



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LABORATÓRIO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E QUÍMICA DE SUPERFÍCIE**



**NOVOS AGENTES SILILANTES CONTENDO  
NITROGÊNIO E ENXOFRE COMO PRECURSORES  
PARA A SÍNTESE DE SÍLICA GEL E DE SÍLICAS  
MESOPOROSAS MODIFICADAS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Autor: José Ricardo da Costa**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Gardênnia da Fonseca**

**Co-Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luiza Nobuko Hirota Arakaki**

**Fevereiro de 2007**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LABORATÓRIO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E QUÍMICA DE SUPERFÍCIE**

**“NOVOS AGENTES SILILANTES CONTENDO  
NITROGÊNIO E ENXOFRE COMO PRECURSORES PARA  
A SÍNTESE DE SÍLICA GEL E DE SÍLICAS  
MESOPOROSAS MODIFICADAS”**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Este exemplar corresponde à redação da  
Dissertação de Mestrado do aluno **JOSÉ  
RICARDO DA COSTA** e apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química  
da Universidade Federal da Paraíba, como  
requisito parcial a obtenção do título de  
Mestre em Química.

**Fevereiro de 2007**

C837n Costa, José Ricardo da.

Novos Agentes Sililantes Contendo Nitrogênio e Enxofre como Precursores para a Síntese de Sílica Gel e de Sílicas Mesoporosas Modificadas/José Ricardo da Costa.-João Pessoa, 2007.

69p.

Orientadora: Maria Gardennia da Fonseca  
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

1. Sílica Gel. 2. Agentes Sililantes. 3. Materiais híbridos. 4. Adsorção.

UFPB/BC

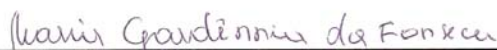
CDU 661.183.7(043)

**“Novos Agentes Sililantes Contendo  
Nitrogênio e Enxofre como Precursores  
para a Síntese Sílica Gel e de Sílicas  
Mesoporosas Modificadas”**

**José Ricardo da Costa**

Aprovada em 23 de fevereiro de 2007

**BANCA EXAMINADORA:**



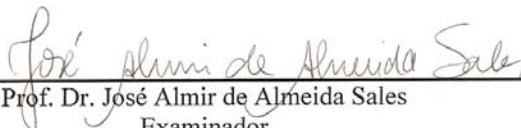
---

Profa. Dra. Maria Gardênia da Fonseca  
Orientadora



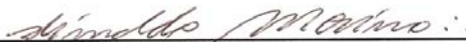
---

Profa. Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki  
2ª. Orientadora



---

Prof. Dr. José Almir de Almeida Sales  
Examinador



---

Prof. Dr. Glimaldo Marino  
Examinador

# DEDICATÓRIA

À minha família, em especial à minha mãe Tânia Maria Farias de Oliveira, meu pai Sebastião Roberto da Costa, meus avós Maria Dolores de Oliveira e Geraldo Faustino da Costa, meus irmãos Íris Helena da Costa e Geraldo Faustino da Costa Neto, minhas tias Neusa Farias da Silva (*in memorian*) e Maria do Socorro de Carvalho (*in memorian*) e à minha querida namorada, Fabíola Cristina de Albuquerque.

Amo todos Vocês!

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu o direito à vida e sempre me ajudou a superar os seus vários obstáculos;

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Gardênnia da Fonseca, pela orientação, amizade, sugestões e pela grande ajuda no início e nessa reta final do Mestrado. Muito obrigado!

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Luiza Nobuko Hirota Arakaki, pela orientação, amizade, ajuda e pela dedicação na orientação da parte experimental, da análise de Kjeldahl até a Calorimetria. =) Muito obrigado!

Ao Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, pela disponibilidade e paciência de me ajudar em várias de minhas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima, pela amizade, ajuda e momentos de descontração.

Ao professor Dr. José Almir de Almeida Sales e professor Dr. Glimaldo Marino pelas sugestões na defesa deste trabalho.

Aos eternos mestres Dogival, Júnior, Elias, Carmery, Lucinha, Thanya e Ana Lúcia, que atuaram diretamente na minha vitória no ingresso ao Ensino Superior e em especial ao professor Heraldo Ataíde Pereira, que desde o Ensino Médio me apóia e ajuda nessa minha caminhada;

Aos professores da UEPB, que ajudaram de maneira inestimável na minha formação e me incentivaram a ingressar no mestrado, em especial a Josué, José Germano, Maria Gardênnia, José de Arimatéia, Maria Lins de Medeiros

(Teta), Múcio, Rejane, Jean Spinelly (DF), Heron Freitas (DF) e Elisabete Carlos do Vale (DE);

A todos os meus colegas da UEPB, em especial a Geuza, Fagner, Nilton, Mérgia, Rita e Luciano, que me acompanharam na minha vida acadêmica, tanto na graduação como na Pós;

Aos amigos que fazem e fizeram parte do grupo LCCQS: Albaneide, Ana Fernanda, Ana Paula, Ane Josana, André, Cássio, Cláudia, Edson Félix, Edson Filho, Eliane, Evandro, Eveliny, Franklin, Handerson, Hundenberg, Kaline, Ulysses (HULICI), Jackeline, Josiane, Kátia, Lívia, Márcia, Michelle, Oberto, Ramon Kenned, Saloana (Sol), Valdir, Vaeudo, Victor Hugo, Verlúcia e Verinha.

Aos amigos de Esperança: Erediano, Elder, Daya, Renato Leão, Nerim, Branco, Edilson, Nildo, Thylier, Edson, Mano, Manú e aos que, por descuido esqueci de citar, pela grande amizade e motivação.

Ao amigo Edson Cavalcanti da Silva Filho, pela amizade e ajuda no início do Mestrado. Muito obrigado!

Aos irmãos Jamilton, Clécio, Calixto (Manoel) e Verinha, pelo companheirismo e pela grande amizade. Vlw, vlw, vlw, vlw, vlw!!!

Aos amigos da UFPB, em especial ao Hermesson Jales, Christiano, Marcelo, Breno, Renata, Sayonara, Mary, Soraya I e II, Rafael, Camila, Lulu, Osmundo, Amália, Alessandra, Eduardo e todos que conheci e convivi durante o meu Mestrado, pelo companheirismo, ajuda e amizade.

Aos amigos e futuros colegas do IQ-UNICAMP, em especial ao Fernando, Cléo, Andréa, Heron, Aquiles, Du, Márcio Coelho, Maurício e Camila pela recepção, ajuda e amizade.

Ao amigo Fernando Volpi (IQ-UNICAMP), pela grande ajuda nessa reta final do meu trabalho e ao Cléo, pela ajuda com os MEV's.

Ao Prof. Dr. Cláudio Airoidi, por disponibilizar o LATEMAT e o IQ-UNICAMP para as análises que faltavam nesse trabalho, como também pela recepção, incentivo, conselhos e amizade.

A todos os professores e funcionários da UFPB, em especial aqueles que foram meus mestres, destacando os professores José Geraldo (Adsorção e Catálise Heterogênea), Gardênia (Química Inorgânica Avançada), Regiane (Físico-Química Avançada), Régis (Teoria e Interpretação de Espectros), Gimaldo (Métodos Voltamétricos), Suzete (Seminários I e II), Marta Maria (Análise Térmica), Ieda (Métodos de Caracterização de Sólidos) e Edvan (Métodos Espectroanalíticos) pela atenção, dedicação, amizade e pelo mais importante, o conhecimento repassado que, para mim, é muito importante. Muito obrigado!!!

A todos os amigos de JP, em especial Vinícius e a galera da pelada da praia, a turma de Biologia (Aline, Ane, Emanuelle (Manú), Randolpho, Alan, ...), a turma da Física (Josevi, Erms, Ferdinand, ...), Makis, Tia Nelma, Rodrigo, Eva, Betânia e a todos que me ajudaram e por descuido não citei o nome.

A CAPES, pela bolsa concedida.

A todos vocês, muito obrigado!!!



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Estrutura da sílica gel mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e).....04
- Figura 2. Superfície simplificada da sílica gel. O círculo (a) destaca grupos silanóis geminais, o (b) destaca grupos silanóis vicinais, o (c) um grupo siloxano e o (d) destaca um grupo silanol isolado.....05
- Figura 3. Diferentes formas de ligação entre moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica gel.....05
- Figura 4. Representação dos estágios do tratamento térmico da sílica gel.....06
- Figura 5. Família dos materiais mesoporosos M41S.....07
- Figura 6. Mecanismo de síntese da fase MCM-41.....08
- Figura 7. Esquema da representação dos diferentes tipos de tensoativos: catiônicos, tetralquilamônio (A) e forma geminal (B) não iônicos, copolímeros de poli(óxido de etileno e propileno) (C) e poli(óxido de etileno) (D).....09
- Figura 8. Estruturas de diferentes tipos de micelas (A= esférica, B = cilíndrica, C= bicamada planar (lamelar), D = micelas reversas, E = Fases bicontínuas e F = liposomas.....09
- Figura 9. Esquema dos diferentes tipos de interação entre o agente direcionador e o precursor inorgânico da estrutura mesoporosa. S representa o direcionador e I o precursor inorgânico.....11

Figura 10. Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica gel: (a) monodentada; (b) bidentada e (c) tridentada. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano e R representa um grupo metila ou etila.....13

Figura 11. Rotas heterogênea (A) e homogênea (B) utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa um grupo metila ou etila e L um grupo substituinte nucleofílico.....14

Figura 12. Síntese e incorporação do grupo orgânico através de diferentes caminhos: (A) o ancoramento da função orgânica é realizado após a síntese e (B) incorporação feita através da co-condensação durante a síntese.....16

Figura 13. Classificação das formas de isotermas segundo Gilles.....19

Figura 14. Esquema da reação de síntese dos agentes sililantes.....24

Figura 15. Esquema da reação de síntese da Sil-AMPTG.....26

Figura 16. Esquema da reação de síntese das sílicas mesoporosas.....27

Figura 17. Calorímetro isotérmico de condução de calor modelo LKB 2277 onde estão ilustrados (1) cilindros de medida, (2) banho de água termostatizado, (3) cela de reação, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostatizado e (6) trocador de calor.....30

Figura 18. Apresentação da cela de titulação do calorímetro LKB 2277, onde estão destacados (A) o motor de agitação removível, (B) entrada lateral para colocação da cânula de ouro, a qual está acoplada à uma microseringa, (C) trocadores de

|  |    |
|--|----|
| calor, (D) agitadores onde o em D <sub>1</sub> temos o tipo hélice e em D <sub>2</sub> o tubular e (E) ampola de reação.....   | 31 |
| Figura 19. Curvas da titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobalto com a matriz SiITG2, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$ , diluição $\Sigma_{dil}Q$ e resultante $\Sigma Q_R$ ..... | 33 |
| Figura 20. Calorimetria da interação de nitrato de cobalto com a sílica SiITG1, apresentada pelo gráfico de $\Delta_{Rh}$ versus X. A linearização é dada por X / $\Delta_{Rh}$ versus X.....  | 35 |
| Figura 21. Espectro de infravermelho das moléculas do ácido tioglicólico livre (a), AMPTG (b) e AMP livre (c).....   | 38 |
| Figura 22. Espectro <sup>13</sup> C de RMN do composto AMPTG.....  | 39 |
| Figura 23. Espectro <sup>29</sup> Si de RMN-CPMAS do composto AMPTG.....   | 39 |
| Figura 24. Espectro de infravermelho da Sli-AMPTG.....   | 41 |
| Figura 25. A Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C da sílica Sil-AMPTG.....   | 42 |
| Figura 26. Espectro de <sup>29</sup> Si sílica gel ativada.....  | 43 |
| Figura 27. Espectro de <sup>29</sup> Si sílica funcionalizada (Sil-AMPTG).....   | 43 |
| Figura 28. Tipos das principais vizinhanças químicas dos átomos de silício de alcoxissilanos imobilizados.....   | 44 |
| Figura 29. Dados de área superficial das sílicas obtidas.....  | 45 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 30. Espectros de absorção na região do infravermelho das sílicas (a) SiITG1 e (b) SiITG2.....   | 47 |
| Figura 31. Curva de termogravimetria e sua derivada da matriz SiITG1.....  | 48 |
| Figura 32. Curva de termogravimetria e sua derivada da matriz SiITG2.....  | 49 |
| Figura 33. Fotomicrografias eletrônicas de varredura referentes ao material SiITG1, com ampliações de 3000 (a) e 10000 vezes (b e c).....                    | 50 |
| Figura 34. Micrografias eletrônicas de varredura referentes ao material SiITG2, com ampliações de 3000 (a) e 10000 vezes (b).....                            | 51 |
| Figura 35. Dados de difratometria de raios-X para as sílicas (a) SiITG1 e (b) SiITG2.....  | 52 |
| Figura 36. Isotermas de adsorção dos cloretos divalentes de cobre, níquel e cobalto sobre o material SiI-AMPTG em solução aquosa a $298,15 \pm 1$ K.....     | 53 |
| Figura 37. Isotermas de adsorção dos cátions divalentes de cobalto (a) e níquel (b) em solução aquosa na superfície da sílica mesoporosa SiITG1 a 298 K..... | 55 |
| Figura 38. Isotermas de adsorção dos cátions divalentes de cobalto (a) e níquel (b) em solução aquosa na superfície da sílica mesoporosa SiITG2 a 298 K..... | 56 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Percentual de C, H, N e S obtidos através de análise elementar do novo agente sililante sintetizado, AMPTG.....   | 36 |
| Tabela 2 – Teores de C, H, N e S resultantes da análise elementar e relação C/N do composto Sil-AMPTG.....   | 40 |
| Tabela 3. Teores de C, H e N resultantes da análise elementar e relação C/N experimental (teórica) das sílicas mesoporosas.....  | 45 |
| Tabela 4. Principais bandas de absorção da sílica SilTG1.....  | 47 |
| Tabela 5. Principais bandas de absorção da sílica SilTG2.....  | 48 |
| Tabela 6. Dados termoquímicos obtidos por titulação calorimétrica para os processos de interação de nitratos divalentes de cobre e níquel com sílicas mesoporosas modificadas a 298 K em solução aquosa..... | 58 |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

|                            |  |
|----------------------------|--|
| <b>TEOS</b>                | <b>Tetraetilortosilicato</b>   |
| <b>TGA</b>                 | <b>Ácido Tioglicólico</b>  |
| <b>EDTA</b>                | <b>Etilenodiaminotetracetato Dissódico</b>                             |
| <b>AMP</b>                 | <b>3-aminopropiltrimetoxissilano</b>                                   |
| <b>APEN</b>                | <b>3-propiletilenodiaminotrimetoxissilano</b>                          |
| <b>AMPTG</b>               | <b>AMP com TGA</b>   |
| <b>APENTG</b>              | <b>APEN com TGA</b>  |
| <b>Sil</b>                 | <b>Sílica Gel</b>  |
| <b>Sil-AMPTG</b>           | <b>Sil com AMPTG</b>   |
| <b>SilTG1</b>              | <b>Sílica mesoporosa derivada do TEOS, AMP e TGA</b>                   |
| <b>SilTG2</b>              | <b>Sílica mesoporosa derivada do TEOS, APEN e TGA</b>                  |
| <b>CHN</b>                 | <b>Análises elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio</b>          |
| <b>S<sub>BET</sub></b>     | <b>Área superficial determinada pelo método de BET</b>                 |
| <b>TG</b>                  | <b>Termogravimetria</b>  |
| <b>IR</b>                  | <b>Infravermelho</b>   |
| <b>FT</b>                  | <b>Transformada de Fourier</b>   |
| <b>DRX</b>                 | <b>Difratometria de raios-X</b>  |
| <b>MEV</b>                 | <b>Microscopia eletrônica de varredura</b>                             |
| <b><sup>13</sup>C-RMN</b>  | <b>Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13</b>                     |
| <b><sup>29</sup>Si-RMN</b> | <b>Ressonância Magnética Nuclear de Silício-29</b>                     |
| <b>CP</b>                  | <b>Polarização cruzada</b>   |
| <b>MAS</b>                 | <b>Rotação do ângulo mágico</b>  |
| <b>RPM</b>                 | <b>Rotações por Minuto</b>   |
| <b>C<sub>s</sub></b>       | <b>Concentração dos cátions remanescentes</b>                          |
| <b>N<sup>s</sup></b>       | <b>Quantidade de cátions necessários para a formação da monocamada</b> |
| <b>N<sub>i</sub></b>       | <b>Quantidade de cátions inicial por grama</b>                         |
| <b>N<sub>f</sub></b>       | <b>Quantidade de cátions fixos na matriz por grama</b>                 |
| <b>m</b>                   | <b>Massa da matriz</b>   |

|  |   |
|--|---|
| <b>b</b>                                 | <b>Constante relacionada com o equilíbrio termodinâmico das reações</b> |
| <b><math>\Delta_{\text{int}}H</math></b> | <b>Entalpia da interação do cátion com a matriz</b>                     |
| <b>X</b>                                 | <b>Soma das frações molares</b>   |
| <b>K</b>                                 | <b>Constante de equilíbrio</b>  |
| <b><math>\Delta H</math></b>             | <b>Varição de Entalpia</b>  |
| <b><math>\Delta G</math></b>             | <b>Varição de Energia Livre de Gibbs</b>                                |
| <b><math>\Delta S</math></b>             | <b>Varição de Entropia</b>  |
| <b>R</b>                                 | <b>Constante dos Gases</b>  |
| <b>T</b>                                 | <b>Temperatura (K)</b>  |
| <b><math>\Delta m</math></b>             | <b>Varição de massa</b>   |
| <b><math>\Delta T</math></b>             | <b>Varição de temperatura</b>   |

*“São nossas ações que devem falar por nós; mais vale merecer louvores e recompensas sem os receber, do que recebê-los sem ser digno deles”.*

**Bayard**



## RESUMO

**Título:** NOVOS AGENTES SILILANTES CONTENDO NITROGÊNIO E ENXOFRE COMO PRECURSORES PARA A SÍNTESE DE SÍLICA GEL E DE SÍLICAS MESOPOROSAS MODIFICADAS.

**Aluno:** José Ricardo da Costa

**Orientador:** Prof. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

**Palavras-chave:** sílica gel, sílica mesoporosa, materiais híbridos, adsorção.

Os novos agentes sililantes derivados da reação entre o 3-aminopropiltrimetóxisilano (AMP) e 3-propiletlenodiaminotrimetóxisilano (APEN) com ácido tioglicólico (TGA) foram utilizados para obtenção de sílica gel modificada (Sil-AMPTG) e duas sílicas mesoporosas pela reação de copolimerização com TEOS e dodecilamina como direcionador. A incorporação do novo composto AMPTG em sílica gel foi realizada por um novo método de imobilização envolvendo o uso de água como solvente e a temperatura ambiente. Os novos materiais caracterizados por um conjunto de técnicas indicaram a formação de sílica gel modificada contendo alta densidade de grupos orgânicos. Isto sugere que a rota de síntese proposta pode ser aplicada com sucesso dispensando a metodologia tradicional que adota o uso de solventes orgânicos em temperatura de refluxo acima de 373 K. Por outro lado, as sílicas mesoporosas modificadas foram obtidas com área superficiais em torno de  $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e morfologia esférica. As sílicas modificadas foram aplicadas como adsorventes para cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto em solução aquosa. Os efeitos térmicos associados aos processos interativos foram monitorados pela técnica de titulação calorimétrica. Os números de mols fixos,  $n_f$ , adsorvidos na superfície Sil-AMPTG foram: 2,26, 1,50 e 0,89 mmol por grama de sílica para os metais Cu(II), Ni(II) e Co(II), respectivamente. Para as sílicas mesoporosas, foram adsorvidos cátions de cobalto e níquel, cuja ordem de prioridade de extração em solução foi Ni (II) > Co (II) para ambos os sólidos. Os processos interativos apresentaram altos valores de energia livre indicando reações favorecidas termodinamicamente.

## ABSTRACT

**Title:** NEW SILYLANTING AGENTS CONTAINING NITROGEN AND SULFUR AS PRECURSORS FOR SYNTHESIS OF MODIFIED SILICA GEL AND MESOPOROUS SILICA.

**Author:** José Ricardo da Costa

**Supervisor:** Prof. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

**Key words:** silica gel, mesoporous silica, hybrid materials, adsorption.

New silylating agents derived by reaction between aminopropyltrimetoxysilane (AMP) and propylethylenediaminetrimetoxysilane (APEN) and thioglicolic acid (TGA) were used for obtaining modified silica (Sil-AMPTG) and two mesoporous silicas by reaction involving the copolymerization with TEOS and dodecylamine as template. The incorporation of the new compound AMPTG onto silica gel surface was developed by using a new methodology adopting water as solvent at room temperature. The characterizations of the new materials suggested the formation of modified silica containing high density of organic groups disposed on surface. This is a indication that proposed route can be applied satisfactorily without using the traditional methodology which need organic solvent above 373 K. By the other hand, the modified mesoporous silicas showed surface area near  $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and spherical morphology. The modified silicas were applied as adsorbents for divalent cations copper, nickel and cobalt in aqueous solution. The thermal effects associated to interactive processes were monitored by calorimetric titration. The number of adsorbed cations,  $n_f$ , on surface Sil-AMPTG were: 2.26, 1.50 and 0.89 mmol per gram of silica for Cu(II), Ni(II) and Co(II), respectively. For mesoporous silica were adsorbed cobalt and nickel showing the priority of extraction in solution  $\text{Ni (II)} > \text{Co (II)}$  for both solids. The interactive processes presented high exothermic values of free energy suggesting favorable thermodynamic reactions.

