



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**SÍLICAS MESOPOROSAS HMS E MCM-41
MODIFICADAS COM GRUPOS CONTENDO
NITROGÊNIO E ENXOFRE COMO
ADSORVENTES PARA ÍONS METÁLICOS EM
SOLUÇÃO**

ANA FERNANDA DE SOUZA GERMANO

***João Pessoa - PB – Brasil
Junho/2012***



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**SÍLICAS MESOPOROSAS HMS E MCM-41
MODIFICADAS COM GRUPOS CONTENDO
NITROGÊNIO E ENXOFRE COMO
ADSORVENTES PARA ÍONS METÁLICOS EM
SOLUÇÃO**

ANA FERNANDA DE SOUZA GERMANO*

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

2º Orientador: Prof^o Dr José Geraldo de Paiva Espínola

* Bolsista CNPq

*João Pessoa - PB – Brasil
Junho/2012*

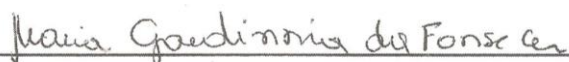
G373s Germano, Ana Fernanda de Souza.
 *Sílicas mesoporousas HMS e MCM-41 modificadas
 com grupos contendo nitrogênio e enxofre como
 adsorventes para íons metálicos em solução / Ana
 Fernanda de Souza Germano.-- João Pessoa, 2012.
 164f. : il.*
 Orientadores: Maria Gardênnia da Fonseca, José
 Geraldo de Paiva Espínola
 Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN
 1. Química. 2. Sílicas mesoporosa. 3. Adsorção –
 metais pesados. 4. Organofuncionalização.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Sílicas Mesoporosas HMS e MCM-41 Modificadas com Grupos Contendo Nitrogênio e Enxofre como Adsorventes para Íons Metálicos em Solução.

Tese de Doutorado de Ana Fernanda de Souza Germano aprovada pela banca examinadora em 01 de junho de 2012:



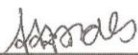
Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente



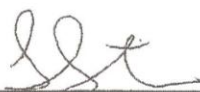
Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
2º. Orientador



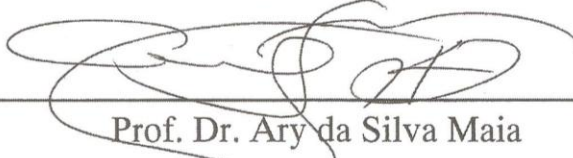
Prof. Dr. José de Alencar Simoni
Examinador



Prof. Dr. José Almir de Almeida Sales
Examinador



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Examinadora



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinadora

*"Aprenda a prestar
ouvidos a várias vozes, e não
a uma só; a pôr sentido nos fatos
de qualquer fonte que venham;
a conceder inteira atenção
a possibilidades alternativas e a
reconhecer a probabilidade de
erro mesmo nas crenças
mais caras."*

(DEWEY, J.; 1959)

DEDICATÓRIA

Dedico e agradeço essa conquista a Deus pela presença constante em minha vida me dando condições para superar as dificuldades e avançar...

...e também a minha família que é minha maior motivação.

AGRADECIMENTOS

- ✓ *A minha família pelo amor, dedicação e direção. Em especial a minha mãe, Irene; a minha avó, Francisca e a minha tia, Maria, por tudo que elas me proporcionam. Sem essa base jamais teria chegado tão longe;*
- ✓ *Ao meu noivo, Joseudo, sempre tão companheiro; pela compreensão, apoio e amor que tem me dedicado;*
- ✓ *À professora Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca pela oportunidade, orientação, confiança e amizade;*
- ✓ *Ao professor Dr. José Geraldo de P. Espínola, pela paciência e por se mostrar sempre disposto a discutir e esclarecer dúvidas. Obrigada pelo exemplo de simplicidade e dedicação;*
- ✓ *À professora Dr^a. Luiza N. H. Arakaki, co-orientadora no mestrado, pelo incentivo;*
- ✓ *Ao professor Dr. Fernando J. V. E. Oliveira, pelas contribuições.*
- ✓ *Aos Professores da UEPB, Dr. Valderi Duarte Leite e Dr. Wilton Silva Lopes, pela orientação na iniciação científica. A oportunidade e confiança prestadas por eles foram, sem dúvidas, o despertar para pesquisa - primeiro passo para esta realização;*
- ✓ *Ao funcionário da coordenação, Marcos Pequeno, pela simpatia e prontidão em atender; a seu João da hialotecnica pelas adaptações e consertos das vidrarias; à Lúcia do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) pelas análises termogravimétricas.*

- ✓ *Ao Laboratório de Termoquímica de Materiais (LATMAT) do IQ/UNICAMP, na pessoa do professor Dr. Cláudio Airoidi, por disponibilizar seus equipamentos para realização de algumas caracterizações;*
- ✓ *A Ramon Kenned, Vaeudo, Kaline e Edson Filho e pelo encaminhamento de amostras ao IQ/UNICAMP;*
- ✓ *Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), na pessoa de Adriana Campos, pela realização das análises de área superficial;*
- ✓ *À Helenise, Iran e Israel por estarem sempre dispostos a ajudar;*
- ✓ *Aos amigos conquistados durante o andamento do mestrado e doutorado: Ane, Márcia, Ulysses, Haryane, Vera, Oberto, Ramon, Vaeudo, Mirella, Michelle, Israel, Handerson, Andrea, Francisco, Kaline, Arquimedes, Nestor, Vasco, Manoel, Cristiano, Clarissa, Isabelle, Albaneide, Ana Paula, André, Victor e Saloana; pelos momentos memoráveis.*
- ✓ *A todos que fazem ou fizeram parte do Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) e que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho: professor Ercules Epaminondas, professor Júlio Rebouças, professor Wagner Faustino, Evandro, Dariston, Hundemberg, Chico, Jonas, Geórgia, Grayce, Gilvan, Fábio, Líbia, Laura, Ellen, Katharine, Raquel, Camila, Eric, Érika, Josiane, Edson, Jandeilson, Hellockston, Ricardo, Franklin, Verônica, Paulo, Helenise, Iran, Saloana, Ane, Victor, Márcia, Ulysses, Haryane, André, Vera, Oberto, Kaline, Ramon, Albaneide, Vaeudo, Mirella, Ana Paula, Michelle, Israel, Isabelle, Handerson, Clarissa, Andrea, Francisco;*

✓ *Aos amigos de sempre, Vinícius e Maria de Fátima, que me acolheram como filha durante o período de mestrado e doutorado, muito obrigada pela confiança e paciência. Sou muito grata e tenho muito respeito e admiração por vocês. Obrigada também a Vanessa e Andressa, suas filhas; pela amizade, respeito e convívio sempre harmonioso.*

✓ *Ao **CNPq** pela bolsa concedida.*

RESUMO

Título: Sílicas mesoporosas modificadas com grupos contendo nitrogênio e enxofre como adsorventes para íons metálicos em solução

Autora: Ana Fernanda de Souza Germano

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

2^a Orientador: Prof^o Dr José Geraldo P. Espínola

Híbridos mesoporosos orgânico-inorgânicos são candidatos promissores na área de adsorção. Neste trabalho, foram sintetizados novos adsorventes baseados em sílicas mesoporosas do tipo HMS e MCM-41 organofuncionalizadas com grupos contendo nitrogênio e enxofre empregando o método pós funcionalização. A sílica HMS foi obtida a partir do direcionador n-dodecilamina e modificada com os organossilanos contendo um, dois ou três átomos de nitrogênio, em seguida submetidas a reações de funcionalização com ácido tioglicólico ou etilenossulfeto. A sílica MCM-41, obtida a partir do direcionador CTAB, foi modificada apenas com o organossilano contendo um átomo de nitrogênio e funcionalizada com dissulfeto de carbono. O conjunto de sílicas HMS funcionalizadas foram aplicadas em processos de adsorção dos cátions divalentes Cd, Co, Cu, Ni e Pb em solução aquosa, sendo realizado o estudo cinético. As matrizes HMS e MCM-41 puras, modificadas e funcionalizadas foram caracterizadas através das técnicas de análise elementar, termogravimetria, determinação de área superficial, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si e difratometria de raios-X. Os dados de análise elementar de C, H, N e S sugerem o sucesso da imobilização dos ligantes ácido tioglicólico e etilenossulfeto apontando para possível polimerização das moléculas de etilenossulfeto. A matriz MCM-41 apresentou pequeno grau de funcionalização, 0,09 mmol g⁻¹ de enxofre ancorado à superfície. As matrizes HMS funcionalizadas demonstraram capacidade para adsorção dos cátions Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺, sendo os melhores resultados verificados para o cátion Cu²⁺. Todos os sistemas estudados obedecem à cinética de reação de pseudo-segunda ordem. As quantidades dos cátions Cu²⁺ fixos adsorvidos nas matrizes HMS contendo um, dois ou três átomos de nitrogênio e o ligante ácido tioglicólico foram: 0,86; 1,08 e 1,06 mmol g⁻¹, respectivamente. Para as matrizes contendo um, dois ou três átomos de nitrogênio e o ligante etilenossulfeto os valores foram: 0,83; 1,38 e 1,01 mmol por grama, respectivamente.

Palavras chave: Sílica mesoporosa, organofuncionalização, adsorção de metais pesados.

ABSTRACT

Title: Mesoporous silica modified with groups containing nitrogen and sulfur as adsorbents for metal ions in solution

Author: Ana Fernanda de Souza Germano

Advisor: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

2nd Advisor: Prof^o Dr José Geraldo P. Espínola

Mesoporous organic-inorganic hybrids are promising candidates in the field of adsorption. In this work new adsorbents based on mesoporous silica MCM-41 and HMS types organofunctionalized with groups containing nitrogen and sulfur using the method after functionalization were synthesized. The HMS silica was obtained from neutral n-dodecylamine surfactant and modified with organosilanes containing one, two or three nitrogen atoms, then submitted to the functionalization reaction with mercaptoacetic acid or ethylene sulfide. The MCM-41 silica, obtained from CTAB template was modified with the organosilane containing one nitrogen atom and functionalized with carbon disulfide. The set of HMS functionalized silicas were used in the adsorption process of divalent cations Cd, Co, Cu, Ni and Pb from aqueous solution and kinetic study. All HMS and MCM-41 matrices were characterized through elemental analysis, thermogravimetry, surface area, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance of ^{13}C and ^{29}Si and X-ray diffraction techniques. The elemental C, H, N and S analysis suggest success on the immobilization of ethylene sulfide, thioglycolic acid ligands, pointing probably to an ethylene sulfide molecules polymerization. The matrix MCM-41 showed a small degree functionalization, 0.09 mmol g^{-1} of sulfur anchored to the surface. HMS functionalized matrices demonstrated having adsorption capacity of Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} , being the best results observed for Cu^{2+} cation. All systems studied obey the pseudo-second order kinetics of reaction. The values of Cu^{2+} ions adsorbed on the matrices HMS containing one, two or three nitrogen atoms and mercaptoacetic acid were 0.86, 1.08 and 1.06 mmol g^{-1} , respectively. For matrices containing one, two or three nitrogen atoms and ethylene sulfide, values were 0.83, 1.38 and $1.01 \text{ mmol per gram}$, respectively.

Keywords: Mesoporous silica, organofunctionalization, adsorption heavy metals.

SUMÁRIO

1.0 – INTRODUÇÃO	01
2.0 – REVISÃO DA LITERATURA	03
2.1 – Sílica.....	03
2.1.1 – Sílicas mesoporosas ordenadas.....	04
2.2 – Síntese de sílicas mesoporosas.....	07
2.2.1 – Surfactantes.....	11
2.2.1.1 – Agregados micelares.....	12
2.2.1.2 – Interações entre agregados micelares e precursor inorgânico.....	15
2.2.2 – Mecanismos de síntese de materiais mesoporosos	16
2.2.3 – Extração de surfactante.....	20
2.2.4 – Considerações gerais sobre síntese de materiais mesoporosos.....	24
2.3 – Materiais mesoporosos organofuncionalizados.....	25
2.3.1 – Métodos de organofuncionalização de materiais mesoporosos.....	27
2.4 – HSM e MCM-41 como adsorventes de metais pesados.....	29
3.0 – OBJETIVOS	35
3.1 – Objetivo geral.....	35
3.2 – Objetivos específicos.....	35
4.0 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
4.1 - Reagentes e Solventes.....	37
4.2 – Obtenção das matrizes de sílicas mesoporosas.....	38
4.2.1 – Síntese de sílica mesoporosa a partir do direcionador dodecilamina.....	38
4.2.2 – Síntese de sílica mesoporosa a partir do direcionador CTAB.....	39

4.3 – Obtenção das matrizes de sílicas mesoporosas modificadas e funcionalizadas.....	40
4.3.1 - Reações de modificação das sílicas mesoporosas com sililantes nitrogenados.....	40
4.3.2 – Imobilização de ácido tioglicólico ou etilenossulfeto matrizes HMS modificadas com os silanos nitrogenados....	41
4.3.3 – Imobilização da molécula de ditiocarbamato na sílica MCM-41 modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano.....	42
4.4 – Caracterizações.....	43
4.4.1 – Adsorção de nitrogênio.....	43
4.4.2 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	44
4.4.3 – Análise Elementar.....	44
4.4.4 – Análise Termogravimétrica.....	45
4.4.5 – Difração de Raios X.....	45
4.4.6 – Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C	45
4.5 – Adsorção.....	46
4.5.1 – Testes prévios.....	46
4.5.1.1 – Modelos cinéticos de adsorção.....	47
4.5.2 - Isotermas de adsorção.....	49
4.5.2.1 – Otimização do pH.....	49
4.5.2.2 – Isotermas de concentração.....	49
4.5.2.2. – Modelos de isotermas de adsorção.....	50
5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 – Caracterizações das matrizes precursoras de sílica mesoporosa.....	53
5.1.1 – Espectroscopia na região do infravermelho.....	53
5.1.2 – Difractometria de Raios X.....	56

5.1.3 – Adsorção de nitrogênio.....	57
5.1.3.1 – Distribuição de poros.....	60
5.2 – Caracterizações das matrizes de sílica mesoporosa funcionalizadas.....	61
5.2.1 – Análise elementar das sílicas funcionalizadas.....	62
5.2.2 – Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C	66
5.2.3 – Espectroscopia na região do infravermelho.....	75
5.2.4 – Termogravimetria.....	80
5.2.5 – Adsorção de nitrogênio.....	89
5.2.6 – Difractometria de Raios X.....	93
5.3 – Aplicação das matrizes funcionalizadas.....	94
5.3.1 – Testes prévios de adsorção.....	95
5.3.2 – Estudo Cinético.....	100
5.3.3 - Isotermas de adsorção.....	112
5.3.3.1 - Otimização do pH.....	112
5.3.3.2 – Isotermas de concentração.....	113
6.0 – CONCLUSÕES	120
7.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
ANEXOS	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação bidimensional de: (a) sílica cristalina, (b) sílica amorfa e (c) unidade tetraédrica de SiO_4	03
Figura 2.2 - Representação da família M41S: MCM-41 (fase hexagonal bidimensional); MCM-48 (fase cúbica); MCM-50 (fase lamelar).....	05
Figura 2.3 - Padrões de DRX das fases MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbica), e MCM-50 (lamelar).....	05
Figura 1.4 - Representação esquemática de síntese de sílica mesoporosa.....	08
Figura 2.5 - Agregados micelares: (A) esfera, (B) cilindro, (C) bicamada planar, (D) micela reversa, (E) fase bicontinua, (F) lipossomas.....	14
Figura 2.6 - Representação esquemática dos possíveis tipos de interações entre o direcionador e o precursor inorgânico da estrutura mesoporosa.....	16
Figura 2.7 - Mecanismos de síntese de material mesoporoso: (A) mecanismo de reunião cooperativa (B) mecanismo de direcionamento por cristal líquido.....	17
Figura 2.8 - Detalhamento da síntese de sílica mesoporosa a partir do mecanismo de reunião cooperativa.....	18
Figura 2.9 - Incorporação de funções orgânicas em sílica mesoporosa: (a) por ligação covalente através do método pós-funcionalização; (b) por incorporação direta através do método de co-condensação.....	27
Figura 4.1 - Representação esquemática da reação de ancoramento dos silanos 1N, 2N ou 3N nas sílicas HMS e MCM-41.....	41
Figura 4.2 - Representação esquemática da reação de imobilização do ácido tioglicólico ou etilenossulfeto nas matrizes HMS modificadas.....	42

Figura 4.3 - Representação do sistema utilizado para obtenção das matrizes modificadas e funcionalizadas.....	43
Figura 5.1 - Espectros na região do infravermelho da amostra da matriz HMS com surfactante (a) e livre de surfactante (b).....	54
Figura 5.2 - Espectros na região do infravermelho da amostra da matriz MCM-41 com surfactante (a) e livre de surfactante (b).....	55
Figura 5.3 - Difrátogramas de raios-X das amostras das matrizes precursoras de sílica HMS (a) e MCM-41 (b).....	56
Figura 5.4 - Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI. Adaptado de (SING, 1982).....	57
Figura 5.5 - Tipos de histereses para materiais mesoporosos originadas a partir de adsorção física. Adaptado de (TOMPSETT et al., 2005).....	58
Figura 5.6 - Isotermas de adsorção de N_2 das matrizes HMS (a) e MCM-41(b).....	59
Figura 5.7 - Distribuições de diâmetro de poro das matrizes HMS (a) e MCM-41 (b) segundo o método BJH.....	61
Figura 5.8 - Estruturas das espécies Q^4 (I), Q^3 (II) e Q^2 (III).....	67
Figura 5.9 - Estruturas das espécies químicas do T: T^1 (I), T^2 (II) e T^3 (III).....	67
Figura 5.10 - Espectros de RMN de ^{29}Si para as amostras HMS-1N (a), HMS-2N (b) e HMS-3N (c).....	68
Figura 5.11 - Espectros de RMN de ^{13}C para as amostras HMS-1N (a), HMS-2N (b) e HMS-3N (c).....	70
Figura 5.12 - Espectro de RMN de ^{29}Si para as amostras MCM-41-1NT.....	71
Figura 5.13 - Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra MCM-41-1NT	72
Figura 5.14 - Esquema de reação de modificação da sílica HMS com os silanos contendo um, dois ou três átomos de nitrogênio.....	73
Figura 5.15 - Esquema de reação de funcionalização da sílica HMS-xN (x=1, 2 ou 3) com ácido tioglicólico.....	73

Figura 5.16 - Esquema de reação de funcionalização da sílica HMS-xN (x=1, 2 ou 3) com etilenossulfeto.....	74
Figura 5.17 - Esquema de reação de modificação da sílica MCM-41 com aminopropil e reação subsequente com dissulfeto de carbono...	74
Figura 5.18 - Espectros na região do infravermelho das amostras da matriz HMS pura (a) e modificadas com os silanos nitrogenados 1N (a), 2N (b) ou 3N (c).....	76
Figura 5.19 - Espectros na região do infravermelho das amostras das matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico: HMS-1NS (a), HMS-2NS (b) e HMS-3NS (c).....	77
Figura 5.20 - Espectros na região do infravermelho das amostras das matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto: HMS-1Nets (a), HMS-2Nets (b) e HMS-3Nets (c).....	78
Figura 5.21 - Espectros na região do infravermelho das amostras das matrizes MCM-41 modificada com aminopropil (a) e funcionalizada com ditiocarbamato (b).....	79
Figura 5.22 - Curvas termogravimétricas da sílica HMS pura (a) e modificadas HMS-1N (b), HMS-2N (c) e HMS-3N (d).....	81
Figura 5.23 - Curva termogravimétrica e derivada para a amostra HMS-3N.....	81
Figura 5.24 - Curvas termogravimétricas das sílicas HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico HMS-1NS (a), HMS-2NS (b) e HMS-3NS (c).....	83
Figura 5.25 - Curva termogravimétrica e derivada para a amostra HMS-3NS.....	83
Figura 5.26 - Curvas termogravimétricas das sílicas HMS funcionalizadas com etilenossulfeto HMS-1Nets (a), HMS-2Nets (b) e HMS-3Nets (c).....	85
Figura 5.27 - Curva termogravimétrica e derivada para a amostra HMS-2Nets.....	85

Figura 5.28 - Relação entre a perda de massa da matéria orgânica e o número de átomos carbonos das cadeias orgânicas ancoradas a matriz HMS.....	87
Figura 5.29 - Curvas termogravimétricas das sílicas MCM-41 modificadas com aminopropil (a) e funcionalizada com ditiocarbamato (b).....	88
Figura 5.30 - Curva termogravimétrica e derivada para a amostra MCM-41-1NT.....	88
Figura 5.31 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras das matrizes HMS: pura (a) e modificadas (b). Em destaque as curvas de distribuições de diâmetro de poro segundo o método BJH.....	91
Figura 5.32- Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras das matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico. Em destaque as curvas de distribuições de diâmetro de poro segundo o método BJH.....	92
Figura 5.33- Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras das matrizes HMS funcionalizadas com etilenossulfeto. Em destaque as curvas de distribuições de diâmetro de poro segundo o método BJH.....	92
Figura 5.34 – Difrátogramas de raios X das amostras da matrizes HMS pura e modificadas com os silanos nitrogenados.....	93
Figura 5.35 – Difrátogramas de raios X das amostras da matrizes MCM-41 pura (a), modificada (b) e funcionalizada (c).....	94
Figura 5.36 - Isotermas de tempo da espécie Cd ²⁺ na concentração de 10 ⁻² mol/L nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (a) ou etilenossulfeto (b) a 25°C.....	95
Figura 5.37 - Isotermas de tempo da espécie Co ²⁺ na concentração de 10 ⁻² mol/L nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (a) ou etilenossulfeto (b) a 25°C.....	96

Figura 5.38 - Isotermas de tempo da espécie Cu^{2+} na concentração de 10^{-2} mol/L nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (a) ou etilenossulfeto (b) a 25°C.....	96
Figura 5.39 - Isotermas de tempo da espécie Ni^{2+} na concentração de 10^{-2} mol/L nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (a) ou etilenossulfeto (b) a 25°C.....	97
Figura 5.40 - Isotermas de tempo da espécie Pb^{2+} na concentração de 10^{-2} mol/L nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (a) ou etilenossulfeto (b) a 25°C.....	97
Figura 5.41 - Cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção dos cátions Cd^{2+} (a), Co^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Ni^{2+} (d) e Pb^{2+} (e) a 25°C nas matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico.....	101
Figura 5.42 - Cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção dos cátions Cd^{2+} (a), Co^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Ni^{2+} (d) e Pb^{2+} (e) a 25°C nas matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto.....	102
Figura 5.43 - Cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção dos cátions Cd^{2+} (a), Co^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Ni^{2+} (d) e Pb^{2+} (e) a 25°C nas matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico.....	103
Figura 5.44 - Cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção dos cátions Cd^{2+} (a), Co^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Ni^{2+} (d) e Pb^{2+} (e) a 25°C nas matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto.....	104
Figura 5.45 - Cinética de difusão intrapartícula para adsorção dos cátions Cd^{2+} (a), Co^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Ni^{2+} (d) e Pb^{2+} (e) a 25°C nas matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico.....	105
Figura 5.46 - Cinética de difusão intrapartícula para adsorção dos cátions Cd^{2+} (a), Co^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Ni^{2+} (d) e Pb^{2+} (e) a 25°C nas matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto.....	106
Figura 5.47 - Otimização do pH na adsorção de Cu^{++} nas matrizes de sílica HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico.....	112
Figura 5.48 - Otimização do pH na adsorção de Cu^{++} nas matrizes de sílica HMS funcionalizadas com etilenossulfeto.....	113

Figura 5.49 - Isotermas de concentração de Cu^{2+} para as matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico.....	114
Figura 5.50 - Isotermas de concentração de Cu^{2+} para as matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto.....	114
Figura 5.51 - Formas linearizadas das isotermas de concentração do cobre a 25°C segundo o modelo de Henry para as matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico.....	116
Figura 5.52 - Formas linearizadas das isotermas de concentração do cobre a 25°C segundo o modelo de Langmuir-Freundlich para as matrizes HMS funcionalizadas com etilenossulfeto.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Propriedades texturais das matrizes HMS e MCM-41....	60
Tabela 5.2 - Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S) com o respectivo grau de funcionalização (GF) em relação a nitrogênio e enxofre para série de sílicas HMS organofuncionadas...	63
Tabela 5.3 - Razões (C/N) e (C/S) experimentais (exp) e calculadas (calc) a partir de dados de análise elementar para série de sílicas HMS organofuncionadas.....	64
Tabela 5.4 - Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S) com o respectivo grau de funcionalização (GF) em relação a nitrogênio e enxofre.....	65
Tabela 5.5 - Correlação entre os percentuais carbono/nitrogênio (C/N) e enxofre/nitrogênio (S/N) experimentais (exp) e calculadas (calc).....	66
Tabela 5.6 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica HMS pura e modificada com os silanos nitrogenados.....	82
Tabela 5.7 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) das sílicas HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico.....	84
Tabela 5.8 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) das sílicas HMS funcionalizadas com etilenossulfeto.....	86
Tabela 5.9 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica MCM-41 modificada (MCM-41-1N) e funcionalizada (MCM-41-1N).....	89
Tabela 5.10 - Parâmetros físicos das sílicas mesoporosas mensurados por isotermas de adsorção-dessorção de N_2	89

Tabela 5.11 – Resultados da adsorção obtida nos testes prévios para verificar o comportamento das matrizes HMS funcionalizadas frente aos diferentes cátions metálicos.....	98
Tabela 5.12 - Valores de volume de hidratação de cátions metálicos	99
Tabela 5.13 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem dos cátions divalentes Cd, Co, Cu, Ni e Pb a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (NS) e etilenossulfeto (Nets)..	108
Tabela 5.14 - Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem dos cátions divalentes Cd, Co, Cu, Ni e Pb a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (NS) e etilenossulfeto (Nets)..	109
Tabela 5.15 - Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula dos cátions divalentes Cd, Co, Cu, Ni e Pb a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (NS) e etilenossulfeto (Nets)..	110
Tabela 5.16 – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Langmuir- Freundlich e Henry para adsorção de Cu^{2+} nas matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico a 25°C.....	118
Tabela 5.17 – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Langmuir- Freundlich e Henry para adsorção de Cu^{2+} nas matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto a 25°C.....	119

LISTA DE ABREVIATURAS

b	Parâmetro associado ao equilíbrio de adsorção segundo modelo de Langmuir
CTAB	Brometo de cetiltrimetil amônio
C_i	Concentração inicial do adsorbato
C_s	Concentração de equilíbrio
ETs	Etilenossulfeto
HMS	Sílica sintetizada a partir do direcionador n-dodecilamina
HMS-1N	Sílica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano
HMS-2N	Sílica modificada com 3-propiletilenodiaminatrimerotrimetoxissilano
HMS-3N	Sílica modificada com 3-propildietilenotriaminotrimerotrimetoxissilano
HMS-1NS ou HMS-1Nets	Sílica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano e funcionalizada com ácido tioglicólico ou etilessulfeto
HMS-2NS ou HMS-2Nets	Sílica modificada com 3-propiletilenodiaminatrimerotrimetoxissilano e funcionalizada com ácido tioglicólico ou etilessulfeto
HMS-3NS ou HMS-3Nets	Sílica modificada com 3-propildietilenotriaminotrimerotrimetoxissilano e funcionalizada com ácido tioglicólico ou etilessulfeto
K_F	Constante relacionada com a capacidade de adsorção (Modelo Freundlich)
K_{HE}	Constante Henry
k_i	Constante cinética de difusão intrapartícula
K_{LF}	Constante de Langmuir-Freundlich
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem
MCM-41	Sílica sintetizada a partir do direcionador CTAB
MCM-1N	Sílica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano

MCM-1NT	Sílica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano e funcionalizada com dissulfeto de carbono
N	Constante de heterogeneidade de Langmuir-Freundlich
n_F	Fator de heterogeneidade que representa a distribuição da ligação segundo modelo Freundlich)
N_s	Cobertura em monocamada segundo modelo de Langmuir
1N	3-aminopropiltrimetoxissilano
2N	3-propiletilenodiaminotrimetoxissilano
3N	3-propildietilenotriaminotrimetoxissilano
q_e , q_m ou N_f	Quantidades adsorvidas por unidade de massa (experimental)
q_t	Quantidades adsorvidas por unidade de massa (calculado)
S	Ácido tioglicólico
TEOS	Tetraetilortossilicato
χ^2	Teste não linear ou qui-quadrado

1.0 - INTRODUÇÃO

Os estudos focados em sílica amorfa tiveram grande impacto científico nos campos acadêmico e tecnológico durante muitos anos (PRADO et al., 2005; ARAKAKI et al., 2007; SILVA et al., 2009; TU et al., 2010; NAJAFI et al., 2011). Muitos processos químicos basearam-se, por exemplo, na utilização de sílica gel como suporte microporoso em virtude de sua habilidade para reagir e propriedades físicas bem definidas. No entanto, atualmente, avanços nos vários campos da ciência, como adsorção, catálise, liberação controlada, entre outros, vêm requerendo o desenvolvimento de materiais dotados de poros amplos e ordenados. No que se refere à sílica, o enfoque tem sido pelo desenvolvimento e aperfeiçoamento de matrizes com distribuição ordenada de tamanho de poros na região de 2 a 50 nm – sílicas mesoporosas.

A necessidade de materiais porosos com propriedades aperfeiçoadas justifica-se pelo fato de muitas reações químicas acontecerem, basicamente, na superfície ou nos limites de fase dos materiais. Isso implica, por exemplo, na exigência por áreas superficiais mais altas, visto que teoricamente o rendimento e a reatividade do material são melhorados diretamente. Além disso, a característica estrutural facilita a acessibilidade para interações envolvendo moléculas ou íons volumosos. Outras características importantes são: a regularidade presente no material, a distribuição de tamanhos de poro e a química das paredes do material (WAN e ZHAO, 2007).

Desde o primeiro relato dos silicatos mesoporosos denominados família M41S, muitos esforços têm sido dedicados à elaboração desses materiais, impulsionando numerosos estudos e investimentos em pesquisa e em desenvolvimento em todo mundo. O surgimento de silicatos mesoporosos proporcionou não só uma série de novos materiais que possuem como características principais os poros superiores e uniformes,

mas também a possibilidade de concepção de materiais mesoporosos híbridos orgânico-inorgânicos de ordenamento periódico.

Os processos baseados em adsorção podem conduzir a rotas mais eficientes para bio-aplicações, catálise e remoção de substâncias tóxicas do meio ambiente; o desafio fundamental está no desenvolvimento de adsorventes altamente eficientes e os materiais mesoporosos ordenados podem ser a resposta no futuro (WU e ZHAO, 2011). A sílica mesoporosa revela-se como um suporte atrativo devido à elevada área superficial e conseqüente susceptibilidade a reações de funcionalização. Outro aspecto que merece destaque, no que tange às propriedades da sílica, é que esse sólido inorgânico permite a imobilização de uma larga variedade de agentes sililantes, favorecendo a obtenção de diferentes grupos funcionais pendentes, de modo que estes poderão ser direcionados para fins específicos.

Na literatura, tem sido demonstrado o potencial de diferentes silicatos organofuncionalizados para remoção de metais pesados de soluções, nesses estudos o comportamento de adsorventes baseados em materiais microporosos é bem descrito. Nessa direção, este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de novos sólidos adsorventes a partir de sílicas mesoporosas. Aqui serão sintetizadas sílicas mesoporosas do tipo HMS e MCM-41 incorporando grupos funcionais contendo nitrogênio e enxofre, e será realizado o estudo da capacidade de adsorção de cátions metálicos divalentes em solução aquosa.

2.0 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Sílica

A sílica, ou dióxido de silício, compreende uma grande classe de compostos com fórmula geral SiO_2 , na qual cada átomo de silício está tetraedricamente coordenado a quatro átomos de oxigênio. A sílica pode ter origem natural ou sintética e ser estruturalmente organizada ou amorfa. A rede da sílica amorfa é distinta da sílica cristalina por apresentar um arranjo aleatório de unidades SiO_4 resultando em uma estrutura não periódica. A Figura 2.1 ilustra uma representação bidimensional das formas cristalina e amorfa de sílica (ROBERTS, 2006).

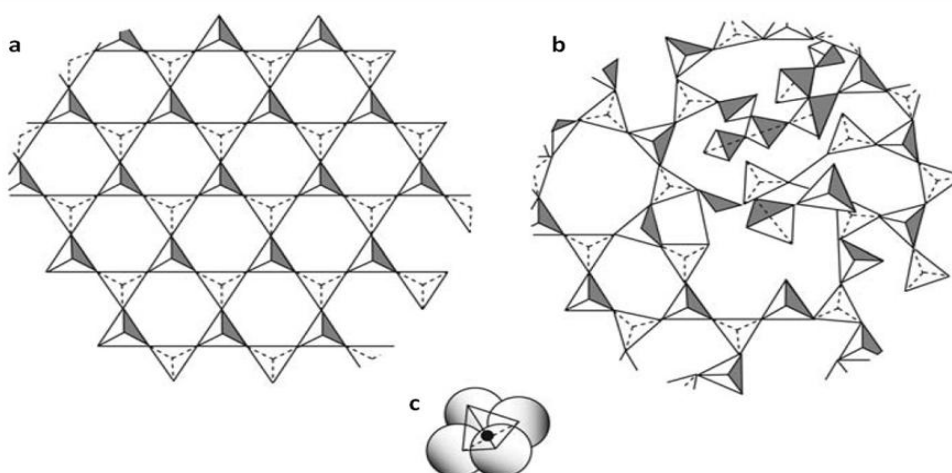


Figura 2.1 - Representação bidimensional de: (a) sílica cristalina, (b) sílica amorfa e (c) unidade tetraédrica de SiO_4 . Adaptado de ROBERTS, 2006.

Na natureza, a sílica ocorre principalmente na forma cristalina como quartzo, cristobalita e tridimita. A forma amorfa é majoritariamente obtida através de processos sintéticos envolvendo alcóxilanos ou silicatos inorgânicos, somente a opala é naturalmente amorfa (ROBERTS, 2006).

2.1.2 – Sílicas mesoporosas ordenadas

De acordo com a classificação proposta pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC, dependendo do tamanho de poro presente na estrutura do material, os sólidos porosos podem ser divididos em três categorias: microporosos, mesoporosos e macroporosos. Os sólidos microporosos compreendem poros com dimensões inferiores a 2 nm, os mesoporosos entre 2 e 50 nm e os macroporosos superiores a 50 nm (SING,1982). Dentre esses materiais, os mesoporosos têm despertado grande interesse e levado pesquisadores à preparação e investigação de seu potencial em várias áreas.

Desde a década de 80, são estudados métodos para preparação de silicatos mesoporosos a partir de pilarização de argilas, mas, até então, as estruturas produzidas apresentavam além de tamanho de poros amplamente distribuídos, disposição de poros desordenada. Somente na década de 90, cientistas da Mobil Oil Corporation relataram a síntese de sílicas mesoporosas ordenadas, uniformes, com diâmetro de poros na faixa de mesoporos e elevada área superficial. Esses materiais foram preparados sob condições hidrotérmicas e em meio alcalino utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como surfactante. Esse surfactante tem a capacidade de ampliar o tamanho do poro de microporoso para mesoporoso agindo como direcionador ou molde estrutural (WAN E ZHAO, 2007). Outros pesquisadores, na mesma época, também fizeram uso de surfactante para obtenção de mesoestruturas, mas devido a limitações na descrição de características dos materiais, não foi possível chegar à patente como a Mobil (MEYNEN et al., 2009).

A série de sílicas mesoporosas desenvolvida pela Mobil foi denominada de família M41S (Mobil 41 Synthesis) e inclui materiais com diferentes arranjos de poros: fase hexagonal bidimensional (MCM-41: MCM=Mobil Composition of Matter), fase cúbica (MCM-48) e fase lamelar (MCM-50), Figura 2.2.

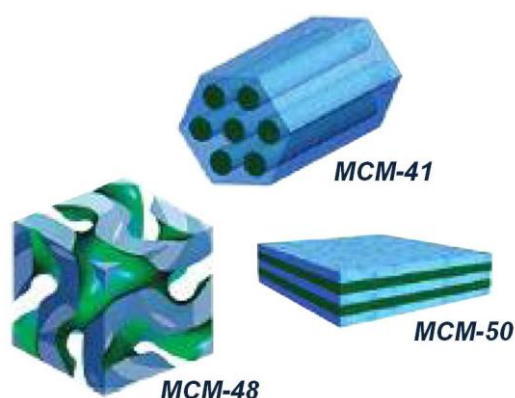


Figura 2.2 – Representação da família M41S: MCM-41 (fase hexagonal bidimensional); MCM-48 (fase cúbica); MCM-50 (fase lamelar). Adaptado de WAN E ZHAO, 2007.

As três fases da família M41S são obtidas do mesmo surfactante e a formação de um ou outro material se dá pela interação dos oligômeros de silício com as micelas de surfactante em distintas condições de pH, concentração e temperatura. Cada fase do material formado apresenta um padrão de DRX característico, possibilitando a distinção entre as fases, como está representado na Figura 2.3.

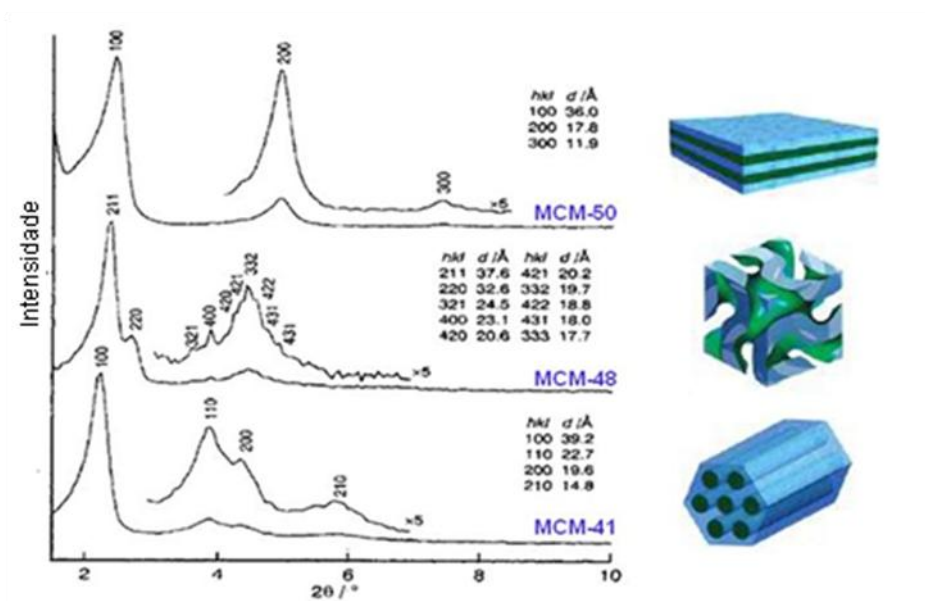


Figura 2.3 - Padrões de DRX das fases MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbica), e MCM-50 (lamelar). Adaptado de CORMA, 1997.

Dentre essas fases, a hexagonal é a mais estudada devido à facilidade de síntese quando comparada às outras (WAN E ZHAO, 2007).

Com o desenvolvimento de materiais mesoporosos ordenados, sobretudo os silicatos, nasceu não só a ideia de materiais modernos com alta estabilidade térmica, mecânica e química, mas também um protótipo de materiais de poros, uniformes, com canais altamente ordenados, elevadas áreas superficiais (500 – 1500 m²/g) e arranjos periódicos. Além disso, uma variedade de mesoestruturas bi e tridimensionais foi sistematizada através de um controle rigoroso de condições experimentais. Tais atributos elegem silicatos mesoporosos como suportes inorgânicos capazes de atingir demandas emergentes em várias áreas da ciência, principalmente em processos que envolvem grandes moléculas como é o caso da biologia e de produtos petrolíferos, ultrapassando, inclusive, aluminossilicatos microporosos regulares como zeólitas que apesar da uniformidade porosa estão longe de alcançar tais demandas em função das pequenas dimensões de poros, na faixa de 1,2 nm diâmetro (WAN e ZHAO, 2007).

Desde o surgimento dos silicatos mesoporosos da família M41S, um número enorme de publicações têm sido apresentado na literatura revelando o sucesso da concepção desses materiais e abrindo espaço para a elaboração de uma variedade de outras famílias de sílicas mesoporosas com diferentes abreviações dentre as quais podem ser citadas HMS-n, SBA-n, MSU-n e FDU-n.

A família HMS foi proposta por Tanev e Pinnavaia (1996). Esses pesquisadores prepararam sílicas mesoporosas usando alquilaminas primárias de cadeias C8 a C18 como surfactantes. Esses materiais são sintetizados a partir de interações do tipo ligações de hidrogênio entre o precursor inorgânico e o surfactante sob condições neutras.

As sílicas mesoporosas HMS apresentam mesoporos desordenados e paredes de poros amorfas. Apesar disso, os poros nessas mesoestruturas são interpenetrantes, a distribuição de poros é uniforme e o tamanho de poro pode ser ajustado em função dos diferentes comprimentos de cadeia

hidrofóbica do surfactante. Além do mais, apresentam facilidade para processos de modificação em virtude do grande número de grupos hidroxilas disponíveis em toda extensão superficial, estabilidade térmica, hidrotérmica e altos valores de área superficial. Essas características têm criado novas perspectivas para esses materiais e ampliado seu potencial de aplicabilidade (WAN e ZAO, 2007).

A sílica HMS é semelhante à MCM-41 com respeito a alta área superficial e uniformidade nos canais mesoporosos, mas difere-se no arranjo estrutural pois a HMS apresenta mesoestrutura como de esponja ao contrário da estrutura hexagonal a longo alcance, característica de MCM-41. Contudo essa diferença não interfere no potencial desse material, principalmente quando é usado como anfitrião de funções químicas por assumir dispersão satisfatória (WANG et al, 2004).

2.2 - Síntese de sílicas mesoporosas

A preparação de sílicas mesoporosas requer, pelo menos, três reagentes em quantidades apropriadas: uma fonte de sílica, um surfactante e um solvente (usualmente água). Outros reagentes, tais como: ácidos, bases, sais e co-solventes, também podem ser utilizados. O mecanismo de formação de sílicas mesoporosas ordenadas é basicamente um processo de auto-agregação de moléculas de surfactante, que funcionam como direcionadores estruturais, seguido da precipitação de um precursor inorgânico sobre esses moldes. Neste processo, um surfactante e um solvente são misturados ocasionando a formação de micelas, cuja morfologia pode variar dependendo do tipo de surfactante. Em seguida, a fonte de sílica é adicionada à solução e um ácido ou uma base desencadeia a hidrólise do precursor de sílica transformando-o em um sol de oligômeros de silício. As interações entre os oligômeros e as micelas de surfactante resultam em uma reação de precipitação de um gel que gera a mesoestrutura. Durante essa etapa, ocorre a condensação dos

oligômeros de silício. Dependendo das condições de síntese, as fases supramicelares podem evoluir de hexagonais para cúbicas ou lamelares. Quando o molde é removido por um determinado método de extração, obtém-se a sílica mesoporosa com um conjunto de cavidades que constituem, em certo modo, uma réplica da morfologia das micelas formadas durante o processo de síntese (HATTON et al., 2005). A Figura 2.4 mostra o esquema de síntese de sílica mesoporosa.

