



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

**Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície**

**TESE DE DOUTORADO**

**“SÍLICAS MESOPOROSAS SBA-15 MODIFICADAS COM AMINAS CÍCLICAS – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE CÁTIOS”.**

**ALUNA:** Vera Lucia da Silva Augusto Filha

**ORIENTADORA:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Gardennia da Fonseca

Dezembro / 2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de**  
**Superfície**

**TESE DE DOUTORADO**

**“SÍLICAS MESOPOROSAS SBA-15 MODIFICADAS COM  
AMINAS CÍCLICAS – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E  
ADSORÇÃO DE CÁTIONS METÁLICOS”.**

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 parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Dezembro / 2011

A923s Augusto Filha, Vera Lucia da Silva.  
*Sílicas mesoporosas SBA-15 modificadas com aminas cíclicas  
– síntese, caracterização e adsorção de cátions / Vera Lucia da  
Silva Augusta Filha.- João Pessoa, 2011.*  
162f. : il.  
Orientadora: Maria Gardennia da Fonseca  
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN  
1. Química. 2. Sílicas mesoporosas. 3. SBA-15. 4. Aminas  
cíclicas. 5. Adsorção.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Dedico este trabalho a minha filha Thaynnara, aos meus pais João Domingos e Vera Lúcia, ao meu companheiro Makistenio e aos meus irmãos Sandro e Karla pelo incentivo, pela compreensão e pelo carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

- ❖ À Deus por ter me dando a vida, me iluminado e por ter me dado a oportunidade de conquistar esta grande vitória.
- ❖ A minha família pelo incentivo e pela compreensão nestes últimos meses de conclusão do trabalho.
- ❖ A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gardennia pela orientação, amizade, grande consideração e respeito que tenho pela sua pessoa que foi de grande contribuição para este trabalho. Obrigada!
- ❖ A Profa. Dra. Luiza pela amizade, pelas sugestões, discussões e pela contribuição na realização deste trabalho.
- ❖ Ao Prof. Dr. José Geraldo pelas sugestões.
- ❖ Ao Prof. Dr. Ércules Epaminondas pelas sugestões e motivação.
- ❖ Ao IFSertão-PE pela liberação para conclusão deste trabalho, na pessoa do Magnífico Prof. Dr. Sebastião Rildo Fernandes Diniz. A Direção Geral e de Ensino do Campus Floresta, a coordenação da Pós-graduação na pessoa da Profa. Dra. Tatiana Neres e ao Prof. Esp. Henrique César pela substituição nas disciplinas.
- ❖ A todos os Professores do PPGQ.
- ❖ Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pelas análises de espalhamento de raios X a baixo ângulo.
- ❖ Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE na pessoa de Adriana Campos, pelas análises de área superficial e porosidade.
- ❖ Ao Laboratório de Solificação Rápida, na pessoa do Prof. Dr. Severino Jackson Guedes, pelas análises de Termogravimetria e Microscopia Eletrônica de Varredura.
- ❖ Ao técnico Vicente Carlos da Central Analítica da UFPb pela análise de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$ .
- ❖ Ao professor Dr. Luciano Morais Lião da UFG pelas análises de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{29}\text{Si}$ .

- ❖ Ao grande amigo Franklin Pessoa, pela amizade cultivada desde a época de iniciação científica.
- ❖ Aos amigos que fazem e fizeram parte do grupo LCCQS: Albaneide, Ana Fernanda, Ana Paula, Ane Josana, André, Berg, Clarissa, Denise, Ellen, Evandro, Francisco, Geórgia, Gilvan, Handerson, Haryane, Hugo, Iran, Isabelle, Israel, João, Jackeline, Josiane, Oberto, Paula, Poliane, Ramon, Raquel, Ricardo, Saloana, Ulisses, Vaeudo.
- ❖ As grandes amigas Kaline, Márcia, Michelle e Mirella pelo incentivo, companheirismo e ombro amigo.
- ❖ Aos amigos de todas as horas: Williame e Luciana pelo apoio e pela amizade.
- ❖ A amiga Maria do Carmo Cavalcanti pelas correções do texto. Muito obrigada!
- ❖ À Marcos Pequeno secretário da Pós-Graduação pelo apoio e pela amizade.
- ❖ A CAPES pela bolsa concedida durante alguns meses deste trabalho.
- ❖ A todos que ajudaram na realização deste sonho seja direta ou indiretamente. Muito obrigada!

## Súmula Curricular

---

### Dados Pessoais

**Nome** Vera Lúcia da Silva Augusto Filha  
**Nascimento** 07/04/1981 - Mamanguape/PB - Brasil  
**Email** vera\_filha@yahoo.com.br

---

### Formação Acadêmica/Titulação

**2007-2012** Doutorado em Química.  
Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Joao Pessoa, Brasil  
Orientador: Profa. Dra. Maria Gardennia da Fonseca

**2005 - 2007** Mestrado em Química.  
Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Joao Pessoa, Brasil  
Título: Sílicas modificadas com centros básicos de nitrogênio, enxofre e oxigênio como adsorventes para cátions metálicos,  
Ano de obtenção: 2007  
Orientador: Luiza Nobuko Hirota Arakaki  
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

**2000 - 2004** Graduação em Química Industrial.  
Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Joao Pessoa, Brasil  
Título: Estudo da interação de metais de transição na superfície da sílica gel organofuncionalizada com etilenos sulfeto  
Orientador: Luiza Nobuto Hirota Arakaki  
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

**1996 - 1999** Ensino Profissional de nível técnico.  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, IFPB, Joao Pessoa, Brasil

---

### Atuação profissional

**1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano - IF-Sertão PE**

---

### **Vínculo institucional**

**2009 - Atual** Vínculo: Servidor público, Enquadramento funcional: Professor do Ensino Básico, Téc. e Tecnológico, Carga horária: 40, Regime: Dedicação Exclusiva

### **2. Universidade Federal da Paraíba - UFPB**

---

### **Vínculo institucional**

**2008 – 2009** Vínculo: Professor Substituto, Enquadramento funcional: Assistente I , Carga horária: 40, Regime: Integral

**2007 – 2008** Vínculo: Professor Substituto , Enquadramento funcional: Assistente I , Carga horária: 40, Regime: Integral

### **3. Destilaria Miriri S/A - DM**

---

### **Vínculo institucional**

**2004 – 2004** Vínculo: Estagiária , Enquadramento funcional: Química Industrial , Carga horária: 20, Regime: Parcial

### **4. SUPERINTENDÊNCIA DE ADMINISTRAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DA PARAÍBA - SUDEMA**

---

### **Vínculo institucional**

**2000 – 2001** Vínculo: Estagiário, Enquadramento funcional: Técnico em saneamento, Carga horária: 20, Regime: Parcial

### **5. Companhia de Águas e Esgotos da Paraíba - CAGEPA**

---

### **Vínculo institucional**

**1998 – 1999** Vínculo: Estagiário , Enquadramento funcional: Técnico em saneamento , Carga horária: 20, Regime: Parcial

### **Produção em C, T& A**

---

### **Produção bibliográfica**

#### **Artigos completos publicados em periódicos**

1. AUGUSTO FILHA, Vera Lúcia da Silva, PINTO, V. H. A., Augusto Filha, V. L. S., Fonseca, M. G., Espínola, J. G. P., ARAKAKI, Tomaz, Airoldi, Claudio. Synthesis and characterization of a new adsorbent for capture of metal from aqueous solutions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.104, p.749 - 756, 2011.



2. ARAKAKI, Luiza Nobuko Hirota, DINIZ, J. S., LEONARDO, A., AUGUSTO FILHA, Vera Lúcia da Silva, FONSECA, Maria Gardennia da, ESPÍNOLA, José Geraldo Paiva, ARAKAKI, Tomaz Thermal study of chelates of Co(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III), Mo(III), and Fe(III) with bis(acetylacetone)ethylenediimine on activated silica gel surface. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* , v.97, p.377 - , 2009.
3. AUGUSTO FILHA, Vera Lúcia da Silva, da Silva, O. G., COSTA, J. R., WANDERLEY, Albaneide F, FONSECA, Maria Gardennia da, ARAKAKI, Luiza Nobuko Hirota Interaction of divalent cations Zn, Cd and Hg on surface of silica gel with aminoethanethiol as evaluated by calorimetric titration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* , v.87, p.621 - 625, 2007.
4. SOUSA, Kaline S de, AUGUSTO FILHA, Vera Lúcia da Silva, PINTO, V. H. A., FONSECA, Maria Gardennia da, ESPÍNOLA, José Geraldo Paiva, ARAKAKI, Luiza Nobuko Hirota Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico. *Química Nova.* , v.30, p.528 - 534, 2007.
5. ARAKAKI, Luiza Nobuto Hirota, AUGUSTO FILHA, Vera Lúcia da Silva, SOUSA, Kaline S de, AGUIAR, Franklin P, FONSECA, Maria Gardennia da, ESPÍNOLA, José Geraldo Paiva Silica gel ethyleneimine and its adsorption capacity for divalent Pb, Cd, and Hg. *Thermochimica Acta.* , v.440, p.176 - 180, 2006.
6. AUGUSTO FILHA, Vera Lúcia da Silva, WANDERLEY, Albaneide F, SOUSA, Kaline S de, ESPÍNOLA, José Geraldo Paiva, FONSECA, Maria Gardennia da, ARAKAKI, Tomaz, ARAKAKI, Luiza Nobuko Hirota Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* , v.279, p.64 - 68, 2006.
7. AUGUSTO FILHA, Vera Lúcia da Silva, ARAKAKI, Luiza Nobuto Hirota, ESPÍNOLA, José Geraldo Paiva, FONSECA, Maria Gardennia da, OLIVEIRA, Severino Francisco de, ARAKAKI, Tomaz, AIROLD, Claudio New thiol adsorbent grafted on silica gel: synthesis, characterization and employment for heavy metal adsorptions. *Journal of Environmental Monitoring.* , v.5, p.366 - 370, 2003.

## **Orientações e Supervisões**

### **Orientações e Supervisões concluídas**

#### **Monografias de conclusão de curso de aperfeiçoamento/especialização**

1. Francineide de Sa Nascimento Gomes Leal. **FATORES SIGNIFICATIVOS PARA PERMANÊNCIA DO ALUNO NA EJA**. 2011. Monografia (Programa Nacional de Integração da EJA) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano.
2. Lindalva Maria de Lima. **A baixa evasão nas turmas de Educação para Jovens e Adultos em uma escola estadual do município de Floresta - Um estudo de caso**. 2011. Monografia (Programa Nacional de Integração da EJA) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano.

#### **Iniciação científica**

1. Dejaina de Souza Santos. **PERFIL DO CONSUMIDOR DE HORTALIÇAS NO MUNICÍPIO DE FLORESTA-PE**. 2011. Iniciação científica (Subseqüente em Agricultura) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano

#### **Orientação de outra natureza**

1. Heloísa Mara Batista Fernandes. **O Hidrogênio e a série eletromotriz**. 2008. Orientação de outra natureza (farmácia) - Universidade Federal da Paraíba

### **Orientações e Supervisões em andamento**

#### **Iniciação científica**

1. Janete Clair. : **Avaliação da qualidade da água usada para consumo nas escolas do Sertão de Itaparica..** 2011. Iniciação científica (Licenciatura em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano
2. Jéssica Pereira de Sousa Menezes. **Avaliação da qualidade da água usada para consumo nas escolas do Sertão de Itaparica**. 2011. Iniciação científica (Médio Integrado Agropecuária) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano

## RESUMO

**Título:** Sílicas mesoporosas SBA-15 modificadas com aminas cíclicas – Síntese, caracterização e adsorção de cátions.

**Autora:** Vera Lúcia da Silva Augusto Filha

**Orientadora:** Profa. Dra. Maria Gardennia da Fonseca.

**Palavras-chaves:** sílicas mesoporosas, SBA-15, aminas cíclicas, adsorção.

Neste trabalho foi realizada a síntese da sílica SBA-15 a temperatura ambiente pela hidrólise ácida do tetraetoxissilano (TEOS) na presença do copolímero plurônico P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ). Os novos agentes sililantes foram sintetizados pelas reações dos reagentes comerciais 3-glicidóxi-propiltrimetóxisilano (GLIC) e 3-cloropropiltrimetoxissilano (CI) com a molécula da 1-(2-aminoetil) piperazina (AMP). Os novos agentes sililantes foram ancorados na superfície da sílica mesoporosa pela rota homogênea (HOM). Os agentes sililantes comerciais e as moléculas das aminas 1-(2-aminoetil)piperazina (AMP) e piperazina (PIP) foram também imobilizadas em etapas consecutivas pela rota heterogênea (HET). A sílica SBA-15 foi caracterizada através das técnicas de espalhamento de raios-x em baixo ângulo e medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio. Os novos agentes sililantes foram caracterizados pelas técnicas de ressonância magnética nuclear  $^{13}\text{C}$  e espectroscopia na região do infravermelho. As diferentes matrizes modificadas foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio, análise elementar (CNCl), termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ . A análise elementar indicou o ancoramento de 3,41; 3,01; 0,26; 0,32; 0,46 e 0,34 mmol de nitrogênio por grama de suporte SIL-GLIC-AMP-HOMO, SIL-CI-AMP-HOMO, SIL-GLIC-AMP-HETE, SIL-CI-AMP-HETE, SIL-GLIC-PIP e SIL-CI-PIP, respectivamente. Estes dados demonstraram a eficiência da rota homogênea no ancoramento da molécula AMP comparada à rota heterogênea. Os processos de adsorção foram investigados para os nitratos de cobre, níquel e cobalto em pH 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0 para as superfícies modificadas com a molécula AMP em tempos variados, cujos resultados indicaram uma cinética de pseudo-segunda ordem. Os sólidos modificados apresentaram as capacidades de retenção no equilíbrio em relação aos cátions de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  de 1,40; 2,80 e 4,22 mmol/g para SIL-CI-AMP-HETE, 1,02; 1,87 e 6,87 mmol/g para SIL-CI-AMP-HETE, 4,50; 9,02 e 2,62 para SIL-CI-AMP-HOMO e 4,68; 5,55 e 5,28 mmol/g para SIL-GLIC-AMP-HOMO, respectivamente. As isotermas de adsorção foram melhor ajustadas aos modelos de equilíbrio de Temkin, Henry e Freundlich evidenciando a heterogeneidade dos sítios adsorventes nas sílicas mesoporosas SBA-15.

## ABSTRACT

**Title:** Mesoporous silica SBA-15 modified with cyclic amines – Synthesis, characterization and adsorption of cations.

**Author:** Vera Lúcia da Silva Augusto Filha

**Supervisor:** Profa. Dra. Maria Gardennia da Fonseca.

**Keywords:** mesoporous silica, SBA-15, cyclic amines, adsorption.

In this work was realized the synthesis of silica SBA-15 at room temperature by acid hydrolysis of tetraethyl ortosilicate (TEOS) in presence of the pluronic copolymer P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ). The new silylating agents were synthesized from reaction of the commercial reagents 3-glycidoxipropyltrimethoxysilane (GLIC) and 3-chloropropyltrimethoxysilane (CI) with the molecule of 1-(2-aminoethyl)piperazine (AMP). The new silylating agents were anchored onto mesoporous silica surface by homogeneous route (HOM). The commercial silylating agents and the amines 1-(2-aminoethyl) piperazine (AMP) and piperazine (PIP) were immobilized in consecutive steps by heterogeneous route (HET). Silica SBA-15 was characterized by X-ray scattering in low angle and nitrogen adsorption-desorption measurement. The new silylating agents were characterized by  $^{13}\text{C}$  NMR and infrared spectroscopy. The modified matrices were characterized by infrared spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption measurement, CHN and Cl elemental analysis, thermogravimetry, scanning electron microscopy and  $^{29}\text{Si}$  NMR. Elemental analysis data indicated that the anchoring of 3.41, 3.01, 0.26, 0.32, 0.46 and 0.34 mmol of nitrogen per gram of the supports SIL-GLIC-AMP-HOMO, SIL-CI-AMP-HOMO, SIL-GLIC-AMP-HETE, SIL-CI-AMP-HETE, SIL-GLIC-PIP and SIL-CI-PIP, respectively. These data demonstrated the efficiency of homogeneous route for immobilization of molecule AMP. The adsorption processes were investigated for copper, nickel and cobalt nitrates at pH 2.0; 4.0; 6.0 and 8.0 for silicas modified with the molecule AMP in different times, where the results indicated that the processes were adjusted to a pseudo-second order kinetic. The modified silicas showed the retention capacity at equilibrium for  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  of 1.40; 2.80 and 4.22  $\text{mmol g}^{-1}$  for SIL-CI-AMP-HETE, 1.02; 1.87 and 6.87  $\text{mmol/g}$  for SIL-CI-AMP-HETE, 4.50; 9.02 and 2.62 for SIL-CI-AMP-HOMO and 4.68; 5.55 and 5.28  $\text{mmol g}^{-1}$  for SIL-GLIC-AMP-HOMO, respectively. The adsorption isotherms were best fitted to Temkin, Henry and Freundlich equilibrium models, evidencing the heterogeneity of adsorption sites onto mesoporous silica SBA.

