentados na Figura 61.



**Figura 61.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra Np2.

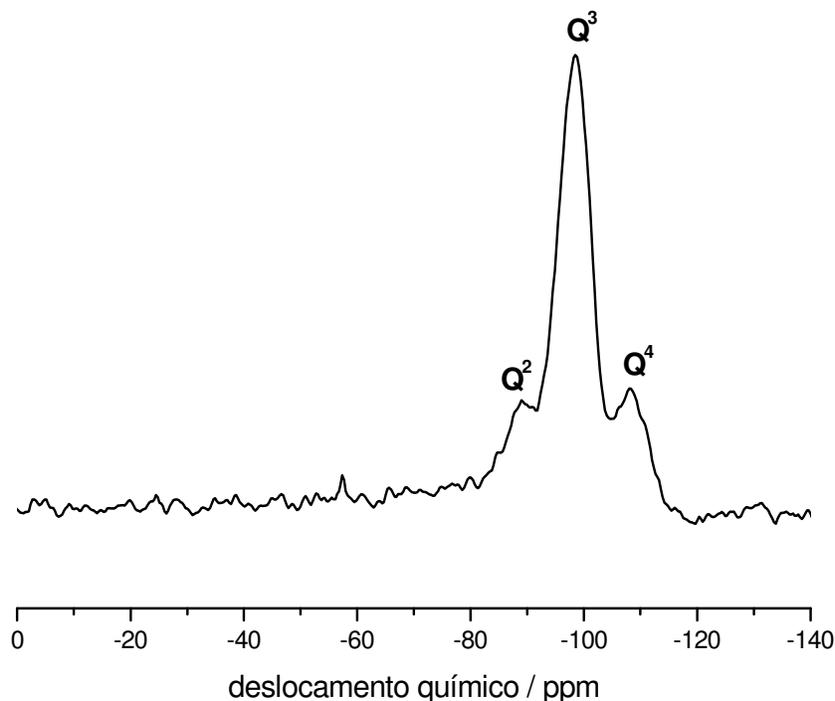
Neste caso se observa um espectro com relação sinal-ruído mais baixa com relação aos anteriormente discutidos, porém, os sinais relativos à cadeia propil do silano soa perfeitamente observados, embora apresentem-se mais largos com relação aos análogos observados. De qualquer modo, as matrizes 2 e 3 Np2, assim como as amostras 2 e 3Ntp não produziram espectro de carbono, mesmo após muitas horas de aquisição. Em princípio não haveria uma razão óbvia para tal fato, porém, diversas tentativas, onde os parâmetros de aquisição foram alterados, também não adiantaram. Embora este ocorrido, as outras caracterizações, especialmente para as amostras de SBA-15, suportam aspectos sobre as estruturas inorgânico-orgânicas.



**Figura 62.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra Ntp.

O aspecto curioso quanto a falta de resolução dos espectros de carbono das amostras 2 e 3Ntp é o fato do espectro da Figura 62, que pertence a uma amostra equivalente, apresentar boa resolução e alta relação sinal-ruído. Os picos nas regiões de 10, 24 e 47 ppm são atribuídos à cadeia propil do silano N. O sinal que aparece em torno de 170 ppm é relativo ao carbono da que contém a dupla ligação com o átomo de enxofre, confirmando a estrutura proposta do silano [69]. O principal aspecto do espectro da amostra Ntp está associado com o deslocamento do sinal do carbono 3, conforme mostra a estrutura numerada. Nesse caso, um forte indício da ligação do silano com a tiocarbamida é justamente um leve deslocamento desse sinal para uma região de campo mais baixo. Como mencionado, os espectros das amostras 2 e 3 Ntp não apresentaram resolução satisfatórias, não sendo incluídos nesta seção. Este fato deve estar relacionado com a baixa abundância do núcleo isótopo do carbono, anteriormente discutido.

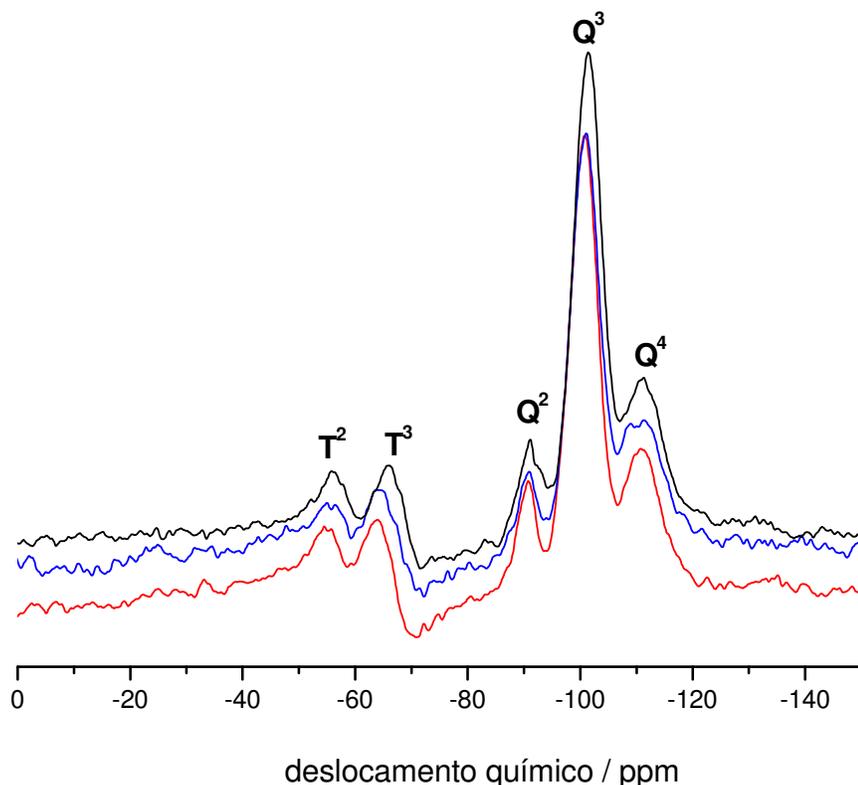
Complementarmente à ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , os espectros do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  esclarecerem aspectos relevantes quanto ao caráter da ligação entre os organossilanos e as superfícies mesoporosas. A Figura 63 mostra o espectro da sílica tipo SBA-15 antes da funcionalização.