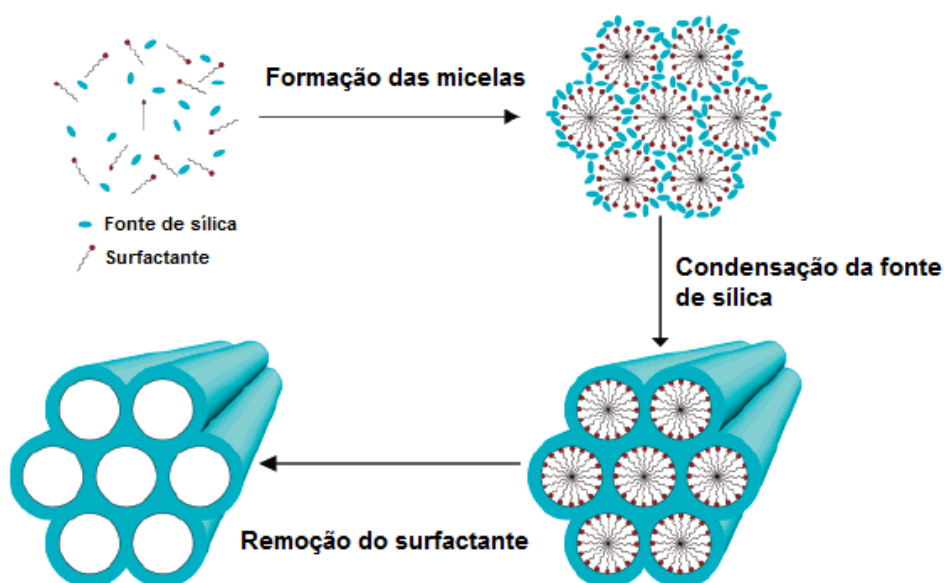
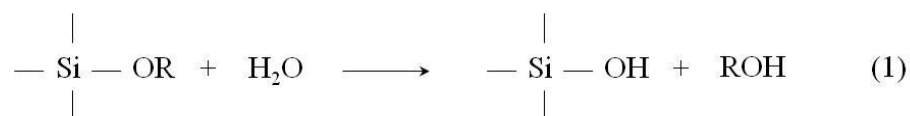


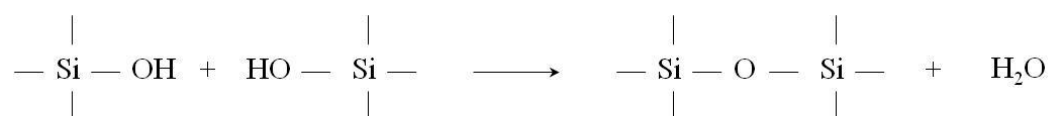
Figura 2.4 - Representação esquemática de síntese de sílica mesoporosa. Adaptado de HATTON et al., 2005.

Em resumo, o processo de formação da sílica mesoporosa é conduzido através do processo sol-gel. O processo sol-gel consiste inicialmente em uma reação de hidrólise dos grupos alcóxidos do precursor inorgânico, seguida da reação de condensação que leva à formação de um gel. Nesse processo, são adotadas condições suaves, pressão e temperatura ambiente. As reações envolvidas no processo sol-gel podem ser detalhadas nas seguintes etapas (ALFAYA e KUBOTA, 2002):

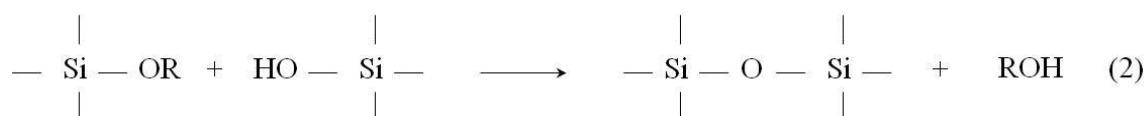
(1) hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol



(2) condensação do grupo silanol



ou



Desse mecanismo, apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

O controle da condensação do precursor inorgânico é essencial ao processo de formação da mesoestrutura. Processos de hidrólise e condensação muito rápidos dificultam a formação de produtos periódicos. Dentre os precursores inorgânicos mais comumente utilizados na obtenção de sílicas mesoporosas destacam-se os alcóxidos tetrafuncionais, como o tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS) e soluções de silicatos de sódio. Desses, o TEOS é o que apresenta mais baixo grau de polimerização e, em virtude disso, é o mais indicado para preparação de mesoestruturas periódicas (WAN e ZHAO, 2007).

No passo que é iniciada a condensação e geração da mesofase, diferentes rotas podem ser adotadas para obtenção de materiais de

ordenamento satisfatório. Geralmente, a mesofase pode ser sintetizada seguindo a metodologia hidrotermal convencional ou assistida por micro-ondas. Outro método bastante difundido é o de envelhecimento à temperatura ambiente, próprio do processo sol-gel.

O método de envelhecimento a temperatura ambiente tem sido empregado na síntese de mesoestruturas a partir de surfactantes neutros e demonstrado bons resultados. Martín e colaboradores (2010) reportaram a síntese de sílica mesoporosa HMS com alta área superficial e diâmetro de poro de 2 nm pelo método sol-gel. Esse material foi empregado como suporte catalítico para a platina e apresentou alta atividade catalítica em reações de hidrodecloração de 1,2-dicloroetano (DCA-HdCl).

Outra sílica HMS foi preparada com fins catalíticos a partir de hexadecilamina seguindo a metodologia de envelhecimento a temperatura ambiente. O material apresentou uniformidade porosa apropriada para excelente dispersão de metais. O potencial catalítico da HMS dopada com cromo foi testado para reações de benzilação. O catalisador HMS-Cr mostrou alta atividade e seletividade para benzeno. A atividade desse catalisador para benzilação de diferentes compostos aromáticos seguiu a ordem: benzeno > tolueno > xileno (BACHARI et al, 2011).

A metodologia hidrotermal é usada para induzir a completa condensação, solidificação e melhoria na organização do material, a temperatura e pressão moderadas. Através desse método se tem alcançado materiais do tipo MCM-41 com arranjos hexagonais bastante organizados (WANG et al, 2011; FURTADO et al, 2011).

Processos hidrotermais assistidos por microondas também têm sido propostos para auxiliar na preparação de materiais porosos uniformes. Microondas oferecem muitas vantagens quando comparado a métodos de cristalização convencionais dentre as quais pode-se incluir aquecimento rápido para temperatura de cristalização, nucleação homogênea, saturação e precipitação rápida, e consequentemente, processos em tempos mais curtos. Assim, o uso de microondas promove aquecimento

ideal ao meio reacional, fornecendo melhores condições para controlar a cristalinidade e morfologia do material (CHEW et al., 2010; SHI et al., 2011).

As diferentes estratégias metodológicas que têm sido testadas na síntese de materiais mesoporosos acontecem em virtude do conhecimento que se têm sobre sua interferência nas propriedades texturais do material. É conhecido que a distribuição de tamanho e morfologia de poros em materiais de composições semelhantes, por exemplo, pode ser muito diferente dependendo da metodologia empregada durante o processo de síntese. Assim, mudanças nos parâmetros experimentais podem levar a modificações substanciais no produto da síntese como diferenças morfológicas e estruturais (SAKINTUNA e YURUM, 2005). No desenvolvimento deste trabalho, foram adotados os métodos hidrotermal e o de envelhecimento à temperatura ambiente para a síntese das sílicas MCM-41 e HMS, respectivamente.

2.2.1 - Surfactantes

Surfactantes, também chamados de tensoativos, são substâncias anfífilas que caracterizam-se estruturalmente por possuírem duas regiões distintas na mesma molécula: uma região polar (hidrofílica) constituída por grupos iônicos ou não iônicos, e outra apolar (hidrofóbica) constituída, geralmente, por uma cadeia carbônica extensa. Esta particularidade na estrutura química dos surfactantes conduz a atividade nas propriedades superficiais e interfaciais de um líquido, como: redução da tensão e energia livre superficial; solubilização e capacidade de formar agregados em solução – micelização (PREVIDELLO et al., 2006).

Nos anos recentes, as aplicações de surfactantes em campos clássicos como o de limpeza ou de solubilização tem dado lugar ao emprego em sínteses de materiais mesoestruturados. Isto se faz em função da capacidade dos surfactantes de formarem agregados

organizados ou fases cristalinas líquidas, agindo como direcionadores estruturais e, desse modo, conduzindo à formação de diferentes tipos de materiais de estruturas particulares através de distintos mecanismos de síntese (ANTONIETTI, 2001).

Os surfactantes podem ser classificados conforme sua estrutura molecular. Dessa forma de acordo com a região hidrofílica os surfactantes podem ser: iônicos (aniônicos ou catiônicos), não iônicos ou zwitteriônicos (anfóteros). Os surfactantes iônicos se dissociam em solução aquosa resultando no monômero do surfactante, ânion ou cátion, e seu respectivo contra-íon. A exposição de uma carga positiva ou negativa na cabeça do direcionador após a dissociação leva a subclassificação do surfactante em catiônicos ou aniônicos, respectivamente. Os não-iônicos não se ionizam em solução aquosa, nessa classe se destacam os surfactantes oligoméricos de poli(óxido de etileno), copolímeros em blocos de poli(óxido de alquilenos) e alquilaminas primárias (SOLER-ILLIA et al., 2002). Os surfactantes zwitteriônicos possuem, em sua região polar, um grupo positivo e outro negativo e podem apresentar estrutura, dependendo do pH da solução, do tipo aniônica ou catiônica após dissociação (WAN e ZHAO, 2007). Neste trabalho foram usados surfactantes de naturezas catiônica (CTAB) e neutra (dodecilamina) para a síntese das sílicas do tipo MCM-41 e HMS, respectivamente.

Segundo Yoshimura e colegas (2006), pouco se publica sobre surfactantes zwitteriônicos quando comparado a surfactantes iônicos e não iônicos. No entanto, Liu e colaboradores (2010), asseguram que mesoestruturas de boa estabilidade térmica e mecânica têm sido preparadas através do uso de surfactantes zwitteriônicos.

2.2.1.1 - Agregados micelares

Uma característica comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados em soluções aquosas a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados micelas e a concentração

onde inicia o processo de micelização é chamada de concentração micelar crítica, CMC, que é uma propriedade intrínseca e característica de cada surfactante. O conhecimento da CMC é de fundamental importância para quaisquer processos envolvendo surfactantes, pois a eficiência do processo é maior quando uma quantidade significativa de monômeros encontra-se presente no meio reacional (AKISADA et al., 2005). Abaixo da CMC, o surfactante está predominantemente na forma de monômeros; acima dessa concentração as moléculas do surfactante formam grandes agregados moleculares de dimensões coloidais (LOGINOVA et al., 2009).

Os monômeros de surfactantes expostos a meio polar se organizam para formação da micela de forma que a porção hidrofílica fica voltada para a parte externa da micela, em contato com a água, enquanto a porção hidrofóbica fica voltada para o interior da micela. Quando solventes apolares são empregados a cadeia hidrofóbica do monômero tende a voltar-se para o exterior e a parte hidrofílica organiza-se para o interior da micela, assumindo uma conformação termodinamicamente favorável (WAN e ZHAO, 2007).

As micelas podem assumir morfologias esféricas, cilíndricas, em bicamadas, reversas, fase bicontínua e vesículas ou lipossomas; o formato e o tamanho dos agregados micelares é função da geometria molecular dos monômeros bem como da concentração do surfactante e da composição do solvente (SOLER-ILLIA et al., 2002). Geralmente, surfactantes de cadeia alquila como é o caso da molécula de dodecilamina formam micelas esféricas; o CTAB forma micelas cilíndricas.

A associação de um ou outro tipo de surfactante combinado as interações intermoleculares conduz a uma variedade de agregados micelares supracitados e tem importância fundamental na síntese de materiais mesoporosos. A Figura 2.5 mostra algumas representações de agregados micelares.

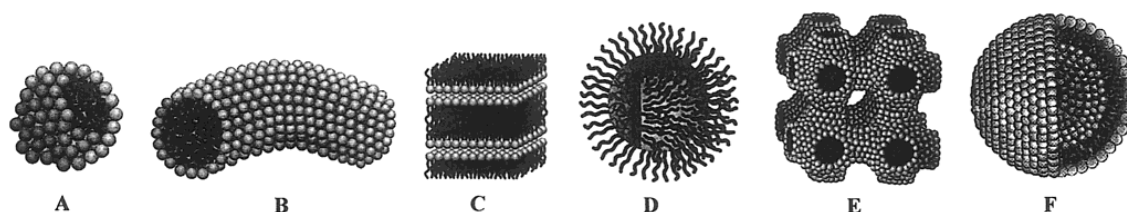


Figura 2.5 - Agregados micelares: (A) esfera, (B) cilindro, (C) bicamada planar, (D) micela reversa, (E) fase bicontinua, (F) lipossomas. Adaptado de SOLER-ILLIA et al., 2002

Propriedades estruturais do material mesoporoso também estão condicionadas ao comprimento da cadeia hidrofóbica do surfactante. O tamanho da cauda do surfactante pode influenciar no tamanho de poro e na fase cristalográfica do material, surfactante de cadeia longa como bis(hexadecildimetilamônio) dodecano (GEM16-12-16) apresentou-se, segundo Hu e colaboradores (2007), como um bom molde para preparação de uma mesoestrutura de fase cúbica (MCM-48) enquanto o surfactante de cadeias mais curtas bis(hexadecildimetilamônio) hexano (GEM16-6-16) favoreceu a fase hexagonal (MCM-41) ficando claro que a cadeia hidrofóbica é um fator que deve ser considerado no controle da mesoestrutura do material.

Tem sido proposta a investigação da influência de moléculas orgânicas, adicionadas durante o processo de formação de micelas, no diâmetro de poro da mesoestrutura. As moléculas orgânicas são solúveis na parte hidrofóbica do surfactante e dessa somadas ao surfactante se comportariam como agentes de expansão levando ao aumento do tamanho de poro. Porém, esse método aparentemente simples não é fácil de se colocar em prática devido à difícil reprodutibilidade e produção de mesofases menos organizadas. Uma alternativa é realizar um tratamento térmico na solução do surfactante, resultando em um material mais organizado e com tamanho de poros maiores (SOLLER-ILLIA et al., 2002).

2.2.1.2 - Interações entre agregados micelares e precursor inorgânico

Dentre os vários elementos que governam a síntese de materiais mesoporosos, a interação do surfactante com o precursor inorgânico é o fator chave para obtenção de mesoestruturas satisfatórias.

A natureza dinâmica da interação entre as espécies inorgânica e orgânica, durante a síntese, favorece a formação de diferentes mesoestruturas devido ao ajuste da densidade de carga às condições de síntese. Com base nisso, quatro modelos de interação para a produção de materiais mesoporosos foram propostos: S^+I^- , S^-I^+ , $S^+X^-I^+$ e $S^-X^+I^-$ onde: S^+ refere-se a surfactante catiônico, S^- surfactante aniônico, I^+ precursor inorgânico catiônico, I^- precursor inorgânico aniônico e X^+ e X^- contra-íons catiônico e aniônico, respectivamente. A partir dos modelos S^+I^- (meio básico) e S^-I^+ (meio ácido) mesoestruturas são produzidas através de interações eletrostáticas que ocorrem de forma direta. Interações eletrostáticas também são possíveis quando as espécies orgânica e inorgânica possuem mesma carga ($S^+X^-I^+$ e $S^-X^+I^-$), nesses casos contra-íons são necessários para desencadear o processo de formação da mesoestrutura (WAN e ZHAO, 2007). A formação de sílica do tipo MCM-41 preparada no desenvolvimento deste trabalho se dá através de interações eletrostáticas diretas a partir do modelo S^+I^- .

Outro modelo de interação foi proposto por Tanev e Pinnavaia (1996), que sugerem interações baseadas em ligações de hidrogênio entre o surfactante neutro (S^0) e o precursor inorgânico neutro (I^0) para preparação de mesoestruturas. Este caminho conduz à classe de peneiras moleculares mesoporosas denominada HMS também preparada no desenvolvimento deste trabalho. Na Figura 2.6, são apresentados esquemas dos diferentes tipos de interações entre o agente direcionador e o precursor inorgânico da estrutura mesoporosa.

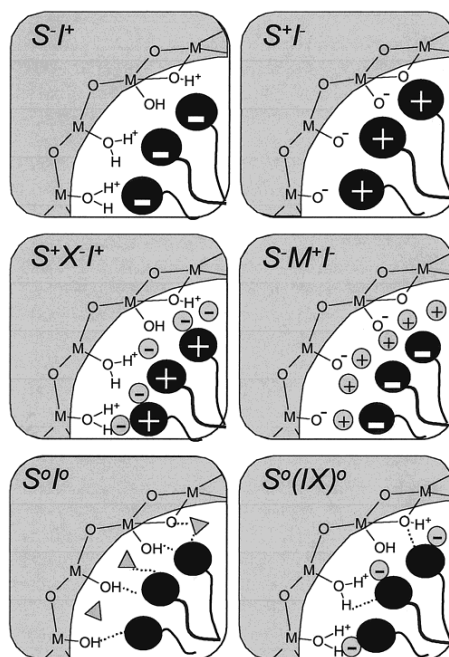


Figura 2.6 - Representação esquemática dos possíveis tipos de interações entre o direcionador e o precursor inorgânico da estrutura mesoporosa. Adaptado de SOLLER-ILLIA et al., 2002.

2.2.2 - Mecanismos de síntese de materiais mesoporosos

Muitos estudos têm sido realizados para investigação e elucidação da formação de mesoestruturas. Diversos métodos têm sido desenvolvidos e divulgados, porém poucos receberam o destaque adquirido pelo método "Soft-Templating". Esse método baseia-se nas interações de agregados micelares de surfactantes e precursores inorgânicos para a formação da mesoestrutura. O método "Soft-Templating" compreende dois mecanismos de síntese: mecanismo de reunião cooperativa (cooperative self-assembly) e mecanismo de direcionamento por cristal líquido. A Figura 2.7 ilustra esses mecanismos (WAN e ZHAO, 2007).

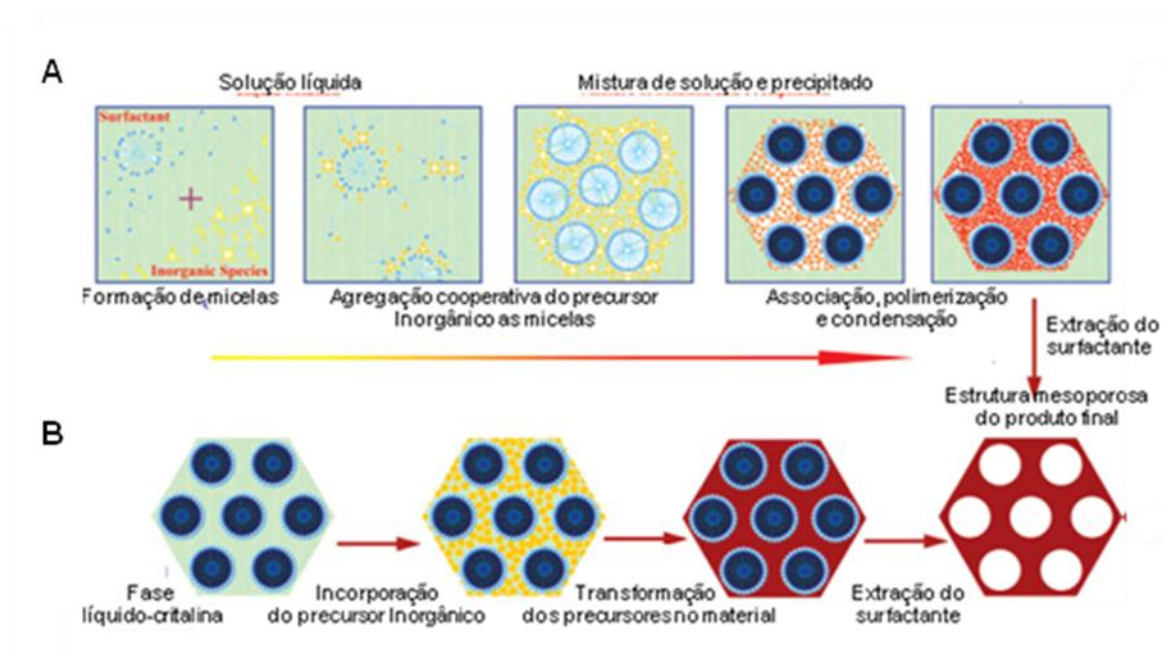


Figura 2.7 - Mecanismos de síntese de material mesoporoso: (A) mecanismo de reunião cooperativa (B) mecanismo de direcionamento por cristal líquido. Adaptado de WAN e ZHAO, 2007.

Conforme a Figura 2.7(A), a dinâmica de formação de mesoestruturas baseada no mecanismo de reunião cooperativa envolve cinco etapas: formação de micelas, adsorção de silicatos às micelas, associação das micelas polimerizadas, precipitação e extração do surfactante (WAN e ZHAO, 2007).

No mecanismo tipo direcionamento por cristal líquido, Figura 2.7 (B), o surfactante (fase líquido-cristalina) está presente no meio reacional antes do início da síntese na forma de um fluido complexo organizado (WAN e ZHAO, 2007). Esse caminho apresenta muitos aspectos do mecanismo de reunião cooperativa e exige elevadas concentrações de surfactantes para processos sintéticos eficientes. Em função disso, a rota cooperativa apresenta-se como caminho adequado, principalmente porque não está restrita a concentrações específicas do surfactante (LIU et al., 2009).

A partir do mecanismo de reunião cooperativa, antes da adição dos precursores inorgânicos, as moléculas do surfactante estão em equilíbrio

dinâmico com seus agregados micelares esféricos ou cilíndricos. Quando se promove a adição da fonte de sílica, os ânions silicato deslocam os contra-íons originais do surfactante e dessa forma as estruturas orgânico-inorgânicas são geradas e se organizam numa mesofase, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa. A Figura 2.8 ilustra um detalhamento das três primeiras etapas do mecanismo de reunião cooperativa para síntese de sílica mesoporosa.

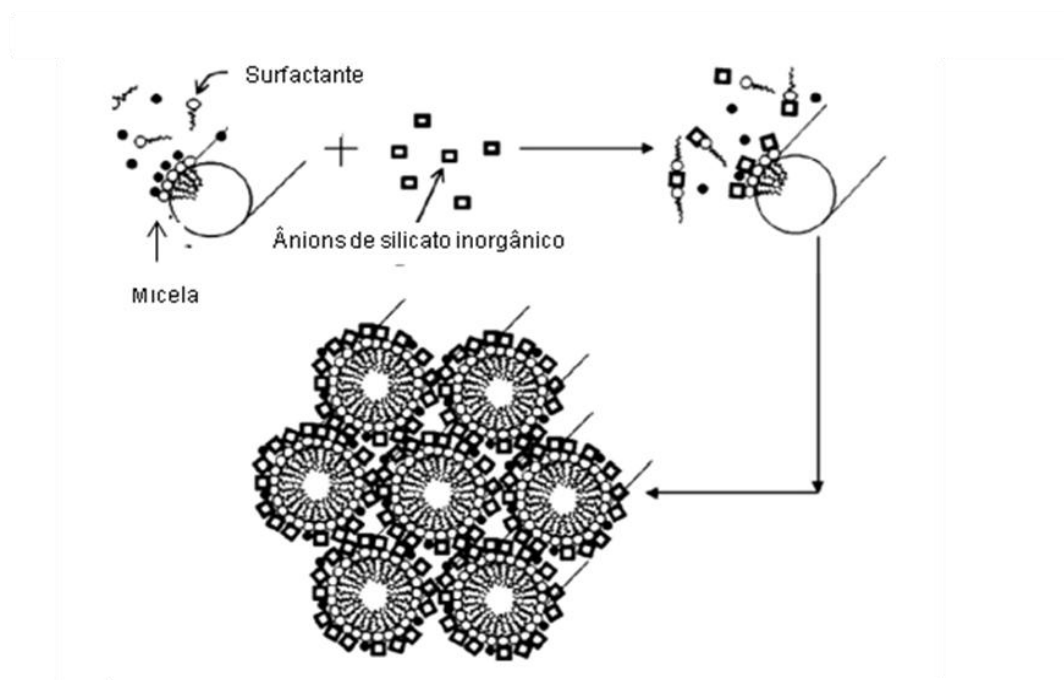


Figura 2.8 – Detalhamento da síntese de sílica mesoporosa a partir do mecanismo de reunião cooperativa. Adaptado de CHEW et al., 2010.

Considerando, por exemplo, uma síntese genérica sob condições básicas a partir do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio, cujo contra-íon é cloreto, é possível entender que os ânions do silicato trocam de lugar com os contra-íons do surfactante gerando a estrutura orgânico-inorgânica (CHEW et al., 2010). No caso do surfactante neutro as interações com o precursor inorgânico acontecem através de ligações de hidrogênio.

Este caminho é consistente com investigações sobre o mecanismo de formação de sílicas mesoporas do tipo MCM-41 realizadas por Zhang e colaboradores através de monitoramento por sondas moleculares

acompanhadas por meio de análise de espectros de EPR. As sondas moleculares podem dar informação sobre as mudanças que acontecem no ambiente micelar no decorrer da síntese. Durante o curso da reação, foi determinado que, resumidamente, duas etapas claras acontecem. A primeira, etapa rápida, estaria relacionada à interação dos oligômeros silício com o surfactante na superfície micelar, condensação. E na segunda, etapa lenta, ocorre a condensação adicional dos oligômeros. A evolução de tempo dessas etapas é de aproximadamente doze minutos, para a primeira, depois da adição de TEOS; e uma hora para a segunda etapa, tratando-se de um processo lento por refletir o 'endurecimento' das paredes de sílica (ZHANG et al., 2000). Etapas de mecanismos envolvendo sistemas micelares misturados a oligômeros de silício em solução têm sido estudadas através de combinação de técnicas de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , e ^{29}Si ; Raios-X de baixo ângulo (SAXS) e medidas de Microscopia Óptica Polarizada (WAN E ZHAO, 2007).

Muitos trabalhos relacionados à síntese de sílicas mesoporosas informam sobre a eficácia do mecanismo de reunião cooperativa na síntese de MCM-41 e HMS (WANG et al., 2004; LIN e CHEN, 2005; GUO et al., 2010).

O método "Soft-Templating" e sua dinâmica de interações não está limitado somente à síntese de sílicas mesoporosas. Este método pode ser utilizado na síntese de outros materiais mesoporosos com elementos diferentes do silício. Ikawa e colaboradores (2011) reportaram o sucesso na síntese de fosfatos de cálcio mesoestruturados com diferentes razões molares Ca/P preparados utilizando 4-dodecildietilenotriamina e ácido N-Lauroil-L-glutâmico como surfactantes, com base na investigação de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 . A área superficial BET, o volume de poros e o diâmetro dos poros foram, respectivamente, $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $0,47 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e $7,1 \text{ nm}$.

2.2.3 – Extração de surfactante

Uma etapa crucial na preparação de materiais porosos, independentemente da natureza do material e do método síntese, é a extração do surfactante. Após a síntese, os poros do material encontram-se obstruídos pelo surfactante usado como molde e este deve ser removido para formar a peneira de poros antes de qualquer aplicação potencial (CHEW et al., 2010).

O método de extração empregado para subtração do surfactante da mesoestrutura é determinado pelo tipo de interação que ocorre entre as espécies orgânicas e inorgânicas. Convencionalmente, a remoção de surfactante de silicatos mesoporosos é alcançada através de calcinação ou extração por solvente. No caso de direcionadores iônicos, em que interações eletrostáticas mais fortes são produzidas, emprega-se processos de calcinação ou extrações ácidas. A calcinação é, em geral, realizada em temperatura de 500-550°C durante um período de 4-6 h ou a remoção é feita com misturas de HCl e solvente (etanol, metanol) à temperatura de refluxo do solvente. Direcionadores neutros geram interações mais fracas e podem ser extraídos da mesoestrutura por solventes sem a necessidade de adição de ácido (WAN e ZAO, 2007).

Muitos trabalhos envolvendo sílicas do tipo MCM-41 adotam o método de calcinação para remoção do surfactante, no entanto através de tratamento térmico o surfactante é completamente queimado impossibilitando sua recuperação e podendo causar problemas de poluição ambiental. Assim, o interesse e necessidade de metodologias de extração não destrutivas vêm ganhando espaço a cada dia em função do fato de o surfactante constituir mais que 50% dos custos de produção de materiais porosos (HUANG et al., 2005). Além disso, o método usado para remoção de surfactante tem papel signficante na determinação das características do material. Um dos requisitos que o método de extração deve atender é a preservação de uma boa quantidade de grupos hidroxilas após a

remoção do surfactante, visto que esses grupos são responsáveis pela reatividade do material (SLOWING et al., 2008).

Processos de extração baseados na utilização de mistura de ácido e álcool para remoção de surfactantes catiônicos ou somente álcool para remoção de surfactantes neutros tem demonstrado minimização na perda de grupos hidroxila da superfície de sílicas mesoporosas (SLOWING et al., 2008).

Outro requisito importante é a conservação da estrutura do material. Nessa direção, um ponto particular que merece atenção durante a escolha do método de extração é assegurar a rigidez das paredes do material, visto que nem todo material apresenta estabilidade térmica adequada para enfrentar às drásticas condições de calcinação. Em geral, sílicas mesoestruturadas sintetizadas sob condições alcalinas com surfactantes catiônicos apresentam paredes finas, relativamente frágeis e suscetíveis a colapso estrutural quando submetida a tratamento térmico. Mesoestruturas sintetizadas a partir de surfactantes catiônicos sob condições neutras ou fracamente ácidas, embora ligeiramente menos organizadas, apresentam paredes mais grossas, e são mais resistentes a tratamento térmico (SOLLER LLIA et al., 2002).

De La Iglesia e colaboradores (2006) compararam o método de calcinação com o de extração por solvente para remoção de surfactante catiônico de membrana do tipo MCM-41. Foi observado que a calcinação removeu completamente o surfactante da amostra, mas frações de surfactante ainda permaneceram dentro da estrutura de poro da amostra submetida a extração por solvente. Em contrapartida os dados de área superficial de BET e volume de poro da amostra calcinada se apresentaram menos satisfatórios que aqueles da amostra condicionada a extração por solvente indicando que o método de calcinação remove o surfactante com alta eficiência, porém o outro método mantém a integridade estrutural da sílica.

Du e He (2011) adotaram o método de extração por solvente e calcinação para tratar sílica HMS e compararam os resultados. A sílica

tratada com solvente alcançou estrutura intacta e melhor definida que a mostra calcinada.

Outro estudo envolvendo remoção de surfactante por calcinação a temperatura de 500°C foi realizado por Kim e colaboradores (2005). Segundo esses pesquisadores na faixa de temperatura de 300-400°C, durante a decomposição do surfactante, foi determinada contração de 14-20% na estrutura da sílica evidenciado que a remoção de surfactante por calcinação pode resultar no colapso e desordem da rede inorgânica.

De maneira geral, colapsos parciais de canais de mesoporos como diminuição nos diâmetros de poro e, frequentemente, diminuição na ordenação a longo alcance de mesoestruturas está associado à rápida decomposição do surfactante durante calcinação (HUA et al., 2001).

Segundo Soller Llia e colaboradores (2002), embora muitas mesoestruturas apresentem bom compromisso de estabilidade térmica, o método de extração por solvente com a ajuda de ácido é muito eficiente na extração de surfactantes. Para mesoestruturas formadas a partir de copolímeros triblocos, por exemplo, mais que 95% do surfactante pode ser extraído através desse método com a ajuda de ácido sulfúrico. Além disso, através desse método de extração tem sido determinados maiores volumes de poros em comparação a materiais obtidos, tradicionalmente, por meio de calcinação.

O método de extração por solvente torna-se uma opção atraente e tem mostrado resultados satisfatórios, inclusive quando aliado a tecnologias alternativas como tem sido reportado. Um método de extração por microondas para remoção de copolímeros de sílica foi adotado por Lai e colaboradores (2009). No estudo, a matriz foi depositada, como sintetizada, em um reator contendo quantidades apropriadas de etanol e hexano, instantaneamente altas temperaturas foram geradas através de microondas. Assim o surfactante foi totalmente removido num rápido período, 3-10 min, sem qualquer sacrifício aos grupos silanois presentes nas paredes de poros e sem contração da estrutura da sílica.

Extração por fluido supercrítico é outra tecnologia alternativa que tem recebido atenção por operar a baixas temperaturas permitindo a recuperação do surfactante e a preparação de materiais com estruturas sem distorções (HUANG et al., 2005). Fluidos supercríticos têm propriedades intermediárias entre gases e líquidos. Por exemplo, a viscosidade de um fluido supercrítico é geralmente comparável à de um gás. O grau de difusão encontra-se entre o de um gás e um líquido, possuem propriedades de transporte como as de um gás e tem densidade de líquidos (MCHUGH E KRUKONIS, 1994). Devido a essas características físico-químicas, fluidos supercríticos têm grande capacidade para dissolver surfactantes e têm sido extensivamente empregado como fase móvel para extração de surfactantes iônicos e neutros de matrizes mesoporosas (NGUYEN-PHAN et al., 2010). Convencionalmente CO₂ é usado como fluido supercrítico em virtude de sua pureza e qualidade do produto final; outras propriedade atraentes são a não-toxidade, não-inflamável, baixo custo, temperatura crítica próxima a ambiente e baixa pressão (304.1 K e 73.8 bar) (NGUYEN-PHAN et al., 2010).

Estudos aplicando o método de extração por fluido supercrítico para remoção de surfactante em matrizes MCM-41 foram iniciados por Kawi e Lai (1998). Seus estudos mostraram que 90% do surfactante hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) pode ser eficientemente removido dos mesoporos da sílica sem afetar a estrutura de poros do material.

A eficiência do método de extração por fluido supercrítico foi investigado também para matrizes mesoporosas do tipo HMS. Estes estudos mostraram que a adição de um co-solvente polar como álcool, água ou ácido acético ao CO₂ promovem melhorias no grau de remoção do surfactante com dados comparáveis aos do método de extração convencional (GRIEKEN et al., 2003).

Surfactantes também podem ser removidos através de radiações de alta-energia usando lâmpadas ultravioleta. A radiação ultravioleta pode quebrar as ligações C-C decompondo o surfactante. Simultaneamente, oxidantes forte como ozônio (O₃) e átomos de oxigênio (O), são gerados

por excitação do ultravioleta favorecendo a oxidação e auxiliando na eliminação do surfactante. Este método leva a síntese de mesoestruturas de bom ordenamento, mas a operação é demorada e ineficaz, o que a torna inadequada para produção em longa escala. (SOLER LLIA et al., 2002).

Neste trabalho foi aplicado o método de extração por solvente em virtude da eficiência e vantagens da metodologia.

2.2.4 - Considerações gerais sobre síntese de materiais mesoporosos

Todos os mecanismos aqui apresentados são adequadamente apoiados em evidências experimentais. Porém, deve ser lembrado que nenhum deles fornece uma resposta exclusiva ou definitiva, visto que sistemas reacionais que envolvem a síntese de materiais mesoporosos são suficientemente complicados abarcando numerosas e complexas espécies muito sensíveis às condições experimentais. Dessa forma, é difícil revelar um método preciso que permita a construção desses materiais. Contudo é conveniente considerar que a dinâmica destes sistemas está apoiada em três estados principais: estado de solução (precursores), estado intermediário (sólido/líquido, começo da precipitação), e estado sólido (material final). Sendo o último desses estados, o relativamente mais fácil de ser estudado em virtude da pouca evolução do sistema e da disponibilidade de técnicas que permitem uma completa caracterização. Os estados líquido e intermediário são mais difíceis de analisar devido o alto número de parâmetros termodinâmicos e cinéticos em competição. (SOLLER LLIA et al., 2002).

Decerto a força motriz na formação desses materiais provém não somente da presença de surfactante e de precursor inorgânico, mas também de outros fatores como: pH do meio, temperatura, presença de ânions ou metais, concentração de componentes, métodos de extração de

surfactante entre outros. Nessa direção, a mesoestrutura resultante, seu grau de organização e suas propriedades dependem, principalmente, da sinergia desses vários fatores (SHAO et al., 2008).

2.3 – Materiais mesoporosos organofuncionalizados

Silicatos mesoporosos convencionais são candidatos promissores a um variado leque de aplicações. Desenvolvimentos consideráveis têm se dado nas áreas de catálise, como suportes para catalisador; e adsorventes por causa de suas elevadas áreas superficiais, grandes volumes de poros e distribuição estreita de poros. Porém, a possibilidade de ancorar grupos funcionais orgânicos (aminas, tióis, funções epóxido entre outros) ou organometálicos a estrutura desses silicatos tem exibido vantagens notáveis comparadas às mesoestruturas puramente inorgânicas e ampliado o potencial de aplicações desses materiais (ARIGA et al., 2007).

A capacidade de incorporação de uma larga variedade de grupos funcionais à superfície de um silicato mesoporoso justifica-se pela grande concentração de grupos silanóis reativos presentes na sua superfície que podem agir como âncoras no processo de modificação da matriz inorgânica (SAKAMOTO et al., 2007). Do mesmo modo, acessibilidade superficial somada a ampla área e distribuição uniforme de poros contribuem para o particular interesse nesses materiais como suporte para funcionalização (SOLER LLIA et al, 2002).

A modificação da superfície de uma mesoestruturas ocorre, comumente, através de interações químicas entre um organossilano com o suporte inorgânico. Este processo denominado de sililação ou silanização refere-se à fixação do agente modificador ao suporte conduzindo ao material organofuncionalizado também denominado híbrido orgânico-inorgânico.

Híbridos mesoporosos orgânico-inorgânico de sílica são materiais avançados que combinam propriedades estruturais particulares da sílica

mesoporosa e a reatividade química do grupo orgânico. Diferentes funções químicas podem ser exploradas dentro dos poros bem estruturados de sílicas mesoporosas e a seleção da natureza da fase orgânica é direcionada pelo tipo aplicação. Híbridos mesoporosos orgânico-inorgânicos apresentam-se como materiais altamente atraentes e eficazes para aplicação nas áreas de adsorção, catálise, cromatografia, sensores, liberação controlada de drogas, imobilização de biomoléculas (KUMAR E GULIANTS, 2010).

Na área de catálise, tem sido proposta a investigação de sílica MCM-41 funcionalizada com compostos aminados e subsequente incorporação de ródio para testes de hidroformilação de 1-octano. Os compostos 3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-propiletilenodiaminatrietoxissilano foram comparados como grupos funcionais para imobilização do complexo de ródio. O catalisador que apresentou melhor atividade nos testes de hidroformilação de 1-octano foi aquele funcionalizado com a amina contendo dois átomos de nitrogênio devido a maior disponibilidade de centros básicos para reação com o complexo de ródio (BAE et al., 2009).

No campo de desenvolvimento de tecnologias terapêuticas, tem sido investigada a eficiência de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 funcionalizada com 3-aminopropiltriethoxissilano em processos de imobilização de fármacos usando ibuprofeno como droga de teste. Para efeito de comparação a MCM-41 pura foi também investigada. A matriz funcionalizada aponta para um acréscimo de 10% na capacidade de carregamento do fármaco em relação a MCM-41 pura (MANZANO et al., 2008).

O comportamento de sílicas funcionalizadas com grupos mercapto, ciano e tiociano frente aos cátions Cu(II) e Pb(II) foi analisado por Blitz e colaboradores. Nesse estudo, foi sugerido que o Cu(II) é melhor adsorvido pela superfície contendo o grupo amino, enquanto que o Pb(II) não é grandemente afetado pelo tipo de grupo empregado na funcionalização do suporte (BLITZ et al., 2007).

Sílicas mesoporosas funcionalizadas têm aberto oportunidades também na área de sensores. Yantasee e colaboradores (2003) desenvolveram sensores eletroquímicos através do processo de pós-síntese, esses pesquisadores introduziram grupo tiol em filmes finos de sílica mesoporosa para agir como eletrodo.

2.3.1 – Métodos de organofuncionalização de materiais mesoporosos

Em geral, há duas aproximações disponíveis para incorporação de funções orgânicas ao material inorgânico: a primeira é através de ligação covalente do grupo orgânico às paredes do material após a síntese da mesoestrutura (método pós-funcionalização) e a segunda é por incorporação direta da função orgânica às paredes do material durante o processo de síntese da mesoestrutura (método de co-condensação) (PAN et al., 2009). A Figura 2.9 ilustra esses caminhos.

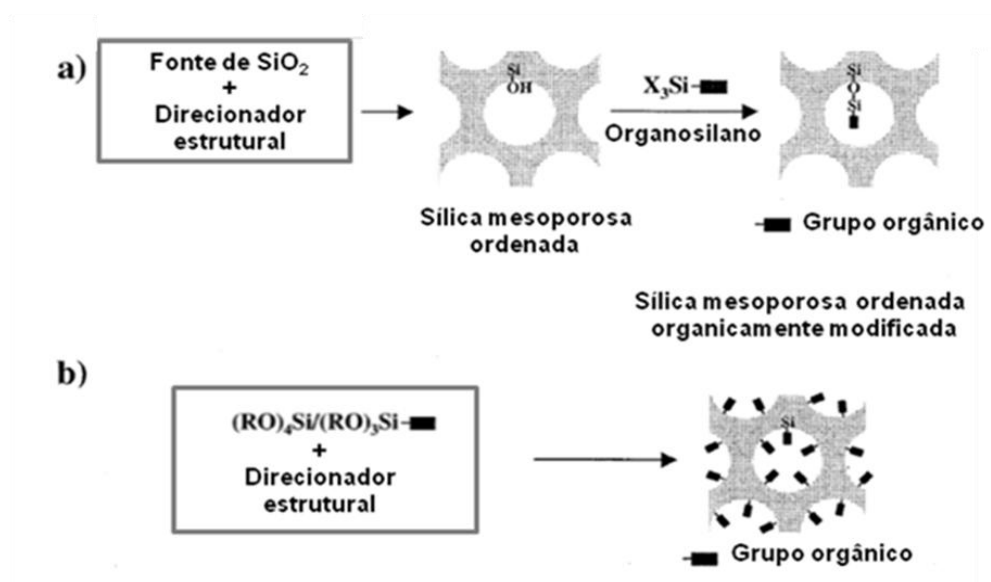


Figura 2.9 - Incorporação de funções orgânicas em sílica mesoporosa: (a) por ligação covalente através do método pós-funcionalização; (b) por incorporação direta através do método de co-condensação. Adaptado de SOLLER LLIA et al., 2002.

Através do método pós-funcionalização, o organoalcóxissilano é enxertado na mesoestrutura através de reações de condensação com os grupos silanóis presentes na estrutura da sílica (Figura 2.9a). A matriz mesoporosa deve ser completamente desidratada antes da adição do precursor organosilano para evitar a auto-condensação dos grupos silanóis da superfície na presença de água. Nesse método, a concentração e distribuição das funções orgânicas na mesoestrutura podem ser limitadas pela acessibilidade e quantidade de grupos silanóis presentes na superfície. A quantidade ancorada também depende da reatividade do precursor organosilano, bem como de fatores estéricos que podem conduzir a um baixo grau de funcionalização (SOLER LLIA et al., 2002).