## ÍNDICE

|  |                  |
|--|------------------|
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>   | <b><i>i</i></b>  |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>   | <b><i>v</i></b>  |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS.....</b>                                     | <b><i>vi</i></b> |
| <b>RESUMO.....</b>   | <b><i>ix</i></b> |
| <b>ABSTRACT.....</b>   | <b><i>x</i></b>  |
| <b>1.0 INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>01</b>        |
| 1.1 Objetivos.....   | 02               |
| <b>2.0 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>  | <b>03</b>        |
| 2.1 Sílica – Estrutura e propriedades.....                                       | 03               |
| 2.2. Sílicas mesoporosas.....  | 06               |
| 2.3 Reações de modificação .....   | 12               |
| 2.4 Adsorção .....   | 17               |
| 2.4.1 <i>Isotermas de adsorção</i> .....   | 17               |
| 2.4.2 <i>Modelos de adsorção para o sistema sólido/solução</i> .....             | 18               |
| 2.5 Sílicas como material adsorvente .....                                       | 19               |
| <b>3.0 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>   | <b>23</b>        |
| 3.1 Reagentes e Solventes .....  | 23               |
| 3.2 Preparação e padronização das soluções.....                                  | 23               |
| 3.3 Reações de Síntese.....  | 24               |
| 3.3.1 <i>Obtenção do novo agente sililante contendo ácido tioglicólico</i> ..... | 24               |
| 3.3.2 <i>Imobilização do agente sililante sobre sílica gel</i> .....             | 25               |
| 3.3.3 <i>Obtenção das sílicas mesoporosas</i> .....                              | 25               |
| 3.4 Caracterizações.....   | 28               |
| 3.4.1. <i>Análise elementar</i> .....  | 28               |
| 3.4.2. <i>Determinação de área superficial</i> .....                             | 28               |
| 3.4.3. <i>Termogravimetria</i> .....   | 28               |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.4.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....               | 28        |
| 3.4.5. Difratomia de Raios-X.....   | 29        |
| 3.4.6 Microscopia eletrônica.....   | 29        |
| 3.4.7 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ ..... | 29        |
| 3.5 Isotermas de adsorção.....  | 29        |
| 3.6 Titulação Calorimétrica.....  | 30        |
| <b>4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>  | <b>36</b> |
| 4.1. Caracterização do novo agente sililante .....                              | 36        |
| 4.1.1 Análise elementar.....  | 36        |
| 4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....                            | 36        |
| 4.1.3 RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ .....                           | 38        |
| 4.2. Imobilização do AMPTG na sílica ativada.....                               | 40        |
| 4.2.1 Análise elementar.....  | 40        |
| 4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....                            | 40        |
| 4.2.3 Área Superficial.....   | 41        |
| 4.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ ..... | 41        |
| 4.3 Formação das sílicas mesoporosas .....                                      | 44        |
| 4.3.1. Análise elementar.....   | 44        |
| 4.3.2 Área superficial .....  | 45        |
| 4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....                            | 46        |
| 4.3.4 Termogravimetria.....   | 48        |
| 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura.....                                  | 49        |
| 4.3.6 Difratomia de Raios-X.....  | 52        |
| 4.4 Ensaios de adsorção com os materiais .....                                  | 52        |
| 4.5 Calorimetria.....   | 57        |
| <b>5.0 CONCLUSÕES.....</b>  | <b>59</b> |
| <b>6.0 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>                                      | <b>61</b> |

## **1.0 INTRODUÇÃO**

Os materiais inorgânicos baseados no silício tetraedricamente coordenado a oxigênio formam uma vasta família de compostos com um leque de aplicações que resulta em extrema importância do ponto de vista ambiental, tecnológico e acadêmico. Dentre estes compostos, as sílicas modificadas organicamente, tanto na forma ordenada como amorfa, tem despertado interesse. Aliado ao desenvolvimento das rotas de síntese, sem dúvida, o conhecimento de novas técnicas de caracterização, em muitos casos chegando ao domínio nanométrico, ampliou a compreensão desses sólidos multifuncionais. Desse modo, a habilidade em sintetizar, moldar e modificar os materiais inorgânicos derivados da sílica direcionou inúmeras pesquisas voltadas para aplicação em áreas como catálise, sensores e aplicações biológicas (imobilização, reconhecimento, liberação de drogas, encapsulamento de microorganismos, entre outros), adsorventes, óptica, eletrônica, membranas, camadas protetoras e cromatografia. O principal diferencial destes novos compostos é que estes apresentam melhoramentos ou capacidades completamente novas, sendo, portanto, muito mais eficientes que os materiais convencionais.

Atrelado a esse campo, o crescimento da química fina derivada de redes inorgânicas ou híbridas, modeladas por agentes direcionadores, permitiu a construção de uma família nova de materiais nanoestruturados mesoporosos, com destaque merecido para as sílicas. As estruturas baseadas em sílicas têm ganhado ênfase devido ainda a outras características como a sua estabilidade térmica, mecânica e química, a presença de sítios ativos bem distribuídos nas superfícies externa e interna o que possibilita reações subseqüentes, área superficial elevada (tipicamente maior que  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e a própria estrutura mesoporosa (maior que 20 Å), permitindo fácil difusão na reação dos sítios ativos. Todas essas características tornam as sílicas mesoporosas, um suporte para aplicação nas áreas ocupadas pelas peneiras moleculares.

Uma outra importância nesse campo é uma tendência acentuada na superação de rotas de síntese utilizando condições reacionais drásticas que envolvem uso de altas temperaturas e pressões, por propostas experimentais mais

brandas. Essas novas rotas, utilizando moléculas direcionadoras, permitem ainda a ausência de solventes orgânicos. Sendo assim, esses processos caminham em consonância com os princípios da química verde.

## **1.2 Objetivos**

Nessa perspectiva o presente trabalho tem como objetivo geral a síntese, caracterização e aplicação de sílicas mesoporosas contendo centros coordenantes de nitrogênio e enxofre. A escolha desse sistema foi motivada pelo conhecimento do nosso grupo na síntese de sílicas amorfas modificadas utilizando tanto as rotas que partem de uma matriz precursora, quanto pelo processo sol-gel. Por outro lado, a possibilidade de sintetizar sílicas mesoporosas com novos agentes sililantes não disponíveis comercialmente, permite o desafio de entender e ampliar a pesquisa nessa área.

Desse modo os objetivos específicos desse trabalho foram:

- 1) Sintetizar dois novos agentes sililantes partindo-se de silanos aminados e ácido tioglicólico.
- 2) Imobilizar os novos silanos em sílica gel pelo método heterogêneo.
- 3) Sintetizar sílicas mesoporosas utilizando estes novos agentes sililantes e TEOS utilizando amina neutra como direcionador.
- 4) Caracterização dos novos materiais.
- 5) Aplicação dos sólidos como adsorventes para íons metálicos em solução aquosa.
- 6) Estudo calorimétrico dos processos interativos em que parâmetros termoquímicos serão determinados.

## 2.0 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Sílica – Estrutura e propriedades

A sílica (dióxido de silício) pode ser natural ou sintética, cristalina ou amorfa. Uma outra maneira de ocorrência natural do silício é na forma de silicatos incluindo o talco, vermiculita, montmorillonita, caolinita, entre outros. A sílica cristalina apresenta polimorfos como as formas  $\alpha$  e  $\beta$  do quartzo, a tridimita, coesita e cristobalita [1].

A sílica é um polímero inorgânico de fórmula  $\text{SiO}_2$ , apresentando sua superfície recoberta por grupos hidroxila, os quais são denominados de grupos silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ). Estes grupos se comportam como ácido fraco de Brønsted sendo responsáveis pela reatividade da sílica, desempenhando um papel importante nos processos relacionados à sua superfície. Os grupos silanóis conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes, podendo ser hidratados através da adsorção de moléculas de água [2].

A estrutura básica do esqueleto inorgânico é constituída de unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$ , distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) [2].

A presença dos grupos silanóis foi detectada pela primeira vez em 1936 [3]. Muitos estudos foram desenvolvidos, no intuito de se verificar o número de grupos presentes na superfície da sílica gel, representado por  $\alpha_{\text{OH}}$ , que normalmente é expresso por unidade de área superficial em  $\text{nm}^2$ . Um estudo com amostras de sílica [4], utilizando o método de troca de deutério acoplado à espectrometria de massa, chegou a um valor aproximado de  $\alpha_{\text{OH}}$  na ordem de  $5,0 \text{ OH/nm}^2$ . Este valor é considerado como uma constante físico-química da sílica, uma vez que este resultado independe da origem do material ou das suas características estruturais, como área superficial, tipos de poros, empacotamento das partículas e tamanho dos poros [5]. Outros métodos confirmaram o valor de  $\alpha_{\text{OH}}$  como, por exemplo, a termogravimetria [6].

Os grupos silanóis não apresentam uma distribuição regular, gerando uma irregularidade na densidade eletrônica que confere o comportamento ácido de Brønsted a superfície da sílica, cuja acidez exibe um  $pK_a \sim 7$  [2]. Os grupos silanóis podem ser classificados em três categorias: silanóis livres (isolados), geminais e vicinais, sendo que estes últimos apresentam-se ligados através de *ligações hidrogênio* conforme ilustrado na Figura 1.

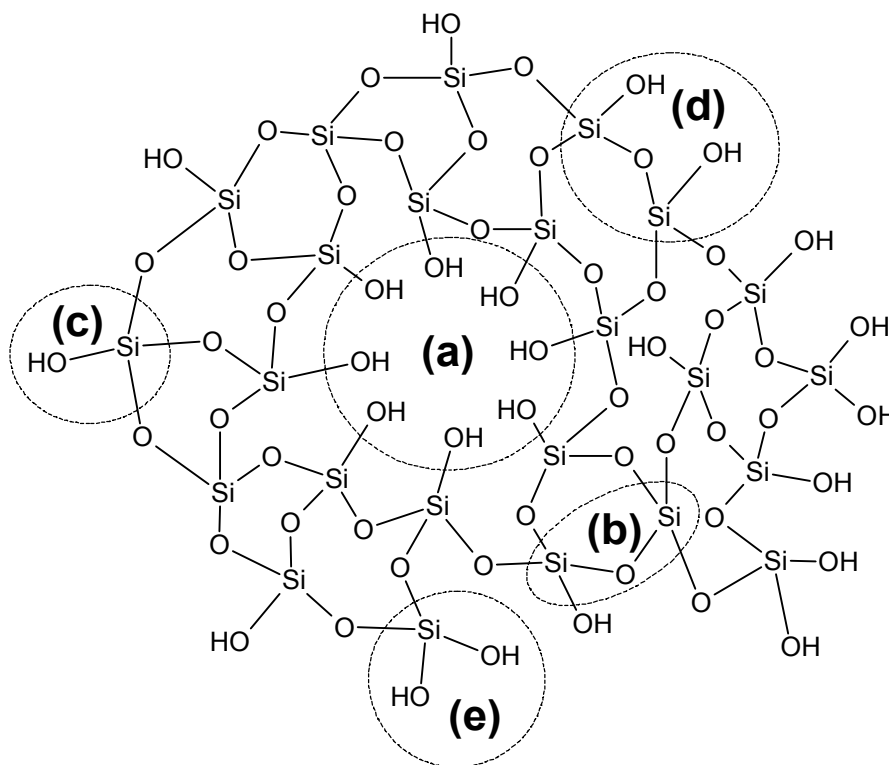


Figura 1. Estrutura da sílica gel mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e).

Uma representação simplificada da superfície da sílica é apresentada na Figura 2.



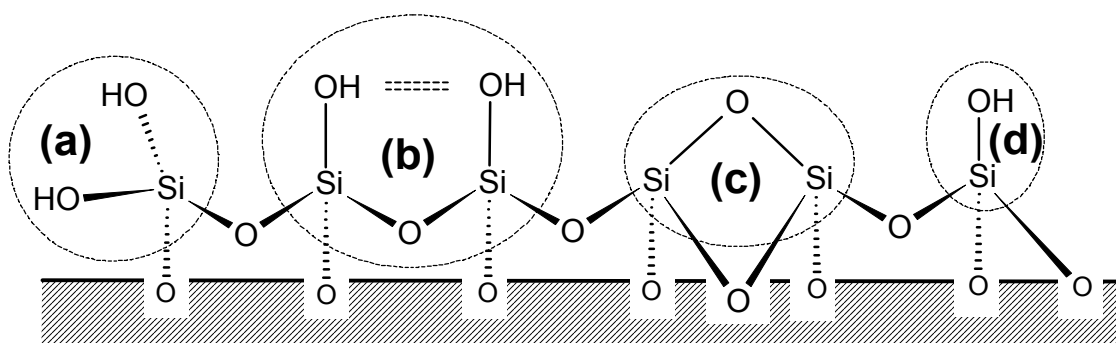


Figura 2. Superfície simplificada da sílica gel. O círculo (a) destaca grupos silanóis geminais, o (b) destaca grupos silanóis vicinais, o (c) um grupo siloxano e o (d) destaca um grupo silanol isolado.

Os grupos silanóis da superfície interagem com moléculas de água fisicamente adsorvidas ou ligadas por ligações hidrogênio, como mostra a Figura 3.

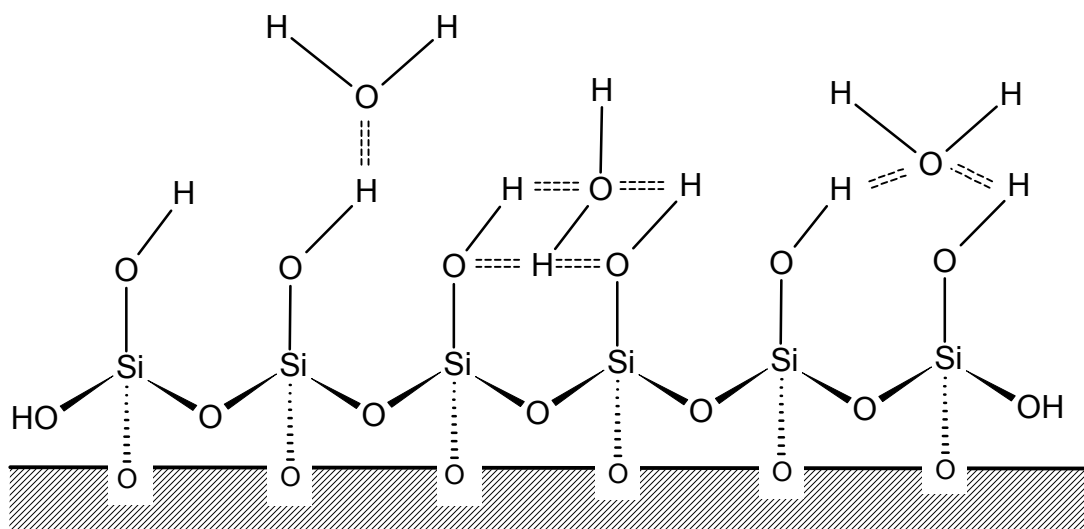


Figura 3. Diferentes formas de ligação entre moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica gel.

A interação dos grupos silanóis com moléculas de água tem marcada influência na reatividade da superfície da sílica gel, tornando inacessível a aproximação dos grupos modificadores. Dessa forma, tenta-se obter a maior quantidade possível de grupos silanóis livres na superfície, através de tratamento ácido que visa limpar a superfície, seguido de tratamento térmico

para retirar possíveis impurezas e moléculas de água fisissorvidas. Esse processo é a ativação da sílica gel [6].

As moléculas de água fisissorvidas podem ser removidas na faixa de temperatura de 373-423 K, ocorrendo, portanto, a ativação sem afetar a quantidade de grupos silanóis. Este processo é realizado por tratamento térmico do sólido sob vácuo, permitindo assim a saída de moléculas de água que formam ligações hidrogênio com os grupos silanóis da superfície. Acima desta faixa de temperatura, os grupos silanóis começam a condensar formando os grupos siloxanos [2], diminuindo a quantidade de grupos silanóis e, desta forma, reduzindo a reatividade da superfície. Um esquema representativo deste processo pode ser visto na Figura 4.

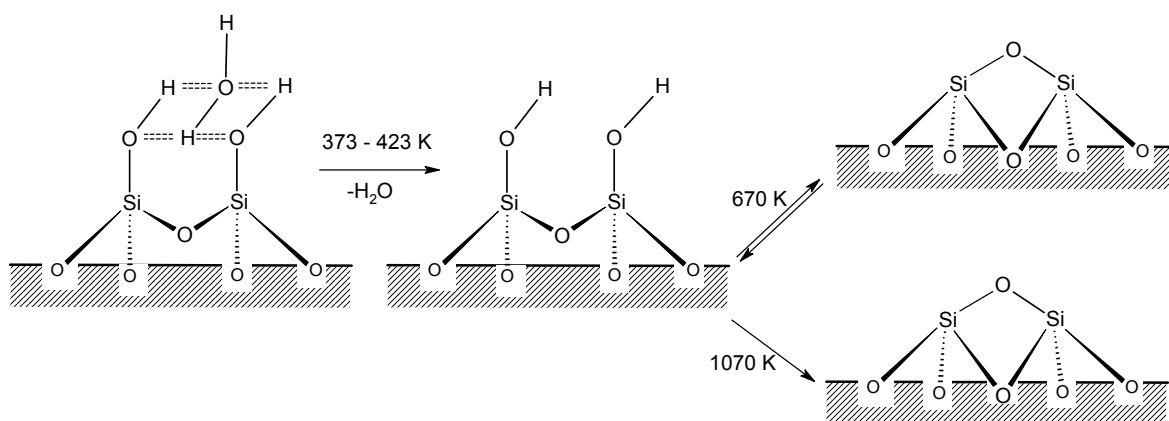


Figura 4. Representação dos estágios do tratamento térmico da sílica gel.

## 2.2. Sílicas mesoporosas

Os materiais mesoporosos com diâmetro de poros compreendidos entre 2 e 100 nm, segundo a classificação da IUPAC, têm despertado um grande interesse desde a sua descoberta em 1992 por um grupo de pesquisa da Mobil Oil que apresentou à comunidade científica os novos materiais mesoestruturados denominados de M41S [5, 7]. A família M41S inclui uma fase hexagonal bidimensional (MCM-41), uma fase cúbica (MCM-48) e várias fases lamelares, em que a fase MCM-50 é mais estável termicamente, conforme ilustra a figura 5. A síntese de peneiras moleculares de poro grande não era a única consequência

desta descoberta. Esta inovação permitiu a confirmação de várias idéias, como, por exemplo, o fato de que sólidos porosos de estruturas controladas resultam em propriedades melhores do que superfícies modificadas tradicionais [8], além da proposta de conceitos focalizados em processos de síntese de desenvolvimento de novos materiais porosos.

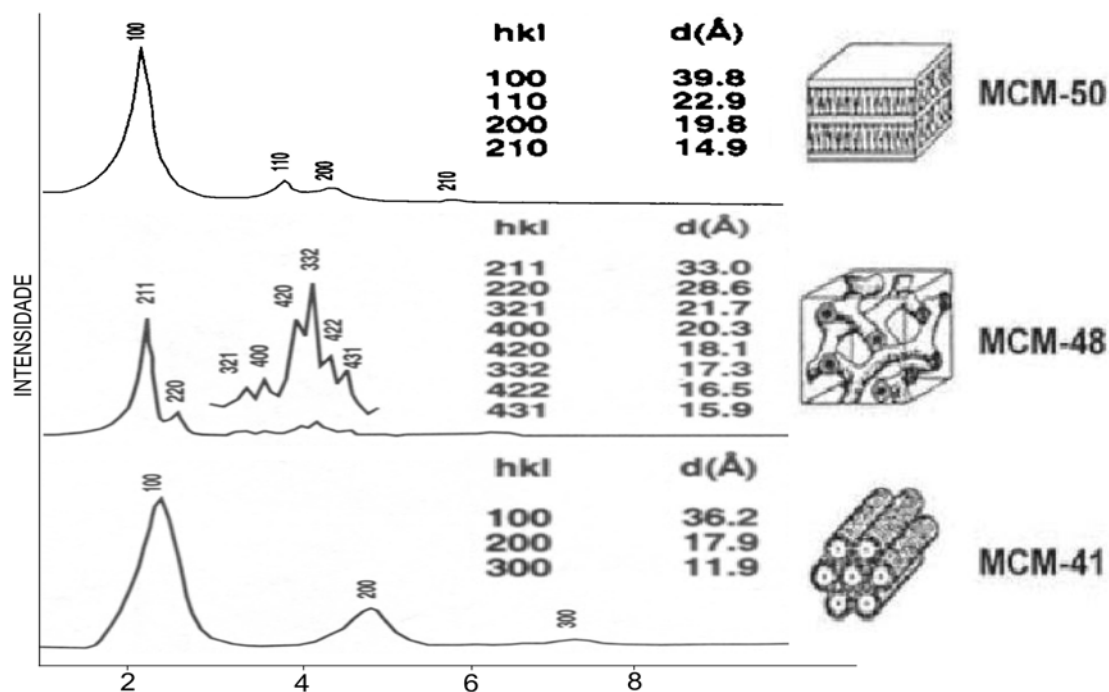


Figura 5. Família dos materiais mesoporosos M41S.

A síntese de materiais inorgânicos híbridos que apresentam arquiteturas complexas a nível mesoescalar é possível devido ao emprego de moléculas de tensoativo que irão direcionar a hidrólise do agente que formará o esqueleto da estrutura do novo material conforme figura 6. Resumidamente, o tensoativo irá formar um aglomerado de micelas, que nada mais são que moldes. Dependendo do meio, do tipo e da concentração do tensoativo, a estrutura resultante poderá ser de diferentes formas. Numa etapa posterior, o tensoativo é extraído da mesoestrutura obtida através do uso de solventes apropriados ou por meio de calcinação a ar. As dimensões e a topologia dessas cavidades vazias e a natureza química determinará as propriedades físico-químicas do material sintetizado.



Figura 6. Mecanismo de síntese da fase MCM-41.

Desde a síntese da família dos materiais mesoporosos, novas estruturas foram sintetizadas com tensoativos diferentes do cátion de alquilamônio empregado inicialmente. De um modo geral, os tensoativos podem ser classificados como agentes catiônicos, aniônicos, neutros e não iônicos, embora cada uma destas categorias admita subdivisões menores. Na Figura 7 estão representados modelos moleculares das características de cada tipo. Os tensoativos catiônicos podem conter duas cadeias hidrofóbicas juntas para o mesmo átomo de nitrogênio da cabeça polar, ou cada uma das cadeias pode estar ligada a um átomo de nitrogênio diferente, formando um esboço no qual a cabeça polar contém 2, 3 ou mais átomos de nitrogênio. Os tensoativos aniônicos contêm um grupo sulfônico ou fosfato como cabeça polar. Por outro lado, na maioria dos tensoativos não iônicos a parte polar normalmente é formada por polióxido de etileno com um número variável de unidades  $-(O-CH_2)_x-$ . Neste caso, o grupo hidrofóbico da parte apolar pode ser constituído por cadeias alquílicas normalmente contendo anéis aromáticos, ou cadeias de polióxido de propileno  $-(O-CH_2-CH_2)_y-$ . Neste último caso, a razão  $x/y$  regula o caráter hidrófilo do tensoativo. Estes também podem ser chamados de copolímeros. O uso de tensoativos neutros como agentes direcionadores têm dado novas oportunidades neste campo [9, 10]. As sílicas hexagonais mesoporosas (HMS) são obtidas em meio neutro, de acordo com um novo caminho de síntese através do uso de aminas primárias de fórmula  $C_nH_{2n+2}NH_2$  ( $n$  variando de 8 a 18) como direcionador. É importante salientar que estas aminas não são protonadas durante a síntese. A interação entre o direcionador e o agente estruturador ocorre

através de ligações hidrogênio. O uso de diaminas na síntese é de interesse particular devido ao fato da capacidade de síntese de materiais lamelares capaz de resistir à extração do componente orgânico.

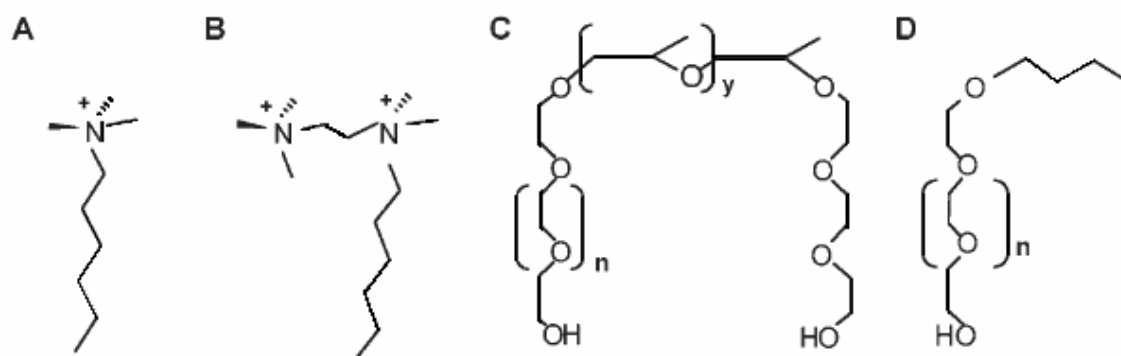


Figura 7 – Esquema da representação dos diferentes tipos de tensoativos: catiônicos, tetraalquilamônio (A) e forma geminal (B) não iônicos, copolímeros de poli(óxido de etileno e propileno) (C) e poli(óxido de etileno) (D).