**Figura 63.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da SBA-15 não modificada.

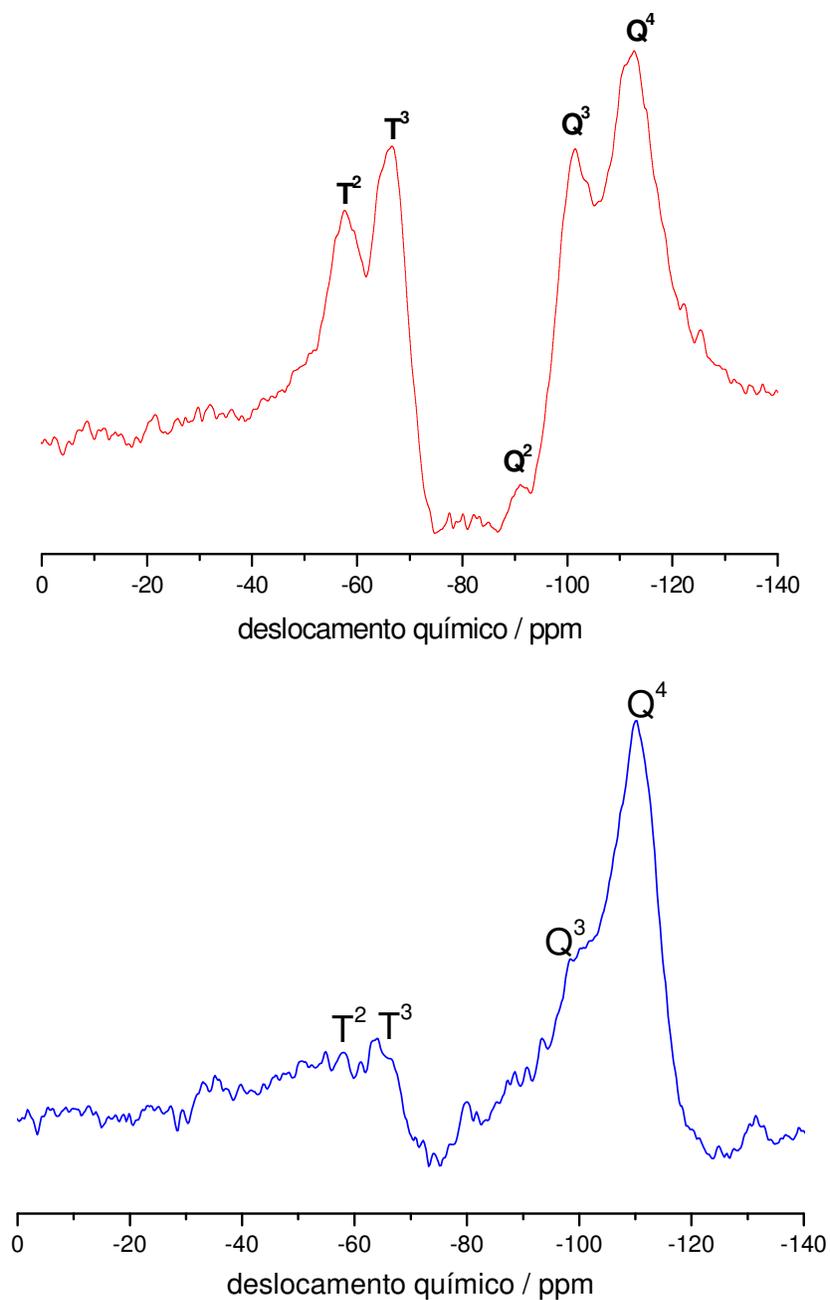
O espectro da sílica pura, ou não modificada, mostra somente a presença de unidades Q, como esperado. Os sinais  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  e  $\text{Q}^4$  são localizados nos deslocamentos -90, -99 e -110 ppm, respectivamente. Estes picos indicam somente a presença de ligações Si-O em diferentes ambiente químicos, cujo índice denota o número de ligações que o átomo central forma, gerando grupos siloxanos. Assim, conclui-se que as espécies  $\text{Q}^4$  apresentam-se no interior da rede, formando quatro ligações siloxanos; os grupos  $\text{Q}^3$  devem possuir um grupo silanol e  $\text{Q}^2$ , apresentando silanóis geminais [112].

A Figura 64 mostra os espectros das amostras obtidas por co-condensação, Np1, 2Np1, 3Np1. Os espectros de silício confirmam a presença dos grupos funcionais, de acordo com as espécies T observadas. Devido ao caráter qualitativo da técnica empregada, não é adequado fazer atribuições comparando-se as intensidades dos sinais após a funcionalização. As espécies Q mostram que a estrutura da sílica permanece intacta após as reações com os grupos funcionais, preservando o mesmo perfil do espectro observado na Figura 63.



**Figura 64.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras  $Np1$  (—),  $2Np1$  (—) e  $3Np1$  (—).

As unidades  $T^2$  e  $T^3$ , observadas na região de -56 e -64, respectivamente, representam espécies que, diferentemente do tipo Q, apresentam uma função ligada ao átomo central. No caso, os índices 2 e 3, inferem também que o átomo de silício forma duas e três ligações siloxano, respectivamente. Ainda, as espécies  $T^2$  apresentam dois grupos diferentes, onde um deles é a função química incorporada e o outro pode ser um silanol remanescente [112]. A condensação entre organossilanos e silanóis geminais pode ser desfavorecida por fatores estéricos, por isso, uma hidroxila é atribuída à espécie  $T^2$ . O ambiente do átomo que constitui as espécies  $T^3$  é formado por três ligações siloxano e na outra está o grupo funcional [112]. Portanto, as espécies T inferem que, além do processo de funcionalização ter sido bem sucedido, a ligação entre os agentes sililantes e a rede inorgânica apresenta caráter covalente. Para as sílicas modificadas com os agentes que contém o ligante sulfurado, os espectros de silício obtidos são mostrados na Figura 65.