No método de co-condensação, os precursores siloxanos asseguram a formação da rede inorgânica e concomitantemente os precursores organosiloxanos contribuem com construção da estrutura inorgânica e fornecem os grupos orgânicos para concepção da mesoestrutura organofuncionalizada (Figura 2.9b) (SOLER LLIA et al., 2002). Essa metodologia de ancoramento direto do organosiloxano durante a concepção da mesoestrutura apresenta duas vantagens relevantes: permite a funcionalização de superfícies de materiais mesoporosos em um único passo e a distribuição homogênea dos grupos funcionais ao longo do híbrido. Comparando os dois métodos, pode-se ressaltar que a pós-funcionalização tem sido bastante empregado na incorporação de funções orgânicas por ser uma forma de enxerto que se vale da vantagem de se partir de uma mesoestrutura previamente sintetizada, livre de surfactante. Por sua vez, o método de co-condensação é limitado por requerer uso de meios de extração de surfactante que preservem a função orgânica na mesoestrutura durante o processo de subtração do surfactante, visto que pode ocorrer lixiviação aquosa ou decomposição térmica desses componentes orgânicos dependendo do método de extração empregado. Em função dessa limitação, o método pós-funcionalização é mais comumente utilizado (KUMAR E GULIANTS, 2010).

Li e colaboradores (2007) reportaram a modificação química de sílica com grupo 1,4-dietilenbenzeno pelo método de co-condensação e pós-funcionalização. Os resultados demonstraram que, apesar, de os materiais terem sido obtidos através de métodos diferentes apresentam uma percentagem de incorporação de 40% de grupo orgânico. Isso mostra que a modificação pós-síntese é uma rota fácil e eficiente para a geração de mesoporos contendo novos grupos funcionais.

O método pós-funcionalização também apresenta a vantagem, quando comparado à rota de co-condensação, de possibilitar a obtenção de estruturas termicamente estáveis antes do processo de funcionalização e conservação da mesofase inicial após a organofuncionalização (PETKOV et al., 2003).

2.4 – HMS e MCM-41 como adsorventes de metais pesados

Este tópico dará ênfase à aplicação de sílicas mesoporas do tipo HMS e MCM-41 organofuncionalizadas como adsorventes para íons de metais pesados, visto que um dos problemas ambientais mais recorrentes é o causado por essa classe de poluentes. O despejo de íons de metais pesados vem deteriorando o ambiente e arriscando a saúde humana. Tipicamente, esses íons não podem ser biodegradados e podem facilmente acumular dentro do corpo humano induzindo a várias doenças (ULUSOY e AKKAYA, 2009).

Pérez-Quintanilla e colegas (2006a) empregaram sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada com 2-mercaptopiridina como adsorventes para regeneração de soluções aquosas contaminada com Hg(II). Eles encontraram que a capacidade máxima de adsorção foi de 0,12 mmol Hg(II) por grama do adsorvente e concluíram que a coordenação dos íons de mercúrio aos centros básicos de nitrogênio e enxofre é o principal mecanismo de remoção desse metal.

Sílica MCM-41 modificada com cloropropil e funcionalizada com mercaptotiazolino pelos métodos de co-condensação e pós-funcionalização foram empregadas como adsorvente para Hg(II). O adsorvente contendo átomos de enxofre e nitrogênio apresentou bom desempenho para remoção de mercúrio, sendo a capacidade máxima de adsorção $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ e $0,25 \text{ mmol g}^{-1}$ para o adsorvente preparado pelo método co-condensação e pós-funcionalização, respectivamente (PÉREZ-QUINTANILLA et al., 2006b).

Puanngam e Unob (2008) observaram que a fase MCM-41 de sílica mesoporosa funcionalizada com 2-(3-(2-aminoetil)tio)propiltio)etanamina apresenta capacidade de adsorção de $0,70 \text{ mmol}$ de Hg(II) por grama da matriz funcionalizada, alertando que a extração de íons de mercúrio deve ocorrer em uma faixa ótima de pH que inclui pH 4-7.

Rostamian e colaboradores (2011) prepararam sílica mesoporosa a partir do surfactante CTAB e a funcionalizaram com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano através do método pós-funcionalização. O material foi aplicado como adsorvente para os metais tóxicos Hg^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} e a cinética de adsorção avaliada. Os dados de adsorção sugerem a seletividade do material para Hg^{2+} . A capacidade de adsorção foi mais alta para Hg^{2+} ($209,6 \text{ mg g}^{-1}$) que para Pb^{2+} ($18,5 \text{ mg g}^{-1}$) e Cd^{2+} ($13,9 \text{ mg g}^{-1}$). As isotermas de Sips and Redlich–Peterson ajustaram-se bem aos dados experimentais. A cinética de adsorção seguiu o modelo pseudo-segunda ordem para todos os metais.

Adsorventes imobilizando 3-mercaptopropiltrimetoxisilano foram preparados a partir de sílicas mesoporas HMS e MCM-41 e examinados em processos de adsorção de Hg(II) em solução aquosa. A capacidade máxima adsorvida de Hg(II) foi $1,55$ e $0,59 \text{ mmol g}^{-1}$ para HMS e MCM-41, respectivamente. A alta capacidade de adsorção da HMS foi interpretada em termos de tamanho de poros e acessibilidade estrutural. Com poros de $3,6 \text{ nm}$, a superfície da HMS foi mais efetivamente funcionalizada que a MCM-41 calcinada com poros de $2,5 \text{ nm}$ de diâmetro (MERCIER e PINNAVAIA, 1998).

Sílicas HMS funcionalizadas com mercaptopropil (HMS-M) ou mercaptopropil-aminopropil (HMS-MA) foram sintetizadas a partir do método de co-condensação e aplicadas como adsorvente para íons Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{2+} . A capacidade de adsorção de HMS-M para Hg^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} foi de 1,51, 0,25 e 0,21 mmol g⁻¹, respectivamente, apontando a seletividade desse adsorvente para íons de Hg^{2+} . A incorporação do grupo amino no adsorvente HMS-M representou melhora na hidrofilicidade do material, porém a capacidade de adsorção para o íon Hg^{2+} foi reduzida para 0,38 mmol g⁻¹. Os adsorventes estudados não foram capazes de adsorver Ni^{2+} e Cr^{3+} (LEE et al., 2001).

Sílica MCM-41 funcionalizada com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano foi sintetizada e empregada como adsorvente para Pb^{2+} e Cd^{2+} por Liang e colaboradores (2009). A quantidade máxima adsorvida de Pb^{2+} e Cd^{2+} foi 130 e 39 mg g⁻¹, respectivamente.

O potencial adsortivo de sílica mesoporosa imobilizando dietilenotriamina para cobre e níquel foi investigado por Dey e colaboradores (2008). O novo adsorvente foi preparado através do método de co-condensação usando dodecilamina como surfactante. O adsorvente apresentou capacidade de adsorção de 2,2 e 2,8 mmol g⁻¹ para cobre e níquel, respectivamente. Parâmetros termodinâmicos relacionados à adsorção foram avaliados através da técnica de titulação calorimétrica e mostram valores negativos de energia livre de Gibbs demonstrando espontaneidade na interação centro básico-cátion.

Benhamou e colaboradores (2009) investigaram as propriedades adsortivas de MCM-41 funcionalizada com aminas do tipo N-N dimetildodecilamina (DMDDA) e dodecilamina (DDA) para os cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa. As sílicas foram funcionalizadas através do método pós-funcionalização e apresentaram preferência para os cátions Cu^{2+} e Pb^{2+} , quando avaliada a mistura de cátions metálicos. Os testes de adsorção envolvendo cada espécie metálica individualmente demonstram que os adsorventes são eficientes para remoção dos quatro metais. A capacidade máxima de adsorção da

matriz MCM-41-DMDDA foi de 4,39, 2,46, 1,70 e 1,29 mmol g⁻¹ para Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺, respectivamente. A matriz MCM-41-DDA apresentou capacidade de adsorção de 3,93, 2,12, 1,37 e 1,06 mmol g⁻¹ para Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺, respectivamente.

Sílica MCM-41 tiofuncionalizada com 3-mercaptopropiltrimtoxisilano foi preparada para agir como adsorventes para as espécies Cu(II), Pb(II), Ag(I) e Cr(III) em solução aquosa. O adsorvente mostrou alta capacidade de adsorção para os íons estudados: 38,12 mg g⁻¹, 66,04 mg g⁻¹, 92,08 mg g⁻¹ e 13,84 mg g⁻¹ para Cu(II), Pb(II), Ag(I) e Cr(III), respectivamente. Wu e colaboradores (2010) avaliaram que a eficiência de adsorção de SH-MCM-41 para Cu(II) é mais alta que a da maioria dos adsorventes já preparados.

A capacidade para a adsorção de íon Cu(II) de adsorventes baseados em MCM-41 imobilizando ligantes contendo 1, 2 ou 3 átomos de nitrogênio foi investigada por Lee e colaboradores (2011). Dos materiais adsorventes, MCM-41 funcionalizada com aminopropil mostrou a melhor atividade para a adsorção de íon Cu(II), 5,9 mg g⁻¹. As sílica contendo os ligantes com 2 e 3 átomos de nitrogênio adsorveram 2,5 e 3,0 mg g⁻¹, respectivamente, a baixa quantidade de íon cobre adsorvidas por esses adsorventes foi atribuída a efeitos estéricos.

Heidari e colaboradores (2009) sintetizaram sílica MCM-41 funcionalizada com aminopropil (NH₂-MCM-41) e aplicaram como adsorvente para os íons metálicos Ni(II), Cd(II) e Pb(II). De acordo com os parâmetro da isoterma de Langmuir a capacidade máxima de adsorção de NH₂-MCM-41 para Ni(II), Cd(II) and Pb(II) foi 12,36; 18,25 e 57,74 mg g⁻¹, respectivamente.

MCM-41 funcionalizada com aminopropil foi investigada como adsorvente para cátions de prata em amostras reais. A eficiência de extração de íons Ag⁺ foi maior que 95% em todas as amostras estudadas. As amostras de água foram obtidas de torneiras (o Teerã, Irã), de indústrias fotográficas (o Teerã, Irã), de rio (Chaloos, Irã) e do mar (Mar de Caspian) (EBRAHIMZADEH et al., 2010).

Najafi e colaboradores (2012) empregaram sílica MCM-41 funcionalizada com aminopropil para adsorção de íons de Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa. Os resultados mostraram que os dados experimentais ajustaram-se bem a isoterma de Langmuir-Freundlich. A capacidade máxima de adsorção para Ni^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foi de 39,0, 49,5 e 143,3 mg g^{-1} , respectivamente.

A habilidade de sílicas MCM-41 funcionalizadas com grupo tiol, ácido acetamida fosfônico, glicinilurea ou ácido iminodiacético foi testadas para remoção de metais pesados como As, Cd, Hg e Pb de fluidos biológicos através de processo adsorptivo. Dos materiais testados, a MCM-41 tiol funcionalizada demonstrou melhor capacidade de remoção dos cátions metálicos de sangue, urina e fluidos gastrointestinais sintéticos. A suscetibilidade destes adsorventes para degradação e captação celular também foi investigada e os resultados apontam que nenhuma permeação de membrana celular foi observada indicando a biocompatibilidade do material. Além disso, o material também não removeu elementos essenciais como Ca, Mg e Fe dos fluidos corporais (YANTASEE et al., 2010).

As sílicas do tipo MCM-41 e HMS têm se destacado também pelo potencial na área de separação envolvendo processos de adsorção para remoção de poluentes orgânicos como: corantes sintéticos originados de indústrias têxteis (CRINI, 2006), compostos fenólicos oriundos de pesticidas e resíduos de indústria petroquímica (AHMARUZZAMAN, 2008) e compostos de enxofre presentes em combustíveis automotivos (SHAH et al., 2010).

As mesoestruturas do tipo MCM-41 submetidas à permuta por substituição isomórfica de alumínio por silício, gera locais de troca iônica nestas matrizes e tem demonstrado forte poder adsorptivo para corantes catiônicos (SOHRABNEZHAD et al., 2009). Eftekhari e colaboradores (2010) investigaram a adsorção de corante catiônicos do tipo azul de metileno (MB) e rodamina B (RB) sobre sílica AIMCM-41. A matriz AIMCM-41 apresentou bons resultados de adsorção demonstrado melhor

capacidade de adsorção para azul de metileno. As capacidades máximas de adsorção foram de $2,08 \times 10^{-4}$ e $8,74 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ a 25 °C para MB e RB, respectivamente.

Sílicas HMS e MCM-41 funcionalizadas com hexametildisilazano foram testadas como adsorvente para o poluente orgânico N,N-dietil-m-toluamida. Os adsorventes apresentaram boa capacidade de adsorção independente da natureza da sílica, 180 mg g⁻¹ (TROUVÉ et al, 2012)

Anbia e Lashgari (2009) aplicaram sílica MCM-41 funcionalizada com 3-aminopropiltrimethoxisilano como adsorvente para 2-clorofenol e 2,4,6-triclorofenol em solução aquosa. O adsorvente apresentou significativa capacidade de adsorção: 338,84 mg g⁻¹ para o 2,4,6-triclorofenol e 275,42 mg g⁻¹ para o 2-clorofenol.

3.0 - OBJETIVOS

3.1 - Objetivo geral

Este trabalho visa à síntese, caracterização e aplicação de novos materiais híbridos orgânicos-inorgânico a partir das sílicas mesoporosas HMS e MCM-41 empregando o método pós-funcionalização como rota de modificação.

3.2 - Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar as sílicas mesoporosas HMS e MCM-41 utilizando os surfactantes dodecilamina e CTAB, respectivamente;
- ✓ Modificar a superfície das sílicas mesoporosas com os agentes sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-propiletilenodiaminatrietoxissilano ou 3-propildietilenotriaminotrimetoxissilano para atuarem como precursoras para imobilização das moléculas de ácido tioglicólico, etilenossulfeto ou ditiocarbamato;
- ✓ Caracterizar as sílicas precursoras e os novos híbridos através das técnicas de difratometria de raios-X, análise elementar, termogravimetria, área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si ;
- ✓ Aplicar os novos híbridos em processos de adsorção dos cátions metálicos divalentes de cádmio, cobalto, cobre, níquel e chumbo em

solução aquosa a temperatura de 25°C em que tempo e capacidade de extração serão avaliados;

- ✓ Ajustar os dados relativos aos processos de adsorção dos cátions à modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula;
- ✓ Obter as isotermas de concentração em solução aquosa a 25°C do cátion metálico divalente que apresentar melhor capacidade de adsorção nas matrizes estudadas;
- ✓ Ajustar os dados das isotermas de equilíbrio aos modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Henry.

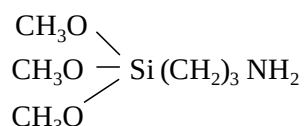
4.0 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - Reagentes e Solventes

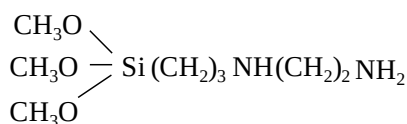
Todos os reagentes e solventes empregados no desenvolvimento experimental deste trabalho foram utilizados como recebidos do fabricante. O precursor de silício foi o tetraetilortossilicato (TEOS) (Aldrich) e os direcionadores estruturais a n-dodecilamina (Aldrich) e o brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) (Merck).

Os agentes sililantes foram:

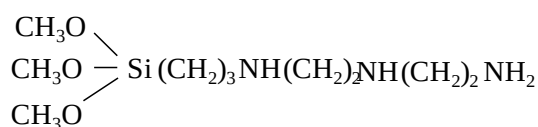
- ✓ 3-aminopropiltrimetoxissilano (Acros organics)



- ✓ 3-propiletlenodiaminatrimetoxissilano (Acros organics)



- ✓ 3-propildietilenotriaminotrimetoxissilano (Acros organics)



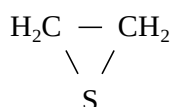
todos manuseados sob atmosfera de nitrogênio para evitar o contato com o ar e a conseqüente hidrólise dos grupos alcóxidos.

As moléculas utilizadas na funcionalização das matrizes foram:

- ✓ Ácido tioglicólico (Fluka)



- ✓ Etilenossulfeto (Aldrich)



✓ Dissulfeto de carbono (Synth)



esses reagentes também foram manuseados sob atmosfera de nitrogênio.

Também foram utilizados: HCl (Dinâmica), NaOH (Vetec) e os solventes: xileno (Dinâmica), etanol PA (Dinâmica), álcool comum (92,8° INPM), acetona (ACS) e água deionizada obtida de um Deionizador Permution.

Os sais $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Synth), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Synth) foram destinados aos ensaios de adsorção e estudo cinético. Todas as soluções dos cátions metálicos foram preparadas em água deionizada.

4.2 – Obtenção das matrizes de sílicas mesoporosas

4.2.1 – Síntese de sílica mesoporosa a partir do direcionador dodecilamina

A sílica HMS foi sintetizada a partir do direcionador n-dodecilamina de acordo com o procedimento citado na literatura (JUAN et al., 2008). A solução micelar foi preparada misturando 3,0 mL de n-dodecilamina em 100,0 mL de uma solução água/etanol (90:10 v/v) sob agitação mecânica vigorosa por 30 min, a temperatura ambiente. Sob estas condições é obtida uma emulsão. A seguir, foram adicionados 11,0 mL de tetraetoxissilano (TEOS), que provoca quase que instantaneamente a quebra da emulsão de modo que a solução se torna leitosa, sendo possível observar a formação de precipitado branco logo nos primeiros minutos. O sistema foi mantido em agitação lenta durante 24 h a temperatura ambiente. Após esse período, o sólido branco foi separado por filtração, lavado com água deionizada e seco a 60°C por 6 h.

Em uma etapa subsequente, o direcionador n-dodecilamina foi removido da sílica utilizando o método de extração por solvente. Cada grama de sílica foi suspenso em 150,0 mL de etanol a quente (45°C) por 1 h sob agitação mecânica. O produto foi filtrado e lavado com outra pequena porção de etanol. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes, sendo a última extração executada na temperatura de ebulição do etanol (TANEV e PINNAVAIA, 1996). O produto seco à 80°C foi denominado de HMS.

4.2.2 – Síntese de sílica mesoporosa a partir do direcionador CTAB

Primeiramente foi preparada uma solução contendo 180 mL de água, 2,04 g de NaOH e 6,06 g de CTAB em um balão de 250 mL, sendo a solução submetida a agitação vigorosa durante 30 minutos. Então, foram adicionados à solução 37,2 mL de TEOS e a mistura sofreu agitação lenta por 1 h à temperatura ambiente. Em seguida, o material foi submetido a condições hidrotérmicas de 110°C em recipiente de teflon por 96 h. O produto obtido foi separado por filtração, lavado com água deionizada e seco ao ar, à temperatura ambiente (PUANNGAM e UNOB, 2008).

O surfactante foi subtraído da estrutura através de extração ácida. Cada 1,0 g de sílica mesoporosa foi suspenso em uma solução de 150 mL de etanol e 10,41 mL de HCl concentrado, e a mistura agitada por 6 h a 50°C. Ao fim o material foi separado por filtração, seco a temperatura ambiente sendo denominado de MCM-41 (TANEV e PINNAVAIA, 1996).

4.3 - Obtenção das matrizes de sílicas mesoporosas modificadas e funcionalizadas

4.3.1 - Reações de modificação das sílicas mesoporosas com sililantes nitrogenados

Em um balão de três bocas com capacidade para 250 mL foram suspensos 9,0 g de sílica mesoporosa HMS em 100 mL de xileno. A esta suspensão foram adicionados 6,0 mL do agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano (1N), 3-propiletilenodiaminatrietoxissilano (2N) ou 3-propildietilenotriaminotrimetoxissilano (3N). A mistura foi mantida sob agitação mecânica e refluxo em atmosfera de nitrogênio por 48 h a 100°C. Em seguida, a mistura reacional foi filtrada e o sólido, em um primeiro momento, lavado com xileno e álcool comum, e finalmente conduzido a um extrator Soxhlet para lavagem com álcool por 8 h. Os produtos obtidos, denominados HMS-1N, HMS-2N ou HMS-3N foram secos a vácuo por 8 h à temperatura de 50°C.

A matriz MCM-41 foi modificada pelo mesmo método usando somente o agente sililante 1N e denominada MCM-41-1N. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma com o esquema da etapa de modificação das sílicas.

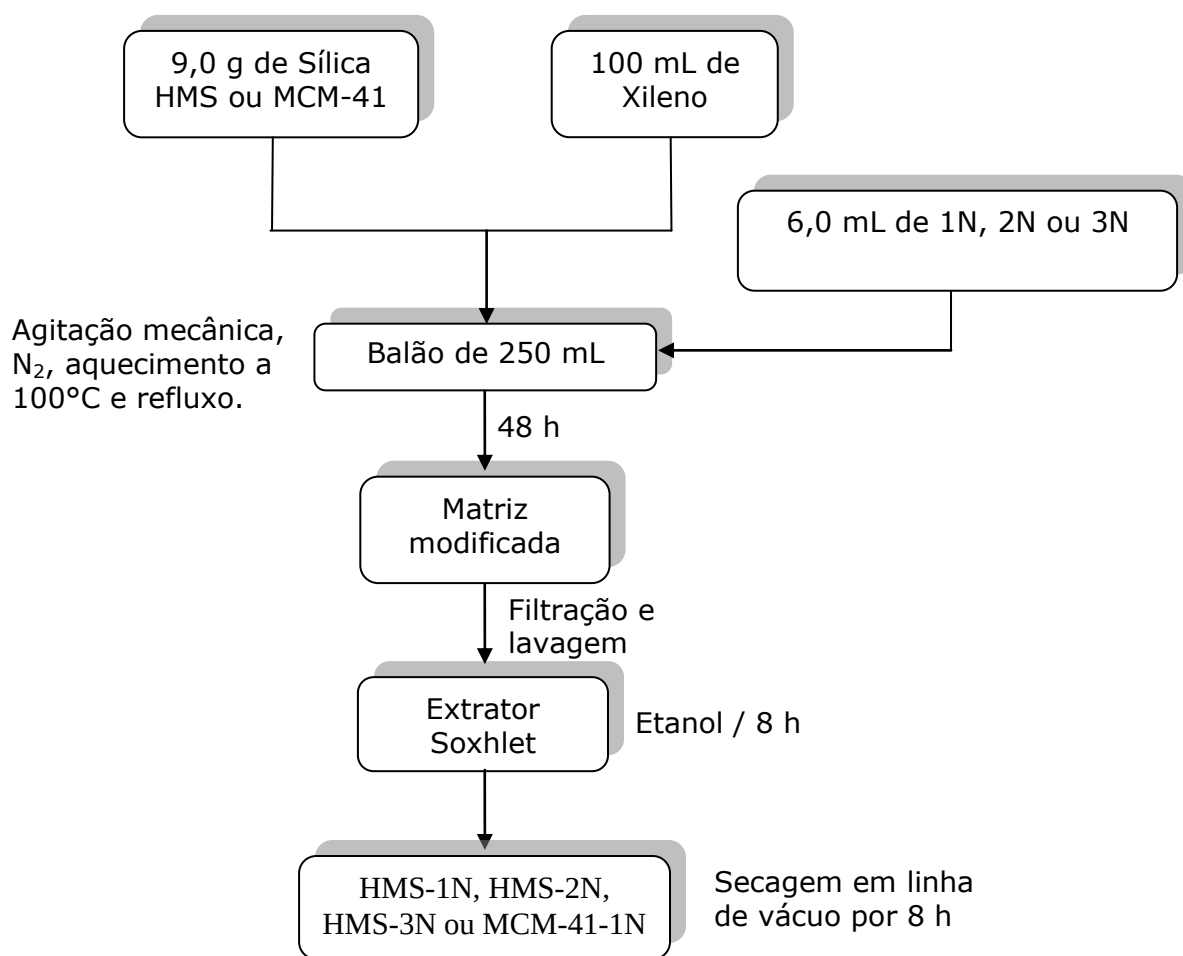


Figura 4.1 - Fluxograma da reação de ancoramento dos silanos 1N, 2N ou 3N nas sílicas HMS e MCM-41.

4.3.2 - Imobilização de ácido tioglicólico ou etilenossulfeto matrizes HMS modificadas com os silanos nitrogenados

Nesta etapa, as matrizes HMS-xN (x=1, 2 ou 3) reagiram com ácido tioglicólico (S) ou etilenossulfeto (ets). Assim, 4,0 g de cada sílica modificada foram suspensos em 100 mL de xileno. Esta suspensão foi mantida sob agitação mecânica e refluxo, onde se acrescentaram 3 mL de ácido tioglicólico ou 3 mL etilenossulfeto. O sistema foi mantido por 24 h em atmosfera de nitrogênio. O produto foi separado por filtração, lavado com álcool, seco a vácuo por 8 h sob temperatura de 50°C. Os sólidos funcionalizados com ácido tioglicólico foram denominados HMS-1NS, HMS-

2NS ou HMS-3NS. Os sólidos funcionalizados com etilenossulfeto foram denominados de HMS-1Nets, HMS-2Nets ou HMS-3Nets. O esquema de reação é representado na Figura 4.2.

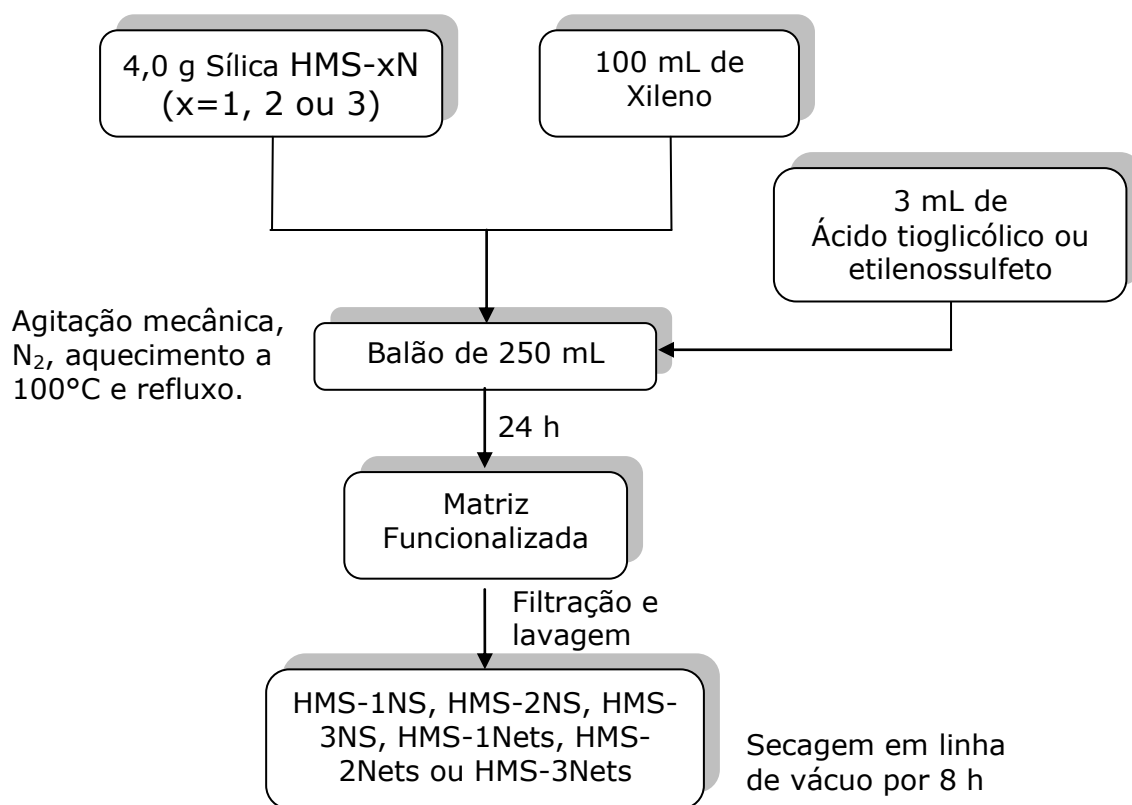


Figura 4.2 - Fluxograma da reação de imobilização do ácido tioglicólico ou etilenossulfeto nas matrizes HMS modificadas.

4.3.3 – Imobilização da molécula de ditiocarbamato na sílica MCM-41 modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano

Para a obtenção da cadeia orgânica propilaminoditiocarbamato na matriz MCM-41 colocaram-se num balão aproximadamente 3,0 g de MCM-41 funcionalizada com 3-aminopropiltrimetoxissilano, 5 mL de acetona, 3 mL de dissulfeto de carbono e 39,8 mL de uma solução etanólica de hidróxido de sódio a 0,05 mol/L. Esta suspensão foi deixada sob agitação mecânica moderada em atmosfera inerte durante 2 h, à temperatura de

30°C. A suspensão resultante foi filtrada e lavada com etanol, depois seca a temperatura ambiente. Na Figura 4.3 é ilustrado o sistema utilizado nas etapas dos itens 4.2 e 4.3 e respectivos subitens.

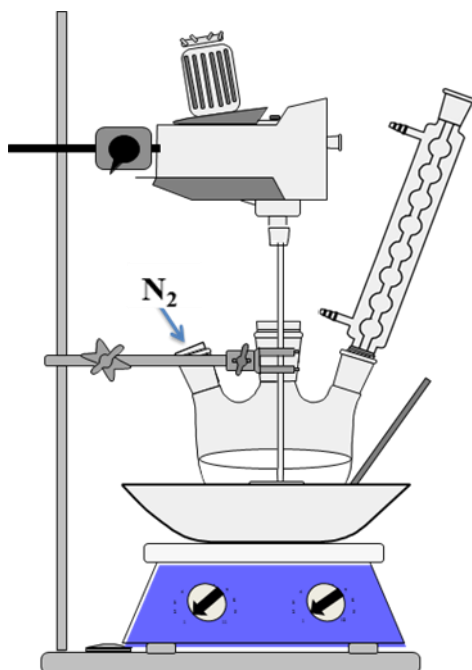


Figura 4.3 - Representação do sistema utilizado para obtenção das matrizes modificadas e funcionalizadas.

4.4 - CARACTERIZAÇÕES

4.4.1 - Adsorção de nitrogênio

Medidas de adsorção de nitrogênio compreendem um método eficiente para determinação de propriedades texturais de materiais micro e mesoporosos. Propriedades como área superficial de BET, volume de micro e mesoporos, distribuição e tamanho médio de poros das amostras foram determinadas a partir dos dados de volume de gás adsorvido e dessorvido em várias pressões relativas. As amostras foram analisadas usando um equipamento Micromeritics ASAP 2010, o qual é composto por

um sistema de adsorção física automatizado que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. As amostras mesoporosas puras foram degaseificadas por 2 h a 200°C, antes de cada ensaio. As medidas de área superficial específica foram baseadas nas teorias de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al, 1938). Os tipos poros e volumes total de poros foram obtidos pelo método de Barret-Joyner-Halanda (BJH) (BARRET et al, 1951)

4.4.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma importante técnica qualitativa empregada na identificação de grupos químicos. Com essa técnica foi possível avaliar a presença ou não de grupos químicos de interesse nas amostras puras e funcionalizadas. Os espectros de absorção de todas as amostras foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro FT-IR Bomem série MB com resolução de 4,0 cm^{-1} e 32 acumulações empregando pastilhas de KBr.

4.4.3 - Análise Elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre teve o objetivo de quantificar os teores destes elementos imobilizados covalentemente na superfície da sílica, sobretudo os teores de grupos amino e tiol. As determinações foram realizadas em um analisador elementar Fisons Instruments, modelo EA-1 110 CHNS-O da Central Analítica do Instituto de Química da USP - São Paulo.

4.4.4 - Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas, que relacionam perda de massa a um gradiente de temperatura, foram obtidas para as sílicas puras, modificadas e funcionalizadas através de uma termobalança (TA Instruments), em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹. Amostras de aproximadamente 6 mg foram analisadas em um intervalo de temperatura de 25 a 900°C, com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ em um cadinho de alumina.

4.4.5 - Difração de Raios X

As medidas de difração de Raios-X geraram importantes informações sobre o grau de cristalinidade do material, a partir dessa técnica foi possível avaliar a estrutura porosa do material. As medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 KV e uma corrente elétrica de 20 mA. A varredura foi feita na faixa de 2θ de 1,4 a 5,0 graus. A radiação utilizada foi a KαCu. Todas as medidas foram realizadas através do método do pó.

4.4.6 - Espectroscopia Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si e ¹³C

Os espectros de ressonância magnética nuclear das amostras puras e funcionalizadas foram obtidos através de um espectrômetro AC 300/P Bruker operando a 75 MHz utilizando as técnicas de polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS). As condições experimentais empregadas foram as seguintes: tempo de aquisição 3 s, seqüência de pulso com tempo de contato de 3 ms para ¹³C e para ²⁹Si tempo de

aquisição 5 s e tempo de contato 4ms. Os espectros de RMN foram úteis para avaliação dos grupamentos orgânicos nas sílicas após o processo de organofuncionalização.

4.5 – Adsorção

4.5.1 - Testes prévios

Foram realizados alguns testes prévios na perspectiva de sondar o comportamento das matrizes de sílica HMS funcionalizadas frente a alguns íons metálicos. A seleção dos metais para esta etapa partiu da correlação proposta por Pearson, em 1968, que estabelece empiricamente que ácidos duros coordenam-se preferencialmente a bases duras e ácidos macios, a bases macias (FARIAS, 2005).

O estudo foi realizado para os cátions metálicos Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Pb^{2+} através de medidas de condutividade elétrica em função do tempo utilizando um condutivímetro micronal, modelo B 330. Para isso, em uma proveta de 50,0 mL foi inserida a solução do cátion metálico Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Pb^{2+} na concentração de 10^{-2} mol/L e depois mantida sob agitação magnética constante, a temperatura de 25°C. Posteriormente, foram adicionados aproximadamente 60,0 mg da matriz funcionalizada e iniciaram-se as medidas de condutâncias da solução em função do tempo de contato. Curvas de calibração foram levantadas para a partir das quais obter a variação da concentração do metal em solução com o tempo. As curvas de calibração são apresentadas em anexos.

O cálculo da concentração de equilíbrio (C_s) foi realizado a partir da equação da reta ($y=A+B.x$), em que considerou-se x a concentração de equilíbrio e y a condutância. A quantidade de metal adsorvida (N_f) foi obtida a partir da equação 4.7.

No intuito de se determinar a cinética do processo de adsorção dos cátions metálicos Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} sobre as matrizes

funcionalizadas os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos.

4.5.1.1 – Modelos cinéticos de adsorção

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula foram usados para o ajuste dos dados experimentais.

A forma diferencial da expressão pseudo-primeira ordem é dada pela equação (4.1) (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.1)$$

A forma integrada da equação (4.1) para as condições de limite; $t = 0$, $q_t = 0$ e $t = t$, $q_t = q_t$, é dada pela equação (4.2):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4.2)$$

onde k_1 (min^{-1}) é a constante cinética de pseudo-primeira ordem; q_e e q_t (mol/g) são os valores das quantidades adsorvidas por unidade de massa no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. Os valores de k_1 e q_e são obtidos da inclinação da reta de $\log(q_e - q_t)$ versus t .

A expressão do modelo cinético de pseudo-segunda ordem é representada pela equação (4.3) (Ho, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.3)$$

A separação das variáveis seguidas por integração e aplicação das condições limites $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_e$ a $t = t$ leva a equação (4.4) na forma integrada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.4)$$

em que k_2 (min^{-1}) é a constante cinética de pseudo-segunda ordem; q_e e q_t (mol g^{-1}) são os valores das quantidades adsorvidas por unidade de massa no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. Os valores de k_2 e q_e são obtidos do declive da reta t/q_t versus tempo.

A expressão para difusão intrapartícula é dada pela equação (4.5) (WEBER e MORRIS, 1963).

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (4.5)$$

em que k_i é a constante cinética de difusão intrapartícula e q_t (mol g^{-1}) o valor da quantidade adsorvida por unidade de massa no tempo t . O valor de k_i foi obtido do declive da reta q_t versus $t^{0.5}$.

Em todos os casos, os dados experimentais foram avaliados pela análise linear e pela análise não linear para assegurar qual modelo melhor se ajusta ao sistema de adsorção.

O teste não linear ou qui-quadrado (χ^2) baseia-se no somatório do quadrado das diferenças entre o dado experimental (q_e) e o dado calculado pelo modelo (q_t). O teste do qui-quadrado pode ser representado pela equação 4.6 (Ho, 2004):

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_t)^2}{q_t} \quad (4.6)$$

4.5.2 - Isotermas de adsorção

4.5.2.1 - Otimização do pH

A otimização do pH no processo de adsorção foi avaliada a partir do contato de cada matriz de sílica HMS funcionalizada com a solução do metal cobre em pH 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0. Para isso uma massa de aproximadamente 50,0 mg de cada matriz funcionalizada foi colocada em contato com 30,0 mL da solução do metal a 10^{-2} mol/L e o pH ajustado para o valor de interesse com soluções diluídas de HCl (0,1 mol/L) ou hidróxido de sódio (0,1 mol/L). O pH 2,5 foi o valor obtido para mistura adsorvente/solução de Cu^{2+} , sem ajuste. Assim, o sistema foi mantido em agitação em uma incubadora Tecnal, modelo TE – 420 a temperatura de 25°C pelo período de 60 e 120 minutos para as matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico e etilenossulfeto, respectivamente. Após este período, efetuaram-se filtrações, diluições e quantificação por absorção atômica.

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pH-metro digital GEHAKA modelo PG 1800. A calibração do instrumento foi realizada empregando-se soluções tampão pH 4 e 7.

4.5.2.2 – Isotermas de concentração

As isotermas de concentração dos cátions metálicos foram obtidas utilizando o método da batelada, em que amostras de aproximadamente 25,0 mg de cada material funcionalizado foram suspensos separadamente em 15,0 mL de solução de metal com concentrações que variaram crescentemente de 1×10^{-3} a 1×10^{-2} mol/L. Assim as suspensões, contidas em erlenmeyers, foram agitadas no tempo e pH ótimo de cada matriz em uma incubadora termostatizada a 25 °C e em seguida separadas por

filtração. A quantidade de metal remanescente nas alíquotas do sobrenadante foi quantificada por absorção atômica.

A determinação da quantidade de metal adsorvido pela superfície adsorvente foi obtida considerando-se que a diferença entre a concentração inicial e final do adsorbato reflete a capacidade máxima de adsorção da superfície (XIE et al., 2011). Assim a capacidade máxima de adsorção foi obtida a partir da equação (4.7).

$$N_f = \frac{V(C_i - C_s)}{m} \quad (4.7)$$

em que, N_f (mol g^{-1}) é a quantidade de adsorbato adsorvido por grama do adsorvente, C_i (mol/L) é a concentração inicial do adsorbato, C_s (mol/L) é a concentração de equilíbrio, m (g) é a massa do adsorvente e V (L) é o volume da solução de adsorbato utilizado no experimento. Um gráfico de N_f em função de C_s gerou a isoterma de adsorção.

4.5.2.2. – Modelos de isotermas de adsorção

Aplicaram-se os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Henry para ajustar os dados experimentais.

A expressão matemática do modelo de Langmuir é dada pela equação (4.8) (LANGMUIR, 1918).

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{(N_s \cdot b)} \quad (4.8)$$

onde C_s corresponde à concentração de equilíbrio do adsorbato; N_f é a quantidade de adsorbato adsorvido por grama do adsorvente; N_s representa a cobertura do adsorvente em monocamada, ou seja, a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e b é um parâmetro

associado ao equilíbrio da adsorção. Os valores de N_s e b foram determinados a partir dos coeficientes angular e linear da isoterma de adsorção linearizada.

O modelo de Freundlich pode ser expresso pela equação (4.9). Na equação (4.10) apresenta-se a forma linearizada da expressão (FREUNDLICH, 1906).

$$N_f = K_F C_s^{1/n_F} \quad (4.9)$$

$$\log N_f = \frac{1}{n_F} \log C_s + \log K_F \quad (4.10)$$

onde N_f e C_s têm o mesmo significado da equação de Langmuir, K_F é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção e n_F é o fator de heterogeneidade que representa a distribuição da ligação. Os valores de K_F e n_F foram obtidos através do gráfico linear de $\log C_s$ em função do $\log N_f$, sendo que o coeficiente angular é igual a $1/n_F$ e o coeficiente linear é igual ao $\log K_F$.

A isoterma Langmuir-Freundlich também conhecida como equação de Sips é expressa pela equação (4.11) (SIPS, 1948):

$$N_f = \frac{q_m (K_{LF} C_s)^{1/n}}{1 + (K_{LF} C_s)^{1/n}} \quad (4.11)$$

Onde q_m é a quantidade máxima adsorvida, K_{LF} é a constante de Langmuir-Freundlich e n a constante de heterogeneidade de Langmuir-Freundlich. Esses parâmetros foram calculados diretamente dos dados de linearização.

A isoterma de Henry é obtida através da equação (4.12) (FAUST e ALY, 1987).

$$N_f = K_{HE} C_s \quad (4.12)$$

sendo K_{HE} correspondente à constante Henry que engloba a constante de equilíbrio.

5.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo está dividido em três seções. Nas seções 5.1 e 5.2 serão apresentadas as caracterizações realizadas para as matrizes de sílica mesoporosa precursoras e funcionalizadas, respectivamente. Na seção 5.3 serão apresentadas as aplicações das matrizes funcionalizadas.

5.1 - Caracterizações das matrizes precursoras de sílica mesoporosa

Neste trabalho foram sintetizadas sílicas mesoporosas utilizando o surfactante neutro n-dodecilamina ou o catiônico CTAB. Nesta seção serão discutidas algumas caracterizações aplicadas a materiais mesoporosos no intuito de verificar se as matrizes sintetizadas, HMS e MCM-41, apresentaram propriedades estruturais satisfatórias, visto que o conhecimento da rede porosa das matrizes precursoras será útil para entender o seu comportamento nas reações subseqüentes e aplicações.

5.1.1 - Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras das matrizes HMS e MCM-41, com surfactante e livres de surfactante, foram caracterizadas através de espectroscopia na região do infravermelho e comparadas a fim de se obterem indícios da efetiva remoção de surfactante da estrutura das matrizes.

Os espectros na região do infravermelho das amostras das matrizes HMS e MCM-41 são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente. Todos os espectros, tanto os das amostras com surfactante (Figuras 5.1a e 5.2a) como os das amostras livres de surfactante (Figuras 5.1b e 5.2b), apresentam semelhança com relação à banda relativa à estrutura inorgânica da sílica que ocorre em 1080 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico das ligações siloxano (Si-O-Si) da estrutura interna da sílica. Nos espectros das matrizes livres de surfactante, pode-se notar a

intensificação da banda larga na região de 3500 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo O-H, bem como de outras duas bandas nas regiões de 1630 cm^{-1} e 965 cm^{-1} atribuídas à deformação angular e estiramento assimétrico dos grupos OH provenientes de silanóis da superfície da sílica e também devido à presença de água fisicamente adsorvida na superfície. Essas bandas acentuadas indicam a eliminação do surfactante da estrutura da sílica, visto que o material adsorve muito mais água quando está livre desse reagente.

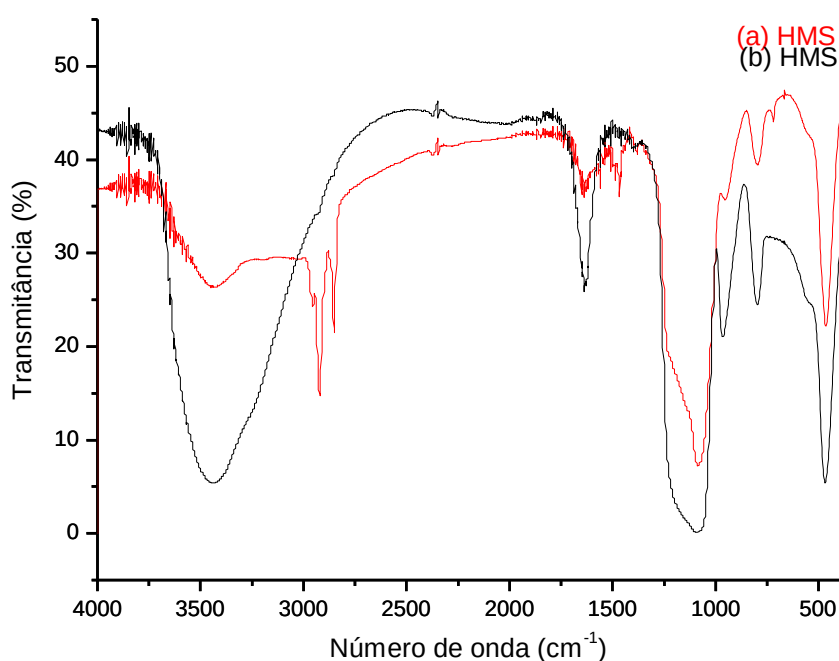


Figura 5.1 – Espectros na região do infravermelho da amostra da matriz HMS com surfactante (a) e livre de surfactante (b).