## SUMÁRIO

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1.0. INTRODUÇÃO.....                                                 | 28 |
| 2.0 REVISAO BIBLIOGRÁFICA.....                                       | 31 |
| 2.1. Materiais mesoporosos ordenados.....                            | 31 |
| 2.1.1. Síntese de sílicas mesoporosas .....                          | 33 |
| 2.1.2. Direcionadores .....                                          | 35 |
| 2.1.3. Polímeros em solução .....                                    | 36 |
| 2.1.4. Copolímeros triblocos PEO-PPO-PEO .....                       | 38 |
| 2.1.5. Sílica mesoporosa formada com direcionador iônico .....       | 40 |
| 2.1.6. Sílica mesoporosa formada com direcionador não iônico ....    | 41 |
| 2.1.7. Mecanismo de formação de materiais mesoporosos.....           | 42 |
| 2.1 Materiais híbridos inorgânico-orgânicos .....                    | 48 |
| 2.2. As reações de modificação química da superfície da sílica ..... | 51 |
| 2.3. Adsorção de metais em sílicas mesoporosas.....                  | 54 |
| 2.4. Adsorção e seus modelos teóricos.....                           | 56 |
| 2.4.1. Isotermas de adsorção .....                                   | 57 |
| 2.41.1. Isoterma de Langmuir .....                                   | 58 |
| 2.4.1.2. Isoterma de Freundlich .....                                | 60 |
| 2.4.1.3. Isoterma de Temkin .....                                    | 61 |
| 2.5. Cinética de adsorção .....                                      | 61 |
| 2.5.1. Modelo de pseudo-primeira ordem Lagergren .....               | 62 |
| 2.5.1. Modelo de pseudo-segunda ordem .....                          | 63 |
| 2.6.1. Difusão Intrapartícula.....                                   | 64 |
| 3.0. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....                             | 66 |

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....                                                              | 69 |
| 4.1. Reagentes e solventes.....                                                                  | 69 |
| 4.2. Síntese da sílica mesoporosa.....                                                           | 69 |
| 4.3. Síntese de novos agentes sililantes .....                                                   | 70 |
| 4.3.1. Síntese da nova molécula Cl AMP .....                                                     | 70 |
| 4.3.2. Síntese da nova molécula Glic AMP .....                                                   | 71 |
| 4.3. Modificação da superfície da sílica mesoporosa via rota homogênea .....                     | 72 |
| 4.3.1. Funcionalização da superfície da sílica mesoporosa com a nova molécula Cl AMP.....        | 72 |
| 4.3.2. Funcionalização da superfície da sílica mesoporosa com a nova molécula GLIC AMP .....     | 73 |
| 4.4. Modificação da superfície da sílica mesoporosa via Rota Heterogênea.....                    | 74 |
| 4.4.1. Funcionalização da sílica com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano.....       | 74 |
| 4.4.2. Imobilização da molécula de 1-(2-aminoetil)piperazina na superfície Sil Cl .....          | 75 |
| 4.4.3. Funcionalização da sílica com o agente sililante 3-glicidóxiopropiltrimetoxissilano ..... | 76 |
| 4.4.4. Imobilização da molécula de 1-(2-aminoetil)piperazina na superfície Sil-Glic .....        | 77 |
| 4.4.5. Imobilização da molécula de piperazina na superfície Sil Cl                               | 78 |
| 4.4.6. Imobilização da molécula de piperazina na superfície Sil GLIC .....                       | 79 |
| 4.5. Estudo de adsorção de metais .....                                                          | 80 |
| 4.5.1. Otimização do tempo e do pH.....                                                          | 80 |
| 4.5.2. Método da batelada.....                                                                   | 80 |

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.6. Caracterização dos materiais.....                                                                   | 81  |
| 4.6.1. Análise elementar .....                                                                           | 81  |
| 4.6.2. Espectros na região do infravermelho .....                                                        | 81  |
| 4.6.3. Termogravimetria .....                                                                            | 81  |
| 4.6.4. Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ para e líquidos sólidos ..... | 82  |
| 4.6.5. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....                                                | 82  |
| 4.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura .....                                                         | 82  |
| 4.6.7. Medidas de adsorção de nitrogênio.....                                                            | 82  |
| 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                         | 84  |
| 5.1. Caracterização dos novos agentes sililantes .....                                                   | 84  |
| 5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$ .....                                               | 84  |
| 5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....                                                    | 85  |
| 5.2. Caracterização das sílicas mesoporosas modificadas .....                                            | 88  |
| 5.2.1. Espalhamento a Baixo Ângulo de Raios-X.....                                                       | 88  |
| 5.2.2. Análise Elementar e Área Superficial .....                                                        | 89  |
| 5.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho.....                                                    | 92  |
| 5.2.4. Termogravimetria .....                                                                            | 97  |
| 5.2.5. Ressonância magnética nuclear $^{29}\text{Si}$ .....                                              | 102 |
| 5.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura .....                                                         | 107 |
| 5.3. Aplicações adsorptivas .....                                                                        | 108 |
| 5.3.1. Otimização do tempo e pH .....                                                                    | 108 |
| 5.3. Estudo cinético .....                                                                               | 122 |
| 5.3.1. Cinética de pseudo-primeira ordem .....                                                           | 123 |
| 5.3.2. Cinética de pseudo-segunda ordem.....                                                             | 126 |
| 5.3.3. Difusão Intrapartícula.....                                                                       | 133 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 5.4. Isotermas de concentração .....  | 138 |
| 6.0. CONCLUSÕES.....                  | 148 |
| 7.0. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 151 |



## LISTA DE EQUAÇÕES

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| Equação 1 - Equação de Langmuir .....                        | 59  |
| Equação 2 - Equação Linearizada de Langmuir .....            | 59  |
| Equação 3 - Fator $R_L$ .....                                | 59  |
| Equação 4 - Equação de Freundlich .....                      | 61  |
| Equação 5 - Equação linearizada de Freundlich .....          | 61  |
| Equação 6 - Equação de Temkin .....                          | 61  |
| Equação 7 - Equação de pseudo primeira ordem .....           | 63  |
| Equação 8 - Equação de pseudo primeira ordem integrada ..... | 63  |
| Equação 9 - Equação de pseudo segunda ordem .....            | 63  |
| Equação 10 - Equação de pseudo segunda ordem integrada ..... | 63  |
| Equação 11 - Equação de Difusão Intrapartícula .....         | 64  |
| Equação 12 - Lei de Bragg .....                              | 82  |
| Equação 13 - Desvio padrão normalizado .....                 | 123 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 - Propriedades estruturais de materiais mesoporosos de sílica. ....                                                                                                                                              | 32  |
| Tabela 2 - Exemplo de alguns surfactantes .....                                                                                                                                                                           | 36  |
| Tabela 3 - Estruturas mesoporosas formadas a partir de direcionadores de natureza distintas .....                                                                                                                         | 48  |
| Tabela 4 - Espaçamento interplanar (d) e a espessura da parede ( $a_0$ ) para as sílicas mesoporosas sintetizadas em diferentes concentrações de HCl. ....                                                                | 89  |
| Tabela 6 - Propriedades texturais da sílica mesoporosa obtidas por adsorção de $N_2$ .....                                                                                                                                | 92  |
| Tabela 7 - Absorções características do suporte inorgânico. ....                                                                                                                                                          | 92  |
| Tabela 8 - Percentuais das perdas de massa (%) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura ( $\Delta T$ ) da sílica pura e organofuncionalizadas. ....                                            | 101 |
| Tabela 9- Espécies químicas Q e T apresentadas no RMN $^{29}Si$ para as sílicas modificadas. ....                                                                                                                         | 107 |
| Tabela 10 - Espécies químicas dos íons metálicos calculadas com o uso do programa Visual Minteq 3.0 para os pHs 2, 4, 6 e $8 \pm 0,2$ . ....                                                                              | 121 |
| Tabela 11 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na interação dos cátions divalentes de Cu, Co e Ni com matrizes SBA-15 modificadas pela rota heterogênea em diferentes pHs a 298 K. .... | 129 |
| Tabela 13 - Valores de raios iônicos divalentes, energia de hidratação absoluta e dureza de Pearson para os cátions metálicos ( $M^{2+}$ ) 298,15 K [MARCUS, 1985]. ....                                                  | 132 |
| Tabela 15 - Parâmetros obtidos dos ajustes dos dados de adsorção dos íons metálicos em sílicas mesoporosas modificadas a 298 K em diferentes pHs aos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Henry. ....       | 146 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Representação esquemática de diferentes estruturas de copolímeros: (A) copolímero randômico, (B) copolímero dibloco, (C) copolímero tribloco, (D) copolímero enxertado e (E) copolímero estrela [LOH, 2002].     | 37 |
| Figura 2 - Fórmula estrutural do P123 [KABANOV et al, 2002].                                                                                                                                                               | 38 |
| Figura 3 - Representação esquemática das estruturas de agregação formadas por copolímeros em bloco [LOH, 2002].                                                                                                            | 40 |
| Figura 4 - Diferentes morfologias obtidas através do uso dos surfactantes em bloco [SOLER-ILLIA et al, 2002].                                                                                                              | 42 |
| Figura 5 - Ilustração das estruturas (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 [SOUSA, 2006].                                                                                                                                    | 43 |
| Figura 6 - Ilustração da estrutura da fase SBA-15 [CHOI et al, 2003].                                                                                                                                                      | 43 |
| Figura 7 - Formação de um material mesoporoso através das rotas do cristal líquido e (A) a rota de cooperativa (B) [RODRIGUES-ALVES et al, 2009].                                                                          | 44 |
| Figura 8 - Formação de um material mesoporoso através da rota cooperativa [RODRIGUES-ALVES et al, 2009].                                                                                                                   | 45 |
| Figura 9 - O modelo das folhas dobradas de kanemita [CORMA, 1997].                                                                                                                                                         | 45 |
| Figura 10 - Representação esquemática dos diferentes tipos de interação entre a espécie inorgânica e o surfactante [SOLER-ILLIA et al, 2002].                                                                              | 47 |
| Figura 11 - Representação adaptada da incorporação da função orgânica a) pós síntese, b) e c) durante o processo de síntese na sílica mesoporosa [SOLER-ILLIA et al, 2002].                                                | 50 |
| Figura 12 - Esquema representativo das diferentes formas de: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado, onde X representa o grupo funcional da molécula orgânica e R um grupo $(CH_2)_n$ ou H [AUGUSTO FILHA, 2007]. | 52 |

|                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 13 - Imobilização de um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica pelas rotas: A) heterogênea e B) homogênea, onde X representa o grupo reativo da molécula orgânica e L substituinte nucleofílico [AUGUSTO FILHA, 2007]. | 53 |
| Figura 14 - Esquema da síntese da sílica mesoporosa a temperatura ambiente.                                                                                                                                                               | 70 |
| Figura 15 - Esquema de reação de síntese do novo agente sililante Cl AMP.                                                                                                                                                                 | 71 |
| Figura 16 - Esquema de reação de síntese do novo agente sililante GLIC AMP.                                                                                                                                                               | 72 |
| Figura 17 - Esquema de reação de modificação da superfície da sílica mesoporosa com o novo agente sililante Cl AMP.                                                                                                                       | 73 |
| Figura 18 - Esquema de reação de modificação de sílica mesoporosa com Sil Glic AMP – Rota Homogênea.                                                                                                                                      | 74 |
| Figura 19 - Esquema de reação de silanização da superfície da sílica mesoporosa com o agente sililante CPTS.                                                                                                                              | 75 |
| Figura 20 - Esquema de reação de modificação da superfície da Sil Cl com a molécula orgânica AMP.                                                                                                                                         | 76 |
| Figura 21 - Esquema de reação de funcionalização da superfície sílica mesoporosa com o agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano.                                                                                                | 77 |
| Figura 22 - Esquema de reação de modificação da superfície Sil-GLIC com a molécula orgânica AMP.                                                                                                                                          | 78 |
| Figura 23 - Esquema de reação da superfície Sil Cl com a piperazina.                                                                                                                                                                      | 79 |
| Figura 24 - Esquema de reação de modificação da superfície Sil GLIC com a molécula orgânica piperazina.                                                                                                                                   | 79 |
| Figura 25 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do novo agente sililante GLIC AMP.                                                                                                                                                         | 85 |
| Figura 26 - Espectros de absorção na região do infravermelho da (a) 1-(2-aminoetil) piperazina, (b) 3-cloropropiltrimetoxissilano e (c) sililante CPTS AMP.                                                                               | 86 |

|                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 27 - Espectros na região do infravermelho para (a) 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, (b) sililante GLIC AMP e (c) 1-(2-aminoetil)-piperazina. ....                                                   | 87  |
| Figura 28 - SAXS do estudo da concentração ácida na formação das sílicas mesoporosas. ....                                                                                                                   | 89  |
| Figura 29 - (A) Isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> e (B) curva de distribuição de poros na sílica Pura SBA-15 2M. ....                                                                                   | 91  |
| Figura 30 - Espectros na região do infravermelho para (a) sílica calcinada, (b) SIL Cl AMP HOMO e (c) CPTS AMP. ....                                                                                         | 93  |
| Figura 31 - Espectros na região do infravermelho para (a) GLIC AMP, (b) sílica calcinada e (c) SIL GLIC AMP HOMO. ....                                                                                       | 94  |
| Figura 32 - Espectros na região do infravermelho para (a) Sil Cl, (b) sílica calcinada e (c) SIL Cl AMP HETE. ....                                                                                           | 95  |
| Figura 33 - Espectros na região do infravermelho para (a) sílica calcinada, (b) Sil GLIC e (c) SIL GLIC AMP HETE. ....                                                                                       | 96  |
| Figura 34 - Espectros na região do infravermelho para (a) sílica calcinada, (b) Sil GLIC e (c) SIL GLIC PIP. ....                                                                                            | 96  |
| Figura 35 - Espectros na região do infravermelho para (a) sílica calcinada, (b) Sil Cl e (c) SIL Cl PIP. ....                                                                                                | 97  |
| Figura 36 - Curva termogravimétrica da sílica calcinada. ....                                                                                                                                                | 98  |
| Figura 37 - Curva termogravimétrica da (A) SIL Cl AMP HOMO e (B) SIL GLIC AMP HOMO. ....                                                                                                                     | 99  |
| Figura 38 - Curvas termogravimétricas da (A) SIL Cl, (B) SIL Cl AMP HETE e (C) SIL Cl PIP. ....                                                                                                              | 99  |
| Figura 39 - Curva termogravimétrica da (A) SIL GLIC, (B) SIL GLIC AMP HETE e (C) SIL GLIC PIP. ....                                                                                                          | 100 |
| Figura 40 - Perda de massa em relação ao número de carbonos para (-■-) SIL GLIC AMP HOMO, (-●-) SIL Cl AMP HOMO, (-▲-) SIL GLIC AMP HETE, (-▼-) SIL Cl AMP HETE, (-◄-) SIL Cl PIP e (-►-) SIL GLIC PIP. .... | 102 |

|                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 41 - Estruturas das espécies químicas referentes ao silício na sílica em diferentes ambientes: Q <sub>4</sub> (I), Q <sub>3</sub> (II) e Q <sub>2</sub> (III)..... | 102 |
| Figura 42 - Espécies químicas referente à silício ligado a grupos orgânicos: T <sub>1</sub> (I), T <sub>2</sub> (II) e T <sub>3</sub> (III). ....                         | 103 |
| Figura 43 - Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si da sílica calcinada. ....                                                                                                 | 104 |
| Figura 44 - Espectros de RMN de <sup>29</sup> Si da (a) Sil Cl AMP HOMO e (b) SIL GLIC AMP HOMO.....                                                                      | 105 |
| Figura 45 - Espectros de RMN de <sup>29</sup> Si das sílicas modificadas (a) Sil Cl e (b) SIL Cl AMP HETE e (c) SIL Cl PIP.....                                           | 106 |
| Figura 46 - Espectros de RMN de <sup>29</sup> Si das sílicas modificadas (a) Sil GLIC, (b) SIL GLIC AMP HETE e (c) SIL GLIC PIP.....                                      | 106 |
| Figura 47 - Micrografia da SIL GLIC AMP HOMO.....                                                                                                                         | 108 |
| Figura 48 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Co(II) na superfície SIL Cl AMP HOMO. ....                                                                             | 109 |
| Figura 49 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Cu(II) na superfície SIL Cl AMP HOMO a 298 K. ....                                                                     | 110 |
| Figura 50 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Ni(II) na superfície SIL Cl AMP HOMO. ....                                                                             | 111 |
| Figura 51 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Co(II) na superfície SIL GLIC AMP HOMO a 298 K.....                                                                    | 112 |
| Figura 52 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Cu(II) na superfície SIL GLIC AMP HOMO. ....                                                                           | 113 |
| Figura 53 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Ni(II) na superfície SIL GLIC AMP HOMO. ....                                                                           | 114 |
| Figura 54 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Co(II) na superfície SIL Cl AMP HETE a 298 K.....                                                                      | 115 |
| Figura 55 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Cu(II) na superfície SIL Cl AMP HETE.....                                                                              | 116 |
| Figura 56 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Ni(II) na superfície SIL Cl AMP HETE.....                                                                              | 117 |