**Figura 65.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras Ntp (—), 2Ntp (—).

A qualidade dos espectros da Figura 65 é o primeiro aspecto que chama atenção, pois no caso da amostra Ntp, o perfil do espectro apresenta sinais de problemas de fase, observado pela diferença entre as linhas de base. Para a amostra 2Ntp, a relação sinal-ruído é muito baixa, dificultando a atribuição precisa dos sinais, principalmente quanto às espécies do tipo T. Entretanto, é possível confirmar as reações de funcionalização em

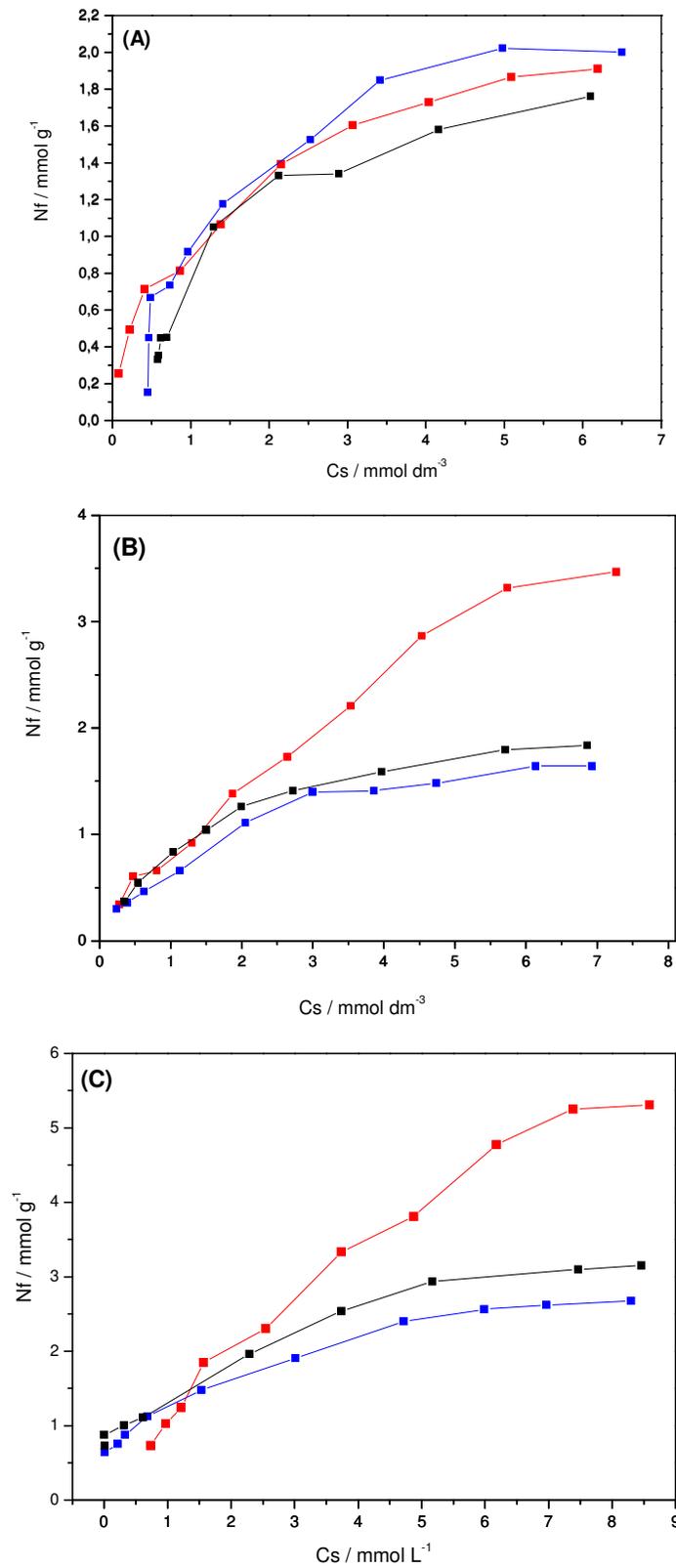
ambos os casos através da observação dos sinais  $T^2$  e  $T^3$ . De acordo também com a presença destes sinais, pode-se afirmar que as espécies que constituem os híbridos interagem covalentemente entre si.

Somente a amostra 3Ntp não produziu espectros satisfatórios para os dois núcleos investigados. No caso do carbono, é sempre possível que isso ocorra devido à pouca abundância deste núcleo, mas para o silício o fato se torna indefinido, sendo que testes subsequentes serão realizados na tentativa de obtenção do espectro. Felizmente, as outras caracterizações realizadas suportam os indícios da estrutura formada.

### 6.3.7. Sorção de Metais e Calorimetria

O último conjunto de materiais também foi submetido aos experimentos de sorção de metais e investigação da energética dos sistemas por microcalorimetria. As isotermas de sorção de  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  são mostradas na Figura 66. Neste caso, as isotermas também se ajustam ao modelo não-linear de Langmuir.

As isotermas de sorção de íons cobre mostram que os materiais apresentaram capacidade máxima de adsorção entre 1,7-2,0 mmol  $g^{-1}$ . Mesmo havendo uma diferença significativa entre os graus de incorporação de cada material, estes revelaram valores muito próximos quanto aos íons cobre. Embora os valores estejam próximos, a ordem de sorção é  $2Ntp > Ntp > 3Ntp$ , a qual segue proporcionalmente ao aumento do teor de nitrogênio incorporado, demonstrado por análise elementar. Este resultado está de acordo com o esperado, pois o caráter de dureza dos íons cobre, que são ácidos de Lewis, apresenta mais afinidade com sítios também duros, como o nitrogênio, que configuram bases de Lewis.