A função do tensoativo é direcionar de que forma o precursor inorgânico irá formar a mesoestrutura. O agregado micelar se organiza de diferentes formas: cilíndrica ou esférica, lamelar, permitindo assim a coexistência das duas fases [11]. A Figura 8 apresenta as formas típicas das micelas, que podem conter um comportamento mais complexo e em outros arranjos uma estrutura bi-contínua de esponja.

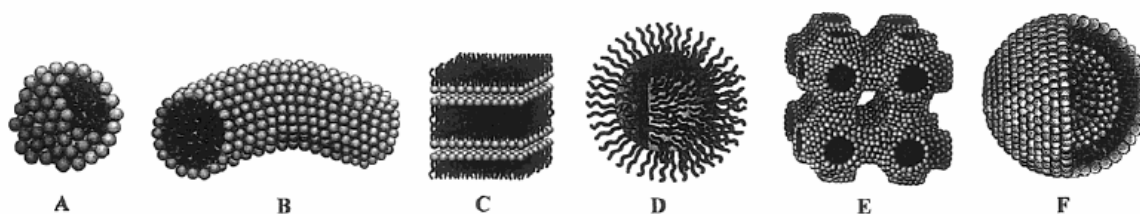


Figura 8 – Estruturas dos diferentes tipos de micelas (A = esférica, B = cilíndrica, C = bicamada planar (lamelar), D = micelas reversas, E = Fases bi-contínuas e F = liposomos).

Devido à natureza dinâmica da interação entre as espécies inorgânicas e orgânicas durante a síntese de materiais mesoporosos, produtos diferentes seriam o resultado de uma mudança secundária nas condições de síntese dos materiais. Com base nessa informação podemos afirmar que o tipo da interação que ocorre entre o tensoativo e o precursor inorgânico irá determinar que tipo de estrutura será formado [12]. Os três tipos mais importantes de interações estão apresentados na Figura 9, onde:

$I^-S^+$ : as espécies inorgânicas têm uma carga negativa ( $I^-$ ) enquanto o tensoativo está carregado positivamente ( $S^+$ ). Um exemplo é a síntese descrita inicialmente para a família de materiais M41S, usando o tensoativo brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e a presença de silicato em meio básico;

$I^+S^-$ : as espécies inorgânicas têm uma carga positiva ( $I^+$ ) enquanto o tensoativo está carregado negativamente ( $S^-$ ). Uma estratégia tem sido o emprego de ácidos carboxílicos de cadeia longa como tensoativos, e cátions de hidróxido de alumínio como precursores do esqueleto inorgânico, levando a formação de mesoestruturas de aluminas;

$I^0S^0$ : ambas as espécies químicas não possuem carga elétrica. No uso de tensoativo não iônico como copolímeros, por exemplo, a interação ocorre com os átomos de oxigênio do grupo éter e os átomos de hidrogênio do grupo silanol Si-OH a um pH moderado. Porém, para um pH fortemente ácido é necessário considerar a possibilidade de protonação dos grupos Si-OH.

Em todos os casos, é necessário considerar ainda que o pH da reação determinará a carga das espécies químicas que conformará o esqueleto inorgânico do material e então condicionará o mecanismo de interação com o tensoativo. Deste modo, serão carregadas as espécies de sílica em pH  $\sim 9$  (os grupos Si-O-Si prevalecem), enquanto para pH neutro ou não excessivamente ácido a carga negativa é extremamente pequena, predominando os grupos Si-OH. No caso de aminas de cadeia longa como tensoativos, é necessário lembrar que a protonação do grupo amino poderá prevalecer até mesmo a pH ligeiramente alcalino.

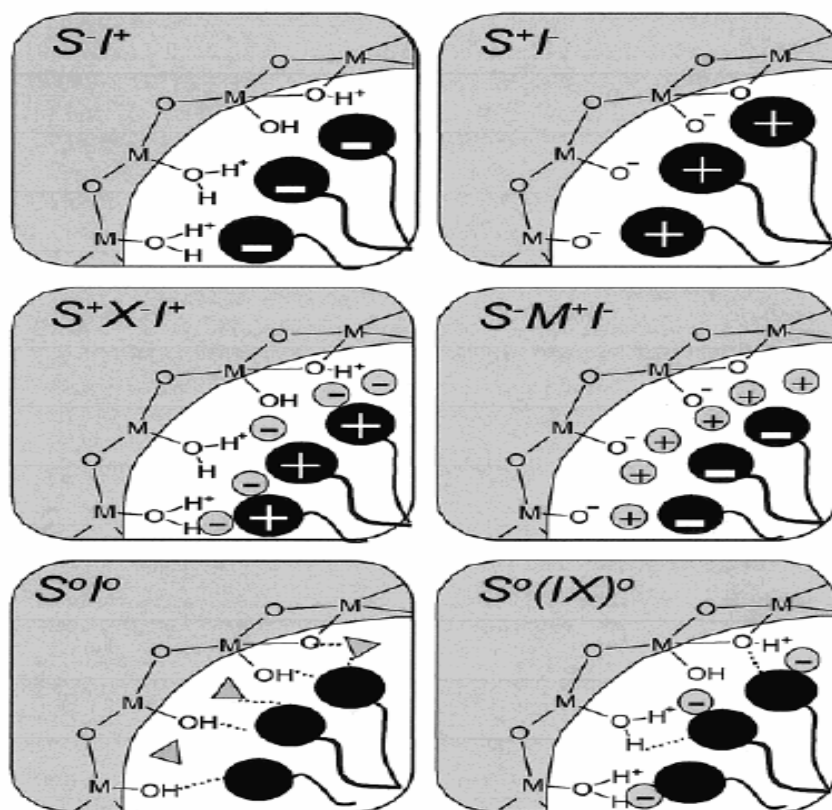


Figura 9 - Esquema dos diferentes tipos de interação entre o agente direcionador e o precursor inorgânico da estrutura mesoporosa. S representa o direcionador e I o precursor inorgânico.

Em particular, um esforço permanente tem sido voltado ao desenvolvimento de materiais texturizados de fases inorgânicas ou híbridas. Estes materiais são candidatos potenciais para uma variedade de aplicações nos campos da óptica, catálise, fotosensores, separação, adsorção de metais, drogas e enzimas, materiais estruturais, entre outros [13-23]. Nos materiais porosos, o aumento no tamanho de poro ( $L$ ) é uma das metas de controle estrutural, permitindo assim a penetração de moléculas grandes na estrutura ( $L_{\text{poro}} > 50 \text{ nm}$ ), melhorando assim as propriedades referentes a transporte de fármacos, enzimas e afins.

Os materiais baseados em sílica são bastante estudados devidos a várias razões: uma grande variedade de estruturas possíveis (flexibilidade da tetra-coordenação dos átomos de silício), um controle preciso das reações de hidrólise/condensação, aumento da estabilidade térmica, a possibilidade de enxerto

de várias funções orgânicas, além da variedade de síntese de estruturas de arquiteturas complexas [24, 25].

### 2.3 Reações de modificação

Para o caso da sílica gel, a forma mais comum de modificação da superfície da sílica gel é através de reações com agentes sililantes, também chamados de organossilanos, que podem ser comerciais ou sintetizados em laboratório. Esses reagentes proporcionam uma série de diferentes reações de imobilização, originando compostos híbridos inorgânico-orgânicos resultantes de vários tipos de materiais como sílicas modificadas, filossilicatos, sílica mesoporosa, entre outros.

A fórmula geral dos agentes sililantes é representada genericamente por  $Y_3Si-R-X$ , onde Y pode ser um grupo alcóxido, R uma cadeia orgânica espaçadora como, por exemplo, grupos propil  $(CH_2)_3$  e X representa o grupo funcional de interesse. Esses agentes devem ser manuseados sob atmosfera inerte devido à alta sensibilidade à hidrólise dos grupos alcóxidos, já que a reação de imobilização é dada por essas espécies [26].

A ligação entre o átomo de silício e o carbono tem caráter apolar, devido à baixa acidez de Lewis do átomo de silício. Por isso, esses agentes sililantes são extremamente eficientes em reações de imobilização e conduzem a formação de uma ligação covalente forte entre a parte orgânica do agente com o suporte inorgânico [27]. Essa ligação só é possível devido à reatividade dos grupos alcóxido frente aos silanóis presentes na superfície da sílica, representada na Figura 10.



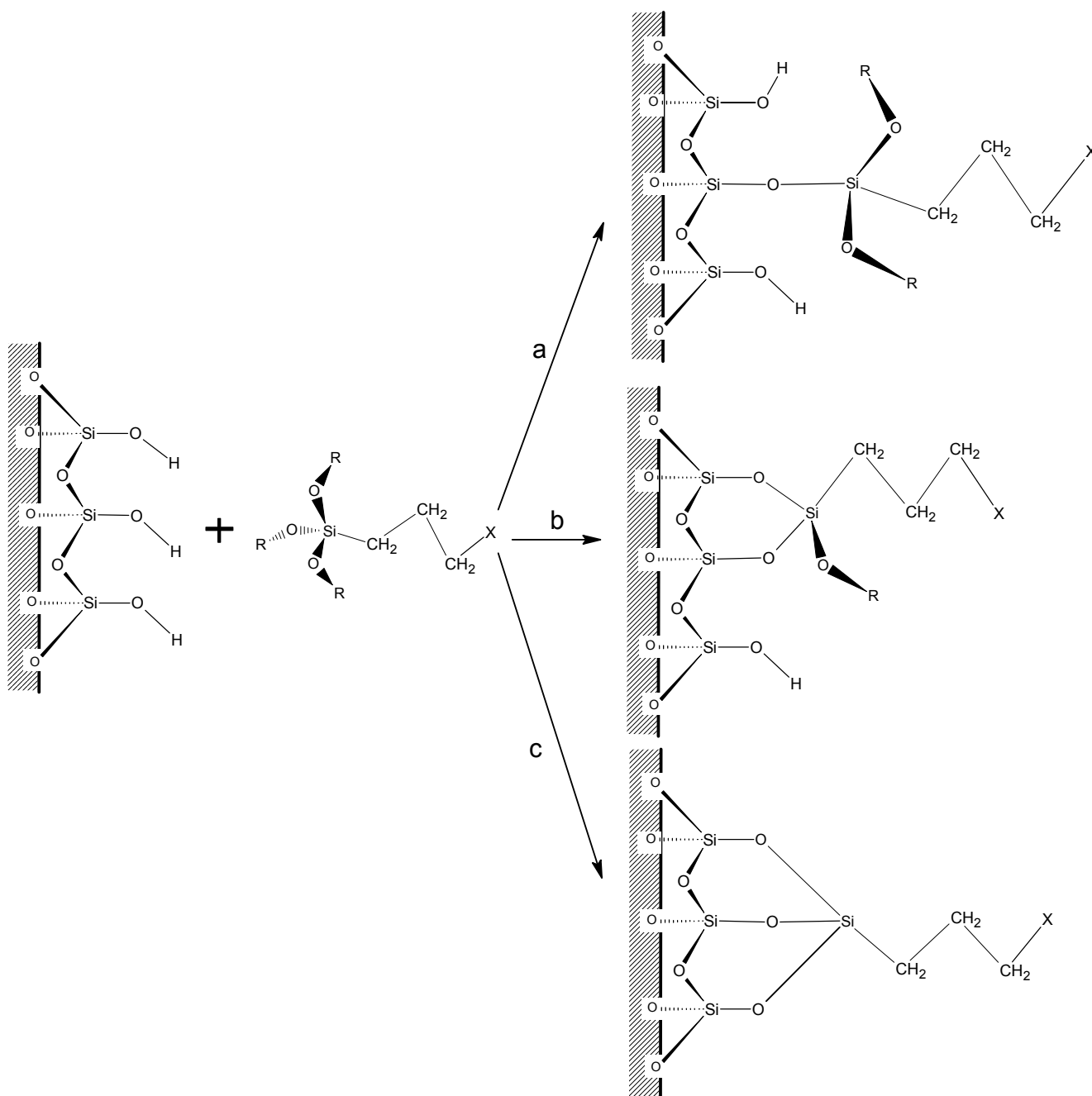


Figura 10. Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica gel: (a) monodentada; (b) bidentada e (c) tridentada. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano e R representa um grupo metila ou etila.

As rotas experimentais de imobilização de um agente na superfície de um suporte precedem de duas maneiras, conforme está ilustrado na Figura 11.

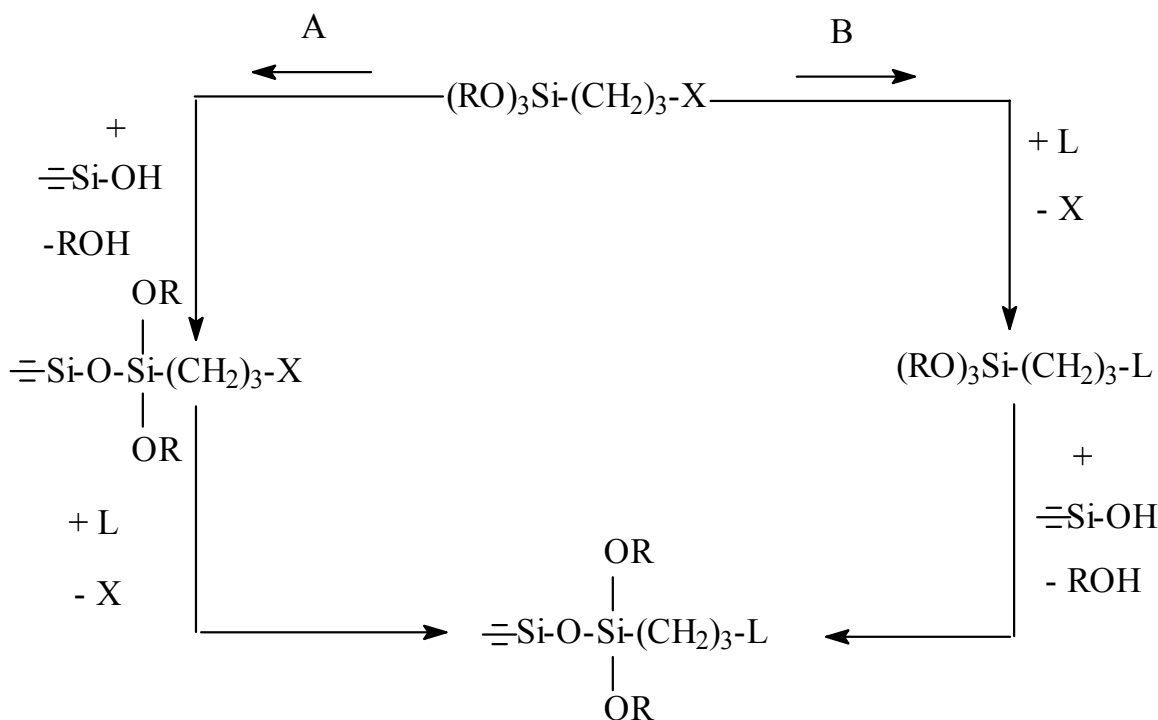


Figura 11. Rotas heterogênea (A) e homogênea (B) utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa um grupo metila ou etila e L um grupo substituinte nucleofílico.

Pela rota A, o organossilano é ancorado à superfície da sílica, que é depois modificado pelo substituinte nucleofílico desejado. Na rota B ocorre primeiramente a substituição na molécula desejada, seguida do ancoramento do silano modificado na superfície do suporte. A rota A é mais utilizada devido às facilidades operacionais, apesar da rota B ser mais fácil de proporcionar melhores condições no processo de caracterização, levando inclusive, em muitos casos, à fixação de maior quantidade de agentes sililantes. A sílica tem sido um dos materiais inorgânicos mais utilizados no processo de ancoramento envolvendo uma enorme variedade de agentes sililantes [28].

Apesar da reação de silanização ser a mais difundida rota de incorporação de grupos orgânicos em sílica gel, diversos métodos alternativos tem sido propostos. Entre eles destacam-se metodologias modificadas de silanização, como a reação

em temperatura ambiente e sob umidade controlada [29]. O uso de reagentes como compostos orgânicos do estanho originando sólidos contendo grupos Si-O-Sn-O-R foi proposto [30]. No entanto, nenhuma dessas rotas tem tido ampla aplicação como o método convencional. Recentes trabalhos desenvolvidos por nosso grupo utilizando a imobilização pela rota heterogênea permitiram o ancoramento de grupos contendo oxigênio, enxofre e nitrogênio em sílica gel [31-33].

Por outro lado, essas mesmas rotas experimentais têm sido aplicadas às sílicas mesoporosas. No entanto, devido a estrutura porosa, um número importante de técnicas tem sido desenvolvido para adaptar e adicionar funções orgânicas aos poros da sílica mesoporosa [34], combinando assim as propriedades da estrutura mesoporosa inorgânica com o grupo orgânico. A estrutura inorgânica assegura uma estrutura ordenada na mesoescala, além da estabilidade térmica e mecânica. As espécies orgânicas incorporadas à mesoestrutura permitem o controle das propriedades do miolo (bulk) e da interface, como por exemplo, porosidade, acessibilidade, propriedades ópticas, elétricas ou magnéticas. Esta incorporação pode ocorrer de duas formas: (I) por ligação covalente após a síntese da mesoestrutura como no caso da sílica gel, ou por (II) incorporação direta no processo de síntese.

A síntese de mesoestruturas de sílica organofuncionalizadas após a formação da micela pode ser feita através de dois caminhos:

(I) ligação covalente com o esqueleto orgânico através dos poros (depois da síntese da mesoestrutura);

(II) por incorporação direta da função orgânica durante a síntese da mesoestrutura.

O primeiro caminho é realizado através da condensação de grupos organosilanos com os grupos silanóis presentes nos poros, onde o controle da distribuição e a concentração das funções orgânicas são restringidos pela acessibilidade a estes grupos. Depende ainda da reatividade do precursor e de efeitos estéricos.

O segundo caminho é realizado através de uma síntese direta, onde uma co-condensação do precursor siloxano e do organosilano é feita sob a estrutura da micela. Com isso, o precursor siloxano formará o esqueleto da estrutura da sílica

com o auxílio do organosilano, onde este, além disso, irá dotar o sólido final características da sua função orgânica. Esta rota de síntese apresenta muitas vantagens, como um alto ancoramento, incorporação homogênea e um tempo curto de preparação [24]. A Figura 12 mostra as diferentes rotas de síntese.

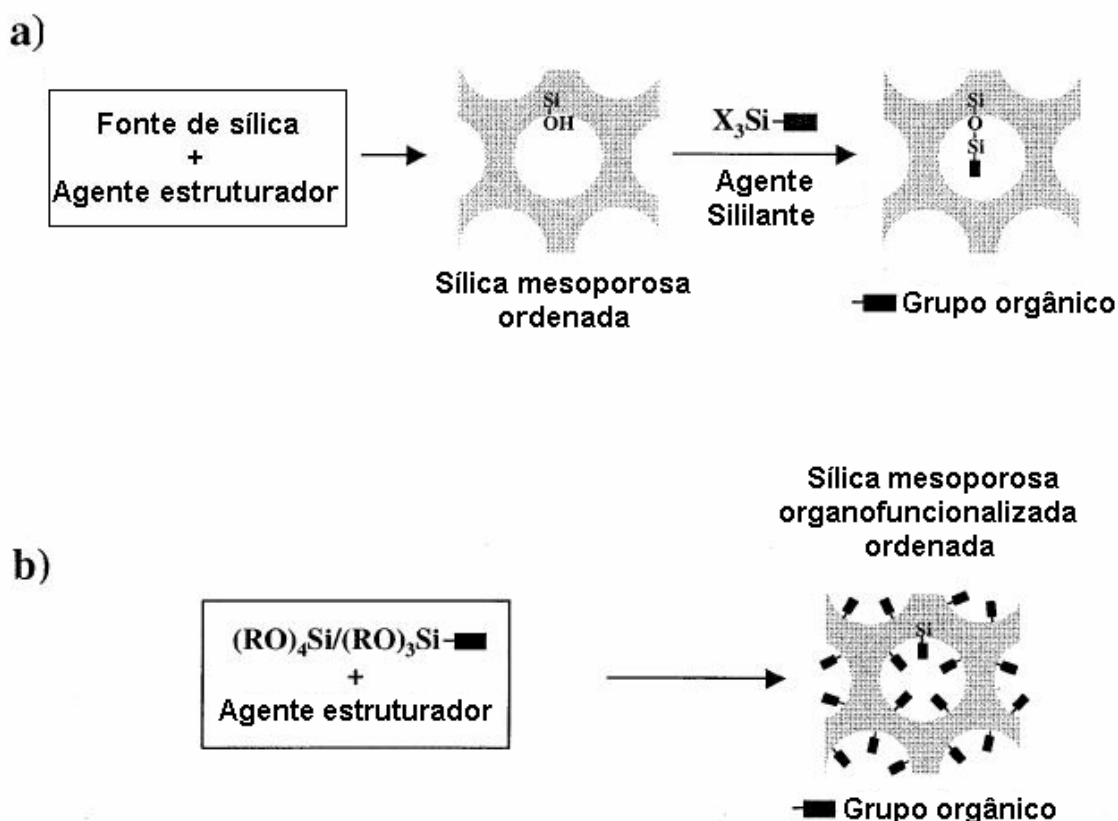


Figura 12 - Síntese e incorporação do grupo orgânico através de diferentes caminhos: (a) o ancoramento da função orgânica é realizado após a síntese e (b) incorporação feita através da co-condensação durante a síntese.

O controle da porosidade destes materiais permite o desenvolvimento de catalisadores específicos, podendo-se desenvolver uma grande quantidade de sólidos ancorando a molécula orgânica ativa de interesse para catálise desejada, tais como para reações de Suzuki, Knoevenagel, Henry, epoxidações, hidrogenações, bem como para reações de adição de Michael [35-38].

## 2.4 Adsorção

A adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial, podendo ocorrer de acordo com as forças que unem as espécies envolvidas nessa camada, a quimissorção ou a fisissorção [39]. Esse processo ocorre geralmente quando um sólido adsorvente é colocado em contato com a espécie a ser adsorvida, o adsorbato. O adsorbato poderá ser um gás ou um soluto que está dissolvido num solvente pelo qual a matriz possua certa afinidade [39]. No processo de adsorção, a força das ligações envolvidas entre o adsorbato (átomos ou moléculas), que estão sendo adsorvidas e o adsorvente (superfície) caracteriza o processo ocorrido. Na adsorção física, o adsorbato é adsorvido sem que haja mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é ligado (a) à superfície de um sólido adsorvente por forças de Van der Waals e ligações hidrogênio. Já na adsorção química, o adsorbato sofre mudanças no seu ambiente químico, ocorrendo à formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente. Por isso, o adsorvente e o adsorbato devem ser vistos juntos como uma nova entidade única [39]. Este tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou molécula é ligado (a) à superfície de um sólido adsorvente através de recobrimento, envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas.

### 2.4.1 Isotermas de adsorção

Vários são os modelos propostos para descrever os fenômenos de adsorção, resultando em expressões matemáticas distintas. A mais antiga das equações isotermas para o sistema sólido/gás é a isoterma de Freundlich. Porém, as mais populares são as isotermas de Langmuir e BET (Brunauer, Emmett e Teller) [39].

A teoria de Langmuir está baseada na suposição fundamental de que a camada de adsorção é monomolecular, ou seja, mesmo em completa cobertura da superfície, o número de moléculas adsorvidas não pode exceder o número de sítios

ativos. A monocamada de adsorção protege completamente a ação das forças de adsorção e assim inibe a formação de uma outra camada.