|                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 57 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Co(II) na superfície SIL GLIC AMP HETE. ....                                                                    | 118 |
| Figura 58 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Cu(II) na superfície SIL GLIC AMP HETE. ....                                                                    | 119 |
| Figura 59 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Ni(II) na superfície SIL GLIC AMP HETE. ....                                                                    | 120 |
| Figura 60 - Ajuste dos dados de adsorção de Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs na matriz SIL Cl AMP HETE ao modelo cinético de pseudo primeira ordem. ....   | 124 |
| Figura 61 - Ajuste dos dados de adsorção de Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs na matriz SIL GLIC AMP HETE ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. .... | 124 |
| Figura 62 - Ajuste dos dados de adsorção da GLIC AMP HETE com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pH ao modelo de pseudo primeira ordem. ....                     | 125 |
| Figura 63 - Ajuste dos dados de adsorção da GLIC AMP HOMO com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pH ao modelo de pseudo primeira ordem. ....                     | 125 |
| Figura 64 - Ajuste dos dados de adsorção da SIL Cl AMP HETE com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs ao modelo de pseudo segunda ordem. ....                   | 127 |
| Figura 65 - Ajuste dos dados de adsorção da SIL GLIC AMP HETE com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs ao modelo de pseudo segunda ordem. ....                 | 127 |
| Figura 66 - Ajuste dos dados de adsorção da SIL Cl AMP HOMO com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs ao modelo de pseudo segunda ordem. ....                   | 128 |
| Figura 67 - Ajuste dos dados de adsorção da SIL GLIC AMP HOMO com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs ao modelo de pseudo segunda ordem. ....                 | 128 |

|                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 68 - Comparação das constantes de velocidade ( $K_2$ ) para a cinética de pseudo segunda para a SIL Cl AMP rota homogênea e rota heterogênea frente aos diferentes pHs. ....                       | 131 |
| Figura 69 - Comparação das constantes de velocidade ( $K_2$ ) da cinética de pseudo segunda para adsorção dos íons em SIL GLIC AMP obtidas pelas rotas homogênea e rota heterogênea a diferentes pHs..... | 132 |
| Figura 70 - Cinética de difusão intrapartícula para a interação de Ni(II) com a superfície da SIL Cl AMP HETE. ....                                                                                       | 133 |
| Figura 71 - Difusão intrapartícula da interação dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície da SIL Cl AMP HETE.....                                                                       | 134 |
| Figura 72 - Difusão intrapartícula da interação dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície da SIL Cl AMP HOMO. ....                                                                      | 135 |
| Figura 73 - Difusão intrapartícula da interação dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície da SIL GLIC AMP HOMO. ..                                                                      | 135 |
| Figura 74 - Difusão intrapartícula da interação dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície da SIL GLIC AMP HETE. ....                                                                    | 136 |
| Figura 75 - Isotermas de adsorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa a 298 K na superfície SIL Cl AMP HETE.                                                                     | 140 |
| Figura 76 - Isotermas de adsorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa a 298 K na superfície SIL Cl AMP HOMO. ....                                                                | 140 |
| Figura 77 - Isotermas de adsorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa a 298 K na superfície SIL GLIC AMP HETE. ....                                                              | 141 |
| Figura 78 - Isotermas de adsorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa a temperatura ambiente com a superfície SIL GLIC AMP HOMO.....                                             | 141 |
| Figura 79 - Linearizações das isotermas de adsorção dos cátions de Co(II), Cu(II) e Ni(II) a 298 K na superfície SIL Cl AMP HETE segundo os modelo de Langmuir(A), Freundlich(B) e Temkin(C). ....        | 142 |



|                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 80 - Linearizações das isotermas de adsorção dos cátions de Co(II), Cu(II) e Ni(II) na superfície SIL CL AMPHOMO a 298 K aos modelos de Langmuir(A), Freundlich(B) e Temkin(C). ....    | 143 |
| Figura 81 - Linearizações das isotermas de adsorção dos cátions de Co(II), Cu(II) e Ni(II) na superfície SIL GLIC AMP HETE a 298 K aos modelos de Langmuir(A), Freundlich(B) e Temkin(C). .... | 144 |
| Figura 82 - Linearizações das isotermas de adsorção dos cátions de Co(II), Cu(II) e Ni(II) na superfície SIL GLIC AMP HOMO a 298 K aos modelos de Langmuir(A), Freundlich(B) e Temkin(C). .... | 145 |

## LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

|                 |                                                       |
|-----------------|-------------------------------------------------------|
| AMP             | 1-(2-aminoetil)-piperazina                            |
| b               | Quantidade máxima adsorvida - Langmuir                |
| B               | Constante adimensional de Temkin                      |
| C               | Resistência a difusão                                 |
| CMC             | Concentração Micelar Crítica                          |
| CNCl            | Análise Elementar de Carbono, Nitrogênio e Cloro      |
| CPTS            | 3-cloropropiltrimetoxisilano                          |
| C <sub>s</sub>  | Concentração dos cátions remanescentes                |
| GPTS            | 3-glicidóxiopropiltrimetoxisilano                     |
| IUPAC           | União Internacional de Química Pura e Aplicada        |
| IV              | Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho |
| K               | Constante de Langmuir                                 |
| k <sub>1</sub>  | Constante de velocidade para pseudo primeira ordem    |
| k <sub>2</sub>  | Constante de velocidade para pseudo segunda ordem     |
| k <sub>f</sub>  | Constante da isoterma de Freundlich                   |
| k <sub>id</sub> | Constante de difusão intrapartícula                   |
| k <sub>T</sub>  | Constante da isoterma de Temkin                       |
| LAC             | Concentração agregacional critica                     |
| LCT             | Direcionador por cristal líquido                      |
| m               | Massa da matriz                                       |
| MAS             | Rotação do ângulo mágico                              |
| MCM             | Mobil Composition of Matter                           |
| MEV             | Microscopia Eletrônica de Varredura                   |
| n               | Intensidade de adsorção                               |
| n <sub>f</sub>  | Quantidade fixa na matriz por grama                   |
| n <sub>i</sub>  | Quantidade inicial por grama                          |

|                   |                                                                                                               |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $n^s$             | Quantidade de cátions necessários para a formação da monocamada                                               |
| P123              | Plurônico 123                                                                                                 |
| PEO               | Poli(óxido de etileno)                                                                                        |
| pH                | Concentração hidrogenionica                                                                                   |
| PIP               | Piperazina                                                                                                    |
| PPO               | Poli(óxido de propileno)                                                                                      |
| $q_e$             | Quantidade de adsorbato no adsorbente no equilíbrio (mmol/g)                                                  |
| $q_{e1}$          | Quantidade de adsorbato calculada para o modelo de pseudo primeira ordem no adsorbente no equilíbrio (mmol/g) |
| $q_{e2}$          | Quantidade de adsorbato calculada para o modelo de pseudo segunda ordem no adsorbente no equilíbrio (mmol/g)  |
| $R^2$             | Coeficiente de correlação                                                                                     |
| $R_L$             | Fator de separação                                                                                            |
| RMN               | Ressonância Magnética Nuclear                                                                                 |
| SAXS              | Espalhamento de raios-X a baixo angulo                                                                        |
| SBA               | Santa Barbara Amorphous                                                                                       |
| $S_{BET}$         | Área Superficial de BET                                                                                       |
| Sil               | Sílica mesoporosa                                                                                             |
| SIL Cl            | Sílica cloropropil                                                                                            |
| SIL Cl AMP HETE   | Sílica cloropropil modificada com a molécula 1-(2-aminoetil) piperazina pela rota homogênea                   |
| SIL Cl AMP HOMO   | Sílica cloropropil modificada com a molécula 1-(2-aminoetil) piperazina pela rota heterogênea                 |
| SIL Cl PIP        | Sílica cloropropil modificada com a molécula 1-(piperazina pela rota homogênea                                |
| SIL GLIC          | Sílica glicidóxi                                                                                              |
| SIL GLIC AMP HETE | Sílica glicidóxi modificada com a molécula 1-(2-                                                              |

|                   |                                                                                           |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|                   | aminoetil) piperazina pela rota heterogênea                                               |
| SIL GLIC AMP HOMO | Sílica glicidóxi modificada com a molécula 1-(2-aminoetil) piperazina pela rota homogênea |
| SIL GLIC PIP      | Sílica glicidóxi modificada com a molécula 1-(piperazina pela rota homogênea              |
| t                 | Tempo                                                                                     |
| V <sub>p</sub>    | Volume de poro                                                                            |
| Δm                | Perda de massa                                                                            |
| Δq                | Desvio padrão normalizado                                                                 |
| ΔT                | Intervalo de temperatura                                                                  |

# *Capítulo I*

## *Introdução*

## 1.0. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos em vários campos da ciência, como adsorção, separação, catálise, sensores, dentre outros, demonstram a grande necessidade de desenvolver materiais porosos ordenados com estruturas controladas e poros arquitetados sob medida. A capacidade estrutural da escala de alguns nanômetros pode corresponder à necessidade de aplicações, dentre as quais podemos citar o desenvolvimento de grandes moléculas como na área da biologia. Os materiais microporosos ou as zeólitas, com diâmetro de poro menor que 2 nm, não abarcam a esta grande e inovadora aplicação.

Visando compensar a limitação das zeólitas, foram sintetizados os materiais mesoporosos. Estes sólidos vêm sendo investigados há mais de 15 anos [KRESGE et al, 1992] apresentando um número potencial de novas aplicações devido a estes materiais apresentarem arranjos bem definidos como as fases tetragonal, cúbica, hexagonal ou lamelar. Outra razão para o seu potencial aplicativo é que a preparação depende da utilização de moldes que permitem um controle exato do tamanho de poro da matriz de sílica [ATLURI et al, 2008]. Muitos estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de materiais mesoporosos de alta qualidade e isto tem resultado em uma série de famílias de sílicas mesoporosas, tais como: a M41S [KRESGE et al, 1992], FSM-n [INAGAKI et al, 1993], HMS-n [TANEV et al, 1997; ZHANG et al, 1997], SBA-n [HUO et al, 1995], FDU-n [LIU et al, 2002; YU et al, 2006] e MSU-n [BAGSHAW et al, 1995].

Com estas diversas características, estes novos materiais têm despertado a comunidade científica devido suas aplicações, entre elas: imobilização de enzimas [PARK et al, 2009], catalisadores [TRON ON et al, 2001], adsorventes [YUE et al, 2008; XUE, LI, 2008] e dispositivos para a liberação controlada de fármacos [VALLET-REGÍ et al, 2001; VALLET-REGÍ et al, 2004; BUI et al, 2011].

Nessa direção, o presente trabalho visa contribuir no sentido de sintetizar a mesoestrutura do tipo SBA-15 de estrutura hexagonal 2-D, a partir do polímero Plurônico P123, a temperatura ambiente para imobilização dos novos agentes sililantes com o intuito de aplicá-la como adsorvente para espécies poluentes, como cátions metálicos em solução aquosa.

# *Capítulo II*

## *Revisão Bibliográfica*



## 2.0 REVISAO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Materiais mesoporosos ordenados

A IUPAC classifica os materiais porosos em três grupos dependendo do tamanho do poro do material [SINGH et al, 1985]:

- Microporosos (< 2 nm);
- Mesoporosos (2-50 nm);
- Macroporosos (>50 nm).

Na classe dos materiais microporosos destacam-se as zeólitas, que são os aluminossilicatos naturais ou sintéticos que possuem elevada área superficial, uma distribuição de poros estreita devido a seu sistema de poros cristalograficamente definidos com microporos abertos e de elevada estabilidade térmica. Estes materiais têm aplicabilidade na adsorção, catálise, craqueamento de petróleo, dentre outros, cuja distribuição e tamanho de poros as restringem a processos que envolvem compostos pequenos. Valendo destacar que zeólitas macroporosas são de difícil síntese.

Com a limitação dos materiais microporosos, uma nova classe de materiais mesoporosos inorgânicos com diâmetro de poros entre 2 e 50 nm, a chamada família M41S, foi desenvolvida em 1992 por cientistas da Mobil Oil Corporation [KRESGE et al, 1992; BECK et al, 1992; VARTULI et al, 1994].

Esta nova classe de materiais foi denominada de família M41S sendo obtidos a partir de tratamento hidrotérmico utilizando surfactantes como direcionadores. Variando-se as condições de síntese (pH, temperatura, tempo) por exemplo e a fonte estruturadora, pode-se obter materiais mesoporosos com estruturas diferentes entre elas, a forma hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50). Estes novos sólidos despertaram um grande interesse devido à uniformidade dos tamanhos de poros, além do alcance da escala mesoporosa e um ordenamento de poros a curto e longo alcance [KRESGE et al, 1992; BECK et al, 1992].

Na síntese inicial, foram usados surfactantes catiônicos quaternários de amônio, como o brometo de cetiltrimetilamonio (CTABr), como direcionador na síntese do material altamente organizado. Mais tarde, os polímeros anfifílicos mostraram também serem excelentes direcionadores de estrutura. Hoje há uma variedade destes agentes e uma diversidade de rotas de síntese.

A Tabela 1 resume as propriedades estruturais de vários materiais mesoporosos de sílica.

**Tabela 1 - Propriedades estruturais de materiais mesoporosos de sílica.**

| <b>Mesofase</b> | <b>Referência</b>                    | <b>Estrutura</b>            |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| <b>MCM-41</b>   | KRESGE et al, 1992; BECK et al, 1992 | Hexagonal 2D ( $P6mm$ ),    |
| <b>MCM-48</b>   | KRESGE et al, 1992; BECK et al, 1992 | Cúbica ( $Ia3d$ )           |
| <b>SBA-1</b>    | HUO et al, 1995                      | Cúbica ( $Pm3n$ )           |
| <b>SBA-2</b>    | HUO et al, 1995                      | Hexagonal 3D ( $P6_3/mmc$ ) |
| <b>SBA-3</b>    | HUO et al, 1995                      | Hexagonal 2D ( $P6mm$ )     |
| <b>SBA-8</b>    | <sup>a</sup> ZHAO et al, 1998        | Retangular 2D ( $cmm$ )     |
| <b>SBA-11</b>   | <sup>b</sup> ZHAO et al, 1998        | Cúbica ( $Pm3hm$ )          |
| <b>SBA-12</b>   | <sup>a</sup> ZHAO et al, 1998        | Hexagonal 3D ( $P6_3/mmc$ ) |
| <b>SBA-14</b>   | <sup>b</sup> ZHAO et al, 1998        | Cúbica ( $Pm3hn$ )          |
| <b>SBA-15</b>   | LUKENS et al, 1999                   | Hexagonal 2D ( $p6mm$ )     |
| <b>SBA-16</b>   | <sup>b</sup> ZHAO et al, 1998        | Cúbica ( $Im3hm$ )          |
| <b>MSU-1</b>    | BAGSHAW et al, 1995                  | Hexagonal desordenado       |
| <b>MSU-2</b>    | BAGSHAW et al, 1995                  | Hexagonal desordenado       |
| <b>MSU-3</b>    | BAGSHAW et al, 1995                  | Hexagonal desordenado       |
| <b>MSU-4</b>    | PROUZET et al, 1999                  | Hexagonal desordenado       |
| <b>MSU-V</b>    | TANEV et al, 1997                    | Lamelar                     |
| <b>MSU-G</b>    | KIM et al, 1998                      | Lamelar                     |
| <b>HMS</b>      | ZHANG et al, 1997                    | Hexagonal desordenado       |
| <b>KIT-1</b>    | RYOO et al, 1996                     | Hexagonal desordenado       |

O uso de surfactantes não iônicos como agentes direcionadores criou novas oportunidades. As sílicas mesoporosas hexagonais (HMS) são obtidas em meio neutro de acordo com um novo caminho de síntese utilizando aminas primárias  $C_nH_{2n+1}NH_2$  ( $n=8$  até 18) como moléculas anfifílicas. As diaminas são de um particular interesse para preparar estruturas lamelares capazes de resistir à extração do direcionador. O tipo de ligação encontrado é a de hidrogênio, justificando a difícil extração do direcionador. Entretanto, estas geometrias multicamadas podem ser organizadas em vesículas globulares. Estes poros são formados pelo empilhamento lamelar, entre os quais uma microporosidade é desenvolvida. Sílicas mesoporosas (MSU-X) têm sido desenvolvidas utilizando polímeros baseados em poli (óxido de etileno) como direcionador [BAGSHAW et al, 1995; VOGTLIN et al, 1997]. Os íons  $M^{2+}$  ligados ao óxido de etileno reforça a ordenação [ZHANG et al, 1997].