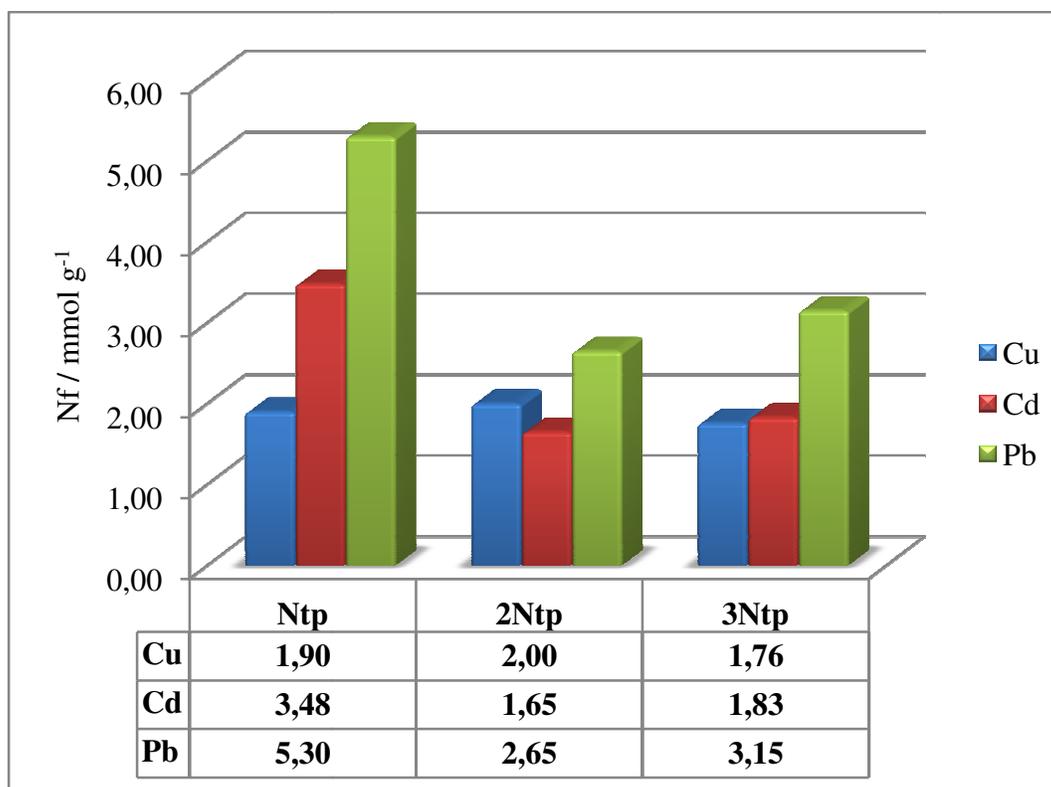


**Figura 66.** Isothermas de sorção dos íons Cu<sup>2+</sup> (A), Cd<sup>2+</sup> (B) e Pb<sup>2+</sup> (C) para as amostras contendo a tiocarbamida Ntp (—), 2Ntp (—) e 3Ntp (—).

O comportamento das isotermas de sorção de cádmio e chumbo é bastante similar, mostrando uma capacidade máxima de sorção superior à amostra Ntp com relação às demais. Os resultados de sorção deste material são bastante interessantes, considerando dois fatores: i) até o momento, não há evidências de valores dessa magnitude para materiais análogos; ii) o pH das soluções foi monitorado, a fim de evitar interpretações equivocadas sobre a sorção dos íons, devido à ocorrência de hidróxidos metálicos em faixas de pH levemente alcalinas. Levando em conta estes fatores, não somente o sólido Ntp, mas as amostras 2Ntp e 3Ntp revelaram excelentes propriedades quanto ao fenômeno de sorção dos íons estudados.

Tendo em vista o exposto, para conferir credibilidade às medidas, o pH das soluções foi mantido em torno de 5, cuja faixa não apresenta a formação de espécies de hidróxidos dos metais [114]. Assim, a capacidade máxima de sorção de íons cádmio apresentou os seguintes valores 3,5, 1,7 e 1,8 mmol g<sup>-1</sup>, para as sílicas Ntp, 2Ntp e 3Ntp, respectivamente. Estes valores são superiores aos observados na literatura para materiais análogos [136-139]. Na maioria dos casos, os valores de capacidade máxima de sorção encontram-se na faixa de 0,5-1,5 mmol g<sup>-1</sup>, o que explica o comportamento das amostras em apresentarem grande potencial para a remoção de metais de soluções aquosas.

No caso do chumbo, esta vantagem é mais pronunciada, novamente pelo resultado apresentado pela sílica Ntp, que foi de 5,3 mmol g<sup>-1</sup>. Garantindo que estes metais não estão sendo precipitados em solução, verifica-se que este é um resultado excepcional em termos de processos de sorção. Para as outras duas amostras, 2Ntp e 3Ntp, os valores são aproximadamente 2,7 e 3,2 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Com isso, observa-se para o material 3Ntp que a capacidade máxima de sorção é superior ao grau de incorporação da matriz (G), em mmol g<sup>-1</sup>. Porém, é importante lembrar que o parâmetro G é determinado considerando somente o percentual de nitrogênio nos sólidos, o qual certamente não corresponde ao real número de sítios contidos na superfície funcionalizada. Contudo, este valor permite estimar o número de sítios disponíveis, para realizar os cálculos da faixa de concentração do experimento de batelada. Neste caso, os sítios enxofre são desconsiderados no parâmetro G, mas são os principais responsáveis pela adsorção dos íons cádmio e chumbo, devido ao caráter mole de acidez e basicidade de Lewis. O gráfico de barras da Figura 67 sumariza os resultados dos experimentos de sorção de metais.



**Figura 67.** Gráfico de barras da capacidade máxima de sorção para as sílicas estruturadas por P123, para cobre (■), cádmio (■) e chumbo (■).

Os valores  $k$  e  $N^S$  inseridos na figura são obtidos pelo ajuste não-linear. Com isso, o valor de  $R^2$  fica abaixo dos observados para relações lineares, o que é natural. Porém, neste caso, os valores são obtidos do próprio conjunto de dados, sem forçar a obtenção de uma reta, a qual produz o  $R^2$  mais próximo da unidade, utilizando um método de ajuste não-recomendado [140].

Os dados de adsorção ajustados ao modelo não-linear para este conjunto de sílicas são mostrados na Tabela 17. O fato da amostra Ntp remover a maior quantidade de metal mesmo não apresentando a maior quantidade de grupos pendentes foi previamente discutido, estando relacionado com o tamanho das cadeias. As cadeias menores (Ntp) podem acomodar-se melhor na superfície porosa, sendo um dos fatores pela maior valor do grau de funcionalização. Cadeias maiores devem estar distribuídas mais esparsamente na superfície, devido a fatores estéricos, reduzindo o valor de  $G$ .

**Tabela 17.** Valores de  $N_f$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $N^S$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $R^2$  para o ajuste não-linear dos experimentos de sorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por  $Ntp$ ,  $2Ntp$  e  $3Ntp$ .