Até o momento, uma isoterma de adsorção de aplicação geral ainda não está disponível para sistemas sólido/solução. O modelo monomolecular de Langmuir, embora tenha aplicações limitadas, tem sido bastante utilizado e, geralmente, serve como base para estudos mais detalhados [40].

Para se construir isotermas de adsorção de metais em superfícies modificadas, a quantidade de íons metálicos adsorvidos pode ser calculada utilizando-se a equação:  $n_f = [(C_i - C_s)]/m \times V$ , em que  $n_f$  é a quantidade de soluto adsorvido na matriz,  $C_i$  e  $C_s$  são as concentrações inicial e final do sobrenadante dos íons metálicos,  $m$  é a massa do sólido e  $V$  é o volume de solução utilizado no experimento.

Um gráfico de  $n_f$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) em função de  $C_s$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) fornece uma típica isoterma de adsorção.

Para se obter mais informações a partir das isotermas, é feito um ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir:  $C_s/n_f = (1/n_s b) + (C_s/n_s)$ , a partir da qual pode-se obter a linearização da curva. Nesta equação,  $n_s$  é a capacidade máxima de adsorção e  $b$  uma constante relacionada à constante de equilíbrio. Estes parâmetros são determinados através dos coeficientes angular e linear da reta obtida no gráfico de  $C_s n_f^{-1}$  ( $\text{g L}^{-1}$ ) em função de  $C_s$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ). O valor de  $b$  permite calcular a energia livre envolvida no processo de adsorção [41].

#### **2.4.2 Modelos de adsorção para o sistema sólido/solução**

As principais formas de isotermas de adsorção para o sistema sólido/solução são convencionalmente agrupadas em quatro classes características, identificadas com base no formato da parte inicial da isoterma (Figura 13). Os subgrupos estão relacionados ao comportamento para concentrações mais altas.

Gilles e colaboradores relacionam o mecanismo de adsorção e a orientação de moléculas à forma da isoterma em quatro classes [42]:

**L** (Langmuir): Caracterizada por uma região inicial côncava ao eixo de concentração. São as mais comuns e representam adsorção em monocamadas.

**S:** A curva inicial é convexa ao eixo de concentração, e isso é freqüentemente seguido por um ponto de inflexão levando a uma isoterma na forma S.

**H:** A classe H (alta afinidade) resulta de uma adsorção extremamente forte em concentrações muito baixas.

**C:** Tem inicialmente uma porção linear que indica partição constante do soluto entre solução e adsorvente, e ocorre com adsorventes microporosos.

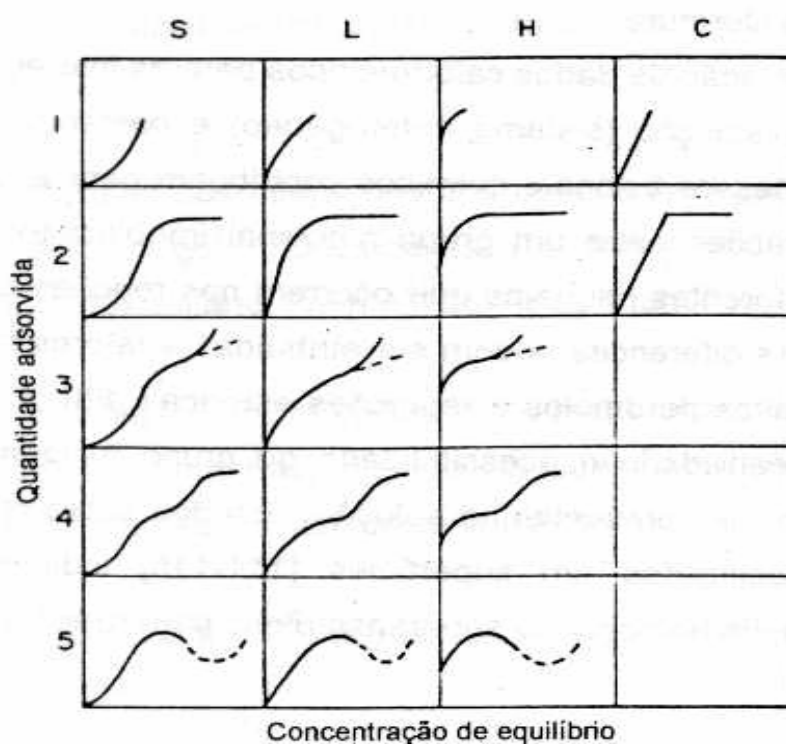


Figura 13. Classificação das formas de isotermas segundo Gilles.

## 2.5 Sílica como material adsorvente

As sílicas gel e mesoporosas modificadas organicamente com grupos de naturezas diversas, têm sido utilizadas como adsorventes para espécies poluentes, complexos e biomoléculas [43].

As sílicas macroporosas para uso como agentes seqüestrantes de metais de Cd (II) e Pb (II) foram obtidas, cujos efeitos interativos foram acompanhados por microcalorimetria de fluxo. Os dados entálpicos foram associados a um processo

complexo, devido principalmente a interações eletrostáticas. Os resultados indicaram processos menos favoráveis para cádmio do que para o chumbo [44].

As sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 contendo grupos amino e propionato foram aplicadas como fases na separação seletiva de íons dicromato e cobre (II), com os processos de cinética inferior apresentando tempos inferiores a 3 horas e a matriz recuperada para reuso sem perda da seletividade após dessorção com ácido [45].

Uma sílica gel porosa foi obtida da reação entre glicidoxipropiltrimetoxissilano e quitosana a temperatura ambiente para adsorção de íons cobre de águas poluídas apresentando cinética de retenção rápida. Esse material foi classificado como sendo de fácil obtenção, reutilização e sem uso de solventes [46].

A sílica gel covalentemente modificada com aminotioamidoantroquinona foi aplicada como adsorvente para íons Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) e Cd(II). Os tempos de equilíbrio foram inferiores a 10 min, cujo processo foi ajustado ao modelo de Langmuir. As capacidades de adsorção máximas foram 0,56; 0,30; 0,15; 0,12 e 0,067 mmol/g para Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) e Cd(II), respectivamente [47].

Por outro lado a imobilização de catalisadores homogêneos em sílica gel foi investigada. Foram selecionados cloreto de bis(trifenilfosfina) cobalto (II) ( $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ), cloreto de bis(trifenil) paládio (II) ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ) e cloreto de tris(trifenilfosfina) ródio (I) ( $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ). Sílicas modificadas com vinte tipos de grupos funcionais contendo N-, O-, P- ou S- foram investigadas. Os experimentos demonstraram que complexos diferentes são adsorvidos. A sílica contendo o grupo 2-(2piridyl)etil- foi seletiva pra  $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  em acetonitrila, enquanto a sílica funcionalizada com 3-(mercaptopropil) é melhor para  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  e  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  em DMF [48].

Uma sílica mesoporosa híbrida contendo grupo alquil obtida pela reação de 1,2-bis(trietoxisilil)etano e tetraetilortosilicato (TEOS) utilizando sais de amônio derivados do alquiltrimetil (ATMA) como surfactantes foi sintetizada. O material foi aplicado como adsorvente para íons cromo. O sólido foi utilizado como catalisador para oxidação do ciclohexano em fase líquida em presença de peróxido de hidrogênio. O material híbrido apresentou melhor desempenho do que o Cr-MCM-41 [49].



Uma série de dendrímeros com terminação éster e amino foi imobilizado em sílica sendo aplicados como adsorventes para  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , e  $\text{Cd}^{2+}$ . Os experimentos mostraram que ambos os materiais exibem melhor capacidades de adsorção para  $\text{Au}^{3+}$  e  $\text{Pd}^{2+}$  do que para íons básicos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , e  $\text{Cd}^{2+}$  e íons  $\text{Pt}^{4+}$  e  $\text{Ag}^+$  [50].

Um compósito de sílica cloropropil e polietilenoimina com forte capacidade de adsorção para os íons de metais pesados como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foi avaliado pelos métodos em batelada e em coluna mostrando saturação com 25,94 mg/g e 50,01 mg/g para  $\text{Cu}^{2+}$ , pelo método estático e dinâmico, respectivamente. A ordem de adsorção foi  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . Os metais foram facilmente retirados com solução de ácido clorídrico e o material se mostrou de fácil reuso e regeneração sem perda da atividade [51].

Aplicando o método heterogêneo, o agente 3-aminopropiltriétoxissilano foi ancorado em sílica gel e sílica mesoporosa do tipo SBA-15 e MCM-41 para imobilização de cátions vanádio. Os sólidos foram avaliados como catalisador na reação de oxidação em fase líquida do ciclohexano. Os estudos mostraram uma melhor atividade catalítica para o vanádio imobilizado em sólidos mesoporosos do que sílica gel [52].

O grupo 2-Aminotiazol foi ligado covalentemente na superfície de sílica gel sendo o material final aplicado para adsorvente para íons  $\text{Hg}(\text{II})$ . O material se mostrou com boa capacidade de adsorção, estável quimicamente sob as condições de uso e altamente seletivo. Uma série de experimentos de voltametria de mercúrio (II) foi investigada através de um eletrodo de pasta de carbono com a sílica modificada. A resposta do mercúrio foi avaliada com respeito a pH, composição do eletrodo, tempo de pré-concentração do íon e interferentes. O limite de detecção foi estimado como 0,10 g/L de mercúrio (II) [53].

Duas sílicas contendo os grupos 7-Amino-4-azaheptilsílica e 10-amino-4-azadecilsílica foram preparadas para remoção de  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  e  $\text{Fe}(\text{III})$  de solução aquosa. Um planejamento de experimentos foi aplicado para o processo de adsorção em batelada. Os resultados mostraram as condições otimizadas para adsorção como sendo  $m = 30,0$  mg de cada sílica, pH 6,0 para  $\text{Cu}(\text{II})$  e  $\text{Pb}(\text{II})$ , pH 4,0 para  $\text{Fe}(\text{III})$  em tempos de equilíbrio de 180 minutos. Os processos foram descritos pelos modelos de Langmuir e Freundlich [54].

As sílicas esféricas contendo grupos aminopropil e fenil foram obtidas por reação em um único estágio sendo utilizados para adsorção de corantes orgânicos. Os resultados mostraram que a adsorção foi mais efetiva com a superfície contendo grupos amino e sendo os processos atribuídos a interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas [55].

Um conjunto de sílicas modificadas com cinco polímeros derivados do metacrilato, amida, e estireno foi utilizado como adsorventes para proteína albumina indicando que a quantidade de proteína imobilizada é suprimida por quantidade de polímero na superfície [56].

Os filmes finos de polímeros foram depositados sobre sílica, cujo material final foi avaliado na emissão controlada de aspirina se apresentando estáveis após 100 dias em pH = 7.4 e resistentes a absorção de proteína [57].

Uma sílica foi sintetizada pela reação entre tetrametoxissilano e metiltrimetoxissilano sob parcial e total ausência de água sob CO<sub>2</sub> supercrítico sendo obtido um excelente substrato para imobilização de lipooxigenase [58].

Uma série de sílicas mesoporosas e não porosas resultantes da reação do TEOS com aminopropiltrimetoxissilano foram sintetizadas e utilizadas para imobilização e encapsulamento de oxidase glucose. Foi observado que a enzima dissolvida em solução tampão perde inteiramente a sua atividade depois de 30 min a 65 °C. Por outro lado, a imobilização na superfície permite a retenção de 90% de atividade após o mesmo tratamento. Após 4 h, a enzima imobilizada ainda retém metade da atividade inicial, indicando que sílicas contendo grupos orgânicos com controle de morfologia são muito importantes na imobilização de enzimas [59].

## **3.0 PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1 Reagentes e Solventes**

O etanol (Dinâmica) foi utilizado sem purificação prévia. A água desionizada utilizada foi obtida de um Deionizador Permuton.

O tetraetilortossilicato (TEOS) (Aldrich) e os agentes sililantes comerciais 3-aminopropiltrimetoxissilano (Aldrich) e 3-propiletilenodiaminotrimetoxissilano (Aldrich), foram utilizados sem purificação prévia e manuseados sob atmosfera de nitrogênio para evitar o contato com o ar e a conseqüente hidrólise dos grupos alcóxidos.

O ácido tioglicólico (TGA) (Fluka) e a n-dodecilamina (Aldrich) também foram utilizados como recebidos pelo fabricante.

Os sais  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec), destinados aos ensaios de adsorção e calorimetria, foram utilizados sem purificação prévia.

### **3.2 Preparação e padronização das soluções**

Preparou-se a solução de EDTA  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pela dissolução de 37,22 g do sal etilenodiaminotetracetato dissódico (Aldrich) em 1,0 L de água desionizada. O sal foi previamente seco na estufa a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2,0 h. Padronizou-se a solução de EDTA com uma solução padrão de zinco  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando negro de eriocromo-T (Erio-T) como indicador [60]. A solução de EDTA foi acondicionada em recipiente de polietileno.

A solução tampão pH = 10 ( $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ ) foi preparada pela dissolução de 70,0 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em 570 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, seguida de diluição com água desionizada a 1,0 L [60]. Preparou-se a solução tampão pH = 6,0 de hexamina.

As soluções dos cátions metálicos foram preparadas a partir dos sais  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilizando-se uma massa

apropriada para se obter concentrações na faixa de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> em água desionizada.

As soluções dos sais de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> foram padronizadas por titulação complexiométrica com EDTA [60]. Para o cobre e o níquel utilizou-se o indicador murexida. No caso do cobalto, o indicador utilizado foi o alaranjado de xilenol.

### 3.3 Reações de Síntese

#### 3.3.1 Obtenção do novo agente sililante contendo ácido tioglicólico

Nesta reação, 10,0 mL de 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMP) reagiram com 7,0 mL de ácido tioglicólico [HSCH<sub>2</sub>COOH] sem a presença de solvente e aquecido a 60 °C por 24 h, formando um gel. O produto dessa reação recebeu a denominação de AMPTG. A rota de síntese encontra-se esquematizada na Figura 14.

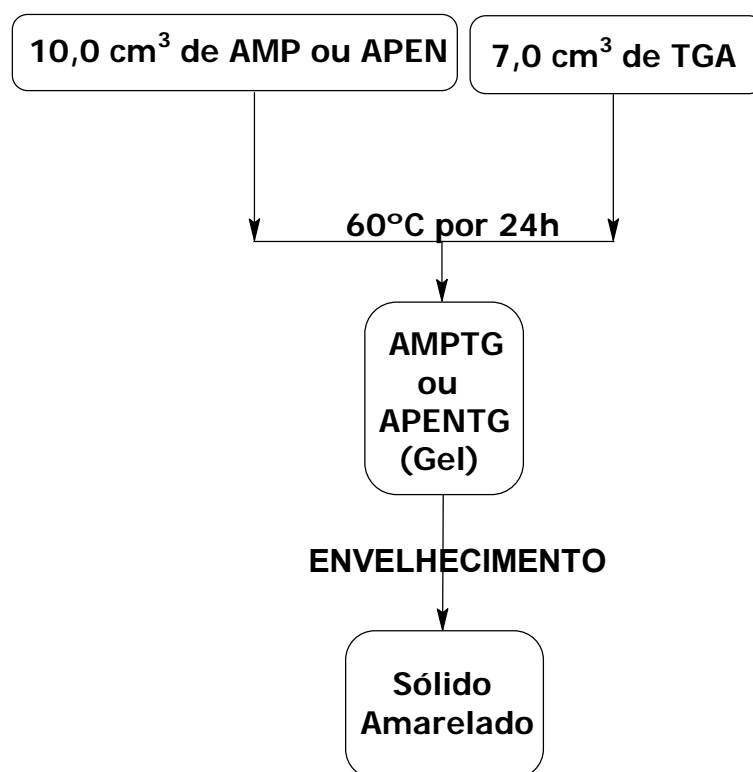


Figura 14. Esquema da reação de síntese dos agentes sililantes.

Semelhantemente, o agente sililante 3-aminopriletilenodiaminotrimetoxissilano (APEN) reagiu com ácido tioglicólico em condições semelhantes formando um composto de alta viscosidade que foi denominado APENTG. Esses dois compostos ao envelhecer formaram sólidos amarelos.

### **3.3.2 Imobilização do agente sililante sobre sílica gel**

A imobilização do novo agente sililante AMPTG na superfície da sílica *não* seguiu o método tradicional encontrados na literatura. Em um balão de 500,0 mL, 10,0 g de sílica gel ativada e 3,0 g de AMPTG foram agitadas mecanicamente utilizando a água como solvente e deixada à temperatura ambiente por uma noite. O sólido foi filtrado e lavado com água desionizada e seco em linha de vácuo à temperatura de 120 °C por 12 horas, o qual denominou-se matriz Sil-AMPTG, como esquematizado na Figura 15.

### **3.3.3 Obtenção das sílicas mesoporosas**

A sílica foi preparada misturando 13,00 g (72 mmol) de n-dodecilamina em 200,00 mL de água/etanol (3:1 v/v) por 30 min a 25 °C, sob agitação rigorosa obtendo uma solução opaca com a conseqüente formação da estrutura micelar. A essa suspensão foi adicionado 20,00 mL (90 mmol) de tetraetoxissilano (TEOS) e uma solução metanólica de um dos organossilanos (10 mmol de AMPTG ou APENTG). O sistema foi mantido em agitação mecânica durante 48 h à temperatura ambiente. Após esse período, o sólido branco formado foi separado por filtração. Em etapa subseqüente, o direcionador n-dodecilamina foi removido utilizando lavagem a quente em um sistema Soxhlet por 72 h. A sílica foi filtrada, lavada exaustivamente em água e seca em linha de vácuo a 120 °C por 24 h, como esquematizado na Figura 16. Esses sólidos foram denominados de SiTG1 de SiTG2.

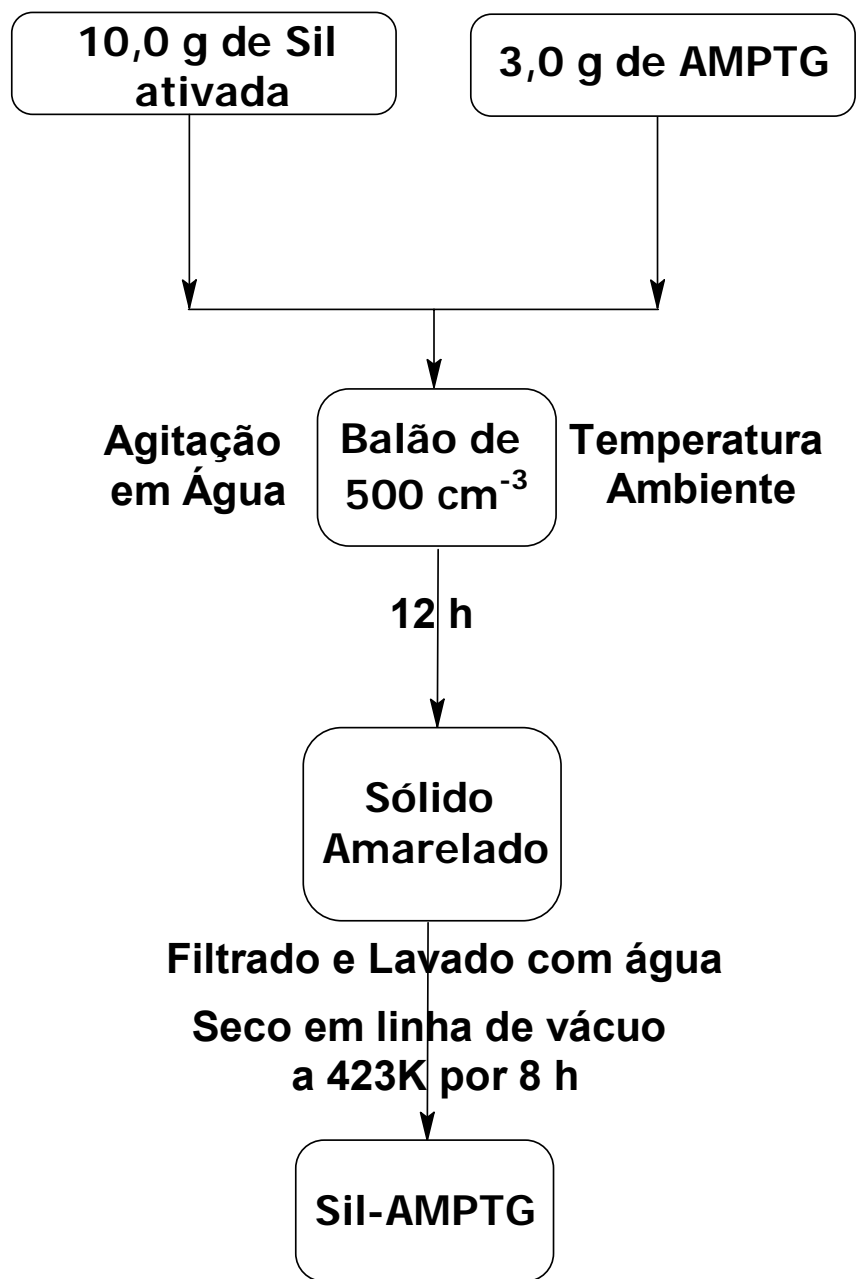


Figura 15. Esquema da reação de síntese da Sil-AMPTG.

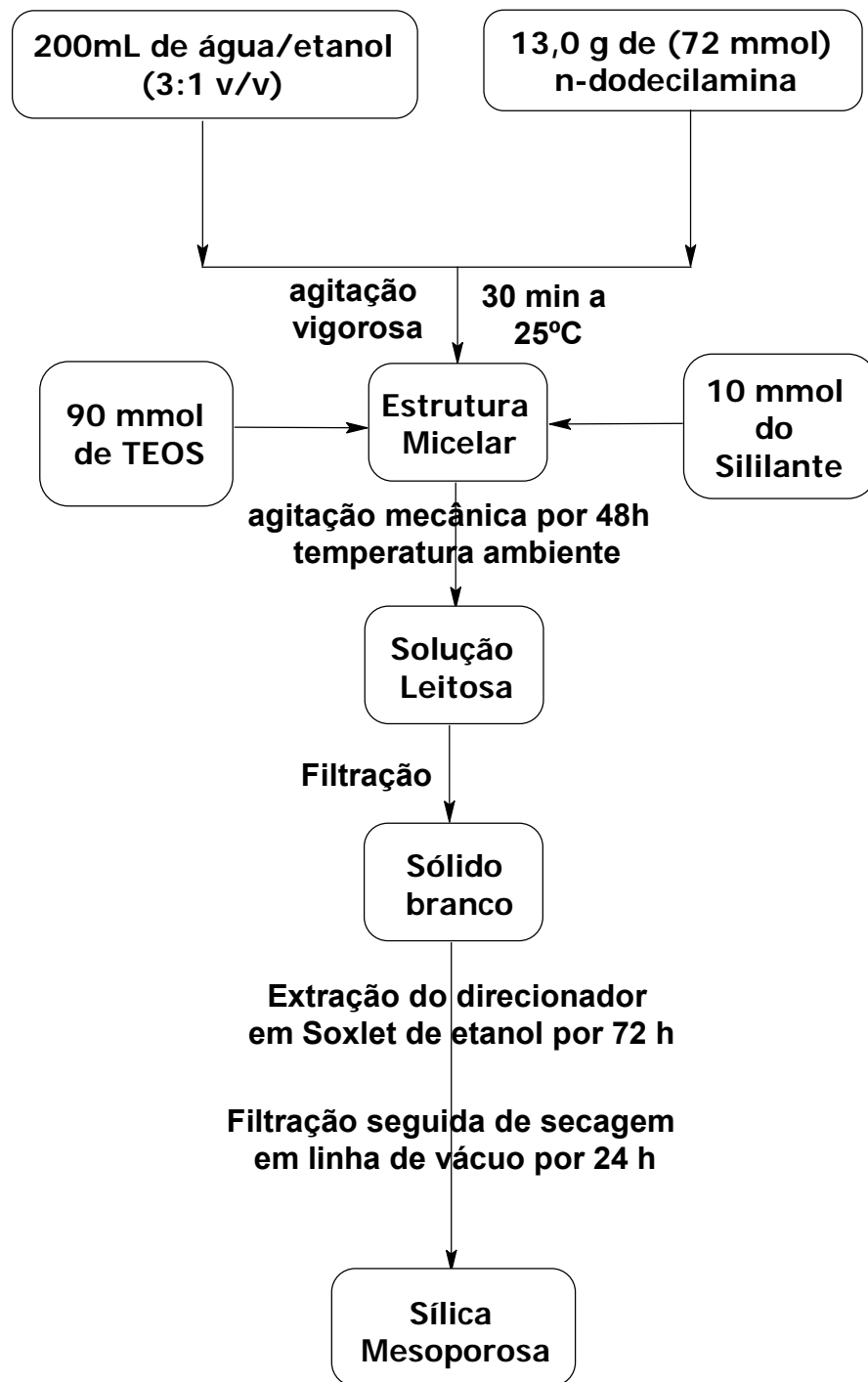


Figura 16. Esquema da reação de síntese das sílicas mesoporosas.

