



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E
INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANTONIA FLÁVIA JUSTINO UCHÔA

SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA SBA 15 FUNCIONALIZADA
PARA TESTE DE SORÇÃO DE METAIS PESADOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FORTALEZA

2011

ANTONIA FLÁVIA JUSTINO UCHÔA

**SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA SBA 15 FUNCIONALIZADA
PARA TESTE DE SORÇÃO DE METAIS PESADOS**

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Química.

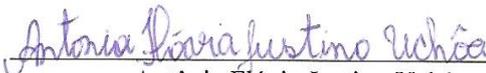
Orientador: Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Santos Dias

FORTALEZA

2011

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.



Antônia Flávia Justino Uchôa

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 21/07/2011

EXAMINADORES:



Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos
Universidade Federal do Ceará – UFC



Profa. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia-IFCE

U19s Uchôa, Antonia Flávia Justino
Síntese de sílica mesoporosa funcionalizada SBA 15 para teste de sorção de metais pesados / Antonia Flávia Justino Uchôa. – 2011. 93 f. : il. color., enc.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcelos
Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Santos Dias
Área de concentração: Química Inorgânica
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências. Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2011.

1. Metais pesados 2. Adsorção 3. Funcionalização 4. SBA-15 I. Vasconcelos, Luiz Constantino Grombone (Orient.) II. Dias, Francisco Santos III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Química IV. Título

Neste momento, alguém que
gostaria de estar comigo está ausente.
A lembrança da sua presença, o som da sua
voz, sopram suaves na memória,
num murmúrio triste de lamento e saudade.
Ele se foi num adeus eterno, mas está aqui,
lembrado, presente e amado.

A meu Pai (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Deus, desde o início desta caminhada tu estavas comigo. Dias e noites se passaram. Vitórias foram conquistadas. Derrotas foram superadas. Amizades foram criadas. Conhecimentos foram adquiridos...e agora que o objetivo foi alcançado, te agradeço e te ofereço humildemente a vida, o amor, a felicidade e enfim, a vitória deste momento.

De todas as pessoas que ajudaram a tornar este trabalho possível, eu gostaria de expressar a minha especial gratidão:

À minha mãe querida, Antonia Justino Uchôa, pela educação que me foi dada, pelo amor incondicional, pela dedicação em todos os momentos de minha vida.

À minha família pelo apoio, carinho e por me ajudar sempre em todas as necessidades.

Ao professor Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos, pela orientação, amizade, sugestões, por ter confiado no meu trabalho e por ter me ajudado a crescer durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Francisco Santos Dias, pela orientação, amizade, ajuda e pela dedicação na orientação da parte experimental, da síntese até a adsorção.

Ao professor Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes pela ajuda ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos, Jeann, Welton, Arcelina, Sandra, Marcos, Jardel, Elayne, Luelc, Rafael, pelos bons momentos compartilhados e pela amizade.

De modo especial, a minha amiga, Edneide Silva, pela colaboração e incentivo ao longo do curso.

Às professoras, Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo e Dra. Sandra de Aguiar Soares, pelo apoio, amizade e conhecimentos transmitidos.

Aos professores que participaram do exame de qualificação, Dra. Elisane Longhinotti, Dr. Antoninho Valentini e Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva, pelas sugestões dadas para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento por possibilitar a realização das análises de adsorção.

À professora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo pela cooperação, apoio e por possibilitar a realização de análises dos materiais.

Ao professor Ms. Vicente de Oliveira Sousa Neto pela grande ajuda na etapa final de desenvolvimento do trabalho, pela paciência, pelos ensinamentos e pela dedicação.

Aos colegas do laboratório de análise de traços, Cláudio e Nonato pela realização das análises e pela amizade.

À todos os meus professores da Universidade Federal do Ceará, do curso de Pós- Graduação em Química, pela contribuição no meu aperfeiçoamento acadêmico.

As funcionárias e amigas, Elis, Tereza, Nádia, Gilda, Sandra e Stefane pelas análises, amizade e profissionalismo.

Aos funcionários Orlando e Célia, da Coordenação da Pós-Graduação em Química, pelo pronto atendimento e serviços prestados com paciência e dedicação.

Ao meu amado esposo, Silvério Freitas de Sousa, por seu amor, incentivo constante e pela paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

À todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que o presente trabalho se tornasse realidade.

À CAPES pela concessão da bolsa, sem a qual não teria sido possível a realização do presente trabalho, e ao CNPQ pelo financiamento do projeto.

RESUMO

Sílicas mesoporosas do tipo SBA-15, funcionalizadas com amino ($-\text{NH}_2$) foram preparadas para o desenvolvimento de adsorventes de metais pesados em águas residuais. A funcionalização com grupos orgânicos tem sido realizada por dois métodos distintos, pós-síntese e co-condensação. Neste trabalho a matriz foi preparada por co-condensação e dois grupos orgânicos foram selecionados para serem incorporados aos sítios de grupos amino: cisteína ($\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$) e fenilisotiocianato ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NCS}$). Os materiais foram caracterizados por difração de raios X em baixo ângulo (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), RMN no estado sólido, Adsorção-dessorção de nitrogênio, análise térmica (TG/DTG) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR). O material híbrido SBA-15- NH_2 exibiu área superficial BET de $451 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume total de poros de $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$. FT-IR, RMN no estado sólido e TG/DTG confirmaram a incorporação das cadeias orgânicas da cisteína e fenilisotiocianato nos materiais. As análises indicaram que todas as amostras sintetizadas apresentaram estrutura hexagonal, característica dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15, com boa ordenação dos poros, elevada área superficial e estreita distribuição de tamanhos de poros. Todas as amostras modificadas foram submetidas a processos de sorção de íons Cu^{2+} . A capacidade de adsorção máxima foi de 21 mg/g para o material modificado com fenilisotiocianato. A isoterma de Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais e associado com o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu bem o processo cinético de adsorção. Os resultados sugerem que esses materiais podem ser usados como adsorventes para remoção de íons de metais traços em sistemas aquosos contaminados.

Palavras chaves: metais pesados, funcionalização, SBA-15, adsorção

ABSTRACT

SBA-15 Mesoporous silica functionalized with amine ($-NH_2$) has been prepared in this work for the purpose of the development of heavy metals adsorbents from wastewater. The functionalization with organic groups has been performed by two different methods, post-synthesis and co-condensation. In this work, the matrix was prepared by co-condensation. Two organic groups were selected to be incorporated with specific reaction sites containing amino groups, cysteine ($HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$) and phenylisothiocyanate (C_6H_5-NCS). The materials were characterized by X-ray Diffraction at low angle (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Nuclear Magnetic Resonance Solid State (NMR), Nitrogen adsorption-desorption (BET), Thermal Analysis (TG/DTG) and Spectroscopy of the Infrared (FT-IR). The hybrid material SBA 15- NH_2 exhibit BET surface area of $451\text{ m}^2/\text{g}$ and total pore volume $0,15\text{ cm}^3/\text{g}$. FT-IR, NMR, TG confirmed the incorporation of organic groups, cysteine and phenylisothiocyanate in the materials. The analysis indicated that all synthesized materials showed hexagonal structure, characteristic of mesoporous materials like SBA-15 with good ordering of the pores, high surface area and narrow pore size distribution. All modified samples were subjected of sorption processes of Cu^{+2} . The maximum adsorption capacity was 21 mg/g for the material modified with phenylisothiocyanate. The Langmuir isotherm model fitted well to the experimental data together of pseudo-second order model kinetic process of adsorption. The results suggest that these materials can be used as adsorbents to remove trace metal ions in contaminated aqueous systems.

Keywords: heavy metals, functionalization, SBA-15, adsorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da sílica mostrando (a) um possível poro, (b) um grupo siloxano, (c) um grupo silanol, (d) silanóis vicinais e (e) silanóis geminados.	21
Figura 2. Condensação de grupos silanóis a siloxano por aquecimento	21
Figura 3. Principais representantes da família M41S, (a) MCM-50, (b) MCM-48 e (c) MCM-41.	23
Figura 4. Representação esquemática da síntese de materiais mesoporosos. Mecanismo da auto-organização cooperativa.	24
Figura 5. Representação esquemática de uma micela.	26
Figura 6. Exemplos de estruturas liotrópicas de sistemas surfactante/água. a) fase hexagonal inversa HII; b) $L\alpha$ fase fluido lamelar; c) fase cúbica bicontínua inversa $Pn3m$; d) Superfícies P de Schwarz $pm3m$; e) cúbica bicontínua inversa $Ia3d$ f) representação na forma de varetas da sub-figura (c).....	27
Figura 7. Interações entre as espécies de sílica e o surfactante considerando as rotas de síntese em meio ácido, básico ou neutro.(a) Ligação do ânion silicato com o surfactante catiônico,(b) Ligação do silicato protonado com surfactante catiônico,(c) Ligação do ânion silicato com o surfactante aniônico,(d) Ligação do silicato protonado com surfactante aniônico,(e) e (f) Interação do silicato com surfactante neutro.	28
Figura 8. Funcionalização pelo método pós-síntese (grafting) para sílica mesoporosa com organosilanos terminais do tipo $(R'O)_3SiR$. R = Grupo funcional orgânico.	29
Figura 9. Funcionalização pelo método de co-condensação (síntese direta) para a modificação orgânica da sílica mesoporosa. R = Grupo funcional orgânico.	30
Figura 10. Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica a) monodentada, b) bidentada e c) tridentada. X = grupo funcional; R = grupos metila ou etila.	33
Figura 11. Mecanismos para as reações de catálise ácida.	43
Figura 12. Mecanismo para a reação de co-condensação; formação de SBA 15_ NH_2	44
Figura 13. Incorporação do composto cisteína na superfície da sílica SBA 15_ NH_2 , denominada (SBA 15_CIS).	46
Figura 14. Incorporação do composto fenilisotiocianato na superfície da sílica SBA 15_ NH_2 , denominada (SBA 15_FIT).	48

Figura 15. Espectro de FT-IR de sílica SBA 15 antes do processo de funcionalização.....	56
Figura 16. Espectros de FT-IR de sílica funcionalizada, (a) com APTMS (SBA_15NH ₂) antes da extração; (b) após a extração e (c) pós-funcionalizada com Cisteína (SBA 15_CIS).	57
Figura 17. Curvas Termogravimétricas obtidas em atmosfera de nitrogênio das amostras de sílica modificada SBA 15 com APTMS, antes e após a extração do surfactante, onde (a) termogravimetria-TG e (b) termogravimetria derivada-DTG.	59
Figura 18. Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) obtidas em atmosfera de nitrogênio para a amostra de sílica SBA 15_NH ₂ modificada com cisteína.....	60
Figura 19. Espécies de silício presentes nas estruturas dos compostos sendo (a) Q ⁴ , (b) Q ³ , (c) Q ² , (d) T ¹ , (e) T ² e (f) T ³	62
Figura 20. Espectro de CP MAS RMN no estado sólido de ²⁹ Si das sílicas modificadas (a) SBA 15_NH ₂ , (b) SBA 15_CIS e (c) SBA 15_FIT.....	63
Figura 21. Espectro de RMN no estado sólido de ¹³ C da amostra SBA 15_NH ₂	65
Figura 22. Espectro de RMN no estado sólido de ¹³ C da amostra SBA 15_CIS.	66
Figura 23. Espectro de RMN de ¹³ C da amostra SBA 15_FIT.	67
Figura 24. Micrografias das amostras de SBA 15_NH ₂ após o processo de extração.	68
Figura 25. Imagens de microscopia de transmissão para as sílicas modificadas (a) SBA 15_FIT e (b) SBA 15_CIS.....	69
Figura 26. Espalhamento de Raios X em baixo ângulo das amostras, (a) SBA 15- pura e (b) SBA 15_NH ₂	71
Figura 27. Difratomogramas de raios X em baixo ângulo das amostras (a) SBA 15_CIS e (b) SBA 15_FIT.	71
Figura 28. Isoterma de adsorção e distribuição de poros (inserido) da sílica SBA 15_NH ₂	73
Figura 29. Cinética de adsorção de Cu(II) da sílica mesoporosa SBA 15_NH ₂	75
Figura 30. Cinética de adsorção de Cu(II) da sílica mesoporosa SBA 15_CIS.	76
Figura 31. Cinética de adsorção de Cu(II) nas sílicas mesoporosas (a) SBA 15_NH ₂ , (b) SBA 15_CIS e (c) SBA 15_FIT.....	76
Figura 32. Cinética de adsorção de Cu ⁺² nas amostras de sílica funcionalizada. Linearização do modelo de pseudo-segunda ordem (modelo de Ho).	77
Figura 33. Isotermas de adsorção para Cu ²⁺ aplicada à sílica SBA 15_FIT.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características do parâmetro de separação de Langmuir	36
Tabela 2. Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio de Sílica SBA 15_NH ₂	55
Tabela 3. Resultados de TG para as amostras de sílica SBA 15 modificadas.....	61
Tabela 4. Valores dos deslocamentos de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁹ Si.....	64
Tabela 5. Valores dos deslocamentos de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³ C reportados na literatura	65
Tabela 6. Propriedades estruturais obtidas por SAXS das amostras de SBA-15, d: distancia interplanar; a ₀ : parâmetro de célula.	72
Tabela 7 . Dados das isotermas de adsorção e das curvas de distribuição de tamanhos de poros. V _p (BJH): Volume de poro cumulativo; D _p : diâmetro de poro médio; hw: espessura de parede de poro.	73
Tabela 8. Parâmetros cinéticos para adsorção de Cu(II) em diferentes amostras de sílica mesoporosa funcionalizada.....	78
Tabela 9. Constantes e coeficientes de correlação da linearização das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cu ²⁺	80

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1.....	42
Fluxograma 2.....	45
Fluxograma 3.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS

APTMS – (3-aminopropil)trimetóxisilano

BET – método utilizado para determinar a área superficial de um material por adsorção gasosa (Brunauer-Emmett-Teller)

CIS – cisteína

CMC – concentração micelar crítica

CMT – Temperatura micelar crítica

CP – Polarização cruzada (Cross polarization)

MCM – Mobil composition of mater

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

FSM – Folded sheets mesoporous

FT-IR – Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier

MSU – Michigan State University

PEO – Poli-óxido de polietileno

PPO – Polióxido de polipropileno

PSO – Pseudo-segunda ordem

SBA – Santa Barbara acids

SDA – Agente direcionador de estrutura

TEOS – tetraetilortosilicato

TG – Análise termogravimétrica

h_w – espessura da parede do material poroso

K_F – Constante de Freundlich

K_L – Constante de Langmuir

K_2 – Constante cinética de velo

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FLUXOGRAMAS

LISTA DE ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1	
1. INTRODUÇÃO	16
1.2. OBJETIVOS	18
1.2.1. Objetivo geral	18
1.2.2. Objetivos específicos	18
CAPÍTULO 2	
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	20
2.1. Sílica – estrutura e propriedades	20
2.2. Materiais mesoporosos: estrutura, composição e síntese	22
2.3. Mecanismos de formação das sílicas mesoporosas	25
2.3.1. Agentes direcionadores de estrutura – surfactantes	25
2.3.2. Processos de obtenção das sílicas mesoporosas – modificação química	29
2.3.3. Híbridos Inorgânico – Orgânicos	32
2.4. Adsorção	33
2.4.1. Isotermas de adsorção	35
2.5. Cinética de adsorção	37
2.5.1. Modelo de Pseudo-segunda ordem (PSO)	37
2.5.2. Modelo de Elovich	38
2.6. Metais pesados tóxicos	38
3. PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1. Reagentes e solventes	41

3.2. Síntese da sílica mesoporosa amino-funcionalizada SBA 15	41
3.3. Funcionalização da sílica mesoporosa SBA 15_NH ₂ com o composto cisteína	44
3.4. Incorporação de fenilisotiocianato (FIT) na estrutura da sílica SBA 15_NH ₂	46
3.5. Experimentos de adsorção de metais pesados	48
3.5.1. Estudo cinético	48
3.5.2. Isotermas de adsorção	49
3.6. Caracterização dos materiais sintetizados	50
3.6.1. Análise elementar	50
3.6.2. Espectroscopia na região do infravermelho	50
3.6.3. Análise termogravimétrica	51
3.6.4. Adsorção de Nitrogênio	51
3.6.5. Difractometria de Raios X	51
3.6.6. Ressonância magnética nuclear de sólido	52
3.6.7- Microscopia eletrônica de varredura e transmissão	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. Análise elementar	55
4.2. Espectroscopia na região do infravermelho	56
4.3. Análise Termogravimétrica	58
4.4. Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³ C e ²⁹ Si	62
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão	67
4.6. Difração de Raios X	69
4.7. Adsorção de Nitrogênio	72
4.8. Estudo cinético	73
4.8.1. Adsorção de íons metálicos Cu(II) em sistema de batelada para as diferentes amostras de sílica mesoporosa.	73
4.8.2. Isotermas de adsorção para os íons Cu ⁺²	79
5. CONCLUSÕES	82
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

CAPÍTULO 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Técnicas avançadas em várias áreas, tais como: adsorção, separação, carreamento de fármacos, sensores e nanodispositivos, requerem o desenvolvimento de materiais porosos com estruturas versáteis e com controle sistemático sobre a arquitetura de seus poros. Essa demanda de aplicações cresce rapidamente e exige materiais de alta eficiência com poros na escala de poucos nanômetros. Zeólitas são materiais microporosos que apresentam diâmetro médio de poros em torno de 1,2 nm, apesar de apresentarem propriedades catalíticas bastante interessantes e importantes, possuem limitações devido à magnitude de sua estrutura porosa. Todas essas motivações levaram ao desenvolvimento de materiais mesoporosos. De fato, materiais mesoporosos vêm sendo desenvolvidos há mais de duas décadas [1, 2].

Desde a década de 1980 materiais mesoporosos vêm sendo estudados através das argilas pilarizadas. No entanto seus poros retangulares não poderiam ser totalmente abertos, dificultando a entrada de reagentes e produtos no interior de seus poros [1, 3]. Além disso, a distribuição de tamanho de poros é bastante grande e o arranjo é desordenado, pois ainda não havia estudos de estruturas direcionadoras na formação desses materiais [4]. Assim, a utilização de direcionadores iônicos e não-iônicos seria responsável pela ordenação do arranjo poroso da mesoestrutura. A partir da definição dada pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), a mesoescala refere-se a materiais com diâmetro de poros entre 2 – 50 nm, cujas classificações abaixo e acima destes valores são microporos e macroporos, respectivamente [5].

Assim, a partir da descoberta das sílicas mesoporosas ordenadas em 1992 [6] muitos pesquisadores têm se esforçado para modificar a superfície interior dos poros desses materiais [7]. O desenvolvimento das rotas de síntese e, sem dúvida, o conhecimento de novas técnicas de caracterização ampliou a compreensão desses sólidos multifuncionais. Dessa forma, a habilidade em sintetizar, moldar e modificar os materiais inorgânicos derivados da sílica direcionou inúmeras pesquisas voltadas para aplicação em áreas como catálise, sensores, aplicações biológicas (imobilização, reconhecimento, liberação de drogas, encapsulamento de microorganismos, dentre outros), adsorventes, óptica, membranas, camadas protetoras e cromatografia [8, 9]. O diferencial destes novos compostos é que eles apresentam capacidades completamente novas, sendo, portanto, muito mais eficientes que os materiais convencionais.

As estruturas baseadas em sílicas têm ganhado ênfase devido a outras características importantes, tais como a sua estabilidade térmica, mecânica e química, além de boa reatividade superficial devido à presença de sítios ativos bem distribuídos na superfície externa e interna possibilitando reações subseqüentes [6, 10, 11]. Todas essas características tornam as sílicas mesoporosas, um suporte para aplicação nas áreas ocupadas pelas peneiras moleculares [12-14]. Para criar sítios ativos para catalise, adsorção seletiva e separação, as sílicas mesoporosas podem ser funcionalizadas através da incorporação de átomos na superfície do poro e também ancorar grupos orgânicos em sua superfície, o que os torna materiais multifuncionais [15].

Materiais mesoporosos ordenados exibem características que são muito atrativas, tais como, área superficial elevada, alta porosidade, tamanhos de poros controláveis estreitamente distribuídos e freqüentemente um arranjo de poros ordenado. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais mesoporosos funcionalizados como adsorventes, para íons de metais pesados utilizando-se ligantes com grupos funcionais apropriados, têm estimulado nos pesquisadores, um interesse considerável pela pesquisa desses materiais nanoestruturados [16].

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Síntese e caracterização de sílica mesoporosa funcionalizada, através da incorporação de grupos amino em SBA-15 via co-condensação e subsequente modificação dessa matriz com agentes como cisteína e fenilisotiocianato que serão utilizados como seqüestrantes de íons metálicos como Cu^{+2} .

1.2.2 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar a sílica mesoporosa SBA 15 e realizar a funcionalização com (3-aminopropil)trimetóxisilano (APTMS) por co-condensação;
- Incorporar o ligante cisteína na sílica mesoporosa SBA 15 amino-funcionalizada;
- Incorporar o ligante fenilisotiocianato na sílica mesoporosa SBA-15 amino-funcionalizada;
- Caracterizar os materiais sintetizados através de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Análise Térmica (TG/DTG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), adsorção-dessorção de nitrogênio (BET), Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de ^{13}C e ^{29}Si , Difração de Raios X em baixo ângulo (DRX) para certificação quanto as suas propriedades;
- Avaliar a potencialidade das sílicas híbridas na adsorção de íons de metais pesados.

CAPÍTULO 2

Considerações Gerais

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Sílica – estrutura e propriedades

A sílica, ou dióxido de silício, cuja fórmula mínima é SiO_2 , consiste de grupos siloxanos ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) em seu interior, e de grupos silanóis ($\text{Si} - \text{OH}$) cobrindo sua superfície, os quais se comportam como ácidos fracos de Brønsted sendo responsáveis pela reatividade da sílica [17, 18]. Estes grupos conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes podendo ser hidratados através da adsorção de moléculas de água.

Do ponto de vista estrutural a sílica contém unidades tetraédricas SiO_4 , por isso caracteriza-se como um polímero inorgânico. Os átomos de silício internos tendem a manter sua coordenação tetraédrica com o oxigênio para formar a ligação siloxano ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$). Os silícios mais externos completam seu número de coordenação através da ligação com grupos hidroxila, os quais são denominados de grupos silanóis ($\text{Si} - \text{OH}$). Os grupos siloxanos também podem aparecer expostos na superfície [19].

A sílica forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes áreas de aplicação. A principal propriedade está relacionada à superfície, a qual possui um considerável interesse quanto aos estudos de suas propriedades de adsorção de moléculas ou íons [18], devido a características importantes como estabilidade química, térmica e mecânica. Na Figura 1, observa-se a estrutura da sílica, onde é possível perceber a distribuição irregular dos grupos silanóis, gerando uma irregularidade na densidade eletrônica conferindo comportamento ácido de Brønsted a superfície da sílica. Os grupos silanóis são encontrados na forma livre, onde existe apenas um grupo OH ligado a um átomo de silício (Figura 1c), na forma vicinal e geminal. Conforme pode ser observado na figura 1d, e 1e, na espécie geminal, existem dois grupos silanóis ligados a um mesmo átomo de silício, enquanto que os grupos silanóis, ditos vicinais estão localizados em átomos de silício vizinhos. Devido à proximidade desses grupos existe a possibilidade de ocorrer ligações de hidrogênio entre eles. Tais grupos são sensíveis às reações o que possibilita a modificação química das matrizes de sílica.

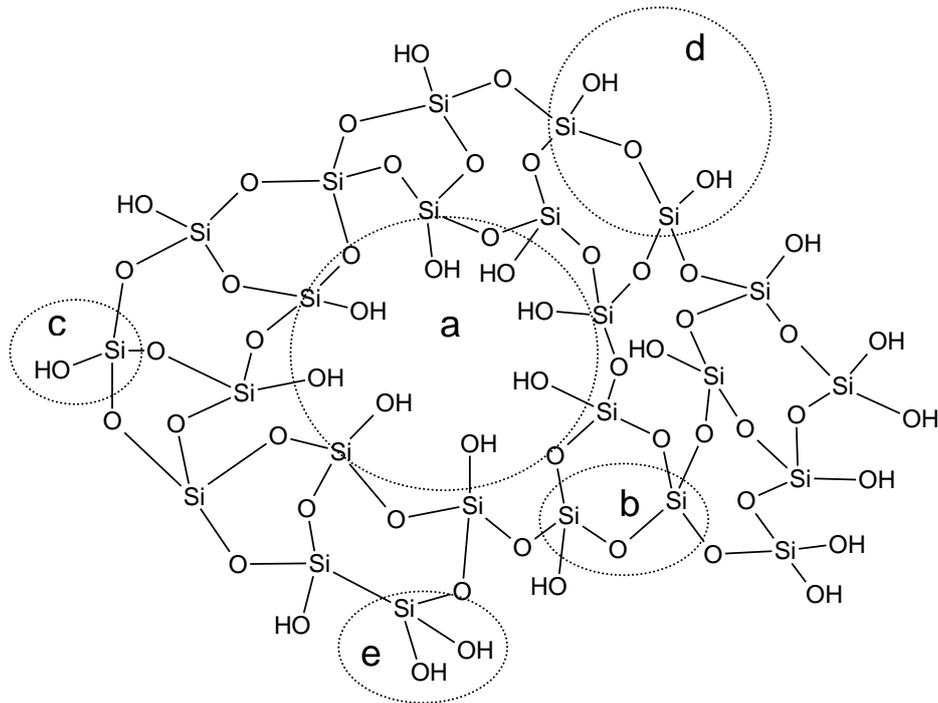


Figura 1. Estrutura da sílica mostrando (a) um possível poro, (b) um grupo siloxano, (c) um grupo silanol, (d) silanóis vicinais e (e) silanóis geminados.