<i>Amostra</i>	<i>Metal</i>	$N_f / \text{mmol g}^{-1}$	$N^S / \text{mmol g}^{-1}$	$R^2$
<i>Ntp</i>	$\text{Cu}^{2+}$	1,90	2,08	0,98712
	$\text{Cd}^{2+}$	3,48	4,82	0,98093
	$\text{Pb}^{2+}$	5,30	6,71	0,98651
<i>2Ntp</i>	$\text{Cu}^{2+}$	3,48	5,05	0,96923
	$\text{Cd}^{2+}$	1,65	1,99	0,90149
	$\text{Pb}^{2+}$	1,83	2,67	0,98863
<i>3Ntp</i>	$\text{Cu}^{2+}$	5,30	7,27	0,95043
	$\text{Cd}^{2+}$	2,65	3,35	0,95618
	$\text{Pb}^{2+}$	3,15	4,79	0,94466

Outras possibilidades que não permitem ser exploradas sem a intervenção de métodos computacionais é o efeito da mistura de sítios básicos. Átomos de enxofre ou nitrogênio são capazes de reter esses íons metálicos, mas a combinação entre essas bases, quando localizam-se próximas, como no caso da tiocarbamida, ou das cadeias contendo nitrogênios separados por dois átomos de carbono, pode configurar novos sítios de sorção. Estes sítios, não são detectados pela análise dos dados ou por microcalorimetria. Porém, a proximidade entre dois ou mais sítios básicos podem gerar novos sítios com características distintas e potenciais de sorção diferentes. Por isso, a complexidade do sistema pode aumentar significativamente, dificultando a interpretação dos resultados.

Contudo, o conjunto de dados de sorção de íons pelos materiais do tipo SBA-15 revelaram que estas matrizes apresentam alto potencial de aplicação na remoção de metais como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , demonstrando ainda, alguma seletividade, ou melhor, preferência pela interação com ácidos moles. A magnitude dos resultados obtidos pode estar relacionada com o procedimento de modificação dos organossilanos, o qual é livre da presença de solventes.

O estudo por microcalorimetria também foi realizado para estes silicatos do tipo SBA-15, no intuito de discutir aspectos energéticos sobre as interações entre os sítios

básicos das matrizes e os íons metálicos em solução. Os valores referentes ao conjunto de dados termodinâmicos obtidos para estes materiais são mostrados na Tabela 15.

**Tabela 18.** Parâmetros termodinâmicos de efeito térmico ( $\Delta_{inh}$ ), entalpia ( $\Delta H$ ), logaritmo neperiano de  $K$  ( $\ln K$ ), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) para as amostras  $Ntp$ ,  $2Ntp$  e  $3Ntp$ .

Amostra / $M^{2+}$	$-\Delta_{inh} / J g^{-1}$	$-\Delta H / kJ mol^{-1}$	$\ln K$	$-\Delta G / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / J K^{-1} mol^{-1}$
$Cu^{2+}$	14,5±0,7	6,75±0,38	9,15	22,7±1,3	53±3
$Ntp$ $Cd^{2+}$	25,6±1,3	7,35±0,81	10,11	25,0±1,1	59±3
$Pb^{2+}$	-12,4±0,62	-2,26±0,12	8,23	20,3±1,0	75±4
$Cu^{2+}$	26,3±1,3	13,15±0,98	12,04	29,8±1,6	56±1
$2Ntp$ $Cd^{2+}$	8,1±0,4	4,91±0,12	10,49	26,0±1,2	71±4
$Pb^{2+}$	-11,5±0,6	-4,34±0,20	11,33	28,1±1,6	108±5
$Cu^{2+}$	17,9±0,9	5,68±0,20	12,95	32,1±1,7	89±4
$3Ntp$ $Cd^{2+}$	15,9±0,8	8,68±0,54	9,38	23,2±0,9	49±3
$Pb^{2+}$	-13,2±0,7	-4,19±0,40	9,11	22,6±1,5	90±5

Os resultados mostrados na tabela permitem concluir aspectos previamente observados para os outros conjuntos de materiais estudados por calorimetria. Os valores de  $\Delta_{inh}$ , que trata-se da variação de entalpia integral do processo, apresentam-se exotérmicos, configurando processos favoráveis, com exceção para o chumbo, similarmente aos outros casos investigados. Por extensão, a entalpia, que emprega o valor de  $N^S$  para o cálculo, também mostra valores energeticamente favoráveis para os íons  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , mantendo-se positivo para  $Pb^{2+}$ .

Como discutido em seções prévias, o  $\ln K$  apresenta-se positivo, portanto, por questões algébricas e não energéticas, o termo da energia livre de Gibbs deve apresentar o mesmo sinal. Isso indica que as reações que ocorrem entre os centros ácidos e básicos na

interface sólido/líquido são espontâneas. A avaliação do termo entrópico permite compreender a razão dos altos valores de capacidade máxima para íons  $Pb^{2+}$ . Nota-se que neste conjunto de materiais não há valores negativos de entropia, além desses valores não serem tão próximos de zero, como em casos anteriores. Reforçando a discussão, os valores entrópicos mais favoráveis são justamente aqueles obtidos para os íons  $Pb^{2+}$ . Isto significa que, provavelmente, os processos interativos dos íons em questão, com as sílicas SBA-15 são regidos pela entropia. Este fato, também discutido previamente, está relacionado com o raio iônico elevado (119 pm) e a coordenação das moléculas de água, as quais interagem fracamente com o centro metálico. Por isso, na presença da base de Lewis, há um favorecimento energético em liberar as moléculas da esfera de coordenação do íon, configurando a sorção do íon pelo centro básico do material [115,141,142].

Finalmente, as propriedades dos organossilanos combinadas à estrutura da SBA-15 revelaram o grande potencial deste conjunto de sílicas para processos de sorção de íons metálicos. A investigação calorimétrica permitiu averiguar que o processo sofre grande influência do termo entrópico, sendo o principal responsável pelas interações favoravelmente energéticas.

## 7. Perspectivas

O desenvolvimento e otimização de métodos de obtenção de sílicas mesoporosas é uma campo promissor, com amplos horizontes e poucas limitações na busca de diferentes estruturas que apresentem as mais diversas propriedades. Consequentemente, estas propriedades geram diferentes aplicações, conferindo a essa classe de materiais um posto importante no âmbito tecnológico.