Beck e colaboradores foram capazes de adaptar o tamanho de poros de 15 a 45 Å por variação do tamanho da cadeia do cátion  $C_nTMA^+$  entre 8 e 18 carbonos. A adição de moléculas orgânicas como o 1,3 trimetilbenzeno (TMB) [BECK et al, 1992] ou alcanos [ULAGAPPAN, RAO, 1996] permitiu um aumento de poro até 100 Å. Estes agentes são solúveis na parte hidrofóbica das micelas, aumentando assim o volume de poro do direcionador. A reprodutividade deste método é difícil apesar da simplicidade de execução, apresentando ainda mesofases menos organizadas, sendo uma alternativa à realização de um tratamento térmico na solução do surfactante. O material resultante é mais organizado e com tamanho de poros maior [SOLLER-ILLIA et al, 2002].

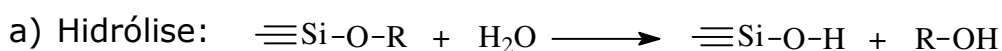
### 2.1.1. Síntese de sílicas mesoporosas

Materiais mesoporosos ordenados de sílica são sintetizados, utilizando surfactantes que agem como agentes estruturadores direcionando a forma, na qual se dará a condensação da fonte da estrutura.

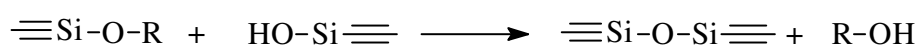
Uma forma bastante comum de síntese é iniciada com a diluição do surfactante, em concentração geralmente baixa, ocasionando a formação da micela. Em seguida, a fonte de sílica é adicionada à solução e um ácido ou uma base desencadeando a polimerização da sílica. As interações entre a sílica polimerizada e a micela resultam numa reação de precipitação e o produto com a mesoestrutura, comportando-se como um sistema binário água-tensoativo. Em seguida remove-se o tensoativo por calcinação, extração com solvente adequado ou tratamento com ozônio-UV. Este é o método usado na formação dos materiais da família do M41S e do SBA.

A formação da sílica mesoporosa ocorre através de um fino balanço entre a sílica polimerizada e a interação entre sílica-micela. As espécies mais comuns usadas como monômeros na formação de sílicas mesoporosas são alcóxidos tetrafuncionais, como o tetraetilortosilicato (TEOS) e outras fontes de sílica como solução de silicato de sódio (KIM, STUCKY, 2000; KIM et al, 2002).

Em solução, os alcóxidos são inicialmente hidrolisados e em seguida polimerizados para formar a estrutura da sílica consistindo de um átomo silício, um átomo de oxigênio e um de hidrogênio, ligados formando os grupos chamados silanois. Em reações posteriores, como a funcionalização do material, estes grupos são de grande importância para a sua reatividade. A polimerização pode ser descrita através das seguintes reações:



b) Condensação:



onde R representa um grupo alquil.

Na reação de polimerização, a ligação entre o ácido e a base é catalisada. Esta depende diretamente do pH da solução devido ao ponto isoelétrico da sílica que ocorre em pH 2,0. Em condições ácidas, existe a rápida protonação do grupo OR ou OH ligados ao silício. Em condições

básicas, os ânions hidróxido ou silanol são atacados pelo Si diretamente. Então pode-se concluir que a polimerização da sílica pode ser controlada através do solvente, do pH e do uso de um catalisador. O íon fluoreto tem se mostrado um ótimo catalisador na síntese de sílicas mesoporosas, por proporcionar uma reação mais rápida como auxiliar no ordenamento da estrutura do material (KIM, STUCKY, 2000; KIM et al, 2002).

### 2.1.2. Direcionadores

Uma molécula constituída por uma parte polar (hidrofílica) e uma parte não polar (hidrofóbica) é o que chamamos de tensoativo. Esta molécula tem a tendência de migrar para a interface, reduzindo a tensão superficial e a energia livre superficial e, por estas características também pode ser chamadas de surfactantes (agente ativação superficial). Os surfactantes podem ser classificados de acordo com as cargas localizadas na cabeça do grupo, podendo ser chamados de iônicos ou não iônicos. Os surfactantes iônicos dissociam-se em solução aquosa liberando seu contra íon. Os surfactantes iônicos podem ser ainda classificados em aniônicos e catiônicos. Esta classificação se baseia na carga localizada na cabeça da cadeia após a dissociação, positiva ou negativa. Há também surfactantes iônicos que ao invés de apresentar apenas uma cadeia de carbono, apresentam duas cadeias em bloco. Outros grupos de surfactantes são os lipídeos (surfactantes naturais de baixo peso molecular encontrado nas células) e grandes moléculas de surfactantes chamados de copolímeros. A Tabela 2 apresenta alguns tipos de surfactante.

A fim de minimizar o desfavorecimento em interações, as moléculas dos surfactantes se agregam espontaneamente numa baixa concentração em solução formando diferentes arranjos ou agregados. Estes agregados são chamados de micela. A menor concentração na qual a micela é formada é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Abaixo desta concentração são formados monômeros livres. Diversos parâmetros afetam a CMC do surfactante. Os surfactantes não iônicos têm, por exemplo, menores valores de CMC do que os iônicos. Além disso,

o CMC diminui fortemente com o aumento do comprimento da cadeia alquil. As micelas contêm um número característico de moléculas chamado de número de agregação, N.

**Tabela 2 - Exemplo de alguns surfactantes**

|                                                                                                                 |                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>Aniônicos</b>                                                                                                |                                          |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-\text{Na}^+$                                                          | Dodecanoato de sódio                     |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$                                                        | Dodecilsulfato de sódio(SDS)             |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$                                   | Dodecilbenzeno sulfato de sódio(SDBS)    |
| <b>Catiônicos</b>                                                                                               |                                          |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$                                  | Cloreto de tetradeciltrimetilamônio      |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}^-$ | Cloreto de tetradecilbenzildimetilamônio |
| <b>Não iônicos</b>                                                                                              |                                          |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2$                                                                       | Octilamina                               |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{NH}_2$                                                                       | Decilamina                               |

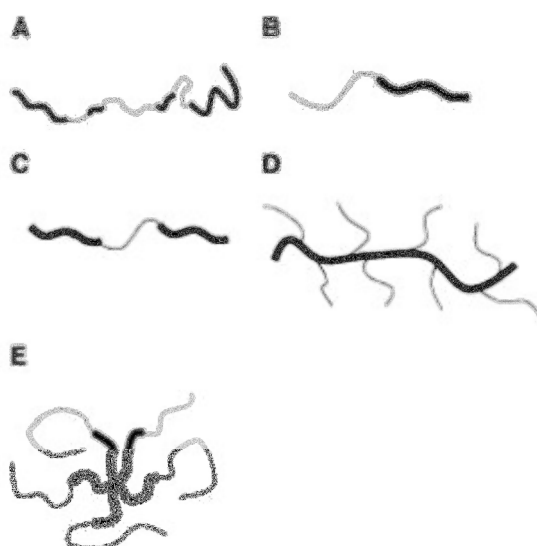
### 2.1.3. Polímeros em solução

Em química de superfície e de coloides, polímeros em solução é uma parte importante a ser estudada. Eles são amplamente usados para controlar as propriedades da solução como a viscosidade (por exemplo, no xampu). Cadeias de polímeros em solução podem adotar diferentes configurações, dependendo de vários parâmetros como a natureza do solvente, a flexibilidade da cadeia do polímero e a sua concentração. As três configurações extremas de polímeros são a forma de uma esfera compacta, espiral ramificado e o círculo rígido. Em um bom solvente, o espiral ramificado se expande e, em um fraco, o espiral se contrai.

Os polímeros em solução podem ser divididos em três regimes de concentração, chamados de diluído, semidiluído e solução concentrada. Em uma região diluída, os polímeros não estão em contato entre si. Quando o limite da concentração dos polímeros em solução - *overlap* de concentração  $c^*$  - é aumentado para a região semidiluída, os espirais do polímero estão em contato com os outros. Para a última situação, a solução do polímero tem uma alta concentração e a cadeia quase semelhante a um polímero fundido.

Muitas substâncias em soluções aquosas tornam-se mais solúveis quando a temperatura é aumentada. Contudo, para os polímeros que consistem de poli (óxido de etileno) quando a temperatura é aumentada o sistema forma fases separadas. A temperatura onde isto ocorre é chamada de ponto de névoa do sistema, e depende de outros parâmetros, como a concentração e a adição, por exemplo, de um sal. A separação de fase ocorre devido à carga conformacional do polímero com a temperatura, conduzindo a uma molécula polar menor [MYERS, 1992].

A Figura 1 apresenta diferentes estruturas de copolímeros.



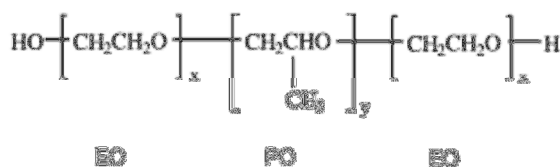
**Figura 1- Representação esquemática de diferentes estruturas de copolímeros: (A) copolímero randômico, (B) copolímero dibloco, (C) copolímero tribloco, (D) copolímero enxertado e (E) copolímero estrela [LOH, 2002].**

#### 2.1.4. Copolímeros triblocos PEO-PPO-PEO

Um grupo de surfactantes poliméricos que tem uma grande importância na química de superfície é a família de surfactantes copolímeros em blocos poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno) – (PEO-PPO-PEO) - comercialmente chamados de copolímero Plurônico [KIBBE, 2000].

Os surfactantes poliméricos mostram muitas similaridades com surfactantes em solução. Os blocos hidrofílicos PEO e os mais hidrofóbicos PPO dão origem a uma anfifilicidade conduzindo para um comportamento de fase mais rica em água e em mistura água/óleo [HOLMBERG et al, 2002].

Existem várias espécies diferentes destes polímeros, mas daqui por diante se fará referência ao Plurônico, onde a razão de composição PEO/PPO como peso molecular pode variar. Cada Plurônico tem seu nome específico, onde cada um trás informações sobre a quantidade relativa dos diferentes blocos, quanto o peso molecular. Além disso, o nome de partida com letra indica se a micela no interior está na forma de um líquido (L), bastão (paste-P) ou escamas (flakes-F). Por exemplo, o plurônico P 123 é um copolímero na forma de bastão com 30% de PEO (do número 3 em 123), enquanto o número **12** nos informa o que chamamos de “grade plurônico” a molécula do bloco PPO pode ser encontrada [PASQUALI et al, 2005]. A estrutura do P123 esta apresentada na Figura 2



**Figura 2 - Fórmula estrutural do P123 [KABANOV et al, 2002].**

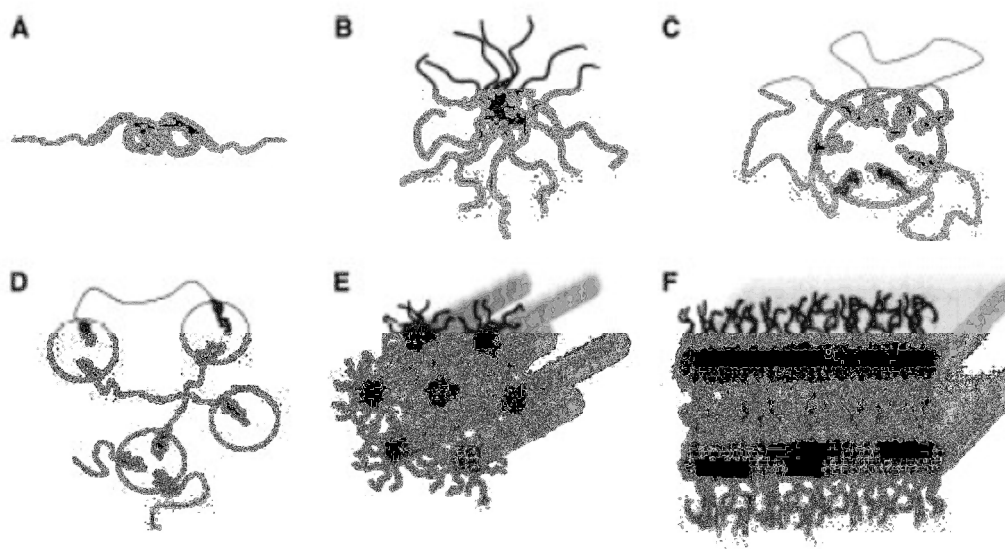
Os polímeros plurônicos são conhecidos como sendo polidispersados e eles não têm uma nítida CMC, mas a agregação ocorre sobre um limite de concentração amplo, referido como limite de



concentração agregacional LCA. Também o plurônico pode conter impurezas como os correspondentes homopolímeros e copolímeros diblocos de PEO e PPO.

As micelas de plurônico consistem de um núcleo PPO e uma coroa PEO. As micelas são esféricas ou alongadas dependendo da temperatura. A formação da micela do Plurônico em solução é fortemente dependente da razão de composição PPO/PEO, como também da temperatura. Quando há um grande domínio hidrofóbico forma-se micelas de baixas concentrações, apesar de que alguns plurônicos com pequena cadeia PEO não formarem micelas. Já em altas concentrações da mesma, podem ser formadas estruturas cristalinas líquidas hexagonais reversíveis e lamelares. Em geral, micelas esféricas de plurônicos são construídas tendo um raio hidrodinâmico cerca de 10 nm, enquanto o raio gerado de monômeros livres em solução é de aproximadamente 1 nm. O número de agregação é da ordem de 50, mas é muito dependente da temperatura. O plurônico claramente mostra que quando alcançado o ponto de neblina sobre aquecimento, ocorre a separação de fase, onde a fase hidrofóbica, forma o núcleo da esfera e a hidrofílica forma a coroa da micela. Com a adição da fonte de sílica a mesma irá se concentrar no centro da micela e com o decorrer da síntese irá migrar para a coroa, se condensando sob a mesma formando assim a fase desejada. Um tratamento hidrotérmico em autoclave favorece esta migração, resultando assim num material mais organizado.

As estruturas de agregação formadas por copolímeros em bloco em solução estão presente na Figura 3 onde: (A) unímero de copolímero, (B) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos terminais, (C) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos intermediários, (D) formação de rede em um solvente seletivo para blocos intermediários, (E) arranjo hexagonal de micelas cilíndricas, (F) estrutura lamelar.



**Figura 3 - Representação esquemática das estruturas de agregação formadas por copolímeros em bloco [LOH, 2002].**

#### **2.1.5. Sílica mesoporosa formada com direcionador iônico**

Os primeiros trabalhos para a síntese de materiais mesoporosos utilizando direcionadores catiônicos foram apresentados pelos cientistas da Mobil em 1992, a chamada família M41S. Esta família é composta por uma sílica hexagonal conhecida MCM-41, uma estrutura cúbica bicontínua MCM-48 e uma fase lamelar MCM-50. Outros materiais baseados em sílica e aluminossilicatos foram sintetizados utilizando alquiltrimetilamônio como surfactantes. Após estas publicações, uma grande quantidade de trabalhos tem sido realizada utilizando estes mesmos direcionadores. Os surfactantes podem variar como também as condições de síntese, isto é, pH e a fonte de sílica a ser usada. É característico para este tipo de material tamanho de poro normalmente na faixa de 2 a 10nm e espessura de 0,8 a 1,3nm.

Os materiais pertencentes à família M41S, utilizando surfactantes catiônicos são sintetizados sob condições básicas de síntese. Também são utilizados surfactantes aniônicos como direcionadores, porém numa escala bem menor.

### 2.1.6. Sílica mesoporosa formada com direcionador não iônico

Em 1998 Zhao e colaboradores reportaram a síntese de materiais altamente ordenados de sílica com mesoporos esféricos e estrutura de cúbica de corpo centrado, com simetria  $Im3m$  (SBA-16), numa síntese em condições ácidas utilizando o copolímero em bloco Plurônico-127 [ZHAO et al, 1998]. Yang e colaboradores obtiveram uma estrutura de mesoporos tridimensional partindo-se do mesmo direcionador [YANG et al, 1998].