Os grupos Si – OH podem ser convertidos a siloxanos por tratamento térmico conforme a Figura 2 [19]. A ligação Si – O – Si é extremamente estável sendo esse comportamento interpretado pelo reforço da ligação covalente com a retrodoação do par de elétrons livres do oxigênio para orbitais **d** vazios do átomo de silício. A deslocalização acarreta uma diminuição na basicidade de Lewis do átomo de oxigênio, dificultando a interação entre espécies doadoras, por exemplo, compostos contendo hidrogênio que contribuem para a formação de ligações de hidrogênio[20].

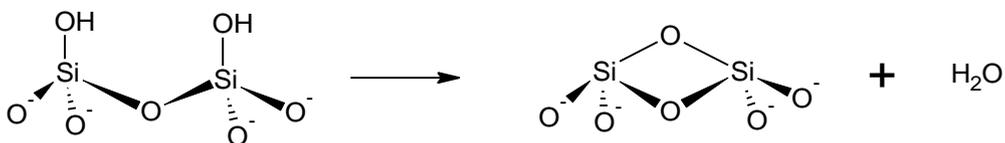


Figura 2. Condensação de grupos silanóis a siloxano por aquecimento

No decorrer da condensação dos silanóis livres para formar as espécies siloxano, a superfície passa a não apresentar propriedades reativas e, conseqüentemente, uma eventual reação da superfície com um alcóxido, como mencionada anteriormente não ocorreria, devido

à ausência de grupos Si – OH. Além disso, a superfície contendo grupos siloxanos passa a ter propriedades menos hidrofílicas [19].

2.2. Materiais mesoporosos: estrutura, composição e síntese

Sólidos porosos inorgânicos têm grande utilidade como catalisadores e adsorventes para muitas aplicações industriais. A presença de porosidade permite que as moléculas tenham acesso a elevadas áreas superficiais, às quais estão associadas altas capacidades catalíticas e adsorptivas. Esses sólidos são classificados pela IUPAC [21], de acordo com o diâmetro de poros como: microporosos ($d < 2\text{nm}$); mesoporosos ($2\text{nm} < d < 50\text{nm}$) e macroporosos ($d > 50\text{nm}$) [22].

Com a descoberta de uma nova família de peneiras moleculares mesoporosas, em 1992, designadas genericamente por M41S, por cientistas da Mobil Oil Company [23, 24] houve um grande avanço em ciências dos materiais [25]. Estes materiais silicatos mesoporosos com tamanhos de poros na faixa de 2 a 10 nm, com sistemas de canais regulares e bem definidos, foram obtidos por meio de cristalização de géis de aluminossilicatos ou silicatos em solução concentrada de íons alquiltrimetilamônio. O uso de agregados de surfactantes iônicos (longas cadeias de alquiltrimetilamonio) como agentes direcionadores de estrutura (SDAs - Structure-directing agents), foi o primeiro passo para a síntese desses materiais. Esses SDAs, na forma de uma fase liotrópica líquido-cristalina, conduzem à construção do composto mesoestruturado e ordenado durante a condensação da sílica precursora sob condições básicas. O material mesoporoso é obtido subsequentemente pela remoção do surfactante por extração e/ou calcinação [26].

Essa nova classe de materiais desenvolvida de forma independente por três grupos de pesquisadores [27] impulsionou a criação de novos materiais e atualmente, já são conhecidos diferentes materiais inorgânicos mesoestruturados e mesoporosos, sendo que estes podem ser obtidos variando-se a escolha do agente de molde e as condições da reação. Essa importante contribuição, portanto, introduziu o conceito de direcionador, isto é, utilizava-se um arranjo molecular como molde para que uma estrutura de sílica fosse condensada ao seu redor. Desta família de materiais fazem parte três mesoestruturas ordenadas, com diferentes arranjos de poros: a MCM-41 (hexagonal), a MCM-48 (cúbica) e a MCM-50 (lamelar) (Figura 3), de

acordo com as condições de síntese. A sigla MCM advém da abreviatura de Mobil Composition of Mater [10].

Este trabalho pioneiro tem gerado enormes esforços de pesquisadores em sínteses e inclusão química de novos materiais mesoporosos com várias composições e estruturas, tais como FSM-16 [28], materiais MSU, KIT, e muitos do tipo SBA [29] oferecendo novas oportunidades para aplicações em diversas áreas [30].

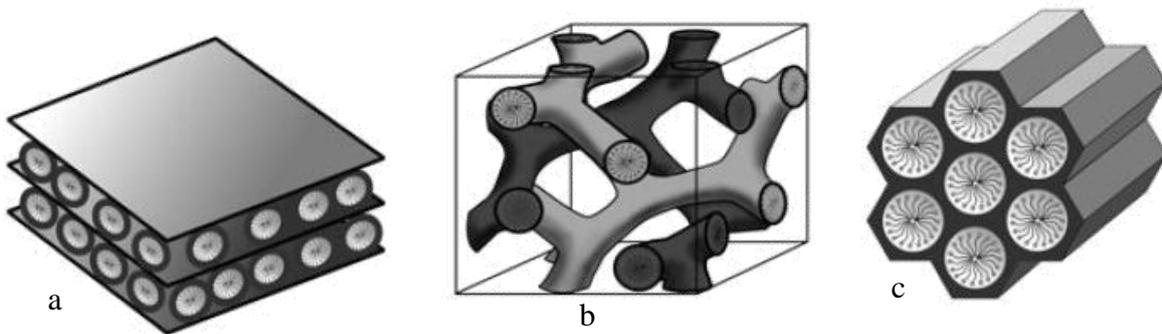


Figura 3. Principais representantes da família M41S, (a) MCM-50, (b) MCM-48 e (c) MCM-41 [26].

A família dos materiais SBA (Santa Barbara acids) [5] se utiliza de copolímeros em blocos, os quais são compostos de unidades monoméricas de polietileno e polipropileno. As sílicas como SBA-15 e SBA-16 originaram um arranjo de poros com diâmetros superiores àqueles observados para os materiais M41S, e o seu grande diferencial é o aumento da espessura da parede porosa, que proporciona maior rigidez e estabilidade à rede inorgânica [31, 32].

O mecanismo originalmente descrito por Beck et. al. [6], designado por “Liquid Crystal Templating Mechanism” (mecanismo de direcionamento via cristal líquido), considera que as moléculas do surfactante ao se organizarem em cristais líquidos, formam tubos micelares, funcionando como moldes da estrutura hexagonal do MCM-41 [10]. Posteriormente, ocorre a incorporação de uma camada inorgânica de sílica em torno dos referidos tubos e a sua condensação adicional que leva a formação da estrutura inorgânica do material. Outros modelos foram propostos tendo por base a organização cooperativa, como mostra a Figura 4. Esses mecanismos, então, têm se mostrado bastante efetivos na preparação de silicatos mesoporosos [33, 34].

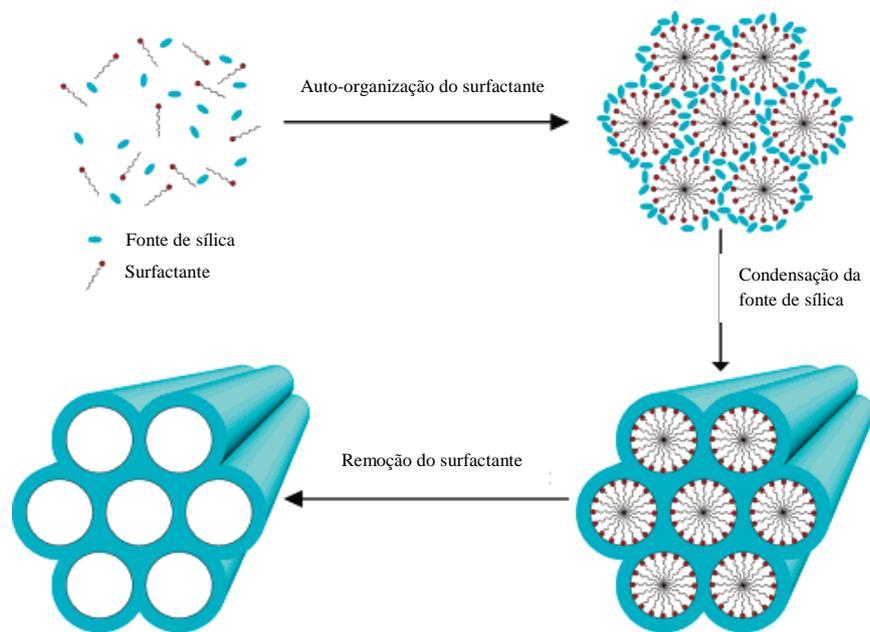


Figura 4. Representação esquemática da síntese de materiais mesoporosos. Mecanismo da auto-organização cooperativa [35].

Mais tarde foi concluído que os materiais M41S se formavam através de um mecanismo no qual os agregados de moléculas do surfactante em combinação com espécies aniônicas conduziam a formação de uma estrutura supramolecular. Atualmente, o tipo mais estudado da família de materiais M41S é a MCM-41 por ter extensa faixa de organização dos nanotubos com área superficial em torno de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, possuir um arranjo hexagonal de poros uniformes e bem definidos, com canais lineares, alta porosidade e elevada capacidade de adsorção [36]. Juntamente com esses materiais podem-se citar ainda dois outros grupos obtidos por métodos diferentes, mas que vem sendo também estudados. Um deles, introduzido por Pinnavaia et. al. [37] foi obtido na presença de aminas neutras ou de surfactantes neutros à base de óxido de polietileno, resultando nas estruturas HMS e MSU, respectivamente. Essas estruturas apresentam canais cilíndricos, porém não paralelos, mas sim na forma de “caminho de minhoca” (“wormhole like pore”). Por fim, Stucky et. al. criaram uma nova rota de síntese para materiais mesoporosos envolvendo copolímeros tribloco como agentes direcionadores de estrutura. Esses materiais, exemplificados pela SBA-15, apresentam mesoporos também ordenados e monodirecionais, mas com diâmetros de poros maiores que 50 nm e paredes mais espessas que a MCM-41[31, 32], como mencionado anteriormente.

O desenvolvimento de materiais continua a partir de materiais mesoporosos funcionalizados, combinando as propriedades estruturais de um sólido a partir de uma rede inorgânica rígida com a reatividade química intrínseca de componentes orgânicos, estendendo amplamente o âmbito de aplicação dos sistemas mesoporosos ordenados [30]. A gama de aplicações de silicatos híbridos mesoporosos é uma consequência da possibilidade de controlar as propriedades de tamanho de poros e área superficial variando-se os parâmetros de síntese. Variando-se as condições de síntese e utilizando-se novos compostos como agentes direcionadores, as sílicas mesoporosas ganham destaque na literatura sendo vasta a sua aplicabilidade, destacando-se processos de sorção de metais tóxicos, catálise, cromatografia, liberação controlada de fármacos etc. [13, 38].

2.3. Mecanismos de formação das sílicas mesoporosas

2.3.1. Agentes direcionadores de estrutura – surfactantes

O princípio de obtenção dos silicatos mesoporosos é baseado na condensação de uma fonte de silício em torno de uma estrutura pré-ordenada em solução. Os responsáveis por essas estruturas também denominados de cristal líquido são os surfactantes, que são compostos de caráter anfifílico, apresentando, em geral, uma extremidade hidrofílica e a outra sendo hidrofóbica [6, 10], como mostra a Figura 5. Em meio aquoso, essas moléculas tendem a reduzir a tensão superficial e minimizar a energia do sistema, formando, então, arranjos denominados micelas. Geralmente, uma solução transparente de surfactante é necessária para se obter mesoestruturas ordenadas [1]. Parâmetros importantes para a formação da mesofase são, por exemplo, a temperatura (CMT), a concentração (CMC) ou o valor do pH da solução. Dependendo dessas condições, a estrutura da mesofase pode ser ordenada em fases esféricas, cilíndricas, lamelares, cúbicas ou desordenada [2].

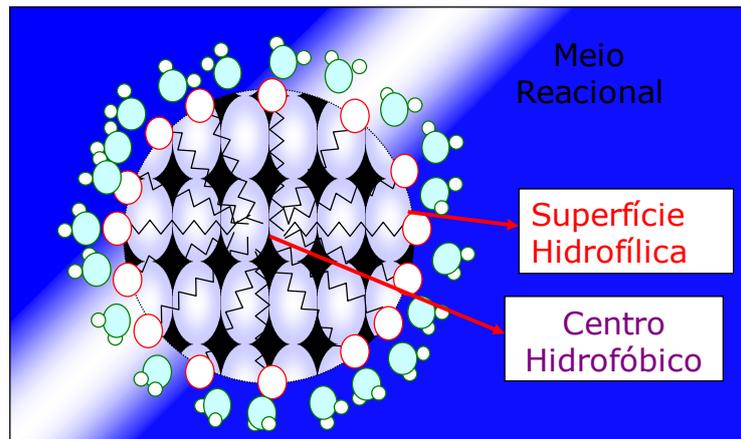


Figura 5. Representação esquemática de uma micela.

Na Figura 6 são mostrados exemplos de mesofases liotrópicas em que tais sistemas são visualizados. A formação de agregados micelares ocorre quando a concentração ultrapassa a chamada concentração micelar crítica. Frequentemente os surfactantes são classificados em catiônicos, aniônicos e não iônicos [2].

Para esses surfactantes atuarem como agentes direcionadores de estrutura, a mesofase tem que interagir de alguma forma com o precursor de sílica. Entretanto, outras espécies também podem ser utilizadas como direcionadores, tais como aminas de cadeias longas e copolímeros em bloco, tendo caráter eletrostático ou neutro.

Com isso diversas interações na interface sílica/surfactante foram observadas e investigadas a fundo, com o intuito de estabelecer os mecanismos de formação desses materiais [33, 34, 39]. As interações que regem o mecanismo de formação desses materiais podem ser de origem eletrostática, Van der Waals e ligações de hidrogênio [1, 26].

Nesse contexto, Stucky et. al. propuseram diversos tipos de interações que atuam no mecanismo de formação desses sólidos como mostra a Figura 7. Essas rotas são denominadas em particular como rotas alcalinas (S^+I), rotas ácidas (S^+XI^+) ou rotas não iônicas (S^0I^0) e neutras (N^0I^0), onde S, I e X representam as micelas orgânicas, espécies inorgânicas e ânions haletos, respectivamente [31, 32, 40].

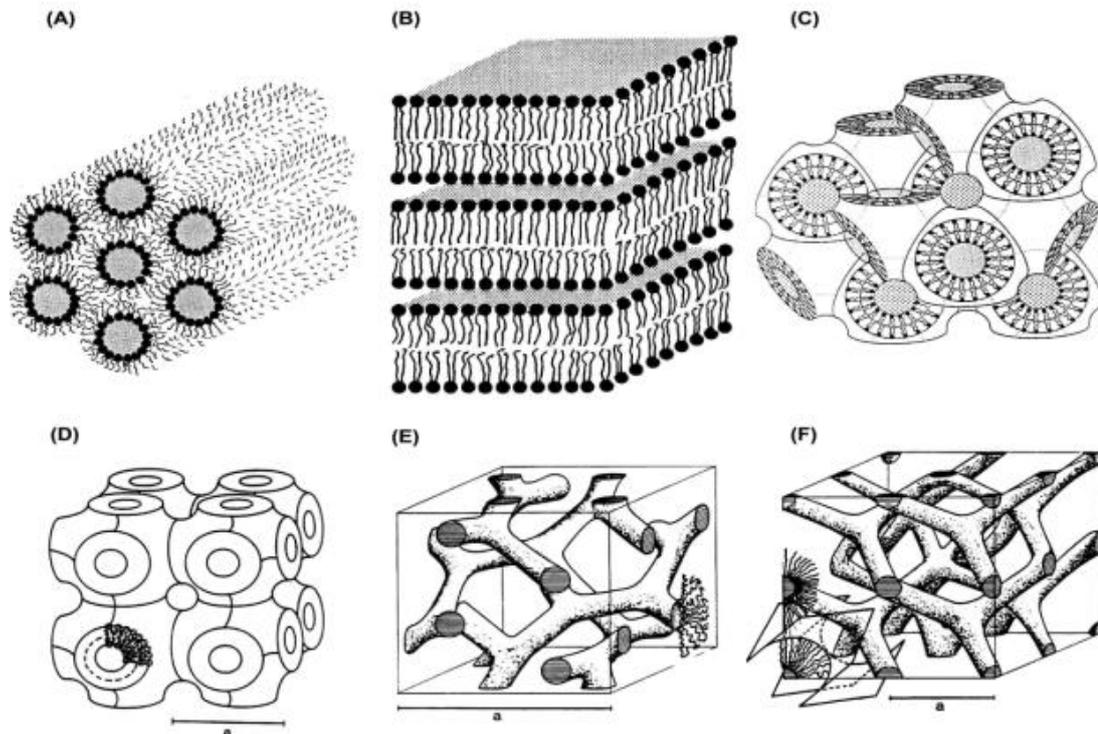


Figura 6. Exemplos de estruturas liotrópicas de sistemas surfactante/água. a) fase hexagonal inversa HII; b) L_{α} fase fluido lamelar; c) fase cúbica bicontínua inversa $Pn3m$; d) Superfícies P de Schwarz $pm3m$; e) cúbica bicontínua inversa $Ia3d$ f) representação na forma de varetas da sub-figura (c) [2].

Na Figura 7 é possível observar as possibilidades de interações que podem atuar durante o processo de formação das sílicas mesoporosas, como pode ser visto em (a, b) quando o direcionador utilizado é catiônico, sendo que em (a) os ânions silicatos (Γ) combinam-se com surfactantes catiônicos (S^+) sob condições ácidas através de forças de Coulomb. Em (b) a formação ocorre sob condições ácidas e nesse caso torna-se necessário a presença de um contra-íon, geralmente um íon halogênio (Cl^- , Br^- e I^-), para manter as interações efetivas nessa interface. Nas situações (c) e (d) o surfactante é aniônico sendo necessário um mediador de carga quando o processo ocorrer em meio básico. Como pode ser observado no caso (c) um íon M^+ deve ser utilizado para equilibrar as cargas negativas nas espécies de sílica. Dessa forma as interações dominantes nas rotas de (a) até (d) são de natureza eletrostática. Os mecanismos cujas interações são por ligações de hidrogênio estão representados por (e) e (f).

Tais mecanismos foram propostos por Pinnavaia et. al. [41], para preparar silicatos mesoporosos sob condições neutras. Esse é o caso quando surfactantes não iônicos são

utilizados (por exemplo, S^0 – amina de cadeia longa; e N^0 – polímero do tipo PEO (óxido de polietileno), com espécies de sílica não carregadas ou quando pares de íons estão presentes. Os processos de sínteses descritos acima são classificados como método dos endodirecionadores (soft-matter templating). No método do exodirecionador, um sólido poroso é utilizado como direcionador em vez do surfactante [1, 26].

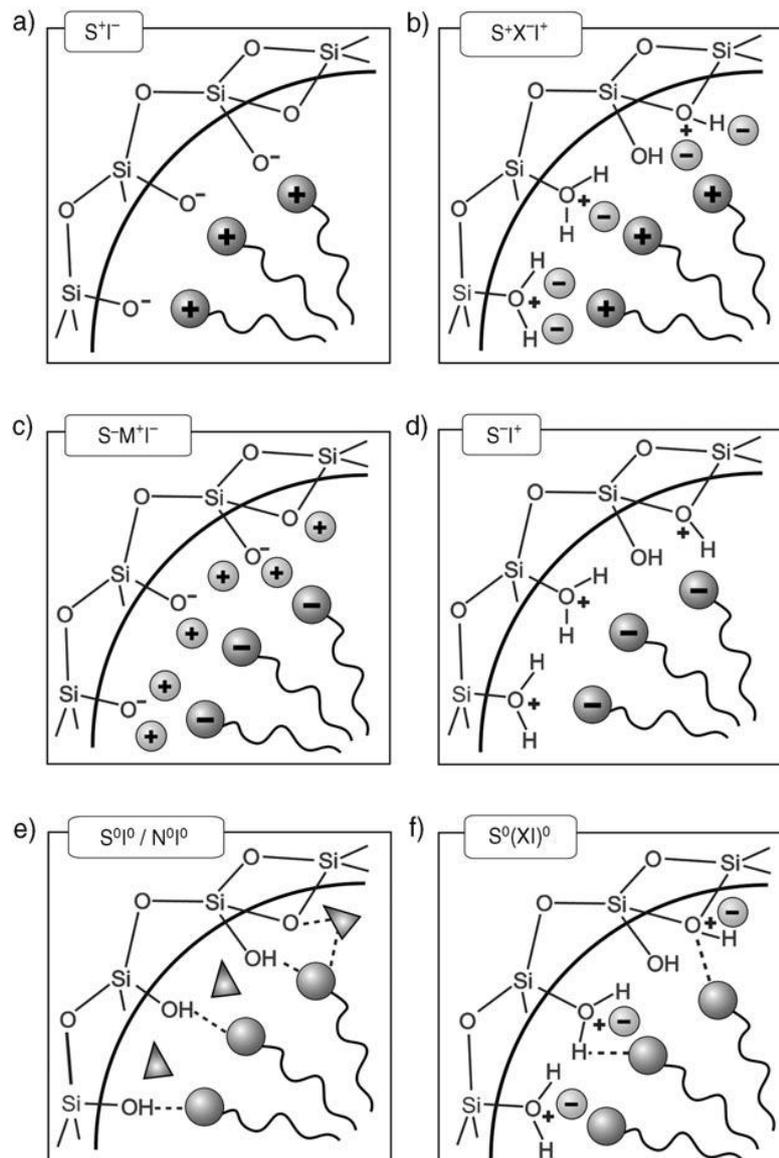


Figura 7. Interações entre as espécies de sílica e o surfactante considerando as rotas de síntese em meio ácido, básico ou neutro. (a) Ligação do ânion silicato com o surfactante catiônico, (b) Ligação do silicato protonado com surfactante catiônico, (c) Ligação do ânion silicato com o surfactante aniônico, (d) Ligação do silicato protonado com surfactante aniônico, (e) e (f) Interação do silicato com surfactante neutro.

2.3.2. Processos de obtenção das sílicas mesoporosas – modificação química

A modificação química da superfície de sílica pode ser obtida a partir de vários métodos. Tradicionalmente, os dois principais são: o “grafting” em que os grupos funcionais são inseridos numa fase pós-síntese e a co-condensação, na qual os grupos funcionais são inseridos juntamente com a fonte de sílica (síntese direta). Ambos se baseiam na ligação covalente entre os grupos funcionais e a estrutura silicosa [42-44].

No processo de pós-síntese são necessárias duas etapas experimentais. Inicialmente, a sílica mesoporosa é obtida em sua forma pura e os grupos funcionais são inseridos em uma segunda etapa, como mostra a Figura 8. Esse método de modificação possui a vantagem de reter a mesoestrutura inicial da sílica, considerando que o revestimento das paredes é acompanhado por uma redução de porosidade no material híbrido. Contudo, se os organosilanos reagirem preferencialmente nas entradas dos poros no estágio inicial do processo de síntese, a difusão de moléculas mais distantes para o centro dos poros pode ser prejudicada. Isso leva a uma distribuição não homogênea e a um baixo grau de ocupação [26].

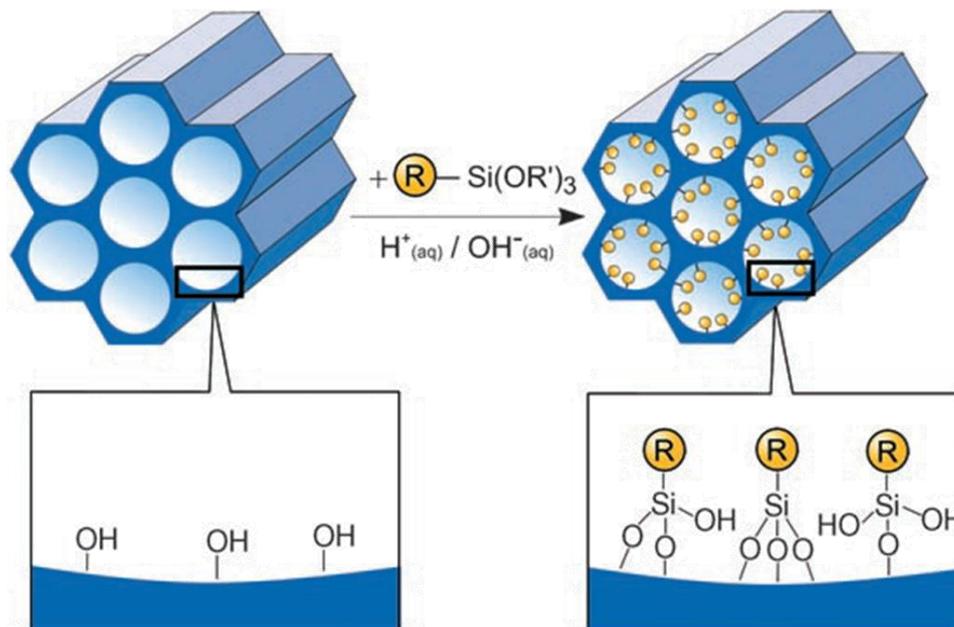


Figura 8. Funcionalização pelo método pós-síntese (grafting) para sílica mesoporosa com organosilanos terminais do tipo $(R'O)_3SiR$. R = Grupo funcional orgânico [26].

A literatura reporta freqüentemente o uso do método de co-condensação, Figura 9, na preparação e modificação de sílica mesoporosa. Este método é preferido sobre a pós-síntese, pois minimiza o número de etapas da síntese e proporciona uma distribuição mais uniforme das funções orgânicas na superfície [12]. O método de co-condensação foi primeiramente relatado por dois grupos de pesquisa em 1996 por Burkett et. al e Macquaire et. al [45, 46]. Esse modo de síntese possibilita distribuição melhor e mais homogênea da superfície da sílica pelos grupos orgânicos [28, 47]. Além disso, acredita-se que a estabilidade dos materiais preparados por co-condensação é melhor que aqueles preparados por pós-síntese. Esse método, porém, limita a forma de remoção do surfactante do interior da estrutura. Portanto o processo de extração deve ser feito sob refluxo, utilizando-se um solvente, como o etanol, por exemplo.