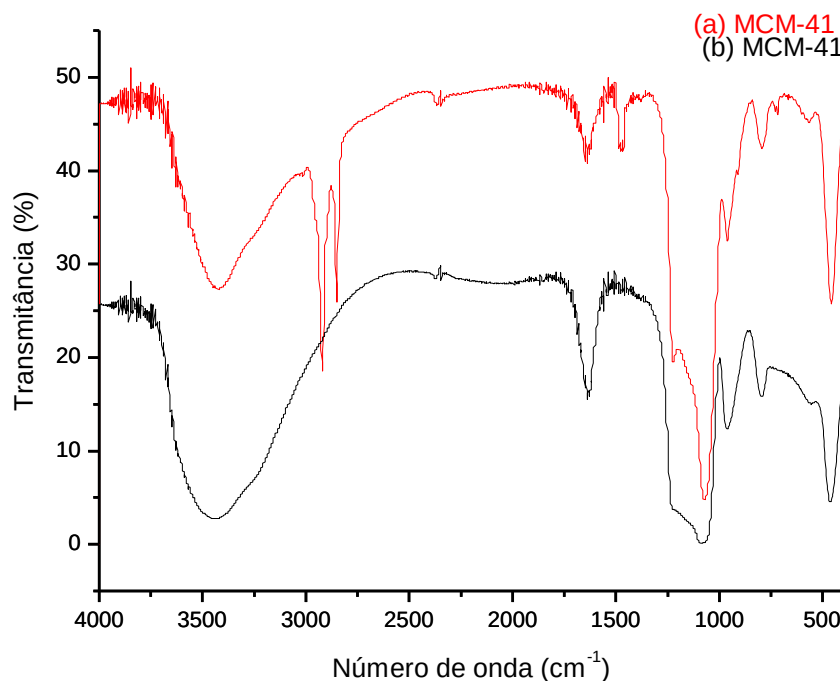


Figura 5.2 – Espectros na região do infravermelho da amostra da matriz MCM-41 com surfactante (a) e livre de surfactante (b).

Comparando os espectros das matrizes com e sem surfactante, ainda conforme as Figuras 5.1 e 5.2 observam-se diferenças significativas entre os espectros revelando que a extração do surfactante provoca modificações relevantes no ambiente químico da sílica como o desaparecimento das bandas na região de 2900 e 2850 cm⁻¹, referentes aos estiramentos CH₂, provenientes das longas cadeias orgânicas dos surfactantes; bem como o desaparecimento da banda em 1460 cm⁻¹ atribuída à deformação angular da ligação C-H do grupo CH₂ do surfactante. Essa constatação também indica a remoção efetiva do surfactante da estrutura.

5.1.2 – Difratometria de Raios X

A difratometria de Raios X é uma das técnicas de caracterização mais importantes e mais poderosas para investigação de materiais mesoporosos.

A análise da distribuição de intensidade das reflexões presentes nos difratogramas fornece informações significativas sobre a estrutura porosa que está sendo investigada. Sílicas mesoporosas exibem reflexões tipicamente em ângulos nas regiões de 2θ de $0,8$ a $5,0^\circ$ (MEYNEM et al, 2009).

Na Figura 5.3 são apresentados os difratogramas das amostras de HMS e MCM-41. A Figura 5.3a indica que a matriz preparada através de interações do tipo $S^\circ I^\circ$ a temperatura ambiente exibe uma única reflexão em 2θ igual a $1,5^\circ$ correspondente ao plano de difração 100. O aparecimento de apenas um sinal é atribuído à desordem na mesoestrutura (PINNAVAIA, 1996; CHEN et al, 2010).

A matriz MCM-41 preparada a partir do surfactante catiônico CTAB e por tratamento hidrotérmico, Figura 5.3b, exibiu três reflexões em $2\theta = 2,0; 3,7$ e $4,2^\circ$ associadas aos planos de difração 100, 110 e 200, respectivamente. Esse perfil sugere a formação de uma mesoestrutura com alto grau de ordenamento, organizada em arranjos hexagonais e simetria $P6mm$ (GALLO et al, 2008).

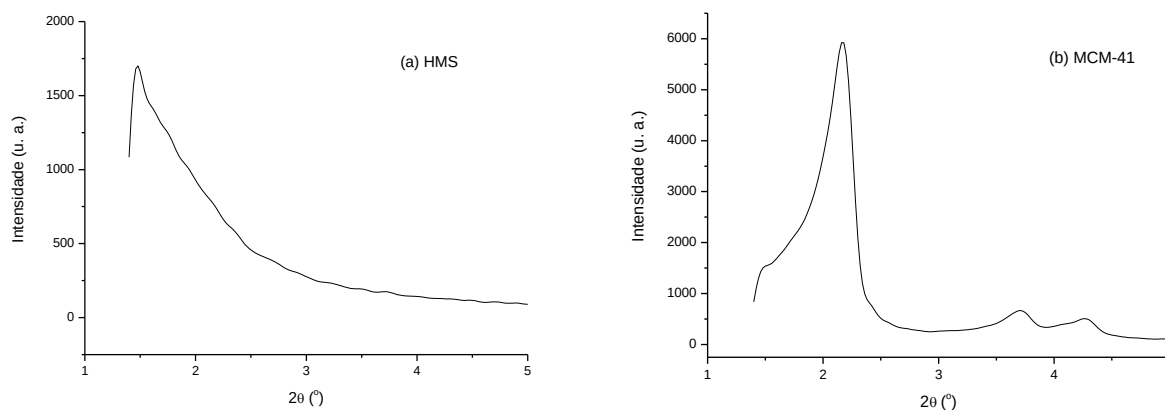


Figura 5.3 – Difratomogramas de raios-X das amostras das matrizes precursoras de sílica HMS (a) e MCM-41 (b).

5.1.3 – Adsorção de nitrogênio

A obtenção de informações sobre as características texturais das matrizes foi feita através de medidas de adsorção de nitrogênio a 77 K, visto que propriedades físicas como área superficial específica, volume de poro, distribuição e diâmetro médio de poro podem ser obtidas a partir das informações fornecidas pelas isotermas de adsorção.

Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvido pelo seu volume, enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 .

A isoterma de adsorção de nitrogênio mostra a relação entre a quantidade de gás adsorvido ou dessorvido por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás, conforme a Figura 5.4. O formato da isoterma revela muitos detalhes sobre as características do material. De acordo com a IUPAC os tipos II, IV e V são originados por materiais mesoporosos; os demais tipos de isotermas caracterizam sólidos microporosos (SING, 1982; TOMPSETT et al, 2005).

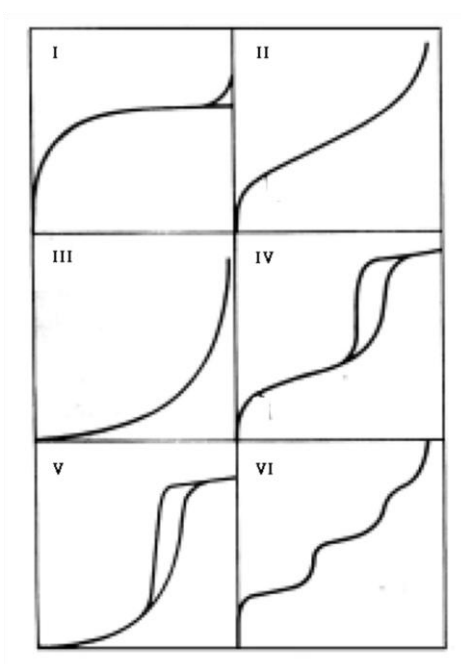


Figura 5.4 - Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI. Adaptado de (SING, 1982).

As isotermas de materiais mesoporosos exibem três tipos de histereses, classificadas pela IUPAC como H1, H2 e H3, conforme Figura 5.5 (SING, 1982). As histereses do tipo H1 e H2 são mais frequentemente verificadas, enquanto a H3 é mais limitada.

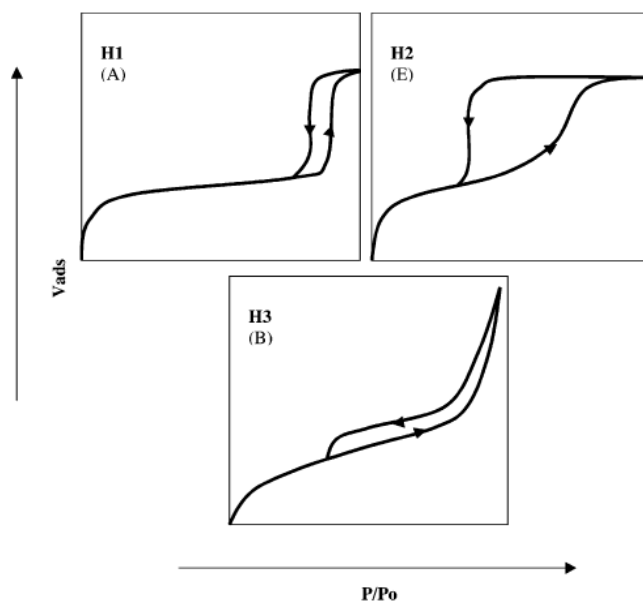


Figura 5.5 – Tipos de histereses para materiais mesoporosos originadas a partir de adsorção física. Adaptado de (TOMPSETT et al., 2005).

Na Figura 5.6 são apresentadas as isotermas das matrizes HMS e MCM-41. Pode-se observar que as curvas de adsorção e dessorção de N_2 para essas matrizes se assemelham à isoterma do tipo II com histereses representativas de material mesoporoso, tipo H3. A histerese está associada ao fenômeno de condensação capilar e é função da porosidade do material. O tipo de histerese associado a essas matrizes de sílica pode estar refletindo fenômenos físicos que afetam o processo de adsorção e dessorção como efeito de rede. Assim adsorção pode estar sendo controlada pelas dimensões de poro, enquanto a dessorção pelas contrações dentro da rede tridimensional provocando variações nos formatos das histereses (TOMPSETT et al, 2005).

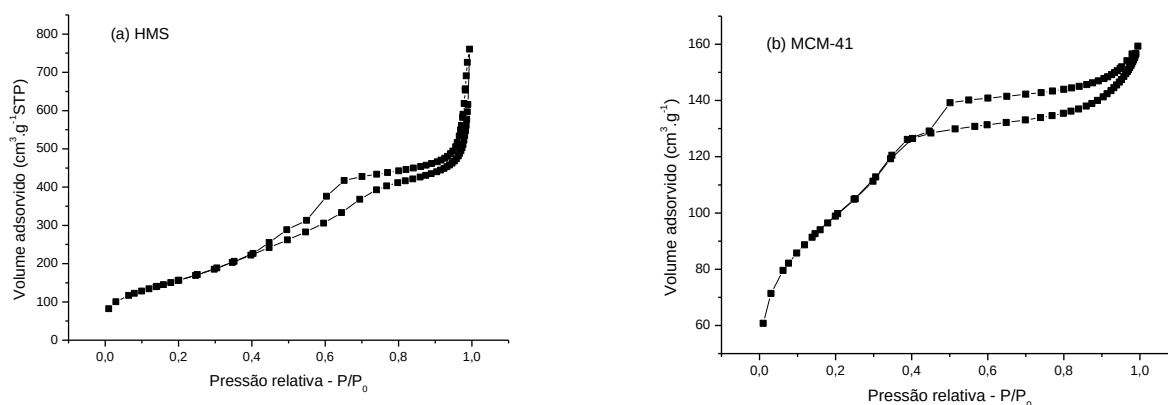


Figura 5.6 – Isotermas de adsorção de N₂ das matrizes HMS (a) e MCM-41(b).

A isoterma da amostra HMS, Figura 5.6a, mostra que o fenômeno de histerese aponta para passo de dessorção não perfeitamente paralelo ao passo de adsorção, indicando certo grau de variação no diâmetro de mesoporo. Além disso, a curva de adsorção aparece com aumento gradual de pressão, o que indica a presença de porosidade secundária (GRUDZIEN et al., 2007). Tanev e Pinnavaia (1996), diferenciam poros secundários (texturais) de poros primários (confinados). A porosidade textural é aquela que se origina dentro de agregados não-cristalinos e espaços formados através do contato entre as partículas do material, podendo ser verificada pelo aparecimento de histerese na região de P/P_0 de 0,5 a 1,0. Já a porosidade confinada representa os poros contidos dentro dos canais uniformes da mesoestrutura e a presença desse tipo de porosidade é indicada pela região de condensação capilar no intervalo de pressão relativa (P/P_0) de 0,1 a 0,5. Assim, ainda conforme a Figura 5.6a, pode-se constatar que a região de condensação capilar da matriz HMS inicia-se à pressão relativa (P/P_0) próximas de 0,4 se prolongando até 0,95, sugerindo a presença de porosidade confinada e textural, em baixo e alto grau, respectivamente.

A isoterma da amostra de MCM-41, Figura 5.6b, também apresenta largo passo de condensação capilar, mas ao invés de mostrar um aumento gradual de pressão apresenta um patamar com volta de dessorção

coincidente com a volta de adsorção. Este comportamento sugere a presença de mesoporos uniformes.

Outro fato que chama atenção nas isotermas das matrizes HMS e MCM-41 é a variação do volume máximo de gás adsorvido. Este volume está relacionado com a capacidade máxima de adsorção do sólido ($P/P_0 \approx 1$) sendo esta associada diretamente à quantidade total de poros existente no material (PÉREZ-QUINTANILLA et al., 2006a). O alto volume de gás adsorvido pela matriz HMS corrobora com o dado de volume de poro apresentado na Tabela 5.1.

As propriedades texturais das matrizes estão listadas na Tabela 5.1. Pode-se constatar que a maior área superficial foi obtida para a matriz MCM-41, em contrapartida as melhores características de volume e diâmetro de poro foram encontradas para a HMS.

Tabela 5.1 – Propriedades texturais das matrizes HMS e MCM-41.

Sílica	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
HMS	573	1,15	5,0
MCM-41	763	0,20	2,5

5.1.3.1 – Distribuição de poros

A partir da pressão relativa na qual ocorre a adsorção ou a dessorção, pode-se calcular a distribuição de tamanho de poro em função do diâmetro de poro. Esse método, conhecido como BJH, está baseado na equação de Kelvin e foi proposto por Barret, Joyner e Halenda em 1951. O método BJH é utilizado até hoje no cálculo de distribuição de diâmetro de poro (MEYNEM et al, 2009).

Na Figura 5.7, são apresentadas as distribuições de tamanho de poro pelo método BJH a partir dos dados de dessorção. Este resultado mostra que as matrizes HMS e MCM-41 possuem mesoporos segundo a classificação da IUPAC (SING, 1982). Os gráficos confirmam que as

matrizes apresentam uma distribuição estreita de diâmetro de poros compreendidos entre 2 e 6 nm admitindo-se caráter heterogêneo com distribuições bimodais.

Convém enfatizar que, para a amostra de MCM-41, foi verificado a partir método t-plot um volume de microporo igual a 0,011 cm³/g. Embora este comportamento seja inesperado para matrizes do tipo MCM-41, esta porosidade complementar é altamente dependente das condições de síntese (SILVESTRE-ALBERO et al, 2009).

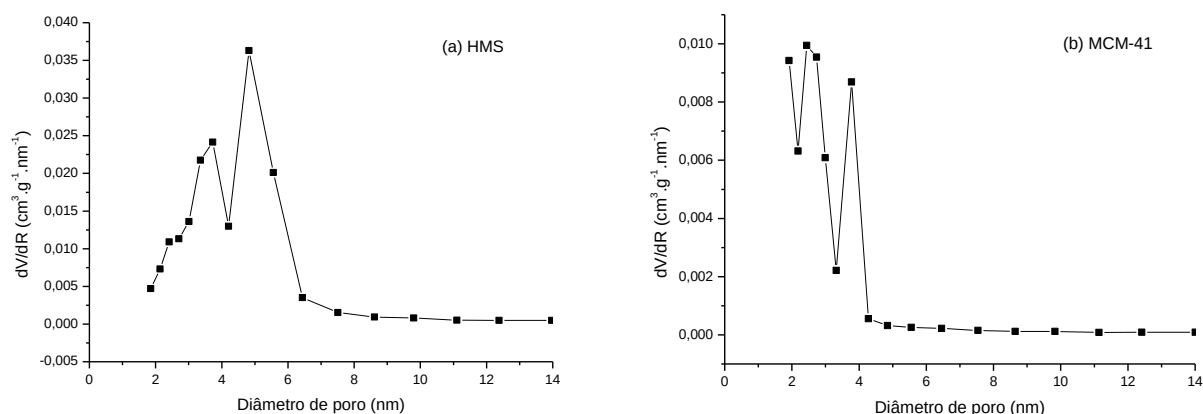


Figura 5.7 – Distribuições de diâmetro de poro das matrizes HMS (a) e MCM-41 (b) segundo o método BJH.

5.2 – Caracterizações das matrizes de sílica mesoporosa funcionalizadas

As matrizes de sílica HMS e MCM-41 foram empregadas para reações subseqüentes em virtude das propriedades texturais verificadas. Apesar de a matriz HMS não apresentar ordenação estrutural local constatou-se através dos dados de adsorção de nitrogênio, que sua estrutura possui poros uniformes com diâmetro da ordem de mesoporos e alta área superficial. Assim, essas matrizes foram submetidas a reações de modificação com os silanos nitrogenados contendo um, dois ou três

átomos de nitrogênio, representados por 1N, 2N ou 3N, respectivamente; e funcionalizadas com os ligantes ácido tioglicólico (S), etilenossulfeto (ets) ou dissulfeto de carbono (T). Nesta seção, serão discutidas as caracterizações referentes a estas modificações químicas das sílicas.

5.2.1 - Análise elementar das sílicas funcionalizadas

A determinação do grau de imobilização dos silanos nitrogenados contendo um, dois ou três átomos de nitrogênio e dos ligantes ácido tioglicólico ou etilenossulfeto à superfície da sílica HMS foi baseada na análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre das amostras. A Tabela 5.2 apresenta os percentuais de carbono, nitrogênio e enxofre com o respectivo grau de funcionalização calculado em função do percentual de nitrogênio e enxofre.

Vale ressaltar que o grau de funcionalização em relação ao nitrogênio e ao enxofre foi calculado tomando-se o quociente percentual desses elementos por suas massas atômicas. No caso da quantidade de nitrogênio, o valor final foi dividido pelo número de átomos de nitrogênio presentes na cadeia de cada silano. Assim, esse valor torna-se representativo em termos de milimol por grama de grupos nitrogenados ancorados na superfície da sílica.

Tabela 5.2 – Resultados da análise elementar de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), e os respectivos graus de funcionalização (GF) em relação a nitrogênio e enxofre para séries de sílicas HMS organofuncionalizadas.

Amostra	C/%	N/%	S/%	GFN/mmol g⁻¹	GFS/mmol g⁻¹
HMS-1N	8,77	2,93	-	2,10	-
HMS-2N	12,31	5,24	-	1,87	-
HMS-3N	12,77	5,47	-	1,30	-
HMS-1NS	11,80	2,81	4,59	2,00	1,43
HMS-2NS	16,82	4,25	7,55	1,51	2,35
HMS-3NS	16,62	4,49	6,97	1,07	2,18
HMS-1Nets	20,86	2,30	17,40	1,64	5,44
HMS-2Nets	23,37	3,73	17,75	1,33	5,55
HMS-3Nets	24,88	3,69	19,40	0,88	6,06
HMS-ets	2,20	-	2,25	-	0,68

Os dados de análise elementar, conforme a Tabela 5.2, indicam que a percentagem de nitrogênio cresce com o aumento da cadeia amina (LEE et al., 2011). Mostram também que houve um grau satisfatório de imobilização de cada silano à superfície da sílica através do processo de pós-funcionalização (AGUADO et al., 2009). Quanto ao grau de funcionalização, observa-se uma tendência à redução da imobilização do silano à medida que se aumenta o tamanho da cadeia do mesmo, sobretudo quando trata-se de dietilenotriamina. Esse comportamento foi previamente observado em outros trabalhos e está relacionado à dificuldade de incorporação deste reagente na estrutura da sílica em virtude de fatores estéricos (BOIS et al., 2003; KNOWLES et al., 2006; AGUADO et al., 2009).

Para as amostras oriundas de reações subseqüentes com ácido tioglicólico ou etilenossulfeto, observaram-se grandes quantidades de enxofre incorporado às matrizes modificadas, sobretudo para aquelas submetidas a reações com o ligante etilenossulfeto. Esse fato pode estar relacionado à polimerização das moléculas de etilenossulfeto ligadas ao

silano. Além disso, outra possibilidade seria a reação direta de etilenossulfeto com os grupos silanóis livres presentes na estrutura da sílica modificada. O grau de funcionalização, $0,68 \text{ mmol g}^{-1}$, verificado para a matriz HMS sem modificação submetida à reação com etilenossulfeto (HMS-ets) sugere tal possibilidade.

As razões entre os percentuais carbono/nitrogênio, carbono/enxofre e enxofre/nitrogênio experimentais e calculadas a partir das estruturas de cada silano e ligante utilizado, são mostradas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Razões (C/N), (C/S) e (S/N) experimentais (exp) e calculadas (calc) a partir de dados de análise elementar para séries de sílicas HMS organofuncionadas.

Amostra	C/N_{exp}	C/N_{calc}	C/S_{exp}	C/S_{calc}	S/N_{exp}	S/N_{calc}
HMS-1N	3,48	3,00	-	-		
HMS-2N	2,72	2,50	-	-		
HMS-3N	2,71	2,66	-	-		
HMS-1NS	4,90	5,00	6,85	5,00	0,71	1,00
HMS-2NS	4,66	4,50	5,96	4,50	0,78	1,00
HMS-3NS	4,31	5,50	6,33	5,50	0,68	0,66
HMS-1Nets	10,55	9,00	3,18	3,00	3,40	3,00
HMS-2Nets	7,46	6,50	3,49	3,25	2,13	2,00
HMS-3Nets	7,96	6,33	3,41	3,16	2,33	2,00

Os valores listados mostram que existe uma boa correlação entre as razões C/N experimental e calculado para as amostras modificadas. Esses valores foram calculados considerando a ausência do grupo metoxila do silano nas amostras HMS-1N e HMS-2N; e a presença desse grupo na amostra HMS-3N.

Para as reações subsequentes, uma boa concordância também foi verificada para amostras que reagiram com ácido tioglicólico. As razões calculadas C/N, C/S e S/N para as amostras HMS-1NS e HMS-2NS foram feitas considerando a reação entre as moléculas de ácido tioglicólico com o grupo amino pendente na razão 1:1; para a amostra HMS-3NS

considerou-se que a reação aconteceu somente em dois dos três átomos de nitrogênio disponíveis (SILVA et al., 2009).

Nas razões calculadas C/N, C/S e S/N para as amostras que reagiram com etilenossulfeto considerou-se que houve, durante reação de condensação dessa molécula com o nitrogênio livre presente na cadeia pendente do silano ou silanóis livres presentes na matriz modificada, a polimerização de três, quatro e seis moléculas de etilenossulfeto para as amostras HMS-1Nets, HMS-2Nets e HMS-3Nets, respectivamente.

A Tabela 5.4 apresenta os percentuais de carbono, nitrogênio e enxofre com o respectivo grau de funcionalização calculado em função dos percentuais de nitrogênio e enxofre para as amostras de MCM-41 modificadas com aminopropil e funcionalizada com ditiocarbamato.

Tabela 5.4 - Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S) com o respectivo grau de funcionalização (GF) em relação a nitrogênio e enxofre para série de sílica MCM-41 organofuncionalizadas.

Amostra	C/%	N/%	S/%	GF-N/mmol g⁻¹	GF-S/mmol g⁻¹
MCM-1N	15,64	4,55	-	3,25	-
MCM-1NT			0,31	-	0,09

Os dados de análise elementar, conforme a Tabela 5.4, mostram que houve um excelente grau de imobilização de aminopropil à superfície da sílica MCM-41 em relação a matriz HMS, cujo grau de imobilização verificado foi de 2,10 mmol g⁻¹. Esse fato pode ser atribuído à elevada área superficial dessa matriz, 763 m²/g. Além disso, o alto grau de imobilização da amostra MCM-1N pode ser atribuído à superfície altamente hidroxilada da MCM-41 obtida a partir do método de extração utilizado neste trabalho, extração por solvente (MERCIER e PINNAVAIA, 1998).

O grau de funcionalização de enxofre na amostra MCM-1NT foi de apenas 0,09 mmol g⁻¹. O pequeno valor verificado foi atribuído à

difficuldade encontrada na reação entre a MCM-41 modificada com aminopropil e dissulfeto de carbono para a obtenção da cadeia propilaminoditiocarbamato.

As razões entre os percentuais carbono/nitrogênio e enxofre/nitrogênio, experimentais e calculadas a partir das estruturas de cada silano e ligante utilizado, são mostradas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Correlação entre os percentuais carbono/nitrogênio (C/N) e enxofre/nitrogênio (S/N) experimentais (exp) e calculadas (calc) para série de sílica MCM-41 organofuncionalizadas.

Amostra	C/N_{exp}	C/N_{calc}	S/N_{exp}	S/N_{calc}
MCM-1N	4,00	4,00	-	-
MCM-1NT	-	-	0,03	2,00

Conforme mostra a Tabela 5.5, existe uma excelente correlação entre as razões C/N experimental e calculado para a amostra modificada com aminopropil, a razão C/N foi calculada considerando a ausência do grupo metoxila do silano. Os valores discrepantes entre as razões S/N experimental e calculado considerando a reação 1:1 são concordantes com o pequeno grau de funcionalização.

5.2.2 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C

A análise de RMN de ^{29}Si informa sobre o ambiente em torno dos átomos de silício que compõem a matriz inorgânica permitindo inferir sobre a forma de ancoramento do agente sililante e moléculas orgânicas na superfície da sílica.

Em uma matriz inorgânica sem conter qualquer grupo orgânico imobilizado as espécies Q distinguem os átomos de silício, como no caso do grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$, cujo sinal de ressonância é indicado como Q⁴. Grupos silanóis livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, correspondem às espécies Q³ e

grupos silanóis geminais $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, correspondem a Q^2 . A Figura 5.8 ilustra as estruturas das espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 .

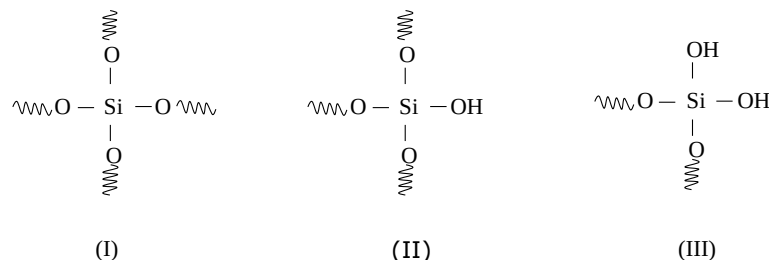


Figura 5.8 – Esquema das estruturas das espécies Q^4 (I), Q^3 (II) e Q^2 (III).

A imobilização de um silano na matriz inorgânica provoca o aparecimento de outras espécies no espectro, denominadas T. Essas novas espécies mostram de que forma o silano está ligado covalentemente à matriz inorgânica. As espécies T^1 , T^2 e T^3 distinguem as formas de ligações monodentadas, bidentadas e tridentadas, respectivamente. A Figura 5.9 traz as conformações das espécies chamadas de T.

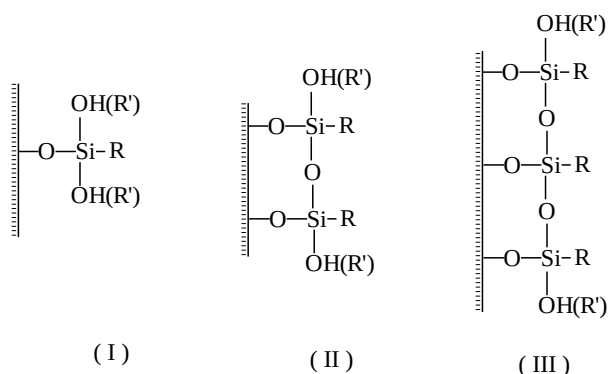


Figura 5.9 – Esquemas das estruturas das espécies químicas do T: T^1 (I), T^2 (II) e T^3 (III).

Os espectros de ^{29}Si das amostras HMS modificadas com os silanos 1N, 2N ou 3N são apresentados na Figura 5.10. Em todos os espectros foi detectado um sinal em -110 ppm atribuído ao átomo de silício ligado a

outros quatro grupos siloxanos $\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_4$ (Q^4) os quais formam o esqueleto da sílica e outro sinal em -100 ppm que indica a presença de silício ligado a um grupo hidroxila e a outros três grupos siloxanos $\text{Si}^*(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_3$ (Q^3). A presença desses sinais indica que a matriz de sílica é conservada após a modificação. Nesses espectros não foi verificada a presença do sinal correspondente à espécie Q^2 , em -90,0 ppm, associado aos grupos silanóis geminais.

Além das espécies Q^4 e Q^3 , verificou-se a presença dos sinais T^2 e T^3 , que confirmam a efetiva ligação entre os silanos e a estrutura da sílica. O sinal detectado em -57,0 ppm atribuído a T^2 foi relacionado ao silício ligado à cadeia orgânica sob a forma bidentada; outro sinal em -65,0 ppm foi atribuído também ao silício ligado à cadeia orgânica sob a forma tridentada, T^3 . O deslocamento dos sinais para a esquerda, verificado para amostra HMS-3N, está relacionado ao efeito da eletronegatividade dos grupos NH incorporados à sílica, e também do átomo de oxigênio da metoxila presente na estrutura dessa matriz.

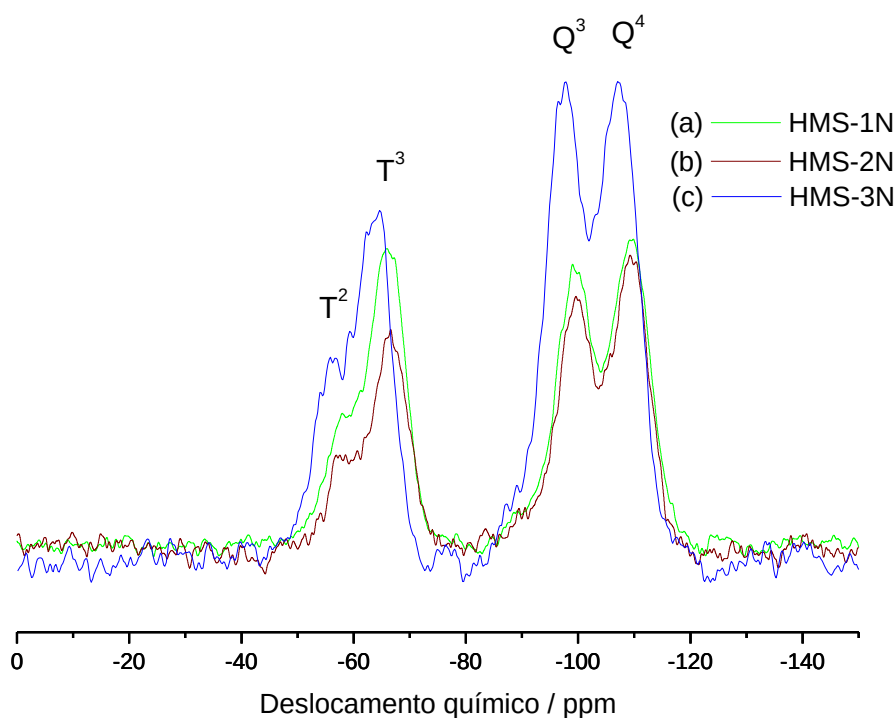


Figura 5.10 - Espectros de RMN de ^{29}Si para as amostras HMS-1N (a), HMS-2N (b) e HMS-3N (c).

Os espectros de RMN de ^{13}C das amostras HMS modificadas com os silanos 1N, 2N ou 3N são apresentados na Figura 5.11. Para a matriz HMS-1N, conforme a Figura 5.11a, foram registrados sinais de três carbonos quimicamente diferentes verificados em 10, 23 e 43 ppm associados aos carbonos 1, 2 e 3, respectivamente. Os sinais estão atribuídos de acordo com as estruturas de cada silano destacada em cada espectro.

No espectro de ^{13}C da matriz HMS-2N, detectou-se a presença de sinais ocorrendo em 10, 21 e 40 ppm relacionados aos carbonos 1, 2 e 5, respectivamente. O sinal em 51 ppm foi atribuído aos carbonos 3 e 4, conforme ilustra a Figura 5.11b. No espectro da matriz HMS-3N, Figura 5.11c, foram observados sinais em 12, 24 e 43 ppm relacionados aos carbonos 1, 2 e 7; o sinal em 52 foi atribuído aos carbonos 3, 4, 5 e 6 enquanto o sinal em 60 é atribuído ao carbono 8.

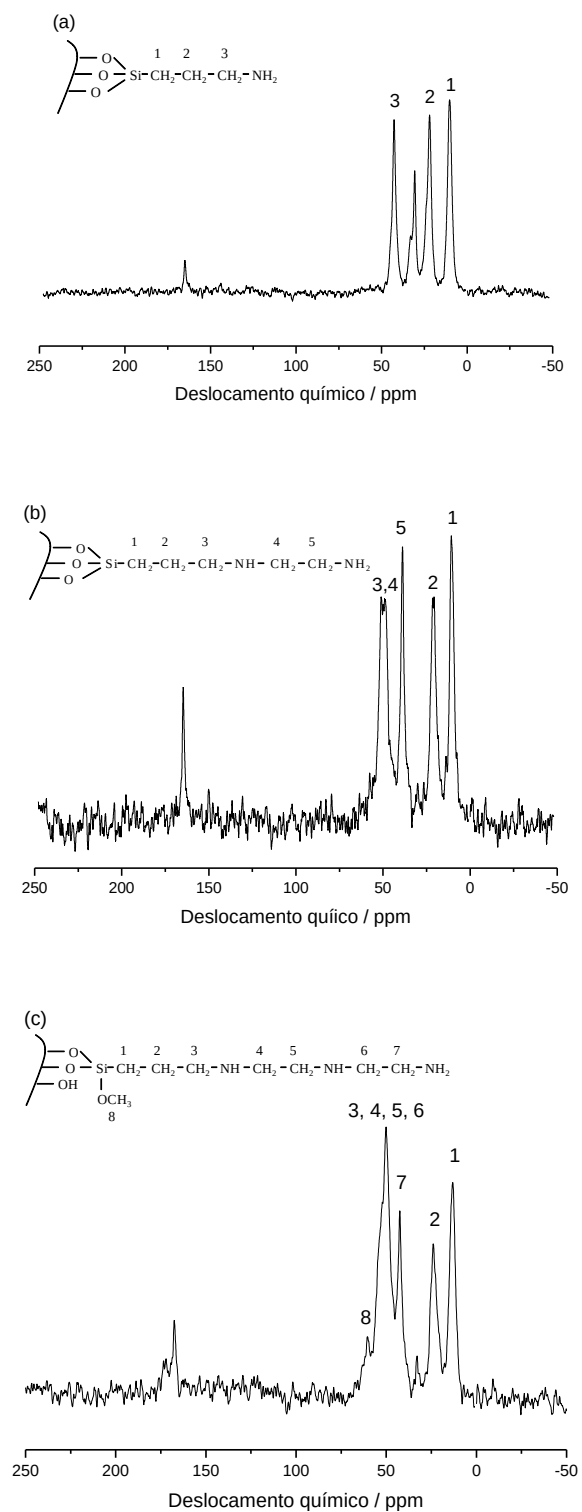


Figura 5.11 - Espectros de RMN de ^{13}C para as amostras HMS-1N (a), HMS-2N (b) e HMS-3N (c).

O espectro de ^{29}Si da amostra MCM-41 ancorando a cadeia propilaminoditiocarbamato é apresentada na Figura 5.12. No espectro, foram detectados os sinais que indicam a preservação da matriz de sílica após a modificação, um sinal em -110 ppm atribuído ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos $\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_4$ (Q^4) e outro sinal em -100 ppm que indica a presença de silício ligado a um grupo hidroxila e a outros três grupos siloxanos $\text{Si}^*(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_3$ (Q^3). Além dessas espécies verificou-se a presença dos sinais T^2 em -57,0 ppm e T^3 em -65,0 ppm que confirmam a efetiva ligação entre o silano aminopropil e a estrutura da sílica. A ligação se dá predominantemente sob a forma tridentada, T^3 .

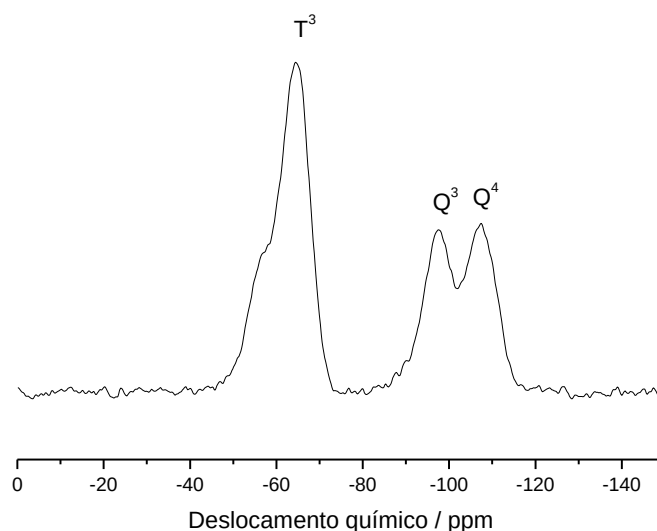


Figura 5.12 - Espectro de RMN de ^{29}Si para as amostras MCM-41-1NT.

O espectro de RMN de ^{13}C da amostra MCM-41-1NT é apresentado na Figura 5.13. Foram registrados sinais de quatro carbonos quimicamente diferentes verificados em 11, 24, 43 e 130 ppm associados aos carbonos 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Os sinais estão atribuídos de acordo com a estrutura da cadeia propilaminoditiocarbamato ancorada a sílica.

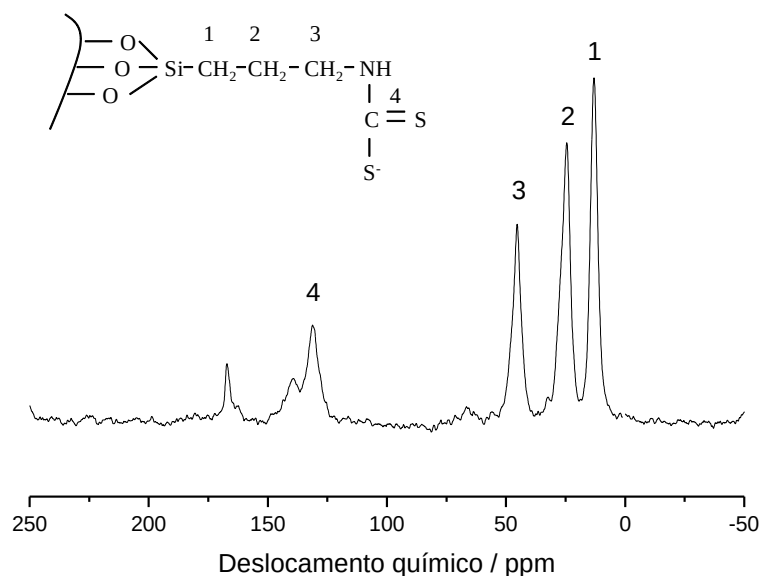


Figura 5.13 - Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra MCM-41-1NT.

De acordo com as determinações feitas por análise elementar e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C , são propostas possibilidades de sequências de reações para as matrizes HMS e MCM-41. Na Figura 5.14, é apresentado o esquema de reação de modificação da sílica HMS com os silanos contendo um, dois ou três átomos de nitrogênio; nas Figuras 5.15 e 5.16 os esquemas de reações de funcionalização da sílica HMS-xN ($x=1, 2$ ou 3) com ácido tioglicólico ou etilenossulfeto, respectivamente. Já na Figura 5.17, é mostrado o esquema de reação de modificação da sílica MCM-41 com aminopropil e reação subsequente com dissulfeto de carbono.

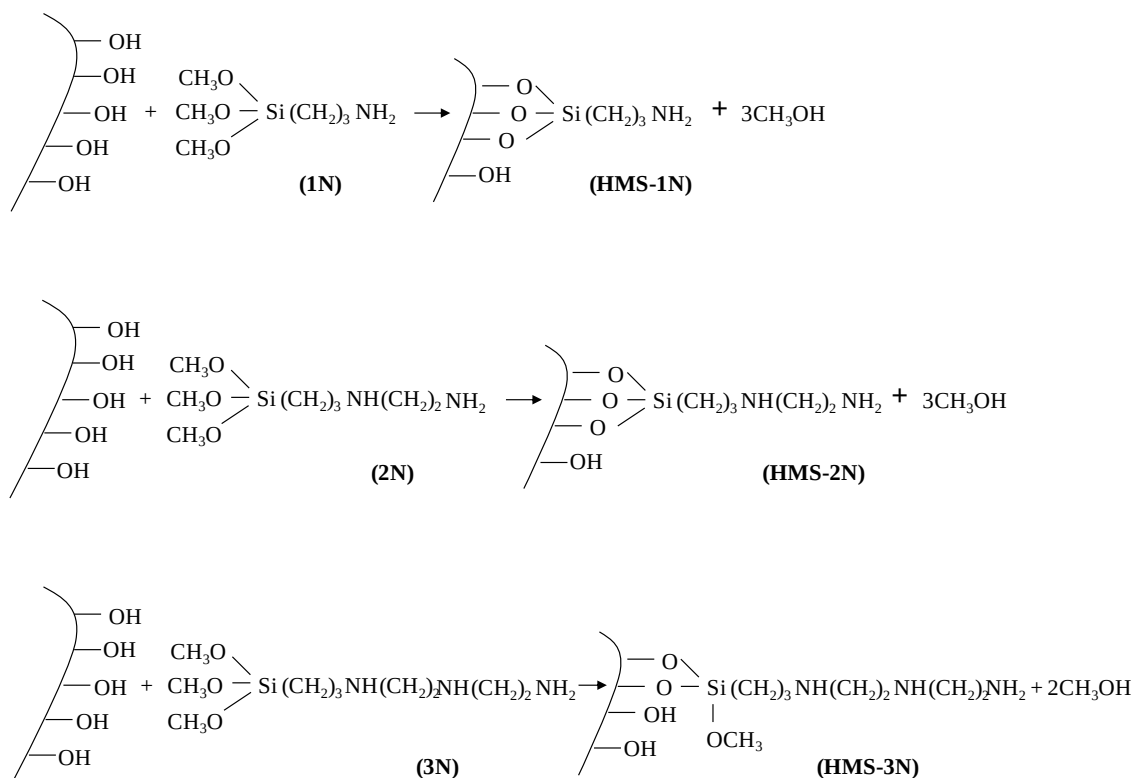


Figura 5.14 - Esquema de reação de modificação da sílica HMS com os silanos contendo um, dois ou três átomos de nitrogênio.