### **3.4 Caracterizações**

#### **3.4.1. Análise elementar**

As análises elementares de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN) foram realizadas num analisador elementar da Perkin Elmer modelo PE-2400.

#### **3.4.2. Determinação de área superficial**

As medidas de área superficial (SBET) foram determinadas através do analisador da Micrometrics ASAP 2010, onde se realizaram a adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K para cada superfície pelo método BET. Esta análise também determina o diâmetro médio de poro e a distribuição de tamanho de poro do material, informando se o mesmo é microporoso, mesoporoso ou macroporoso. Inicialmente, as amostras foram aquecidas à 373 K.

#### **3.4.3. Termogravimetria**

As curvas termogravimétricas dos materiais foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont modelo 9900, utilizando-se massas entre 4,0 e 6,0 mg, a uma razão de aquecimento programada de 0,167 K. s<sup>-1</sup>, sob atmosfera de argônio.

#### **3.4.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporosos foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR BOMEM série MB, e registrados no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, a 60 varreduras pelo método da pastilha em KBr. Para os compostos líquidos, se utilizou janelas de NaCl.



### **3.4.5. Difractometria de Raios-X**

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro marca Shimadzu modelo XD3A, na faixa de  $2\theta = 1,4^\circ - 50^\circ$  utilizando como fonte a radiação  $\text{Cu } K\alpha$ .

### **3.4.6 Microscopia eletrônica**

As imagens de microscopia foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários em um microscópio Jeol JSTM-300, usando análise EDS. Inicialmente, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e carbono por metalização em um instrumento da Plasma Science.

### **3.4.7 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$**

Os espectros de RMN no estado sólido de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  com polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS) foram obtidos no espectrômetro AC300/P Bruker a 121 MHz, utilizando as seguintes condições experimentais: tempo de aquisição de 45 ms, seqüência de pulso com tempo de contato de 100  $\mu\text{s}$ , intervalo de pulso de 10 s e 128 acumulações.

## **3.5 Isotermas de adsorção**

As isotermas de adsorção de cátions foram obtidas utilizando o método de batelada, onde uma série de frascos contendo uma quantidade de 40,0 mg de sílica mesoporosa foi suspensa em 25,0 mL de solução dos respectivos cátions metálicos a concentrações conhecidas. As suspensões foram colocadas em erlenmeyers e agitadas por 2 h em um agitador orbital, termostatizadas a  $298 \pm 1$  K e em seguida, separadas por centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos. Uma alíquota do sobrenadante foi titulada com solução padrão de EDTA.

### 3.6 Titulação Calorimétrica

Os efeitos térmicos resultantes da quimissorção dos cátions metálicos com os sólidos foram acompanhados em um sistema microcalorimétrico isotérmico LKB 2277, ilustrado na figura 17.

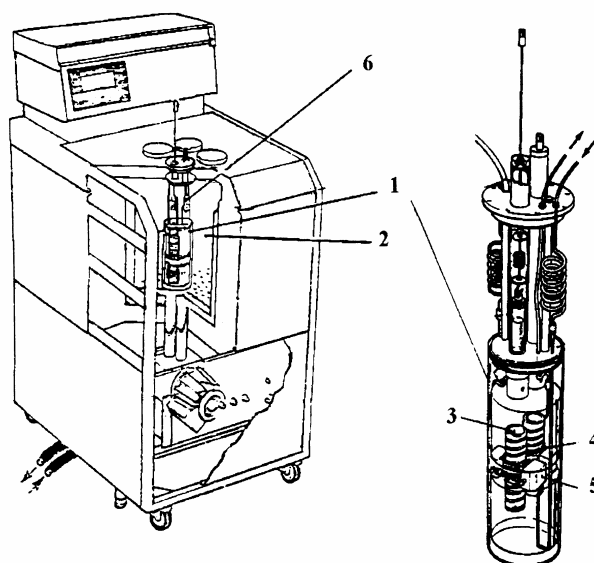


Figura 17. Calorímetro isotérmico de condução de calor modelo LKB 2277 onde estão ilustrados (1) cilindros de medida, (2) banho de água termostatizado, (3) cela de reação, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostatizado e (6) trocador de calor.

Inicialmente, as amostras são introduzidas no aparelho através dos cilindros de medidas, que estão mantidos à temperatura de  $25 \pm 0,02$  °C, por meio de um banho termostatizado. Esses cilindros são construídos aos pares, sendo cada um deles ocupado pela cela de reação e o outro por uma ampola de referência, ambos construídas em aço inox. As medidas, no cilindro, ocorrem através de pares de termopilhas que são os sensores de calor e estão posicionados em contato direto com o bloco de medida. O sistema de titulação calorimétrica consiste de uma torre

denominada torre de titulação, onde estão localizados um motor de agitação removível, três trocadores de calor e a ampola de reação, conforme a figura 18.

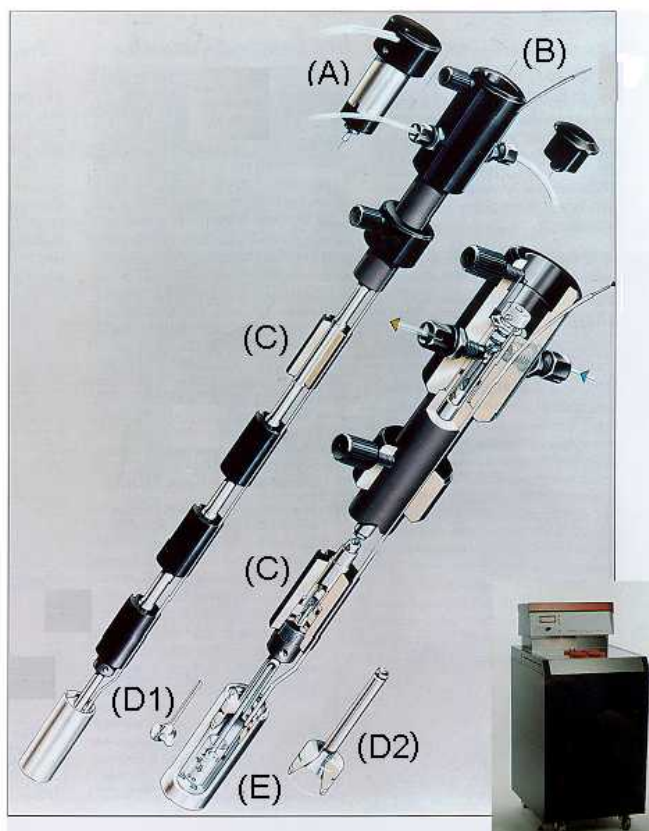


Figura 18. Apresentação da célula de titulação do calorímetro LKB 2277, onde estão destacados (A) motor de agitação removível, (B) entrada lateral para colocação da cânula de ouro, a qual está acoplada à uma microseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores onde o em D<sub>1</sub> temos o tipo hélice e em D<sub>2</sub> o tubular e (E) ampola de reação.

No processo de titulação, uma amostra do sólido de aproximadamente 20 mg é suspensa em 2,0 mL de água bidestilada. A ampola é conectada à haste na qual está presa na parte inferior um pequeno agitador confeccionado em ouro. Essa haste é então introduzida vagarosamente no cilindro de medida para termostatização. Ao atingir a posição na qual se encontra as termopilhas, é ligada a agitação que funciona a 90 rpm. Após estabelecido o equilíbrio térmico, uma

microseringa Hamilton de  $0,25 \cdot 10^{-3}$  L na qual está a solução do cátion metálico titulante é conectada ao sistema de reação por meio de uma cânula de ouro. Quando não se observa variações na linha base, alíquotas da solução aquosa do cátion metálico de  $10 \cdot 10^{-6}$  L são adicionadas sucessivamente. Para cada incremento de solução adicionada, o efeito térmico é detectado enviando um sinal elétrico ao calorímetro, que é ampliado e registrado pelo computador que está interfaciado com o calorímetro. O registro é obtido em forma de uma curva potência versus tempo. O efeito térmico relativo à cada incremento de titulante é obtido através da integral da área sob a curva expressa pela equação:

$$Q = P t \quad (1)$$

Na qual Q é o efeito térmico diferencial obtido e P é a potência registrada no tempo t.

Para que o ciclo termodinâmico relativo à interação matriz-cátion seja completo, outros dois experimentos adicionais são necessários: o da titulação de água sobre a matriz hidratada e titulação da solução do titulante sobre água sem sólido presente. Esses processos devem ser realizados em condições idênticas onde monitora-se a titulação, obtendo-se os efeitos térmicos integrais de diluição da solução titulante ( $\Sigma_{dil}Q$ ) e adicional de solvatação do material suspenso em água, que foi nulo para as duas matrizes estudadas.

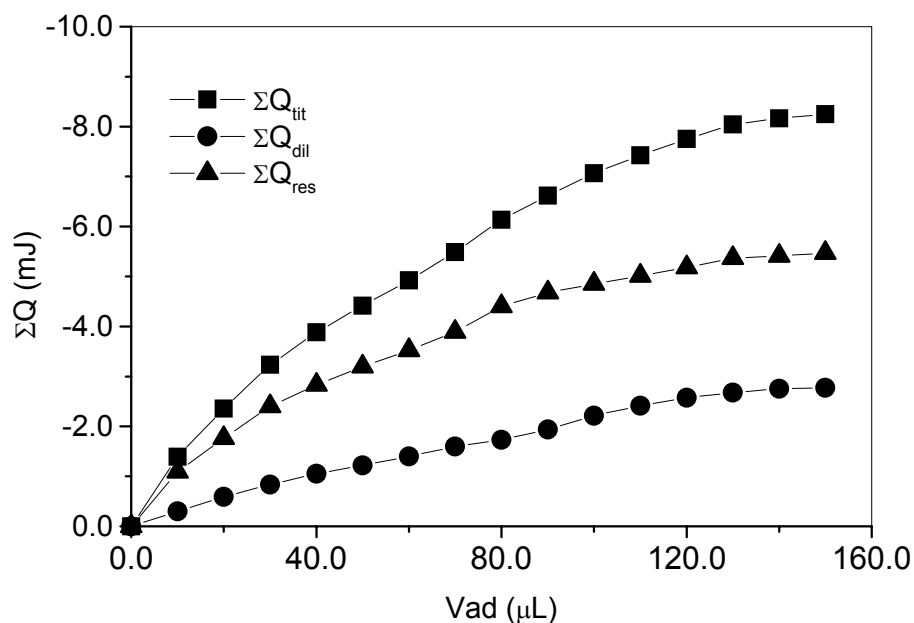


Figura 19. Curvas da titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobalto com a matriz SiITG2, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação  $\Sigma_{tit}Q$ , diluição  $\Sigma_{dil}Q$  e resultante  $\Sigma Q_R$ .

Com a combinação desses experimentos, o efeito térmico integral resultante ( $\Sigma_{R}Q$ ) pode ser determinado pela expressão  $\Sigma Q_R = \Sigma_{tit}Q - \Sigma_{dil}Q$ .

A entalpia integral ( $\Delta_R h$ ) é calculada pelo quociente entre o efeito térmico integral resultante (J) pela massa (g) da matriz utilizada no processo:  $\Delta_R h = \Sigma Q_R / m$ .

Pelos resultados obtidos da titulação calorimétrica a mudança de entalpia associada à interação cátion-matriz ( $\Delta_{int} h$ ) pode ser obtida pela expressão:

$$\frac{X}{\Delta_R h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{int} h} + \frac{X}{\Delta_{int} h} \quad (2)$$

na qual X é a fração molar do íon metálico na solução no equilíbrio do processo após cada adição do titulante,  $\Delta_R h$  é a entalpia integral de reação ( $J g^{-1}$ ), K é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e  $\Delta_{int} h$  é a entalpia específica do

processo interativo. O valor de  $X$  nessa equação é obtido indiretamente uma vez que não é possível determiná-lo experimentalmente devido ao pequeno volume de trabalho. Assim uma isoterma é realizada no laboratório nas mesmas condições que a titulação calorimétrica, ou seja, mantendo-se as mesmas relações massa, volume e concentração. Como os dados da adsorção em batelada que são ajustados à equação modificada de Langmuir, o valor de  $N_s$  no vaso calorimétrico pode ser determinado a partir de uma seqüência de equações discutidas abaixo.

Desse modo, pela expressão  $N_s = N_{ad} - N_f$ , onde  $N_{ad}$  é o número de mols totais adicionados no vaso calorimétrico e  $N_f$  é o número de moles que interagiram com a matriz, pode ser determinada a quantidade de cátion metálico na solução sobrenadante no equilíbrio  $N_{sb}$ .

A quantidade  $N_f$  foi obtida através da equação modificada de Langmuir [39] que pode ser aplicada como:

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

na qual  $C_s$  é a concentração dos cátions ( $\text{mol L}^{-1}$ ) remanescentes em solução após a adsorção em equilíbrio com o sólido,  $N_f$  é o número de moles fixados ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $N_s$  é a quantidade máxima de soluto por grama de adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ), que depende do número de sítios de adsorção e portanto, está relacionado à intensidade da adsorção e  $b$  é uma constante. Na representação gráfica de  $C_s/N_f$  contra  $C_s$  permite calcular os coeficientes linear e angular da reta obtendo-se as constantes  $N_s$  e  $b$ .

A linearização da curva calorimétrica através do gráfico de  $X/\Delta_{RH}$  em função de  $X$  permite determinar  $\Delta_{int}h$  e  $K$  através dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente, conforme ilustra a figura 20.

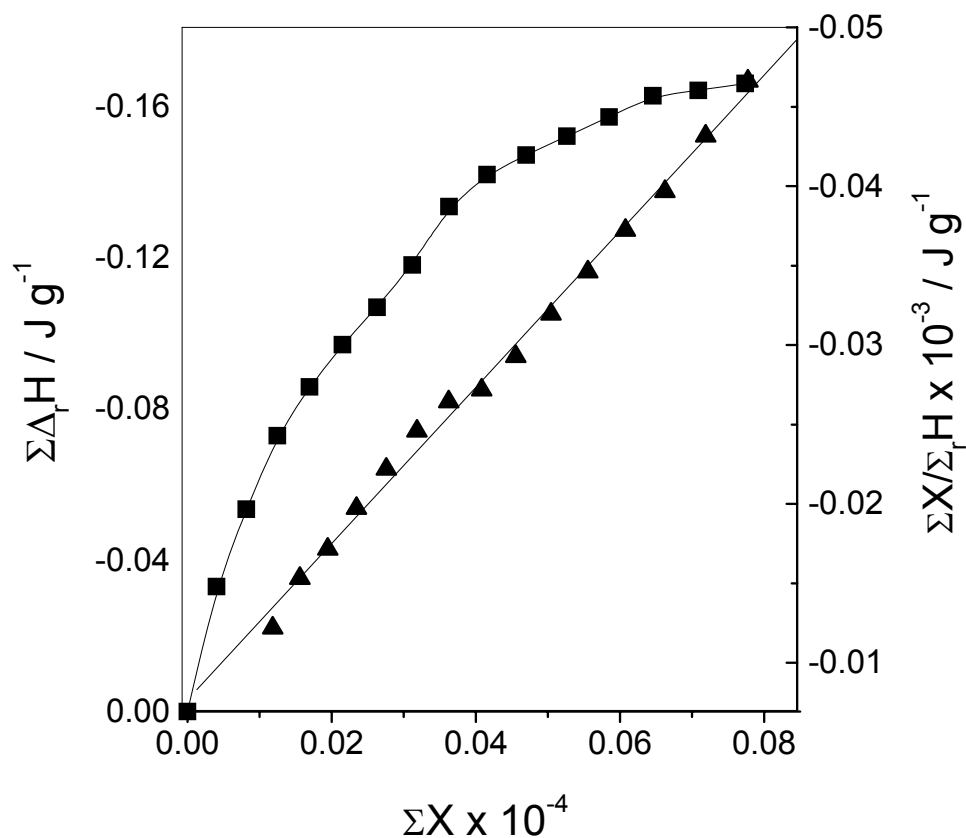


Figura 20. Calorimetria da interação de nitrato de cobalto com a sílica SiITG1, apresentada pelo gráfico de  $\Delta_{RH}$  versus  $X$ . A linearização é dada por  $X / \Delta_{RH}$  versus  $X$ .

A variação de entalpia molar do processo é então calculada pela expressão:

$$\Delta H = \frac{\Delta h}{Nf} \quad (7)$$

na qual  $Nf$  é o número total de moles que interage com a matriz.

A variação de energia livre de Gibbs é determinada por:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad (8)$$

na qual  $T$  é a temperatura em escala absoluta e  $R$  é a constante dos gases ideais.

A variação de entropia é obtida pela expressão, para  $T = 298,15$  K:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do novo agente sililante

Este composto foi preparado a partir do precursor agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano com ácido tioglicólico (TG), obtendo-se a molécula denominada de AMPTG. As percentagens de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre, encontradas através da análise elementar, estão listadas na Tabela 1.

#### 4.1.1 Análise elementar

**Tabela 1** – Percentual de C, H, N e S obtidos através de análise elementar do novo agente sililante sintetizado, AMPTG.

| AMPTGA | C     | H    | N    | S     |
|--------|-------|------|------|-------|
| %      | 24,83 | 5,25 | 7,27 | 15,09 |

Verificou-se que esta nova substância, AMPTG, um sólido amarelo-claro cristalino, possui área superficial de  $0,43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  o que descarta a possibilidade de formação de uma sílica.

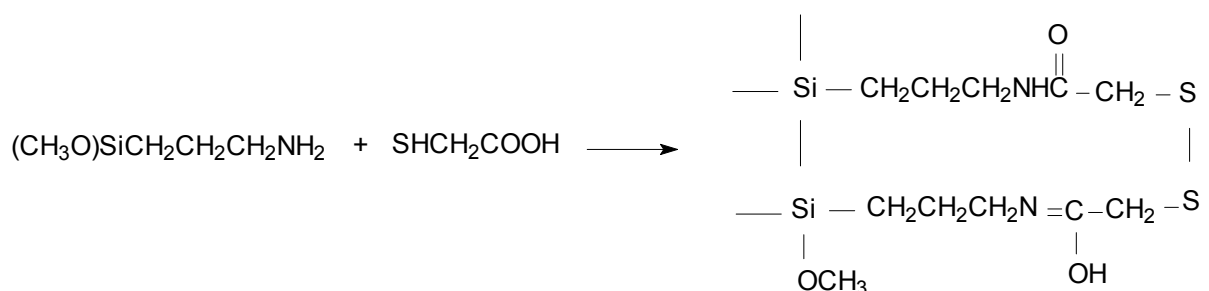
#### 4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

O ligante AMPTG foi caracterizado através de espectroscopia na região do infravermelho, utilizando pastilhas de KBr. A Figura 21 c é relativa ao agente sililante precursor, AMP. As principais bandas que caracterizam esse composto são as bandas em  $3363$  e  $3286 \text{ cm}^{-1}$ , típico do espectro das amins primárias. Essas bandas correspondem aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica do N-H, respectivamente, aparecendo ainda um “ombro” em torno de  $3155 \text{ cm}^{-1}$ , proveniente



da banda de deformação angular do grupamento N-H intensificada por ressonância de Fermi, isso devido à substância ser uma amina líquida [61].

No espectro de infravermelho do ácido tioglicólico livre, Figura 21 a, aparece várias absorções: a banda larga e forte na região de  $3420\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao modo vibracional de estiramento O-H. A banda na região de  $2935\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao modo vibracional de estiramento C-H e a banda em torno de  $2555\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento -SH. Uma forte banda na região de  $1718\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento C=O, enquanto que uma fraca banda na região de  $898\text{ cm}^{-1}$  foi relacionada à deformação no plano do grupo C-S-H. Algumas bandas desaparecem após a reação com o agente sililante AMP, Figura 21 b. O estiramento C=O aparece na região  $1553\text{ cm}^{-1}$ . A banda de deformação axial de C-H aparece em torno de  $2930\text{ cm}^{-1}$ . A banda relativo ao grupo -SH do TG livre ficou obscura após a reação, sugerindo que o grupo tiol interage entre si formando ligação do tipo -S-S-, de acordo com o Esquema 1, o qual está em concordância com a análise elementar do composto AMPTG.



Esquema 1. Estrutura sugerida para o agente sililante resultante da reação entre o agente sililante aminopropiltrimetoxissilano e o ácido tioglicólico.

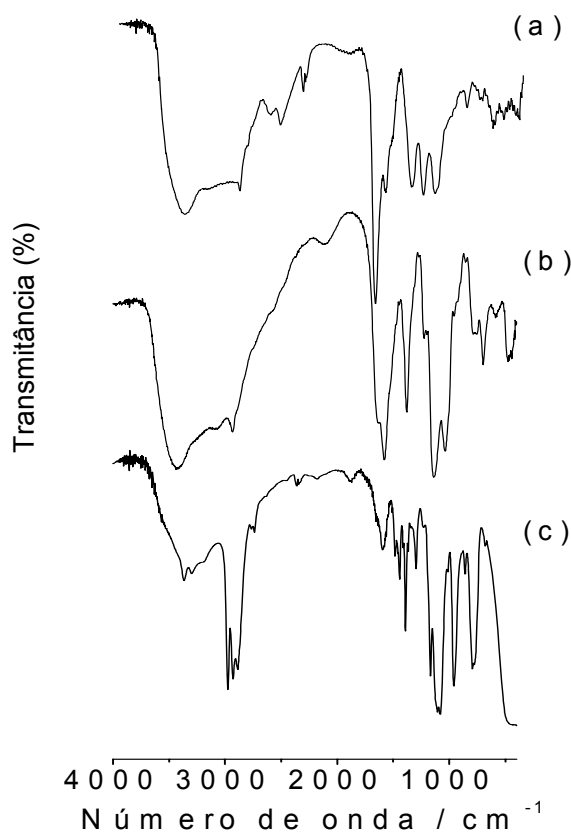


Figura 21. Espectro de infravermelho das moléculas do ácido tioglicólico livre (a), AMPTG (b) e AMP livre (c).