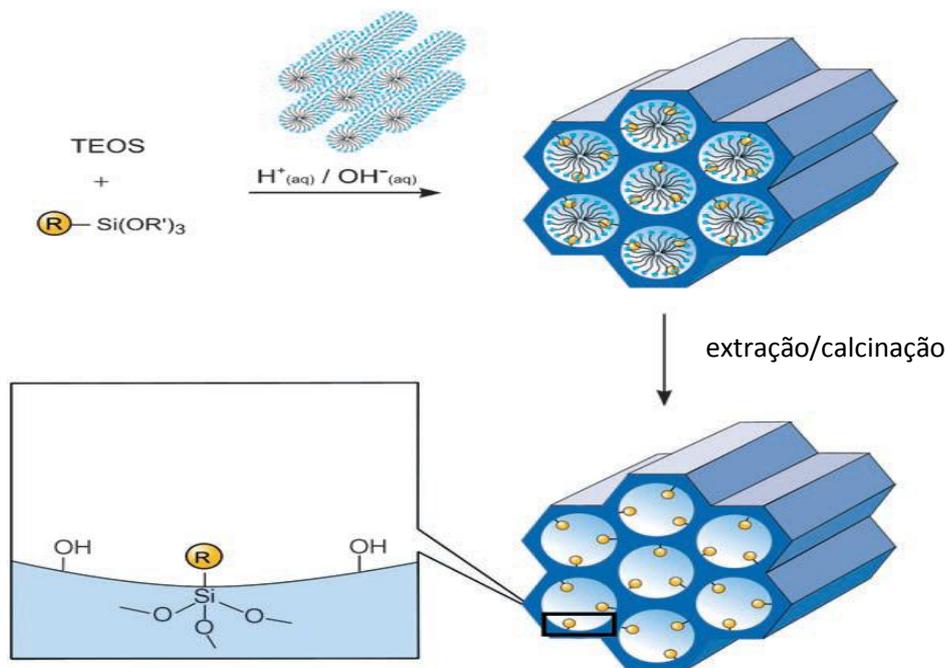


Figura 9. Funcionalização pelo método de co-condensação (síntese direta) para a modificação orgânica da sílica mesoporosa. R = Grupo funcional orgânico [26].

Dessa forma, esses materiais fascinantes tendem a despertar ainda mais o interesse em desvendar intrigantes mecanismos de formação e estruturas, juntamente com a utilização de novos compostos direcionadores, assim uma variedade de grupos funcionais foi incorporada nos materiais mesoporosos, incluindo funções como tiol, amina, epóxido, imidazol, fenil e

porções de alquilorganosilano, todos incorporados a partir do método de co-condensação [28, 48].

No entanto, resultados anteriores mostraram que somente sílica mesoporosa amino-funcionalizada com estrutura desordenada foram obtidas pelo método de co-condensação sob condições ácidas quando se utiliza copolímeros em bloco como modelo [13, 45]. Como proposto por Zhao et. al. [45] isto provavelmente está relacionado às diferentes taxas de hidrólise entre os silanos contendo amina e tetraalcóxissilano, bem como a forte interferência de grupos amina no processo de automontagem causado por interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre estes, o copolímero e as espécies de silicatos. Para contornar este problema várias abordagens têm sido propostas.

Recentemente, Cheng et. al [48] sintetizaram com sucesso SBA-15 amino-funcionalizada com poros largos e ordenados por pré-hidrólise de tetraetóxissilano (TEOS) antes da adição do aminopropiltrióxissilano (APTMS). Park et. al [49] relataram a síntese de SBA-15 amino-funcionalizadas hexagonais por co-condensação de metassilicato de sódio e APTES em condições auxiliadas por microondas. Porém, ainda permaneceu o desafio da síntese de organosílica mesoporosa amino-funcionalizada com estrutura de poros ordenada pelo método direto.

Por fim Zhang et. al [13] conseguiram obter uma mesoestrutura altamente ordenada através deste método pela simples adição de sal inorgânico cloreto de potássio (KCl), porque ele enfraquece a perturbação do grupamento amina e aumenta a interação entre o surfactante e a organosílica, conseqüentemente, melhora a regularidade estrutural dos materiais obtidos. Na realidade, os sais inorgânicos têm sido bastante usados para controlar a morfologia e a porosidade de materiais do tipo SBA [50, 51].

Novas aplicações de materiais mesoporosos e a síntese de novos materiais com meso-estrutura, assim como micro-estrutura, requerem um amplo entendimento dos mecanismos de formação. Além disso, uma investigação dos efeitos produzidos pelos surfactantes e polímeros é importante tanto do ponto de vista teórico como prático [52].

2.3.3. Híbridos Inorgânico – Orgânicos

Os materiais denominados híbridos inorgânico – orgânicos são de grande interesse para diversas aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. Esses materiais consistem na combinação da rede rígida de componentes inorgânicos com a reatividade intrínseca dos orgânicos originando materiais com propriedades diferenciadas daquelas às quais lhe deram origem, o que tem ampliado as aplicações dos sistemas mesoporosos [30, 53]. Uma classe muito usada como parte orgânica dos materiais são os alcoxissilanos, que são compostos representados pela fórmula geral $Y_3Si-R-X$, eles possuem em geral cadeias carbônicas curtas como espaçador e grupos funcionais como amino, mercapto, carboxila, tiocianato, vinila, etc. Através das reações de hidrólise dos grupos metóxi ou etóxi esses agentes são introduzidos na rede de sílica. Embora existam muitos agentes sililantes disponíveis no mercado, a possibilidade de se modificar as extremidades funcionais com novos ligantes constitui um imenso desafio. A incorporação de um ligante com outra função torna o material mais específico para uma determinada aplicação [54, 55].

A ligação entre o átomo de silício e o carbono é apolar devido à baixa acidez de Lewis do átomo de silício. Por isso, esses reagentes são tão eficientes em reações de modificação, por que eles promovem a formação de ligações covalente forte entre a parte orgânica e a rede inorgânica. Essa reação só é possível devido à reatividade dos grupos alcóxidos frente aos silanóis na superfície da sílica, como mostra a Figura 10.

Porém, a separação via adsorção é uma técnica promissora devido a sua simplicidade e reversibilidade, que aliadas a características como alta eficiência e baixo custo torna-a um dos métodos mais adotados pelos pesquisadores [56]. Assim, a síntese de novos adsorventes apresentando propriedades convenientes para remoção de íons de metais pesados tóxicos é um objeto contínuo de pesquisa com a perspectiva de controlar a poluição ambiental [57].

De forma geral, o processo de adsorção ocorre como resultado de forças não balanceadas na superfície, criando um campo de força no ambiente ao redor, que origina uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. Assim, ocorre o acúmulo de uma substância sobre a superfície da outra. O tempo de residência da molécula sobre a superfície é função direta da energia com a qual a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual uma molécula é adsorvida em relação a outras no campo de forças. Dependendo da força da ligação a adsorção pode ser caracterizada como física ou química.

A adsorção física, ou fisissorção, constitui o princípio de vários processos de separação e purificação. Esse processo geralmente ocorre com a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. Nessa forma de adsorção, a interação do analito com a superfície ocorre por interações de Van der Waals, que apesar de serem de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas [58]. Esse tipo de adsorção é reversível, o que facilita a recuperação dos componentes adsorvidos.

A adsorção química, ou quimissorção, é estabelecida por uma ligação química (normalmente covalente) entre o sólido e a molécula adsorvida, sendo a fase adsorvida distribuída em forma de uma monocamada sobre a superfície do sólido. Este é um fenômeno de alta especificidade, ocorrendo com a liberação de energia comparável àquela envolvida numa reação química, e os valores representativos estão na faixa de 200 kJ.mol^{-1} [59]. Convém observar a possibilidade de a mesma substância sofrer, inicialmente, em condições de baixa temperatura, somente adsorção física sobre um determinado adsorvente e com a elevação da temperatura, vencer a energia de ativação requerida e passar a um processo de adsorção química.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção, que são modelos matemáticos usados para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos em temperaturas constantes. As isotermas são curvas de concentração de solutos na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida obtidas no equilíbrio, a uma determinada temperatura [60].

As isotermas fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, tem-se uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, poderá ser útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente na remoção de um contaminante

específico durante o tratamento de águas. A determinação da capacidade de adsorção é dada pela diferença entre as concentrações inicial e final de soluto. Assim esse parâmetro reflete a capacidade máxima de adsorção da superfície modificada [61].

Os modelos de isotermas mais comumente encontrados na literatura são descritos através de equações que relacionam a quantidade de soluto em função da concentração durante o equilíbrio do processo. Os modelos matemáticos aplicados mais frequentemente são o de Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller (BET) [62].

2.4.1. Isotermas de adsorção

A isoterma de Langmuir [63] consiste na sorção em monocamada de íons metálicos que aderem à superfície do adsorvente e é fundamentada na seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

onde q_e é a capacidade de adsorção em mg/g do adsorvente e C_e é a concentração no equilíbrio dos íons metálicos em mg/L. O parâmetro q_m é a capacidade máxima de metal a ser adsorvido na monocamada em mg/g, e K_L é a constante que se refere à energia de ligação de adsorção em L/mg.

A equação 2 representa a forma linearizada do modelo de Langmuir,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2)$$

onde q_e é a quantidade de metal adsorvida por unidade de peso do adsorvente no equilíbrio (mg /g), C_e é a concentração de equilíbrio de adsorção (mg/L), q_m (mg/g) e K_L (L/mg) são as constantes de Langmuir relacionada à capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente. O valor de q_m é obtido a partir da inclinação da curva de C_e/q_e versus C_e . Além disso, a favorabilidade da adsorção foi verificada usando um parâmetro de separação R_L adimensional que é definido pela equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

onde K_L é a constante de Langmuir em L/mg e C_0 é a concentração inicial do íon metálico em mg/L. O valor do fator de separação R_L indica a natureza do processo de adsorção como mostrado na tabela abaixo:

Tabela 1. Características do parâmetro de separação de Langmuir

Valor de R_L	Natureza do processo de adsorção
$R_L = 0$	irreversível
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L > 1$	Desfavorável

O modelo de Freundlich é considerado adequado para descrever tanto processos de sorção em multicamada como sorção em superfícies heterogêneas. Esse modelo assume que a concentração do adsorbato em solução aumenta, e o mesmo acontece com a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente e, portanto, tem uma expressão exponencial [64, 65]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (4)$$

Na equação 4, q_e é a capacidade de equilíbrio de adsorção do adsorvente em mg/g, C_e a concentração do íon metálico em mg/L no equilíbrio e K_F a constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente. A constante n é empírica e está relacionada à intensidade de adsorção que varia com a heterogeneidade do adsorvente. Quanto maior o valor de n maior a capacidade de adsorção. A equação linearizada do modelo de Freundlich é mostrada pela equação 5:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Para determinar a capacidade máxima de adsorção, é necessário operar com concentração C_0 inicial constante e peso variável de adsorvente, dessa forma $\ln q_m$ é o valor extrapolado de $\ln q$ quando $C = C_0$.

De acordo com Halsey [64, 66]:

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (6)$$

onde C_0 é a concentração inicial do soluto no seio da solução (mg/L) e q_m é a capacidade máxima de adsorção de Freundlich (mg/g).

2.5. Cinética de adsorção

Todos os dados cinéticos foram ajustados com diferentes modelos cinéticos, como os modelos de pseudo-segunda ordem de Ho e equação Elovich [67, 68].

2.5.1 Modelo de Pseudo-segunda ordem (PSO)

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) baseado na capacidade de adsorção tem a forma (equação 7)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

onde q_t e q_e são as quantidades adsorvidas no tempo e no equilíbrio em mg/g, respectivamente, e k_2 é a constante de velocidade do sistema PSO em mg/g.min. Integrando a equação (7) para as condições de limite $t = 0$ a t e $q_t = 0$ a q_t , chega-se a equação 8:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (8)$$

Quando a equação 8 é linearizada, tem-se equação 9:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

onde q_e é a quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio (mg / L), q_t quantidade de íons adsorvidos no tempo t (mg/g) e k é a constante de velocidade de adsorção pseudo-segunda ordem em g.mg⁻¹/min. Percebe-se que k_2 e q_e na equação 9 são obtidos pela intersecção e pela inclinação do gráfico de t/q_t versus t [68, 69]. A constante k_2 depende muitas vezes das condições operacionais aplicadas, ou seja, concentração inicial do metal, pH da solução, temperatura e velocidade de agitação, etc. A forma integral do modelo,

representada pela equação 9 prevê que a relação tempo/quantidade adsorvida deve ser uma função linear do tempo [70].

2.5.2. Modelo de Elovich

A equação de Elovich assume que as superfícies reais dos sólidos são energeticamente heterogêneas e que nem dessorção, ou interações entre as espécies adsorvidas, poderiam afetar substancialmente a cinética de adsorção com uma baixa cobertura de superfície. O efeito crucial da heterogeneidade energética da superfície no equilíbrio de adsorção nos sistemas gás/sólido tem sido demonstrado, mas a extensão do mesmo para sistemas líquido/sólido não é conhecida. O modelo da equação de Elovich é dado pela equação 10,

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (10)$$

Com os coeficientes de Elovich, α e β . Assumindo $\alpha\beta t \gg 1$, e $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, a forma linear da equação 11 é dada por,

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (11)$$

Postula-se que os coeficientes Elovich, α e β , representam a taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-2}$) e o coeficiente de dessorção ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), respectivamente. Os coeficientes de Elovich podem ser computados a partir do gráfico de q_t vs $\ln t$.

2.6. Metais pesados tóxicos

Um dos grandes problemas da humanidade, nos dias atuais, está relacionado às questões que envolvem poluição ambiental. No sentido de minimizar os efeitos causados pela poluição, cientistas do mundo inteiro vêm desenvolvendo pesquisas que visam avaliar e diminuir os impactos causados não só pela ação humana, mas principalmente pelas atividades industriais, que são as maiores causadoras dessa degradação ambiental.

Dentre os vários poluentes, os metais tóxicos têm recebido merecido destaque, pois alguns são muito nocivos para uma grande variedade de organismos, mesmo em concentrações extremamente baixas. Diversas ações tais como, atividades industriais, agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos contribuem para a liberação desses metais no ambiente. Dentre as principais causadoras citam-se as indústrias de mineração, refino, pesticidas, as termelétricas, as de galvanoplastia e os curtumes que descarregam suas águas residuais com diferentes concentrações de metais tóxicos originários de seus processos [71].

Metais pesados tóxicos como cobre (II), chumbo(II), cádmio (II), em efluentes líquidos são considerados persistentes, não-biodegradáveis, bio-acumulativos, sendo assim, ameaçam seriamente os ecossistemas naturais e a saúde das populações humanas. Quando esses metais são descarregados no ambiente, a contaminação das plantas e dos indivíduos humanos se dá principalmente através da água. Após a acumulação, esses elementos claramente interferem nos sistemas fisiológicos dos organismos vivos [57, 65]. Por exemplo, o cádmio é irritante para o sistema respiratório e a exposição prolongada a esse metal pode causar anosmia [72].

Muitos processos de tratamento tais como precipitação química, eletrodialise, troca iônica, osmose reversa, adsorção, entre outros, são comumente usados [56, 73]. Porém, um dos métodos mais adotados pelos pesquisadores é a separação via adsorção, uma técnica promissora devido a sua simplicidade e reversibilidade aliadas a características como alta eficiência e baixo custo [56]. Dessa forma, a síntese de novos adsorventes apresentando propriedades convenientes para remoção de íons de metais pesados tóxicos é objeto contínuo de pesquisa com a perspectiva de controlar a poluição ambiental [57].

CAPÍTULO 3
Parte experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes

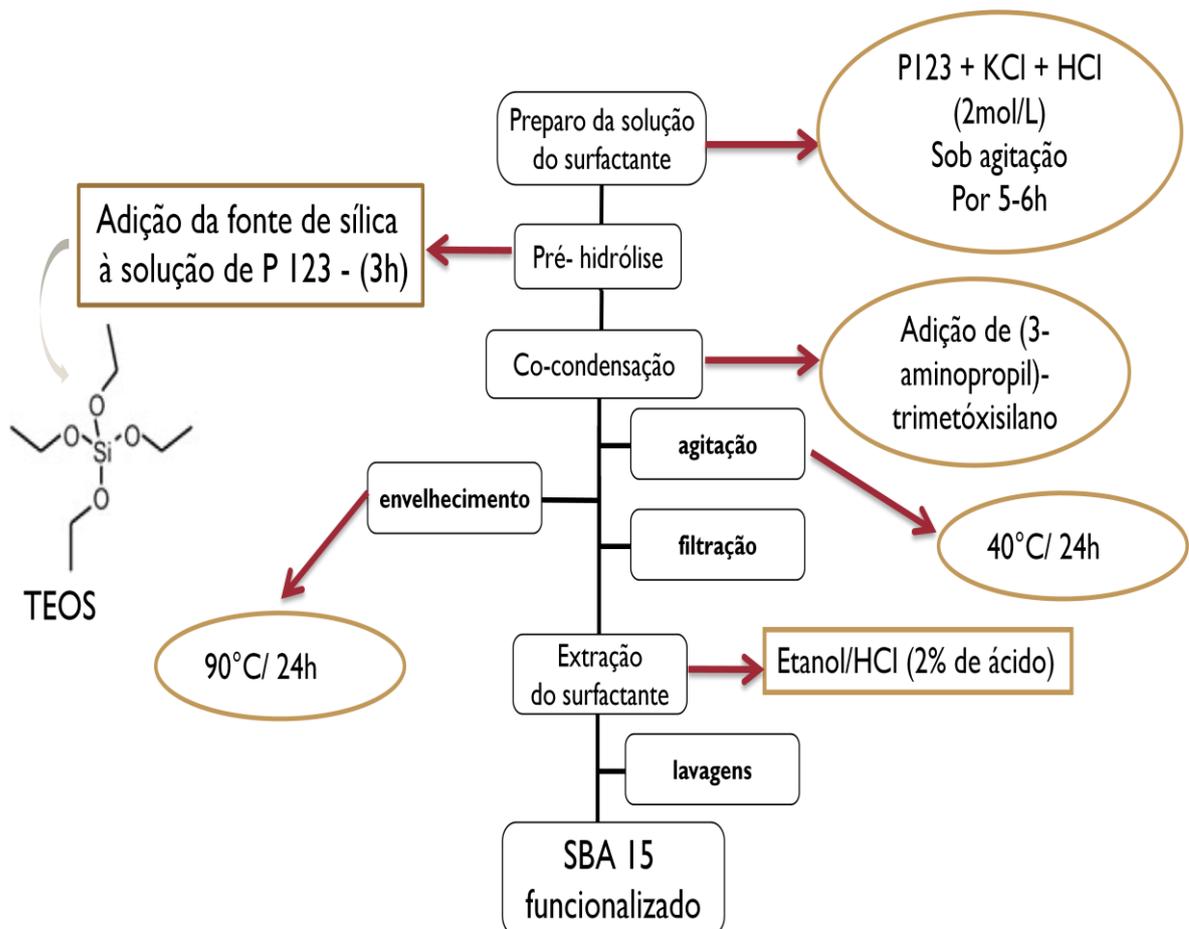
Foram usados, surfactante Pluronic P123, tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) $\{(PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20})\}$, como agente direcionador de estrutura, tetraetóxisilano (TEOS; $(CH_3CH_2O)_4Si$) sendo a fonte de sílica e o (3-aminopropil)trimetóxisilano $((H_2N-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3)$, o organoalcoxisilano para o processo de funcionalização, obtidos da Aldrich Company Ltda, sem purificação prévia. Os reagentes cloreto de potássio (KCl), ácido clorídrico 37% (HCl), cisteína $(C_3H_7NO_2S.HCl, H_2O)$, glutaraldeído $(C_5H_8O_2)$, borohidreto de sódio $(NaBH_4)$, bórax $(Na_2B_4O_7.10H_2O)$, hidrogeno fosfato de sódio (Na_2HPO_4) e o nitrato de cobre usado como fonte de metal para os experimento de adsorção foram obtidos da Vetec. Entretanto, o fenilisotiocianato $(C_6H_5)NCS$ obtido da Riedel-deHaën, passou por um processo de purificação antes de ser usado.

Os solventes utilizados foram água destilada, etanol (C_2H_5OH) (Dinâmica) utilizado sem purificação prévia, trietilamina $(C_2H_5)_3N$, e acetonitrila (CH_3CN) previamente seca em peneira molecular de 4Å e água desionizada com sistema de purificação Millipore Milli-Q. Para a realização das reações de modificação da sílica foi utilizado argônio comercial.

3.2. Síntese da sílica mesoporosa amino-funcionalizada SBA 15

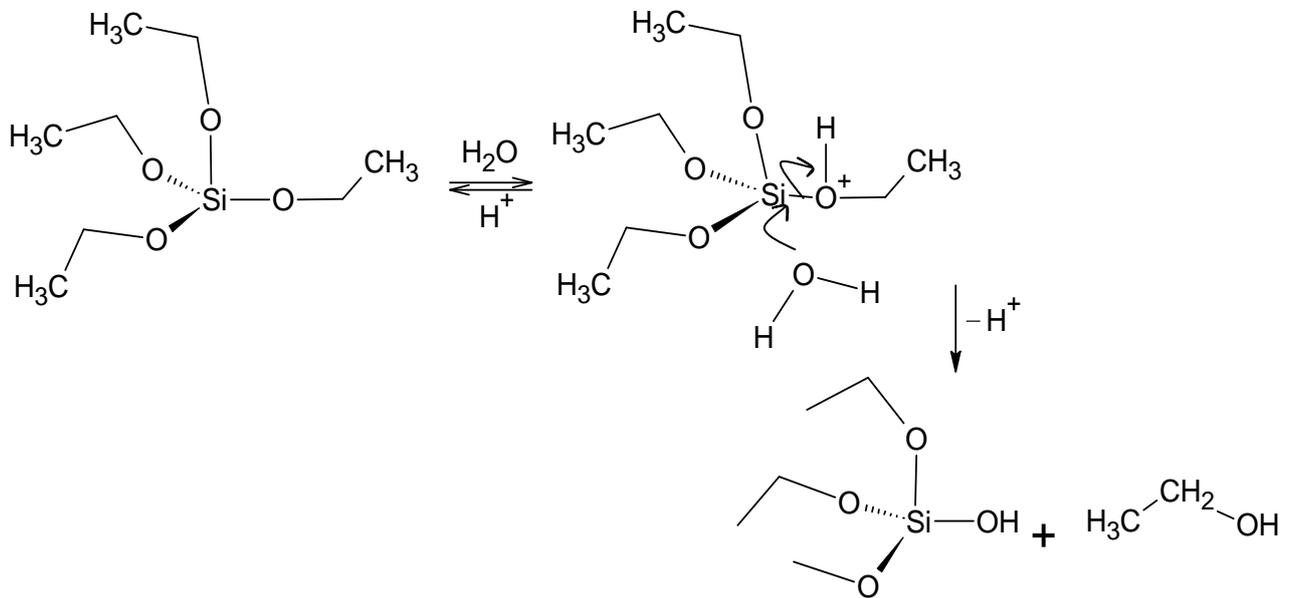
A sílica mesoporosa SBA 15 amino-funcionalizada, denominada SBA15_ NH_2 , obtida por co-condensação foi sintetizada seguindo procedimento relatado na literatura para incorporação de outros grupos funcionais dentro da sílica mesoestruturada [31, 32, 74]. 1,28g (0,221mmol) de Pluronic P123 e 4,47g (59,9mmol) de cloreto de potássio (KCl) foram solubilizados em 40 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 2 mol/L à temperatura de 40°C e submetido à agitação magnética por seis horas. Em seguida, 1,5g (7,20 mmol) de TEOS foram acrescentados à solução ainda sob agitação por um período de três horas antes da

adição de 0,32g (1,78mmol) do organossilano correspondente (3-aminopropil)trimetóxisilano (APTMS) para obtenção de uma relação molar organossilano/TEOS de 0,2 no meio reacional. A composição molar final foi 1TEOS:0,2APTMS:0,03P123:0,89KCl:6,1HCl:165H₂O. Após agitação à mesma temperatura por 24 horas, a mistura foi transferida para um frasco de polipropileno e aquecida a 90°C sob condições estáticas por mais 24 horas. O produto obtido foi então filtrado, lavado várias vezes com água desionizada. A remoção do surfactante foi feita por extração em quatro etapas, com 300 mL de etanol 95% e 2 mL de HCl 37% a 70°C sob sistema de refluxo. Por fim, o material foi lavado em um balão utilizando 200mL de água destilada onde foram adicionados 2 mL de solução HCl 2 mol/L sob agitação por 30 minutos, filtrado, lavado com etanol e seco por 8 horas a 110°C para posterior caracterização. O esquema mostrado no fluxograma 1 resume o processo de síntese descrito anteriormente. E as reações envolvidas nesse processo estão representadas nas Figuras 11 e 12.



Fluxograma 1. Representação do processo de síntese da amostra SBA 15_NH₂.