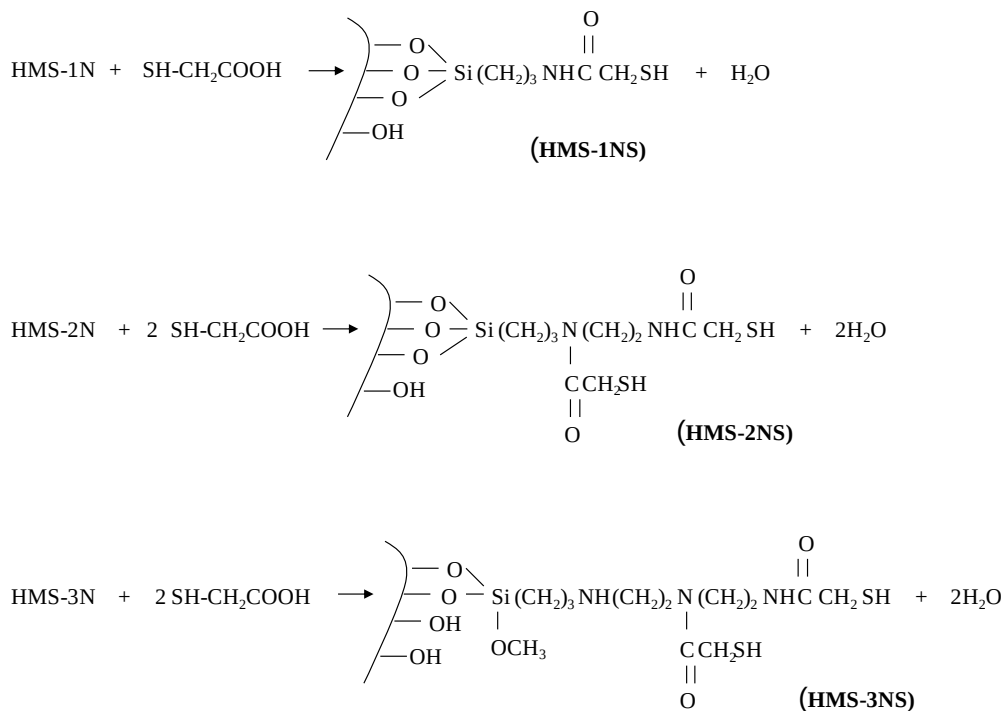


Figura 5.15 - Esquema de reação de funcionalização da sílica HMS-xN (x=1, 2 ou 3) com ácido tioglicólico.

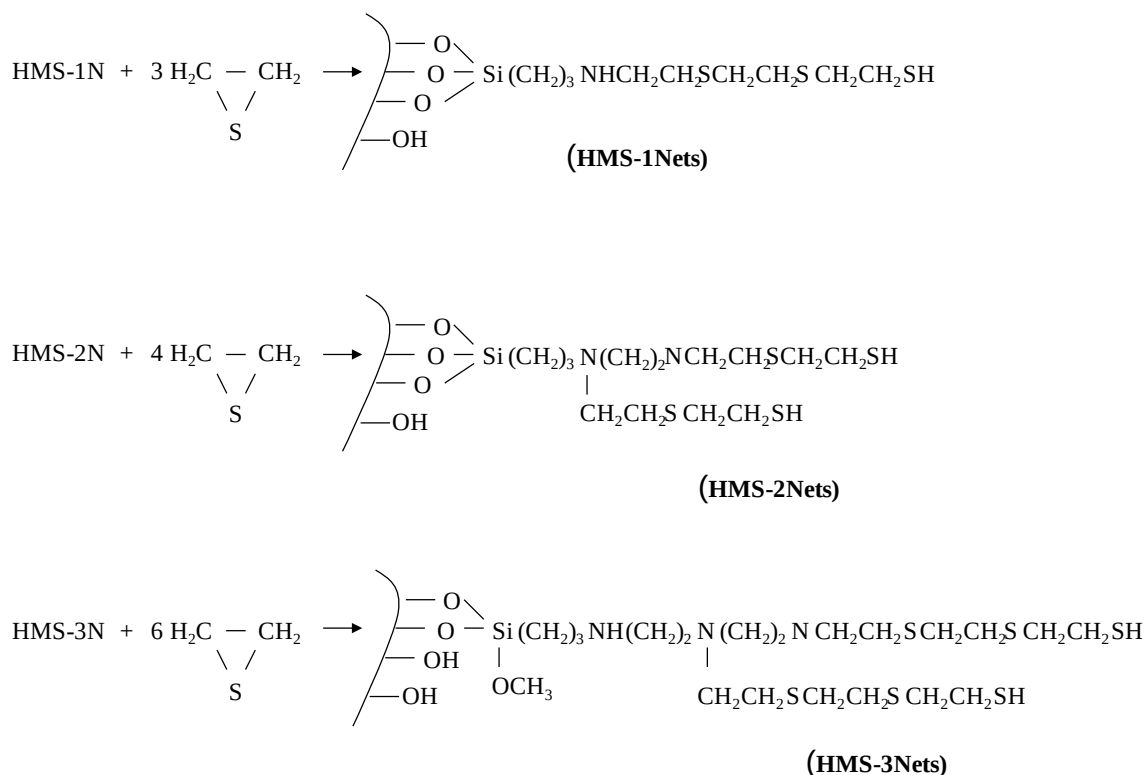


Figura 5.16 - Esquema de reação de funcionalização da sílica HMS-xN (x=1, 2 ou 3) com etilenossulfeto.

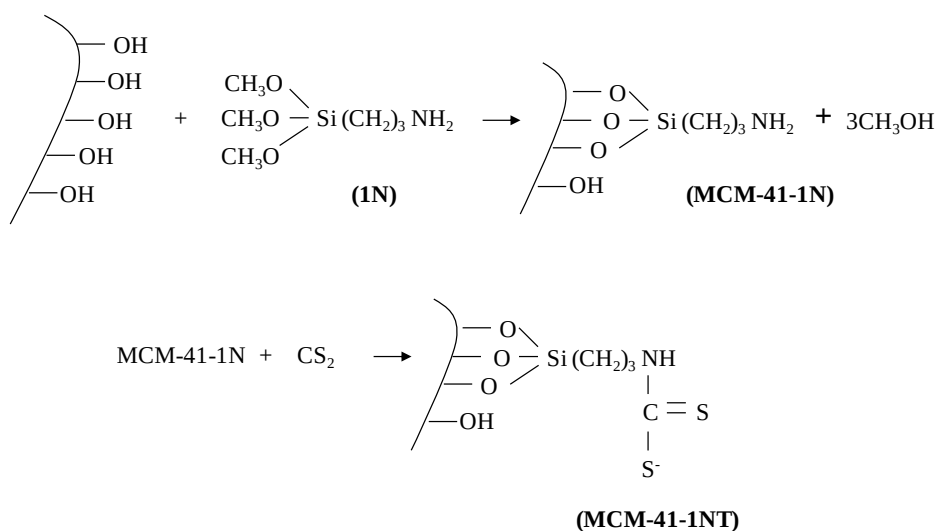


Figura 5.17 - Esquema de reação de modificação da sílica MCM-41 com aminopropil e reação subsequente com dissulfeto de carbono.

5.2.3 - Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para acompanhar cada etapa de modificação e funcionalização das matrizes de sílica mesoporosa através do método pós-funcionalização. Os espectros das amostras da matriz HMS modificadas com os silanos nitrogenados 1N, 2N ou 3N são apresentados na Figura 5.18.

São notadas diferenças significativas entre o espectro da sílica HMS pura e os espectros das sílicas modificadas, revelando que a presença do novo grupo provoca modificações relevantes no ambiente químico da sílica. Percebe-se o aparecimento de duas bandas em 2930 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} que são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H dos grupos CH_2 da cadeia orgânica dos silanos e a menor definição da banda na região de 960 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico da ligação O-H dos grupos silanóis. Esse comportamento representa um forte indício de que houve sucesso na modificação da matriz. Pode-se notar também a redução na intensidade da banda de OH na região de 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico. Observa-se ainda, o aparecimento de duas bandas fracas na região de 700 a 600 cm^{-1} atribuídas à deformação angular simétrica fora do plano da ligação N-H.

Observa-se ainda uma grande similaridade no conjunto de bandas em todos os espectros das amostras de sílica modificadas. Em geral a banda em 1080 cm^{-1} proveniente do esqueleto inorgânico se manteve. A banda pouco intensa na região de 3000 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} é típica da banda atribuída ao estiramento NH_2 que pode estar sobreposta pela banda referente ao estiramento da ligação O-H dos grupos silanóis que também se apresenta nessa região, além de água adsorvida (AIROLDI e ARAKAKI, 2001). A banda em 1550 cm^{-1} refere-se à deformação angular da ligação N-H de grupo NH_2 .

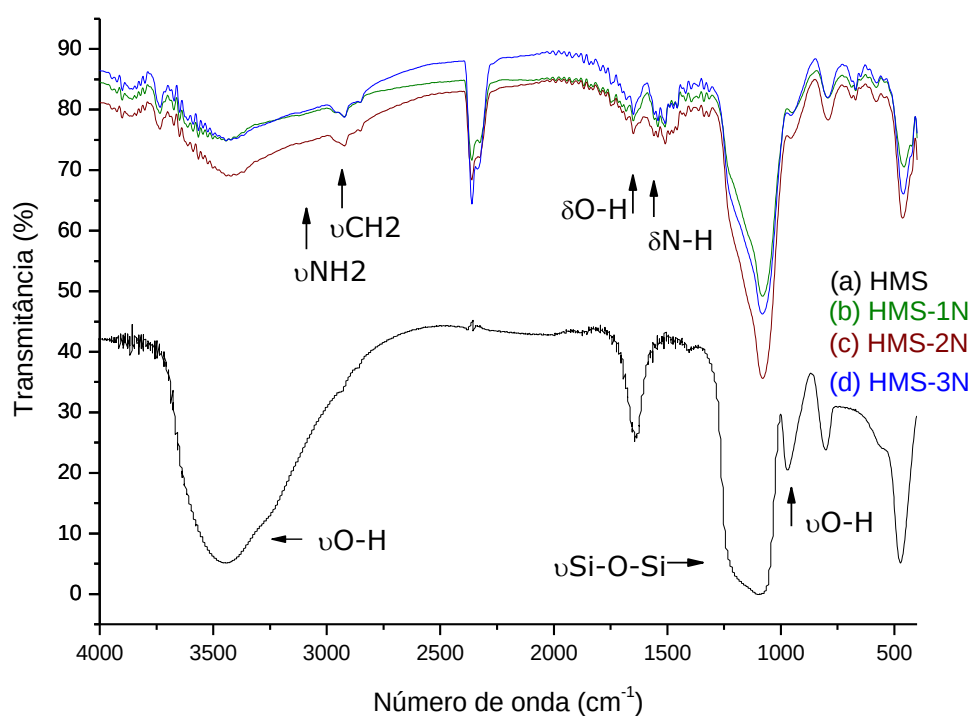


Figura 5.18 – Espectros na região do infravermelho das amostras da matriz HMS pura (a) e modificadas com os silanos nitrogenados 1N (a), 2N (b) ou 3N (c).

Para as matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico pode-se verificar que as bandas atribuídas à rede inorgânica e as bandas características do grupo orgânico dos silanos nitrogenados se mantêm, conforme mostra a Figura 5.19. Isso sugere que a matriz de partida, tanto pura quanto modificada, se conserva em cada etapa. A banda fraca atribuída ao estiramento SH em 2550 cm^{-1} não apareceu, o que pode ser explicado considerando a dificuldade de visualização dessa vibração em sólidos (SOUSA et al, 2009). No entanto, esse evento não compromete a efetividade da imobilização do ácido tioglicólico nas matrizes modificadas como demonstrado pelos dados de análise elementar.

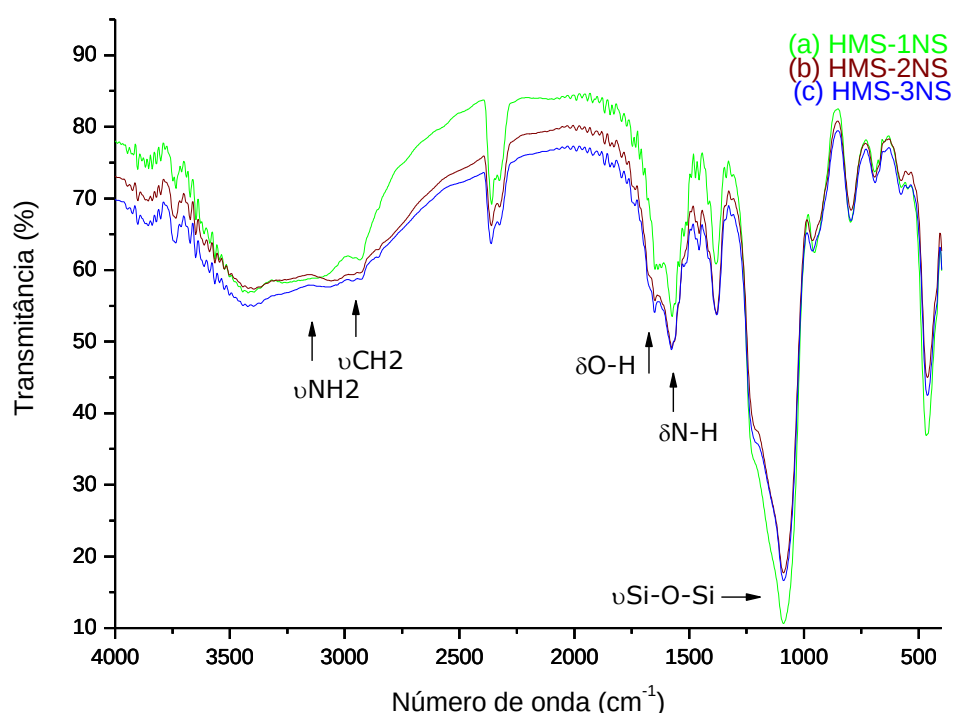


Figura 5.19 – Espectros na região do infravermelho das amostras das matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico: HMS-1NS (a), HMS-2NS (b) e HMS-3NS (c).

Os espectros das matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto são ilustrados na Figura 5.20. Verificou-se que, após a reação de imobilização, os espectros das matrizes funcionalizadas apresentaram praticamente as mesmas bandas das matrizes modificadas, com pequenas variações de intensidade, confirmando assim que a parte orgânica dos agentes sililantes não sofreu qualquer mudança. Quanto ao estiramento da ligação S-H que também se esperava encontrar nos espectros dessas matrizes, neste caso novamente não foi verificado. Isso pode estar relacionado, além da dificuldade de visualização dessa vibração, à possível polimerização das moléculas de etilenossulfeto.

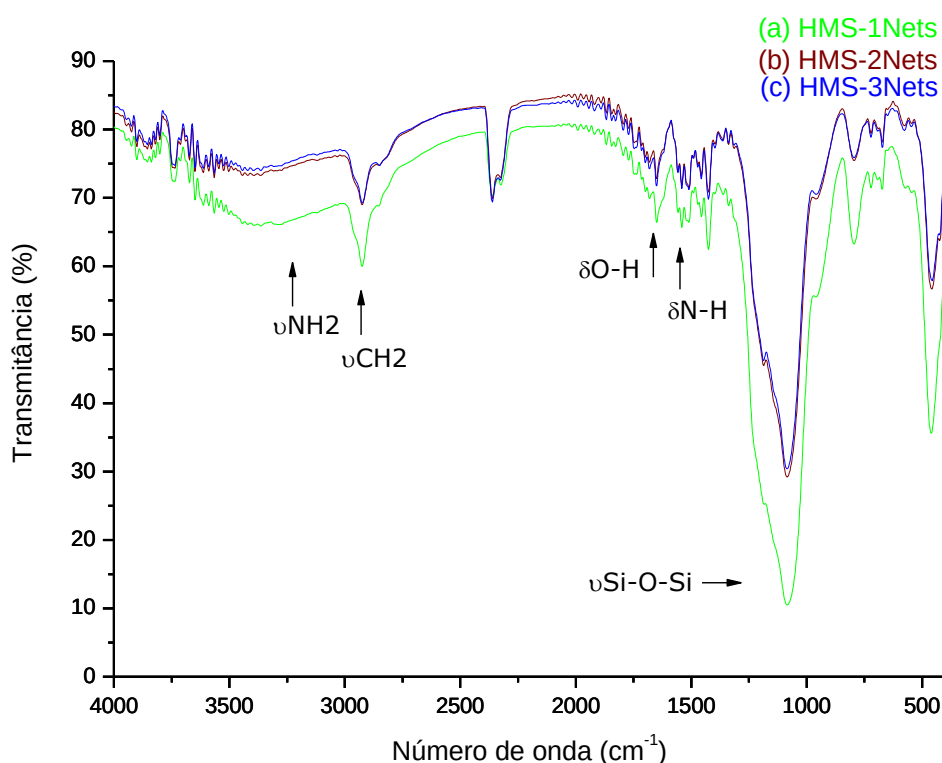


Figura 5.20 – Espectros na região do infravermelho das amostras das matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto: HMS-1Nets (a), HMS-2Nets (b) e HMS-3Nets (c).

A Figura 5.21 mostra os espectros na região do infravermelho das amostras de MCM-41 pura, modificada com aminopropil e funcionalizada com ditiocarbamato. A banda em 1080 cm^{-1} proveniente do estiramento Si-O-Si nos espectros das duas amostras indica que o esqueleto inorgânico se manteve após as etapas de modificação e funcionalização. Os espectros apresentam banda em 2930 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-H dos grupos CH_2 da cadeia orgânica do silano, que é um indício da efetiva modificação química das matrizes. Pode-se verificar ainda a presença de duas transições vibracionais na região de 3430 e entre $3000\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, características dos grupos O-H e N-H; O-H dos grupos silanóis e água adsorvida e N-H do agente sililante (AIROLDI e ARAKAKI, 2001). As bandas em 1550 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} referem-se às deformações angulares das ligações N-H de grupo NH_2 e O-H de água,

respectivamente. De maneira geral, quanto ao ancoramento do grupo ditiocarbamato à matriz modificada, o espectro (5.21b) é pouco ilustrativo, visto que apresenta perfil muito similar ao espectro (5.21a) e a banda atribuída ao estiramento SH não foi verificada. Esse comportamento pode ser justificado considerando a pequena percentagem de enxofre incorporado, conforme os dados de análise elementar.

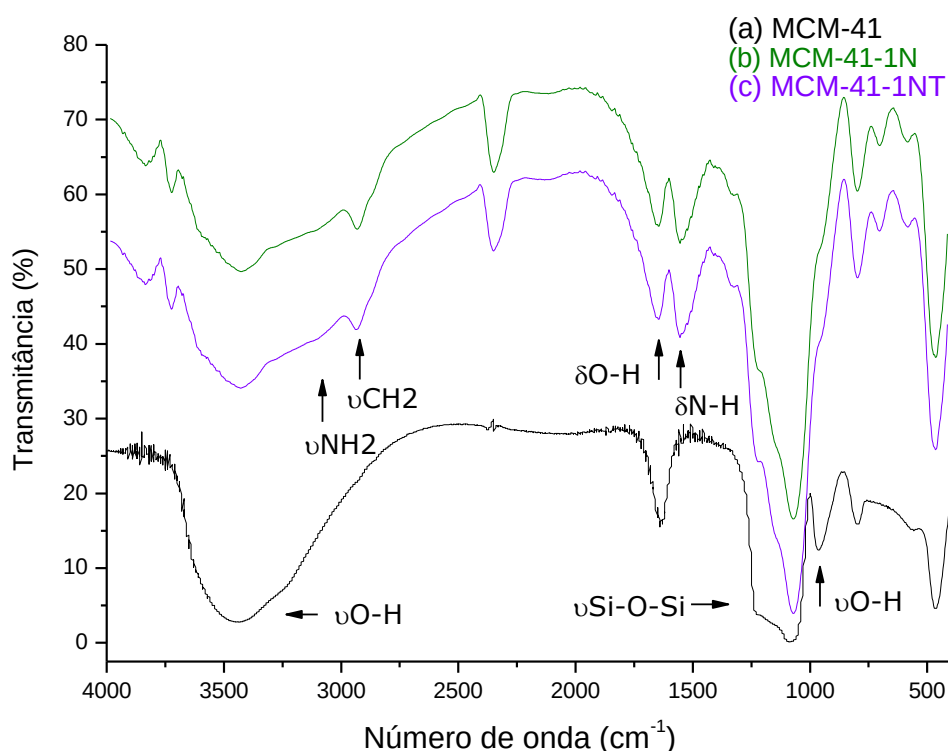


Figura 5.21 – Espectros na região do infravermelho das amostras das matrizes MCM-41 pura (a) modificada com aminopropil (b) e funcionalizada com ditiocarbamato (c).

5.2.4 - Termogravimetria

As curvas termogravimétricas da matriz precursora de sílica mesoporosa HMS e modificadas com os silanos nitrogenados 1N, 2N ou 3N são mostradas na Figura 5.22. Pode ser observado que o processo de decomposição térmica de todas as matrizes mostra uma perda de massa inicial de aproximadamente 10,5% na faixa de temperatura de 30 a 120°C, referente à saída de água fisicamente adsorvida na superfície.

As curvas termogravimétricas conforme a Figura 5.22 b, c e d, mostram uma segunda perda de massa no amplo intervalo de 160 a 700°C atribuída à decomposição dos grupos orgânicos ancorados, sendo este processo bastante complexo e podendo descrever eventos concorrentes, tais como remoção de moléculas de água retida na rede porosa do material e decomposição de porções orgânicas que podem gerar fragmentos de diferentes massas em função da temperatura. A terceira perda acontece na forma de uma curva sutil nas temperaturas superiores a 600°C, relativa à condensação de grupos silanóis (FARIAS e AIROLDI, 1998). É possível observar ainda que as matrizes modificadas sofrem perda total de massa proporcional à quantidade de grupos nitrogenados incorporados. Assim, pode-se notar perdas de aproximadamente 23,6; 28,1 e 30,5% para as matrizes contendo cadeias com um, dois e três átomos de nitrogênio, respectivamente. A derivada da curva termogravimétrica da matriz HMS-3N ilustra nitidamente os eventos de perda de massa, conforme mostra a Figura 5.23. Na Tabela 5.6 estão resumidos os percentuais de perdas de massa das matrizes modificadas.

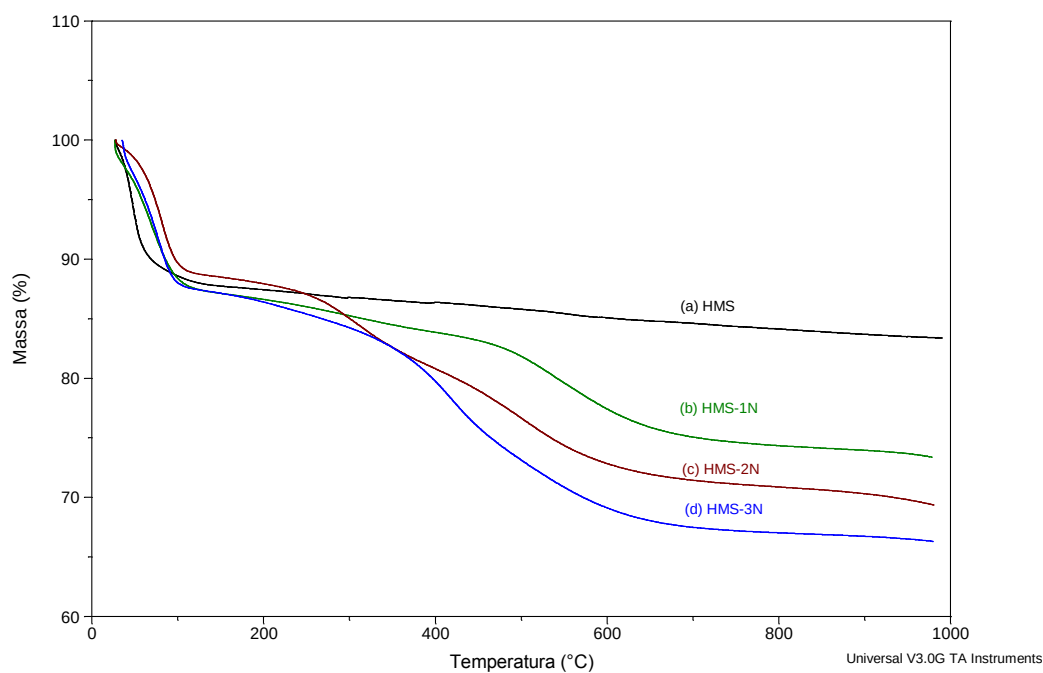


Figura 5.22 - Curvas termogravimétricas da sílica HMS pura (a) e modificadas HMS-1N (b), HMS-2N (c) e HMS-3N (d).

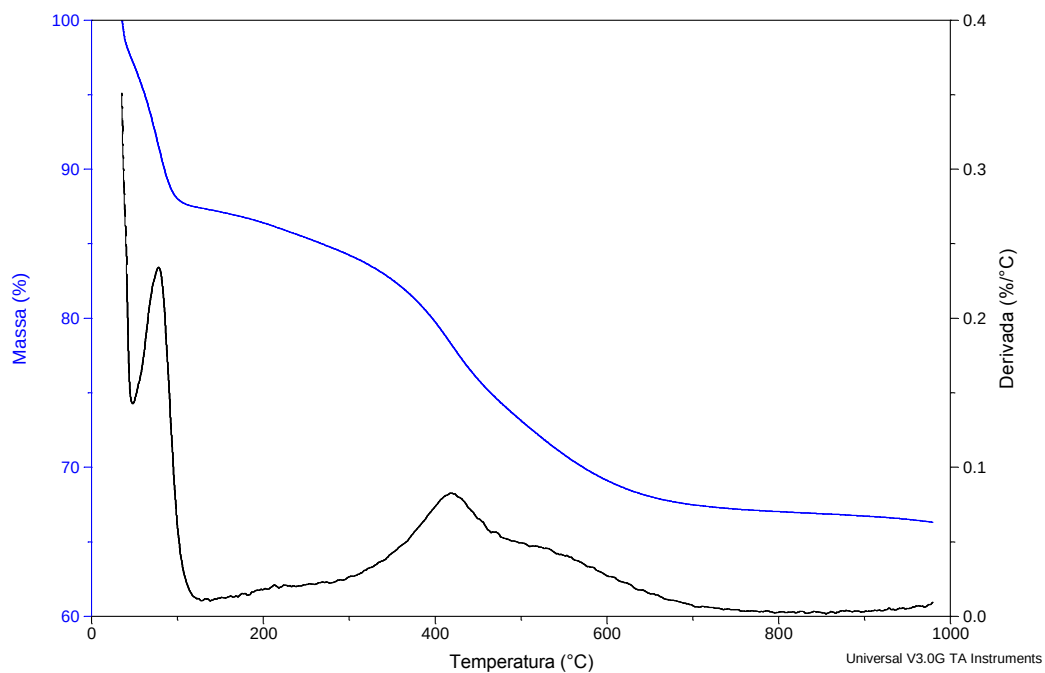


Figura 5.23 - Curva termogravimétrica e derivada para a amostra HMS-3N.

Tabela 5.6 - Percentuais das perdas de massa (Δm) obtida a partir das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica HMS pura e modificada com os silanos nitrogenados.

Superfície	Δm (%)	ΔT (°C)	Atribuição
HMS pura	10,4	30 – 90	Água adsorvida
	1,5	600 – 900	Condensação de grupos silanóis
HMS-1N	10,6	32 – 120	Água adsorvida
	11,0	170 – 650	Grupo orgânico
	2,0	650 – 900	Condensação de grupos silanóis
HMS-2N	10,5	33-115	Água adsorvida
	16,0	195 – 650	Grupo orgânico
	1,7	650 – 900	Condensação de grupos silanóis
HMS-3N	11,0	38 – 110	Água adsorvida
	19,0	160-650	Grupo orgânico
	1,5	650-900	Condensação de grupos silanóis

As curvas termogravimétricas das matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico estão representadas na Figura 5.24. Nas curvas de todas as matrizes foram detectadas três perdas de massa. É importante enfatizar que o aumento do percentual da segunda perda de massa das matrizes funcionalizadas em relação às modificadas sugere que houve um acréscimo de cadeia orgânica sobre as últimas, que deve estar relacionada à efetiva imobilização do grupo tiol nas matrizes modificadas. Esses resultados estão resumidos na Tabela 5.7. Na Figura 5.25 são mostrados os eventos de perda de massa através da derivada da curva termogravimétrica da matriz HMS-3NS.

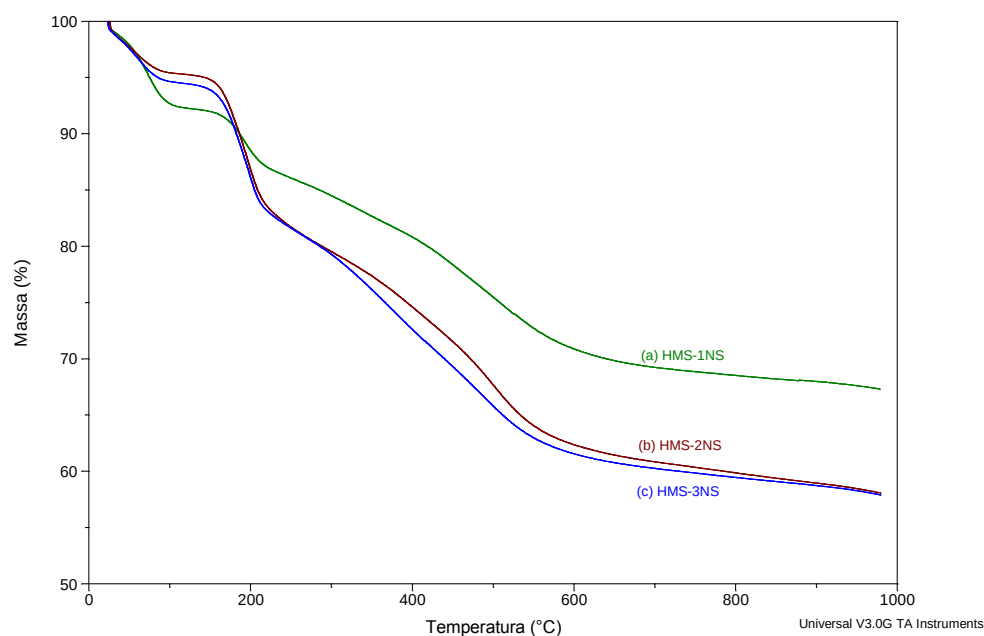


Figura 5.24 - Curvas termogravimétricas das sílicas HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico HMS-1NS (a), HMS-2NS (b) e HMS-3NS (c).

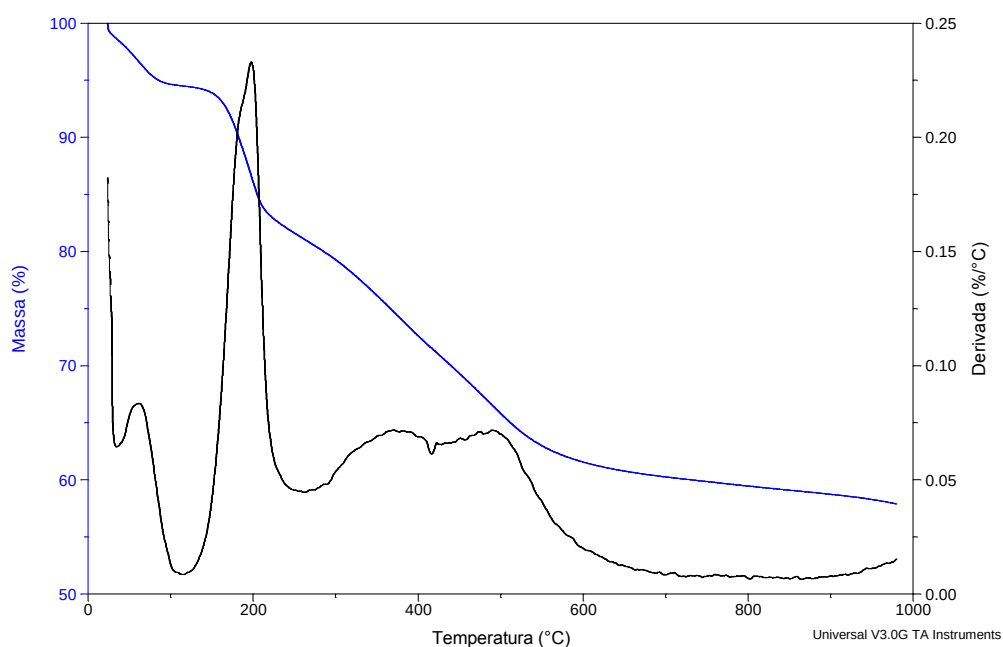


Figura 5.25 - Curva termogravimétrica e derivada para a amostra HMS-3NS.

Tabela 5.7 - Percentuais das perdas de massa (Δm) obtida a partir das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) das sílicas HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico.

Superfície	Δm (%)	ΔT (°C)	Atribuição
HMS-1NS	6,8	29 – 110	Água adsorvida
	22,0	150 – 650	Grupo orgânico
	1,8	650 – 900	Condensação de grupos silanóis
HMS-2NS	3,5	29-95	Água adsorvida
	32,7	140 – 600	Grupo orgânico
	3,4	600 – 900	Condensação de grupos silanóis
HMS-3NS	4,3	29 – 95	Água adsorvida
	32,6	140-600	Grupo orgânico
	2,7	600-900	Condensação de grupos silanóis

As matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto apresentam curvas termogravimétricas bastante similares e também três regiões distintas de perda de massa ao longo do eixo de temperatura, conforme a Figura 5.26. A segunda perda de massa dividida em dois eventos, com alto valor percentual de 44,5; 46,5 e 50,5 para as matrizes HMS-1Nets, HMS-2Nets e HMS-3Nets, respectivamente, demonstram que a molécula de etilenossulfeto foi efetivamente imobilizada nas matrizes modificadas. A derivada da curva termogravimétrica da matriz HMS-2Nets ilustra os eventos de perda de massa, conforme mostra a Figura 5.27. A Tabela 5.8 resume esses resultados.

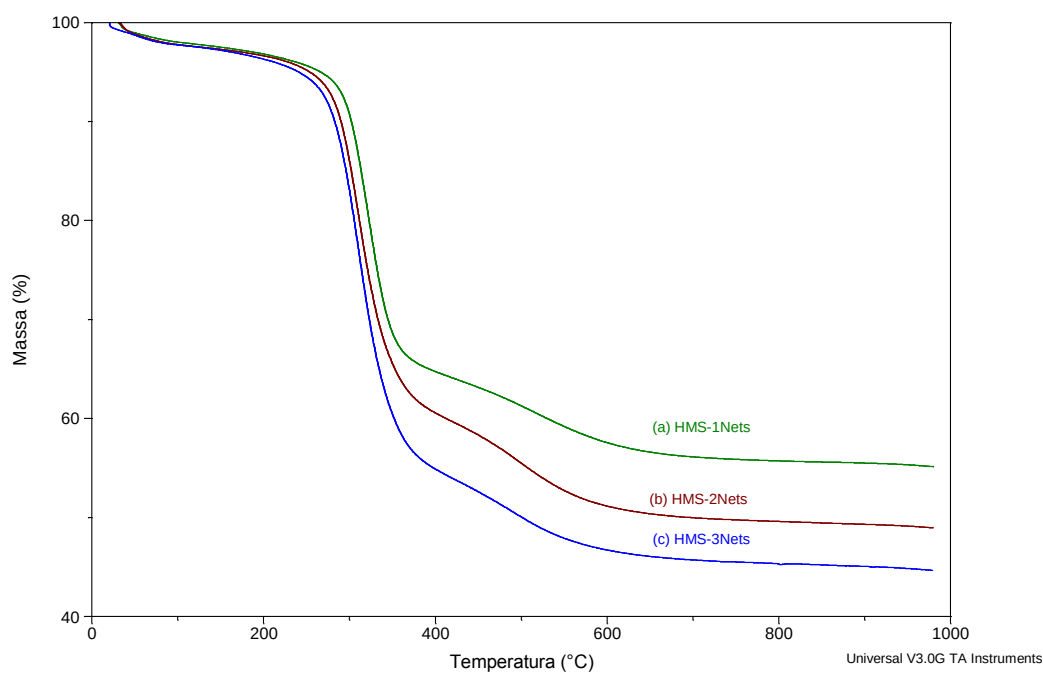


Figura 5.26 - Curvas termogravimétricas das sílicas HMS funcionalizadas com etilenossulfeto HMS-1Nets (a), HMS-2Nets (b) e HMS-3Nets (c).

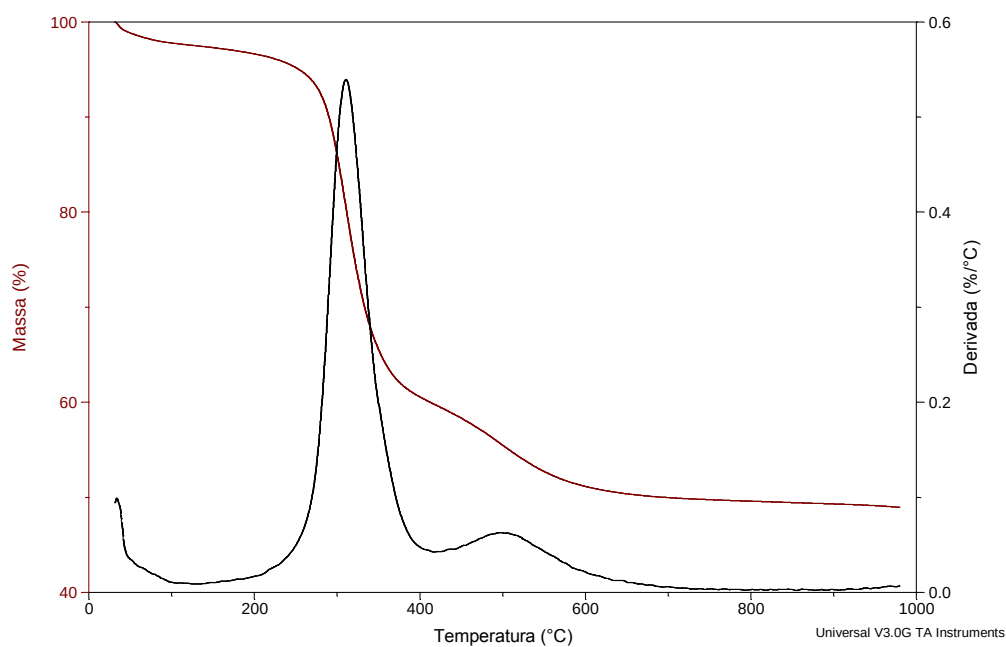


Figura 5.27 - Curva termogravimétrica e derivada para a amostra HMS-2Nets.

Tabela 5.8 - Percentuais das perdas de massa (Δm) obtida a partir das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) das sílicas HMS funcionalizadas com etilenossulfeto.

Superfície	Δm (%)	ΔT (°C)	Atribuição
HMS-1Nets	1,6	33 – 100	Água adsorvida
	44,5	150 – 625	Grupo orgânico
	1,5	625 – 900	Condensação de grupos silanóis
HMS-2Nets	1,7	36 – 96	Água adsorvida
	46,5	170 – 635	Grupo orgânico
	1,2	635 – 900	Condensação de grupos silanóis
HMS-3Nets	1,7	24 – 92	Água adsorvida
	50,5	165 – 610	Grupo orgânico
	1,5	610 – 900	Condensação de grupos silanóis

Para as amostras da série HMS modificadas com os silanos contendo um, dois ou três átomos de nitrogênio e funcionalizadas com ácido tioglicólico ou etilenossulfeto, foi observada ainda uma boa correlação entre a perda de massa orgânica e o teor de grupos orgânicos ancorados, expressos em termos do número de átomos de carbono presentes na cadeia orgânica. A Figura 5.28 mostra a relação entre as perdas de massa correspondentes a matéria orgânica obtidas pelas curvas termogravimétricas no intervalo de 30 a 900°C das sílicas e o número de carbonos das cadeias orgânicas imobilizadas, considerando uma única cadeia de cada ligante. Esses dados sugerem a efetividade de cada etapa de reação e estão de acordo com os resultados obtidos pela análise elementar. Além disso, a alta percentagem de perda de massa verificada para as matrizes funcionalizadas com o etilenossulfeto é mais um indicativo da polimerização dessa molécula.

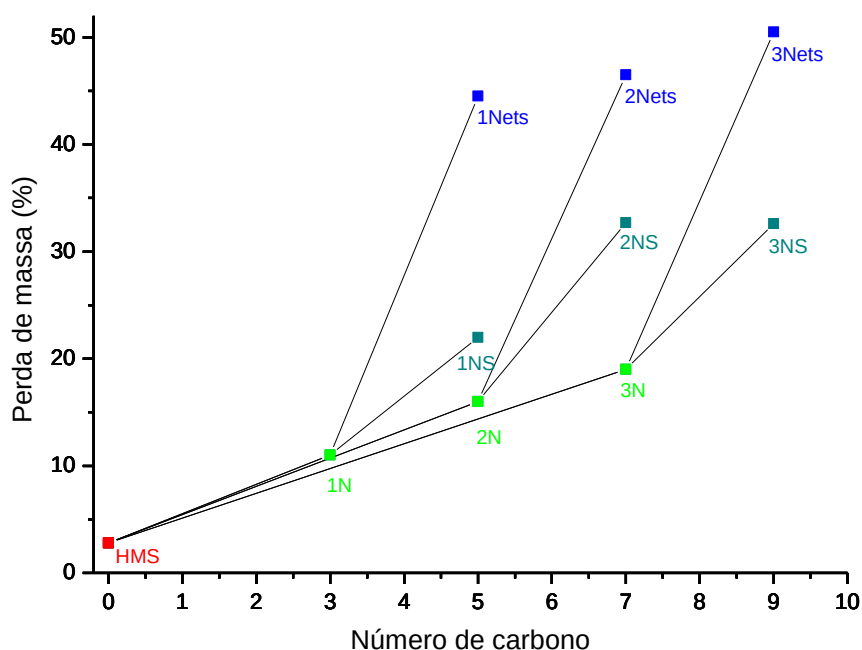


Figura 5.28 - Relação entre a perda de massa orgânica e o número de átomos carbonos das cadeias orgânicas ancoradas a matriz HMS.

Na Figura 5.29, são apresentadas as curvas termogravimétricas das matrizes MCM-41 modificadas com aminopropil e funcionalizada com ditiocarbamato. Os perfis das curvas termogravimétricas das amostras são bastante semelhante diferenciando-se, sutilmente, uma da outra apenas em relação à percentagem de perda de água. Inicialmente foi detectada uma perda de massa de aproximadamente 10% relativa à perda de água adsorvida fisicamente às amostras no intervalo de temperatura de 40 a 150 °C. Depois foi verificada uma segunda perda de massa, dividida em dois eventos, associada à complexa decomposição das cadeias orgânicas ancoradas nas matrizes e também à co-condensação dos grupos silanóis que ocorre em altas temperaturas. As perdas foram de aproximadamente 20 e 21% para as amostras modificada e funcionalizada, respectivamente. A derivada da curva termogravimétrica da matriz funcionalizada ilustra os eventos de perda de massa, conforme mostra a Figura 5.30. A Tabela 5.9 resume as percentagens de perdas e os respectivos intervalos de temperatura.