#### 4.1.3 RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$

A molécula de AMPTG gerou uma série de picos nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , onde se observou um sinal fraco em 49,0 ppm correspondente aos grupos metóxi. Foram ainda observados outros dois picos na mesma região atribuídos aos grupos metóxi não hidrolisados. No caso presente, apareceram picos largos na região entre 52,0 e 95,0 ppm, devido a uma disposição diferente da cadeia orgânica na superfície [62]. Os deslocamentos químicos em 8, 21, 39, 43, e 168 ppm correspondem aos carbonos 1, 2, 5, 3, e 4, respectivamente, como ilustrado na Figura 22. O pico em torno de 179 ppm, (4\*), devido a uma disposição diferente da cadeia orgânica na superfície [62], como formação da ligação  $-\text{N}=\text{C}$ .

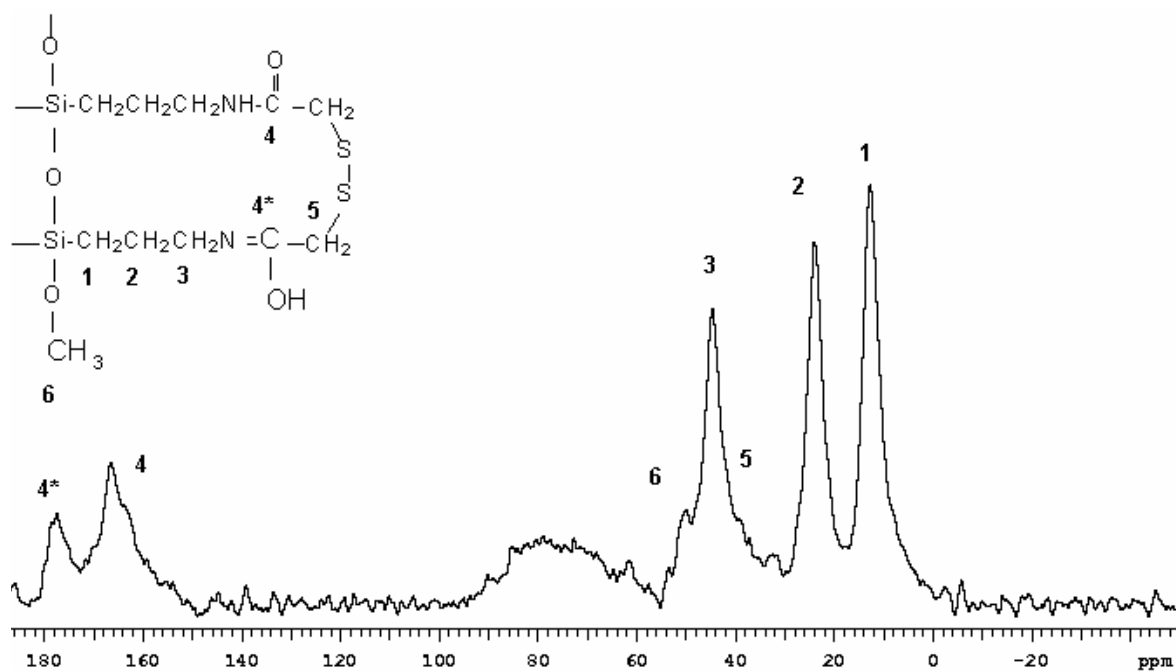


Figura 22. Espectro  $^{13}\text{C}$  de RMN do composto AMPTG

O espectro de  $^{29}\text{Si}$  para o composto AMPTG, que se encontra na Figura 23, mostra os deslocamentos químicos em -58 ppm o qual que é atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica e o pico em -67 ppm é atribuído ao átomo de silício ligado aos átomos de oxigênio das hidroxilas superficiais da matriz ou a grupos metóxi que não sofreram reação de hidrólise.

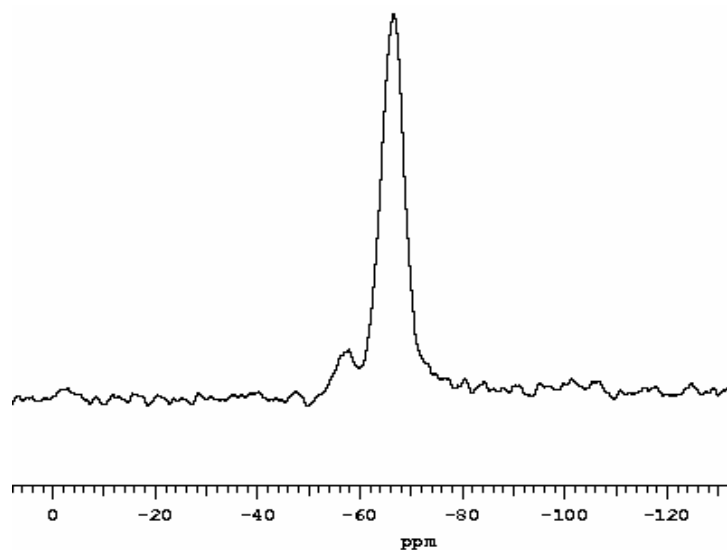


Figura 23. Espectro  $^{29}\text{Si}$  de RMN-CPMAS do composto AMPTG.

## 4.2. Imobilização do AMPTG na sílica ativada

### 4.2.1 Análise elementar

A determinação do grau de funcionalização do AMPTG na superfície da sílica gel foi baseada na análise elementar de carbono, nitrogênio, enxofre e hidrogênio. As quantidades de carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio presentes na sílica e a relação C/N da sílica funcionalizada encontra-se na Tabela 2. Esses dados sugerem que o grupo  $C(O)CH_2SH$  é lixiviado parcialmente da superfície da sílica. Assim o sólido Sil-AMPTG possui na sua composição uma pequena quantidade de enxofre, onde os átomos provavelmente estão situados nos poros da sílica gel.

**Tabela 2** – Teores de C, H, N e S resultantes da análise elementar e relação C/N do composto Sil-AMPTG.

| C     |                     | H     |                     | N     |                     | S     |                     | C/N  |
|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|------|
| (%)   | mmolg <sup>-1</sup> | (%)   | mmolg <sup>-1</sup> | (%)   | mmolg <sup>-1</sup> | (%)   | mmolg <sup>-1</sup> |      |
| 2,885 | 2,41                | 0,975 | 1,219               | 1,060 | 0,757               | 0,755 | 0,24                | 3,00 |

### 5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro na região do infravermelho da sílica gel mostrou uma banda pequena e fina em torno de  $3750\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída à vibração de estiramento dos grupos silanóis livres, presentes após a ativação da sílica [61]. Uma banda adicional larga em torno de  $3550\text{ cm}^{-1}$ , corresponde às vibrações de estiramento dos grupos silanóis vicinais, interagindo entre si por ligação de hidrogênio ou mesmo devido à presença de moléculas de água [2]. Algumas bandas foram incorporadas após o ancoramento do AMPTG. A banda em torno de  $3750\text{ cm}^{-1}$  desaparece após a imobilização [61]. O espectro na região do infravermelho da superfície organofuncionalizada, Sil-AMPTG, mostraram além das demais bandas referentes às

interações dos grupos silanóis, duas outras bandas bem definidas em 2949 e em 2838  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao modo vibracional de estiramento CH assimétrico e simétrico, respectivamente [61]. Essas duas bandas adicionais é um forte indício que a superfície da sílica gel foi imobilizada com grupo orgânico.

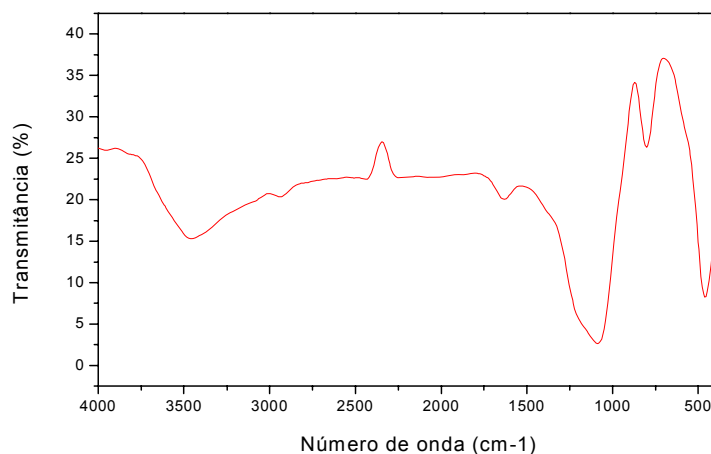


Figura 24. Espectro de infravermelho da Sli-AMPTG.

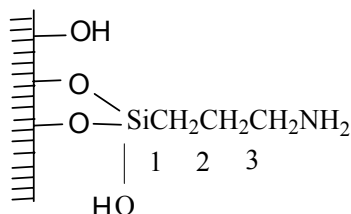
#### 4.2.3 Área Superficial

A área superficial do material funcionalizado do composto Sil-AMPTG foi de 193  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , determinada através do método BET [63]. Este valor é bem menor comparada com a sílica gel ativada que é de 417  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Este fato pode ser explicado pela substituição dos grupos silanóis pelo agente sililante na superfície da matriz da sílica, e das moléculas de enxofre que provavelmente ocupou os poros da sílica; o que provoca um impedimento do acesso das moléculas de nitrogênio nos poros da sílica durante as medidas.

#### 4.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$

A estrutura proposta para Sil-AMPTG com base no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS está mostrada no esquema 3 [64]. Os grupos metoxilas aparecem na região de 49 ppm como um pequeno ombro, conforme mostra a Figura 24. Os deslocamentos químicos em 8,6 ppm; 21,2 ppm e 41,7 ppm referem-se aos carbonos

1, 2 e 3, respectivamente, conforme a estrutura química proposta no Esquema 3. Não aparece o deslocamento químico do grupo carbonila,  $-C=O$ , relativo à molécula de TGA. Este sinal deveria aparecer na região de 160 a 170 ppm, mas este espectro confirma que ocorreu a imobilização do agente sililante AMPTG na superfície da sílica.



Esquema 3. Estrutura da superfície Sil-AMPTG.

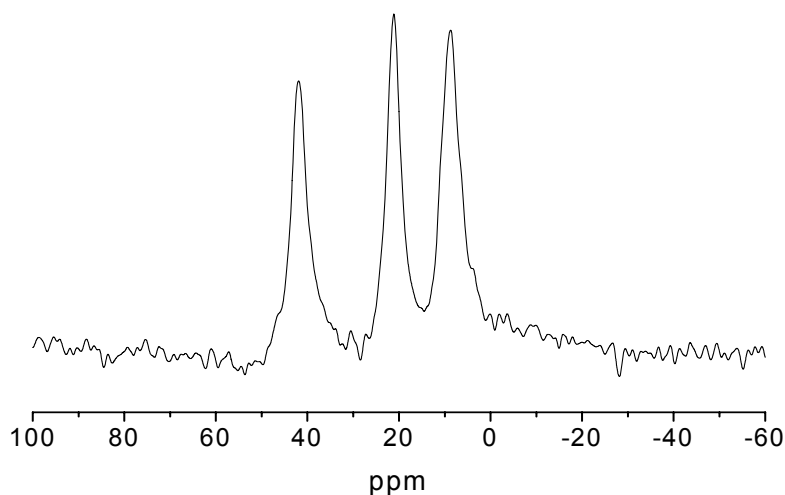


Figura 25. A Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C da sílica Sil-AMPTG.

O espectro da sílica gel ativada (Figura 25) mostrou três picos identificados em  $-93,2$  ppm correspondente ao átomo de silício que se encontra ligado a dois grupos  $-OH$  e à outros dois grupos siloxanos. Um outro pico mais intenso em  $-101$  ppm relativo à presença de silício ligado a um grupo  $-OH$  e outros três grupos siloxanos atribuído ao silanol livre ou ainda atribuído a um silício do tipo ligado. Finalmente o deslocamento químico em  $-110$  ppm foi

relacionado ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos [64, 65]. O espectro de  $^{29}\text{Si}$  do composto Sil-AMPTG está na Figura 26. Verifica-se o aparecimento de novos picos associados à molécula do organossilano em diferentes vizinhanças químicas [64, 65], o que confirma a imobilização do organossilano na matriz da sílica.

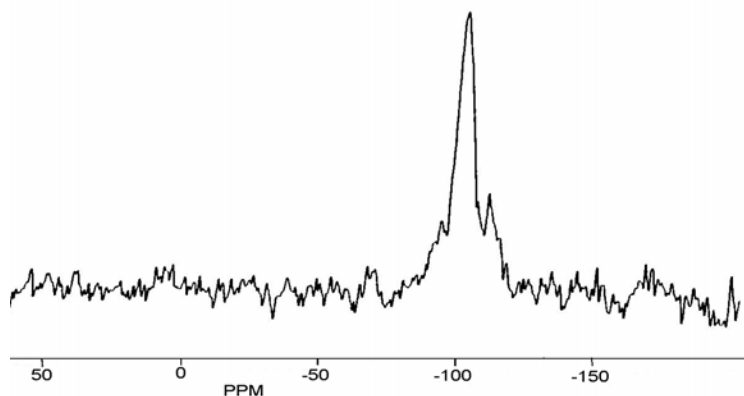


Figura 26. Espectro de  $^{29}\text{Si}$  sílica gel ativada

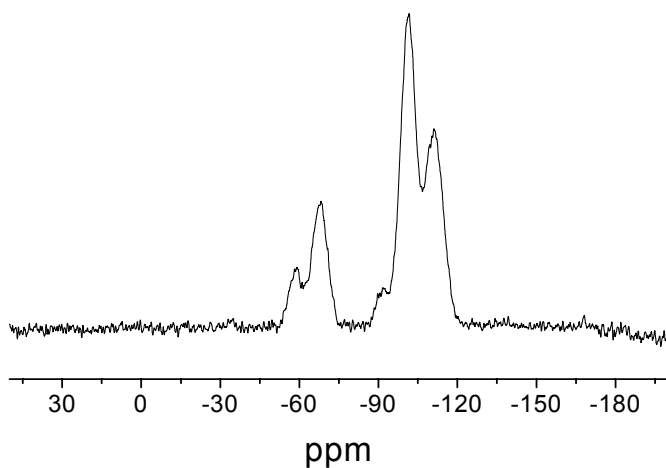


Figura 27. Espectro de  $^{29}\text{Si}$  sílica funcionalizada (Sil-AMPTG)

Os picos em -59 e -68 ppm foram atribuídos às estruturas do tipo (b) e (c) respectivamente, ou seja, bidentado e tridentado [62, 63], ilustrado na Figura 27. O pico em –

100 ppm e 110 ppm foram atribuídos aos grupos silanóis do tipo isolado e ao silício dos grupos siloxanos, respectivamente [62, 63].

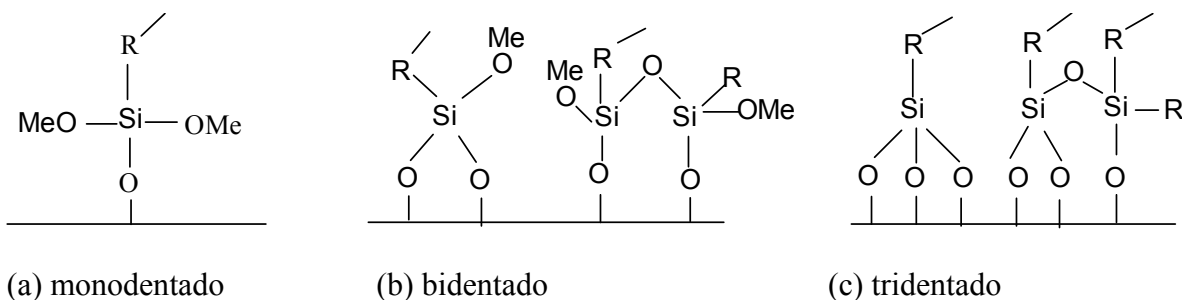


Figura 28. Tipos das principais vizinhanças químicas dos átomos de silício de alcossilanos imobilizados.

A tentativa de imobilizar o novo agente sililante AMPTG na superfície da sílica nos levou a uma nova rota de ancoramento de agentes sililantes, utilizando água como solvente e a temperatura ambiente.

### 4.3 Formação das sílicas mesoporosas

A partir dos dois agentes sililantes obtidos da reação entre os silanos nitrogenados e o ácido tioglicólico AMPTG e APENTG, foram sintetizadas sílicas mesoporosas por copolimerização com TEOS em presença de dodecilamina, originando dois sólidos brancos após a retirada do direcionador.

#### 4.3.1. Análise elementar

Os dados de CHN para as sílicas mesoporosas estão na Tabela 3. Os dados indicam altos teores de CHN para o sólido SiITG1 comparado com SiITG2. As relações C/N são concordantes com a presença de uma molécula de ácido tioglicólico para cada nitrogênio do agente sililante, e sugerem que a estrutura do grupo ancorado é mantida após a formação da sílica mesoporosa.



**Tabela 3.** Teores de C, H e N resultantes da análise elementar e relação C/N experimental (teórica) das sílicas mesoporosas.

| Superfície | Carbono (C) |        | Hidrogênio (H) |        | Nitrogênio (N) |        | C/N (teo) |  |
|------------|-------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|-----------|--|
|            | %           | mmol/g | %              | mmol/g | %              | mmol/g |           |  |
| SiITG1     | 6,92        | 5,77   | 2,44           | 1,87   | 1,33           | 4,6    | (5,0)     |  |
| SiITG2     | 7,96        | 6,63   | 1,95           | 2,95   | 2,11           | 3,5    | (3,2)     |  |

#### 4.3.2 Área superficial

As medidas de área superficial pelo método BET resultaram em 650 e 610 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para SiITG1 e SiITG2, respectivamente. Os altos valores sugerem a formação das sílicas mesoporosas. O valor inferior para a SiITG2 pode está associado ao tamanho da cadeia orgânica do agente sililante que impede o acesso do nitrogênio. Esses dados estão representados na figura 28.

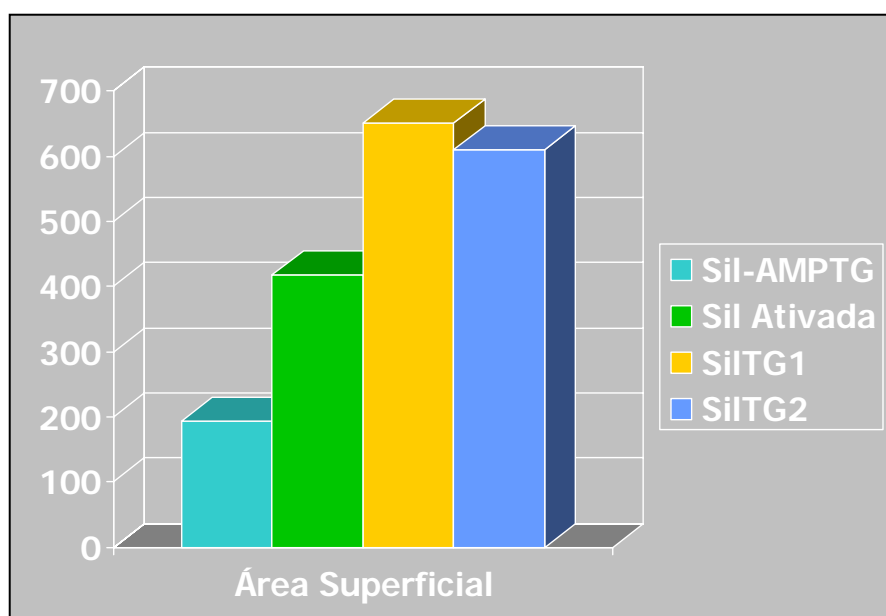


Figura 29. Dados de área superficial das sílicas obtidas.

### **4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho**

Os materiais caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho apresentados na figura 29, mostram as bandas típicas da estrutura inorgânica e as bandas de baixa intensidade em 2900 e 2880  $\text{cm}^{-1}$  relativas aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos C-H. Esses dados indicam a presença dos grupos orgânicos imobilizados nos poros da sílica.

As matrizes apresentaram absorções em 960 (SiITG1) e 951  $\text{cm}^{-1}$  (SiITG2), atribuídas à deformação do grupo Si – OH dos silanóis da superfície e em 1074 (SiITG1) e 1070  $\text{cm}^{-1}$  (SiITG2) atribuídas ao estiramento simétrico do grupo Si–O– Si. Outras bandas se encontram em 2936 (SiITG1) e 2939  $\text{cm}^{-1}$  (SiITG2), referentes ao estiramento C-H de grupos metileno das matrizes. As bandas em 1537 e 1470  $\text{cm}^{-1}$  se referem à deformação N–H presentes em SiITG1 e SiITG2, respectivamente. As bandas devido os estiramentos simétrico e assimétrico de amina primária deveriam aparecer entre 3480 e 3420  $\text{cm}^{-1}$ , não sendo possível a observação devido às bandas de estiramento O – H da água com máximo em 3500  $\text{cm}^{-1}$ . As absorções estão resumidas nas Tabelas 4 e 5.

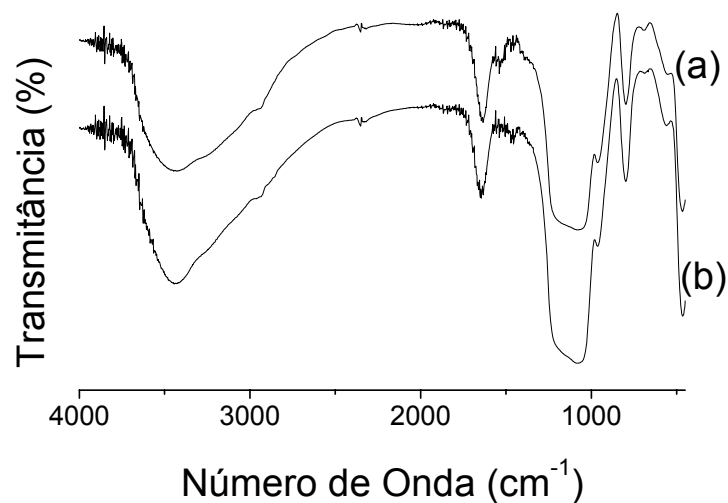


Figura 30. Espectros de absorção na região do infravermelho das sílicas (a) SiITG1 e (b) SiITG2.

**Tabela 4.** Principais bandas de absorção na região do infravermelho da sílica SiITG1.

| Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Bandas   |
|-------------------------------------|--|
| 960                                 | $\delta$ do grupo Si–OH                                      |
| 1074                                | $\nu$ simétrico do grupo Si–O–Si                             |
| 1537                                | $\delta$ do grupo N–H  |
| 1637                                | $\delta$ angular do grupo O–H                                |
| 2936                                | $\nu$ do grupo C–H   |
| 3440                                | $\nu$ N–H de amina primária<br>(encoberta pela banda de O–H) |

**Tabela 5.** Principais bandas de absorção na região do infravermelho da sílica SiITG2

| Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Bandas   |
|-------------------------------------|--|
| 951                                 | $\delta$ do grupo Si–OH                                      |
| 1070                                | $\nu$ simétrico do grupo Si–O–Si                             |
| 1470                                | $\delta$ do grupo N–H  |
| 1643                                | $\delta$ angular do O–H                                      |
| 2939                                | $\nu$ do grupo C–H   |
| 3440                                | $\nu$ N–H de amina primária<br>(encoberta pela banda de O–H) |

#### 4.3.4 Termogravimetria

As sílicas foram caracterizadas por termogravimetria conforme ilustrado nas Figuras 30 e 31.