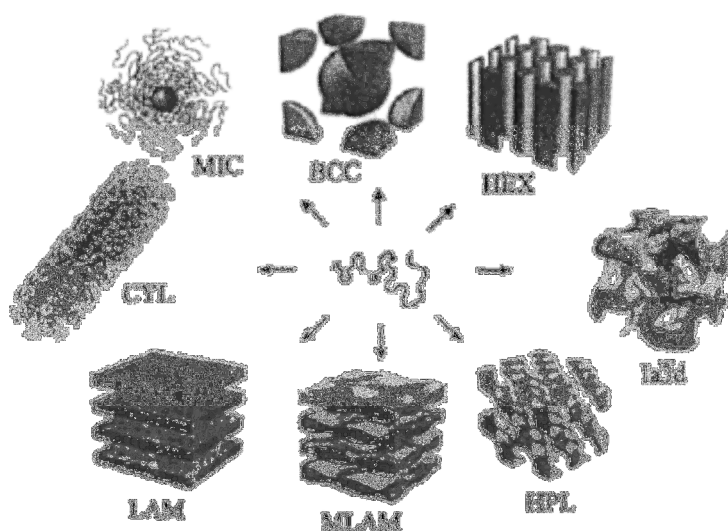
Bagshaw e colaboradores basearam a sua síntese no uso de surfactante poli(óxido de etileno) obtendo um material não ordenado [BAGSHAW et al, 1995].

Yu e colaboradores, apresentaram a comunidade científica em 2001 a síntese da sílica FSU-1, com diâmetro de poros de aproximadamente 12 nm utilizando o copolímero tribloco B50-6600 ( $EO_{39}BO_{47}EO_{39}$ ), com uma estrutura cúbica de face centrada, simetria  $Fm3m$  [YU et al, 2000]. Fan e colaboradores obtiveram a fase FDU-12, de simetria cúbica  $Fm3m$  e diâmetro de poros de aproximadamente 13 nm utilizando o Plurônico-127 como direcionador e TMB para expandir as micelas na presença de uma alta concentração de um sal inorgânico (KCl) [FAN et al, 2003].

El-Safty e colaboradores utilizaram o Plurônico F108( $EO_{141}PO_{44}EO_{141}$ ) e TMB obtiveram sílicas ordenadas com simetria  $Im3e$   $Fm3m$  e diâmetro de poros entre 12 e 14 nm, respectivamente [EL-SAFTY et al, 2005]. Morishige e colaboradores sintetizaram sílica com mesoporos esféricos de diâmetro de poro de 18nm utilizando o copolímero  $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$  como direcionador e benzeno para expandir as micelas [MORISHIGE et al, 2006].

Kruk e colaboradores apresentaram a síntese de sílica FDU-12 de grandes poros a partir da modificação da síntese de Fan e colaboradores, na qual a temperatura inicial de síntese foi reduzida a cerca de 15°C permitindo obter um material altamente ordenado de grande poros de 22

a 27nm estrutura cúbica  $Fm3m$ , a fase LP-FDU-12 [KRUK, HUI, 2008]. Enquanto que a partir de pequenas cadeias de surfactantes não iônicos obtêm-se tamanhos de poros na mesma grandeza quando se utiliza surfactantes catiônicos, os copolímeros em blocos formam sílicas mesoporosas com grandes poros e espessuras. Atualmente uma variação deste método consiste em utilizar um surfactante catiônico juntamente com um copolímero. As várias morfologias estão ilustradas na **Erro! Autoreferência de indicador não válida..**



**Figura 4 – Diferentes morfologias obtidas através do uso dos surfactantes em bloco [SOLER-ILLIA et al, 2002].**

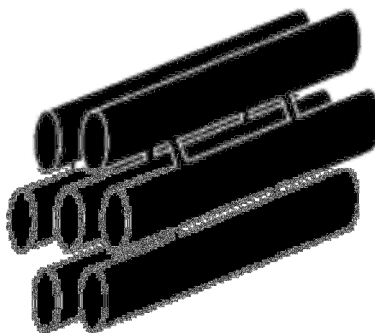
#### **2.1.7. Mecanismo de formação de materiais mesoporosos**

A literatura apresenta duas rotas específicas das quais se originam as várias mesofases dos suportes mesoporosos. Uma rota é via básica onde são sintetizados os materiais da família M41S (Figura 5). Outra rota é a via ácida, direcionando a síntese dos materiais denominados SBAn. Existem semelhanças entre os dois grupos de materiais, onde a SBA-1 se assemelha ao material MCM-48 com um arranjo cúbico; a SBA-15 (Figura 6) e a SBA-3 se assemelham a estrutura hexagonal do material MCM-41. A diferença entre a SBA-15 e a MCM-41 é

que a primeira fase apresenta microcanais que servem de comunicação entre os mesoporos [SOUSA, 2006].



**Figura 5 – Ilustração das estruturas (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 [SOUSA, 2006].**

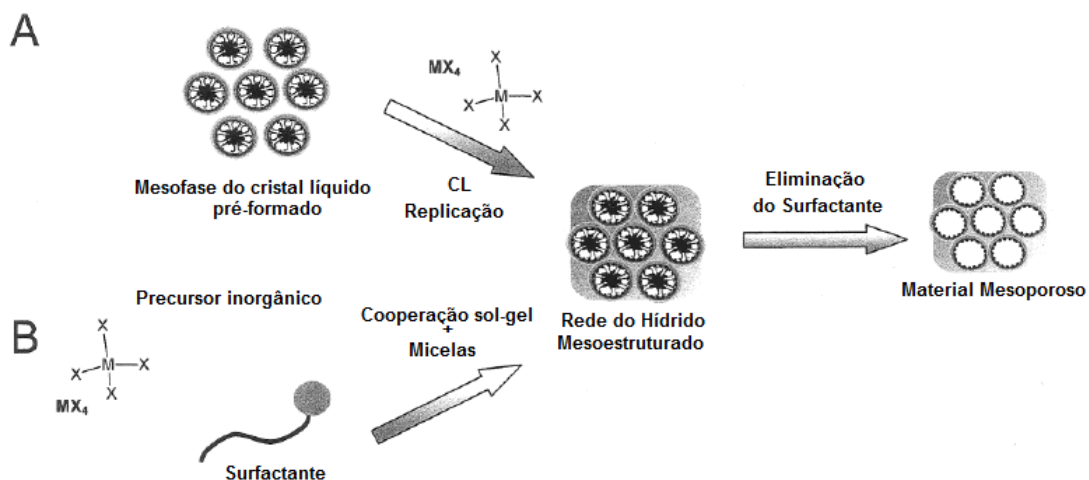


**Figura 6 - Ilustração da estrutura da fase SBA-15 [CHOI, WOO, 2003].**

Os modelos propostos para explicar a formação de materiais mesoporosos se baseiam na presença de arranjos supramoleculares de surfactantes que nada são mais do que guias para a formação da mesoestrutura inorgânica solubilizados no meio. Há dois mecanismos para a síntese de materiais mesoporosos: direcionador por cristal líquido (LCT) e rota cooperativa [RODRIGUES-ALVES et al, 2009]. A Figura 7 mostra a formação de um material mesoporoso através das duas rotas.

O mecanismo de direcionador por cristal líquido (LTC) apresenta vários aspectos de outros mecanismos propostos. Os monômeros do surfactante se agrupam em um arranjo hexagonal (fase líquido-cristalina). As espécies fonte da sílica, que geralmente estão na forma de silicato, são polimerizadas na superfície dos agregados micelares através das interações de cargas, formando assim as paredes do material. Em

seguida, se procede na remoção do surfactante e obtêm-se o material mesoporoso.



**Figura 7 - Formação de um material mesoporoso através das rotas do cristal líquido e (A) a rota de cooperativa (B) [RODRIGUES-ALVES et al, 2009].**

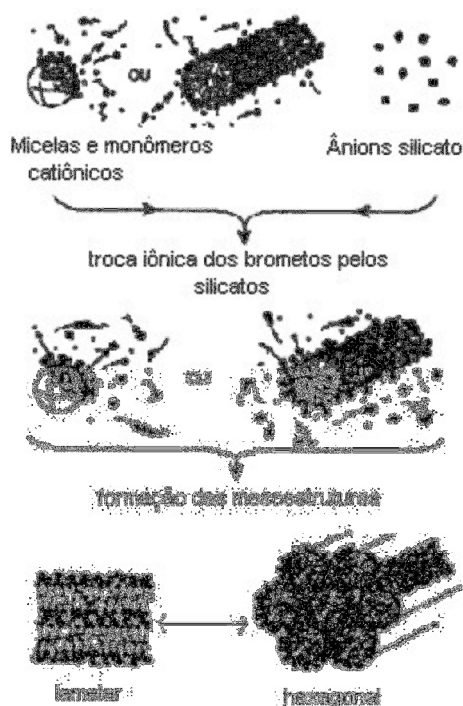
Outra rota é feita partindo-se da interação dos ânions do silicato com a micela do surfactante induzindo a formação da mesofase, sendo também chamada de rota cooperativa. Antes da adição do precursor inorgânico, as moléculas do surfactante encontram-se em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares e, quando ocorre a adição da fonte de sílica, os ânions do silicato deslocam os contra íons do surfactante em consequência direta da diminuição da área ocupada pelas cabeças polares do mesmo. Assim, as estruturas inorgânico- orgânico são geradas e se organizam numa mesofase, precedendo a polimerização e em seguida, ocorre a formação da sílica mesoporosa. Uma representação desta rota esta apresentada na Figura 8.

Comparando as duas rotas constata-se que a rota cooperativa é mais adequada devido ao fato de não restringir a concentração que será utilizada o surfactante.

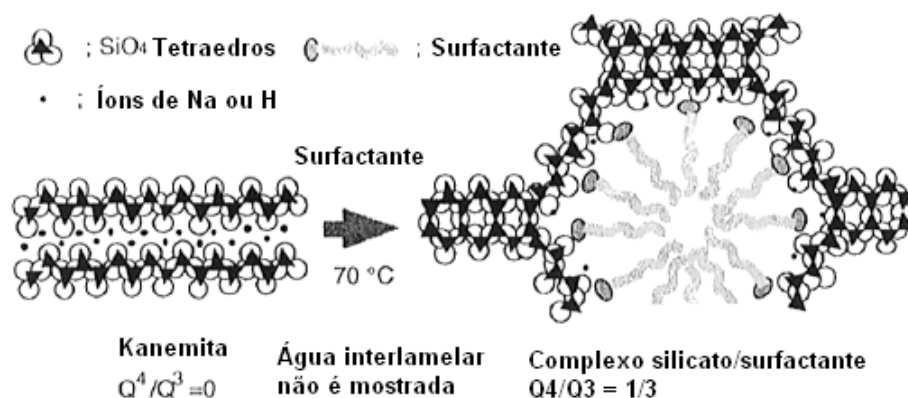
Um mecanismo de síntese alternativo de mesoestrutura de sílica foi proposto por Yanagisawa e colaboradores [YANAGISAWA et al, 1990], no qual a síntese partia de um silicato lamelar, a kanemita, característico por ter em sua composição camadas simples de tetraedros de sílica. Inicialmente os compósitos inorgânico-orgânico são formados por



intercalação de silicatos em camadas utilizando surfactantes. Em seguida, com o tratamento térmico ocorre a transformação para a fase hexagonal através da condensação dos grupos silanois (Figura 9). O material final é conhecido como FSM-16 (Folder Sheet Mesoporous).



**Figura 8 - Formação de um material mesoporoso através da rota cooperativa [RODRIGUES-ALVES et al, 2009].**



**Figura 9 - O modelo das folhas dobradas de kanemita [CORMA, 1997].**

Muitos estudos têm sido realizados para a plena e total elucidação do mecanismo de formação da mesofase. Dentre eles se destaca os trabalhos de Stucky e colaboradores (STUCKY et al, 1997), que sugeriram

que a densidade de carga das espécies inorgânicas determina de que maneira o surfactante se associa ao silicato. Assim, pode-se dizer que a densidade de carga determina a distância entre as cabeças polares do surfactante, o tipo de confinamento e a energia das interações intermoleculares das espécies inorgânicas. Desta maneira, as mesoestruturas são formadas ajustando-se a densidade de cargas com a geometria do surfactante e a concentração dos componentes. Tendo como base neste modelo, Huo e colaboradores [HUO et al, 1995] empregando diversas fontes inorgânicas, prepararam materiais mesoporosos e propuseram quatro caminhos diferentes de síntese (Figura 10):

1) Rota  $S^+I^-$ : É utilizando como direcionador um surfactante catiônico com a fonte da estrutura para as espécies inorgânicas carregadas negativamente.

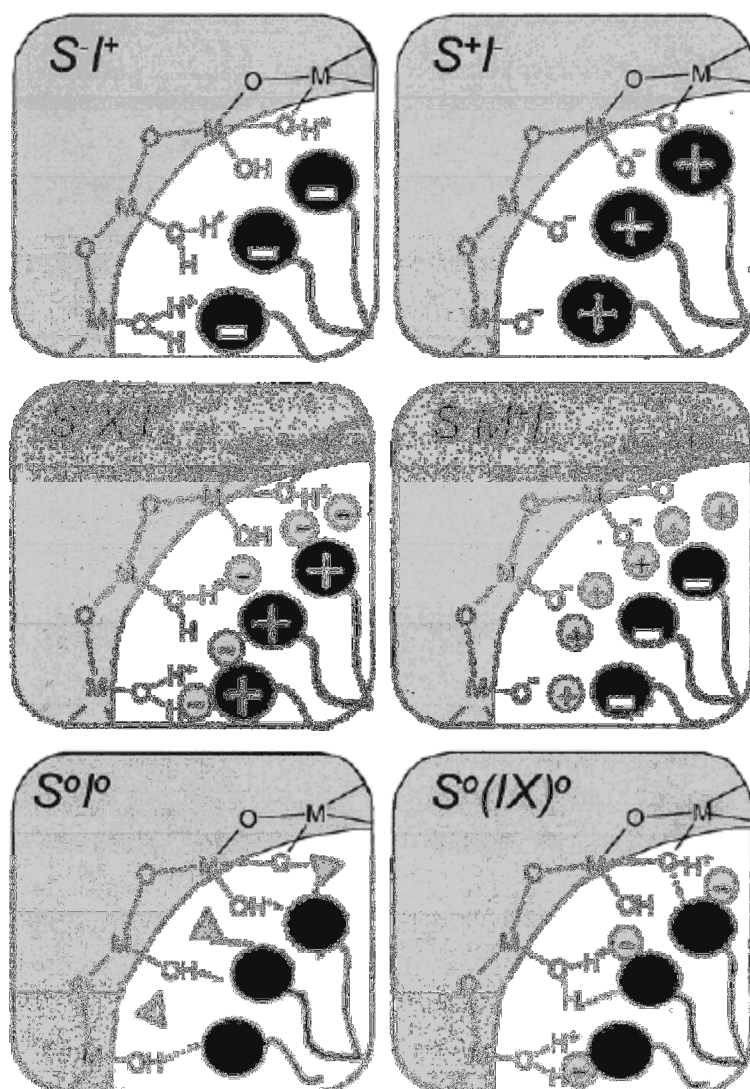
2) Rota  $S^-I^+$ : É utilizando como direcionador um surfactante aniônico com a fonte da estrutura para as espécies inorgânicas carregadas positivamente.

3) Rota  $S^+ X^- I^+$ : O surfactante e a espécie inorgânica estão carregadas positivamente na presença de uma espécie de carga oposta que age como um contra íon.

4) Rota  $S^- X^+ I^-$ : O surfactante e a espécie inorgânica estão carregadas negativamente na presença de uma espécie carregada positivamente agindo como um contra íon.

5) Rota  $S^0 I^0$ : O surfactante utilizado é não iônico e o meio favorece para a neutralidade da espécie inorgânica onde a interação entre as mesmas será por ligações de hidrogênio ou dipolo.





**Figura 10 - Representação esquemática dos diferentes tipos de interação entre a espécie inorgânica e o surfactante [SOLER-ILLIA et al, 2002].**

De acordo com o tipo de direcionador e com o tipo de interação deste com a fonte do material, podem ser obtidas diferentes estruturas mesoporosas. As diferentes fases podem ser identificadas através da difração de raios-X, que é característico para cada tipo de material.

A Tabela 3 relaciona diversas estruturas obtidas com diferentes tipos de direcionadores.