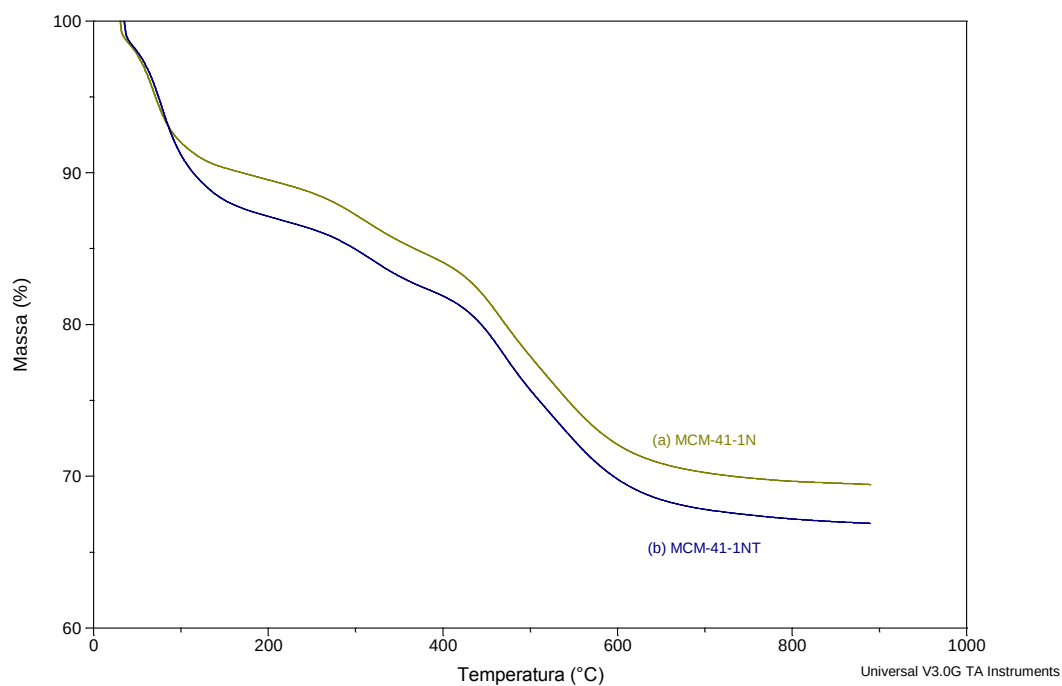


Figura 5.29 - Curvas termogravimétricas das sílicas MCM-41 modificadas com aminopropil (a) e funcionalizada com ditiocarbamato (b).

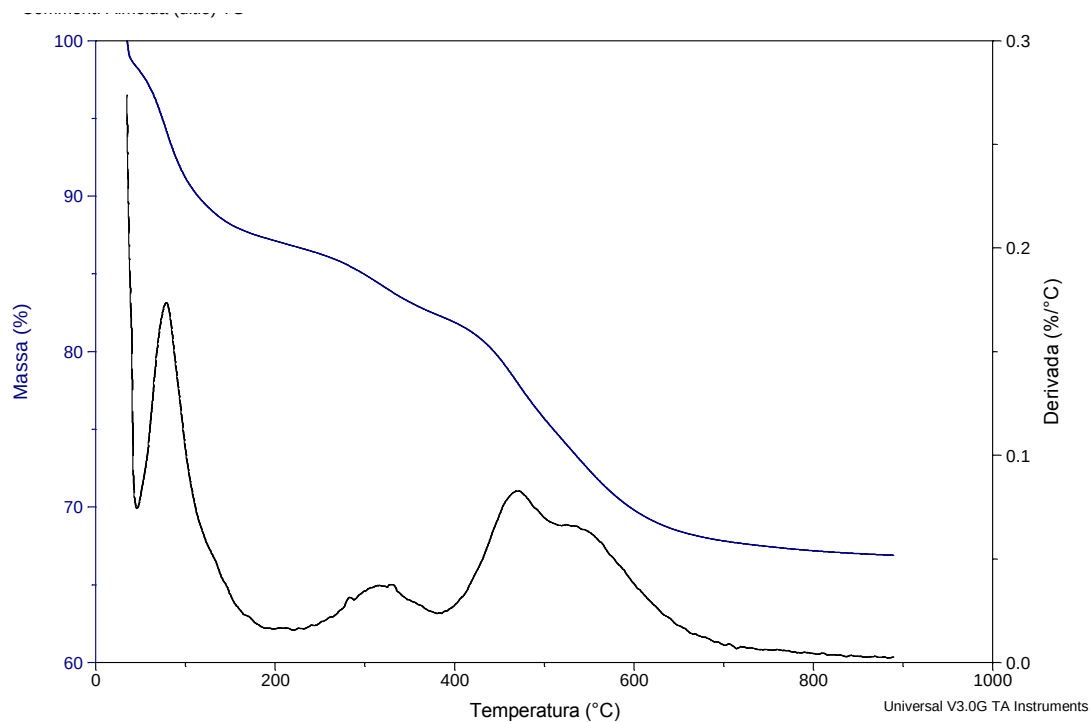


Figura 5.30 - Curva termogravimétrica e derivada para a amostra MCM-41-1NT.

Tabela 5.9 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica MCM-41 modificada (MCM-41-1N) e funcionalizada (MCM-41-1NT).

Superfície	Δm (%)	ΔT (°C)
MCM-41-1N	8,2	40 – 150
	20,0	150 – 800
MCM-41-1NT	10,2	40 – 150
	21,0	150 – 800

5.2.5 – Adsorção de nitrogênio

Os resultados de área superficial, diâmetro e volume de poro das matrizes HMS modificadas e funcionalizadas foram determinados por medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio e seus valores comparados aos obtidos para a HMS pura. Esses dados são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Parâmetros físicos das sílicas mesoporosas mensurados por isotermas de adsorção-dessorção de N_2 .

Sílica	S_{BET} (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_p (nm)
HMS-0	573	1,15	5
HMS-1N	-	-	-
HMS-2N	117	0,14	17
HMS-3N	181	0,17	15
HMS-1NS	-	-	-
HMS-2NS	14	0,08	27
HMS-3NS	12	0,10	37
HMS-1Nets	33	0,12	17
HMS-2Nets	13	0,12	34
HMS-3Nets	53	0,14	9

Conforme mostra a Tabela 5.10, depois da modificação e funcionalização da matriz HMS, ocorreu uma diminuição na área superficial das matrizes. Este fato pode ser facilmente interpretado considerando a presença dos grupos organosilanos na superfície da sílica e subsequente incorporação dos ligantes ácido tioglicólico ou etilenossulfeto, o que provoca um impedimento ao acesso das moléculas de nitrogênio aos poros da sílica durante a medida de adsorção.

É possível perceber ainda que o volume de poro das matrizes também varia inversamente proporcional ao aumento da incorporação de grupos orgânicos pendentes. Assim, o acréscimo de cadeias orgânicas às matrizes leva ao preenchimento dos poros e, portanto, provoca a redução do volume de poro e da área superficial. Em contrapartida, o diâmetro de poro é aumentado, com exceção da amostra da matriz HMS-3Nets.

As Figuras 5.31 a 5.33 mostram as isotermas de adsorção-dessorção das matrizes modificadas e funcionalizadas. Todas as isotermas classificam-se como isotermas características de materiais mesoporosos. Comparando a Figura 5.31a com as Figuras 5.31b, 5.32 e 5.33 observa-se que a histerese praticamente desaparece para as matrizes modificadas e funcionalizadas. Este comportamento pode ser atribuído à diminuição no volume de poro depois das etapas de ancoramento dos grupos orgânicos (PERÉZ-QUINTANILLA et al., 2006a). Além disso, o volume de nitrogênio adsorvido associado a todas as isotermas diminui com a incorporação das cadeias orgânicas, comparando com a sílica HMS pura, cujo volume adsorvido foi $700 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Essas Figuras mostram ainda gráficos inseridos que representam as curvas de distribuição de tamanhos de poros. As curvas das matrizes modificadas e funcionalizadas apontam para distribuições com caráter heterogêneo em larga faixa de diâmetro de poro, extrapolando a escala meso. Este fato indica o preenchimento dos mesoporos com os grupos orgânicos e ampliação de outros. Além disso, embora tenha havido diminuição dos mesoporos, os poros próximos a 2 nm talvez não tenham sido alcançados pela funcionalização.

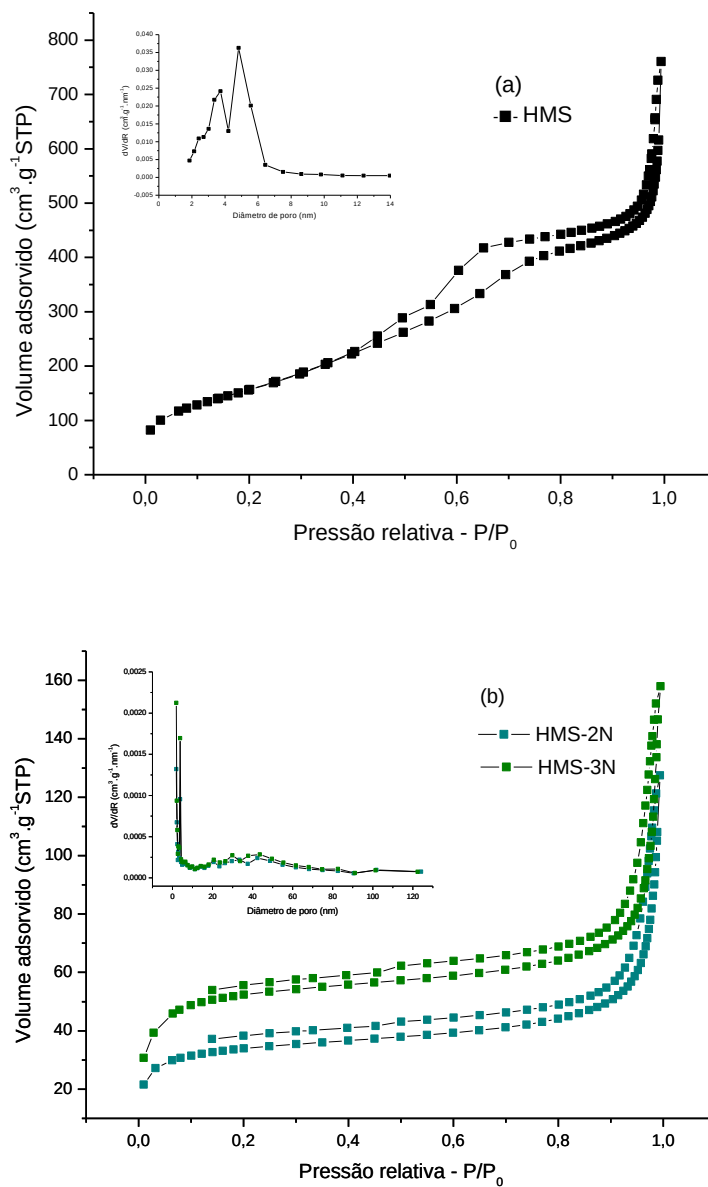


Figura 5.31 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras das matrizes HMS: pura (a) e modificadas (b). Em destaque as curvas de distribuições de diâmetro de poro segundo o método BJH.

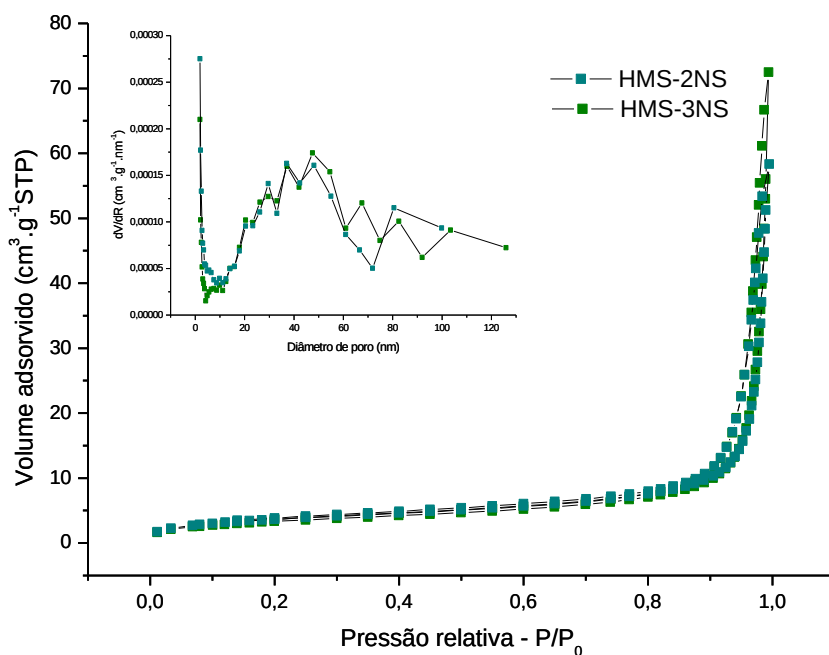


Figura 5.32 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras das matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico. Em destaque as curvas de distribuições de diâmetro de poro segundo o método BJH.

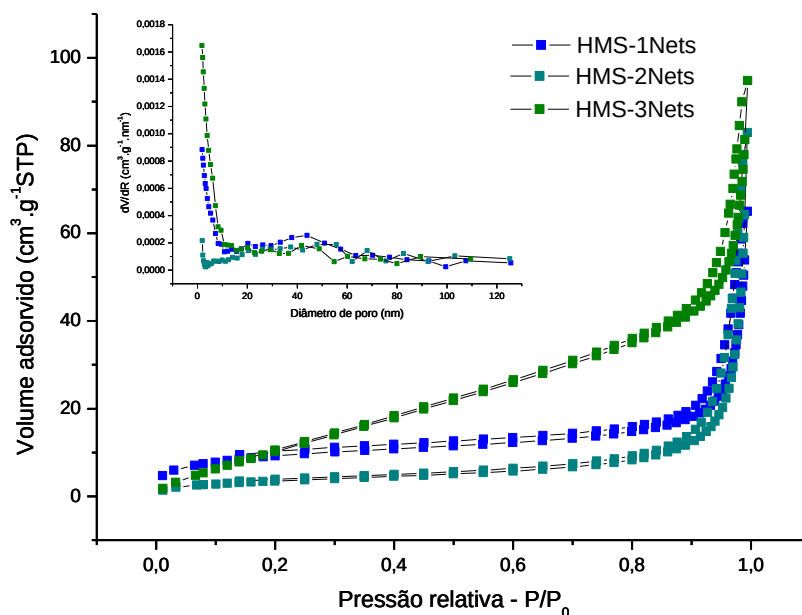


Figura 5.33 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras das matrizes HMS funcionalizadas com etilenossulfeto. Em destaque as curvas de distribuições de diâmetro de poro segundo o método BJH.

5.2.6 - Difratometria de Raios X

Na Figura 5.34 são mostrados os difratogramas das amostras de HMS pura e modificadas com os silanos nitrogenados 1N, 2N e 3N. É possível observar que o ancoramento do organosilano na mesoestrutura da HMS causa uma diminuição significativa na intensidade das reflexões. O sinal de reflexão em 2θ igual a $1,5^\circ$ correspondente ao plano de difração 100 que aparece na HMS pura quase desaparece nas amostras modificadas. A diminuição na intensidade da reflexão indica o contraste causado pelo enxerto do grupo orgânico na estrutura da sílica (MERCIER E PINNAVAIA, 1998).

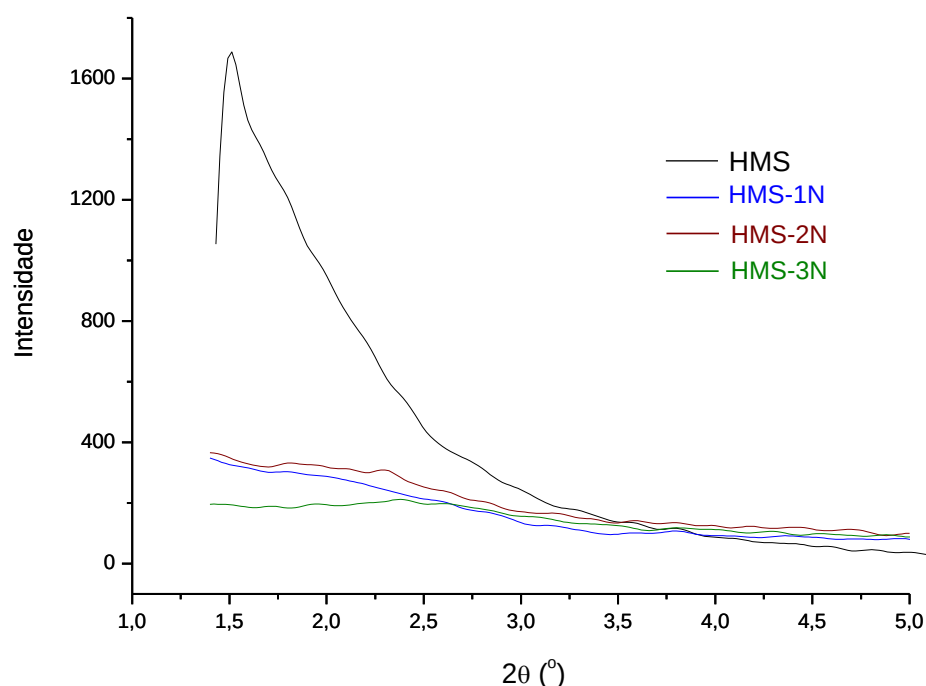


Figura 5.34 – Difratogramas de raios X das amostras da matrizes HMS pura e modificadas com os silanos nitrogenados.

Para as amostras funcionalizadas com ácido tioglicólico e etilenossulfeto, a diminuição na intensidade da reflexão foi ainda mais proeminente, por isso os difratogramas não foram apresentados. Esse efeito foi atribuído à grande quantidade de grupo orgânico ancorado na

mesoestrutura da sílica (MERCIER E PINNAVAIA, 1998), conforme mostra os dados de análise elementar, Tabela 5.2.

Na Figura 5.35, são mostrados os difratogramas das amostras de MCM-41 pura, modificada com aminopropil e funcionalizada com ditiocarbamato. É possível verificar que o estreito sinal em $2\theta = 2,0^\circ$ teve sua intensidade reduzida após o processo de modificação e funcionalização, enquanto os sinais em $2\theta = 3,7$ e $4,2^\circ$ desapareceram completamente. Este fato indica que com o processo de modificação e funcionalização da matriz provocou desordem na estrutura da MCM-41.

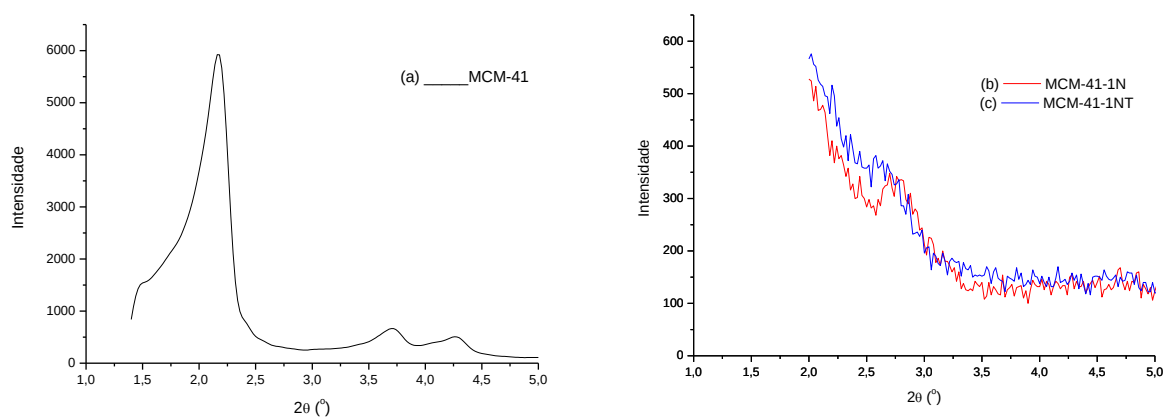


Figura 5.35 – Difratogramas de raios X das amostras da matrizes MCM-41 pura (a), modificada (b) e funcionalizada (c).

5.3 – Aplicações adsorventes das matrizes funcionalizadas

As matrizes de sílica HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico ou etilenossulfeto foram aplicadas como adsorvente para remoção de metais pesados em solução aquosa. A matriz MCM-41 não foi aplicada em virtude do baixo grau de funcionalização encontrado para a molécula de dissulfeto de carbono. Nesta seção serão discutidos os resultados dos experimentos de adsorção.

5.3.1 – Testes prévios de adsorção

Superfícies organofuncionalizadas com moléculas contendo sítios ativos de nitrogênio e enxofre são potencialmente favoráveis para utilização como ligantes na adsorção de cátions metálicos de chumbo, cobalto, cádmio, cobre, níquel; segundo a relação de moleza e dureza de ácidos e bases proposta por Pearson, que estabelece empiricamente que ácidos duros coordenam-se preferencialmente a bases duras e ácidos moles a bases moles (FARIAS, 2005). Nessa perspectiva com o objetivo de verificar a capacidade de adsorção das matrizes HMS funcionalizadas frente a esses cátions metálicos, foram feitos alguns testes prévios de adsorção.

A capacidade de extração desses metais foi determinada levando-se em consideração o efeito do tempo de contato, no intervalo de 0 a 120 min, a partir da utilização de soluções aquosas de nitrato de cádmio, cobalto, cobre, níquel ou chumbo a 10^{-2} mol/L.

Nas Figuras 5.36 a 5.40 estão as curvas de adsorção dos cátions metálicos Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente, em função do tempo, nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico ou etilenossulfeto.

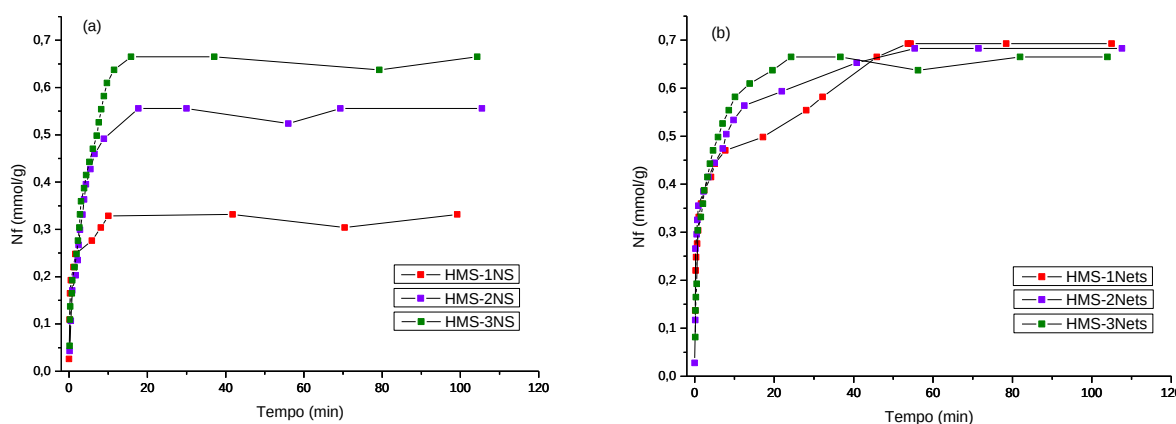


Figura 5.36 - Isotermas de tempo para retenção de Cd^{2+} na concentração de 10^{-2} mol/L a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com (a) ácido tioglicólico e (b) etilenossulfeto.

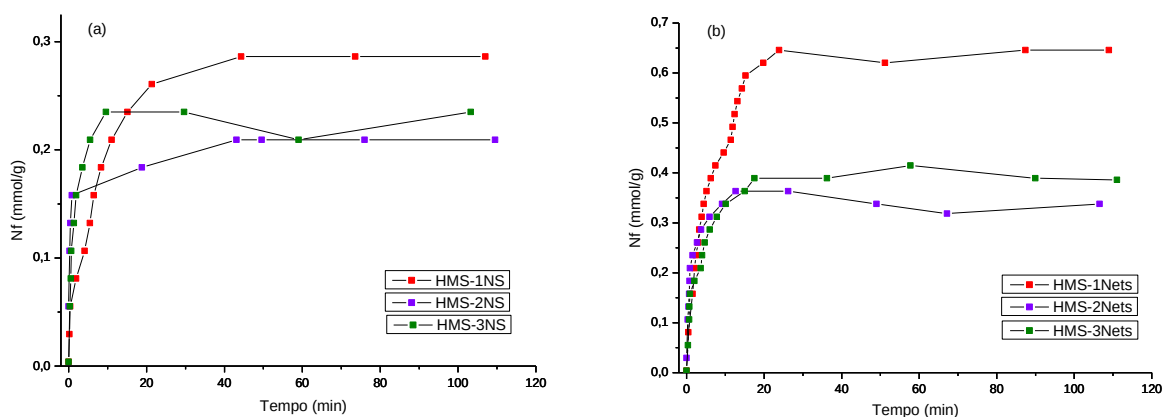


Figura 5.37 - Isotermas de tempo para retenção de Co^{2+} na concentração de 10^{-2} mol/L a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (a) ou etilenossulfeto (b).

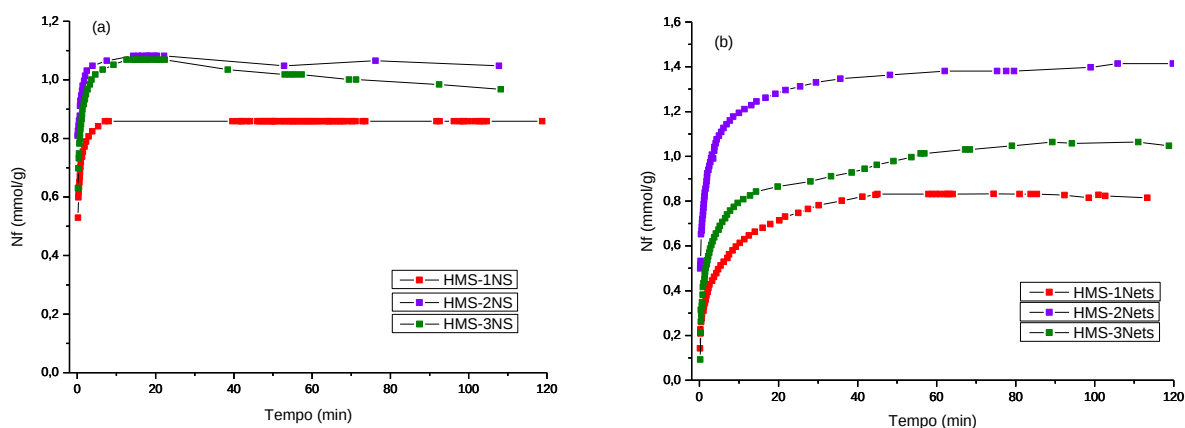


Figura 5.38 - Isotermas de tempo para retenção de Cu^{2+} na concentração de 10^{-2} mol/L a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (a) ou etilenossulfeto (b).

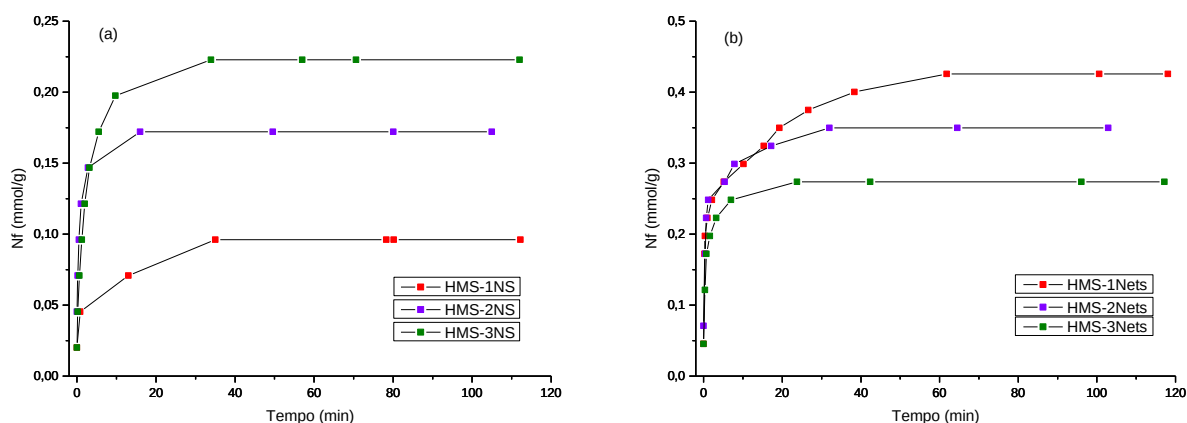


Figura 5.39 - Isotermas de tempo para retenção de Ni^{2+} na concentração de 10^{-2} mol/L a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (a) ou etilenossulfeto (b).

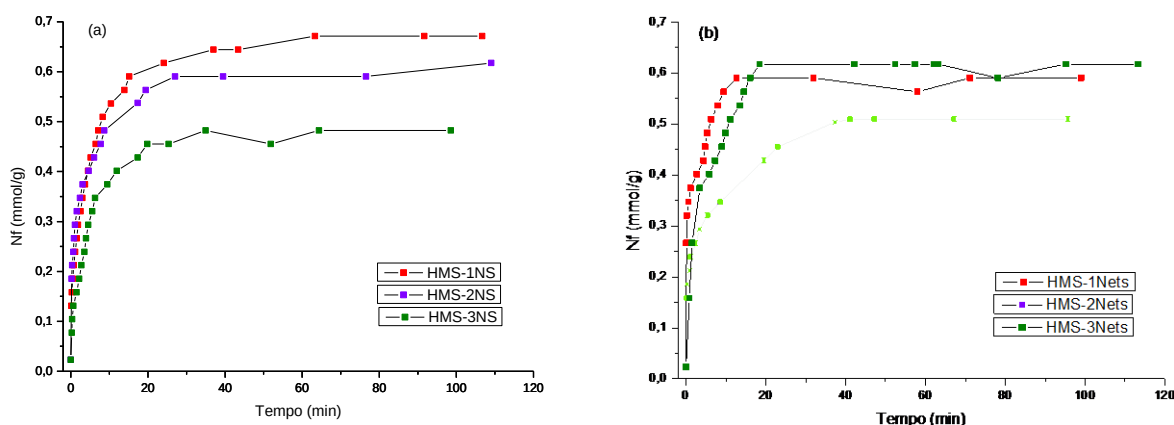


Figura 5.40 - Isotermas de tempo para retenção de Pb^{2+} na concentração de 10^{-2} mol/L a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (a) ou etilenossulfeto (b).

Conforme as isotermas de tempo, observa-se que todas as matrizes atingem o equilíbrio de adsorção após um tempo de contato bastante curto, sendo inferior a 20 min para as matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico e em aproximadamente 40 min para as matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto. O equilíbrio alcançado é atribuído à formação de complexos entre o cátion metálico e a superfície adsorvente

através de coordenações dos pares de elétrons disponíveis nas cadeias orgânicas ancoradas ao esqueleto inorgânico.

Os resultados de adsorção obtidos a partir das isotermas de tempo estão resumidos na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Resultados da adsorção obtida nos testes prévios para verificar o comportamento das matrizes HMS funcionalizadas frente aos diferentes cátions metálicos a 25 °C.

MATRIZ	N _f (mmol/g) do cátion				
	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺
HMS-1NS	0,331	0,286	0,859	0,098	0,671
HMS-2NS	0,581	0,209	1,082	0,172	0,617
HMS-3NS	0,665	0,235	1,069	0,222	0,482
HMS-1Nets	0,692	0,645	0,831	0,425	0,590
HMS-2Nets	0,637	0,333	1,381	0,349	0,509
HMS-3Nets	0,665	0,389	1,013	0,273	0,617

Analisando-se a Tabela 5.11, observa-se que as matrizes funcionalizadas apresentam comportamentos distintos frente aos cátions metálicos estudados. A tendência à interação ocorre em maior extensão quando as espécies são semelhantes considerando a interação ácido-base relacionada à moleza e dureza das espécies envolvidas.

Verifica-se uma diferença considerável na capacidade de adsorção para os cátions Ni²⁺ e Co²⁺ que, de maneira geral, apresentam menores valores de N_f para todas as matrizes estudadas. Pode-se inferir que a tendência à interação ocorre em menor extensão para esses cátions em virtude do grau de dureza ser maior para eles que para os demais (FONSECA E AIROLDI, 1999). Embora as matrizes adsorventes incorporem centros básicos duros e moles, os grupos mais externos ancorados as matrizes são aqueles derivados de enxofre, que tratam-se de centros básicos moles.

Este comportamento pode estar associado também ao grande volume de hidratação destes cátions que bloqueia a superfície adsorvente

e conseqüentemente causa decréscimo na quantidade de cátions adsorvidos (DIAS FILHO et al., 2007). Na Tabela 5.12 são apresentados os valores de volume de hidratação para os cátions estudados.

Tabela 5.12 - Valores de volume de hidratação de cátions metálicos.

Cátion metálico	V_{hid} (cm³/mol)^a
Cd ²⁺	173,2
Co ²⁺	169,6
Cu ²⁺	147,8
Ni ²⁺	169,6
Pb ²⁺	143,4

^a(MARCUS, 1985).

Quanto ao cátion Cd²⁺, embora este íon apresente grande volume de hidratação, as matrizes adsorventes demonstraram boa capacidade de adsorção. Este comportamento justifica-se pela moleza inerente a essa espécie.

Os cátions Cu²⁺ e Pb²⁺ são classificados como intermediários segundo a classificação de Pearson, com maior tendência para sítios moles. As matrizes apresentaram bons resultados de capacidades de adsorção para esses cátions (LEE et al., 2001; LEE et al., 2011), sobretudo o cobre. O cobre apresentou a mesma sequência de adsorção em ambas as séries de matrizes. A capacidade máxima de adsorção verificada para a série funcionalizada com ácido tioglicólico foi: 0,859; 1,082 e 1,069 mmol g⁻¹ enquanto para a série funcionalizada com etilenossulfeto foi: 0,831, 1,381 e 1,013 mmol g⁻¹. Dessa forma a sequência de capacidade de adsorção foi HMS-1NS<HMS-2NS>HMS-3NS, que foi a mesma para a série com etilenossulfeto.

Apesar das superfícies das matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto apresentarem 5,44; 5,55 e 6,06 mmol de enxofre por grama de sílica conforme a Tabela 5.2, a adsorção de cátions nas mesmas foi baixa. Isto se deve ao fato de que nem todos os sítios de adsorção

presentes estão disponíveis de forma regular na superfície do adsorvente, devido à cadeia orgânica pendente ser bastante longa dificultando a difusão do cátion para atingir determinados sítios (AIROLDI e ARAKAKI, 2001).

Com base na melhor capacidade de adsorção das matrizes selecionou-se o metal cobre para um estudo mais detalhado sobre isortemas de adsorção, como será apresentado mais adiante.

5.3.2 – Estudo Cinético

As informações obtidas através das isotermas de tempo possibilitaram o estudo cinético dos cátions Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} sobre as matrizes HMS funcionalizadas. Tal estudo fornece informações relevantes sobre o possível mecanismo de adsorção e diferentes estados de transição no caminho para a formação do complexo adsorbato-adsorvente (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

O estudo cinético foi realizado a partir da aplicação dos modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, representados nas Figuras 5.41 a 5.46 a partir dos gráficos na forma linearizada.

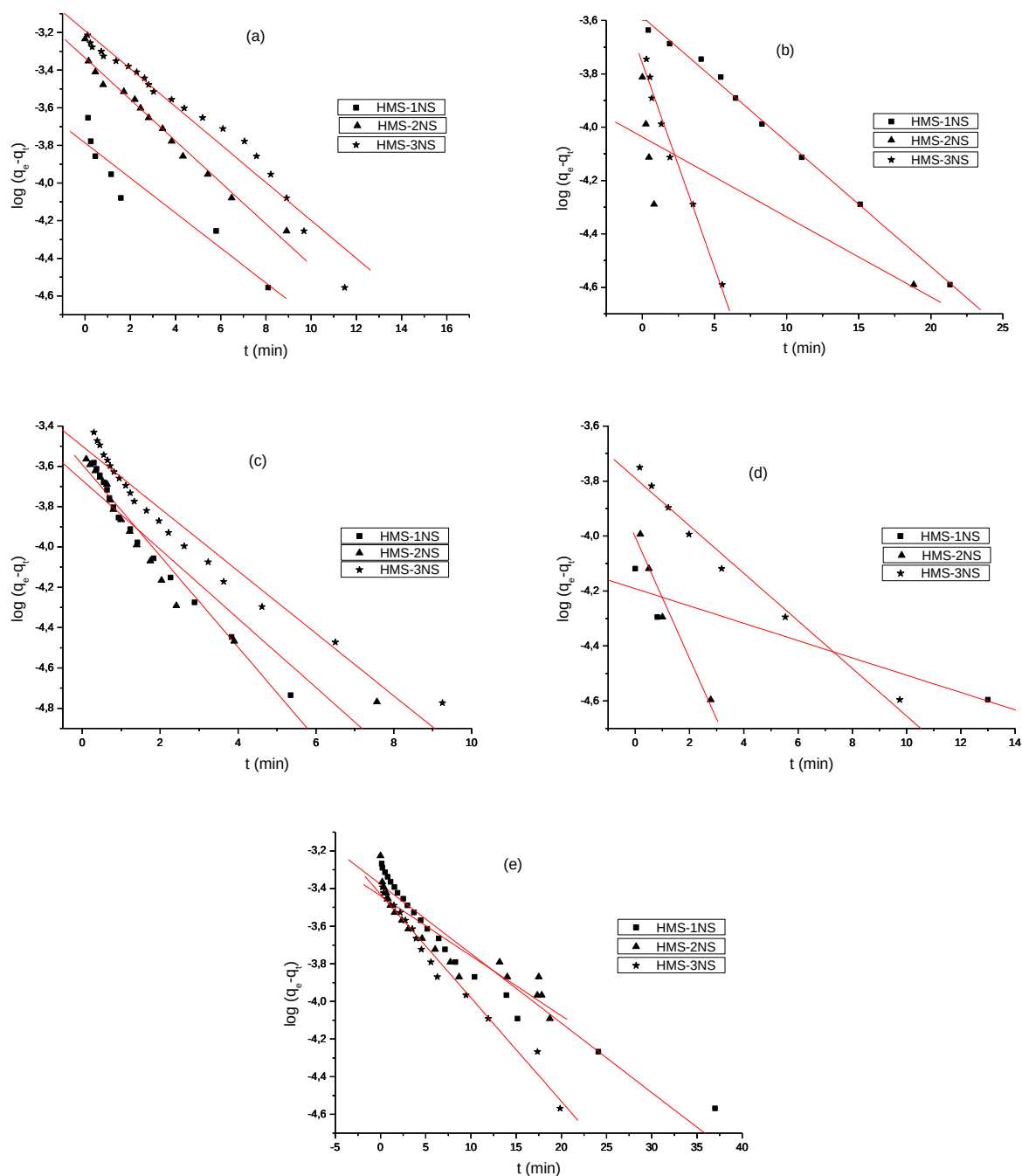


Figura 5.41 – Cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção a 25°C dos cátions Cd²⁺(a), Co²⁺ (b), Cu²⁺ (c), Ni²⁺ (d) e Pb²⁺ (e) nas matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico.

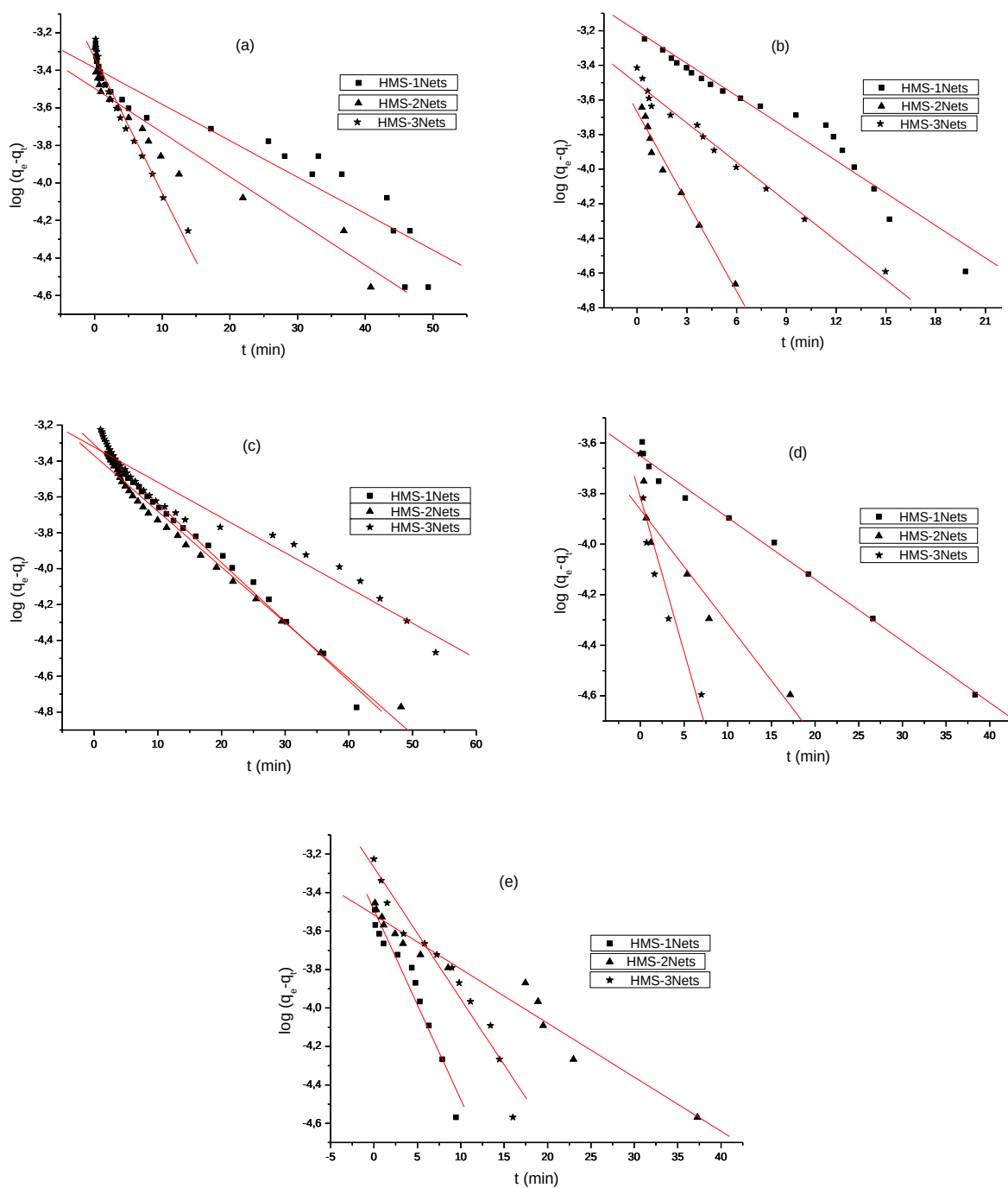


Figura 5.42 – Cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção a 25°C dos cátions Cd²⁺ (a), Co²⁺ (b), Cu²⁺ (c), Ni²⁺ (d) e Pb²⁺ (e) nas matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto.