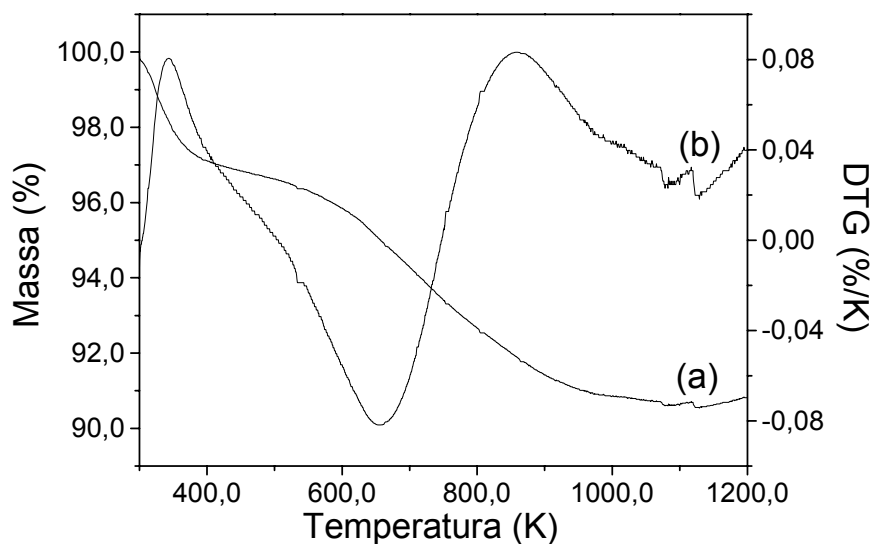


Figura 31. Curva termogravimétrica e sua derivada da matriz SiITG1.

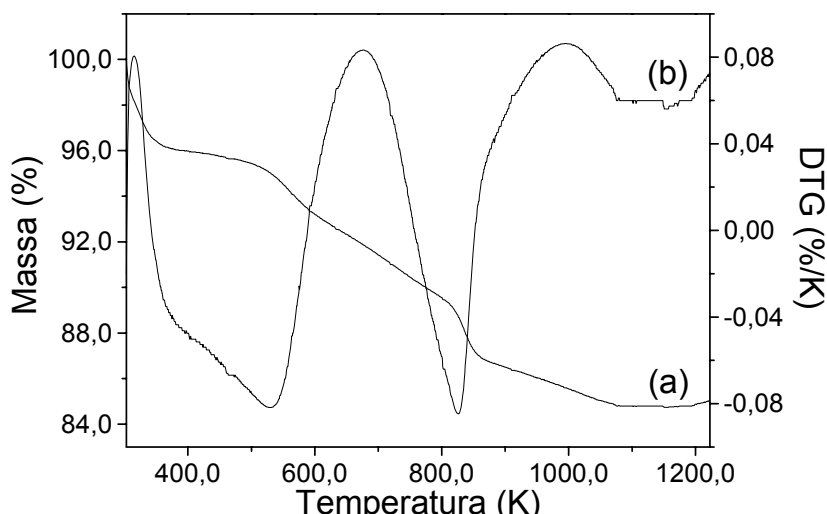


Figura 32. Curva termogravimétrica e sua derivada da matriz SiITG2.

A perda de massa total entre 298 e 1200 K para sílica SiITG1 foi de 9,5% em duas etapas: 298 – 857 K relativa a saída de água adsorvida, condensação de grupos OH e decomposição dos grupos orgânicos e 857 – 1200 K relativa a condensação de grupos OH. Para a matriz SiITG2 a perda total foi de 15,24% em três eventos: 298 – 677 K relativa a perda de água, condensação de silanóis e perda dos grupos orgânicos, 677 – 991 K atribuída a saída de grupos orgânicos remanescentes e condensação de OH, e finalmente entre 971 – 1200 K devido a condensação de OH remanescentes. A termogravimetria mostrou uma maior perda de massa para SiITG2, com cadeia orgânica maior, comparando com a sílica SiITG1 sendo esses dados concordantes com os resultados de CHN.

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As fotomicrografias das sílicas são apresentadas nas Figuras 32 e 33 apresentam a formação de uma fase bem definida com morfologia esférica independentemente do tipo de silano utilizado. Por outro lado, observa-se a presença de agregados de tamanhos variados da faixa nano a micrométrica, sugerindo que não

há uniformidade no tamanho das partículas obtidas. Vale destacar que esse tipo de formação pode está associado ao processo de síntese, devido principalmente à agitação mecânica utilizada. As amostras não foram submetidas a nenhum tipo de seleção ou controle mecânico de tamanho de partícula.

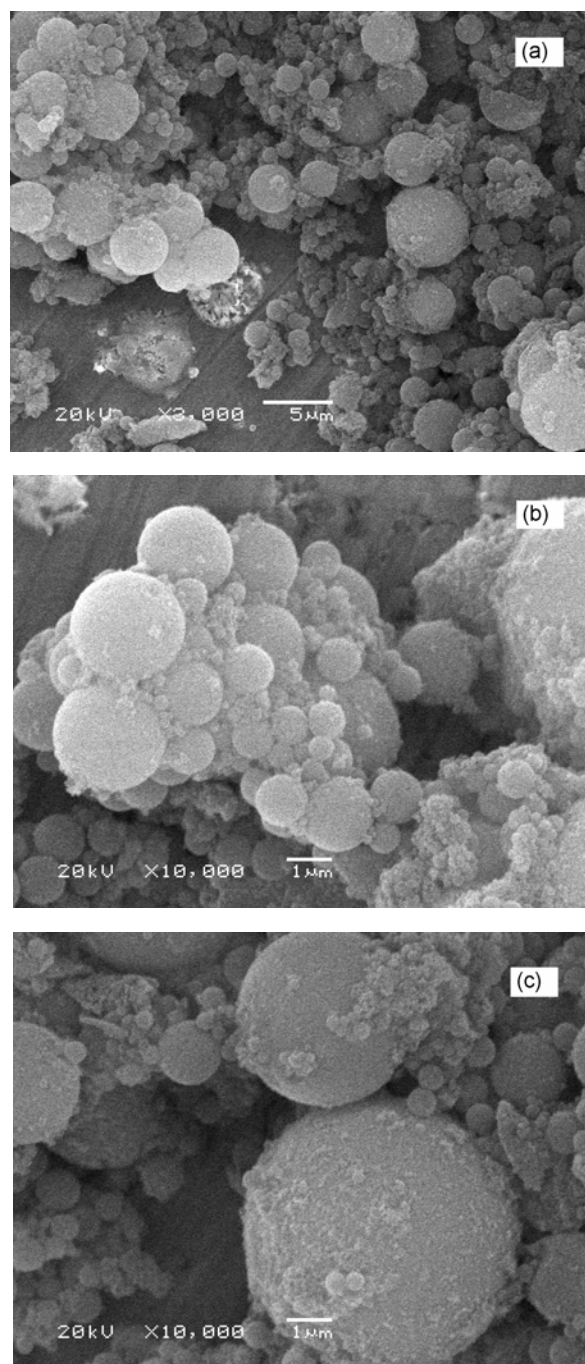


Figura 33. Fotomicrografias eletrônicas de varredura referentes ao material SiITG1, com ampliações de 30000 (a) e 10000 vezes (b e c).

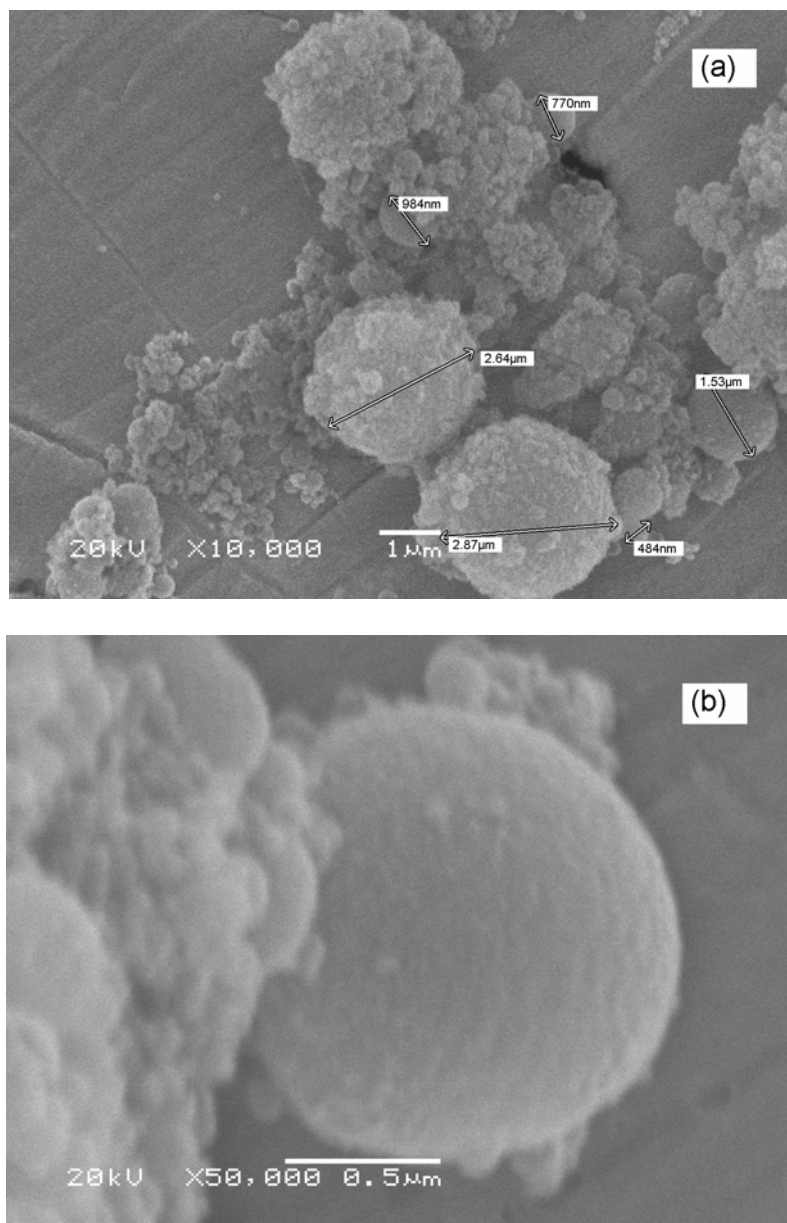


Figura 34. Fotomicrografias eletrônicas de varredura referentes ao material SiITG2, com ampliações de 100000 (a) e 50000 vezes (b).

#### 4.3.6 Difractometria de Raios-X

Os dados de difração de raios X são apresentados na Figura 34, apresentando dois picos alargados em  $4,3^\circ$  e  $22,45^\circ$  relativos a distâncias interplanares de 2052 e 400 pm. Esses resultados sugerem a formação de sólidos com baixa cristalinidade, porém condizentes com os difratogramas de sílicas mesoporosas [66].

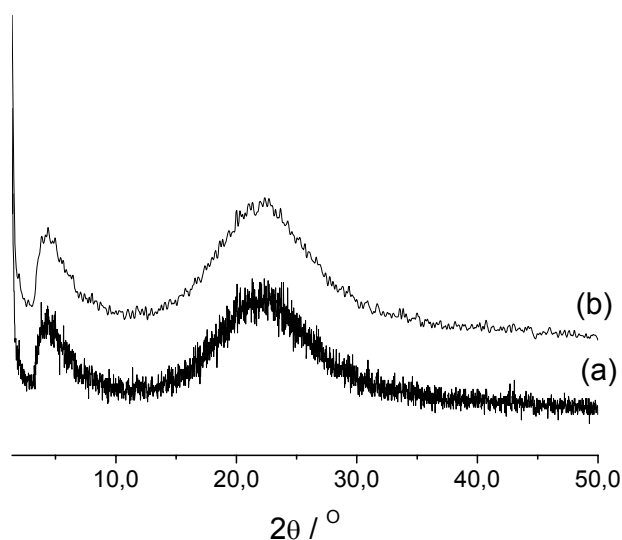


Figura 35. Dados de difratometria de raios-X para as sílicas (a) SiITG1 e (b) SILTG2.

#### 4.4 Ensaios de adsorção com os materiais

O ácido tioglicólico e seus derivados são bastante utilizados em indústrias cosméticas como ingrediente ativo para tratamento de cabelos [67] e depilação, como agentes antibacteriana e antimicrobiana [68]. Estes compostos encontram uso ainda nas indústrias como agentes estabilizantes de PVC, sendo um intermediário reativo muito útil [69]. Como o grupo tiol do ácido tioglicólico e seus derivados formam ligações fortes com cátions metálicos, esse aspecto estrutural tem levado à aplicação desses compostos em vários ramos da química [70, 71].

Estas superfícies modificadas contêm centros básicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, potencialmente favoráveis para utilização como quelante na adsorção de cátions metálicos. A



habilidade desses materiais de extrair cátions divalentes como cobre, níquel e cobalto, em solução aquosa foram avaliados através de isoterma de adsorção. As isotermas que envolvem a adsorção desses cátions nos compostos Sil-AMPTG estão apresentados na Figura 35.

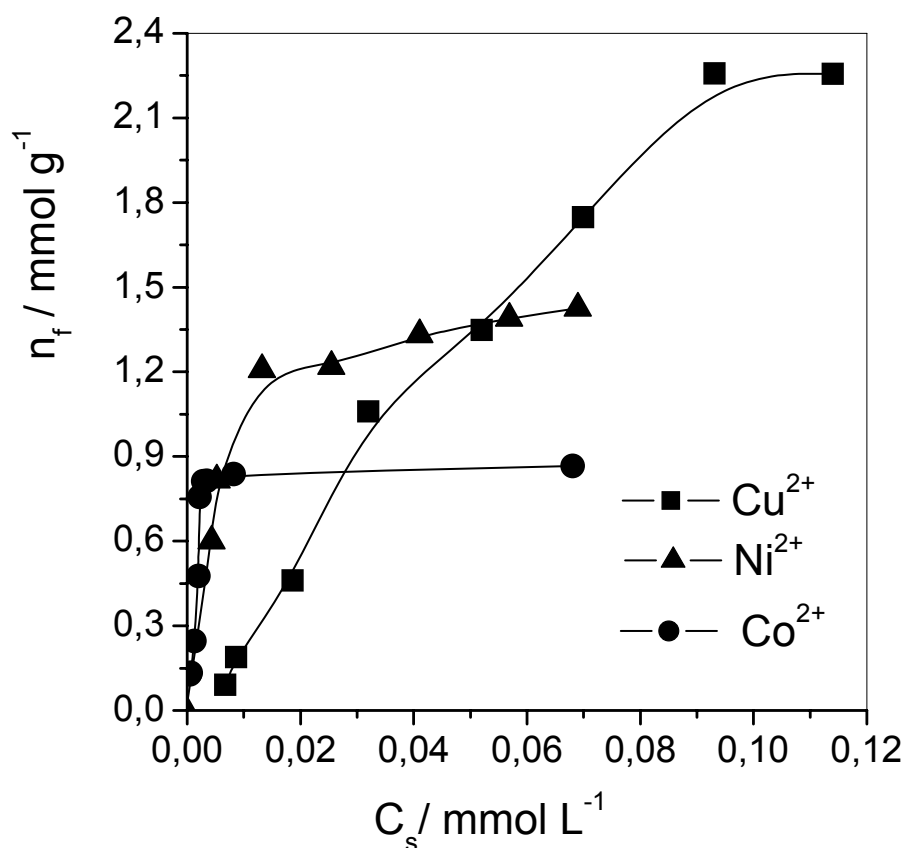


Figura 36. Isotermas de adsorção dos cloretos divalentes de cobre, níquel e cobalto sobre o material Sil-AMPTG em solução aquosa a  $298,15 \pm 1\text{k}$ .

A interação dos cátions divalentes nesta matriz mostrou que a sílica Sil-AMPTG adsorve facilmente, seguindo a ordem cobre(II), níquel(II) e finalmente o cobalto(II). O número de mols fixos,  $n_f$ , adsorvidos nessa superfície foram: 2,26, 1,50 e 0,89 mmol por grama de sílica para Cu(II), Ni(II) e Co(II), respectivamente. Este comportamento de adsorção foi relacionado ao volume de hidratação [72] dos cátions divalentes cujos valores são  $169,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  para o  $\text{Co}^{2+}$  e  $147,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Nota-se que os íons que têm maior volume de hidratação, na maioria dos casos estudados, apresentam uma menor adsorção. A grande quantidade de moléculas de água

aglomeradas ao redor dos cátions impede o acesso dos mesmos aos centros básicos, para coordenar-se com os grupos pendentes na superfície do suporte. Nota-se assim, que o cobalto seria o cátion com maior dificuldade em atingir o centro básico.

As sílicas mesoporosas interagiram com sais de cobalto e níquel em solução aquosa conforme Figuras 36 e 37.

Pelos perfis das isotermas, observa-se um aumento gradativo no grau de cobertura de cátions, à medida que aumenta a concentração da solução metálica. Essas isotermas estão de acordo com o modelo proposto por Langmuir. Visto que esses cátions foram extraídos facilmente em solução aquosa, utilizando as matrizes SiITG1 e SILTG2, é possível estabelecer, em princípio, a seguinte ordem de prioridade de extração na mistura desses dois metais em solução: níquel > cobalto. Tal ordem, provavelmente, está associada à dureza desses cátions divalentes em solução aquosa, representada por um parâmetro cuja grandeza expressa que quanto menor for o valor de adsorção, mais duro é o ácido correspondente [72]. Neste caso para níquel e cobalto os valores foram -0,11 e -0,18, respectivamente [72]. Essa seqüência de adsorção pode também estar associada ao volume de hidratação dos cátions, que são 147,8 para o níquel e 169,6 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> para o cobalto. A baixa capacidade de adsorção do cobalto talvez esteja relacionada assim ao grande volume de hidratação, que obstrui a entrada dos íons nos poros da sílica, conseqüentemente, diminuindo o número de cátions adsorvidos. A estabilidade dos complexos formados na matriz mesoporosa no instante em que o cátion metálico é adsorvido, deve ser também considerada como um dos fatores responsáveis pela maior ou menor cobertura dos grupos na matriz.

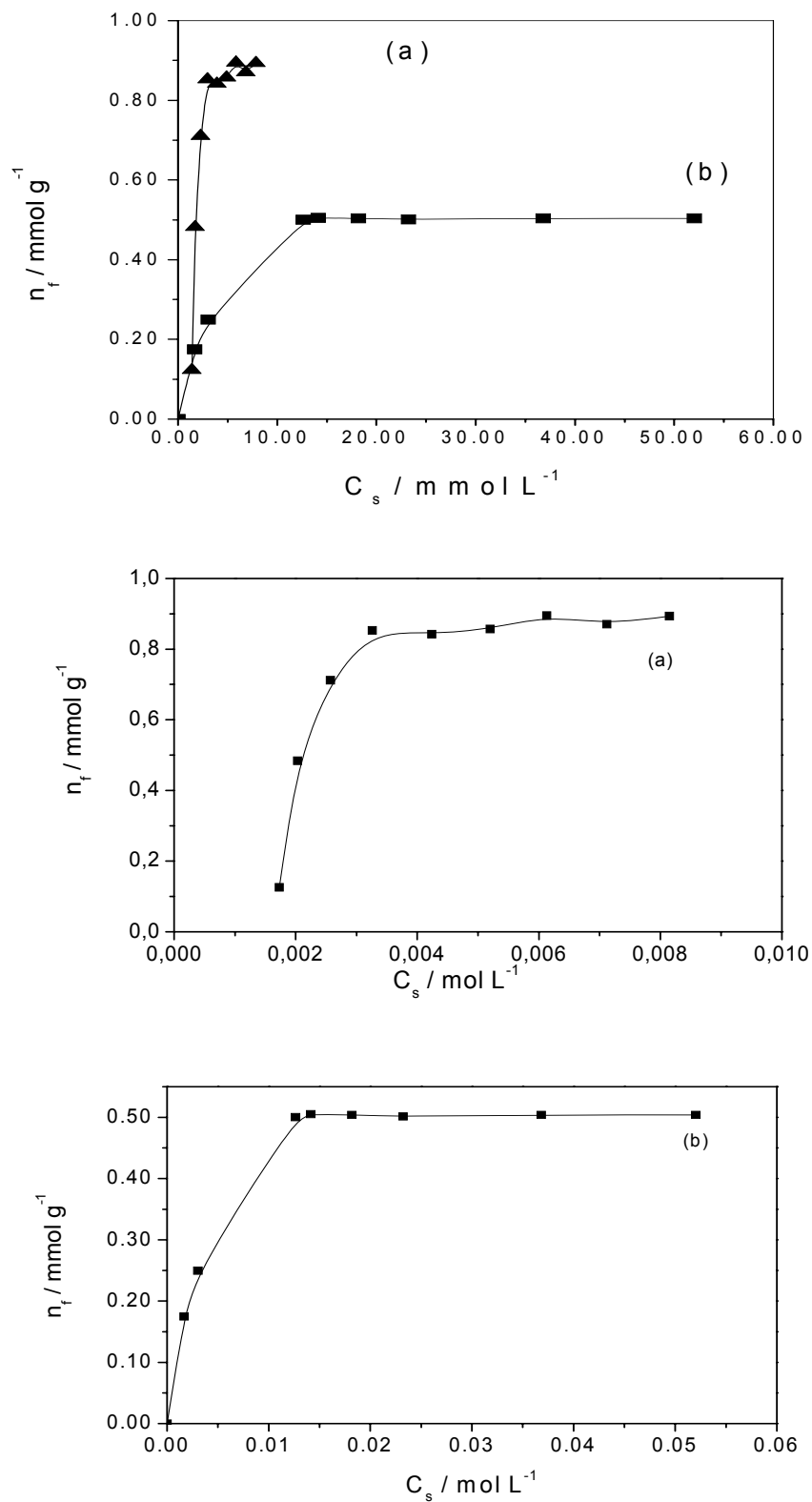


Figura 37. Isotermas de adsorção dos cátions divalentes de níquel (a) e cobalto (b) em solução aquosa na superfície da sílica mesoporosa SiITG1 a 298 K.