ETAPA 1 – Hidrólise



ETAPA 2 – Condensação

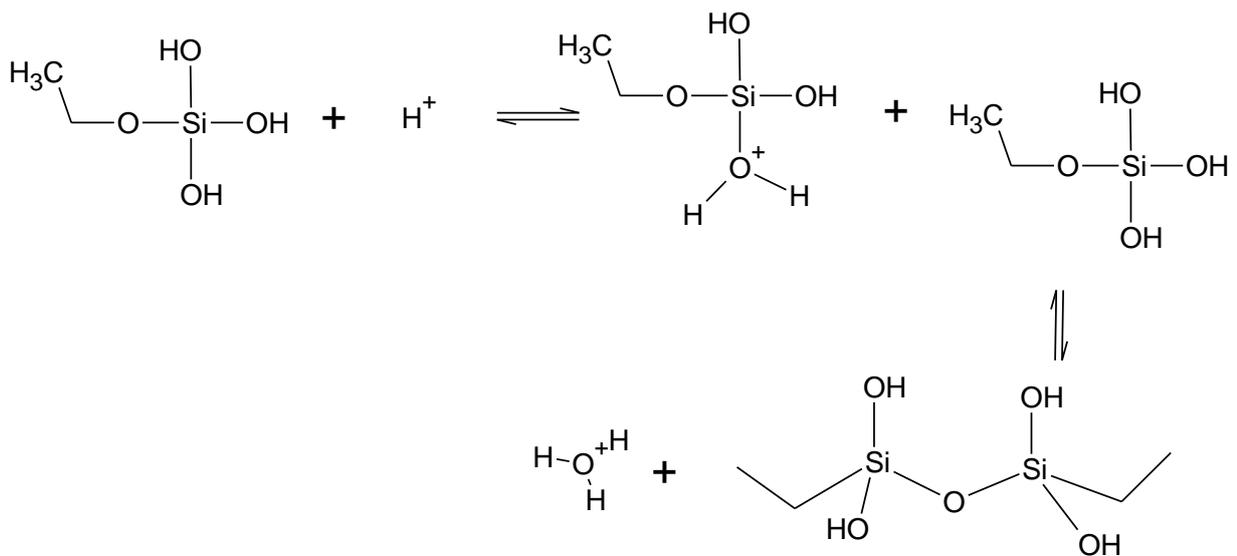


Figura 11. Mecanismos para as reações de catálise ácida.

ETAPA 3 – Co-condensação

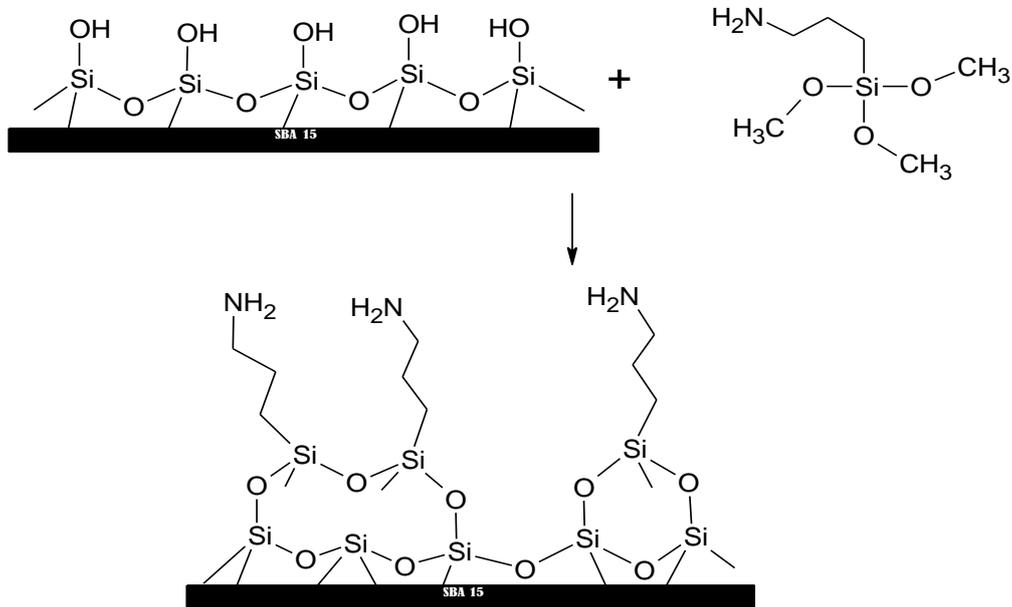


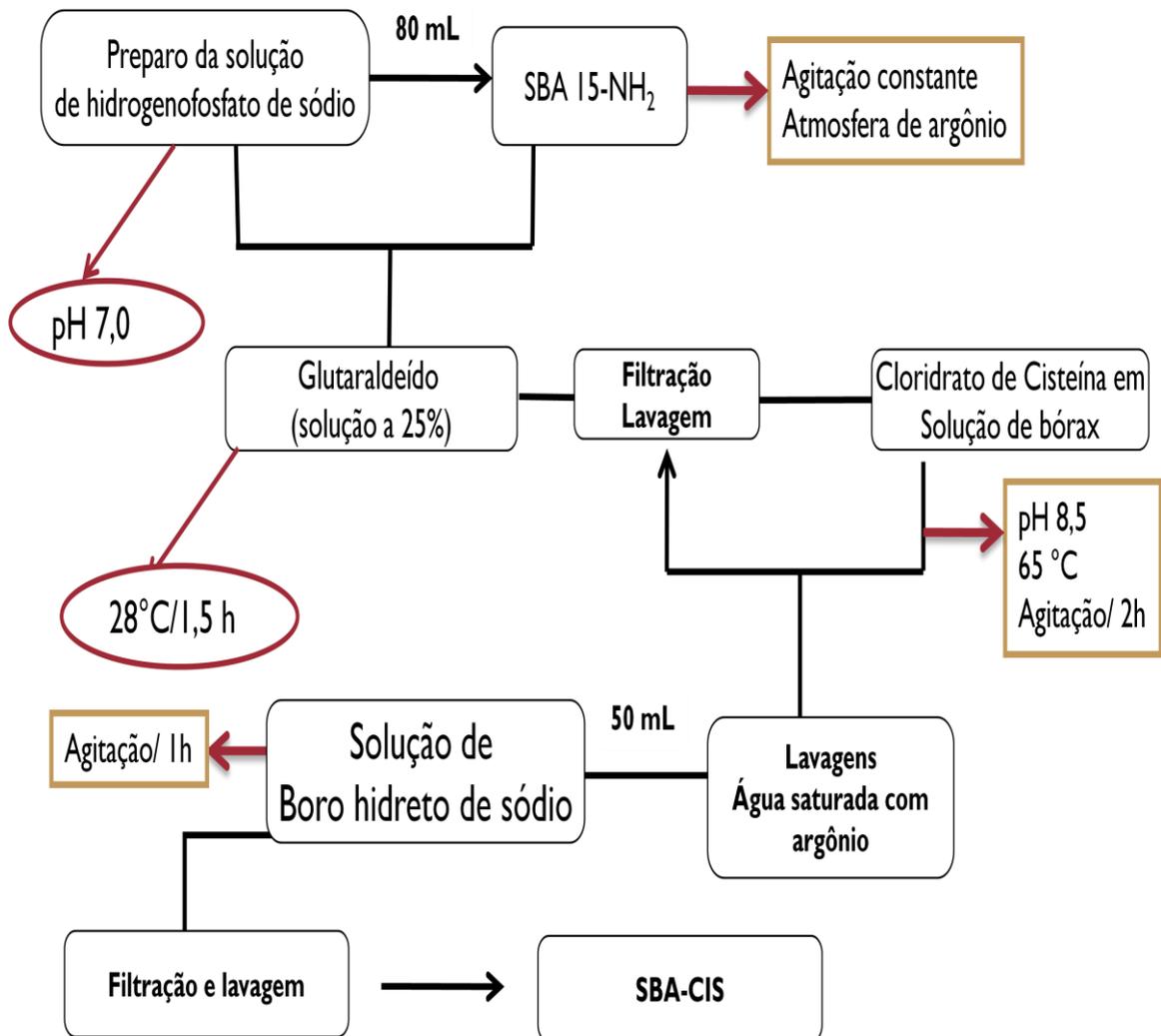
Figura 12. Mecanismo para a reação de co-condensação; formação de SBA 15_ NH₂.

3.3. Funcionalização da sílica mesoporosa SBA 15_ NH₂ com o composto cisteína

Inicialmente foi preparada uma solução de hidrogeno fosfato de sódio 0,1 mol/L cujo pH foi ajustado para 7,0 sendo esta saturada com argônio. Em seguida, 80 mL dessa solução foram transferidos para um balão ao qual foram suspensos 5,0 g de SBA 15_ NH₂. O sistema foi purgado com argônio e mantido sob agitação constante. À mistura adicionou-se 21 mL de solução aquosa 25% de glutaraldeído, à temperatura ambiente e sob argônio, que ficou sob agitação por 1,5 horas. O produto sólido obtido, de cor alaranjada, foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada. Paralelamente, foi preparada uma solução de bórax 0,05 mol/L, onde se adicionou 5,19 g de cloridrato de cisteína sob argônio e o pH foi ajustado para 8,5. A solução preparada foi transferida para um balão juntamente com o sólido obtido anteriormente e a mistura foi aquecida a 65°C e mantida sob agitação por 2 horas em atmosfera de argônio. Ao final dessa etapa o produto sólido obtido, de cor marrom escuro, foi filtrado e lavado várias vezes com água saturada de argônio. Em seguida foi transferido para um balão contendo 50 mL de solução aquosa 1,32 mol/L de borohidreto de sódio e mantido sob

agitação por 1h para reduzir imina ($C = N$) a amina primária ($C - NH -$). Subseqüentemente, o sólido foi suspenso em 50 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 1,00 mol/L por cerca 15 minutos, em seguida filtrado, lavado e seco em atmosfera de argônio a $110^{\circ}C$ por 8 horas.

O esquema mostrado no fluxograma 2 representa o processo de síntese da SBA_CIS de forma mais sucinta. As reações envolvidas neste processo são evidenciadas na figura 13.



Fluxograma 2. Representação do processo de síntese da amostra SBA 15_CIS.

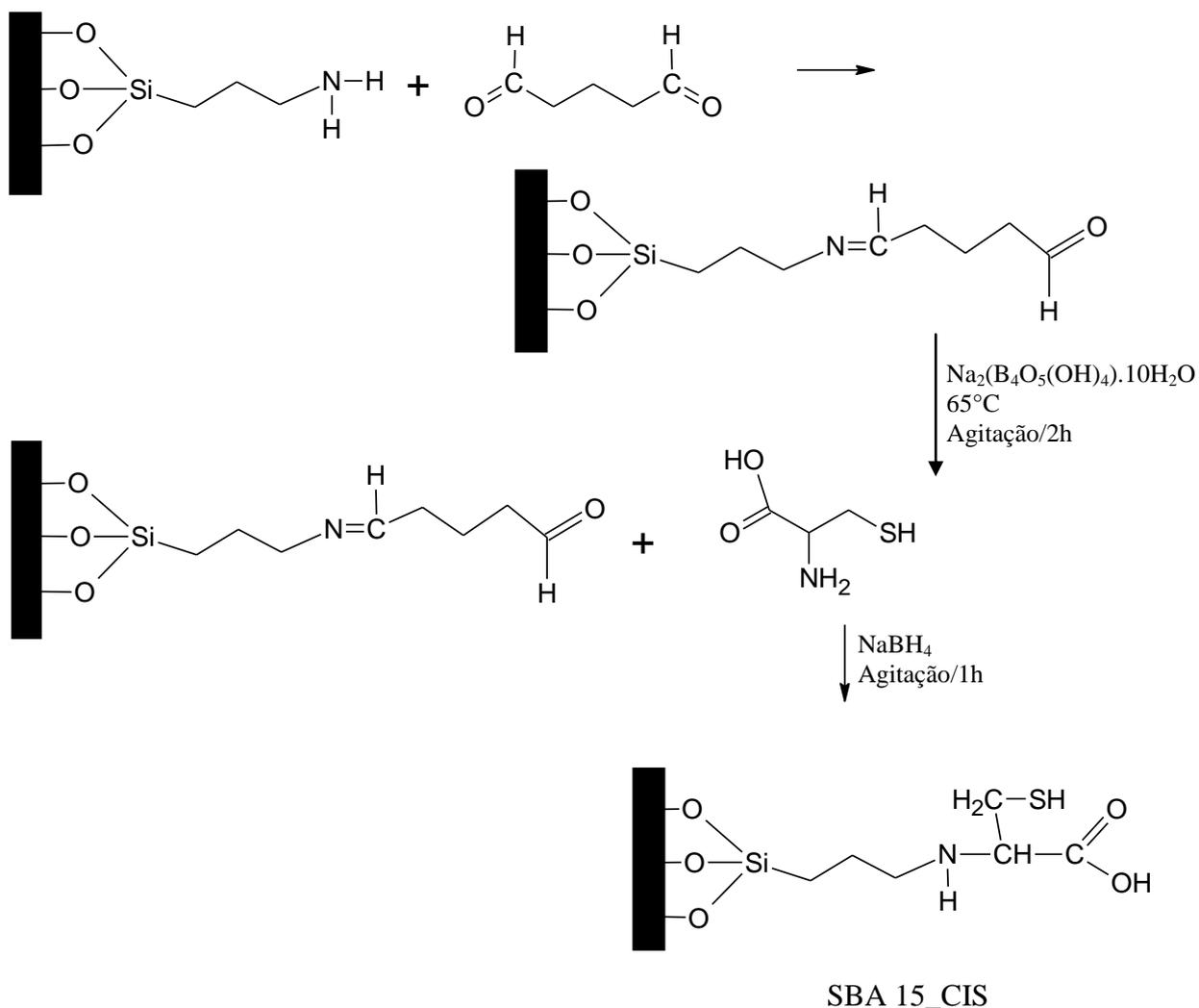
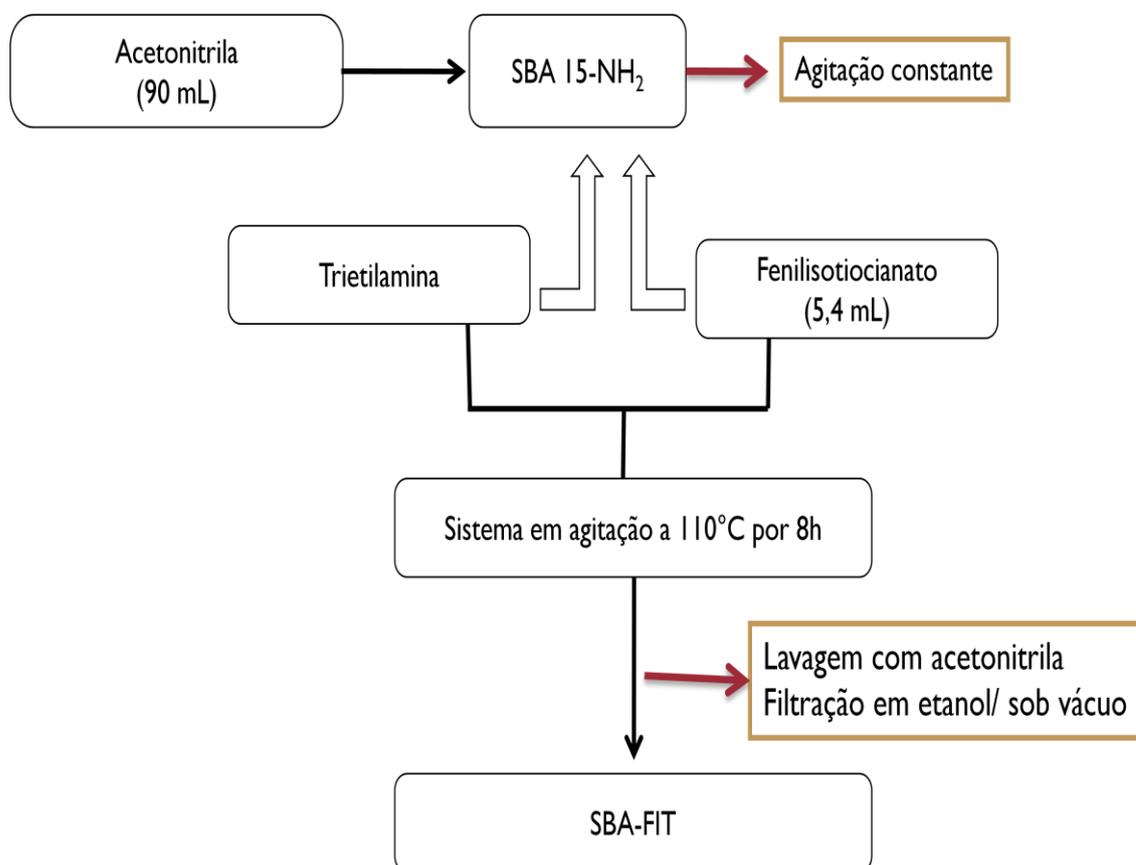


Figura 13. Incorporação do composto cisteína na superfície da sílica SBA 15_NH₂, denominada (SBA 15_CIS).

3.4. Incorporação de fenilisotiocianato (FIT) na estrutura da sílica SBA 15_NH₂

O composto fenilisotiocianato (FIT) foi incorporado na superfície da sílica cuja denominação passou a ser SBA15_FIT. Para a obtenção desse material adicionou-se 90 mL de acetonitrila previamente seca em um balão de 250 mL, equipado com um condensador, e em seguida foram suspensos 5,6g de SBA 15_NH₂. Sob agitação foi adicionado ao sistema 1,13g de trietilamina dissolvida em 5 mL de acetonitrila. Posteriormente 5,4 mL de fenilisotiocianato foram acrescentados à mistura. A suspensão foi deixada sob agitação mecânica por 8 horas, a uma temperatura de 110 °C. O produto obtido foi então filtrado em

funil de placa sinterizada N° 4, sob vácuo. Após essa etapa de filtração a mistura sólida foi colocada em um balão, onde foram adicionados 100 mL de acetonitrila, sendo esta aquecida a 60 °C sob agitação por 1 hora e após resfriada foi filtrada mais uma vez sob vácuo. Este procedimento de lavagem foi repetido por três vezes. No próprio funil o produto resultante foi lavado com três porções de 100 mL de etanol, sendo em seguida transferido para um béquer onde foi lavado com 200 mL de água desionizada sob agitação por 30 minutos, então filtrado e seco. O processo de secagem final foi realizado sob atmosfera de argônio a uma temperatura de 110°C, por 8 horas. O Fluxograma 3 sumariza o processo de síntese descrito acima. A reação envolvida nesse processo está descrita na Figura 14.



Fluxograma 3. Representação do processo de síntese da amostra SBA 15_FIT.

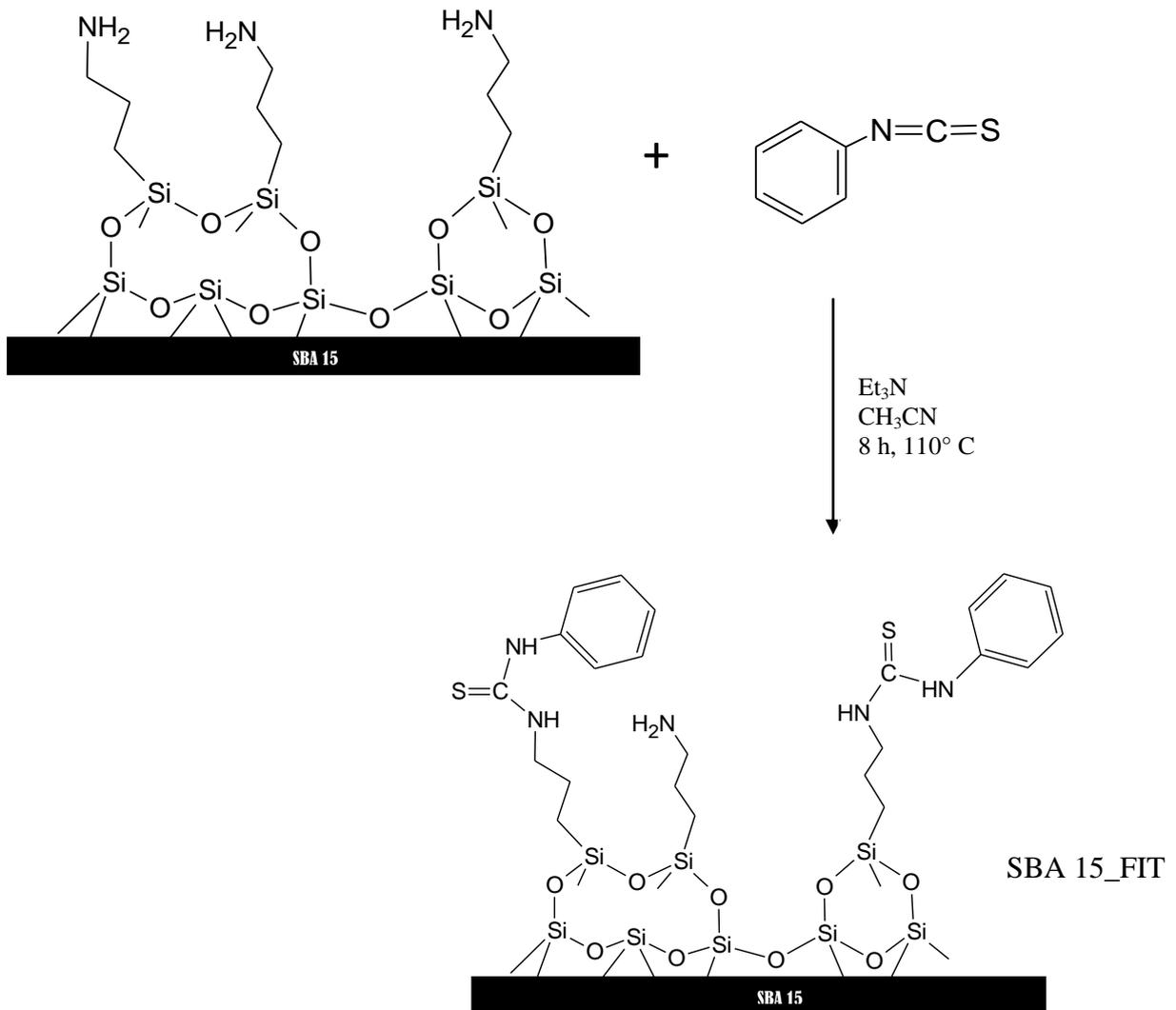


Figura 14. Incorporação do composto fenilisotiocianato na superfície da sílica SBA 15_NH₂, denominada (SBA 15_FIT).

3.5. Experimentos de adsorção de metais pesados

3.5.1. Estudo cinético

A fim de testar a capacidade dos materiais sintetizados na remoção de metais, foram preparados uma série de experimentos de cinética e adsorção. Isso se deu por meio de agitação de 50 mg da sílica funcionalizada, suspensa em 25 mL de solução monoelementar de cobre. O processo de adsorção do cobre foi estudado para todos os materiais sintetizados,

SBA 15-NH₂, SBA 15-CIS e SBA 15-FIT, respectivamente. As soluções-padrão foram preparadas dissolvendo-se quantidades de cada um dos metais, a partir de soluções estoque de 1000 ppm. A faixa de concentração das soluções preparadas foi de 0,5 a 5,0 ppm. A concentração inicial das soluções foi de 100 mg/L e o sal do metal utilizado foi nitrato em todos os casos. O pH das soluções foi ajustado para 5,0 pela adição de ácido clorídrico 0,1 mol/L ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L. O experimento em sistema de batelada foi realizado em tubos de centrífuga (tipo Falcon) de 50 mL, submetidos a um sistema de agitação horizontal à temperatura ambiente de 25 °C. As misturas adsorvente/solução foram agitadas por 240 minutos e o estudo de equilíbrio foi realizado por amostragem em intervalos regulares de 10 minutos nos três primeiros tempos, seguido de intervalos de 30 min. Após cada intervalo as amostras foram centrifugadas, coletadas alíquotas e separadas da solução que continha o adsorvente. O efeito do tempo de contato entre solução e adsorvente, juntamente com a influência da concentração inicial de cobre (Cu²⁺) foi investigada para analisar a cinética de adsorção e determinar o tempo de equilíbrio. A concentração de todos os íons metálicos foi medida usando um espectrômetro de absorção atômica Varian modelo 240 FS AA após calibração com as soluções-padrão na faixa de concentração especificada anteriormente. As linhas de emissão foram usadas de acordo com o método do padrão externo (EPA) para a análise desses metais.

A capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio foi também calculada, pela equação 12:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (12)$$

onde q_t é a capacidade de adsorção do adsorvente no tempo em mg/g, C_0 a concentração inicial em mg/L e C_t a concentração dos íons metálicos remanescentes no tempo em mg/L, V é o volume em L de solução dos metais e m é a massa em g do adsorvente. As análises foram feitas em triplicata e as médias dos valores foram estudadas [65, 75].

3.5.2. Isotermas de adsorção

A fim de determinar a relação entre a quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície do adsorvente e a concentração de íons metálicos restantes na fase aquosa, os estudos de isotermas de adsorção foram realizados em condições de equilíbrio. É importante

estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio a fim de otimizar o perfil do sistema de adsorção para remover os íons metálicos dos efluentes. Os dados de adsorção para o íon metálico estudado, cobre (Cu^{2+}), foram ajustados para as isotermas de Langmuir, Freundlich [65, 75].

Para esse estudo foram preparadas soluções contendo íons Cu^{2+} . As concentrações das soluções foram de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400 e 500 mg/L. Volumes de 25 mL de cada solução foram transferidos separadamente em frascos contendo 0,05 g da sílica modificada SBA 15_FIT, apenas. Os frascos foram mantidos sob agitação durante o período no qual se atinge o equilíbrio de adsorção (determinado no experimento anterior). As concentrações dos íons metálicos na fase líquida das amostras foram determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica. Os experimentos foram realizados em triplicata, no Laboratório de Análises de Traços da Universidade Federal do Ceará.