Até o presente momento, as aplicações em larga escala destes materiais são basicamente limitadas a processos catalíticos em indústrias de petróleo. Isso ocorre devido ao interesse estratégico do ramo do petróleo e a grande importância econômica, influenciando todo o planeta. Porém, as sílicas mesoporosas apresentam propriedades muito interessantes, mas que ainda são inviabilizadas por fatores técnicos e econômicos. Uma destas propriedades é a liberação controlada de fármacos, ou profármacos.

No presente trabalho foram realizados alguns testes de sorção de fármacos, como o ibuprofeno, que é um anti-inflamatório. O intuito destes experimentos é, de fato, a liberação controlada de determinadas substâncias no organismo. Alguns trabalhos reportam com sucesso alguns testes de liberação controlada, mostrando que graças ao ordenado arranjo e estreita distribuição de poros, estas matrizes são capazes de realizar a liberação com bastante eficiência. No entanto, estes testes estão sendo iniciados no grupo, mas o potencial dos materiais é muito promissor.

No aspecto geral, é possível explorar estes materiais de diversas formas como, por exemplo, testando e sintetizando novas estruturas que possam ser utilizadas como direcionador; experimentando alternativas e diferentes condições de remoção do direcionador, como microondas, UV e técnicas combinadas; inserindo estes materiais no contexto bioquímico, possibilitando a incorporação de estruturas complexas como DNA; desenvolvendo uma engenharia molecular, ou seja, uma Química sintética capaz de preparar ligantes para a inserção nas matrizes com fins altamente específicos e investigando por microcalorimetria, através dos efeitos térmicos, mecanismos de formação da rede ordenada, possibilitando a discussão termodinâmica sobre a formação destes silicatos.

Considerando as possibilidades morfológicas obtidas pelo método sol-gel, a obtenção de, por exemplo, filmes finos mesoporosos de sílica ou uma mistura de óxidos caracterizam materiais com excelentes propriedades ópticas, podendo ser aplicados em dispositivos e sensores.

Enfim, são inúmeras as possibilidades de expandir o conhecimento no campo destas fascinantes estruturas. Para isso, dominar os fundamentos da Química envolvida ao longo das várias etapas do trabalho é fundamental, principalmente quanto à aplicação, que permitirá o design de materiais altamente específicos com grande potencial tecnológico.

## *8. Conclusões*

De maneira geral, os materiais propostos foram obtidos, caracterizados em aplicados em sorção de metais poluentes. Os híbridos contendo átomos de nitrogênio reagiram com o ligante tiocarbamida, na ausência de solvente, resultando em excelentes melhorias das propriedades básicas. Em seguida, as matrizes híbridas mesoporosas foram

incorporadas pelos silanos comerciais e modificados. Os materiais apresentaram promissor potencial de aplicação em processos de remoção de metais tóxicos de soluções diluídas.

O processo de reação entre os silanos e o ligante proposto abre novas perspectivas no campo de híbridos organofuncionais, atuando dentro dos padrões estabelecidos pela Química Verde.

As sílicas mesoporosas direcionadas por dodecilamina apresentaram estruturas pouco estáveis, colapsando devido ao processo de remoção do surfactante. Porém, os resultados de sorção dos metais estudados mostram que a capacidade máxima destas amostras é compatível com o observado na literatura. Os experimentos calorimétricos mostraram-se favoráveis energeticamente, com exceção do íon chumbo.

Os materiais do tipo MCM-41, direcionados por CTAB, mostraram o sinal característico da reflexão 100, nos difratogramas de raios X. Ainda que apresentem baixa ordem estrutural, os parâmetros físico-químicos estão de acordo com o esperado. Uma das razões é devido ao método de preparação empregado. A co-condensação exige um compromisso entre a estrutura e a quantidade de grupos funcionais incorporados à matriz. Contudo, os materiais apresentaram o aspecto esperado, observado pelas técnicas de caracterização e apresentando bons resultados quanto à capacidade máxima de sorção. Através da microcalorimetria foram observados aspectos energéticos favoráveis, dando indícios que o termo de maior relevância é o da entropia.

Finalmente, os sólidos estruturados pelo co-polímero tribloco P123, apresentaram as características típicas de amostras de SBA-15. Apesar das matrizes com a tiocarbamida não terem sido obtidas por co-condensação, os resultados através da pós-funcionalização foram bastante satisfatórios. As caracterizações não deixam dúvidas quanto ao tipo de estrutura obtida, denominada 2D-hexagonal e o respectivo grupo espacial  $p6mm$ . A capacidade máxima de sorção destes materiais, principalmente da amostra Ntp, se mostram superior aos valores observados na literatura para matrizes análogas. Isso pode estar relacionado com a metodologia de obtenção dos silanos funcionais. A ausência de solvente pode ter favorecido o alto grau de incorporação e capacidade máxima de sorção. Os aspectos termodinâmicos deste sistema foram similares aos observados anteriormente, onde os sistemas consistem em processos exotérmicos, regidos primordialmente pelo termo entrópico.

Portanto, o conjunto de resultados aqui discutidos revela que há possibilidade de aperfeiçoar sistemas químicos, tornando-os menos agressivos ao meio e reduzindo o custo do processo. Contudo, os materiais, sintetizados em condições mais brandas, apresentam excelentes propriedades frente à remoção de cátions metálicos tóxicos, sendo passíveis de aplicação imediata.

*“The important thing is never to stop questioning”*

Albert Einstein



## 9. Referências

- 1) L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 381.
- 2) A. Corma, M. S. Grande, V. Gozalez-Alfaro, A. V. Orchilles, *J. Catal.* 159 (1996) 375.
- 3) A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- 4) Y. Ma , W. Tong, H. Zhou, S. L. Suib, *Microporous Mesoporous Mater.* 37 (2000) 243.
- 5) G. Perot, M. Guisnet, *J. Mol. Catal.* 61 (1990) 173.
- 6) P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *Functional Hybrid Matererials*, Wiley-VHC, Weinheim, 2004.
- 7) T. Yanagisawa, T Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988.
- 8) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- 9) J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- 10) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka , G. D. Stucky *Science* 279 (1998) 548.
- 11) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka , G. D. Stucky *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- 12) C. J. Brinker, G. W. Scherrer *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- 13) S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem Mater.* 9 (1997) 2300.