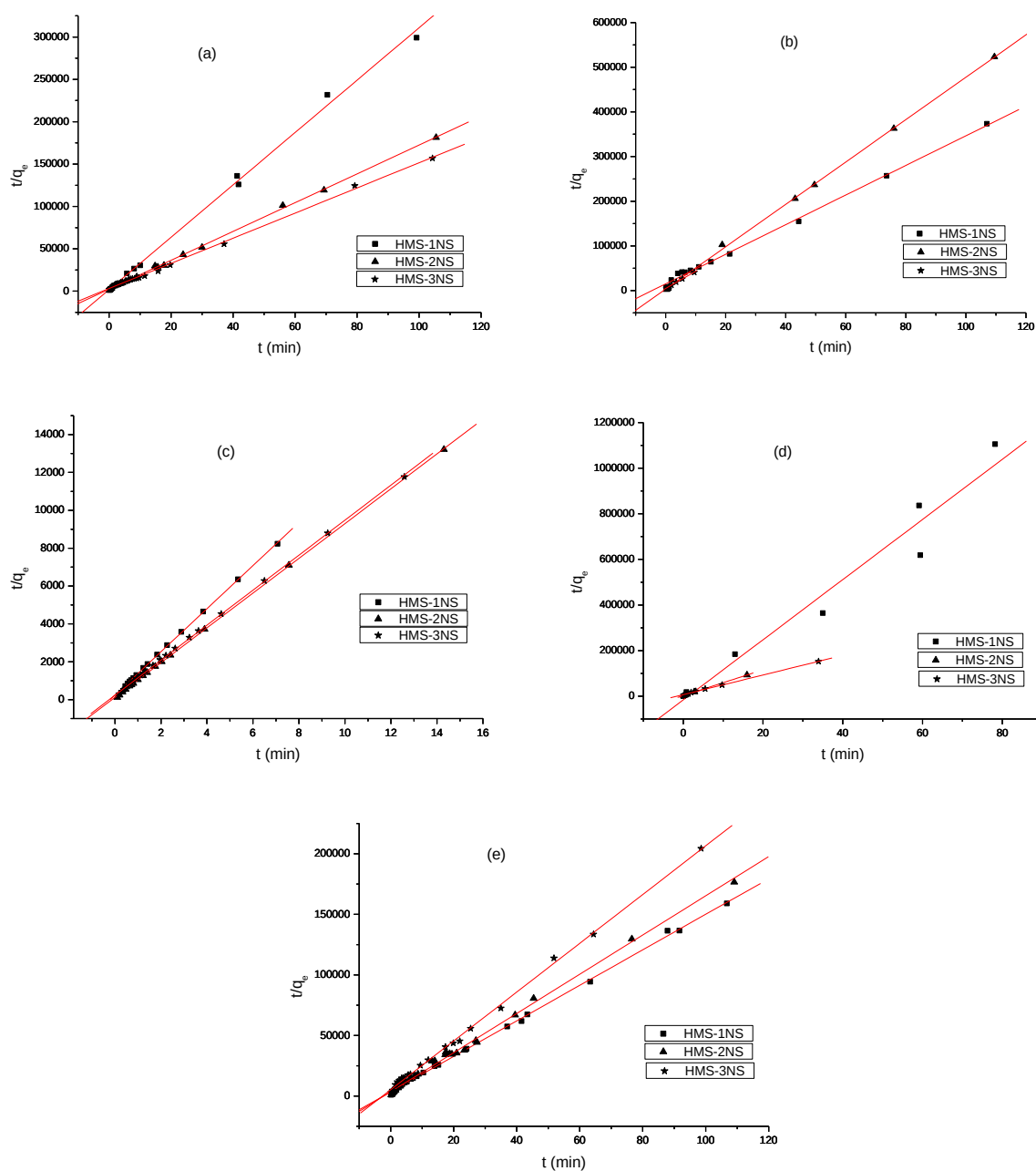


Figura 5.43 – Cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção a 25°C dos cátions Cd²⁺ (a), Co²⁺ (b), Cu²⁺ (c), Ni²⁺ (d) e Pb²⁺ (e) nas matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico.

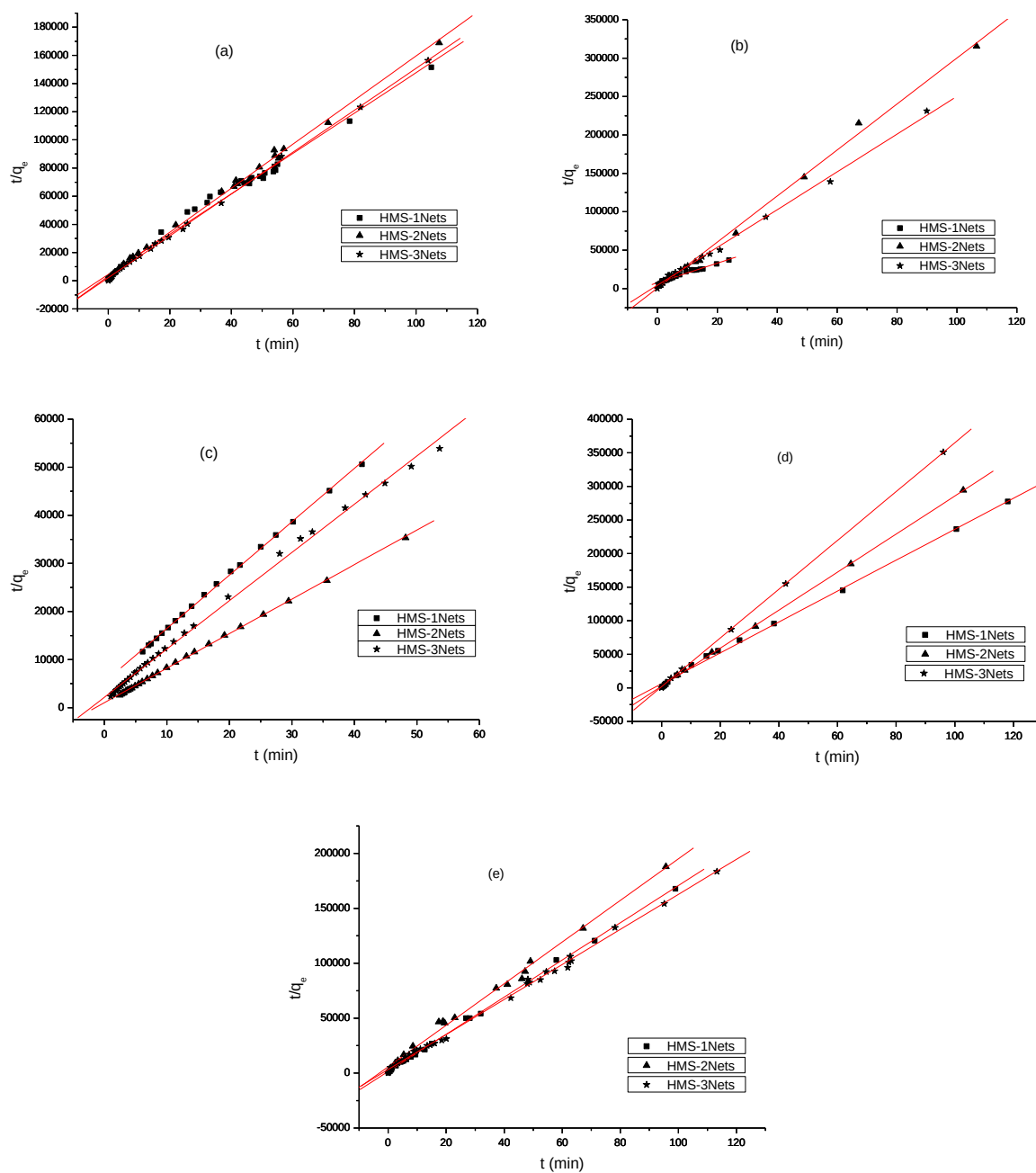


Figura 5.44 – Cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção a 25°C dos cátions Cd^{2+} (a), Co^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Ni^{2+} (d) e Pb^{2+} (e) nas matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto.

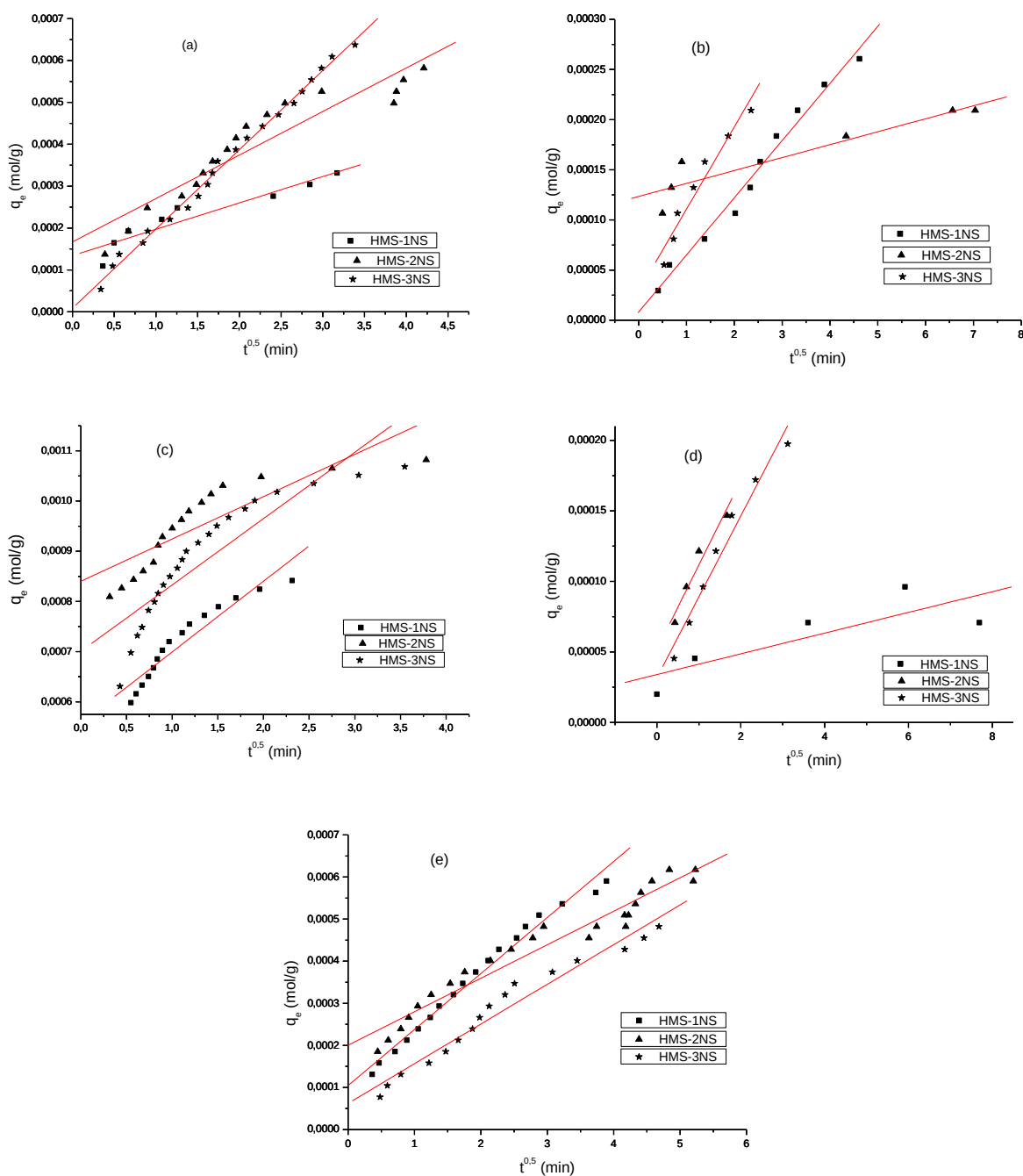


Figura 5.45 – Cinética de difusão intrapartícula para adsorção a 25°C dos cátions Cd^{2+} (a), Co^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Ni^{2+} (d) e Pb^{2+} (e) nas matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico.

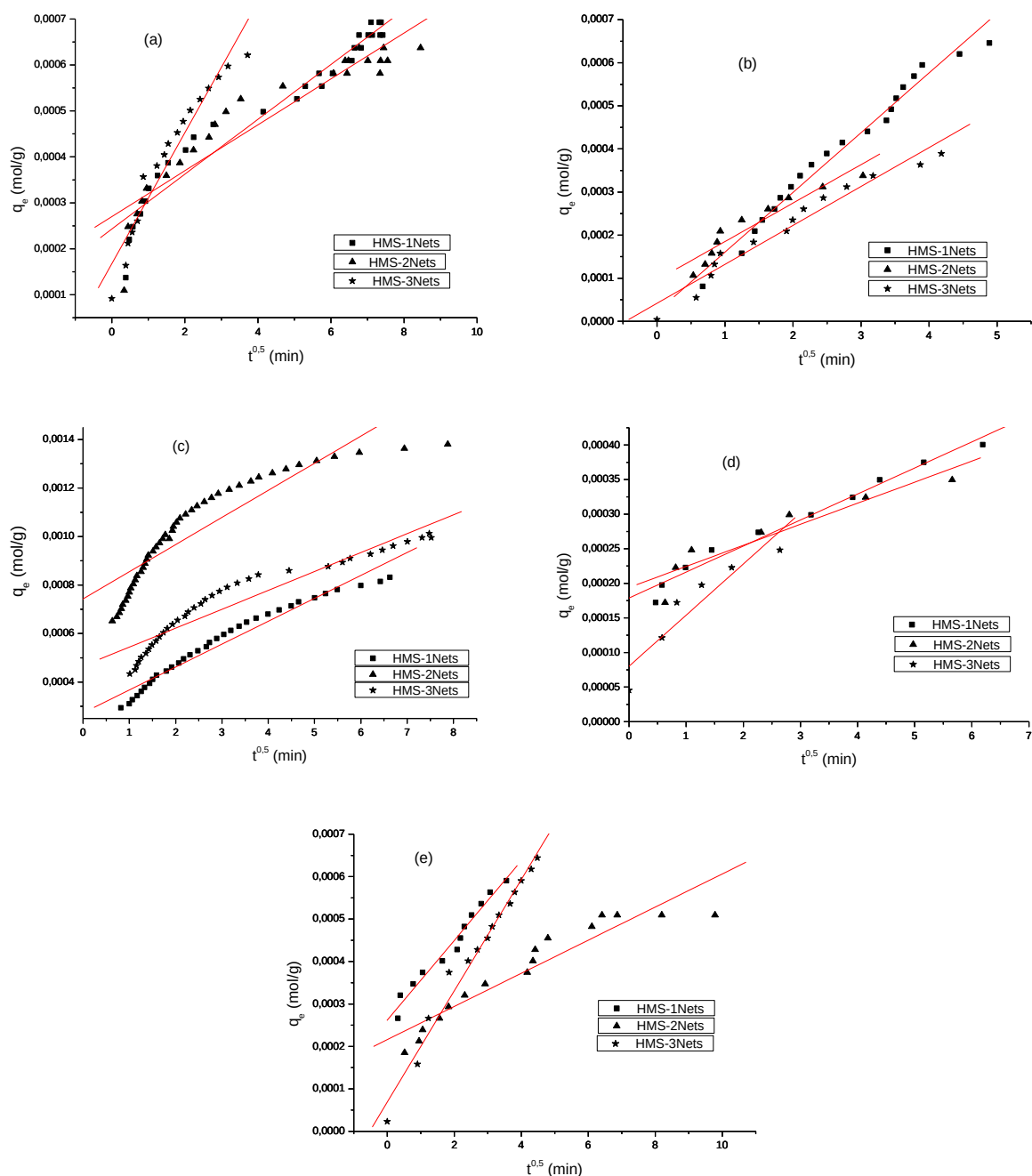


Figura 5.46 – Cinética de difusão intrapartícula para adsorção a 25°C dos cátions Cd^{2+} (a), Co^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Ni^{2+} (d) e Pb^{2+} (e) nas matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto.

Observa-se nitidamente, conforme as Figuras 5.41 e 5.42, 5.45 e 5.46, que os gráficos na forma linearizada dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e difusão intrapartícula não seguem um formato linear mesmo quando são desconsiderados alguns pontos, o que indica

que a adsorção não obedecem a uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem ou difusão intrapartícula. A partir da cinética de primeira ordem, a velocidade de remoção do adsorbato em sistemas sólido/líquido é dependente da capacidade do adsorvente (LAGERGREN, 1898); enquanto na difusão intrapartícula o processo gradual de adsorção controla a velocidade de remoção do adsorbato (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

Os gráficos na forma linearizada dos modelos de reação de pseudo-segunda ordem, Figuras 5.43 e 5.44, evidenciam que a razão tempo/quantidade adsorvida é uma função linear do tempo sugerindo que este modelo seja o mais favorável para a descrição do fenômeno de adsorção dos sistemas estudados (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011). Os processos de adsorção que seguem o modelo de pseudo-segunda ordem apresentam como característica a quimissorção como etapa limitante (HO, 1999).

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir das regressões lineares dos gráficos de cada modelo apresentam-se resumidos nas Tabelas 5.13, 5.14 e 5.15.

Tabela 5.13 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem dos cátions divalentes Cd, Co, Cu, Ni e Pb a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (NS) e etilenossulfeto (Nets).

Pseudo-primeira ordem	HMS-1NS	HMS-2NS	HMS-3NS	HMS-1Nets	HMS-2Nets	HMS-3Nets
Cádmio						
k_1 (min ⁻¹)	0,214	0,145	0,232	0,045	0,054	0,172
q_e (mmolg ⁻¹)	0,331	0,581	0,665	0,692	0,637	0,665
q_t (mmolg ⁻¹)	0,144	0,315	0,644	0,367	0,312	0,485
R^2	0,9068	0,8348	0,9588	0,9088	0,9213	0,9588
χ^2	$9,84 \times 10^{-3}$	$9,50 \times 10^{-3}$	$5,60 \times 10^{-4}$	$5,81 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-2}$	$2,13 \times 10^{-3}$
Cobalto						
k_1 (min ⁻¹)	0,108	0,069	0,353	0,143	0,397	0,174
q_e (mmolg ⁻¹)	0,286	0,209	0,235	0,645	0,333	0,389
q_t (mmolg ⁻¹)	0,233	0,067	0,149	0,590	0,193	0,288
R^2	0,9964	0,6909	0,9816	0,9491	0,9736	0,983
χ^2	$3,55 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-2}$	$4,97 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$
Cobre						
k_1 (min ⁻¹)	0,521	0,394	0,357	0,076	0,072	0,045
q_e (mmolg ⁻¹)	0,858	1,082	1,069	0,831	1,381	1,013
q_t (mmolg ⁻¹)	0,240	0,203	0,305	0,472	0,414	0,434
R^2	0,9784	0,8857	0,9477	0,9932	0,9831	0,9455
χ^2	$6,09 \times 10^{-2}$	$2,61 \times 10^{-1}$	$1,35 \times 10^{-1}$	$1,546 \times 10^{-2}$	$1,655 \times 10^{-1}$	$1,171 \times 10^{-1}$
Níquel						
k_1 (min ⁻¹)	0,072	0,507	0,199	0,056	0,104	0,280
q_e (mmolg ⁻¹)	0,096	0,172	0,222	0,425	0,349	0,273
q_t (mmolg ⁻¹)	0,064	0,074	0,138	0,187	0,114	0,132
R^2	0,9026	0,9608	0,9822	0,9896	0,933	0,8902
χ^2	$6,67 \times 10^{-5}$	$9,23 \times 10^{-4}$	$7,80 \times 10^{-4}$	$2,76 \times 10^{-2}$	$1,51 \times 10^{-2}$	$2,24 \times 10^{-3}$
Chumbo						
k_1 (min ⁻¹)	0,084	0,073	0,126	0,227	0,064	0,157
q_e (mmolg ⁻¹)	0,671	0,617	0,482	0,590	0,509	0,617
q_t (mmolg ⁻¹)	0,407	0,272	0,370	0,285	0,304	0,536
R^2	0,9429	0,863	0,9784	0,9413	0,9611	0,9443
χ^2	$1,77 \times 10^{-2}$	$2,72 \times 10^{-2}$	$7,63 \times 10^{-4}$	$2,36 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-3}$	$7,27 \times 10^{-3}$

Tabela 5.14 - Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem dos cátions divalentes Cd, Co, Cu, Ni e Pb a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (NS) e etilenossulfeto (Nets).

Pseudo-segunda ordem	HMS-1NS	HMS-2NS	HMS-3NS	HMS-1Nets	HMS-2Nets	HMS-3Nets
Cádmio						
k_2 (min ⁻¹)	5319	1196	710	462	763	1019
q_e (mmol g ⁻¹)	0,315	0,581	0,665	0,692	0,637	0,665
q_t (mmol g ⁻¹)	0,321	0,580	0,660	0,677	0,628	0,663
R^2	0,9972	0,9992	0,9982	0,9905	0,9976	0,9993
χ^2	$1,11 \times 10^{-4}$	$1,74 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-4}$	$2,10 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-4}$
Cobalto						
k_2 (min ⁻¹)	735	6913	3273	214	1441	1390
q_e (mmol g ⁻¹)	0,286	0,209	0,235	0,645	0,333	0,389
q_t (mmol g ⁻¹)	0,289	0,209	0,230	0,628	0,341	0,387
R^2	0,9968	0,9995	0,9972	0,9819	0,9974	0,997
χ^2	$8,84 \times 10^{-5}$	$8,92 \times 10^{-5}$	$3,22 \times 10^{-6}$	$2,81 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-4}$	$4,97 \times 10^{-5}$
Cobre						
k_2 (min ⁻¹)	5290	7091	3721	230	511	467
q_e (mmol g ⁻¹)	0,858	1,082	1,069	0,831	1,381	1,013
q_t (mmol g ⁻¹)	0,850	1,079	1,060	0,806	1,352	0,957
R^2	0,9998	0,9999	0,9997	0,9992	0,9997	0,9979
χ^2	$5,24 \times 10^{-6}$	$2,85 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-4}$
Níquel						
k_2 (min ⁻¹)	10749	13498	2761	2306	3289	8321
q_e (mmol g ⁻¹)	0,096	0,172	0,222	0,425	0,349	0,273
q_t (mmol g ⁻¹)	0,074	0,172	0,221	0,429	0,336	0,273
R^2	0,9592	0,9998	0,9987	0,9982	0,9998	0,9999
χ^2	$6,80 \times 10^{-6}$	$5,82 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-5}$	$5,02 \times 10^{-8}$	$7,66 \times 10^{-5}$	$3,79 \times 10^{-6}$
Chumbo						
k_2 (min ⁻¹)	628	749	767	1884	628	789
q_e (mmol g ⁻¹)	0,671	0,617	0,482	0,590	0,509	0,617
q_t (mmol g ⁻¹)	0,667	0,601	0,484	0,668	0,511	0,616
R^2	0,999	0,9965	0,9983	0,999	0,9947	0,9974
χ^2	$4,91 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-6}$	$1,16 \times 10^{-4}$	$4,07 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-3}$	$5,55 \times 10^{-5}$

Tabela 5.15 - Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula dos cátions divalentes Cd, Co, Cu, Ni e Pb a 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico (NS) e etilenossulfeto (Nets).

Difusão intra-partícula	HMS-1NS	HMS-2NS	HMS-3NS	HMS-1Nets	HMS-2Nets	HMS-3Nets
Cádmio						
k_{dif} (g/mol.min ^{0,5})	6×10^{-5}	1×10^{-4}	2×10^{-4}	6×10^{-5}	5×10^{-5}	2×10^{-4}
C (mmol.g ⁻¹)	1×10^{-1}	2×10^{-1}	8×10^{-3}	2×10^{-1}	3×10^{-1}	9×10^{-2}
R ²	0,888	0,882	0,994	0,9451	0,919	0,9334
χ^2	$2,63 \times 10^{-3}$	$3,08 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-2}$	$3,10 \times 10^{-3}$
Cobalto						
k_{dif} (g/mol.min ^{0,5})	6×10^{-5}	1×10^{-5}	8×10^{-5}	1×10^{-4}	9×10^{-5}	9×10^{-5}
C (mmol.g ⁻¹)	8×10^{-3}	1×10^{-1}	3×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-1}	4×10^{-2}
R ²	0,9828	0,8739	0,948	0,9778	0,9002	0,9557
χ^2	$1,26 \times 10^{-5}$	$7,86 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-3}$	$9,20 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-4}$
Cobre						
k_{dif} (g/mol.min ^{0,5})	1×10^{-4}	8×10^{-5}	1×10^{-4}	9×10^{-5}	1×10^{-4}	8×10^{-5}
C (mmol.g ⁻¹)	6×10^{-1}	8×10^{-1}	7×10^{-1}	3×10^{-1}	7×10^{-1}	5×10^{-1}
R ²	0,9054	0,745	0,8073	0,9578	0,8136	0,8991
χ^2	$5,52 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-1}$	$1,10 \times 10^{-1}$	$9,56 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-1}$	$3,94 \times 10^{-2}$
Níquel						
k_{dif} (g/mol.min ^{0,5})	7×10^{-6}	6×10^{-5}	6×10^{-3}	4×10^{-5}	3×10^{-5}	7×10^{-5}
C (mmol.g ⁻¹)	3×10^{-2}	5×10^{-2}	3×10^{-2}	2×10^{-1}	2×10^{-1}	8×10^{-2}
R ²	0,6828	0,9477	0,968	0,9788	0,8707	0,8727
χ^2	$3,95 \times 10^{-4}$	$2,33 \times 10^{-4}$	$1,28 \times 10^{-4}$	$5,27 \times 10^{-3}$	$5,91 \times 10^{-3}$	$6,11 \times 10^{-4}$
Chumbo						
k_{dif} (g/mol.min ^{0,5})	1×10^{-4}	8×10^{-5}	9×10^{-5}	9×10^{-5}	4×10^{-5}	1×10^{-4}
C (mmol.g ⁻¹)	1×10^{-1}	2×10^{-1}	6×10^{-2}	3×10^{-1}	2×10^{-1}	7×10^{-2}
R ²	0,9842	0,9484	0,9628	0,972	0,893	0,9779
χ^2	$3,12 \times 10^{-3}$	$6,18 \times 10^{-3}$	$8,56 \times 10^{-4}$	$9,04 \times 10^{-3}$	$9,39 \times 10^{-3}$	$5,02 \times 10^{-4}$

Pode-se observar, comparando as Tabelas 5.13 a 5.15, que o processo de adsorção das matrizes funcionalizadas frente aos cátions Cd²⁺(a), Co²⁺(b), Cu²⁺(c), Ni²⁺(d) e Pb²⁺ apresenta um bom ajuste para o modelo pseudo-segunda ordem indicado pelos valores de R² e χ^2 . Os

coeficientes de correlação lineares, para os gráficos de t/q_e contra o tempo, a partir da lei de velocidade de pseudo-segunda ordem, são superiores a 0,99 para todos os sistemas de adsorção estudados, conforme Tabela 5.14. Uma exceção foi verificada para o metal cobalto na matriz HMS-1Nets, cujo coeficiente de correlação encontrado foi de 0,9819. Entretanto o pequeno valor do χ^2 , $2,81 \times 10^{-5}$, em relação aos χ^2 dos modelos pseudo-primeira ordem e difusão intrapartícula, $1,31 \times 10^{-4}$ e $1,22 \times 10^{-3}$, respectivamente, sugere o bom ajuste deste sistema à reação de pseudo-segunda ordem.

Ainda conforme a Tabela 5.14, para o modelo pseudo segunda ordem, os valores da quantidade adsorvida teoricamente (q_t) concordam com os valores da quantidade máxima adsorvida experimentalmente (q_e), o que corrobora com a boa aplicabilidade do modelo de pseudo segunda ordem para descrever o processo de adsorção dos metais cádmio, cobalto, cobre, níquel e chumbo nas matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico ou etilenosulfeto. Já os resultados de q_t , apresentados nas Tabelas 5.13, não são representativos da cinética de pseudo-primeira ordem, pois estes se afastaram claramente dos dados obtidos de q_e para todos os casos estudados.

Quanto à constante de velocidade de adsorção, k_2 , observando os valores mostrados na Tabelas 5.14, percebe-se de maneira geral que as matrizes que apresentaram os maiores valores de k_2 foram aquelas funcionalizadas com ácido tioglicólico. Portanto, pode-se avaliar que a cinética de adsorção é mais rápida para essas matrizes. Verifica-se também que os sistemas onde a adsorção é mais efetiva não apresentam maiores valores de k_2 , sugerindo que a velocidade não é o único fator a influenciar no processo de adsorção. A eficiência do adsorvente para o metal pode controlar as interações no processo de adsorção (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

5.3.3 - Isotermas de adsorção

5.3.3.1 - Otimização do pH

Foi realizado um estudo para otimizar o valor de pH de maior eficiência no processo de adsorção do metal cobre nas matrizes de sílica HMS funcionalizadas. Os resultados obtidos para cinco valores de pH são mostrados nas Figuras 5.47 e 5.48, em que se observa a quantidade de metal adsorvida N_f (mmol/g) em função do pH.

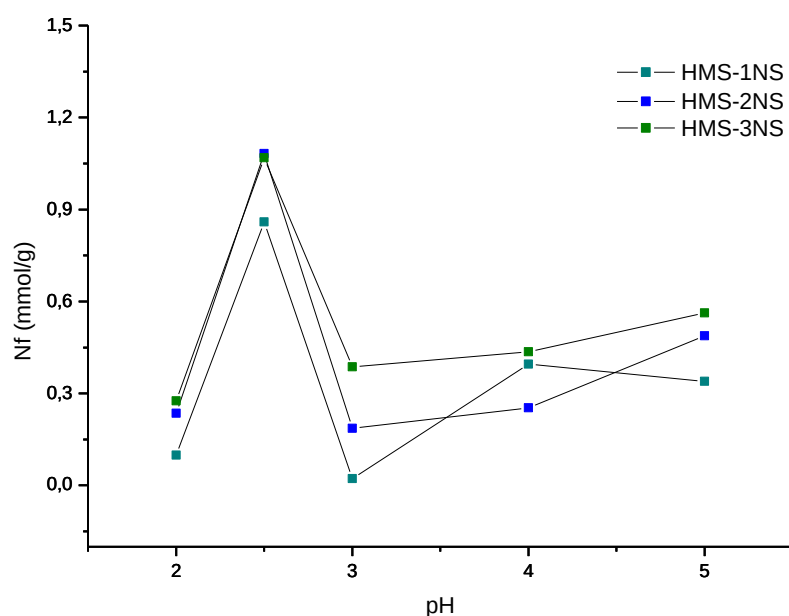


Figura 5.47 - Otimização do pH na adsorção de Cu^{2+} nas matrizes de sílica HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico.

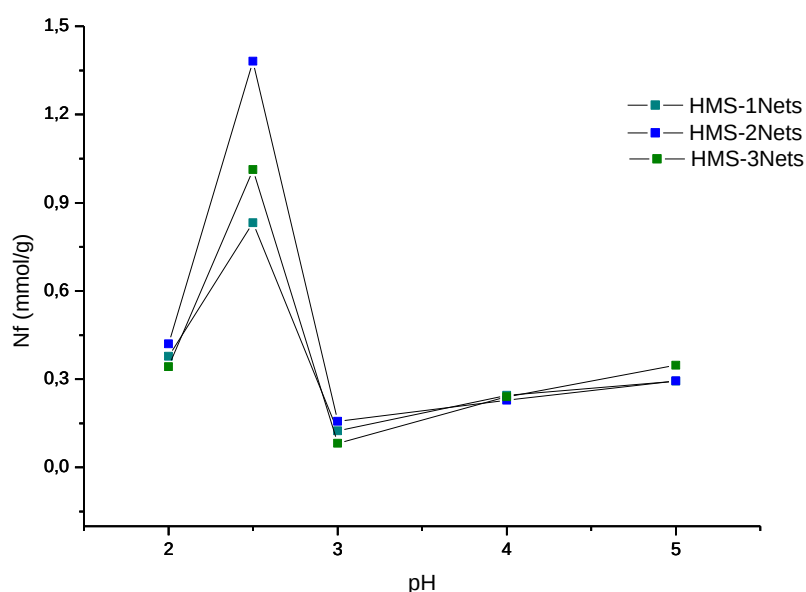


Figura 5.48 - Otimização do pH na adsorção de Cu^{2+} nas matrizes de sílica HMS funcionalizadas com etilenossulfeto.

De maneira geral, observa-se que as curvas obtidas seguem uma tendência definida e o pH 2,5 é o melhor para todas as matrizes funcionalizadas. Este pH foi o da solução preparada apenas com água deionizada dispensando a etapa de ajuste, sendo então este pH escolhido para as demais investigações relacionadas ao íon Cu^{2+} .

Nota-se, ainda, que existe uma ordem de adsorção dependente da matriz funcionalizada, que é a mesma observada nos testes prévios de sondagem dos metais, onde: $\text{HMS-2NS} \geq \text{HMS-3NS} > \text{HMS-1NS}$ e $\text{HMS-2Nets} > \text{HMS-3Nets} > \text{HMS-1Nets}$, conforme Figura 5.47 e 5.48, respectivamente.

5.3.3.2 – Isotermas de concentração

As isotermas de concentração obtidas na faixa de 1 a 10 mmol/L a temperatura de 25 °C são mostradas nas Figuras 5.49 e 5.50 para as matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico e etilenossulfeto,

respectivamente. As isotermas de concentração foram obtidas no pH 2,5 considerando o tempo de contato obtido nas isotermas de tempo.

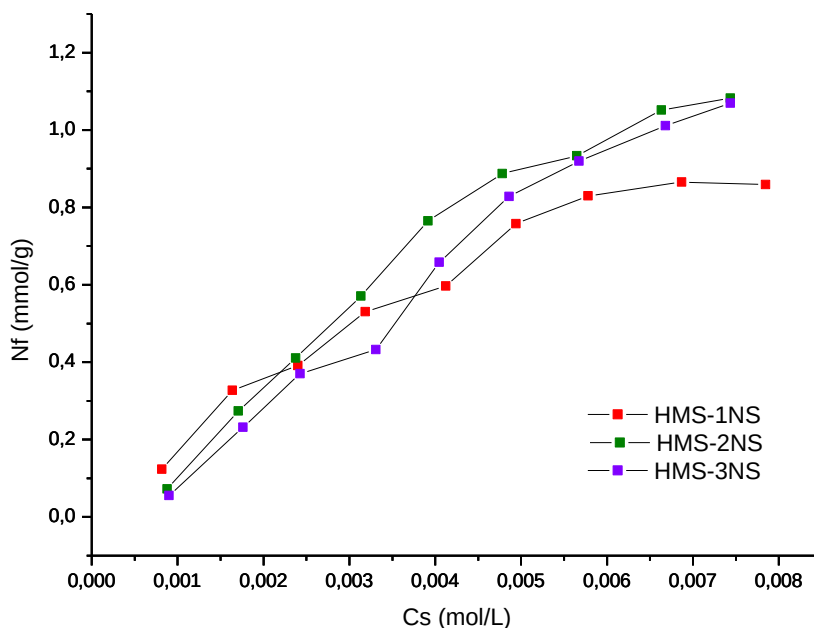


Figura 5.49 - Isotermas de concentração na retenção de Cu^{2+} a 25 °C para as matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico.

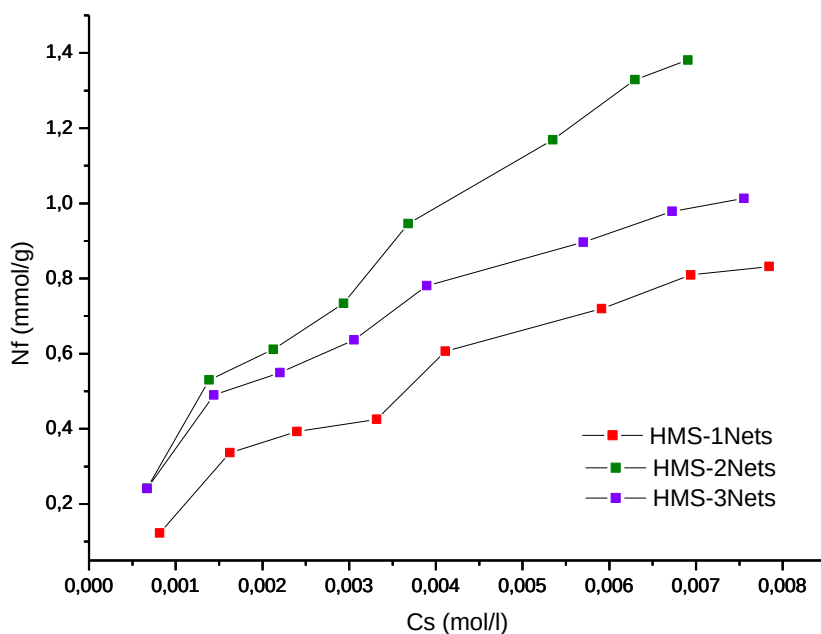


Figura 5.50 - Isotermas de concentração na retenção de Cu^{2+} a 25°C para as matrizes funcionalizadas com etilenossufeto.

As isotermas de adsorção do cátion Cu^{2+} nas seis matrizes seguiram basicamente o mesmo tipo de perfil para todas as matrizes estudadas, conforme as Figuras 5.49 e 5.50, havendo variações apenas na intensidade de adsorção, que está diretamente relacionada com a disponibilidade dos centros básicos de Lewis. O volume de moléculas orgânicas ancoradas à matriz precursora pode gerar um impedimento bloqueando o acesso do metal aos sítios básicos.

As matrizes funcionalizadas HMS que mostraram maiores capacidades de sorção com o metal cobre foram as que contêm dois ou três átomos de nitrogênio. A significativa capacidade de adsorção das matrizes contendo dois grupos nitrogenados em relação às matrizes contendo três grupos é atribuída a efeitos estéricos. Com o aumento da densidade de moléculas imobilizadas, os centros básicos tornam-se mais próximos entre si dificultando o acesso do cátion à superfície adsorvente (LEE et al., 2011).

Com o objetivo de melhor avaliar o processo de adsorção, foi realizado o ajuste das isotermas a quatro modelos físico-químicos de adsorção linear. Os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Henry foram comparados para considerar qual modelo melhor se ajusta às isotermas experimentais. O modelo de Langmuir descreve processos de adsorção em sítios definidos na interface em monocamada e em superfície homogênea, sítios de mesma energia (LANGMUIR, 1918); o modelo de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce à medida que a superfície vai se tornando coberta devido à heterogeneidade da superfície (XIE et al., 2011); o modelo Langmuir-Freundlich é uma combinação das generalizações dos modelos individuais de Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948) e o modelo de Henry admite que não há interação entre as moléculas do adsorbato nem completa adsorção nos sítios adsortivos (BASHA et al., 2008).

Nas Figuras 5.51 e 5.52 encontram-se as formas linearizadas das isotermas a partir da equação do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais considerando os coeficientes de correlação linear. Os

parâmetros encontrados para os quatro modelos utilizados no estudo são apresentados na Tabela 5.16 e 5.17. Vale destacar que para alguns modelos, os parâmetros foram omitidos em virtude dos coeficientes de correlação linear não serem representativos.

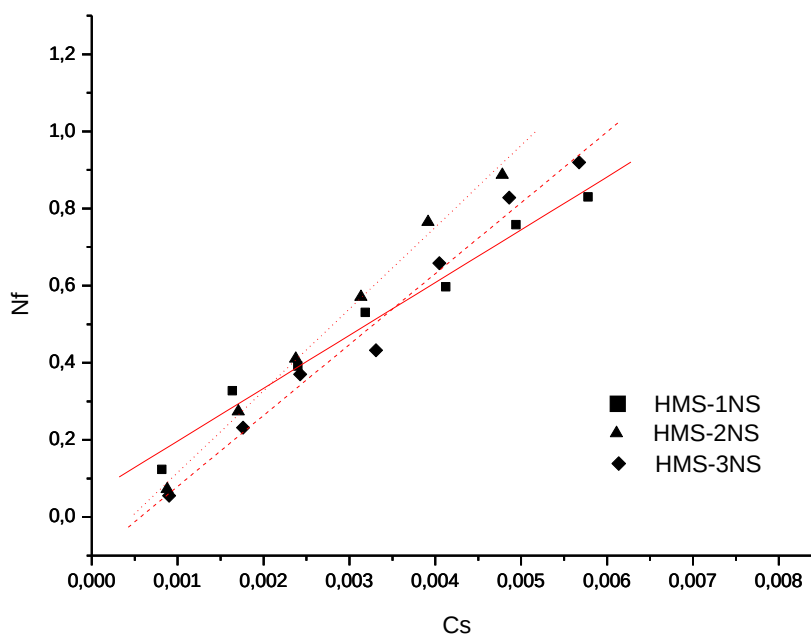


Figura 5.51 – Formas linearizadas das isotermas de concentração do cobre a 25°C segundo o modelo de Henry para as matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico.

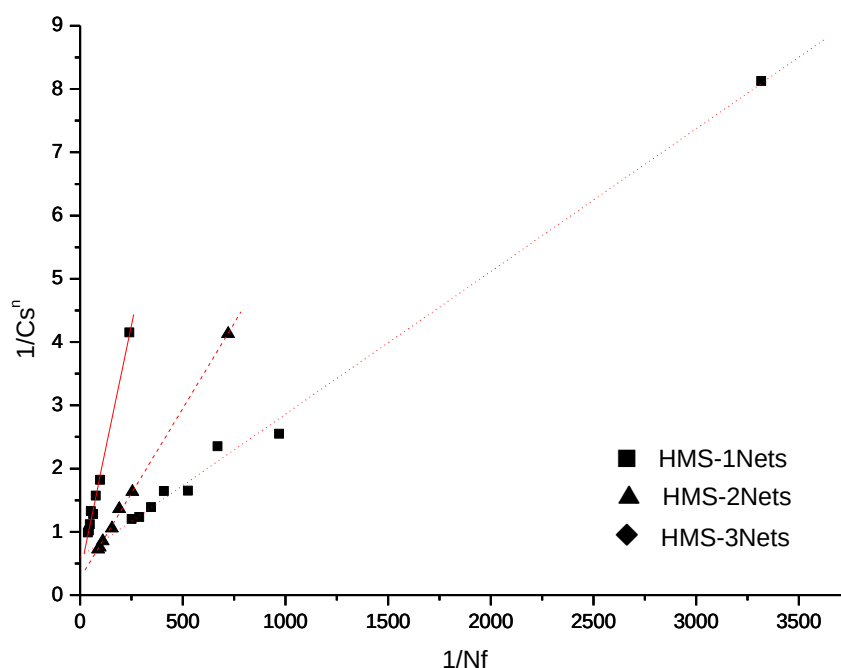


Figura 5.52 – Formas linearizadas das isothermas de concentração do cobre a 25°C segundo o modelo de Langmuir-Freundlich para as matrizes HMS funcionalizadas com etilenossulfeto.

A partir dos dados de coeficiente de correlação linear presentes na Tabela 5.16, observa-se um comportamento desfavorável dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich com relação aos dados experimentais. Somente para o modelo de Henry, todos os coeficientes de correlação linear foram maiores que 0,99 sugerindo que os dados das matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico possuem um excelente ajuste linear a este modelo.

Neste estudo, o teste não linear do qui-quadrado, χ^2 , foi também usado para avaliar o ajuste das isothermas aos dados experimentais. Conforme a Tabela 5.16, todos os valores do qui-quadrado são pequenos para os modelos estudados, na ordem de 10^{-5} a 10^{-4} , com exceção do modelo Langmuir-Freundlich. Esse dado corrobora com o bom ajuste ao modelo de Henry indicados pelos valores de R^2 e sugere que além desse modelo os dados da série funcionalizada com ácido tioglicólico são

adequadamente descritos pelo modelo de Freundlich segundo a estatística não linear.