3.6. Caracterização dos materiais sintetizados

3.6.1. Análise elementar

As análises elementares de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN) foram realizadas em aparelho Perkin Elmer, modelo 2400 CHN, na Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

3.6.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Para obtenção dos espectros de infravermelho (FT-IR), as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e prensadas em pastilhas com KBr, em uma proporção 1:10 entre amostra:KBr. Após o processo de prensagem foram registrados os espectros no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , em um aparelho Shimadzu FTIR 8300, na Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica.

3.6.3. Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas das sílicas funcionalizadas neste trabalho foram obtidas em uma termobalança modelo Shimadzu TA-60WS, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo 25 mL/min. A faixa de temperatura usada foi de 28 a 1000°C, com massas entre 2 mg e 5 mg, sob atmosfera de nitrogênio.

3.6.4. Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas a -196 °C em um equipamento modelo Autosorb 1 Quantachrome Instrument, com degaseificação de 12 h a 150°C e utilizando gás nitrogênio a 77 K. Antes das medidas as amostras foram degaseificadas a uma temperatura de 100°C por 12 horas. As áreas superficiais foram determinadas usando-se a teoria das isotermas de adsorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett e Teller (BET) [62, 76]. A curva de distribuição de tamanhos de poros foi calculada usando o ramo de adsorção da isoterma e o método Barret-Joyner-Halenda (BJH), o tamanho dos poros foi obtido a partir da posição dos picos na curva de distribuição. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais, na Universidade Federal do Ceará.

3.6.5. Difractometria de Raios X

As medidas de espalhamento de raios X em baixo ângulo, realizadas para as amostras SBA 15 e SBA15-NH₂, foram realizadas usando uma fonte de raios X síncroton, no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (UNICAMP-SP). As amostras em pó foram adicionadas perpendicularmente ao feixe de Raios X, em uma célula selada de aço inox com 1mm de espessura e janelas de mica. O comprimento dos Raios X utilizados foram igual a 1,5418 Å e a razão detector/canal igual a 0,158. Os dados coletados foram corrigidos pelo arquivo de homogeneidade do detector e normalizados levando-se em conta o decréscimo na intensidade do feixe de Raios X durante a análise.

As análises das amostras SBA 15_CIS e SBA 15_FIT, foram realizadas em um difratômetro Philips X'Pert PRO MPD, usando radiação Cu K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas com o aparelho operando a uma voltagem de 45 kV e uma corrente de 40 mA. Os dados foram coletados a partir de $0,5$ a 10° (2θ) com uma resolução de $0,02^\circ$. Todas essas medidas foram realizadas no Departamento de Química Inorgânica, Cristalografia e Mineralogia da Universidade de Málaga (Espanha).

3.6.6. Ressonância magnética nuclear de sólido

Os espectros obtidos neste trabalho foram adquiridos em um espectrômetro Bruker AC 300/P, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), utilizando 200 mg de material, inserido em um rotor de zircônio de 7mm. As medidas foram realizadas nas frequências de 75,47 e 59,61 MHz, para carbono e silício respectivamente. Foi aplicada a técnica CP-MAS (cross-polarization – magic angle spinning). O rotor foi ajustado para um ângulo de $57^\circ 44'$, com velocidade de rotação de 9 kHz. Os pulsos de repetição são de 1 e 3 s e tempos de contatos de 1 e 3 ms.

3.6.7- Microscopia eletrônica de varredura e transmissão

As micrografias das amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSTM-300. As amostras foram fixadas com fita adesiva dupla face em suporte próprio para o MEV e submetidas à metalização em ouro. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 20 kV. As micrografias foram obtidas no Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-SP.

Dentre as técnicas atuais, a mais utilizada para a observação direta de estruturas, formando imagens a níveis atômicos, é o TEM (Transmission Electron Microscope). Ela também gera padrões de difração que contêm informações da estrutura cristalina, como a repetibilidade das distâncias na rede e sua forma. As amostras usadas nas análises de TEM foram preparadas usando alguns miligramas do pó disperso em acetona, com aparelho

operando em 200 kV. As imagens de transmissão foram obtidas na Universidade de Málaga, Espanha.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise elementar

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

Com os dados da análise elementar apresentados na Tabela 2 foi possível calcular a quantidade de moléculas ancoradas na superfície da sílica, baseando-se na porcentagem de nitrogênio. Como apresentado na Tabela 2 a análise elementar apresentou 1,855% de nitrogênio. Sabendo que o grupo orgânico APTMS apresenta em sua composição 1 átomo de nitrogênio, então a quantidade de grupos ligados na superfície foi de 1,32 mmol/g, que está próximo aos valores reportados na literatura [74]. A relação nitrogênio/carbono está de acordo com esperada 1:2,997, pois sabe-se que a molécula em questão apresenta 1 átomo de nitrogênio e 3 átomos de carbono.

Os valores para carbono estão acima do previsto, isso significa que há ainda resíduos do direcionador após a extração, ou ainda ocorreu um confinamento de moléculas de álcool na estrutura causando também um aumento nesse percentual de carbono. No entanto pode-se concluir que a funcionalização do material SBA-15 foi bem sucedida, com uma porcentagem de funcionalização em torno de 70% da quantidade inicial.

Tabela 2. Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio de Sílica SBA 15_NH₂.

Elemento	Quantidade (%)
Carbono	5,522
Nitrogênio	1,855
Hidrogênio	2,057

4.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho fornece importantes contribuições sobre a caracterização dos materiais, principalmente no que diz respeito à observação da parte orgânica incorporada na superfície da sílica. Sendo assim, a incorporação dos grupos amino e tiol na estrutura dos materiais sintetizados neste trabalho pode ser qualitativamente confirmada por esta técnica. A Figura 15 mostra o espectro de FT-IR da amostra de sílica pura antes da extração do surfactante.

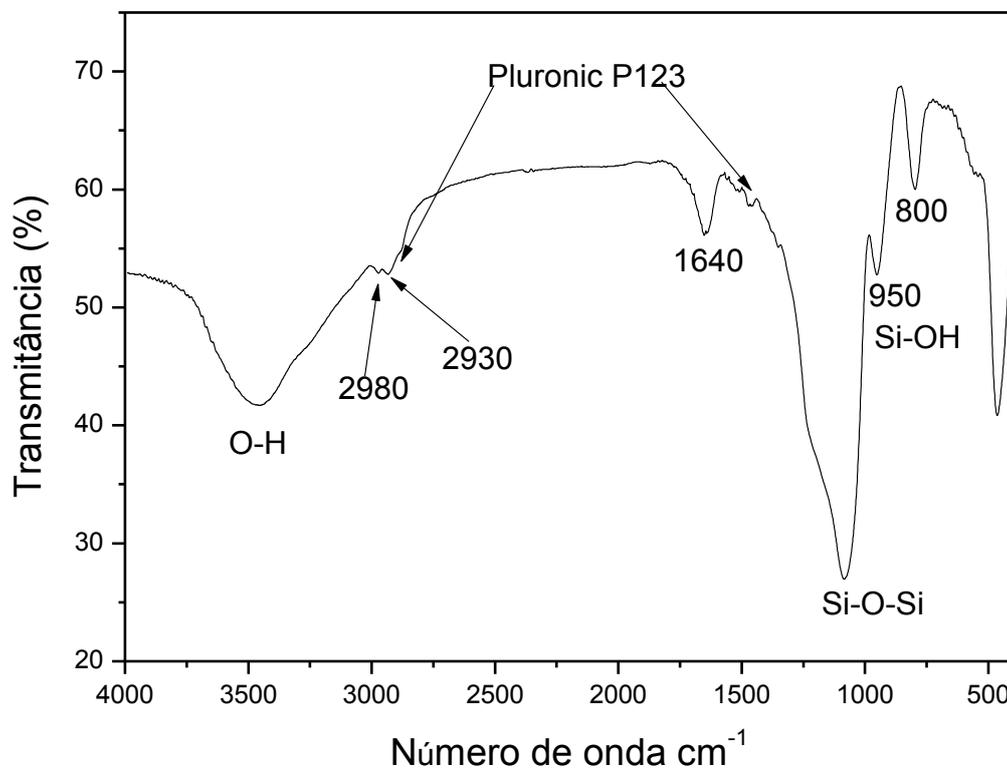


Figura 15. Espectro de FT-IR de sílica SBA 15 antes do processo de funcionalização.

O espectro apresenta bandas típicas dos grupos presentes tanto na rede polimérica, quanto na superfície. Na região em torno de 3400 cm^{-1} estão localizados os estiramentos dos grupos hidroxila dos silanóis (Si-OH) e também de moléculas da água adsorvida à superfície do óxido através de ligações de hidrogênio [43, 77]. A confirmação da presença de água é evidenciada pela banda de absorção em torno de 1640 cm^{-1} que é atribuída à deformação angular da ligação OH da mesma [78]. As bandas em 1222 , 1080 , 800 cm^{-1} estão associadas com a formação da rede de sílica condensada [74, 79]. Uma banda fraca aparece em 950 cm^{-1}

relacionada à sílica não condensada (grupos Si – OH) devido à hidrólise parcial, confirmando a presença dos grupos silanóis na rede de sílica [12, 74]. Nas regiões de 2930 e 2980 cm^{-1} , o espectro apresentou bandas relativas ao estiramento C–H de grupos CH_2 e CH_3 do agente direcionador de estrutura (co-polímero P 123), além de uma banda fraca em 1460 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação C – H de grupos CH_2 também do direcionador de estrutura [74, 78, 80]. Os espectros das amostras de sílicas modificadas estão apresentados na Figura 16.

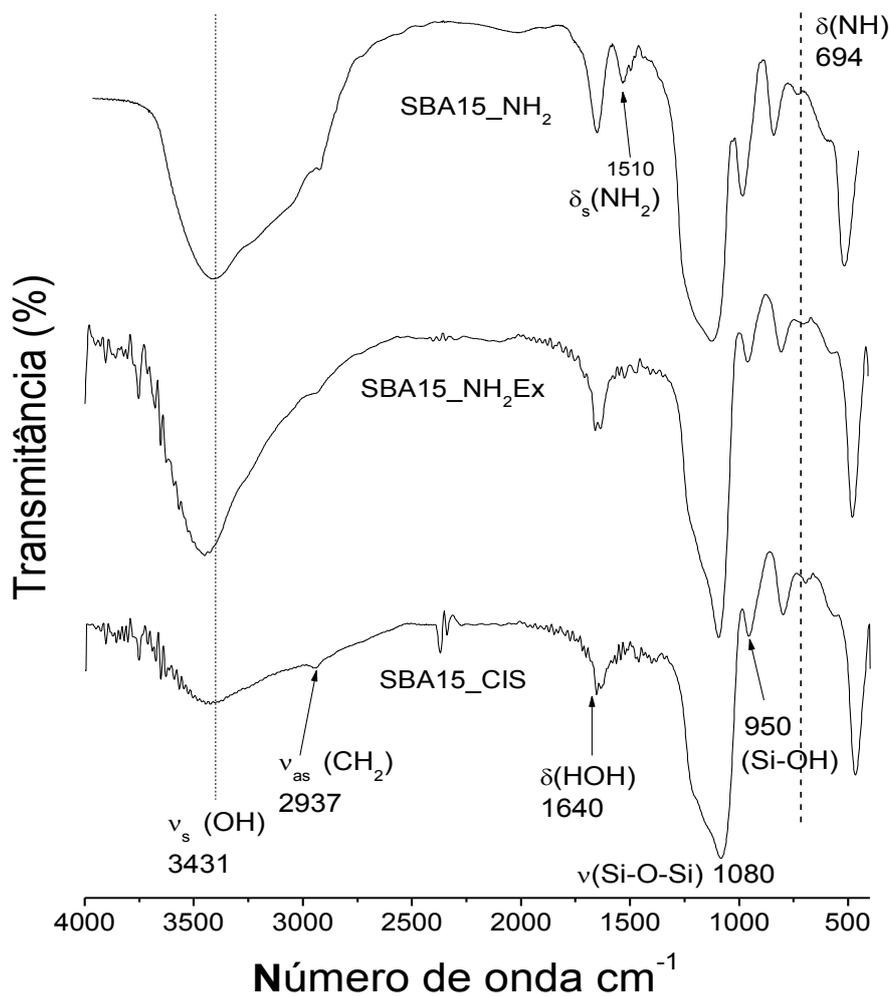


Figura 16. Espectros de FT-IR de sílica funcionalizada, (a) com APTMS (SBA_15NH₂) antes da extração; (b) após a extração e (c) pós-funcionalizada com Cisteína (SBA 15_CIS).

Comparando com o espectro de SBA 15, o espectro de infravermelho dos materiais modificados não somente exibe bandas de absorção similares correspondentes à estrutura de

sílica, mas também picos em regiões características originadas a partir dos agentes funcionalizantes. É possível perceber, portanto pelo conjunto de amostras da figura 16 que houve uma incorporação dos grupos funcionais orgânicos. As bandas devidas ao estiramento simétrico de N–H são largas, ocorrendo em torno de 3345 cm^{-1} para aminas livres e 3300 cm^{-1} para grupos amino terminais, respectivamente, sendo estas sobrepostas pelos grupos silanóis [81]. As bandas dos grupos amino não apresentam grande intensidade e acabam por ficar obstruídas por aquelas dos grupos hidroxila, fortemente intensas. Observa-se ainda uma redução na intensidade da banda de absorção do grupo OH (ligado) em torno de 3400 cm^{-1} , isso pode estar relacionado com o aumento da temperatura em que as amostras foram submetidas durante o processo de síntese. A presença de uma banda de deformação de grupo N – H por volta de 694 cm^{-1} é observada em todos os espectros, além da presença de uma deformação angular de NH^{3+} em 1510 cm^{-1} confirmando a incorporação dos grupos amino [45, 77]. Em torno de $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ é normalmente observado uma banda de absorção devido ao estiramento C – N. Entretanto, essa banda não pode ter uma boa resolução devido à superposição com a absorção dos estiramentos Si – O – Si ($1130 - 1000\text{ cm}^{-1}$) e Si – CH₂ – R ($1250 - 1200\text{ cm}^{-1}$) [45, 74, 82]. As regiões em 1080 e 950 cm^{-1} , cujas vibrações envolvem átomos de silício, são atribuídas aos grupos siloxanos Si – O – Si e Si – O de silanóis livres, respectivamente.

Observam-se também ombros característicos na região de 2930 cm^{-1} cujos estiramentos, simétrico e assimétrico, de grupos CH₂ devido à funcionalização, são os responsáveis pelo surgimento dessas bandas de baixa intensidade. Contudo, elas podem ter ocorrido em função da presença residual do direcionador, devido ao processo de extração utilizado. A maior parte destes resultados revela a presença dos grupos orgânicos incorporados na estrutura da sílica.

4.3. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas nos fornecem informações sobre a estabilidade térmica dos agentes orgânicos funcionalizantes que se encontram no interior do material sintetizado. Podem-se observar pela Figura 17 as curvas termogravimétricas sobrepostas de sílica funcionalizada SBA 15_NH₂ antes e após a remoção do surfactante. Essas curvas mostram um

início da degradação em torno de 25 e 45 °C e os seus estágios de decomposição, fazendo-se necessário a observação da derivada da curva termogravimétrica (DTG). Em ambas as amostras percebem-se três regiões principais de perda de massa. Abaixo de 130 °C, representa a primeira perda de massa para as amostras de SBA 15_NH₂ e SBA 15_NH₂Ex de 9,5% e 11,4% respectivamente, sendo atribuída à saída de água da superfície e de sítios internos a estrutura. Entre 113 a 335°C, evidencia-se a segunda perda de massa de 11,7% e 10,85% respectivamente para os dois compostos funcionalizados. Conforme mostra a derivada, essa perda se refere à decomposição dos grupos aminopropil incorporados na rede da sílica (SBA_NH₂) e também a degradação do surfactante co-polímero.

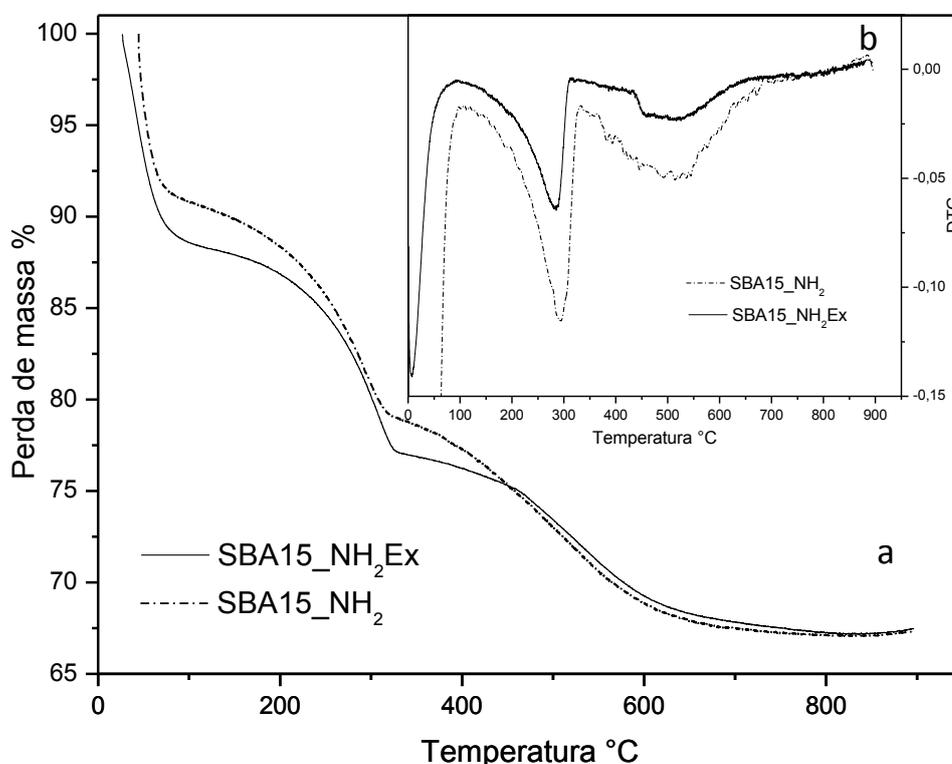


Figura 17. Curvas Termogravimétricas obtidas em atmosfera de nitrogênio das amostras de sílica modificada SBA 15 com APTMS, antes e após a extração do surfactante, onde (a) termogravimetria-TG e (b) termogravimetria derivada-DTG.

A perda acentuada observada logo acima 335°C até cerca de 700 °C corresponde em mais da metade, à decomposição do co-polímero. Isto ocorre porque o surfactante interage fortemente com a superfície da SBA_NH₂. Além disso, é interessante observar que ambas as amostras exibem as mesmas regiões de perda de massa. A amostra extraída tem uma perda menor o que é realmente esperado, embora se perceba que o co-polímero não tenha sido

totalmente removido, evidenciando que o processo de extração por solvente não é totalmente eficiente. Ainda nessa região pode estar ocorrendo uma possível desidroxilação devido à condensação incompleta da rede de sílica e também eliminação de grupos etóxi residuais, devida à hidrólise incompleta de TEOS. Não foi observado nenhum evento térmico acima do intervalo de 700 °C indicando que as amostras são estáveis nessa faixa de temperatura. O perfil de curva de TG e sua correspondente DTG para as sílicas funcionalizadas apenas com cisteína (SBA 15_CIS), é mostrado na figura 18. Nesse caso são observados quatro estágios de decomposição. Aos 194 °C (113 a 220 °C) observa-se uma nova região de decomposição, o que comprova a modificação química do material funcionalizado apenas com grupos aminopropil. Além disso, o processo de síntese realizado manteve a integridade do mesmo.

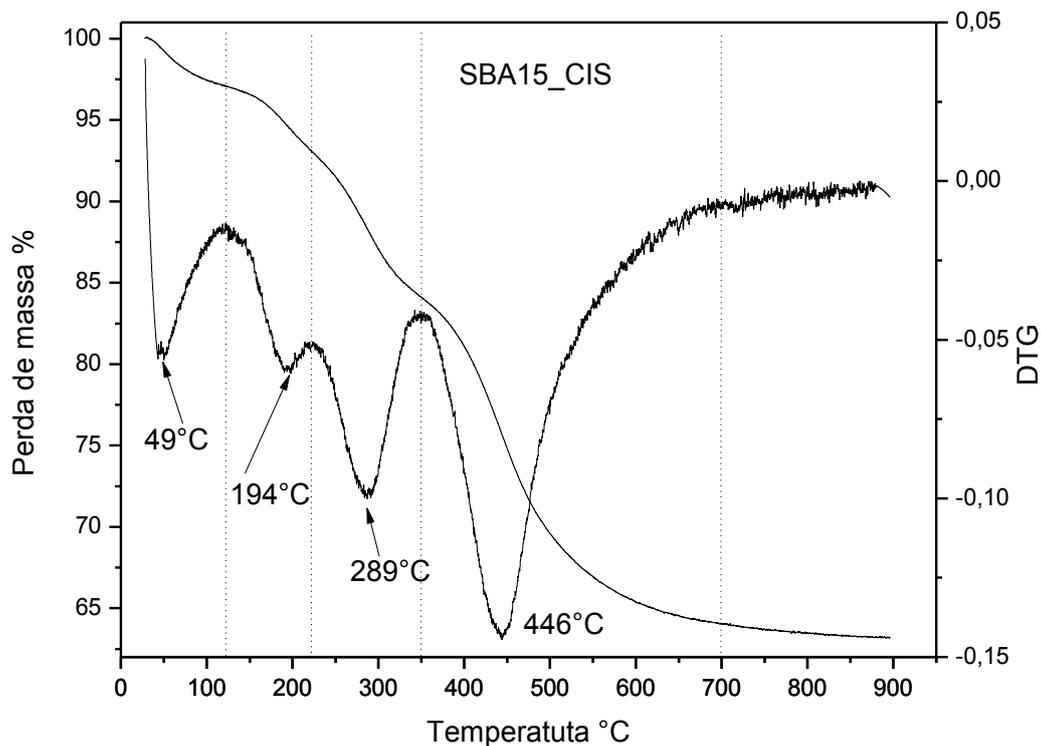


Figura 18. Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) obtidas em atmosfera de nitrogênio para a amostra de sílica SBA 15_NH₂ modificada com cisteína.

A perda de água corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 2%. Em seguida, entre cerca de 113 a 220 °C, ocorre uma perda de aproximadamente 4 % referente a ruptura de ligação da cisteína, essa perda é concomitante com outro evento na faixa de temperatura até aproximadamente 700°C onde é evidenciado perdas similares às amostras anteriormente apresentadas, e que corresponde à degradação da cadeia carbônica dos outros

agentes funcionais além da condensação de grupos silanóis residuais a siloxanos. Em todos os materiais percebe-se que a curva de perda de massa referente à condensação dos silanóis é sutil, isto significa que existem poucos grupos Si – OH para configurar esse evento e por isso ele está ocorrendo simultaneamente com a decomposição dos grupos orgânicos funcionais. A sílica SBA15_CIS mostrou menor porcentagem de resíduos, isso significa que contém maior quantidade de grupos orgânicos incorporados. O percentual de perda de massa obtido foi de aproximadamente 32,72; 31,27 e 35,97 % para SBA15_NH₂, SBA15_NH₂Ex e SBA15_CIS, respectivamente. A tabela 3 resume as perdas de massa e os intervalos de temperatura onde as mesmas ocorreram.

Tabela 3. Resultados de TG para as amostras de sílica SBA 15 modificadas.

Amostra	TG	
	Intervalo de Temperatura/°C	Perda de Massa %
SBA15_NH ₂	44,50 – 113,60	9,50
	113,60 – 334,71	11,70
	334,71 – 726,55	11,52
SBA15_NH ₂ Ex	26,85 – 126,03	11,44
	126,03 – 334,93	10,85
	334,93 – 700,00	8,98
SBA15_CIS	28,39 – 113,64	2,77
	113,64 – 220,83	4,09
	220,83 – 350,23	9,05
	350,23 – 700,00	20,06

4.4. Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{13}C e ^{29}Si

A caracterização da estrutura química da superfície de sílicas organicamente modificada é uma necessidade, uma vez que a natureza da superfície irá determinar as propriedades e, portanto, a aplicabilidade do material. Para este efeito, a RMN ^{29}Si é uma técnica poderosa. Por meio de experimentos de RMN, a cobertura da superfície pela estrutura orgânica, o número de silanóis inicial e residual na superfície e a acessibilidade posterior pode ser avaliada.

A análise dos núcleos do isótopo-29 do silício para esses materiais híbridos inorgânico-orgânico é de extrema importância pois comprova o caráter covalente da interação entre as cadeias orgânicas pendentes e a estrutura inorgânica. A Figura 19 mostra as espécies do tipo Q^n ($Q^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$, $n = 2 - 4$) e T^m ($T^m = \text{Rsi}(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$, $m = 1 - 3$) geralmente observadas nesses materiais [74, 78, 83].