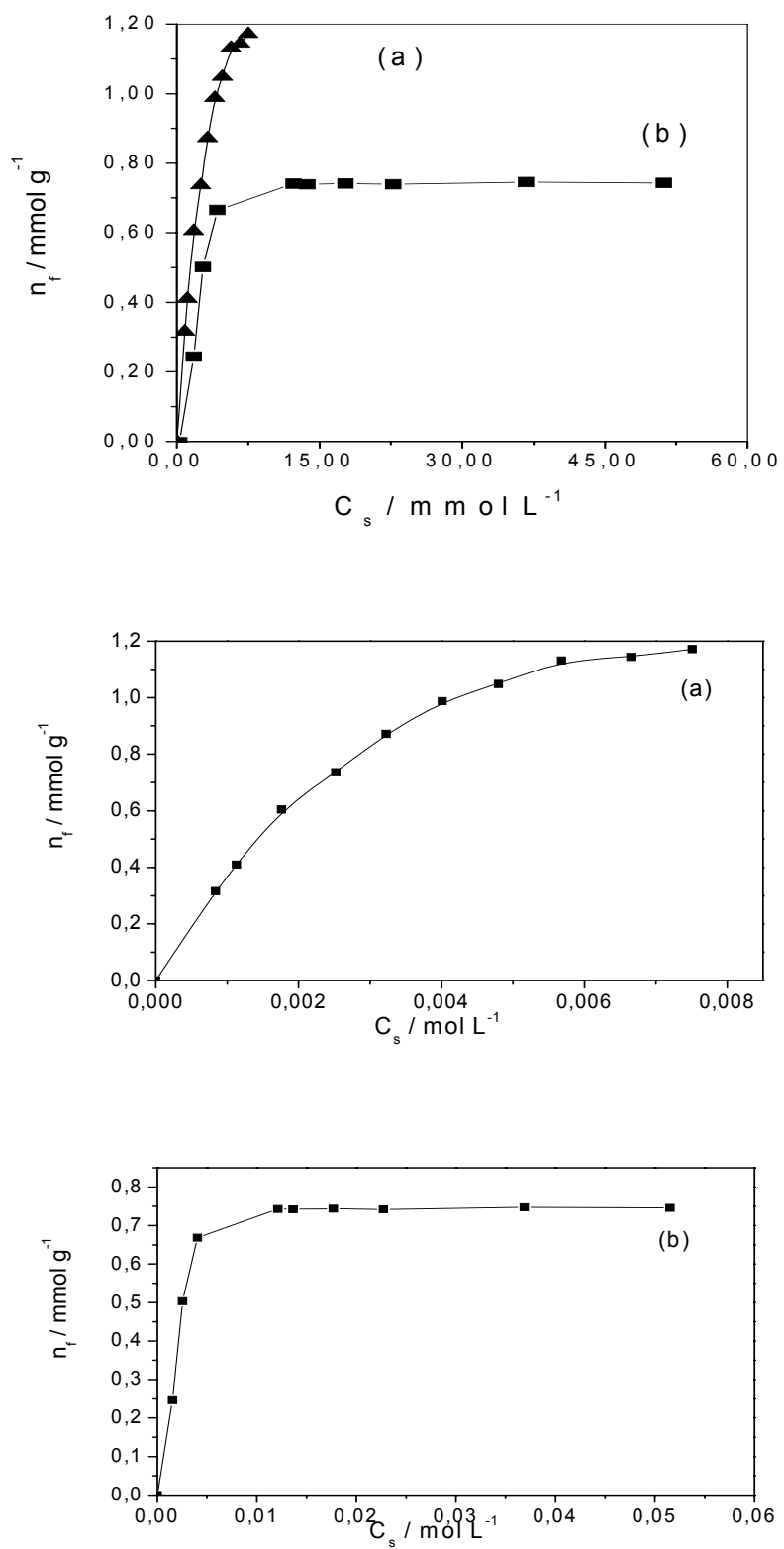


Figura 38. Isothermas de adsorção dos cátions divalentes de níquel (a) e cobalto (b) em solução aquosa na superfície da sílica mesoporosa SiITG2 a 298 K.

#### 4.4 Calorimetria

Os processos interativos envolvendo as sílicas mesoporosas e íons metálicos foram acompanhados calorimetricamente no sentido de entender melhor as reações que acontecem na interface sólido/liquido. É importante ressaltar que este tipo de processo envolve muitas vezes um conjunto de reações de natureza complexa. Nesse sentido, vários mecanismos e modelos têm sido propostos para explicar as observações experimentais para os processos adsorptivos. Os três mecanismos de adsorção mais comuns podem ser identificados como:

a) Reações com formação de ligação coordenada, na qual a adsorção ocorre através da complexação do metal dissolvido com o suporte ocorrendo, em geral, em um pH muito baixo. Este mecanismo foi proposto para a adsorção do ânion hexacloroplatina no suporte de alumina por vários autores [73, 74].

b) Interações químicas entre os complexos metálicos e os centros ativos específicos do suporte sólido incluindo três modelos: complexação da superfície, troca iônica e sítios ligantes.

c) adsorção física, onde se assume que a interação entre íons metálicos ou complexos metálicos na superfície do sólido seja puramente física. É presumido que as cargas da superfície estão balanceadas por um número igual de cargas dos complexos metálicos, em uma região adjacente à da superfície sólida.

Neste trabalho, o segundo mecanismo é o mais apropriado para descrever a interação metal/suporte durante o processo de adsorção.

Os dados termoquímicos referentes aos processos interativos são apresentados na Tabela 6. Os valores de energia livre indicam que os processos são favoráveis, seguindo a ordem  $Ni^{2+} > Co^{2+}$  para ambos os sólidos. A influência de vários parâmetros que contribuem para os valores obtidos foi investigada. Assim foi observado que a principal contribuição pode ser relacionada aos dados de energia livre de solvatação dos íons metálicos, porque os processos interativos devem envolver a desidratação do cátion. Baseando-se nisso, observou-se uma correlação

entre os valores de energia livre dos processos e a energia livre de hidratação dos íons. Esse argumento está suportado pela consideração de que para o sistema com níquel, que apresenta a mais baixa energia livre de hidratação do íon ( $-2096 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), a energia livre da interação foi o mais alto ( $-46,5 \pm 0,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) em SiITG1. Por outro lado, o valor obtido para o cobalto de  $36,4 \pm 0,20 \text{ kJ mol}^{-1}$  está em direção oposta e apresenta a mais baixa energia livre de hidratação do íon que é  $-2010 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Com relação aos valores de entropia, todos os sistemas apresentaram valores positivos, que são consistentes com reações favorecidas.

Uma observação importante é que devido à natureza da reação global envolver uma reação na superfície externa e nos canais das sílicas, fica muito complicada a interpretação dos resultados entálpicos, como também inferir qual das contribuições estão sendo mais significativas no valor final dos valores determinados.

Tabela 6. Dados termoquímicos obtidos por titulação calorimétrica para os processos de interação de nitratos divalentes de cobre e níquel com sílicas mesoporosas modificadas a 298 K em solução aquosa.

| Matriz | Metal (II) | $-\Delta H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ | $-\Delta G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ | $\Delta S \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$ | r       |
|--------|------------|--|--|---|---------|
| SiITG1 | Ni         | $0,24 \pm 0,06$                          | $46,5 \pm 0,1$                           | $235 \pm 1$   | 0,99981 |
|        | Co         | $0,60 \pm 0,04$                          | $36,4 \pm 0,2$                           | $120 \pm 1$   | 0,99747 |
| SiITG2 | Ni         | $0,13 \pm 0,01$                          | $33,7 \pm 0,1$                           | $112 \pm 1$   | 0,93545 |
|        | Co         | $0,23 \pm 0,01$                          | $31,8 \pm 0,5$                           | $105 \pm 1$   | 0,97783 |

## 5.0 CONCLUSÃO

O presente trabalho baseou-se na síntese de sílicas modificadas com grupos orgânicos básicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre para uso como adsorventes para cátions metálicos em solução aquosa. As diversas reações e o conjunto de caracterizações efetuadas permitiram concluir que:

1) A imobilização do AMP na superfície da sílica gel foi efetuada utilizando-se água como solvente, uma maneira econômica e que não polui o meio ambiente. Isto foi possível porque a molécula de ácido tioglicólico comportou-se como catalisador.

2) A síntese do novo agente sililante AMPTG foi efetuada utilizando-se o agente sililante AMP como molécula precursora, juntamente com a molécula de TG no processo sol-gel. Este material forma uma espécie de sólido após poucas horas de preparação conforme as caracterizações por análise elementar, medida da área superficial, espectroscopia de infravermelho e RMN de  $^{13}\text{C}$  e de  $^{29}\text{Si}$ .

3) A caracterização da sílica Sil-AMPTG por análise elementar, medida da área superficial, espectroscopia de infravermelho e RMN de  $^{13}\text{C}$  e de  $^{29}\text{Si}$  são similares aos encontrados na literatura para a sílica aminopropil.

4) O material Sil-AMPTG possui grande habilidade em adsorver cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto em solução aquosa.

5) As sílicas mesoporosas SilTG1 e SilTG2 foram obtidas a partir dos agentes sililantes nitrogenados AMP e APEN e ácido tioglicólico cuja reação com TEOS originou sílicas mesoporosas de estrutura hexagonal.

6) As sílicas SilTG1 e SilTG2 possuem área superficial em torno de 650 e 610  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Elas apresentam áreas maiores que a sílica gel utilizada para sintetizar a Sil-AMPTG. Estas sílicas apresentam morfologia esférica.

7) A análise termogravimétrica mostrou uma maior perda de massa para SilTG2, cuja cadeia orgânica é de tamanho superior comparando com a da sílica SilTG1, cujos dados são concordantes com os de CHN.

8) A interação dos cátions divalentes com a matriz Sil-AMPTG mostrou que essa sílica adsorve facilmente, seguindo a ordem cobre(II), níquel(II) e finalmente o cobalto(II).

Os números de moles fixos,  $n_f$ , adsorvidos nessa superfície foram: 2,26, 1,50 e 0,89 mmol por grama de sílica para Cu(II), Ni(II) e Co(II), respectivamente.

9) As matrizes SiITG1 e SiITG se mostraram bons adsorventes para íons de níquel e cobalto em solução aquosa, cuja intensidade de adsorção foi superior para o níquel em ambos os sólidos.

10) Os dados termoquímicos de energia livre de Gibbs foram  $-46,5 \pm 0,1$  e  $-36,4 \pm 0,2$  para níquel e cobalto em SiITG1. Enquanto para o sólido SiITG2, os valores obtidos para a mesma seqüência de íons foram  $-33,7 \pm 0,1$  e  $-31,8 \pm 0,5$ . Este conjunto de dados termoquímicos obtidos sugere processos espontâneos calorimetricamente.

11) A síntese propostas das sílicas modificadas organicamente quer seja pela rota heterogênea ou pelo método sol-gel sugere a grande versatilidade dos agentes sililantes. No entanto, a obtenção dos agentes partindo-se dos silanos aminados e ácido tioglicólico conforme foi realizada, ainda envolve grande habilidade no manuseio dos mesmos. Isso se deve ao fato que o envelhecimento dos compostos forma novas estruturas resultantes de uma polimerização in situ.



## 6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Degens, E.D., in Topics in Current Chemistry vol. 64, Inorganic Biochemistry, Springer-Verlag, New York, 1976.
2. Iler, R.K., *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, New York, **1979**.
3. Christy, A. A., Egeberg, P. K. Quantitative determination of surface silanol groups in silicagel by deuterium exchange combined with infrared spectroscopy and chemometrics, *Analyst*, 130, **2005**, 738 - 744
4. Zhuravlev, L. T., The surface chemistry of amorphous silica: Zhuravlev model, *Colloids Surf., A*, Vol. 17310, **2000**, 1-38.
5. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359, **1992**, 710.
6. Farias, R.F., Airoidi, C., Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 53, **1998**, 751-756.
7. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114, **1992**, 10834.
8. Prado, A. G. S., Airoidi, C., Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous silicas, *J. Mater. Chem.*, 12, **2002**, 3823.
9. Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves, *Science*, 267, **1995**, 865.

10. Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants, *Science*, 269, **1995**, 1242.
11. Choudhary, V.R., Mantri, K., Temperature programmed desorption of toluene, p-xylene, mesitylene and naphthalene on mesoporous high silica MCM-41 for characterizing its surface properties and measuring heats of adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.*, 40, **2000**, 127.
12. Stucky, G.D., Q. Huo, A. Firouzi, B.F. Chmelka, S. Schacht, I.G. Voigt-Martin, Schüth, F., Directed synthesis of organic/inorganic composite structures, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 105, **1997**, 3.
13. Martins, L., Cardoso, D., Aplicação Catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas, *Quim. Nova*, 29, **2006**, 358.
14. A. Sayari, Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves, *Chem. Mater*, 8, **1996**, 1840.
15. A. Corma, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chem. Rev.*, 97, **1997**, 2373.
16. Park, M. S., Xang, G. X., Kang, Y. M., Kim, S. Y., Liu, H. K., Dou, S. X., Mesoporous organo-silica nanoarray for energy storage media, *Electrochem. Commun.*, 9, **2007**, 71.
17. A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodén, Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates - Nanoscopic Reactors Coming of Age, *Adv. Mater.*, 12, **2000**, 1403.
18. D.E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P.A. Jacobs, Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Catalysts for Selective Organic Transformations, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 3615.

19. A. Stein, Synthesis and Magnetic Behavior of Periodic Nickel Sphere Arrays, *Adv. Mater.* 15, **2003**, 763.
20. Hao, Z., Guo, B., Liu, H., Gan, L. Xu, Z., Chen, L., Synthesis of mesoporous silica using urea–formaldehyde resin as an active template, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 351.
21. Bois, L., Bonhommé, A., Ribes, A., Pais, B., Raffin, G., Tessier, F., Functionalized silica for heavy metal ions adsorption, *Colloids Surf., A*, **2003**, 221.
22. Huang, L., Xiao, H., Ni, Y., Cationic MCM-41: synthesis, characterization and sorption behavior towards aromatic compounds, *Colloids Surf., A*, 247, **2004**, 129.
23. Faria, A. M., Maldaner, L., Santana, C. C., Jardim, I. C. S. F., Collins, C. H., Poly(methyltetradecylsiloxane) immobilized onto silica for extraction of multiclass pesticides from surface waters, *Anal. Chim. Acta*, 582, **2007**, 34.
24. Soler-Illia, G. J. A. A., Sanchez C., Lebeau, B., Patarin, Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures, *Chem. Rev.*, (102) 11, **2002**, 4093.
25. Luo, J-T., Wen, H-C., Chang, Y-M., Wu, W-F., Chou, C-P., Mesoporous silica reinforced by silica nanoparticles to enhance mechanical performance, *J. Colloid Interface Sci.*, 305, **2007**, 275.
26. Liu, Z., Lindner, E., Mayer, H. A., Applications of Sol-Gel-Processed Interphase Catalysts, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 3543.
27. Mottola, H. A. and Steimetz, J. R., Eds., *Chemically modified surfaces*, Elsevier, Ney York, **1992**.
28. Machado Jr., R. S. A., Fonseca, M. G., Arakaki, L. N. H., Espinola, J. G. P., Oliveira, S. F., Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers

on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions, *Talanta*, 63, **2004**, 317–322.

29. E. Péré, H. Cardy, V. Latour, S. Lacombe, Low-temperature reaction of trialkoxysilanes on silica gel: a mild and controlled method for modifying silica surfaces”, *J. Colloid Interface Sci.*, 281, **2005**, 410–416.

30. Boutet, S., Jousseume B., Toupance, T., Biesemans, M., Willem, R., Labrugère C., Delattre, L., “Functionalization of Silica Gel with Organotrialkynyltins: New Method of Covalent Attachment of Organic Groups on Silica Gel”, *Chem. Mater.*, 17, **2005**, 1803-1811.

31. Augusto Filha, V. L. S., Wanderley, A. F., Sousa K. S. de, Espínola, J. G. P., Fonseca, M. G., Arakaki, T., Arakaki, L. N. H., “Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel”, *Colloids Surf. A*, 279, **2006**, 64–68

32. Arakaki, L. N. H., Alves, A. P. M., Filho, E. C. S., Fonseca, M. G., Oliveira, S. F. , Espínola, J. G. P., Airoidi C., “Sequestration of Cu(II), Ni(II), and Co(II) by ethyleneimine immobilized on silica”, *Thermochim. Acta*, 453, **2007**, 72–74

33. Augusto Filha, V. L. S., SILVA, O. G., Costa, J. R., Wanderley, A. F., Fonseca, M. G., Arakaki, L. N. H., “Thermochemical data of divalent cations Zn, Cd and Hg onto silica gel surface modified with aminoethanethiol”, *J. Thermal Anal. Calorim.*, 87, **2007**, 621.

34. Stein, A.; Melde, B. J.; Schrodén, R. C., Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates - Nanoscopic Reactors Coming of Age, *Adv. Mater.* 12, **2000**, 1403.

35. Butterworth, A. J., Clark, J. H., Lambert, A., Macquarrie D. J., Tavener, S. J., Environmentally Friendly Catalytic Methods using Chemically Modified Surfaces, *Studies Surf. Sci. Cat.*, 108, **1997**, 523.

36. Ballini, R.; Bosica, G.; Fiorine, D.; Palmiere, A., Acyclic  $\alpha$ -nitro ketones: a versatile class of  $\alpha$ -functionalized ketones in organic synthesis, *Tetrahedron*, 61, **2005**, 8971.
37. Elings, J. A., Ait-Meddour, R., Clark, J. H., Macquarrie, D. J., Preparation of a silica-supported peroxy-carboxylic acid and its use in the epoxidation of alkenes, *Chem. Commun.*, **1998**, 2707
38. Mcgrath, M. P.; Sall E. D.; Tremont S. J.; Functionalization of Polymers by Metal-Mediated Processes, *Chem. Rev.* 95, **1995**, 381.
39. A.W. Adamson, "*Physical Chemistry of Surfaces*", Wiley, New York, **1990**.
40. M. Jaroniec and R. Madey, "*Physical Adsorption on Heterogeneous Solid*", Elsevier, New York, **1988**.
41. Fonseca, M. G., Oliveira, M. M., Arakaki, L. N. H., Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, *J. Hazard. Mater. B*, 137, **2006**, 288–292.
42. Parida, S. K., Dash, S., Patel, S., Mishra, B.K., Adsorption of organic molecules on silica surface, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 121, 77-110.
43. C.H. Gilles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.*, 47, **1974**, 755.
44. Lantenois S., Prélôt, B., Douillard, J., Szczodrowski, K., Charbonnel, M., Flow microcalorimetry: Experimental development and application to adsorption of heavy metal cations on silica, *Appl. Surf. Sci.*, **2007** in press.
45. Lam, K. F., Yeung, K. L., McKay, G., Selective mesoporous adsorbents for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-7}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  separation, *Microp. Mesop. Mater.*, **2007**, in press

46. Li, F., Du, P., Chen, W., Zhang, S., Preparation of silica-supported porous sorbent for heavy metal ions removal in wastewater treatment by organic–inorganic hybridization combined with sucrose and polyethylene glycol imprinting, *Anal. Chim. Acta*, 585, **2007**, 211–218
47. Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T., Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II), *Talanta*, 71, **2007**, 1075–1082
48. Djekić, T., van der Ham, A.G.J., de Haan, A.B., Evaluation of functionalized silicas for the adsorptive recovery of homogenous catalysts through interaction with the metal centre, *J. Chromatogr. A*, 1142, **2007**, 32–38.
49. Shylesh, S., Srilakshmi, C., Singh, A.P., Anderson, B.G., One step synthesis of chromium-containing periodic mesoporous organosilicas and their catalytic activity in the oxidation of cyclohexane, *Microp. Mesop. Mater.* 99, **2007**, 334.
50. Qu, R., Niu, Y., Sun, C., Ji, C., Wang, C., Cheng, G., Synthesis, characterization, and adsorption properties for metal ions of silica-gel functionalized by ester- and amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymer, *Microporous Mesoporous Mater.*, 97, **2006**, 58–65
51. Gao, B., An, F., Liu, K., Studies on chelating adsorption properties of novel composite material polyethyleneimine/silica gel for heavy-metal ions, *Appl. Surf. Sci.*, 253, **2006**, 1946–1952
52. Shylesh, S., Singh, A.P., Heterogenized vanadyl cations over modified silica surfaces: A comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous and amorphous silica supports, *J. Catal.*, 244, **2006**, 52–64

53. Filho, N. L. D., Carmo, D. R., Rosa, A. H., An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solution, *Electrochim. Acta*, 52, **2006**, 965–972
54. Passos, C. G., Ribaski, F. S., Simon, N. M., Santos Jr., A. A., Vaghetti, J. C. P., Benvenuti, E. V., Lima, E. C., Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4-azadecylsilica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 302, **2006**, 396–407.
55. Wu, Z., Xiang, H., Kim, T., Chun, M., Lee, K., Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane, *J. Colloid Interface Sci.*, 304, **2006**, 119–124.
56. Tsukagoshi, T., Kondo, Y., Yoshino, N., Protein adsorption on polymer-modified silica particle surface, *Colloids Surf. B*, 54, **2007**, 101–107.
57. Tsukagoshi, T., Kondo, Y., Yoshino, N., Preparation of thin polymer films with drug release and protein adsorption resistance, *Colloids Surf. B*, **in press**.
58. Karout, A., Chopard, C., Pierre, A. C., Immobilization of a lipooxygenase in silica gels for application in aqueous media, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 44, **2007**, 117–127.
59. Oh, C., Lee, J., Lee, Y., Lee, Y., Kim, J., Kang, H., Oh, S., New approach to the immobilization of glucose oxidase on non-porous silica microspheres functionalized by (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS), *Colloids Surf. B*, 53, **2006**, 225–232
60. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., “*Fundamentals of Analytical Chemistry*”, Saunders College Publishing, 7<sup>th</sup> ed., Philadelphia, **1996**.
61. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill T.C., “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*” Ed. Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, **1994**.

62. Airoidi, C., and Santos, M. R. M. C., Synthesis, characterization, chemisorption and thermodynamic data involving urea-immobilized sílica, *J. Mater. Chem.*, 4, 1479, **1994**.
63. Lin, Y., Fiskum, S., Yantase, W., Wu, H., Mattigod, S.W., Vorpapel, E., Fryxell, G.E., Raymond, K.N., Xu, J., Incorporation of Hydroxypyridinone Ligands into Self-Assembled Monolayers on Mesoporous Supports for Selective Actinide Sequestration, *Environ. Sci. Technol.* 39, **2005**, 1332.
64. Sindorf, D.W., Maciel, G. E., Solid-state NMR studies of the reactions of silica surfaces with polyfunctional chloromethylsilanes and ethoxymethylsilanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, **1983**, 3767.
65. Silva, C.R., Fonseca, M.G., Barone, J.S., Airoidi, C., Layered Inorganic-Organic Talc-like Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 14, **2002**, 175-179
66. Prado, A.G.S., Airoidi, A., Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous sílicas, *J. Mater. Chem.*, 12, **2002**, 3823.
67. Fang, J. L., Wu, Y., Han, K. P., Acceleration mechanism of thioglycolic acid for electroless nickel deposition, *Planting Surf. Finishing*, 84, **1997**, 91.
68. Armar, J. M., Modha, J. J., Parikh, A. R., *Indian J. Chem. Sect. B Org. Chem. Med. Chem.*, 440, **1998**, 3304,.
69. Pantias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I., Kontopoulos, R. A., Mecanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions, *Hydrometallurgy*, 42, **1996**, 257.
70. Liebeskind, L. S., Srogl, J. Savarin, C., Polanco, C., Bioinspired organometallic chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 74, **2002**, 115.
71. Dutta, S. K., MacConville, D. B., Yiangs, W. J., Antonovichi, P., Blank, A. B., Reactivity of Mo-O<sub>t</sub> Terminal Bonds toward Substrates Having Simultaneous Proton-



and Electron-Donor Properties: A Rudimentary Functional Model for Oxotransferase Molybdenum Enzymes, *Inorg. Chem.*, 36, **1997**, 2517.

72. Krestov, G.A., “*Thermodynamics of Solvation: Solution and Dissolution; Ions and Solvents; Structure and Energetics*”, Ellis Horwood, 1<sup>st</sup> ed., London, **1991**.

73. Spieker, W. A., Regalbuto, J. R., A Fundamental Model of Pt Impregnation onto Alumina, *Chemical Engineering Sci.*, 56, **2001**, 3491.

74. Regalbuto, J. R., Navada, A., Shahid, S., Bricker, M. L., Chen, Q., An Experimental Verification of the Physical Nature of Pt Adsorption onto Alumina, *J. Catalysis*, 184, **1999**, 335.