Tabela 5.16 – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Langmuir- Freundlich e Henry para adsorção de Cu^{2+} nas matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico a 25°C.

Modelo/Parâmetros	HMS-1NS	HMS-2NS	HMS-3NS
Langmuir			
N_s (mmol g^{-1})	2,4	7,1	8,2
K (Lmmol $^{-1}$)	81	27	17
R^2	0,8300	0,4994	-0,3662
χ^2	$3,1 \times 10^{-5}$	---	---
Freundlich			
n_F	1,18	0,82	0,74
K_F (mmol $^{1-1/n}$ L $^{1/n}$ g $^{-1}$)	0,063	0,561	1,024
R^2	0,9795	0,9723	0,9799
χ^2	$6,07 \times 10^{-5}$	$1,73 \times 10^{-4}$	$6,96 \times 10^{-5}$
Langmuir- Freundlich			
q_m (mmol g^{-1})	18	---	---
K (Lmmol $^{-1}$) $^{1/n}$	9	---	---
N	1	---	---
R^2	0,9746	---	---
χ^2	$2,40 \times 10^{-2}$	---	---
Henry			
K_{HE} (Lmmol $^{-1}$)	137	212	184
R^2	0,9903	0,9976	0,9930
χ^2	$9,37 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-4}$	$1,92 \times 10^{-4}$

Comparativamente aos outros três modelos utilizados, Tabela 5.17: Langmuir, Freundlich e Henry; a isoterma de Langmuir-Freundlich apresentou um bom ajuste para os dados experimentais de todas as matrizes HMS funcionalizadas com etilenossulfeto, considerando o R^2 . Os coeficientes de correlação linear foram todos maiores que 0,99 indicando o satisfatório ajuste dos dados a esse modelo. Com relação aos dados do qui-quadrado houve concordância no ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich. Mas também, os pequenos valores do χ^2 para os modelos de Langmuir e Freundlich aponta para uma favorável descrição dos sistemas em questão através desses modelos.

Tabela 5.17 – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Langmuir- Freundlich e Henry para adsorção de Cu^{2+} nas matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto a 25°C.

Modelo/Parâmetros	HMS-1Nets	HMS-2Nets	HMS-3Nets
Langmuir			
N_s (mmol g^{-1})	1,9	2,5	1,4
K (Lmmol $^{-1}$)	99	155	301
R^2	0,8695	0,9142	0,9805
χ^2	$3,53 \times 10^{-5}$	$5,55 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-5}$
Freundlich			
n_F	1,3	1,4	1,8
K_F (mmol $^{1-1/n}$ L $^{1/n}$ g $^{-1}$)	0,0410	0,0445	0,0156
R^2	0,9742	0,9853	0,9819
χ^2	$4,85 \times 10^{-5}$	$4,66 \times 10^{-5}$	$2,88 \times 10^{-5}$
Langmuir- Freundlich			
q_m (mmol g^{-1})	3,5	3,8	2,7
K (Lmmol $^{-1}$) $^{1/n}$	45	74	66
N	1	0,9	0,75
R^2	0,994	0,999	0,996
χ^2	$4,93 \times 10^{-3}$	$5,21 \times 10^{-5}$	$3,01 \times 10^{-5}$
Henry			
K_{HE} (Lmmol $^{-1}$)	96	171	102
R^2	0,9758	0,9817	0,9677
χ^2	$4,31 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-3}$

6.0 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas sílicas mesoporosas do tipo HMS e MCM-41 a partir dos direcionadores neutro n-dodecilamina e catiônico CTAB, respectivamente. O conjunto de caracterizações efetuadas nas matrizes puras, modificadas e funcionalizadas permitiu concluir que:

- ✓ Houve formação de sílica do tipo MCM-41 com estrutura de alto grau de ordenamento indicada pelo aparecimento de reflexões em $2\theta = 2,0; 3,7$ e $4,2^\circ$ associadas aos planos de difração 100, 110 e 200. Já para a sílica HMS os dados de difratometria de raios X sugerem desordem estrutural indicada pelo aparecimento de uma única reflexão em 2θ igual a $1,5^\circ$ correspondente ao plano de difração 100. Porém através dos dados de adsorção de nitrogênio constata-se que a matriz HMS possui poros uniformes de estreita distribuição da ordem de mesoporos, compreendidos entre 2 e 6 nm. Além disso, a sílica HMS apresentou satisfatório volume de poro, $1,15 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- ✓ A modificação da superfície da sílica HMS com os organossilanos contendo um, dois ou três átomos de nitrogênio; e MCM-41 modificada apenas com aminopropil mostrou a funcionalização indicando incorporação de 2,10; 1,87; 1,30 e 3,25 mmol de nitrogênio por grama de sílica, respectivamente. Os dados de RMN de ^{29}Si e ^{13}C confirmaram a efetividade das reações.

- ✓ As matrizes contendo grupos aminados se mostraram eficientes para atuarem como precursoras na reação subsequente de imobilização de ácido tioglicólico ou etilenossulfeto. Na imobilização de etilenossulfeto resultou em 5,44; 5,55 e 6,06 mmol de enxofre por grama de sílica nas matrizes contendo um, dois e três átomos de nitrogênio, respectivamente. Estes altos valores sugerem uma possível polimerização da molécula de etilenossulfeto na superfície. Além disso, é possível a reação direta de etilenossulfeto com os grupos silanóis livres presentes na estrutura da sílica modificada.
- ✓ Verificou-se que depois da modificação e funcionalização das sílicas HMS e MCM-41 as distribuição de tamanhos de poros obtidas a partir dos dados de adsorção de nitrogênio apresentaram caráter heterogêneo em larga faixa de diâmetro de poro, porém compreendendo a escala meso. Além disso, observou-se que o ancoramento do organosilano e ligantes nas sílicas HMS e MCM-41 causa desordem nas mesoestruturas das matrizes indicado pelos dados de DRX.
- ✓ O estudo de adsorção dos cátions divalentes cádmio, cobalto, cobre, níquel e chumbo em meio aquoso a temperatura de 25°C nas matrizes HMS funcionalizadas demonstrou que as superfícies são capazes de atuar com propriedades quelantes; de modo que a melhor capacidade de adsorção foi verificada para o cátion de Cu^{2+} em todas as superfícies.
- ✓ As isotermas de tempo apontam para equilíbrio de adsorção após tempo de contato inferior a 20 min para as matrizes funcionalizadas com ácido tioglicólico e em aproximadamente 40 min para as matrizes funcionalizadas com etilenossulfeto.

- ✓ O estudo cinético realizado a partir da aplicação dos modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula indicam que todos os sistemas estudados obedecem a cinética de reação de pseudo-segunda ordem, indicado pelos valores de R^2 e χ^2 e considerando a concordância entre os valores da quantidade adsorvida teoricamente (q_t) e experimentalmente (q_e). A quimissorção é característica da etapa limitante do processo de adsorção pseudo-segunda ordem.
- ✓ As capacidades máximas de adsorção do cátion Cu^{2+} fixo adsorvido nas matrizes HMS-1N, HMS-2N e HMS-3N após reação com o ligante ácido tioglicólico foram: 0,86; 1,08 e 1,06 mmol g⁻¹, respectivamente. Para as matrizes HMS-1N, HMS-2N e HMS-3N após reação com o ligante etilenossulfeto os valores foram: 0,83; 1,38 e 1,01 mmol por grama, respectivamente. Esses valores foram obtidos no valor ótimo de pH, 2,5.
- ✓ O ajuste das isotermas de concentração do cátion Cu^{2+} aos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Henry apontam que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais da matrizes HMS funcionalizadas com ácido tioglicólico, considerando os coeficientes de correlação linear, foi o modelo de Henry. Já para as matrizes HMS funcionalizadas com etilenossulfeto o modelo mais favorável foi o de Langmuir-Freundlich.

7.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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*, 163, 2009, 213-221.

AHMARUZZAMAN, M., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 2008, 48-67.

AIROLDI, C.; ARAKAKI, L. N. H., Immobilization of ethylenesulfide on silica surface through sol-gel process and some thermodynamic data of divalent cation interactions, *Polyhedron*, 20, 2001, 929-936.

AKISADA, H.; KUWAHARA, J.; NOYORI, K.; KUBA, R.; SHIMOOKA, T.; YAMADA, A., Critical micelle concentrations and interaction parameters of aqueous binary surfactant: ionic surfactant mixtures, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 2005, 238-246.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T., A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores, *Química Nova*, 25, 2002, 835-841.

ANBIA, M.; LASHGARI, M., Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media, *Chemical Engineering Journal*, 150, 2009, 555-560.

ANTONIETTI, M., Surfactants for novel templating applications, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 2001, 244-248.

ARAKAKI, L. N. H.; ALVES, A. P. M.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; OLIVEIRA, S. F.; ESPÍNOLA, J. G. P.; AIROLDI, C., Sequestration of Cu(II), Ni (II), and Co (II) by ethyleneimine immobilized on silica, *Thermochimica Acta*, 453, 2007, 72-78.

ARIGA, K.; VINU, A.; HILL, J. P.; MORI, T., Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace, *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 2007, 2562-2591.

BACHARI, K.; TOUILEB, A.; TAHIR, N.; SAADI, A.; HALLICHE, D.; CHERIFI, O., Catalytic properties of the Cr-HMS materials in the benzylation of benzene with benzyl chloride, *Kinetics and Catalysis*, 52, 2011, 48-54.

BAE, J. A.; SONG, K-C.; JEON, J-K.; KO, Y. S.; PARK, Y-K.; YIM, J-H., Effect of pore structure of amine-functionalized mesoporous silica-supported rhodium catalysts on 1-octene hydroformylation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 123, 2009, 289-297.

BASHA, S.; MURTHY, Z. V. P.; JHA, B., Sorption of Hg(II) from aqueous solutions onto carioca papaya: Application of isotherms, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 2008, 980-986.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALEND, P.P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances, I-Computations from nitrogen isotherms, 72, 1951, 373 - 340.

BENHAMOU, A.; BAUDU, M.; DERRICHE, Z.; BASLY, J. P., Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 2009, 1001-1008.

BLITZ, I. P.; BLITZ, J. P.; GUN'KO, V. M.; SHEERAN, D. J., Functionalized silicas: structural characteristics and adsorption of Cu(II) and Pb(II), Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 307, 2007, 83-92.

BOIS, L.; BONHOMME, A.; RIBES, B.; PAIS, B.; RAFFIN, G.; TESSIER, F., Functionalized sílica for heavy metal ions adsorption, Colloids Surface A: Physicochemical Engineering Aspects, 221, 2003, 221-230.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of American Chemical Society, 60, 1938, 309-319.

CHEN, H.; HU, T.; ZHANG, X.; HOU, K.; CHU, P. K.; HE, J., One-step synthesis of monodisperse and hierarchically mesostructured silica particles with a thin shell, Langmuir, 2010, 26, 13556-13563.

CHEW, T.; AHMAD, A. L.; BHATIA, S., Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂), Advances in Colloid and Interface Science, 153, 2010, 43-57.

CORMA, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, Chemical Reviews, 97, 1997, 2373-2419.

CRINI, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, Bioresource Technology, 97, 2006, 1061-1085.

DE LA IGLESIA, O.; PEDERNERA, M.; MALLADA, R.; LIN, Z.; ROCHA, J.; CORONAS, J.; SANTAMARÍA, J.; Synthesis and characterization of MCM-48 tubular membranes, Journal of Membrane Science, 280, 2006, 867-875.

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*, 324, 2008, 41–46.

DIAS FILHO, N. L.; MARANGONI, F.; COSTA, R. M., Preparation, characterization, and CuX_2 and CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , ClO_4^-) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base, *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 2007, 34–40.

DU, X.; HE, J., Hierarchically Mesoporous Silica Nanoparticles: Extraction, Amino-Functionalization, and Their Multipurpose Potentials, *Langmuir*, 27, 2011, 2972–2979.

EBRAHIMZADEH, H.; SHEKARI, N.; TAVASSOLI, N.; AMINI, M. M.; ADINEH, M.; SADEGHI, O; Extraction of trace amounts of silver on various amino-functionalized nanoporous silicas in real samples, *Microchim Acta*, 170, 2010, 171–178.

EFTEKHARI, S.; HABIBI-YANGJEH, A.; SOHRABNEZHAD S., Application of AIMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials* 178, 2010, 349–355.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. Adsorption processes for water treatment, Butterworth: Stoneham, MA, 1987.

FARIAS, R. F.; AIROLDI, A., Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on silica gel surface, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 53, 1998, 751–756.

FARIAS, R. F., Química de coordenação-fundamentos e atualidades. São Paulo: Átomo, 2005.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C., Phyllosilicate-like structure anchored silylating agents: calorimetric data on divalent cation-aminated centre interactions in the lamellar cavity, *Journal Chemical Society-Dalton*, 1999, 3687-3692.

FREUNDLICH, H. M. F., Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 1906, 385-470.

FURTADO, A. M. B.; GLOVER, Y. W. T. G.; LEVAN, M. D., MCM-41 impregnated with active metal sites: Synthesis, characterization and ammonia adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 2011, 730-739.

GALLO, J. M. R.; PASTORE, H.O.; SCHUCHARDT, U., Study of the effect of the base, the silica and the niobium sources on the [Nb]-MCM-41 synthesized at room temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 2008, 1648 – 1653.

GRIEKEN, R. V.; CALLEJA, G.; STUCKY, G. D.; MELERO, J. A.; GARCIA, R. A.; IGLESIAS, J., Supercritical fluid extraction of a non-ionic surfactant template from SBA-15 materials and consequences on the porous structure, *Langmuir*, 19, 2003, 3966-3973.

GRUDZIEN, R. M., GRABICKA, B. E.; JARONIEC, M., Effect of organosilane/polymer ratio on adsorption properties of periodic mesoporous ethane-silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 300, 2007, 235-244.

GUO, X.; DENG, Y.; TU, B.; ZHAO, D., Facile synthesis of hierarchically mesoporous sílica particles with controllable cavity in their surfaces, *Langmuir*, 26, 2010, 702-708.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G., Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 162, 2011, 39-58.

HATTON, B.; LANDSKRON, K.; WHITNALL, W.; PEROVIC, D.; OZIN, G. A., Past, Present, and Future of Periodic Mesoporous OrganosilicassThe PMOs, *Accounts of Chemical Research*, 38, 2005, 305-312.

HEIDARI, A.; YOUNESI, H., MEHRABAN, Z.; Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous sílica, *Chemical Engineering Journal*, 153, 2009, 70-79.

HO, Y. S.; MCKAY, G., Pseudo-second-order model for sorption processes, *Processes Biochemistry*, 34, 1999, 451-465.

HO, Y.S., Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon*, 42, 2004, 2115-2116.

HU, J.; ZHOU, L.; FENG, J.; LIU, H.; HU, Y., Nonideal mixed micelles of Gemini surfactant homologues and their application as templates for mesoporous material MCM-48, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 2007, 761-767.

HUA, Z-L.; SHI J-L.; WANG L.; ZHANG W-H., Preparation of mesoporous sílica films on a glass slide: surfactant template removal by solvent extraction, *Journal Non-Crystall Solids*, 292, 2001, 177-183.

HUANG, Z.; LUAN, D-Y.; SHEN, S-C.; HIDAJAT, K. ; KAWI, S., Supercritical fluid extraction of the organic template from synthesized porous materials: effect of pore size, Journal Supercritical Fluids, 35, 2005, 40-48.

IKAWA, N.; HORI, H.; KIMURA, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; Unique surface property of surfactant - assisted mesoporous calcium phosphate, Microporous and Mesoporous Materials, 141, 2011, 56-60.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A.; Study of catalysts comprising zirconium sulfate supported on a mesoporous molecular sieve HMS for esterification of fatty acids under solvent-free condition, Applied Catalysis A: General, 347, 2008, 133-141.

KAWI, S.; LAI, M.W., Supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41, Chemical Communications, 13, 1998, 1407-1408.

KIM, S.; IDA, J.; GULIANTS, V. V.; LIN, J. Y. S., Tailoring Pore Properties of MCM-48 Silica for Selective Adsorption of CO₂, Journal Physical Chemistry B, 109, 2005, 6287-6293.

KNOWLES, G. P.; DELANEY, J. V.; CHAFEE, A. L., Diethylenetriamine[propyl(silyl)]-Functionalized (DT) mesoporous silicas as CO₂ adsorbents, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 2006, 2626-2633.

KUMAR, P.; GULIANTS V. V., Periodic mesoporous organic-inorganic hybrid materials: Applications in membrane separations and adsorption, Microporous and Mesoporous Materials, 132, 2010, 1-14.

LAI, T-L.; SHU, Y-Y.; LIN Y-C; CHEN, W-N.; WANG, C-B., Rapid removal of organic template from SBA-15 with microwave assisted extraction, *Materials Letters*, 63, 2009, 1693–1695.

LAGERGREN, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24, 1898, 1-39.

LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1918, 1361–1403.

LEE, B.; KIM, Y.; LEE, H.; YI, J.; Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents, *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 2001, 77-90.

LEE, H. W.; CHO, H.J.; YIM, J.; KIM, J. M.; JEON, J.; SOHN, J. M.; YOO, K.; KIM, S.; PARK, Y., Removal of Cu(II)-ion over amine-functionalized mesoporous silica materials, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 2011, 504–509.

LI, C.; YANG, J.; SHI, X.; LIU, J.; YANG, Q., Synthesis of SBA-15 type mesoporous organosilicas with diethylenebenzene in the framework and post-synthetic framework modification, *Microporous and Mesoporous Materials*, 98, 2007, 220–226.

LIANG, X.; XU, Y.; SUN G.;, WANG, L., SUN,Y.; QIN, X., Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 349, 2009, 61–68.

LIN, H.; CHEN, Y., Preparation of spherical hexagonal mesoporous silica, *Journal of Porous Materials*, 12, 2005, 95-105.

LIU, D.; LEI, J.; GUO, L.; DU, X.; ZENG, K., Ordered thiol-functionalized mesoporous silica with macrostructure by true liquid crystal templating route, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 2009, 67-74.

LIU, J.; MA, Y.; XU, T.; SHAO, G., Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application for the removal of heavy metal ions from water, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 2010, 1021-1029.

LOGINOVA, L. P.; YAKOVLEVA, E. Y.; GALAT, M. N.; BOICHENKO, A.P., Effect of aliphatic alcohols and aliphatic carboxylic acids on the critical micelle concentration and counter-ion binding degree of sodium dodecylsulfate, *Journal of Molecular Liquids*, 145, 2009, 177-181.

MANZANO, M.; AINA, V.; AREÁN, C. O.; BALAS, F.; CAUDA, V.; COLILLA, M.; DELGADO, M. R.; VALLET-REGÍ, M., Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization, *Chemical Engineering Journal*, 137, 2008, 30-37.

MARTÍN, N.; LÓPEZ-GAONA, A.; VINIEGRA, M.; VILLAMIL, P.; CÓRDOBA, G., Synthesis and characterization of a mesoporous of a mesoporous HMS and its use as support of platinum catalysts, *Reaction kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 101, 2010, 491-500.

MCHUGH, M.A.; KRUKONIS, V.J., *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, Butterworths, Boston, 1994.

MERCIER, L.; PINNAVAIA, T.J., Heavy Metal Ion Adsorbents Formed by the Grafting of a Thiol Functionality to Mesoporous Silica Molecular Sieves:

Factors Affecting Hg(II) Uptake, *Environmental Science & Technology*, 32, 1998, 2749-2754.

MARCUS, Y., *Ion Solvation*, John Wiley, Great Britain, 1985.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F., Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 125, 2009, 170–223.

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*, 168, 2011, 426–432.

NAJAFI, M.; YOUSEFI, Y.; RAFATI, A. A., Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel, *Separation and Purification Technology*, 85, 2012, 193–205.

NGUYEN-PHAN, T-D.; PHAM, H-D.; KIM, S.; OH, E-S.; KIM, E. J.; SHIN, E. W., Surfactant removal from mesoporous TiO₂ nanocrystals by supercritical CO₂ fluid extraction, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 2010, 823–828.

PAN, Y-C.; WU, H-Y.; LEE, L-P.; JHENG G-L.; FEY, G. T. K.; KAO, H-M., Cyanide- and carboxylate-functionalized cubic mesoporous silicas SBA-1: Synthesis, characterization and reactivity of organic functional groups, *Microporous and Mesoporous Materials*, 123, 2009, 78–90.

PÉREZ-QUINTANILLA, D.; HIERRO, I.; SIERRA, I.; Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: Synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 89, 2006a, 58–68.

PÉREZ-QUINTANILLA, D.; HIERRO, I.; FAJARDO, M.; SIERRA, I., 2-mercaptothiazoline modified mesoporous sílica for mercury removal from aqueous media, *Journal of Hazardous Materials B134*, 2006b, 245-256.

PETKOV, N.; MINTOVA, S.; JEAN, B.; METZGER, T.; Bein, T., Functionalized cubic mesostructured silica films, *Materials Science and Engineering C*, 23, 2003, 827-835.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M., Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia, *Química Nova*, 28, 2005, 544-550.

PREVIDELLO, B.A.F.; CARVALHO, F. R.; TESSARO, A. L.; SOUZA, V. R.; HIOKA, N, O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais, *Química Nova*, 29, 2006, 600-606.

PUANNGAM, M., UNOB, F., Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 2008, 578-587.

ROBERTS, W. O., *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, edited by Horacio E. Bergna, Taylor & Francis Group, Florida, 2006.

ROSTAMIAN, R.; NAJAFI, M.; RAFATI, A. A., Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow spheres as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis, *Chemical Engineering Journal*, 171, 2011, 1004- 1011.

SAKAMOTO, Y.; NAGATA, K.; YOGO, K.; YAMADA, K., Preparation and CO₂ separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes *Microporous and Mesoporous Materials*, 101, 2007, 303-311.

SAKINTUNA, B.; YURUM, Y., Templated Porous Carbons: A Review Article, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 44, 2005, 2893-2902.

SHAO, Y.; WANG, L.; ZHANG, J.; ANPO, M., Synthesis and characterization of high hydrothermally stable Cr-MCM-48, *Microporous and Mesoporous Materials* 109, 2008, 271-278.

SHAH, A. T.; LI, B.; ABDALLA, Z. E. A., Direct synthesis of Cu-SBA-16 by internal pH-modification method and its performance for adsorption of dibenzothiophene, *Microporous and Mesoporous Materials*, 130, 2010, 248-254.

SHI, Y.; WANG, S.; MA, X., Microwave preparation of Ti-containing mesoporous materials. Application as catalysts for transesterification, *Chemical Engineering Journal*, 166, 2011, 744-750.

SILVA, A. L. P.; SOUSA, K. S.; GERMANO, A. F. S.; OLIVEIRA, V. V.; ESPÍNOLA, J. G. P.; FONSECA, M. G.; AIROLDI, C.; ARAKAKI, T.; ARAKAKI, L. N. H., A new organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated for divalent cations removal—A thermodynamic cation/basic center interaction, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 332, 2009, 144-149.

SILVESTRE-ALBERO, A.; JARDIM, E. O.; BRUIJN, E.; MEYNEN, V.; COOL, P.; SEPU'LVEDA-ESCRIBANO, A.; SILVESTRE-ALBERO, J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F., Is There Any Microporosity in Ordered Mesoporous Silicas?, *Langmuir*, 25, 2009, 939-943.

SING, K.S.W., Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 54, 1982, 2201-2218.

SIPS, R., On the struture of a catalyst surface, *Journal of Chemical Physics*, 16, 1948, 490-495.

SLOWING, I. I.; VIVERO-ESCOTO, J. L.; WU, C-W; LIN, V. S-Y, Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 2008, 1278-1288.

SOHRABNEZHAD, S. H.; POURAHMAD, A.; RADAEE, E., Photocatalytic degradation of basic blue 9 by CoS nanoparticles supported on AIMCM-41 material as a catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 2009, 184–190.

SOLER-LLIA, G.J.A.A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J., Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chemical Reviews*, 102, 2002, 4093-4138.

SOUSA, K. S.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C., Ethylenesulfide as a useful agent for incorporation into the biopolymer chitosan in a solvent-free reaction for use in cation removal, *Carbohydrate Research*, 344, 2009, 1716–1723.

TANEV, T. T.; PINNAVAIA, T. J., Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties, *Chemistry of Materials*, 8, 1996, 2068-2075.

TOMPSETT, G. A.; KROGH, L.; GRIFFIN, D. W.; CONNER, W. C., Hysteresis and Scanning Behavior of Mesoporous Molecular Sieves, *Langmuir*, 21, 2005, 8214-8225

TROUVÉ, A.; BATONNEAU-GENER, I.; VALANGE, S.; BONNE, M.; MIGNARD, S., Tuning the hydrophobicity of mesoporous silica materials for the adsorption of organic pollutant in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 201, 2012, 107-114.

TU, Z.; HU, Z.; CHANG, X.; ZHANG, L.; HE, Q.; SHI, J.; GAO, R., Silica gel modified with 1-(2-aminoethyl)-3-phenylurea for selective solid-phase extraction and preconcentration of Sc(III) from environmental samples, *Talanta*, 80, 2010, 1205–1209.

ULUSOY, U; AKKAYA, R., Adsorptive features of polyacrylamide–apatite composite for Pb^{2+} , UO_2^{2+} and Th^{4+} , *Journal of Hazardous Materials*, 163, 2009, 98–108.

WAN, Y.; ZHAO, D., On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates, *Chemical Reviews*, 107, 2007, 2821-2860.

WANG, Y.; CUI, D.; LI, Q., Synthesis, characterization and influence parameters on the overgrowth of micro/mesoporous Y-zeolite-MCM-41 composite material under acidic conditions, *Microporous and Mesoporous Materials* 142, 2011, 503–510.

WANG, W.; CHEN, Y.; CHOU, M., Hexagonal mesoporous silica with noodle-like shape, *Journal of Porous Materials*, 11, 2004, 71-78.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal. Sanitary Engineering Division- American Society of Civil Engineers*, 89, 1963, 31–59.

WU, S.; LI, F.; XU, R.; WEI, S.; LI, G., Synthesis of thiol-functionalized MCM-41 mesoporous silicas and its application in Cu(II), Pb(II), Ag(I), and Cr(III) removal, *Journal Nanoparticle Research*, 12, 2010, 2111–2124.

WU, Z.; ZHAO, D., Ordered mesoporous materials as adsorbents, *Chemical Communications*, 47, 2011, 3332-3338.

XIE, G.; SHANG, X.; LIU, R.; HU, J.; LIAO, S., Synthesis and characterization of a novel amino modified starch and its adsorption properties for Cd(II) ions from aqueous solution, *Carbohydrate Polymers* 84, 2011, 430-438.

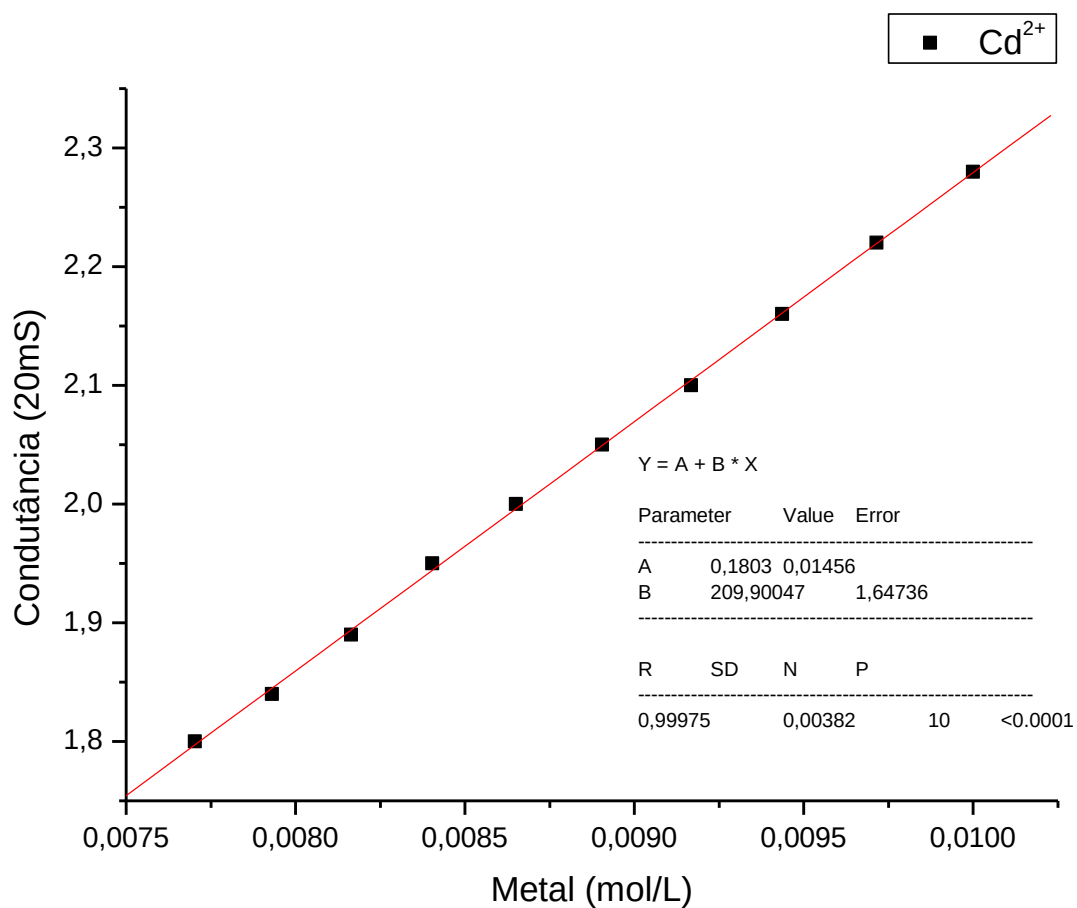
YANTASEE, W.; LIN, Y.; LI, X.; FRYXELL, G. E.; ZEMANIAN, T. S.; VISWANATHAN, V. V., Nanoengineered Electrochemical Sensor Based on Mesoporous Silica Thin-Film Functionalized with Thiol-terminated Monolayer, *Analyst*, 128, 2003, 899-905.

YANTASEE, W.; RUTLEDGE, R. D.; CHOUYYOK, W.; SUKWAROTWAT, V.; ORR, G.; WARNER, C. L.; WARNER, M. G.; FRYXELL, G. E.; WIACEK, R. J.; TIMCHALK, C.; ADDLEMAN, R.S., Functionalized Nanoporous Silica for the removal of heavy metals from biological systems: adsorption and application, *Applied Materials & Interfaces*, 2, 2010, 2749-2758.

YOSHIMURA, T.; ICHINOKAWA, T.; KAJI, M.; ESUMI, K., Synthesis and surface-active properties of sulfobetaine-type zwitterionic gemini surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 273, 2006, 208-212.

ZHANG, J.; LUZ, Z.; ZIMMERMANN, H.; GOLDFARB, D., The formation of the mesoporous material MCM-41 as studied by EPR line shape analysis of spin probes, *Journal Physical Chemistry B*, 104, 2000, 279-285.

Anexos A - Curvas de calibração descritas no item 4.5.1.

Figura - Curva de calibração para cátion metálico Cd^{2+} .

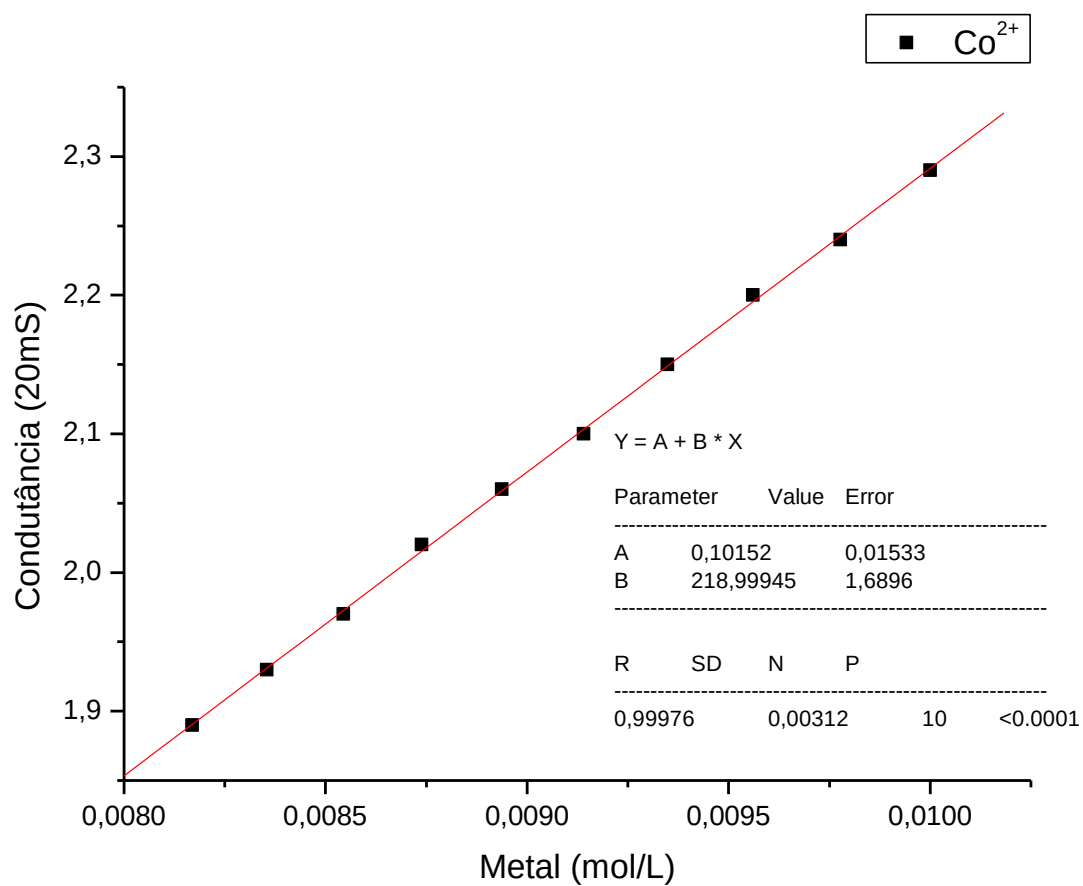


Figura - Curva de calibração para cátion metálico Co²⁺.

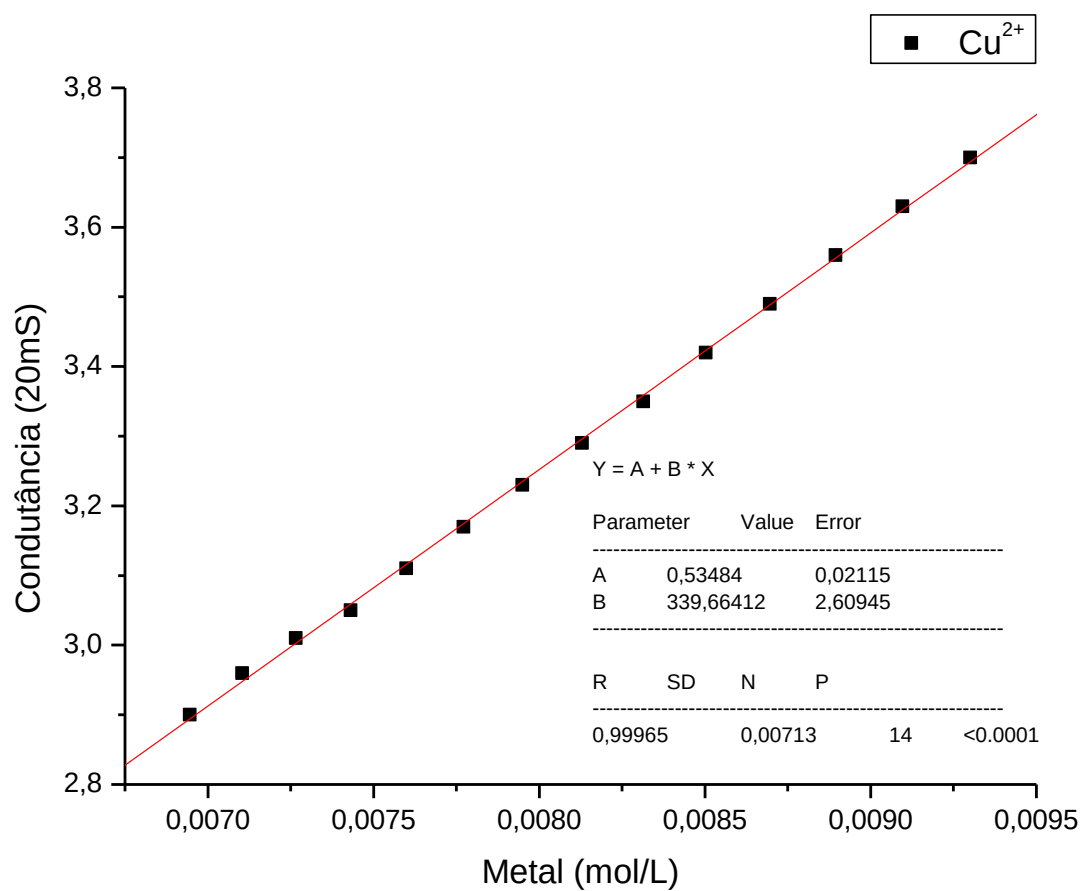


Figura - Curva de calibração para cátion metálico Cu²⁺.

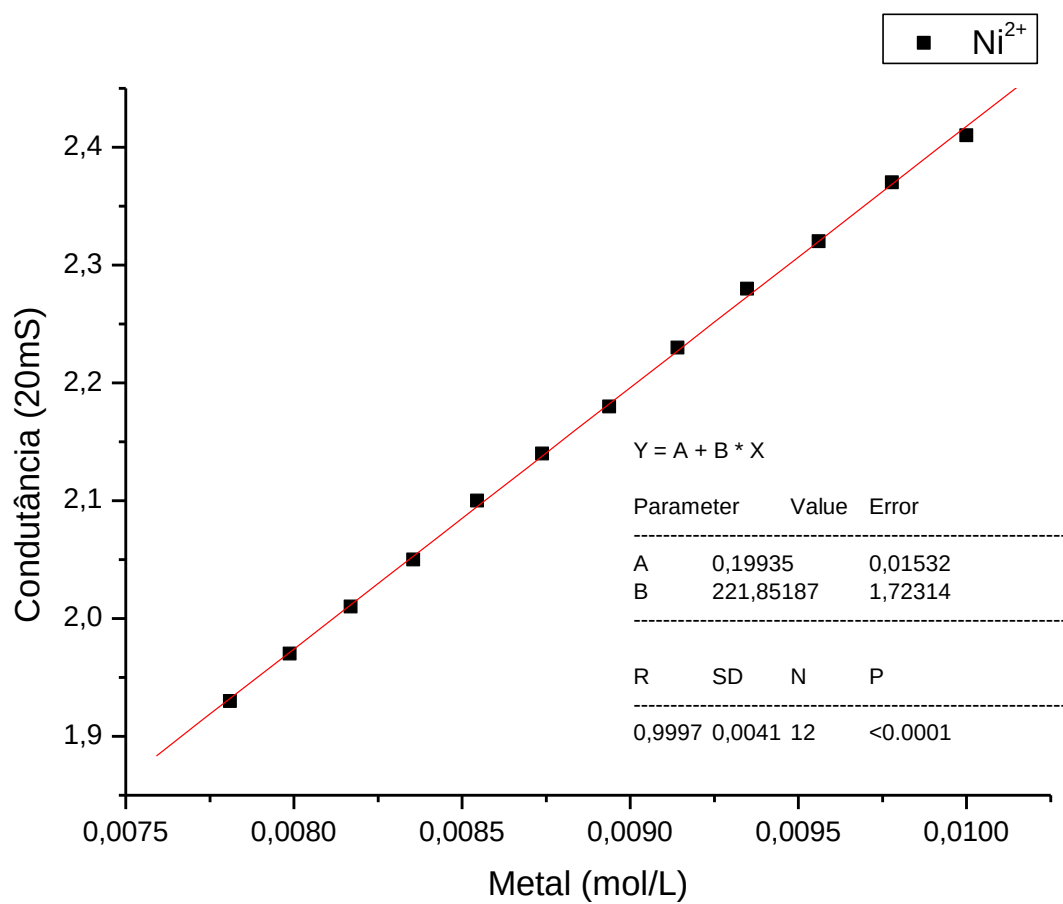


Figura - Curva de calibração para cátion metálico Ni^{2+} .

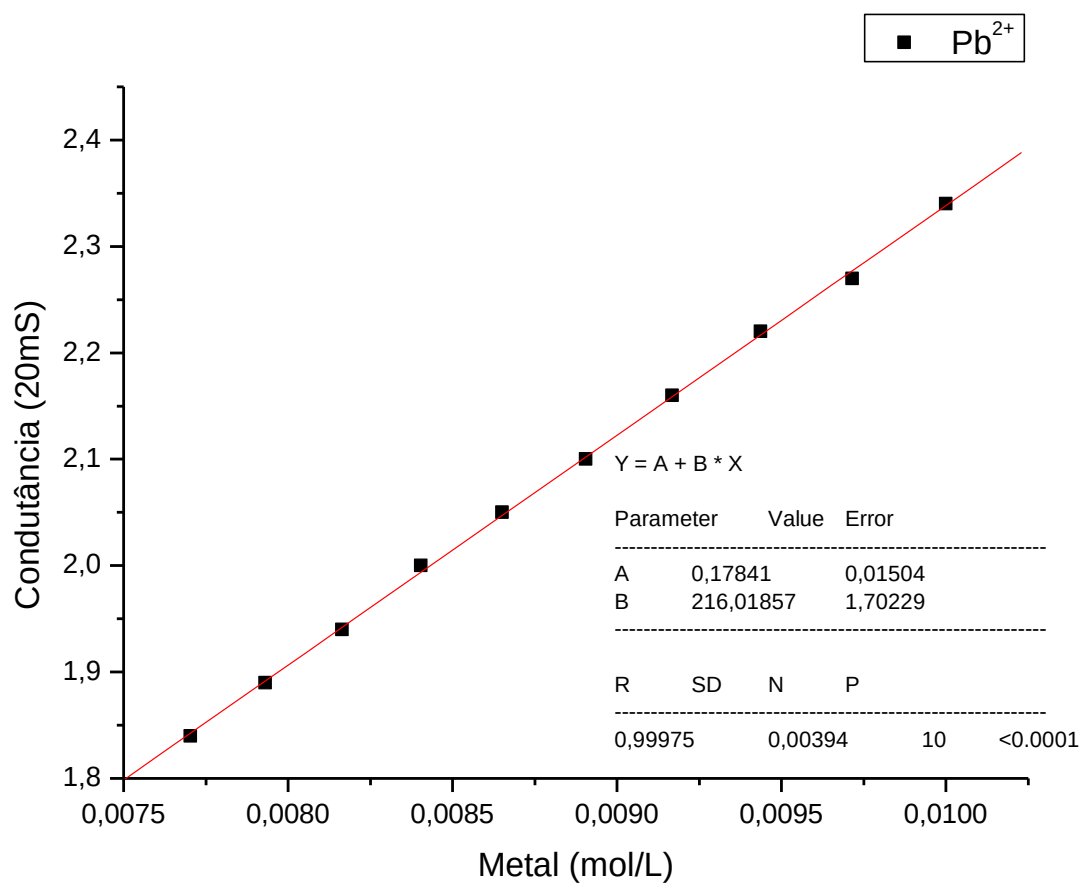


Figura - Curva de calibração para cátion metálico Pb²⁺.