- 14) J. Wen, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1667.
- 15) C. J. Brinker, D. M. Smith, R. Deshpande, P. M. Davis, S. Hietala, G. C. Frye, C. S. Ashley, R. A. Assink, *Catal. Today* 14 (1992) 155.
- 16) R. K. Dey, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *Colloids Surf. A* 324 (2008) 41.
- 17) J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 315 (2007) 426.
- 18) D. D. Asouhidou, K. S. Triantafyllidis, N. K. Lazaridis, K. A. Matis, *Colloids Surf. A* 346 (2009) 83.
- 19) D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 545.
- 20) Y. Li, S. Cheng, P. Dai, X. Liang, Y. Ke, *Chem. Commun.* 9 (2009) 1085.
- 21) C. R. Silva, C. H. Collins, K. E. Collins, C. Airoidi, *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 790.
- 22) A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. Collinson, O. Lev, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3663.
- 23) J. -L Gu, J. -L Shi., G -J You, L -M Xiong, S. -X Qian, Z. -L Hua, H. -R Chen, *Adv. Mater.* 17 (2005) 557.
- 24) M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7548.
- 25) F. Balas, M. Manzano, P. Horcajada, M. Vallet-Regi, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8116.
- 26) D. J. Shawn, *Introduction to Colloids & Surface Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- 27) Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1147.
- 28) P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodström, *Langmuir* 17 (2001) 5398.
- 29) K. Flodström, V. Alfredsson, *Microporous Mesoporous Mater.* 59 (2003) 167.

- 30) K. Flodström, V. Alfredsson, N. Källrot, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4402.
- 31) E. Sabadini, T. Cosgrove, W. Taweepreda, *Langmuir* 19 (2003) 4812.
- 32) J. Jansson, K. Schillén, G. Olofsson, R. C. Da Silva, W. Loh, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 82.
- 33) Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821.
- 34) F. –D. Duminica, F. Maury, S. Abisset, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7732.
- 35) J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Surf. Sci.* 590 (2005) 51.
- 36) S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 1102.
- 37) P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- 38) Z. Nan, M. Wang, B. Yan, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 83.
- 39) F. Schuth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* 14 (2002) 629.
- 40) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 56.
- 41) P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* 396 (1998) 152.
- 42) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216.
- 43) H. Yoshitake, *New J. Chem.* 29 (2005) 1107.
- 44) K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2317.
- 45) P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 5049.
- 46) R. Métivier, I. Leray, B. Lebeau, B. Valeur, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2965.
- 47) T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 951.
- 48) D. Kumar, K. Schumacher, C. Du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K. K. Unger, *Colloids Surf. A* 187-8 (2001) 109.

- 49) H. Naono, M. Hakuman, T. Tanaka, N. Tamura, K. Nakai, *J. Colloid Interface Sci.* 225 (2000) 411.
- 50) F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 65 (2003) 1.
- 51) P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068.
- 52) Z. Hua, J. Shi, L. Wang, W. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids* 292 (2001) 177.
- 53) A. G. S. Prado, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3823.
- 54) N. Chemin, M. Klotz, V. Rouessac, A. Ayrat, E. Barthel, *Thin Solid Films* 495 (2006) 210.
- 55) T. Clark Jr., J. D. Ruiz, H. Fan, C. J. Brinker, B. I. Swanson, A. N. Parikh, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3879.
- 56) B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.* 11 (2002) 1186.
- 57) P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 511.
- 58) C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3559.
- 59) C. Sanchez, G. J. D. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3061.
- 60) L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3598.
- 61) P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *New J. Chem.* 29 (2005) 57.
- 62) C. Airoidi, *Anal. Bioanal. Chem.* 371 (2001) 378.
- 63) A. G. S. Prado, L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Green Chem.* 4 (2002) 42.
- 64) J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 315 (2007) 426.
- 65) M. A. Melo Jr., F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *Appl. Clay. Sci.* 42 (2008) 130.

- 66) M. O. Machado, E. C. N. Lopes, K. S. Sousa, C. Airoidi, *Carbohyd. Polym.* 77 (2009) 760.
- 67) E. C. da Silva Filho, J. C. P. de Melo, C. Airoidi, *Carbohyd. Res.* 341 (2006) 2842.
- 68) D. E. Leyden, W. T. Collins, *Chemically Modified Surfaces in Science and Industry*, Gordon & Breach, London, 1988.
- 69) F. J. V. E. Oliveira, E. C. da Silva Filho, M. A. Melo Jr., C. Airoidi, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2200.
- 70) G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093.
- 71) R. B. Silva, C. R. Silva, C. Airoidi, C. H. Collins, I. C. S. F. Jardim, *Microchem. J.* 82 (2006) 150.
- 72) C. R. Silva, C. Airoidi, K. E. Collins, C. H. Collins, *J. Chromatogr. A* 1073 (2005) 155.
- 73) D. Trong On, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 299.
- 74) M. B. Yue, L. B. Sun, Y. Cao, Z. J. Wang, Y. Wang, Q. Yu, J. H. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.* 114 (2008) 74.
- 75) I. Izquierdo-Barba, E. Sousa, J. C. Doadrio, A. L. Doadrio, J. P. Pariente, A. Martínez, F. Babonneau, M. Vallet-Regí, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 50 (2009) 421.
- 76) A. Nieto, F. Balas, M. Colilla, M. Manzano, M. Vallet-Regí, *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008) 4.
- 77) C. Baird, *Química Ambiental*, 2<sup>a</sup> Ed, Cap. 7, Bookman, Porto Alegre, 2002.
- 78) A. P. Davis, M. Shokouhian, S. Ni, *Chemosphere* 44 (2001) 997.
- 79) L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* 9 (1997) 500.
- 80) R. I. Nooney, M. Kalyanaraman, G. Kennedy, E. J. Maginn, *Langmuir* 17 (2001) 528.