**Tabela 3 - Estruturas mesoporosas formadas a partir de direcionadores de natureza distintas**

| <b>Material</b> | <b>Estrutura</b>      | <b>Mecanismo</b>     | <b>Tipos de poro</b> |
|-----------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>FSM-16</b>   | Hexagonal planar      | A partir da kamelita | Canais               |
| <b>MCM-41</b>   | Hexagonal planar      | $S^+ I^-$            | Canais               |
| <b>MCM-48</b>   | Cúbica bicontínua     | $S^+ I^-$            | Canais               |
| <b>MCM-50</b>   | Lamelar               | $S^+ I^-$            | Bicamadas            |
| <b>HMS</b>      | Hexagonal desordenado | $S^0 I^0$            | Canais               |
| <b>MSU</b>      | Hexagonal desordenado | $N^0 I^0$            | Canais               |
| <b>KIT-1</b>    | 3D desordenado        | $S^+ I^-$            | Canais               |
| <b>SBA-1</b>    | Cúbica                | $S^+ X^- I^+$        | 2 cavidades          |
| <b>SBA-2</b>    | Hexagonal 3D          | $S^+ I^-$ geminal    | Cavidades/canais     |
| <b>SBA-3</b>    | Hexagonal Plana       | $S^+ X^- I^+$        | Canais               |
| <b>SBA-6</b>    | Hexagonal 3D          | $S^+ I^-$            | 2 cavidades          |
| <b>SBA-8</b>    | Rômbica               | $S^+ I^-$ geminal    | Não determinado      |
| <b>SBA-11</b>   | Cúbica                | $N^0 H^+ X^- I^+$    | Não determinado      |
| <b>SBA-12</b>   | Hexagonal 3D          | $N^0 H^+ X^- I^+$    | Cavidades/canais     |
| <b>SBA-14</b>   | Cúbica                | $N^0 H^+ X^- I^+$    | Não determinado      |
| <b>SBA-15</b>   | Hexagonal Plana       | $N^0 H^+ X^- I^+$    | Canais               |
| <b>SBA-16</b>   | Cúbica 3D             | $N^0 H^+ X^- I^+$    | Cavidades/canais     |
| <b>FDU-1</b>    | Cúbica 3D             | $N^0 H^+ X^- I^+$    | Cavidades/canais     |
| <b>FDU-2</b>    | Cúbica 3D             | $N^0 H^+ X^- I^+$    | Cavidades/canais     |
| <b>FDU-12</b>   | Cúbica 3D             | $N^0 H^+ X^- I^+$    | Cavidades/canais     |
| <b>FDU-5</b>    | Cúbica bicontínua     | $N^0 H^+ X^- I^+$    | Cavidades/canais     |
| <b>MAS</b>      | várias                | $S^- I^+$            | Várias cavidades     |

## 2.1 Materiais híbridos inorgânico-orgânicos

Materiais híbridos inorgânico-orgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos, que normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem [JOSÉ, PRADO, 2005]. A obtenção deste material pode ter como partida o ancoramento de uma espécie orgânica na matriz inorgânica, sendo assim uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais.

Os compósitos são materiais constituídos por uma mistura de duas fases distintas (PATTERSON, TSAI, 1989), sendo que estes devem estar presentes nesta mistura em quantidades maiores que 5%. Com isso, as fases são separadas por uma interface bem definida. Em se tratando de materiais híbridos, a dispersão destes componentes se dá de forma homogênea, sendo que os tamanhos das fases variam de escala nanométrica a micrométrica (SAEGUSA, 1995). Assim, o híbrido e o compósito diferem entre si nas dimensões e na dispersão das suas fases (PATTERSON, TSAI, 1989). É importante salientar que um compósito não é necessariamente constituído por fases orgânicas e inorgânicas, como no caso do híbrido.

Os materiais compósitos e híbridos inorgânico-orgânicos oferecem flexibilidade, boa estabilidade térmica e química, onde estas características não são encontradas em materiais puramente orgânicos [KIM, HONMA, 2003]. Dependendo da aplicação que será utilizada o híbrido, se faz necessário uma seleção da natureza química das fases orgânica e inorgânica. Assim, o novo material apresenta uma interface que é a responsável pelas propriedades do material onde estas não são apenas justificadas pelo somatório das características de cada fase. O novo material tem um tamanho reduzido de fases apresentando um alto grau de homogeneidade. De acordo com a interface entre as fases orgânica e inorgânica, os materiais podem ser divididos em duas classes:

- a) Classe 1: as forças envolvidas nos sistemas híbridos são fracas interações como forças de van der Waals e ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas.
- b) Classe 2: os componentes orgânico e inorgânico são unidos por meio de fortes ligações químicas, covalente ou iônica.

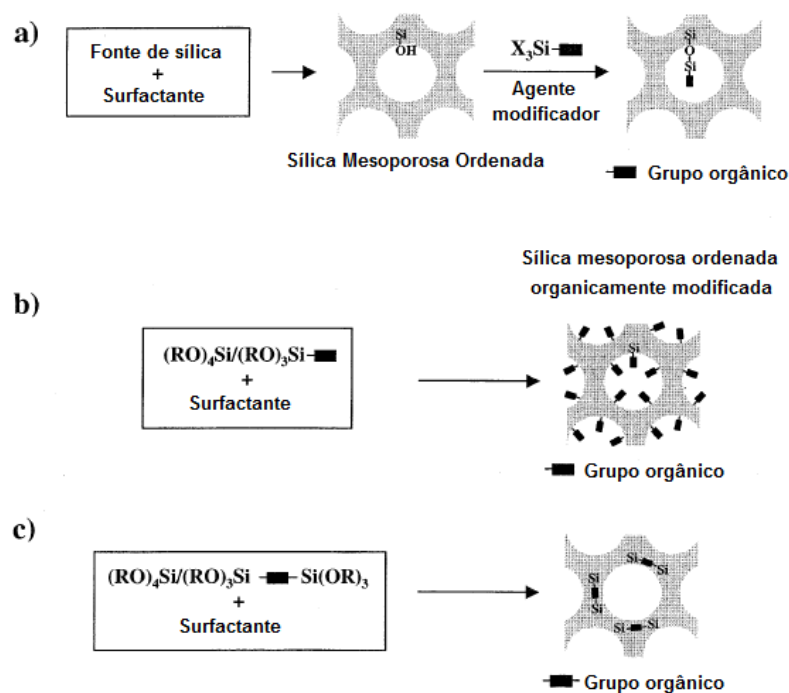
O processo sol-gel é o mais empregado na preparação de híbridos inorgânico-orgânicos. O sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) em um líquido e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus

interstícios. Envolve as etapas policondensação e hidrólise, que ocorrem simultaneamente.

O método da silanização tem sido bastante utilizado, pois permite o ancoramento de diferentes grupos funcionais em matrizes inorgânicas variados, sendo uma rota efetiva para a obtenção dos materiais híbridos [LEYDEN, COLLINS, 1980].

Inúmeras técnicas têm sido desenvolvidas ou adaptadas para a adição de funções orgânicas nos poros do material mesoporoso, obtendo assim a combinação das propriedades da sílica mesoporosa com os grupos orgânicos a serem ancorados [SOLER-ILLIA et al, 2002]. As espécies orgânicas integradas ao material permitem um controle da interface e das propriedades do interior, como hidrofobicidade, porosidade, acessibilidade, propriedades magnéticas. A incorporação do material orgânico pode ser feita através de duas maneiras como ilustra a Figura 11:

a) por ligação covalente nos poros do material mesoporoso após a síntese; b) e c) por incorporação direta das funções orgânicas durante o processo de síntese da mesoestrutura.



**Figura 11 - Representação adaptada da incorporação da função orgânica a) pós síntese, b) e c) durante o processo de síntese na sílica mesoporosa [SOLER-ILLIA et al, 2002].**

## 2.2. As reações de modificação química da superfície da sílica

A sílica é usada como suporte para a incorporação de moléculas de interesse devido a sua estabilidade térmica, química e mecânica, mantendo a sua estrutura após as reações de imobilização e incorporando as características da molécula imobilizada. O material final apresenta as características do suporte inorgânico que é a estabilidade, e as características do grupo imobilizado que ao conter centros básicos de Lewis apresenta propriedades quelantes ao novo material. As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes, mas existe um sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios [JOSÉ, PRADO, 2005]. Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, e a natureza desta vem sendo utilizada para classificar os híbridos em diferentes classes. Estes materiais podem ainda ser classificados como de:

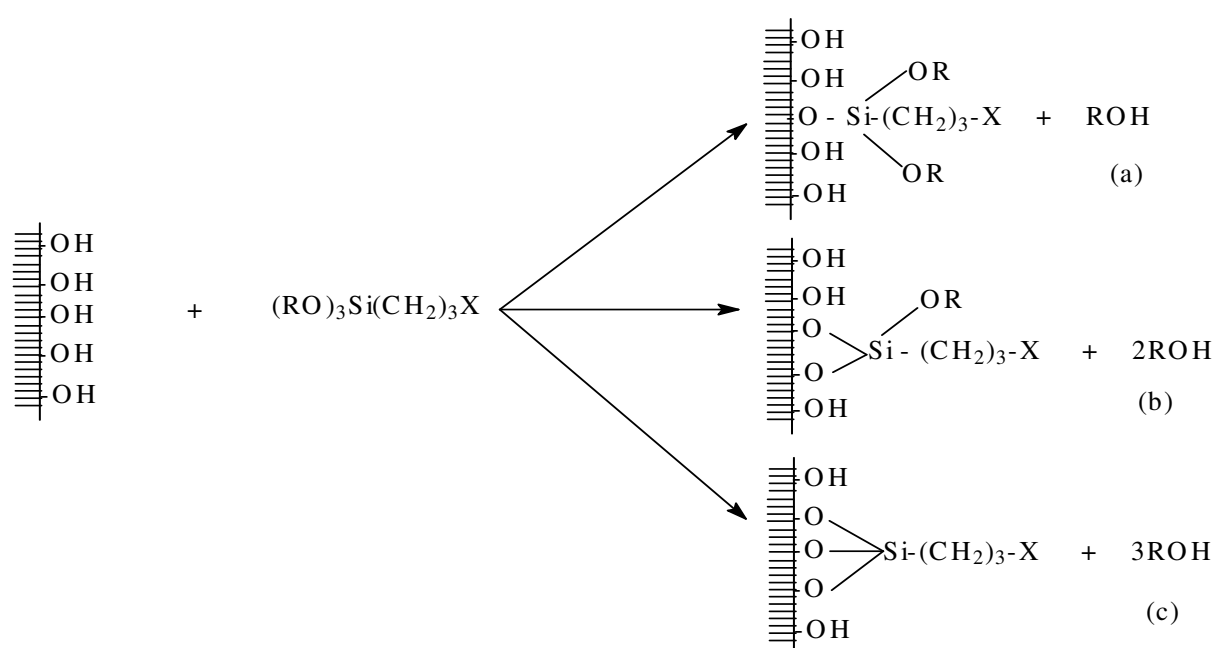
Classe I: quando os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de pontes de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas.

Classe II: materiais híbridos inorgânico-orgânicos que são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente. Na área de sílica os híbridos de classe II são os mais sintetizados.

Classe III: esta classe está baseada na combinação dos dois tipos de classe anteriores.

A superfície da sílica contém elevada densidade de grupos silanois Si-OH e uma das formas de obtenção de sílicas modificadas organicamente é a reação com os agentes sililantes. Nesses processos de imobilização, a nova superfície é denominada organofuncionalizada. Para que ocorra a organofuncionalização é necessário haver a ativação dos grupos silanois, facilitando assim a ligação entre os compostos

organossilanos, de forma estrutural  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{X}$ , e a estrutura da sílica. Tendo em vista a extrema sensibilidade do grupo alcóxido à hidrólise, a imobilização do agente deve ser feita em meio não aquoso e em atmosfera inerte. O sucesso da reação depende da disponibilidade dos grupos silanois em formar ligações covalentes com o agente sililante, podendo estas ocorrer de forma: monodentada, bidentada ou tridentada [FARIAS, AIROLDI, 2000]. No entanto, as formas mais comuns de ligação são do tipo mono e bidentadas, como mostra a Figura 12.

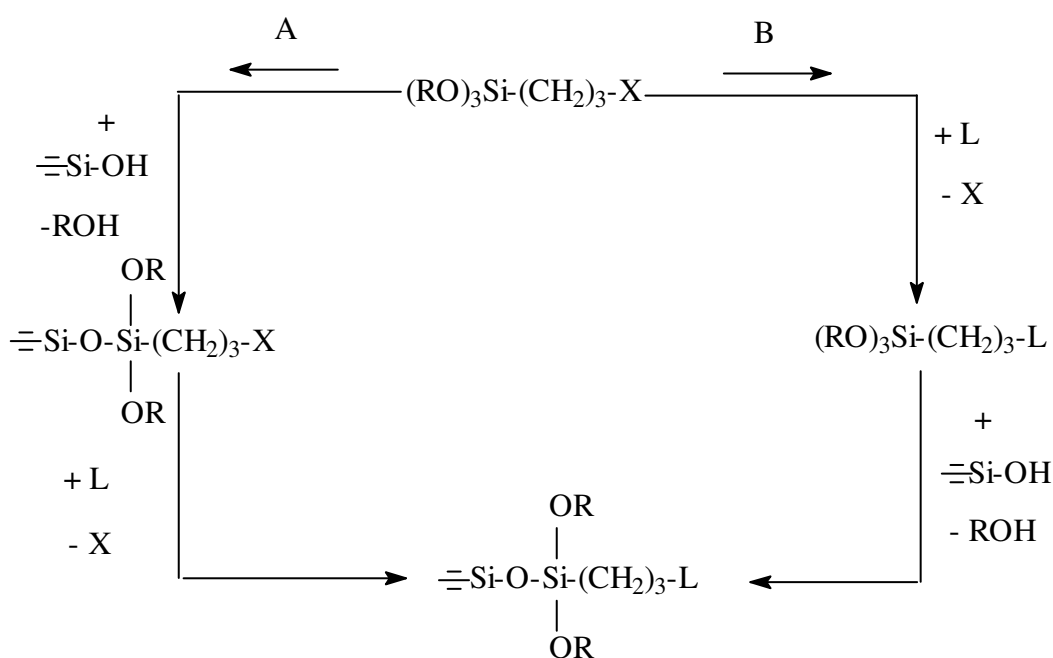


**Figura 12 - Esquema representativo das diferentes formas de: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado, onde X representa o grupo funcional da molécula orgânica e R um grupo  $(\text{CH}_2)_n$  ou H [AUGUSTO FILHA, 2007].**

A reação dos agentes sililantes com o suporte é bastante eficiente com a formação de uma ligação covalente, sendo esta possível devido à reatividade dos grupos alcóxidos com os grupos silanois presentes na superfície da sílica [SALES et al, 2002; AIROLD, ARAKAKI, 2001].

A modificação da superfície por meio do ancoramento do agente sililante pode ocorrer de duas formas distintas para a fixação do grupo orgânico, pela rota homogênea e/ou rota heterogênea, onde as sílicas obtidas podem desempenhar propriedades variadas [SALES et al, 2005]. Ambas as rotas resultam em um mesmo produto de reação, havendo

diferença no processamento da modificação do suporte e principalmente na quantidade de grupos imobilizados. Pelo método heterogêneo a síntese é feita com a prévia modificação do suporte com o agente sililante para que ocorra o ancoramento do grupo orgânico de interesse em etapa posterior. O método homogêneo faz-se a reação do agente sililante com o grupo orgânico de interesse, obtendo-se assim um novo agente sililante que é imobilizado no suporte. Desta forma, a rota mais simples do ponto de vista operacional é a rota heterogênea, devido ao fato dos grupos alcóxidos reagirem com certa facilidade com os grupos silanois da superfície do suporte, garantindo assim que estes grupos reajam de forma efetiva na sua imobilização sob o suporte, enquanto que a rota homogênea mostra rendimento superior. É importante frisar que a mesma exige um maior domínio das técnicas extrativas e de caracterização. A Figura 13 apresenta os esquemas das duas formas de modificação da superfície da sílica gel.



**Figura 13 - Imobilização de um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica pelas rotas: A) heterogênea e B) homogênea, onde X representa o grupo reativo da molécula orgânica e L substituinte nucleofílico [AUGUSTO FILHA, 2007].**



Novos agentes sililantes têm sido usados na funcionalização da sílica por meio da rota homogênea. A alta reatividade do 3-glicidoxipropiltrimetosilano gerada pelo anel epóxi na sua estrutura tem permitido seu uso para a incorporação de aminas, como por exemplo, a etilenodiamina bem como a síntese de novos agentes sililantes [SALES, AIROLDI, 2003; SALES et al, 2005].

### 2.3. Adsorção de metais em sílicas mesoporas

Os metais pesados são muitas vezes tóxicos a baixas concentrações sendo persistentes, não biodegradáveis e cumulativos no meio ambiente. Estes são encontrados no meio ambiente devido a descarte de efluentes sem precaução ou prévio tratamento como as indústrias têxteis, refino, mineração, tintas e pesticidas. Nos últimos anos vários estudos têm sido desenvolvidos para encontrar métodos mais efetivos e mais baratos para a remoção de íons de metais pesados de efluentes [NAJAFI et al, 2012]. Podemos citar algumas técnicas já desenvolvidas para tal finalidade como troca iônica [MIRSRA et al, 2011; FERNANE et al, 2008], precipitação [SAKAI et al, 2009], adsorção [WAN NGAH et al, 2011; AFKHAMI et al, 2010; SILVA et al, 2009], osmose reversa [CHAN, DUDENEY, 2008; MOHSEN-NIA et al, 2007] dentre outras.