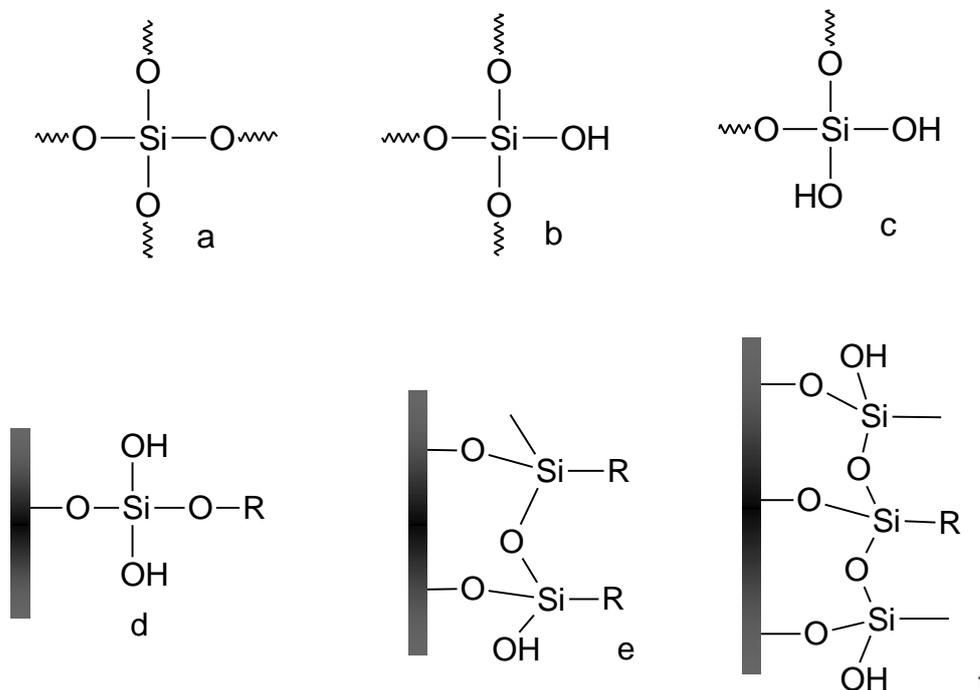


Figura 19. Espécies de silício presentes nas estruturas dos compostos sendo (a) Q^4 , (b) Q^3 , (c) Q^2 , (d) T^1 , (e) T^2 e (f) T^3 .

As espécies do tipo Q estão sempre presentes na estrutura da sílica, pois se referem às espécies de silício presentes na rede (Q^4) e de superfície (Q^3 e Q^2). Espécies do tipo Q^0 quase nunca são observadas pois representam um átomo de silício totalmente hidrolisado, portanto

ele estaria ligado a quatro hidroxilas. Os sinais do tipo T são observados após a incorporação de grupos orgânicos a estrutura da sílica. Após a hidrólise dos alcóxidos dos silanos e a condensação destes liberando moléculas de álcool, novos ambientes de silício são criados. De acordo com a ligação com outros átomos de oxigênio estas novas espécies são classificadas como T¹, T² e T³, respectivamente. Os espectros de ²⁹Si MAS NMR para todas as amostras de sílica modificadas com APTMS, cisteína e fenilisotiocianato, são mostrados na figura 20.

Os espectros mostram dois picos de ressonância distintos para todas as amostras correspondentes às espécies Q⁴ em $\delta = -110$ ppm, e Q³ em $\delta = -100$ ppm. Os sinais Q⁴ e Q³, como unidades principais, indicaram que o material foi formado essencialmente por unidades de sílica totalmente condensadas. No entanto, nos espectros referentes às amostras SBA 15_NH₂ e SBA 15_CIS, também se observa um deslocamento em -91 ppm que é atribuído a espécie Q². Claramente, Q³ é o pico mais abundante em ambos os espectros dos materiais funcionalizados, SBA 15_CIS e SBA 15_FIT, porque é o sítio mais abundante, e isto está de acordo com observações semelhantes no caso de materiais híbridos [57].

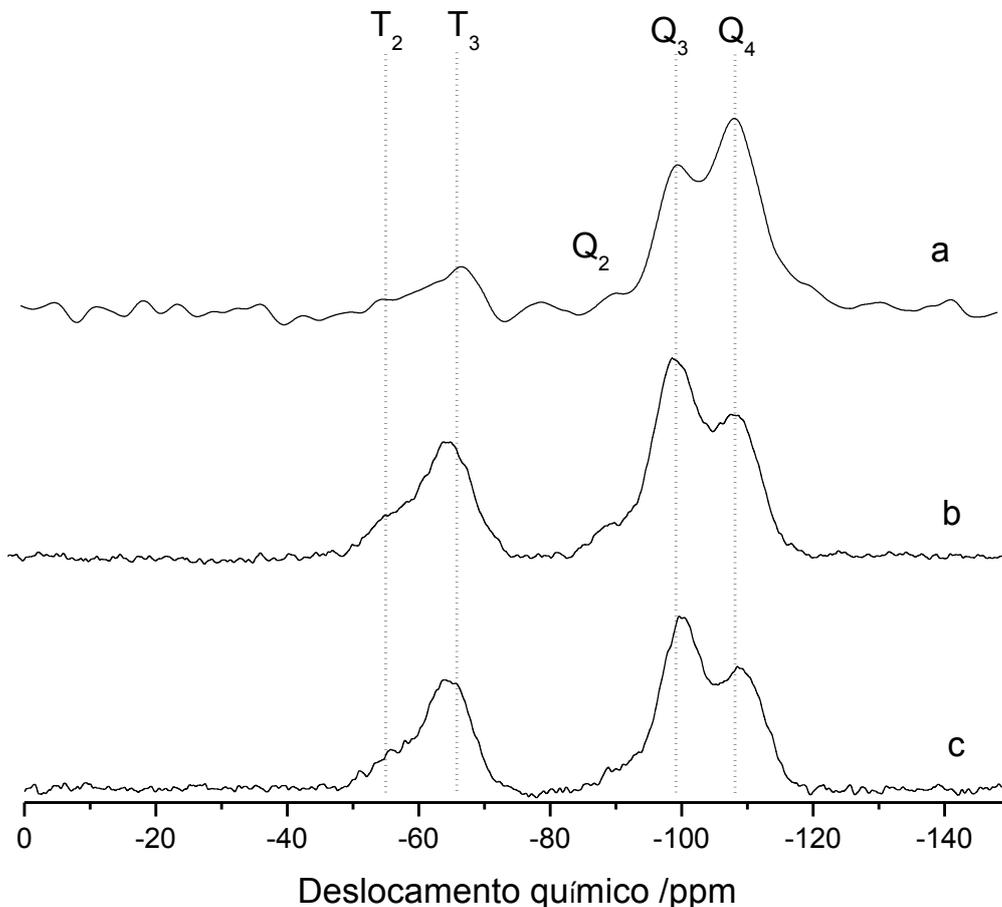


Figura 20. Espectro de CP MAS RMN no estado sólido de ²⁹Si das sílicas modificadas (a) SBA 15_NH₂, (b) SBA 15_CIS e (c) SBA 15_FIT.

Além dos sinais do tipo Q, dois outros sinais apareceram em -67 ppm e -55 ppm que são atribuídos aos sítios T³ e T², respectivamente. O aparecimento de picos T^m confirma que uma porção do organosilano foi incorporada como parte da estrutura da rede de sílica [74, 84]. A tabela 4 apresenta valores de deslocamentos químicos relacionados na literatura, referentes aos grupos expostos anteriormente.

Tabela 4. Valores dos deslocamentos de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁹Si.

Espécie de sílica	Símbolo	Deslocamento (δ)/ppm	Ref.
Si(OSi) ₄	Q4	-111	[43]
Si(OSi) ₃ OH	Q3	-101	[85]
Si(OSi) ₂ (OH) ₂	Q2	-92	[74]
R-Si(OSi)(OH) ₂	T1	-49	[86]
R-Si(OSi) ₂ (OH)	T2	-58	[81]
R-Si(OSi)	T3	-67	

Características importantes relacionadas com a imobilização de grupos pendentes na estrutura inorgânica do material preparado pode ser obtido a partir de espectros de CP MAS RMN de ¹³C no estado sólido, como mostrado na figura 21. O espectro mostra claramente a presença de três picos distintos em 9, 21, e 43 ppm, respectivamente [16, 43, 74]. Esses picos são atribuídos aos diferentes ambientes do carbono no organosilano os quais foram denotados como C1, C2 e C3 mostrando a incorporação do grupo funcional amino. A observação dos sinais de ressonância de baixa intensidade em torno de 16 e 58 ppm pode ser atribuída aos grupos etóxi (OC₂H₅) gerados durante o processo de extração [13, 85, 87]. Além disso, evidencia também a presença de resíduos do surfactante P123 que não foi completamente extraído. Este fato é também comprovado pela análise de TG e dos espectros de FTIR. A tabela 5 apresenta os valores de deslocamento químico de RMN no estado sólido de ¹³C encontrados na literatura.

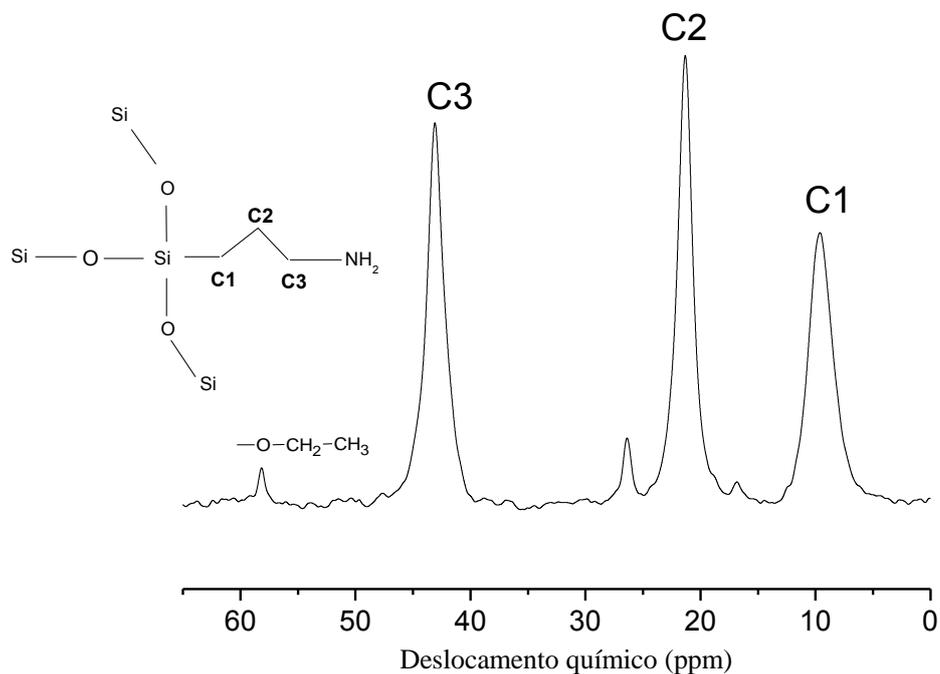


Figura 21. Espectro de RMN no estado solido de ¹³C da amostra SBA 15-NH₂.

Tabela 5. Valores dos deslocamentos de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³C reportados na literatura .

Grupos orgânicos	Deslocamento (δ)/ppm	Referência
Si - CH ₂	10	
- CH ₂	21	[13]
C - N	43	
C - S	54.5	[85]
C = S	180.7	[43]
C ₆ H ₅ - N	138.4	
C _{m,m'}	128.8	[7]
C _p	125.16	
C _{o,o'}	124.13	[88]
- O - CH ₂ CH ₃	58,7; 16	[81]

A Figura 22 mostra o espectro de CP MAS RMN de ^{13}C da sílica SBA 15_CIS, onde se pode observar picos localizados entre 0 e 50 ppm. O pico localizado em 9,5 ppm está relacionado com o carbono ligado ao átomo de silício do APTMS ($\text{Si} - \text{CH}_2$), o deslocamento na região próximo de 20,7 ppm refere-se ao carbono ($-\text{CH}_2$) do agente APTMS, e o deslocamento em torno de 42,4 ppm é atribuído ao carbono do APTMS ligado ao átomo de nitrogênio. Os demais picos observados, com deslocamentos em 130,6, 143,0 e 175,5 ppm são atribuídos aos carbonos existentes na molécula do ligante cisteína, C5 e C6, respectivamente. O sinal em 54,5 ppm está relacionado ao C7 da ligação C – S da molécula de cisteína.

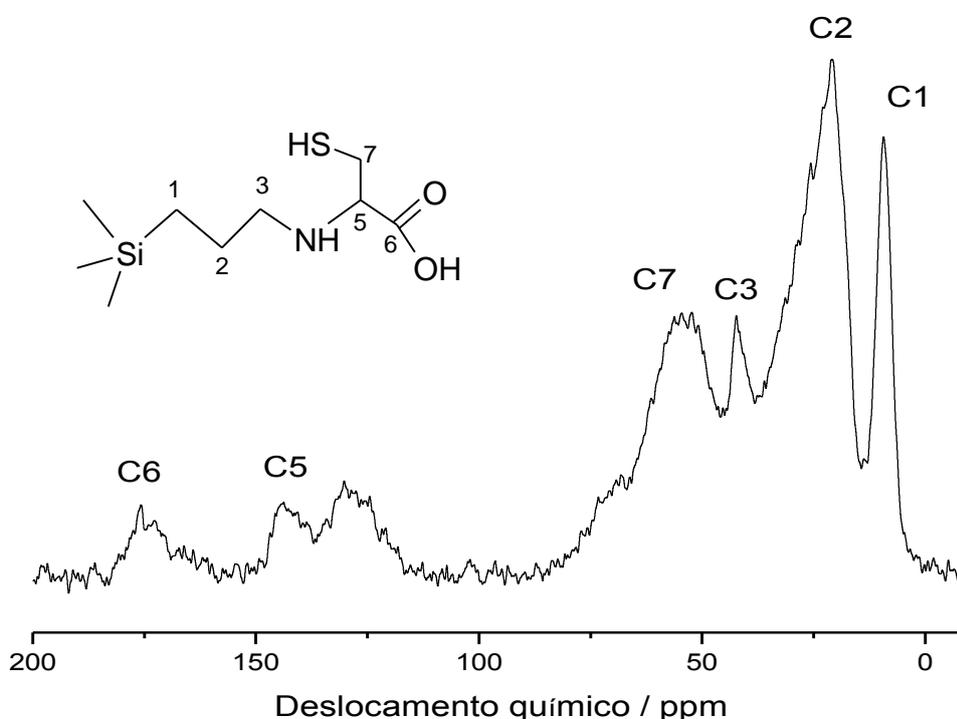


Figura 22. Espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C da amostra SBA 15_CIS.

Na Figura 23 observa-se o espectro de CP MAS RMN de ^{13}C da sílica SBA 15_FIT que mostra os três picos em 9,5, 22 e 48 ppm referentes ao deslocamento dos carbonos do aminopropil. Os sinais referentes aos carbonos do fenilisotiocianato aparecem também no espectro. O sinal observado na região de deslocamento 180 ppm é indexado ao C5, atribuído ao carbono ligado ao enxofre presente na estrutura do composto, este sinal não é muito descrito na literatura, evidenciando que deve haver um grande deslocamento em função do ambiente químico estudado. Os demais deslocamentos são atribuídos aos carbonos do núcleo

aromático entre 100 e 140 ppm possuem ambientes químicos equivalentes, por isso são atribuídos ao mesmo deslocamento. Esses resultados são uma evidência da incorporação efetiva do ligante na estrutura da sílica SBA 15_NH₂ [82, 89].

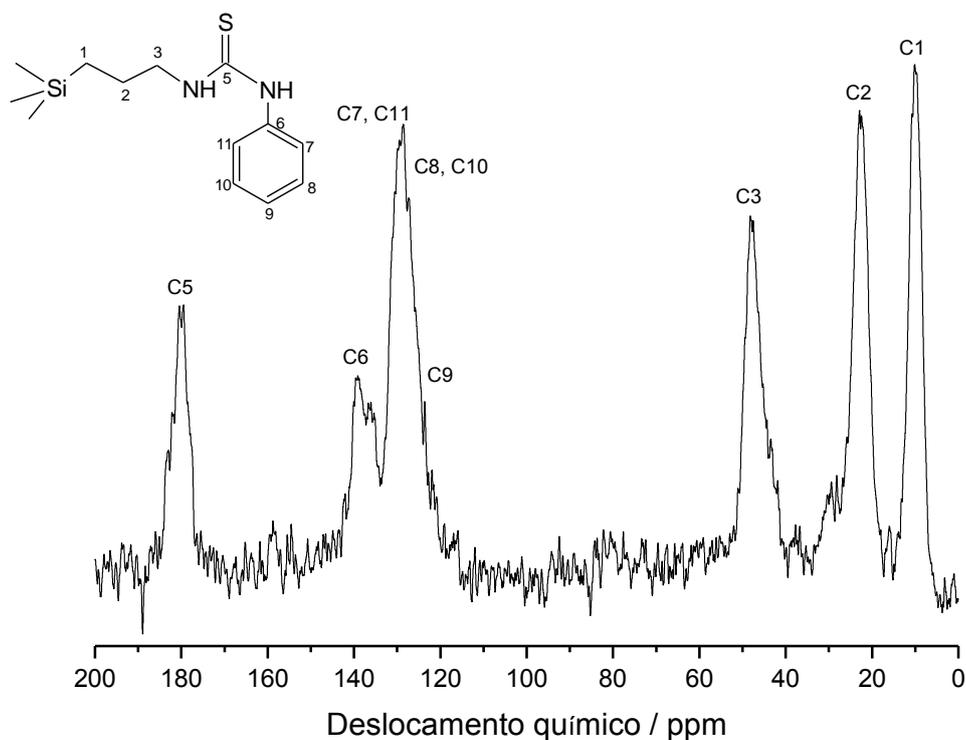


Figura 23. Espectro de RMN de ¹³C da amostra SBA 15_FIT.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

Microscopia eletrônica de varredura é uma técnica poderosa para estudar a morfologia de superfície (texturas, forma e tamanho) das amostras de materiais sólidos. Um feixe de elétrons é varrido através de toda a superfície das amostras. Este método pode ser combinado com microanálise de energia dispersiva de Raios X (EDX) para analisar os elétrons retroespalhados e secundários, produzidos pelo feixe primário de elétrons [2].

A estrutura e morfologia das amostras de sílica SBA 15_NH₂ foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Essas imagens correspondem a sílica SBA 15_NH₂ após a extração do direcionador observou-se que a organização do material sintetizado, revela a presença de agregados filamentosos os quais são formados por bastões de tamanho relativamente uniforme, como mostrado na Figura 24, itens (a), (b), (c), e (d). Esta observação sugere que as matrizes mantiveram sua integridade morfológica (forma e tamanho)

mesoporosa, inferindo que a funcionalização pelo método de co-condensação não interferiu na estrutura final do material. O processo de extração com etanol também não provocou o colapso da estrutura, dessa forma a matriz funcionalizada mantém-se suficientemente estável para acompanhar as taxas de aquecimento inerentes a esses materiais. Através das imagens de MEV observou-se a morfologia de partículas esperadas, de acordo com a literatura [32, 65, 81]. Isto significa que, as condições de pré-hidrólise e o método de co-condensação tiveram influência na forma dos agregados obtidos.

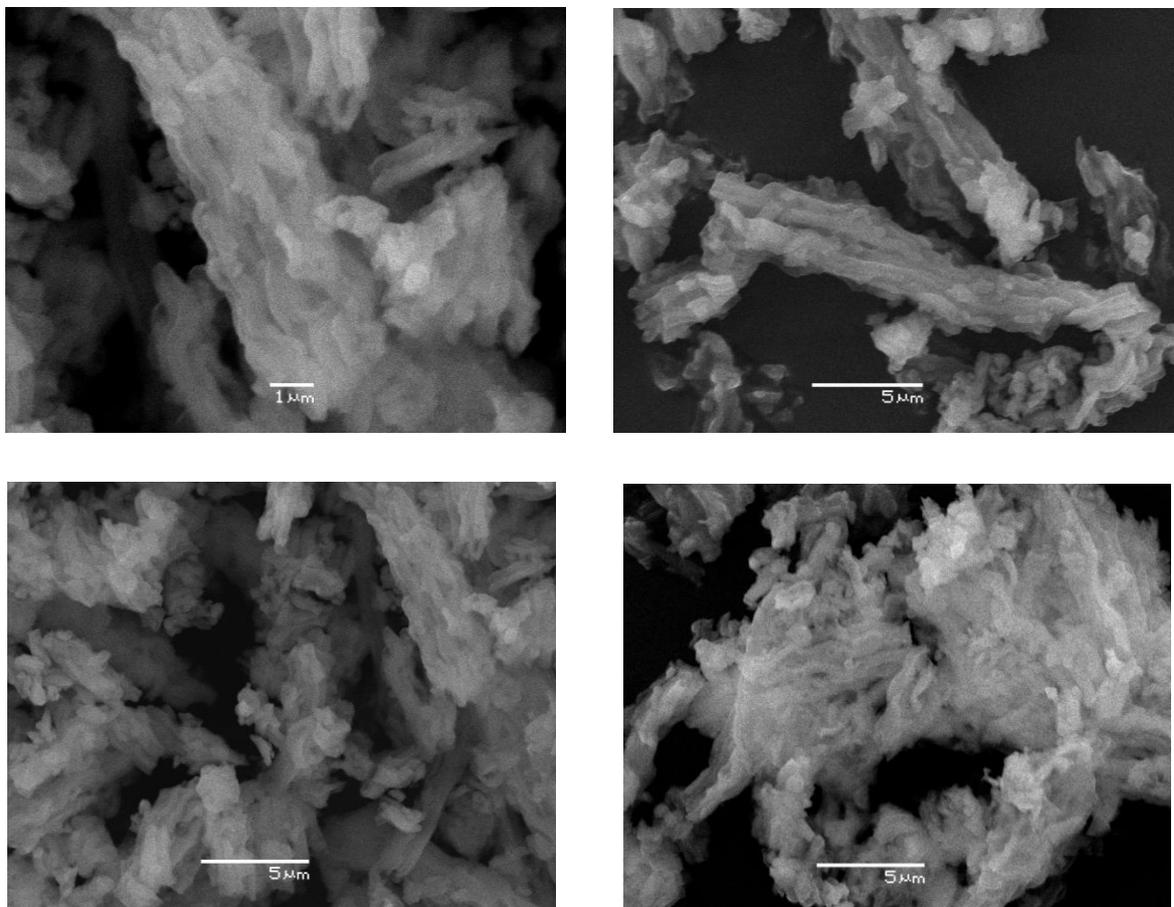


Figura 24. Micrografias das amostras de SBA 15_NH₂ após o processo de extração.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para as sílicas pós-funcionalizadas SBA 15_CIS e SBA 15_FIT, apenas, são mostradas na figura 25. As imagens confirmam a organização do arranjo de poros, e descreve uma rede contendo poros cilíndricos, empacotados em células hexagonais bem ordenadas em canais 1D confirmando juntamente com os resultados de raios X que as sílicas produzidas tem uma estrutura

hexagonal em duas dimensões, com simetria $p6mm$, como reportado na literatura [13, 28]. A imagem MET da amostra SBA 15_FIT revela uma disposição hexagonal de poros com tamanhos uniformes e canais paralelos bem alinhados são observados nas duas amostras. A ordenação dessas matrizes confirma que o uso de sais inorgânicos melhora a ordenação da mesoestrutura, e que estes podem influenciar a morfologia dos materiais mesoporosos. O diâmetro de poros estimado a partir das imagens é em torno de 5 nm, para SBA 15_FIT e SBA 15_CIS, respectivamente. As características estruturais evidenciadas pelas imagens de transmissão juntamente com os padrões de Raios X, confirmam a formação de uma mesoestrutura ordenada.

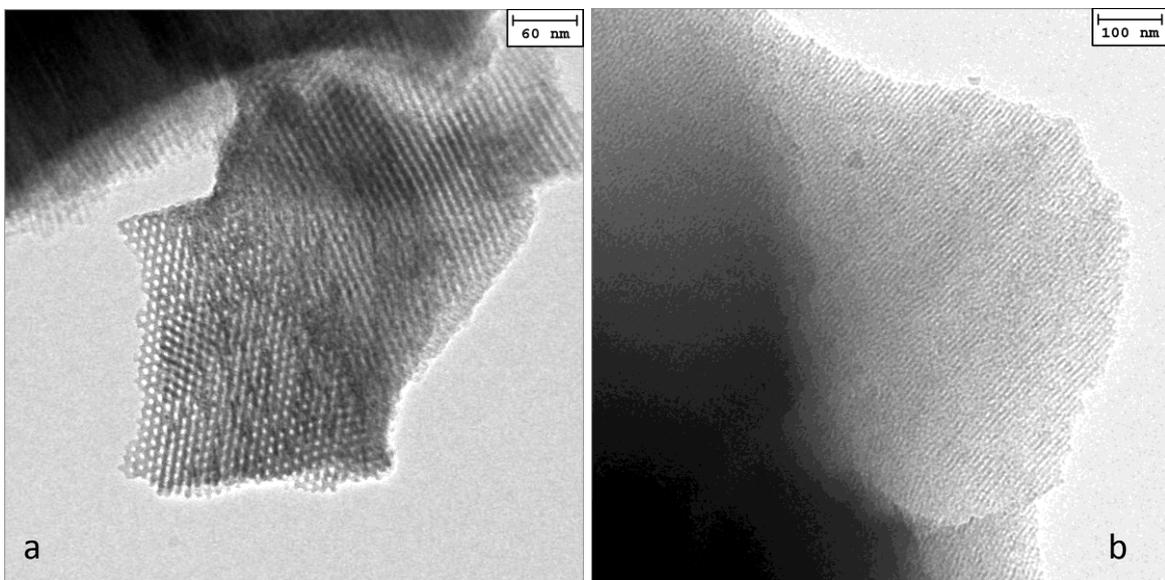


Figura 25. Imagens de microscopia de transmissão para as sílicas modificadas (a) SBA 15_FIT e (b) SBA 15_CIS.

4.6. Difração de Raios X

A difração de Raios X foi utilizada com o objetivo de confirmar a formação da estrutura dos materiais sintetizados. Para materiais cristalinos, a técnica de difração de Raios X revela parâmetros estruturais detalhados, o que torna a sua utilização extremamente valiosa e efetiva. No entanto, o poder desta técnica é limitado quando se trata da análise estrutural de sílicas mesoporosas, uma vez que células unitárias grandes resultam em um pequeno número de reflexões no difratograma e deste modo a determinação do grupo espacial e mesmo do sistema cristalino tornam-se difíceis de serem feitas [90].