- 81) L. Bois, A. Bonhommé, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier, *Colloids Surf. A* 221 (2003) 221.
- 82) V. Antochshuk, O. Olkhovyk, M. Jaroniec, I. -S. Park, R. Ryoo, *Langmuir* 19 (2003) 3031.
- 83) E. C. N. Lopes, F. S. C. Dos Anjos, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, *J. Colloid interface Sci.* 263 (2003) 542.
- 84) C. Namasivayam, N. Muniasamy, K. Gayatri, M. Rani, K. Ranganathan, *Biores. Technol.* 57 (1996) 37.
- 85) D. G. Kinniburgh, *Environm. Sci. Technol.* 20 (1986) 895.
- 86) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361.
- 87) Manual do programa Graphpad Prism, *Mastering Nonlinear Regression*, Graphpad Software, version 5.0.
- 88) Consulta à base de dados *Scopus*, em [www.scopus.com](http://www.scopus.com), em 30/06/2009.
- 89) J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *J. Thermal Anal. Calorim.* 70 (2002) 135.
- 90) K. N. Marsh, P. A. G. O'Hare, *Solution Calorimetry*, 4<sup>ed</sup>, Blackwell Scientific Publications, London, 1994.
- 91) L. N. H. Arakaki, A. N. De Sousa, J. G. P. Espínola, S. F. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 249 (2002) 290.
- 92) T. R. Macedo, C. Airoidi, *Microporous Mesoporous Mater.* 94 (2006) 81.
- 93) G. C. Petrucelli, M. A. Meirinho, T. R. Macedo, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 450 (2006) 450.
- 94) A. G. S. Prado, J. A. A. Sales, R. M. Carvalho, J. C. Rubim, C. Airoidi, *J. Non-Cryst. Solids* 333 (2004) 61.
- 95) A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessière, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2757.

- 96) A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2161.
- 97) N. S. Murthy, F. Reidinger em *Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. P. Sibilía, p.143, 2<sup>nd</sup> ed, Wiley-VHC, New York, 1996.
- 98) S. Lowell, J. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Porosity and Density*, Springer, 2004.
- 99) R. G. Bray, J. P. Sibilía em *Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. P. Sibilía, p.17, 2<sup>nd</sup> ed, Wiley-VHC, New York, 1996.
- 100) Y. P. Khanna em *Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. P. Sibilía, p.261, 2<sup>nd</sup> ed, Wiley-VHC, New York, 1996.
- 101) S. A. Curran, R. Brambilla em *Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. P. Sibilía, p.44, 2<sup>nd</sup> ed, Wiley-VHC, New York, 1996.
- 102) J. E. Macur, J. Marti, S. -C. Lui em *Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. P. Sibilía, p.17, 2<sup>nd</sup> ed, Wiley-VHC, New York, 1996.
- 103) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 104) T. R. Macedo, *Híbridos Inorgânico-Orgânicos nanoestruturados e termoquímica da interação cátion-centros básicos*, Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, 2009.
- 105) M. G. Voronkov, L. I. Belousova, Yu. N. Pozhidaev, N. N. Vlasova, *Russ. J. Gen. Chem.* 71 (2001) 1861.
- 106) L. I. Belousova, N. N. Vlasova, Yu. N. Pozhidaev, M. G. Voronkov, *Russ. J. Gen. Chem.* 71 (2001) 1879.
- 107) S. Iangaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9611.
- 108) M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3169.

- 109) M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* 11 (1999) 492.
- 110) R. F. Farias, C. Airoidi, *J. Thermal. Anal. Calorim.* 53 (1998) 51.
- 111) K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 5<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova York, 1997.
- 112) M. J. Duer, *Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*, Blackwell Science Ltd., London, 2002.
- 113) G. A. Olah, A. Burrichter, G. Rasul, K. O. Christe, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4345.
- 114) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, O. K. Medhi, *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, 4<sup>th</sup> ed., Pearson Education, USA, 1993.
- 115) J. A. A. Sales, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 427 (2005) 77.
- 116) E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, J. A. Simoni, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 399 (2003) 121.
- 117) C. –Y Chen, H. –X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* 2 (1993) 17.
- 118) C. –Y Chen, S. L. Burkett, H. –X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* 2 (1993) 27.
- 119) Q. Cai, Z. –S. Luo, W. –Q. Pang, Y. –W. Fan, X. –H. Chen, F. –Z. Cui, *Chem. Mater.* 13 (2001) 258.
- 120) C. P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5503.
- 121) M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir* 13 (1997) 6267.
- 122) M. Kruk, M. Jaroniec, S. Guan, S. Inagaki, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 681.
- 123) A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 70.

- 124) D. Pérez-Quintanilla, A. Sánchez, I. Del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, *Micrchim. Acta* 165 (2009) 291.
- 125) E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, J. A. Simoni, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 328 (1999) 247.
- 126) X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1763.
- 127) W. J. J. Stevens, K. Lebeau, M. Mertens, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 9183.
- 128) P. F. Fulvio, M. Jaroniec, *Studies Surf. Sci. Catal.* 156 (2005) 75.
- 129) T. Dabadie, A. Ayrat, C. Guizard, L. Cot, P. Lacan, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1789.
- 130) S. -W Song, K. Hidajat, S. Kawi, S., *Langmuir* 21 (2005) 9568.
- 131) R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677.
- 132) M. Impérator-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11925.
- 133) J. Liu, X. Zhang, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2536.
- 134) A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* 27 (2003) 73.
- 135) Q. Wei, Z. -R. Nie, Y. -L. Hao, L. Liu, Z. -X. Chen, J. -X. Zou, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 39 (2006) 103.
- 136) A. G. S. Prado, B. S. Miranda, L. F. Zara, *J. Hazard. Mater.* 120 (2005) 243.
- 137) A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.* (2000) 1145.
- 138) J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 213.
- 139) M. Muresanu, A. Reiss, I. Stefanescu, E. David, V. Parvulescu, G. Renard, V. Hulea, *Chemosphere* 73 (2008) 1499.
- 140) N. J. Barrow, *Eur. J. Soil Sci.* 59 (2008) 900.

141) L. N. H. Arakaki, A. P. M. Alves, E. C. da Silva Filho, M. G. Fonseca, S. F. Oliveira, J. G. P. Espínola, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 453 (2007) 72.

142) J. A. A. Sales, F. P. Faria, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Polyhedron* 23 (2004) 719.