Najafi e colaboradores funcionalizam a sílica nanoesférica com o agente sililante comercial 3-aminopropiltrimetoxisilano para remoção de metais de solução aquosa, dentre eles o Ni (II). A capacidade máxima de adsorção, de acordo com o modelo teórico de Sips, foi de 38,982 mg g para o metal [NAJAFI et al, 2012].

Shahbazi e colaboradores funcionalizaram a sílica mesoporosa SBA-15 com moléculas contendo o grupo amina (-NH<sub>2</sub>) para a adsorção de metais pesados. O estudo de otimização do pH, demonstrou uma adsorção mais efetiva em pH 4 e com capacidade máxima adsortiva de 130, 126 e 98 ppm para os metais Pb(II), Cu(II) e Cd(II). Foi realizado ainda o teste



de remoção em colunas, apresentando como percentuais 21,8%, 10,4% e 11,6% para Pb(II), Cu(II) e Cd(II). Experimentos de regeneração revelaram que a matriz modificada apresenta um bom potencial para reutilização, apesar de haver uma diminuição na capacidade de adsorção observada em ciclos subsequentes [SHAHBAZI et al, 2011].

Bai e colaboradores modificaram a superfície da sílica clorada com a molécula ditiocarbamato como um novo adsorvente para a remoção dos metais pesados Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Hg(II), onde foi avaliado o tempo, pH, a concentração inicial do metal, temperatura da reação de interação e modelo cinéticos. Foi realizada ainda a avaliação do processo de adsorção pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin–Radushkevich. As capacidades máximas de adsorção foram  $0,34 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $0,36 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $0,32 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $0,40 \text{ mmol g}^{-1}$  para Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Hg(II) respectivamente. O processo de adsorção é explicado com o modelo de pseudo-segunda ordem que considera a quimissorção como etapa limitante [BAI et al, 2011].

Rostamian e colaboradores relataram a síntese de esferas de sílica e sua funcionalização com grupo tiol. Este material foi aplicado para a remoção de metais tóxicos como Hg(II), Pb(II) e Cd(II), avaliando o efeito da concentração inicial, tempo de interação e modelos teóricos de adsorção e cinéticos. Os dados de adsorção mostraram a interação mais efetiva para Hg(II) do que para Pb(II) e Cd(II) [ROSTAMIAN et al, 2011].

Dan'a e Sayari funcionalizaram a SBA-15 com o agente sililante 3-aminopropiltrimetoxisilano para utilização como um potencial adsorvente para Cd (II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Al(III) e Cr(III). O estudo foi direcionado utilizando inicialmente os metais em solução e em um segundo momento foi utilizando multimetais. Quando usado soluções dos metais em separado a afinidade se mostrou  $\text{Al(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cr(III)}$ , enquanto que quando o estudo foi usando multimetais a ordem de interação se mostrou na sequência de Al(III)

>Ni(II)>Cr(III)>Pb(II)>Zn(II)>Cd(II)>Co(II)>Cu(II) devido a competição dos grupos amina [DA'NA, SAYARI, 2012].

McManamon e colaboradores relataram a síntese da SBA-15 via síntese hidrotérmica à baixa temperatura (60°C) gerando um material com área superficial e diâmetros de poros adequados para adsorção. No estudo de adsorção foi realizado sob influência de pH, onde a remoção foi de 39 e 41 ppm para Pb e Cd no pH 5 [MCMANAMON et al, 2012].

Utilizando a reação entre diisocianato de tolueno, etilenodiamina e os grupos silanois da superfície da SBA-15, Zhao e colaboradores obtiveram um suporte modificado altamente eficaz na remoção de íons metálicos em solução. A adsorção foi de 99,4%, 100%, 99,7%, 98,7% e 99,9% para Cu(II), Zn(II), Cr(III), Ni(II) e Cd(II) [ZHAO et al, 2011].

## 2.4. Adsorção e seus modelos teóricos

A IUPAC define o processo de adsorção como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção quanto a quimissorção [AIROLD, ARAKAKI, 2001]. A fisissorção mais conhecida como adsorção física é resultante de interações fracas do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo e do tipo de van der Waals entre o adsorbente e o adsorbato. Na quimissorção ou adsorção química, os átomos ou as moléculas unem-se à superfície do adsorvente através de ligações químicas, que geralmente são covalentes.

Vários fatores podem influenciar e afetar a adsorção, como o pH, a temperatura e o diâmetro do adsorbato. Meios ácidos favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto meios básicos favorecem a interações com bases orgânicas. A adsorção que geralmente é um processo exotérmico diminui quando ocorre o aumento da temperatura, embora a velocidade e a extensão do fenômeno adsorativo seja influenciado também por outros fatores. O diâmetro é um fator importante no processo de adsorção das espécies adsorbato, pois quando estas

apresentam grandes dimensões, ocorre dificuldade na difusão das mesmas no sólido, diminuindo a adsorção.

A capacidade de adsorção química de metais tóxicos por suportes inorgânicos organofuncionalizados contendo sítios ativos tem sido bastante estudada e usada. Um novo material pode apresentar seletividade quanto ao metal que será adsorvido devido à moleza e dureza de ácidos e bases [AUGUSTO FILHA et al, 2006]. No caso de adsorção, as interações distinguem-se das interações moleculares em gases, pelo fato de que as distâncias entre as moléculas do adsorbato e superfície adsorvente (íons, átomos ou moléculas na superfície) serem pequenas, quando comparadas com as distâncias entre moléculas no estado gasoso. Assim, as interações adsorvente/adsorbato são análogas às interações moleculares em meio condensado, aqui se referindo à solução. O fenômeno de adsorção tem, portanto, muito em comum com a associação ou solvatação de líquidos. Outros fatores que também influenciam o comportamento da adsorção dos metais pelos centros básicos é a força iônica e o pH do meio reacional [SOUSA et al, 2007].

#### **2.4.1. Isotermas de adsorção**

A avaliação da capacidade adsorptiva da matriz é feita através de uma isoterma de concentração, onde esta nos fornece dados como, por exemplo, a quantidade adsorvida em função da concentração da espécie adsorvida no equilíbrio. Outro dado bastante importante fornecido pela isoterma é a quantidade máxima do adsorbato adsorvida pela matriz [AIROLD, ARAKAKI, 2001].

A adsorção pode ser avaliada matematicamente por meio de modelos de isotermas, como podemos citar os de Langmuir e Freundlich. Estes modelos têm sido bastante usados nos estudos da interação de metais pesados com sólidos modificados, muito embora outros modelos também tenham sido utilizados na quantificação do estudo de adsorção.

As isotermas de adsorção consideram que qualquer espécie que seja liberada do adsorvente durante a interação química não influencia na adsorção dos íons retirados da solução. Desta forma, não há necessidade da determinação na espécie liberada em solução [SHINZATO, 2007].

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para o ajuste dos valores experimentais obtidos.

#### **2.4.1.1. Isoterma de Langmuir**

Dentre os diferentes tipos de modelo de adsorção desenvolvidos para explicar o fenômeno de adsorção de um gás sobre uma superfície, o modelo de Langmuir recebe grande aceitação até os dias atuais devido a sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade máxima de adsorção [LANGMUIR, 1918].

O modelo original de Langmuir considera a adsorção em monocamada, cujo efeito de adsorção pode produzir um efeito térmico independente da extensão da superfície, com intensidade semelhante às interações existentes entre átomos e moléculas no estado sólido. Este modelo original já sofreu muitas adaptações, entre elas têm-se o caso da teoria de Brunauer, Emmett e Teller, que é uma ampliação do modelo original para englobar adsorção gasosa em multicamada [BRUNAUER et al, 1938]. A adsorção em solução é de grande importância prática e o modelo de monocamada de Langmuir é bastante utilizado para esse propósito. A adsorção em solução é um processo mais complicado que uma adsorção gás - sólido, devido às interações adicionais envolvidas no sistema, como interações adsorvente/solvente, solvente/solvente e solvente/adsorbato, as quais devem ser consideradas ao se analisar cuidadosamente sistemas desse tipo.

A equação de Langmuir [LANGMUIR, 1918] é dada através da seguinte equação:

$$n_f = \frac{KbC}{(1 + KC)}$$

#### **Equação 1 - Equação de Langmuir**

onde K indica a energia de ligação, C é a concentração dos cátions remanescentes em solução (mol/L) após o equilíbrio da reação,  $n_f$  é a quantidade adsorvida pela matriz e b indica a capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos em solução. Invertendo a equação e multiplicando a equação resultante por C temos a equação linearizada de Langmuir:

$$\frac{C}{n_f} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b}$$

#### **Equação 2 - Equação Linearizada de Langmuir**

A grandeza matemática  $C/n_f$  é uma variável dependente e C é uma variável independente. Utilizando a equação linearizada obtêm-se os valores de K e b, onde  $1/Kb$  é o coeficiente linear e  $1/b$  é o coeficiente angular da reta. Consideramos b como  $N^s$ , que é a quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama de matriz (mol/g), que depende do número de centros básicos de adsorção e da intensidade do processo e K é um parâmetro associado ao equilíbrio da reação [SODRÉ et al, 2001].

O fator  $R_L$  pode ser usado para estimar a natureza da adsorção, mediante a equação:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_{qe})}$$

#### **Equação 3 - Fator $R_L$**

Quando  $R_L > 1$  a isoterma não é favorável, se  $R_L = 1$  a isoterma se apresenta linear, se  $0 < R_L < 1$  a adsorção é favorável e se  $R_L = 0$  a adsorção é irreversível.

O modelo de Langmuir não se emprega a todos os tipos de materiais desenvolvidos, pois este não leva em consideração alguns fatores importantes como tipos de centros básicos, energias de solvatação, entre

outros. Porém, a equação modificada de Langmuir tem sido usada como resultado satisfatório em diversos sistemas [AIROLDI, ARAKAKI, 2001; AIROLDI, ARAKAKI, 2002; SALES et al, 2002].

Para que haja alto teor de adsorção, no caso das sílicas modificadas organicamente, faz-se necessário a existência de centros básicos nas cadeias pendentes ligadas às matrizes inorgânicas. Com isso, o aumento do número de átomos com pares de elétrons desemparelhados, nas várias cadeias orgânicas causam um aumento considerável na ação complexante sobre os cátions no seio da fase líquida. Têm sido explorados vários tipos de ligantes contendo centros básicos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, e fósforo. Há um considerável número de moléculas ancoradas contendo nitrogênio ou oxigênio e em menor escala, também enxofre, ou a combinação de todos, resultando em grupos, cujos centros básicos podem coordenar cátions de maneira mono ou polidentado. O crescente aumento desses grupos tornam mais efetivo a retirada de poliânions de soluções de cloreto de sódio de água do mar ou de efluentes em nível de traços [SANTOS et al, 1996].

#### **2.4.1.2. Isoterma de Freundlich**

A isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre numa superfície heterogênea e com uma distribuição exponencial dos vários tipos de sítios de adsorção com energias diferentes [SHINZATO, 2007]. Os materiais que em suas interações ocorrem a formação de multicamadas do adsorbato se adequa melhor a este modelo.

Segundo Silva Filho, a equação de Freundlich nos sugere que à medida que o adsorvente é coberto pelo adsorbato a energia de adsorção decresce logaritmicamente, sendo esta a grande diferença em relação a Langmuir [SILVA FILHO, 2008].

A equação de Freundlich [SHEINDORF et al, 1981] é representada por:

$$nf = kf C^{1/n}$$

#### **Equação 4 - Equação de Freundlich**

onde  $kf$  sugere a adsorção dos sítios e  $n$  indica o grau de heterogeneidade dos sítios energéticos. Na forma logarítmica a equação fica:

$$\log nf = \log kf + \frac{1}{n} \log C$$

#### **Equação 5 - Equação linearizada de Freundlich**

O gráfico  $\log nf$  versus  $\log C$  permite por regressão linear obter-se os valores de  $kf$  e  $n$ , onde  $\log kf$  é o coeficiente linear e  $1/n$  é o coeficiente angular. Valores do parâmetro  $n > 1$  indica a elevada heterogeneidade em relação aos sítios [INSKEEP, BAHAM, 1983].

#### **2.4.1.3. Isoterma de Temkin**

O modelo de Temkin considera que os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorbato, admitindo que o calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com a formação da camada devido a interações adsorbato-adsorvente e que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme das energias de ligação [TEMKIN, PYZHEV, 1940].

O modelo de Temkin [TEMKIN, PYZHEV, 1940] é representado pela equação:

$$nf = B \ln K_T + B \ln C$$

#### **Equação 6 - Equação de Temkin**

onde  $B = RT/b$ . O parâmetro  $B$  é a constante adimensional de Temkin,  $b$  é o calor de adsorção,  $k_T$  é a constante de Temkin (L/g),  $R$  é a constante dos gases ideais na interface sólido-líquido e  $T$  é a temperatura (K).

### **2.5. Cinética de adsorção**

A taxa em que íons metálicos são transferidos do bulk da solução para a adsorvente determina a cinética da adsorção bem como a eficiência

da adsorção [GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011]. A adsorção das espécies na superfície do adsorbato segue três passos:

- I. Transporte do adsorbato do bulk para a superfície externa do adsorvente;
- II. Passagem através do filme líquido junto a superfície do sólido;
- III. Interações com os centros básicos da superfície levando a adsorção, quando a interação é forte entre adsorbato-adsorvente consideramos a formação de uma ligação covalente.

Quando o primeiro passo é o mais lento, este será determinante na taxa global de interações e da cinética do processo de adsorção. Se o segundo passo for o mais lento, o processo físico de difusão através do filme líquido influencia no processo de adsorção e, a eficiência da interação do adsorbato com o adsorvente pode ser melhorada. Apenas quando o terceiro passo é o mais lento, o processo de adsorção é controlado por um processo químico e a eficiência pode ser influenciada para controlar as interações [GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011].

A cinética determina a taxa dos processos físico-químicos para o entendimento dos fatores que influenciam a velocidade da reação. A compreensão da cinética química necessita do monitoramento das condições experimentais.

Com o intuito de se investigar o mecanismo de adsorção envolvida nas interações estudadas e verificar qual modelo se ajustará melhor aos dados experimentais foram usados os modelos a serem descritos a seguir.

#### **2.5.1. Modelo de pseudo-primeira ordem Lagergren**

A equação Lagergren é o mais antigo exemplo conhecido usado para descrever a taxa de adsorção no sistema sólido-líquido e tem sido usada



dentre muitas equações para a determinação da cinética de pseudo-primeira ordem. É descrita pela equação [LAGERGREN et al, 1898]:

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

#### **Equação 7 - Equação de pseudo primeira ordem**

Para facilitar o uso desta equação, se faz necessário a integração da equação e considera-se as condições de  $t=0$ ,  $q_t=0$ ,  $t=t$ ,  $q_t=q_t$ , como resultado temos:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_1 - k_1 t$$

#### **Equação 8 - Equação de pseudo primeira ordem integrada**

A forma linearizada por meio do gráfico  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  permite a determinação dos valores de  $q_1$  e  $k_1$ . Segundo Aksu esta equação não apresentou bons ajustes para todo o tempo observado, sendo geralmente aplicado para os primeiros 20 a 30 minutos de interação [AKSU, 2001].

O valor do parâmetro é obtido a partir do coeficiente angular da reta e quando na sua determinação ocorre a influência do pH, não podemos estimá-lo apenas com os dados de equilíbrio [PLAZINSKI et al, 2009].

### **2.5.1. Modelo de pseudo-segunda ordem**

A equação que representa a cinética de segunda ordem é [HO, MCKAY, 1999]:

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

#### **Equação 9 - Equação de pseudo segunda ordem**

onde  $k_2$  representa constante de velocidade de segunda ordem. Realizando a separação das variáveis seguida pela integração e aplicação das condições de  $t=0$ ,  $q_t=0$ ,  $t=t$  e  $q_t=q_t$  obtendo a expressão linear:

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

#### **Equação 10 - Equação de pseudo segunda ordem integrada**

onde a partir do gráfico  $t/q_t$  versus  $t$  podemos obter os valores de  $q_e$  e  $k_2$ , que representam a quantidade adsorvida no equilíbrio e a constante de velocidade de pseudo segunda ordem. O parâmetro  $k_2$  frequentemente depende da concentração inicial do adsorbato, pH da solução, temperatura e velocidade de agitação, dentre outros. A equação mostra que a razão entre o tempo e a quantidade adsorvida em relação ao tempo apresenta uma relação linear.

### 2.6.1. Difusão intrapartícula

A difusão intrapartícula pode influenciar na velocidade de adsorção do adsorbato. Segundo o modelo é possível identificar a fase que domina o sistema de adsorção do adsorvente e é controlado por três etapas [VASQUES, 2008]:

- a) Etapa linear: tem início com uma rápida difusão na superfície externa da partícula (adsorção instantânea);
- b) Etapa limitante: inicia com estágio de adsorção contínua, onde a difusão é a etapa limitante do processo;
- c) Etapa de equilíbrio final: tem como início o equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair juntamente com a baixa concentração do adsorvente e uma menor disponibilidade de sítios para a quimissorção.