Os óxidos mesoporosos de silício apresentam padrões de difração característicos frente à interação com a radiação X. Para as amostras SBA 15 estruturadas pelo copolímero tribloco P123 a extensão da periodicidade de sua estrutura ordenada a qual dá origem ao arranjo de poros é inversamente proporcional ao ângulo de Bragg referente ao plano d_{100} . Isto significa que, no caso deste grupo de amostras, maiores valores para o tamanho de diâmetro médio dos poros provocam o deslocamento do referido plano a uma região mais baixa. Sílicas como SBA-15 apresentam esta reflexão em torno de $0,7 - 0,8^\circ 2\theta$ [31, 32].

A Figura 26 compara os padrões de SAXS obtidos para as amostras de sílica SBA-15 e SBA 15_ NH₂, ambas extraídas com etanol. A caracterização estrutural de sílicas mesoporosas pelo uso de SAXS tem sido explorada recentemente [45]. O vetor de espalhamento q empregado na análise de SAXS pode ser relacionado ao ângulo (θ) de difração usando a equação de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) com $q_m = 4\pi \sin\theta/\lambda$, onde q_m é o valor correspondente máximo de q do pico avaliado.

De acordo com a figura 26 pode-se observar que houve um bom ordenamento da estrutura dos poros da amostra sem funcionalização. Os padrões de SAXS mostram um pico de reflexão intenso e bem resolvido (100) que é um forte indício da formação de uma mesofase estruturada hexagonalmente em duas dimensões. A presença de outras reflexões com intensidades menores a ângulos ligeiramente maiores correspondente aos planos (110) e (200) confirma a estrutura de poros bem organizada nos materiais mesoporosos, enquanto que nenhum padrão de difração pode ser observado em ângulos elevados, devido à natureza amorfa das paredes dos poros. Variações na composição levam a mudanças na intensidade e nos valores da distância interplanar dos picos. Tal resultado pode ser verificado nas amostras que foram funcionalizadas com os grupos aminopropil, onde se observa um decréscimo na intensidade do pico, evidenciado pelo perfil do gráfico b, e também na distância interplanar. Isso sugere que o processo de funcionalização afetou aparentemente a organização estrutural do material, deixando-o menos ordenado. Segundo relatado na literatura, a formação de mesoestruturas desordenadas pode ser atribuída a fracas interações entre o organossilano e as micelas do co-polímero, bem como a perturbações dos grupos amino durante o processo de auto-organização [28, 45]. De acordo com Wang et. al [74], a intensidade e a largura dos picos de difração são um indicativo do grau de organização dos poros, e mostram uma dependência das condições de síntese.

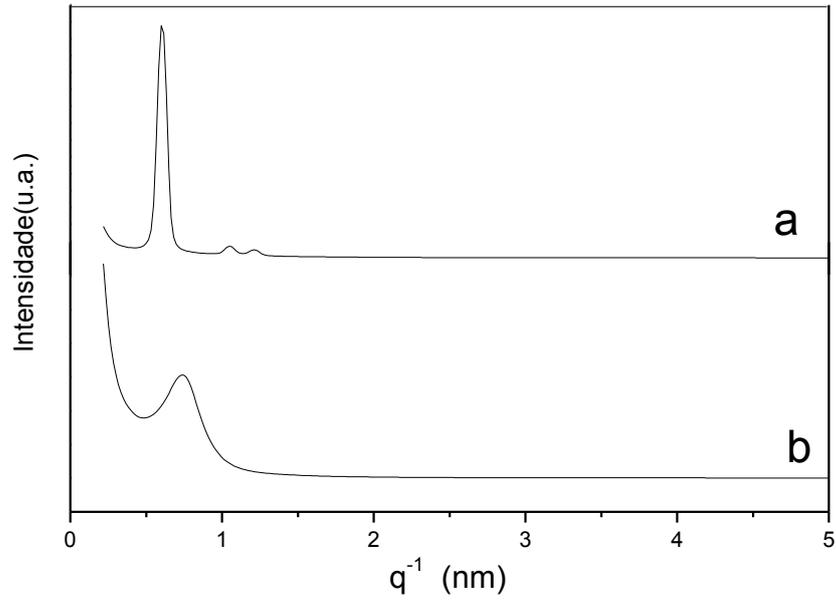


Figura 26. Espalhamento de Raios X em baixo ângulo das amostras, (a) SBA 15- pura e (b) SBA 15_NH₂.

O perfil de difração das amostras SBA 15_CIS e SBA 15_FIT são apresentados na Figura 27 e mostram três picos, os quais foram indexados como (100), (110) e (200), respectivamente. Este fato indica uma boa ordenação cristalográfica das estruturas destas sílicas o que é confirmado pela análise de microscopia de transmissão. Os valores calculados para os parâmetros de célula de todas as amostras são apresentados na Tabela 6.

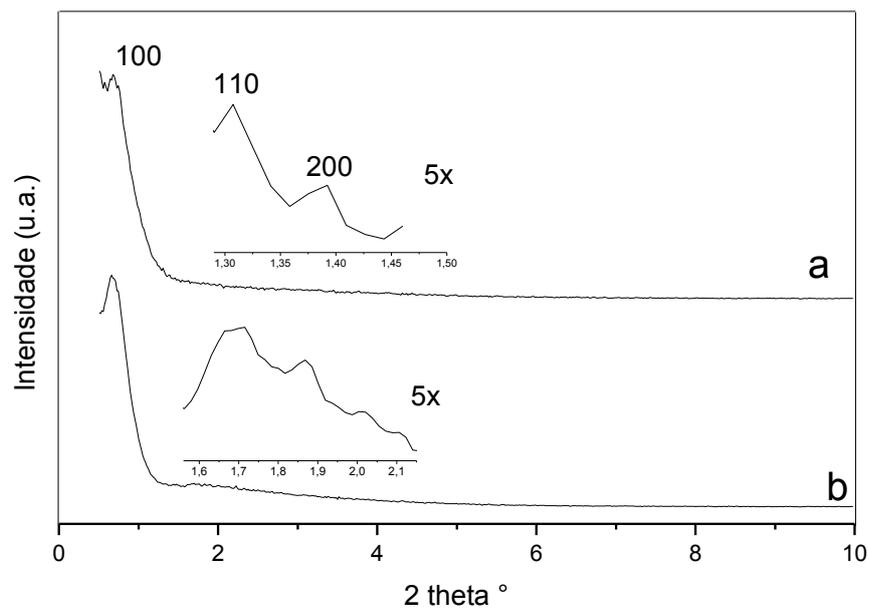


Figura 27. Difratoogramas de raios X em baixo ângulo das amostras (a) SBA 15_CIS e (b) SBA 15_FIT.

Tabela 6. Propriedades estruturais obtidas por SAXS das amostras de SBA-15, d: distancia interplanar; a_0 : parâmetro de célula.

Amostras	d_{100} (nm)	a_0 (nm)
SBA-15	10,0	11,55
SBA 15_NH ₂	8,50	9,81
SBA 15_CIS	13,00	15,00
SBA 15_FIT	10,00	11,55

4.7. Adsorção de Nitrogênio

A isoterma de adsorção de nitrogênio para a organosílica amino-funcionalizada SBA 15_NH₂ é apresentada na Figura 28 que é caracterizada de acordo com a IUPAC como uma isoterma do tipo IV, a qual é típica de materiais mesoporosos, compreendidos entre 2 e 50 nm (20 – 500 Å). De acordo com o gráfico percebe-se um aumento contínuo do ramo de adsorção em $P/P_0 = 0,5$ a 0,8. Aparentemente este material tem baixo volume de absorção e estreita distribuição de tamanhos de poros, quando comparado com os valores da literatura. Por outro lado, observa-se uma histerese típica desses materiais, apresentando ramos de adsorção e dessorção praticamente paralelos, classificados como H1, visto em região de pressão relativamente alta, que é um indicativo da homogeneidade da rede porosa em relação ao arranjo de poros.

A Figura 28 mostra ainda um gráfico inserido, o qual representa a curva de distribuição de tamanhos de poros. Através desta curva pode-se confirmar o caráter homogêneo da distribuição de poros, na faixa de 50Å. A partir do diâmetro médio de poros (D_p) e do parâmetro de célula (a_0) pode-se calcular a espessura da parede (hw) entre dois poros. A área superficial, o tamanho e o volume dos poros, e a espessura de parede determinados pelas isotermas de nitrogênio estão sumarizados na Tabela 7.

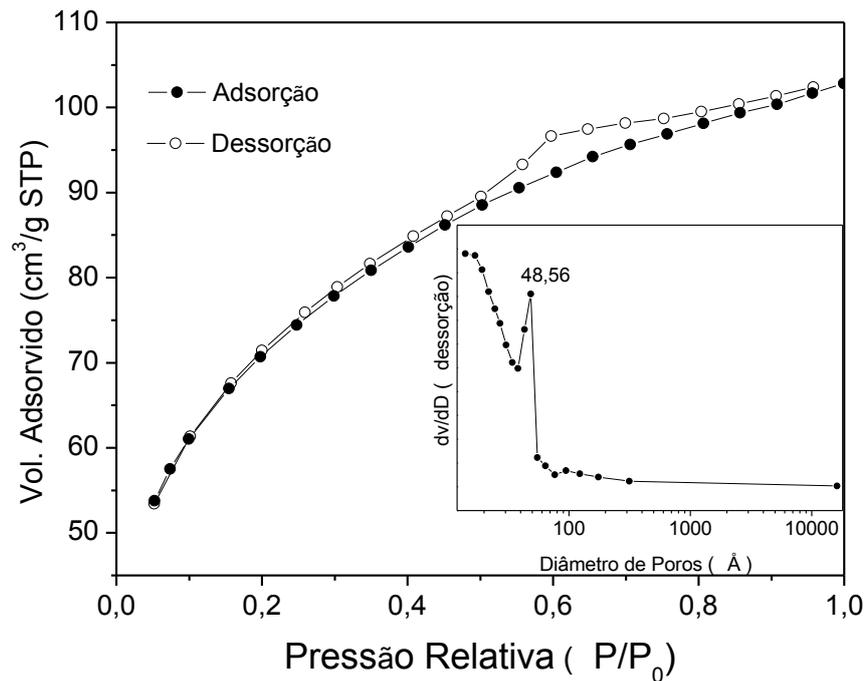


Figura 28. Isoterma de adsorção e distribuição de poros (inserido) da sílica SBA 15_NH₂.

Tabela 7 . Dados das isotermas de adsorção e das curvas de distribuição de tamanhos de poros. V_P (BJH): Volume de poro cumulativo; D_p : diâmetro de poro médio; h_w : espessura de parede de poro.

Amostra	AS_{BET} (m ² /g)	D_p (Å)	V_P (cm ³ /g)	h_w (nm)
SBA 15_NH ₂	451	48,56	0,15	5,0

$$*h_w = a_0 - D_p$$

* Referências: [91-93]

4.8. Estudo cinético

4.8.1. Adsorção de íons metálicos Cu(II) em sistema de batelada para as diferentes amostras de sílica mesoporosa.

Os mecanismos de adsorção dependem das características do adsorbato e adsorvente, das interações adsorbato-adsorvente e das condições do sistema, como temperatura, pH, etc. As interações também podem envolver as moléculas de solvente e as forças atrativas podem ser de natureza diferente. Tais forças normalmente agem em conjunto, mas um tipo particular

pode ser mais dominante em uma determinada situação. As forças intermoleculares na superfície do adsorvente estão envolvidas no processo de adsorção e as interações se manifestam em larga escala [70].

A importância em estudos de cinética tem sido uma das principais características de pesquisas recentes em adsorção. No entanto, muitas dessas ocorrem sem a aplicação de nenhum dos modelos cinéticos sendo baseadas apenas em relacionar a variação da capacidade de adsorção com o tempo e, geralmente, para estabelecer o tempo necessário para chegar ao equilíbrio. A determinação da taxa de sorção a partir dos dados cinéticos pode ser usada para desenvolver modelos teóricos prévios [78].

Diferentes modelos são usados para ajustar os dados experimentais de cinética. Pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula são modelos usados para testar dados experimentais de cinética.

A equação de pseudo-segunda ordem também tem sido interpretada como um tipo especial de cinética de Langmuir. Nessa linha de interpretação assume que (i) a concentração de adsorbato é constante no tempo e (ii) o número total de sítios de ligação depende da quantidade de adsorbato que foi adsorvido no equilíbrio.

A taxa de adsorção de íons do metal, uma das características importantes que definem a eficiência de sorção, foi avaliada por ajuste dos dados experimentais para a forma linear de pseudo-segunda-ordem e pela equação de Elovich.

Neste trabalho um estudo detalhado da taxa de adsorção de cobre foi conduzido para os materiais SBA 15_NH₂, SBA 15_CIS e SBA 15_FIT, respectivamente. As figuras 29, 30 e 31 ilustram a variação da adsorção de íons Cu²⁺ nas amostras das sílicas mesoporosas em função do tempo de contato, no valor de pH igual a 5,0. O pH da solução é um importante parâmetro para avaliar a seletividade de um determinado método, a estabilidade do complexo formado, a solubilidade do íon metálico e a capacidade de adsorção do adsorvente. Em pH muito baixo (pH < 2) ocorre competição entre os íons metálicos e prótons pelos sítios de adsorção. Por outro lado em pH elevados (pH > 6) ocorre precipitação dos íons simultaneamente com a adsorção. Por esse motivo é que se escolheu trabalhar em todos os experimentos com este valor de pH.

Percebe-se a partir desse estudo que a eficiência da remoção aumenta nos primeiros 30 minutos e tende a alcançar o equilíbrio cerca de 90 minutos depois do início. Após um

período de 240 minutos a concentração do íon metálico permaneceu quase constante, em todos os materiais. Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e reação química, dois modelos cinéticos foram testados para interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos identifica qual o mecanismo de adsorção. Dessa forma, o coeficiente angular de cada equação cinética foi escolhido para interpretar o mecanismo de adsorção do metal na fase sólida.

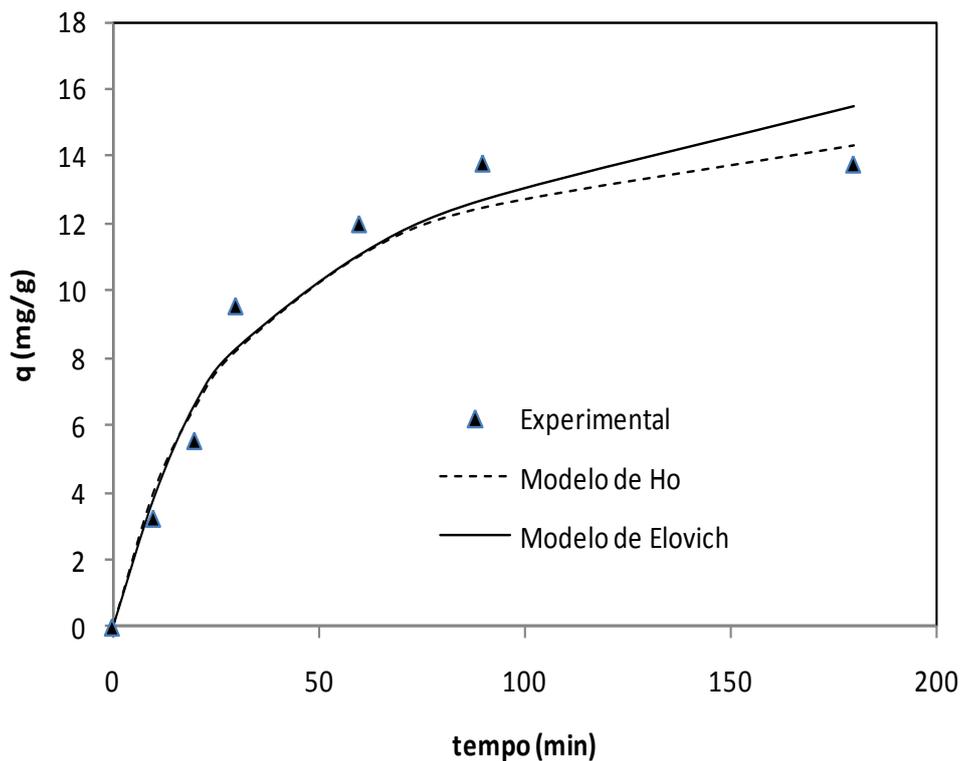


Figura 29. Cinética de adsorção de Cu(II) da sílica mesoporosa SBA 15_NH₂.

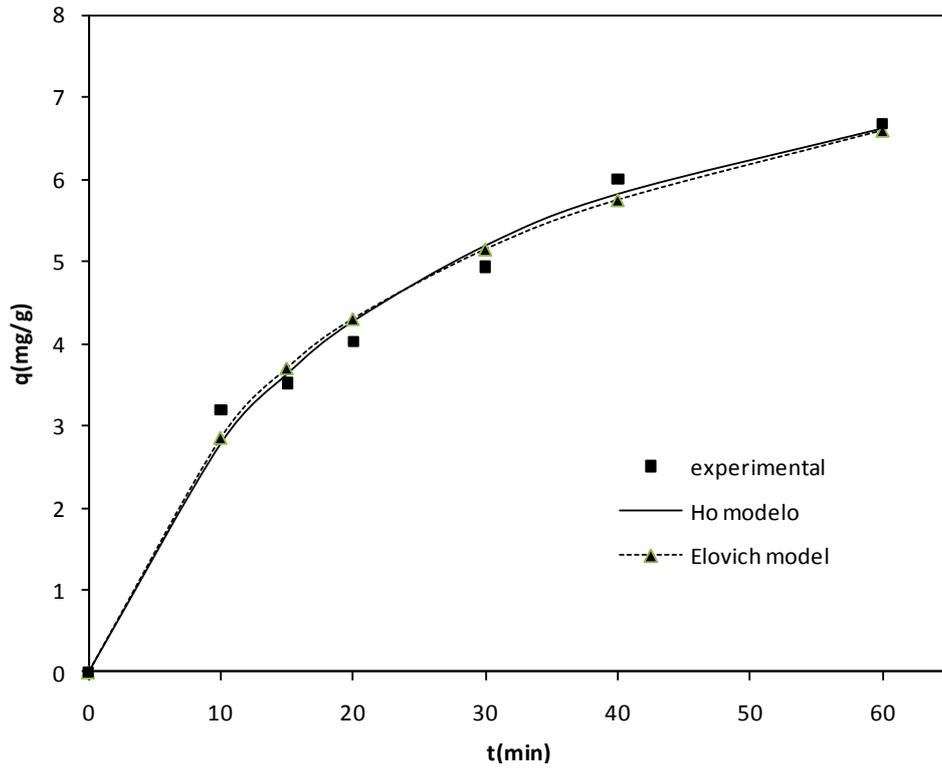


Figura 30. Cinética de adsorção de Cu(II) da sílica mesoporosa SBA 15_CIS.

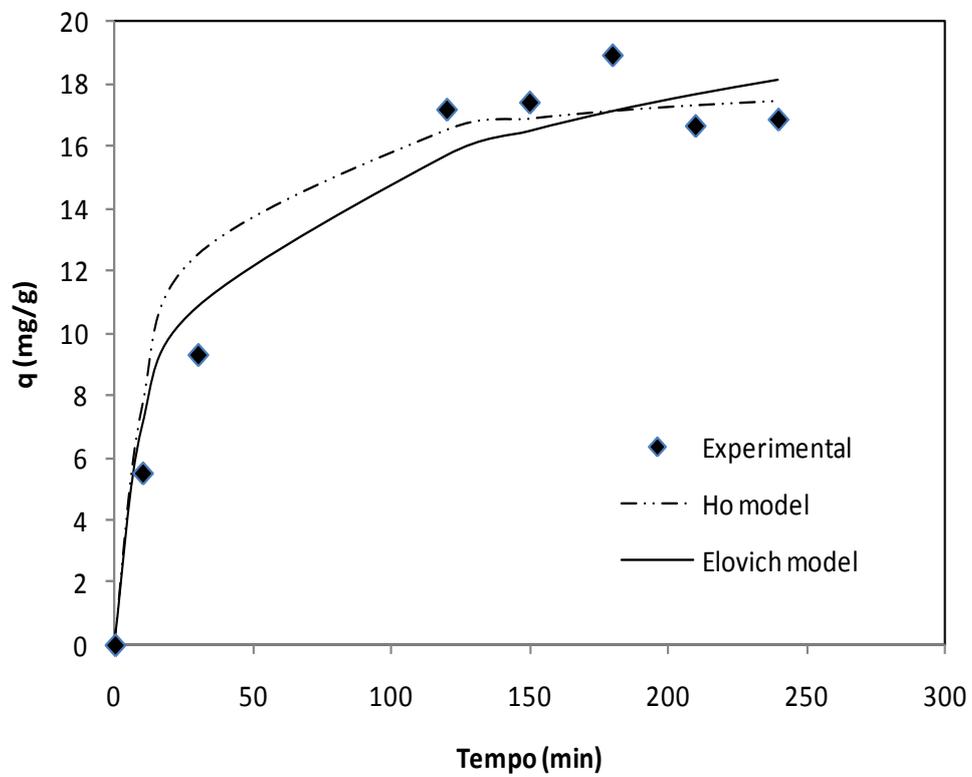


Figura 31. Cinética de adsorção de Cu(II) nas sílicas mesoporosas (a) SBA 15_NH₂, (b) SBA 15_CIS e (c) SBA 15_FIT.

A dependência de t/qt gerou uma boa linha de correlação para todas as concentrações experimentais, como mostra a figura 32, confirmando a aplicabilidade da equação de pseudo-segunda ordem. Além disso, existe apenas uma pequena diferença entre $q_{e,exp}$ e $q_{e,calc}$, reforçando a aplicabilidade desse modelo. Tal resultado confirma que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química, pois o modelo de pseudo-segunda ordem é baseado na premissa de que a etapa limitante da velocidade de adsorção pode ser adsorção química ou quimissorção. Isto significa que a interação entre o adsorvente e o adsorbato envolve forças de valência através do compartilhamento de elétrons devido às forças covalentes existentes entre o adsorvente e o adsorbato [67]. Este mecanismo indicou que a velocidade de adsorção do metal pelo adsorvente foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e da concentração destes adsorvidos no equilíbrio.

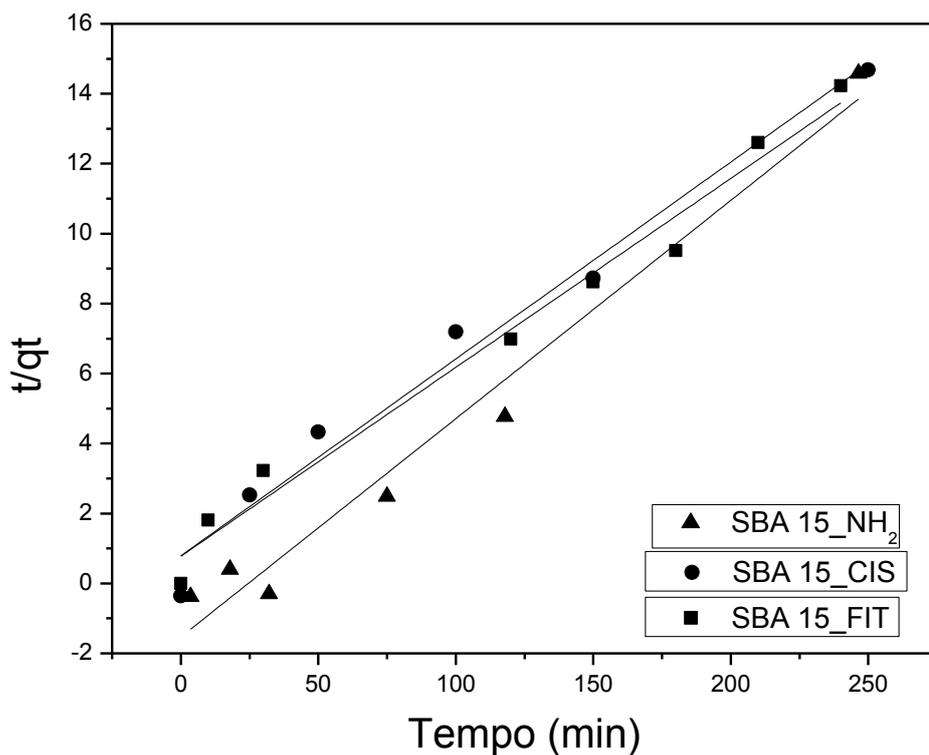


Figura 32. Cinética de adsorção de Cu^{+2} nas amostras de sílica funcionalizada. Linearização do modelo de pseudo-segunda ordem (modelo de Ho).

O fato de SBA15_CIS ter adsorvido menos do que amostra com nitrogênio apenas, pode estar relacionado com o tamanho da cadeia do ligante. Cadeias menores podem acomodar-se melhor na superfície do material poroso, enquanto que cadeias maiores devem estar distribuídas randomicamente na superfície devido a fatores estéricos o que pode reduzir o número de sítios da adsorção. Porém, ainda não foi possível a determinação do teor de enxofre e nitrogênio presente nas amostras, não sendo possível determinar o grau de funcionalização das mesmas. Além disso, pode considerar também o efeito da mistura dos sítios básicos. Os átomos de enxofre e de nitrogênio são capazes de reter íons metálicos como o cobre, mas a combinação entre eles pode gerar novos sítios de adsorção. Sendo assim, a proximidade entre dois ou mais sítios básicos pode dá origem a sítios com características distintas e com diferentes potenciais de adsorção. Então, a complexidade do sistema pode aumentar, tornando difícil a interpretação dos resultados. Os parâmetros dos modelos cinéticos e os coeficientes de correlação linear estão listados na Tabela 6.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos para adsorção de Cu(II) em diferentes amostras de sílica mesoporosa funcionalizada.

CINÉTICA						
(Cobre) Cu⁺²						
Modelo de Ho						
Parâmetros	C₀(mg/g)	q_{exp}	q_{calc}	K₂	R²	Equação
SBA 15_NH₂	85	13,82	14,33	1,88x10 ⁻³	0,9743	Y=0,0594x+1,867
SBA 15_CIS	98,8	6,67	6,62	4,81x10 ⁻³	0,9743	Y=0,1090x+2,489
SBA 15_FIT	98,8	18,92	17,14	3,75x10 ⁻³	0,9830	Y=0,0540x+0,776
Modelo de Elovich						
Parâmetros	C₀	q_{exp}	q_{calc}	α	R²	Equação
SBA 15_NH₂	85	13,82	15,47	6,48x10 ⁻²	0,9156	Y=4,0201x-5,402
SBA 15_CIS	98,8	6,67	6,59	1,88x10 ⁻¹	0,9663	Y=1,5981x-0,331
SBA 15_FIT	98,8	18,92	18,14	2,08x10 ⁻¹	0,9569	Y=3,5105x-1,097

Na realidade, além de fornecer a indicação de que o processo global é governado pela adsorção química, a utilização do modelo de pseudo-segunda ordem deve ser destacada sob o ponto de vista prático de sua simplicidade e facilidade de aplicação. Os dados aqui apresentados também estão de acordo com os citados na literatura [65, 94].

4.8.2. Isotermas de adsorção para os íons Cu^{2+}

Os estudos de adsorção em batelada dos íons Cu^{2+} foram realizados a uma temperatura de aproximadamente de 28 °C. A adsorção foi conduzida em pH 5,0 por um período de 4 horas.

Isotermas de adsorção são caracterizadas por determinados valores constantes, que expressam as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente e também pode ser usado para comparar as capacidades de adsorção para íons de metal [65]. Neste trabalho experimentos em batelada foram conduzidos para interpretar o equilíbrio de adsorção. Para tal análise foram investigados os modelos de isoterma Langmuir e de Freundlich.

O modelo de Langmuir supõe que a superfície do adsorvente possui sítios energéticos idênticos e que cada molécula do adsorbato ocupe um único sítio, conseqüentemente prevê a formação de uma monocamada de adsorbato cobrindo a superfície do adsorvente. Em contrapartida, o modelo de Freundlich descreve uma adsorção reversível heterogênea, visto que não restringe uma monocamada de cobertura do adsorvente.

A interação de várias concentrações de íons Cu^{2+} com o adsorvente SBA15_FIT conduzida para determinar a capacidade de adsorção deste pelo metal é mostrada na figura 31. Por esta figura pode-se perceber que a quantidade de íons adsorvidos na superfície da sílica, SBA15_FIT, aumenta de acordo com o aumento da concentração dos íons Cu^{2+} . Observa-se pelo gráfico que com o aumento da concentração a capacidade de adsorção tende a um valor constante. A partir do coeficiente de correlação pode-se concluir que a isoterma de Langmuir fornece um melhor ajuste dos dados. A similaridade entre os valores de q calculado e experimental é maior quando se compara o modelo de Langmuir em relação ao de Freundlich.

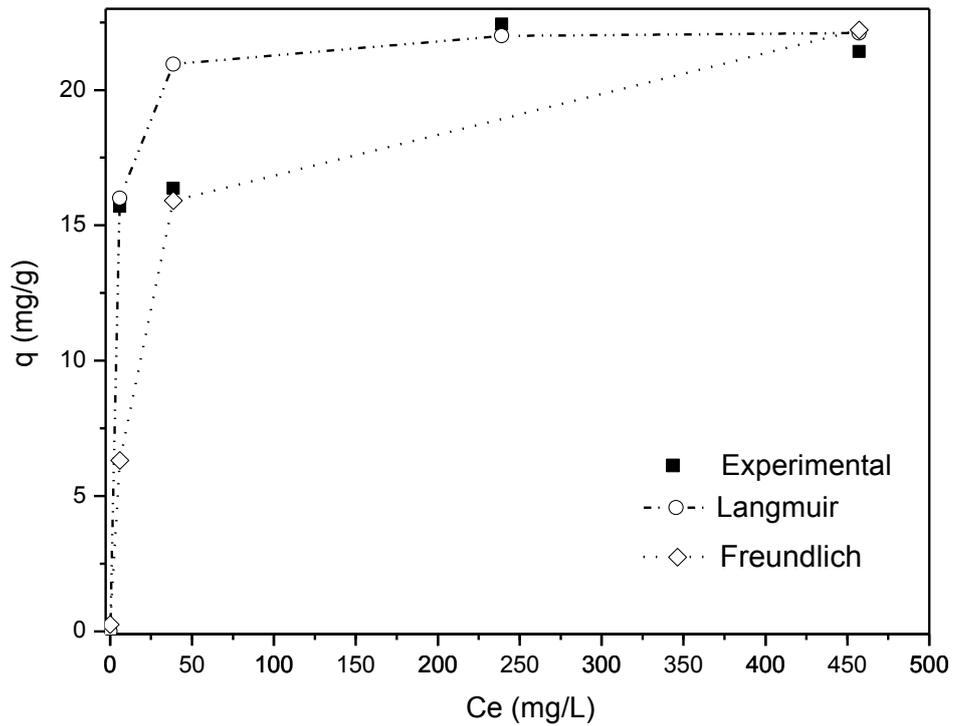


Figura 33. Isotermas de adsorção para Cu^{2+} aplicada à sílica SBA 15_FIT.

Os resultados experimentais das soluções monoelementares são apresentados na tabela 9. A capacidade máxima da adsorção, ou seja, a capacidade máxima de saturação da superfície (q_{max}) do adsorvente revela que 1g de SBA 15_FIT adsorveu cerca de 21 mg de Cu^{+2} ou 0,33 mmol.

Tabela 9. Constantes e coeficientes de correlação da linearização das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cu^{2+} .

Parâmetros/ SBA		q_{exp} (mg/g)	$Q_{\text{calc.}}$ (mg/g)	K (L/mg)	R^2
15_FIT	Langmuir	21,3463	21,5906	0,3181	0,9987
Íons Cu^{+2}	Freundlich	q_{exp} (mg/g)	$Q_{\text{calc.}}$ (mg/g)	n	K_f (L/mg)
		21,3463	31,3781	3,2656	1,2927
					R^2
					0,9089

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5. CONCLUSÕES

As sílicas mesoporosas foram funcionalizadas com sucesso pelo método de co-condensação, apresentando poros largos e ordenados. A adição de cloreto de potássio na formação da mesoestrutura ordenada reduz o efeito da interferência dos grupos amino no processo de auto-organização.

O material funcionalizado com amino apresentou área superficial elevada, próxima aos valores reportados na literatura. A pré-hidrólise do TEOS antes de adicionar o APTMS teve grande efeito sobre a formação dos materiais mesoporosos SBA15 funcionalizados com APTMS. Nos espectros de RMN ^{13}C foram observados os picos característicos dos agentes funcionalizantes e na ressonância magnética de silício, além das espécies Q, estiveram presentes as espécies do tipo T que confirmam que o organosilano foi incorporado na estrutura da sílica SBA15.

Os materiais sintetizados apresentaram o sinal característico da reflexão do plano (100) nos difratogramas de Raios X. A co-condensação exige uma relação entre a estrutura e a quantidade de grupos funcionais incorporados na matriz. Entretanto, os materiais apresentaram o aspecto esperado, que foi evidenciado pelas técnicas de caracterização. Essas caracterizações não deixam dúvidas com relação ao tipo de estrutura obtida, uma estrutura hexagonal em duas dimensões e com simetria $p6mm$.

Os resultados de adsorção permitem concluir que os materiais sintetizados podem ser utilizados na remoção de traços de íons cobre em soluções aquosas. O material SBA15_CIS foi o que apresentou menor capacidade cinética de adsorção, e os melhores resultados foram apresentados pelo SBA_FIT, cuja capacidade máxima foi de 21 mg/g. Os dados da isoterma de Langmuir foram melhores que os da isoterma de Freundlich, apresentando um melhor índice de correlação. A cinética de adsorção de todos os materiais revelou que os íons são satisfatoriamente adsorvidos de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem e com a equação de Elovich.

Dessa forma, pode-se concluir ainda que as sílicas mesoporosas têm potencial aplicação para adsorção de metais traços em águas contaminadas e podem ser uma boa alternativa no tratamento de águas poluídas com metais pesados.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar o potencial de adsorção dos materiais sintetizados para a remoção de outros metais como Cd^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , por exemplo.
- Verificar a possibilidade de adsorção em coluna fixa, utilizando-se uma solução multielementar de íons metálicos.
- Realizar estudos de dessorção, para tornar o adsorvente economicamente competitivo.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WAN, Y.; ZHAO, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews*, 2007. 107(7): p. 2821-2860.
2. GOBIN, O.C., SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption Properties 2006.
3. CORMA, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews*, 1997. 97: p. 2373-2419.
4. GÓMEZ-ROMERO, P.; SANCHEZ, C. Functional Hybrid Materials. Wiley - VHC, Weinheim, 2004.
5. MEYNEN, V., COOL, P.; VANSANT, E.F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. 125(3): p. 170-223.
6. 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. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. 114(27): p. 10834-10843.
7. MEHDI, A.; REYÉ, C.; BRANDÈS, S.; GUILARDB, R.; ROBERT CORRIU, J. P. Synthesis of large-pore ordered mesoporous silicas containing aminopropyl groups. *New Journal of Chemistry*, 2005. 29: p. 965 - 968.
8. KIM, T-W.; RYOO, R.; KRUK, M.; GIERSZAL, K. P.; JARONIEC, M.; KAMIYA, S.; TERASAKI, O. Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. 108(31): p. 11480-11489.
9. BALLEM, M.A., CÓRDOBA, J.M.; ODÉN, M., Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. 129(1-2): p. 106-111.
10. 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*, 1992. 359(6397): p. 710-712.
11. KAPOOR, M. P.; VINU, A.; FUJII, W.; KIMURA, T.; YANG, Q.; KASAMA, Y.; YANAGI, M.; JUNEJA, L. R., Self-assembly of mesoporous silicas hollow microspheres via food grade emulsifiers for delivery systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. 128(1-3): p. 187-193.
12. UDAYAKUMAR, S.; SON, Y-S.; LEE, M-K.; PARK, S-W.; PARK, D-W. The synthesis of chloropropylated MCM-41 through co-condensation technique: The path finding process. *Applied Catalysis A: General*, 2008. 347(2): p. 192-199.
13. ZHANG, L.; LIU, J.; YANG, J.; YANG, Q.; LI, C. Direct synthesis of highly ordered amine-functionalized mesoporous ethane-silicas. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 109(1-3): p. 172-183.

14. BURLEIGH, M.C.; MARKOWITZ, M. A.; SPECTOR, M.S.; GABER, B.P. Amine-Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas. *Chemistry of Materials*, 2001. 13(12): p. 4760-4766.
15. QIHUA, Y.; LIU, J.; ZHANG, L.; LI, C. Functionalized periodic mesoporous organosilicas for catalysis. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. 19: p. 1945 - 1955.
16. DÁNA, E.; SAYARI, A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties. *Chemical Engineering Journal*, 2011. 166(1): p. 445-453.
17. FONSECA, M.G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossicatos com organossilanos. *Química Nova*, 2003. 26: p. 699-707.
18. NASSAR, E.J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.. Ribeiro, Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. *Química Nova*, 2002. 25: p. 27-31.
19. AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. Uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, 2000. 23: p. 496-503.
20. EL-NAHHAL, I.M.; PARISH, R.V. Insoluble polysiloxane ligands and their applications III. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1993. 452: p. 19.
21. IUPAC, Manual of Symbols and Terminology. *Colloid and Surface Chemistry, Part I*, n. Appendix 2, 1972: p. 578.
22. KIM, Y.-S.; GUO, X.-F.; KIM, G.-J. Asymmetric Ring Opening Reaction of Catalyst Immobilized on Silica Monolith with Bimodal Meso/Macroscopic Pore Structure. *Topics in Catalysis*, 2009. 52(1): p. 197-204.
23. COUTINHO, D., XIONG, C.; BALKUS, K.J.Jr. Mesoporous benzene silica functionalized with various amine groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 108(1-3): p. 86-94.
24. JIN, Z.; WANG, X.; CUI, X. A two-step route to synthesis of small-pored and thick-walled SBA-16-type mesoporous silica under mildly acidic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. 307(1): p. 158-165.
25. ALAUZUN, J.; MEHDI, A.; REYE, C.; CORRIU, R. J. P. Direct synthesis of bifunctional mesoporous organosilicas containing chelating groups in the framework and reactive functional groups in the channel pores. *Journal of Materials Chemistry*, 2007. 17(4): p. 349-356.
26. HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic hybrid Materials. *Angewandte Chemie*, 2006. 45: p. 3216 - 3251.
27. HOFFMANN, F.; GÜNGERICH, M.; KLAR, P. J.; FRÖBA, M. Vibrational Spectroscopy of Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs) and Their Precursors: A Closer Look. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. 111(15): p. 5648-5660.

28. CHONG, A.S.M.; ZHAO, X. S.; KUSTEDJO, A.T.; QIAO, S. Z. Functionalization of large-pore mesoporous silicas with organosilanes by direct synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. 72(1-3): p. 33-42.
29. VAN DER VOORT, P., BENJELLOUN, M.; VANSANT, E.F. Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. 106(35): p. 9027-9032.
30. WALCARIUS, ALAIN.; ETIENNE, M.; LEBEAU, B. Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 2. Ordered Mesoporous Silicas Grafted with Amine or Thiol Groups. *Chemistry of Materials*, 2003. 15: p. 2161-2173
31. ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, 1998. 279(5350): p. 548-552.
32. ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*, 1998. 120(24): p. 6024-6036.
33. FLODSTRÖM, K.; ALFREDSSON, V. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003. 59(2-3): p. 167-176.
34. FLODSTRÖM, K.; ALFREDSSON, V.; KÄLLROT, N. Formation of a New Ia3hd Cubic Meso-Structured Silica via Triblock Copolymer-Assisted Synthesis. *Journal of The American Chemical Society*, 2003. 125: p. 4402-4403.
35. BENJAMIN HATTON, et al., Past, Present, and Future of Periodic Mesoporous Organosilicas The PMOs. *Acc. Chem. Res*, 2005. 38: p. 305-312.
36. DIMOS, K.; STATHI, P.; KARAKASSIDES, M.A.; DELIGIANNAKIS, Y. Synthesis and characterization of hybrid MCM-41 materials for heavy metal adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. 126 p. 65-71.
37. PINNAVAIA, T.J.; MATOS, J.R.; KRUK, M.; MERCURI, L.P.; JARONIEC, M.; ZHAO, L.; KAMIYAMA, T.; TERASAKI, O.; LIU, Y. Ordered Mesoporous Silica with Large Cage-Like Pores: Structural Identification and Pore Connectivity Design by Controlling the Synthesis Temperature and Time. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. 125(3): p. 821-829.
38. WANA, H.; LIU, L.; LI, C.; XUE, X.; LIANG, X. Facile synthesis of mesoporous SBA-15 silica spheres and its application for high-performance liquid chromatography. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009. 337: p. 420-426.
39. KIPKEMBOI, P.; FOGDEN, A.; ALFREDSSON, V.; FLODSTRÖM, K., Triblock Copolymers as Templates in Mesoporous Silica Formation: Structural Dependence on Polymer Chain Length and Synthesis Temperature. *Langmuir*, 2001. 17(17): p. 5398-5402.

40. JIN, Z.; WANG, X.; CUI, X. Synthesis and morphological investigation of ordered SBA-15-type mesoporous silica with an amphiphilic triblock copolymer template under various conditions. *Colloid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2088. 316: p. 27-36.
41. BAGSHAW, S.A., PROUZET, E.; PINNAVAIA, T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 1995. 269: p. 1242.
42. SHARMA, K.K.; ANAN, A.; BUCKLEY, R.P.; OUELLETTE, W.; ASEFA, T.; Toward Efficient Nanoporous Catalysts: Controlling Site-Isolation and Concentration of Grafted Catalytic Sites on Nanoporous Materials with Solvents and Colorimetric Elucidation of Their Site-Isolation. *Journal of the American Chemical Society*, 2007. 130(1): p. 218-228.
43. RAHMAN, I.A., JAFARZADEH, M.; SIPAUT, C.S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using [γ]-aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Ceramics International*, 2009. 35(5): p. 1883-1888.
44. MESA, M.; SIERRA, L.; PATARIN, J.; GUTH, J-L. Morphology and porosity characteristics control of SBA-16 mesoporous silica. Effect of the triblock surfactant Pluronic F127 degradation during the synthesis. *Solid State Sciences*, 2005. 7(8): p. 990-997.
45. CHONG, A.S.M.; ZHAO, X.S. Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(46): p. 12650-12657.
46. MANN, S.; BURKETT, S.L.; DAVIS, S.A.; FOWLER, C.E.; MENDELSON, N.H.; SIMS, S.D.; WALSH, D.; WHILTON, N.T. Sol-Gel Synthesis of Organized Matter, in *Chemistry of Materials*. 1997, American Chemical Society. p. 2300-2310.
47. SAYARI, A.; HAMOUDI, S. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry of Materials*, 2001. 13: p. 3151-3168.
48. WANG, X.; LIN, K.S. K.; CHAN, J.C.C.; CH, S., Preparation of ordered large pore SBA-15 silica functionalized with aminopropyl groups through one-pot synthesis. *Chemical Communications*, 2004: p. 2762 – 2763.
49. SUJANDI, S-E. P.; HAN, D-S.; HAN, S-C.; JINB, M-J.; OHSUNA, T. Amino-functionalized SBA-15 type mesoporous silica having nanostructured hexagonal platelet morphology. *Chemical Communications*, 2006. 39: p. 4131–4133.
50. YU, C.; TIAN, B.; FAN, J.; STUCKY, G. D.; ZHAO, D. Salt effect in the synthesis of mesoporous silica templated by non-ionic block copolymers. *CHEMCOMM Communication*, 2001(12): p. 2726–2727.
51. YU, C.; FAN, J.; TIAN, B.; ZHAO, D. Morphology Development of Mesoporous Materials: a Colloidal Phase Separation Mechanism. *Chemistry of materials*, 2004. 16: p. 889-898.

52. TIEMANN, M. Repeated Templating Chemistry of Materials, 2007. 20(3): p. 961-971.
53. JOSÉ, N.M. and L.A.S.A. PRADO, *Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações*. Química Nova, 2005. 28, Nº 2: p. 281-288.
54. MELO, M.A.JR.; OLIVEIRA, F.J.V.E.; AIROLDI, C. Novel talc-like nickel phyllosilicates functionalized with ethanolamine and diethanolamine. *Applied Clay Science*, 2008. 42(1-2): p. 130-136.
55. MACHADO, M.O.; LOPES, E.C.N.; SOUSA, K.S.; AIROLDI, C. The effectiveness of the protected amino group on crosslinked chitosans for copper removal and the thermodynamics of interaction at the solid/liquid interface. *Carbohydrate Polymers*, 2009. 77(4): p. 760-766.
56. TIAN, Y.; YIN, P.; QU, R.; WANG, C.; ZHENG, H.; YU, Z. Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modified by triethylenetetraminomethylenephosphonic acid. *Chemical Engineering Journal*, 2010. 162(2): p. 573-579.
57. DEY, R.K.; OLIVEIRA, F.J.V.E.; AIROLDI, C. Mesoporous silica functionalized with diethylenetriamine moieties for metal removal and thermodynamics of cation-basic center interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008. 324(1-3): p. 41-46.
58. SIMONI J.A.; AIROLDI C.; VIEIRA E.F.S.; CESTARI A.R. Energetics of the interaction of ethylamine and acidic sites of immobilized complexes on SH-modified silica gel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000. 166: p. 109-113.
59. ATKINS, P.; PAULA, J.D. *Físico-Química*. 7ª ed. Vol. 3. 2004.
60. O'CONNELL, D.W., BIRKINSHAW, C.; O'DWYER, T.F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*, 2008. 99(15): p. 6709-6724.
61. AIROLDI, C. FARIAS, R.F. Uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, 1999. 23: p. 496-503.
62. BRUNAUER, S.; P.H. EMMETT.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. 60(2): p. 309-319.
63. LANGMUIR, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *The Journal of the American Chemical Society*, 1916. 38: p. 2221-2295.
64. HAMD AOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 147(1-2): p. 381-394.

65. SHAHBAZI, A.; YOUNESI, H.; BADIEI, A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 2011. 168(2): p. 505-518.
66. HALSEY, G.D.; FRANKENBURG, W.G.; KOMAREWSKY, V. I.; RIDEAL, E. K. The Role of Surface Heterogeneity in Adsorption, in *Advances in Catalysis*. 1952, Academic Press. p. 259-269.
67. HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 1999. 34(5): p. 451-465.
68. WU, F-C.; TSENG, R-L.; HUANG, S-C.; JUANG, R-S. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chemical Engineering Journal*, 2009. 151(1-3): p. 1-9.
69. UNUABONAH, E.I., ADEBOWALE, K.O.; OLU-OWOLABI, B.I. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 144(1-2): p. 386-395.
70. GUPTA, S.S.; BHATTACHARYYA, K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011. 162: p. 39-58.
71. SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; KIMURA, I.Y. Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2005. vol. 15, nº 3, : p. 218-223.
72. AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; AL-OMARI, R.; DUVNJAK, Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere*, 2000. 41 p. 659-665.
73. YAO, Z.Y.; QI, J.H.; WANG, L.H.; Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 174(1-3): p. 137-143.
74. WANG, X.; LIN, K.S.K.; CHAN, J.C.C.; CHENG, S. Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(5): p. 1763-1769.
75. NAJAFI, M.; ROSTAMIAN, R.; RAFATI, A.A., Chemically modified silica gel with thiol group as an adsorbent for retention of some toxic soft metal ions from water and industrial effluent. *Chemical Engineering Journal*, 2011. 168(1): p. 426-432.
76. WALTON, K.S.; SNURR, R.Q. Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 2007. 129(27): p. 8552-8556.
77. BARBOSA, L.C.A. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. ed. UFV, 2007.

78. LIANG, X.; XU, Y.; SUN, G.; WANG, L.; SUN, Y.; QIN, X. Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} . *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009. 349(1-3): p. 61-68.
79. YAN, B., ZHOU, L.; LI, Y. Hydrothermal synthesis, physical characterization and photoluminescence of homologous-SBA-15 fabricated with Eu^{3+} . *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009. 350 p. 147-153.
80. KOKUNESOSKI, M.; GULICOVSKI, J.; MATOVIC, B.; LOGAR, M.; MILONJIC, S.K.; BABIC, B. Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15. *Materials Chemistry and Physics*, 2010. 124: p. 1248-1252.
81. BORDOLOI, A.; MATHEW, N.T.; LEFEBVRE, F.; HALLIGUDI, S.B. Inorganic-organic hybrid materials based on functionalized silica and carbon: A comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous silica and carbon supports. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 115: p. 345-355.
82. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. LTC editora, 2000.
83. GASLAIN, F.; DELACÔTE, C.; WALCARIUS, A.; LEBEAU, B. One-step preparation of thiol-modified mesoporous silica spheres with various functionalization levels and different pore structures. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009. 49(1): p. 112-124.
84. PÉREZ-QUINTANILLA, D.; HIERRO, I. DEL.; FAJARDO, M.; SIERRA, I. 2-Mercaptothiazoline modified mesoporous silica for mercury removal from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. 134(1-3): p. 245-256.
85. ZHAI, S-R.; PARK, S.S.; PARK, M.; HABIB ULLAH, M.; HA, C-S. Role of inorganic salts in the formation of ordered periodic mesoporous organosilicas (PMOs) without extra acids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 113(1-3): p. 47-55.
86. SHEN, S.; CHOW, P. S.; KIM, S.; ZHU, K. TAN, R. B.H. Synthesis of carboxyl-modified rod-like SBA-15 by rapid co-condensation. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008. 321: p. 365-372.
87. GARCÍA, N.; BENITO, E.; GUZMÁN, J.; TIEMBLO, P.; MORALES, V.; GARCÍA, R.A. Functionalization of SBA-15 by an acid-catalyzed approach: A surface characterization study. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007. 106: p. 129-139.
88. ANGELOVA, D.A., L.; BARISON, S.; FABRIZIO, M.; GROSS, S.; SASSI, A.; SERAGLIA, R.; TONDELLO, E.; TRIMMEL, G.; VENZO, A., Sol-gel synthesis of Zn-thiourea- SiO_2 thin films from $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(=\text{S})\text{NHPh}$ as molecular precursor. *Solid State Sciences*, 2004. 6: p. 1287-1294.
89. PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M.; G.S. KRIZ. Introduction to Spectroscopy. 3^a ed. ed, ed. T. Learning. 2001, United States of America.

90. SAKAMOTO, Y.; DÍAZ, I.; TERASAKI, O.; ZHAO, D.; PÉREZ-PARIENTE, J.; KIM, J.M.; STUCKY, G. D. Three-Dimensional Cubic Mesoporous Structures of SBA-12 and Related Materials by Electron Crystallography. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. 106(12): p. 3118-3123.
91. DRAGOI, B.; DUMITRIU, E.; GUIMON, C.; AUROUX, A. Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. 121 p. 7-17.
92. SAIKIA, L.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Comparative catalytic activity of Mn(Salen) complexes grafted on SBA-15 functionalized with amine, thiol and sulfonic acid groups for selective aerial oxidation of limonene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007. 104(1-3): p. 225-235.
93. PÉREZ-QUINTANILLA, D.; SÁNCHEZ, A.; HIERRO, I. D.; FAJARDO, M.; SIERRA, I.; Preconcentration of Zn(II) in water samples using a new hybrid SBA-15-based material. *Journal of Hazardous Materials* 2009. 166: p. 1449-1458.
94. AGUADO, J.; ARSUAGA, J. M.; ARENCIBIA, A.; LINDO, M.; GASCÓN, V. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 163(1): p. 213-221.