A equação a seguir representa o modelo de difusão intrapartícula [WEBER, MORRIS, 1963]:

$$q_t = k_{id}t^{0,5} + C$$

#### **Equação 11 - Equação de Difusão Intrapartícula**

onde  $k_{id}$  é a constante de difusão Intrapartícula e  $C$  está relacionado com a resistência à difusão. Para a determinação desta constante se faz necessário fazer o gráfico  $q_t$  versus  $t^{0,5}$  e a partir do coeficiente angular deste obter  $k_{id}$ .

# *Capítulo III*

## *Objetivos*

### 3.0. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese de sílica mesoporosa a partir do direcionador copolímero plurônico 123 em meio ácido em diferentes concentrações e razões surfactante/estruturador inorgânico (TEOS) a temperatura ambiente. O material mesoporoso obtido foi modificado por meio de duas rotas com agentes sililantes comerciais e sintetizados juntamente com as moléculas orgânicas piperazina e 1-(2-aminoetil)piperazina para serem aplicados em testes adsortivos.

Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar a sílica mesoporosa hexagonal 2-D utilizando como molde estruturador o copolímero P123 em meio ácido, avaliando a influência da concentração do HCl;
- Sintetizar novos agentes sililantes partindo dos agentes sililantes comerciais 3-cloropropiltrimetoxisilano e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano com as moléculas orgânicas 1-(2-aminoetil)piperazina e piperazina e imobilizá-los no substrato inorgânico;
- Realizar as mesmas reações de modificação do suporte inorgânico mesoporoso pela rota heterogênea e comparar com a rota homogênea;
- Caracterizar a sílica mesoporosa e os novos sólidos modificados através das técnicas de espalhamento de raios-X (SAXS), termogravimetria, análise elementar de carbono, hidrogênio, cloro e nitrogênio (CNCL), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, medidas de

adsorção/dessorção de nitrogênio, ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  e microscopia eletrônica de varredura;

- Aplicar e avaliar os sólidos modificados na adsorção dos metais Cu(II), Co(II) e Ni(II) em solução aquosa na forma de nitratos com força iônica constante verificando a influência do pH do meio e o tempo de contato;
- Ajustar os valores obtidos experimentalmente aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula;
- Ajustar os dados obtidos experimentalmente aos modelos teóricos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin.

# *Capítulo IV*

## *Procedimiento Experimental*

## 4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados para a síntese da sílica mesoporosa foram:

✓ Ácido clorídrico 37% (VETEC), polímero poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno-glicol) - Plurônico 123 (Aldrich), tetraetilortossilicato - TEOS 98% (AcrosOrganics).

Os reagentes utilizados para a modificação da superfície da sílica foram:

✓ 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano 97% (GPTS) (AcrosOrganics), 3-cloropropiltrimetoxissilano 97% (CPTS) (Aldrich), 1-(2-aminoetil)piperazina (AMP) (Vetec) e a piperazina (Aldrich) foram utilizados sem prévia purificação.

Os reagentes utilizados para a preparação das soluções dos metais foram:

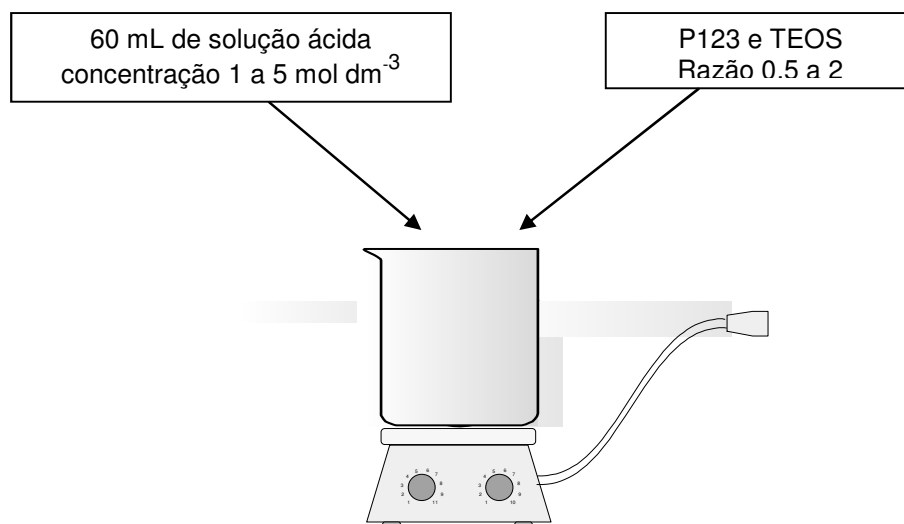
✓ Os nitratos divalentes de cobre (Aldrich), cobalto (Aldrich) e níquel (Aldrich), ácido nítrico 65% (VETEC), hidróxido de sódio P.A. (Synth) e nitrato de potássio (Dinâmica Química Contemporânea).

Utilizou-se ainda xileno PA ACS sem purificação prévia, álcool etílico, acetona e água desionizada como solventes.

### 4.2. Síntese da sílica mesoporosa

Inicialmente preparou-se solução ácida de  $\text{HCl}$  com o intuito de propiciar o meio ácido reacional, cuja concentração variou-se de 1 a 5 mol  $\text{dm}^{-3}$ . Em um béquer colocou-se 60,0  $\text{cm}^3$  de uma solução ácida e adicionou-se o surfactante plurônico P123 sob agitação magnética por 40 minutos para a formação das micelas. Após a dissolução completa do

surfactante, adicionou-se a fonte da estrutura o TEOS para a formação do esqueleto inorgânico sob o estruturador. Fez-se variar a razão entre o surfactante e o estruturador de 0,5, 1,0 e 2,0 com o intuito de se obter a condição ideal de reação. A reação foi agitada por 24 h com a formação de um pó branco. Após este período o material foi filtrado e lavado utilizando-se água deionizada. A Figura 14 apresenta o esquema de reação.



**Figura 14 - Esquema da síntese da sílica mesoporosa a temperatura ambiente.**

Para a retirada do surfactante em etapa posterior, realizou-se a calcinação em forno tubular numa razão de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  numa temperatura de  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 480 minutos.

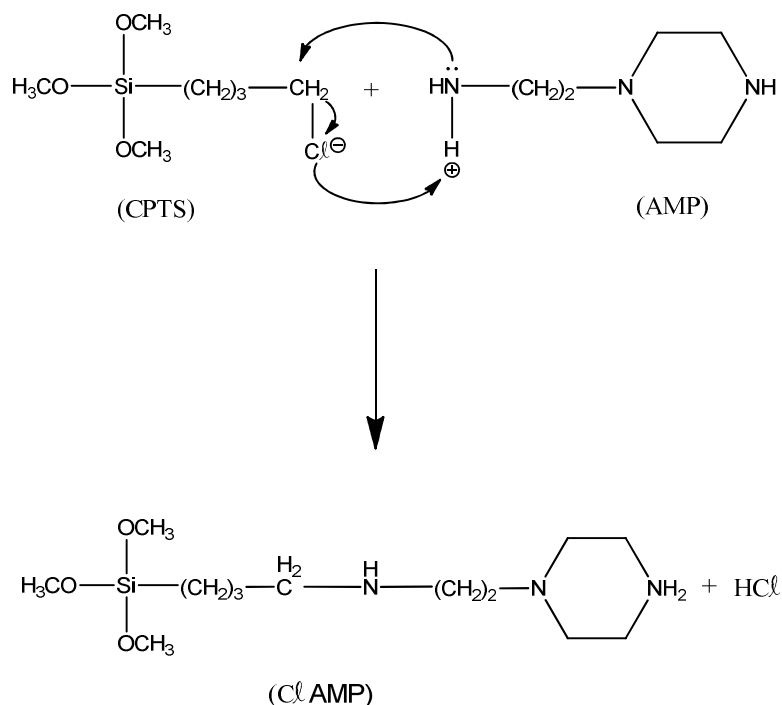
### 4.3. Síntese de novos agentes sililantes

#### 4.3.1. Síntese da nova molécula Cl AMP

Primeiramente  $10,0\text{ cm}^3$  ( $54,8\text{ mmol}$ ) de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTS) foram colocados em atmosfera inerte num balão de três bocas. Em seguida, foi adicionado  $6,0\text{ cm}^3$  ( $69\text{ mmol}$ ) 1-(2-aminoetil) piperazina (AMP) vagarosamente. A mistura foi mecanicamente agitada a  $80^{\circ}\text{C}$ , sob



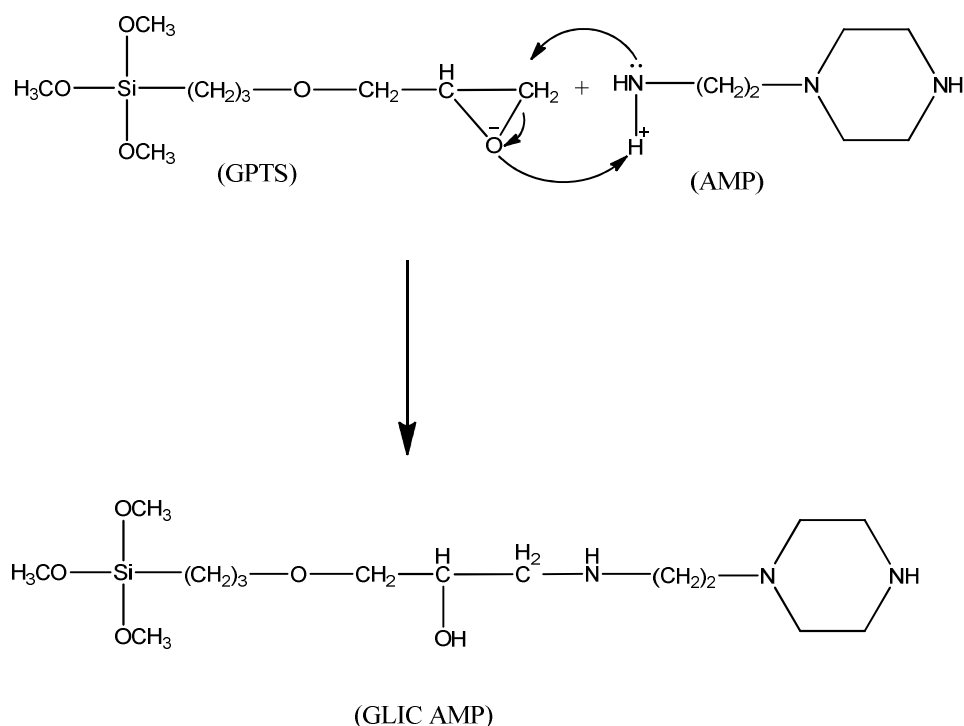
atmosfera de nitrogênio durante 8 horas. O produto foi denominado de Cl AMP. O esquema da reação está apresentado na Figura 15.



**Figura 15 - Esquema de reação de síntese do novo agente sililante Cl AMP.**

#### 4.3.2. Síntese da nova molécula Glic AMP

Primeiramente 15,0 cm<sup>3</sup> (67,9 mmol) de 3-glicidóxi-propil-trimetoxissilano (GPTS) foram colocados em atmosfera inerte num balão de três bocas. Em seguida, foi adicionado 6,0 cm<sup>3</sup> (69 mmol) 1-(2-aminoetil) piperazina (AMP) vagarosamente. A mistura foi mecanicamente agitada a 353 K, sob atmosfera de nitrogênio durante 8 horas. O produto foi denominado de GLIC AMP. O esquema da reação está apresentado na Figura 16.

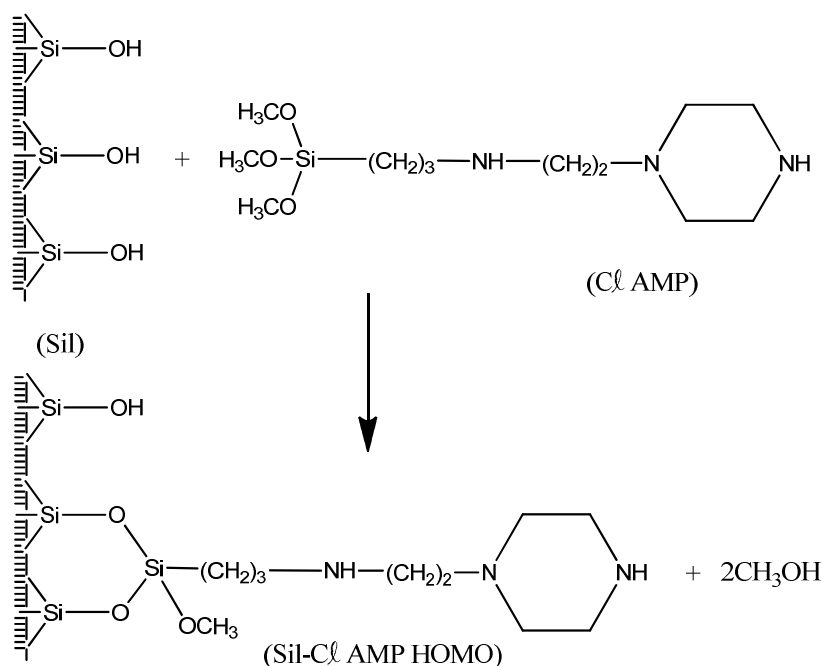


**Figura 16 - Esquema de reação de síntese do novo agente sililante GLIC AMP.**

### 4.3. Modificação da superfície da sílica mesoporosa via rota homogênea

#### 4.3.1. Funcionalização da superfície da sílica mesoporosa com a nova molécula Cl AMP

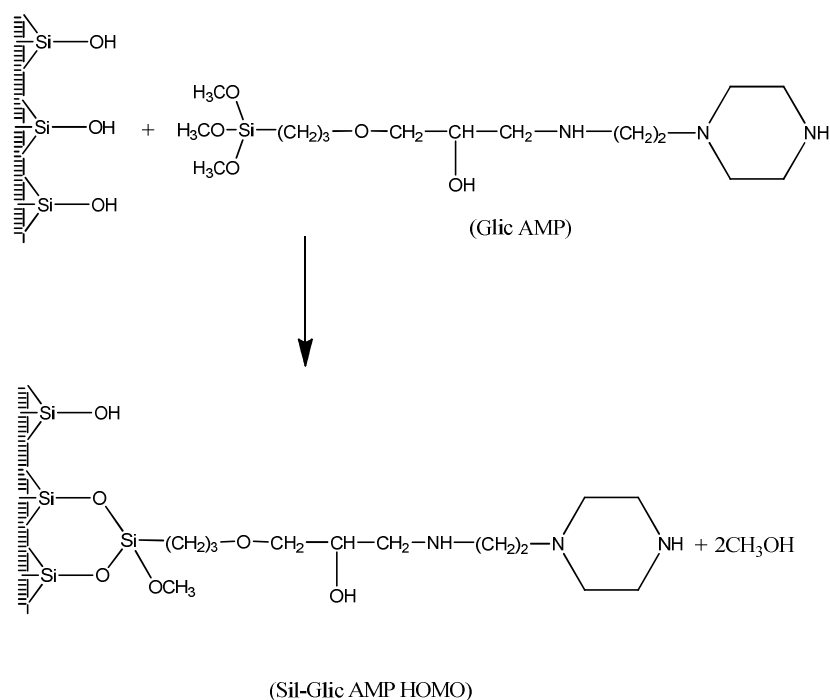
Primeiramente, 5,0 g da sílica mesoporosa foram colocadas em contato com 150,0 cm<sup>3</sup> de xileno. A esta suspensão, 5,0 cm<sup>3</sup> da nova molécula Cl AMP foram vagarosamente acrescentados. A mistura foi mecanicamente agitada em refluxo do solvente, sob atmosfera de nitrogênio durante 72 horas. A mistura reacional, após resfriada, foi separada por filtração, sendo primeiramente lavada com xileno e depois com acetona. O produto, denominado de Sil Cl AMP HOMO, foi seco no vácuo por 8 horas a 373 K. O esquema da reação está apresentado na Figura 17.



**Figura 17 - Esquema de reação de modificação da superfície da sílica mesoporosa com o novo agente sililante Cl AMP.**

#### **4.3.2. Funcionalização da superfície da sílica mesoporosa com a nova molécula GLIC AMP**

Primeiramente, 5,0 g da sílica mesoporosa foi colocada suspensa em 150,0 cm<sup>3</sup> de xileno. A suspensão de 5,0 cm<sup>3</sup> da nova molécula GLIC-AMP foi vagarosamente acrescentada. A mistura foi mecanicamente agitada em refluxo do solvente, sob atmosfera de nitrogênio durante 72 horas. A mistura reacional, após resfriada, foi separada por filtração, sendo primeiramente lavada com xileno e depois com acetona. O produto, denominado de Sil Glic AMP, foi seco no vácuo por 8 horas a 373 K. O esquema da reação se encontra na Figura 18.

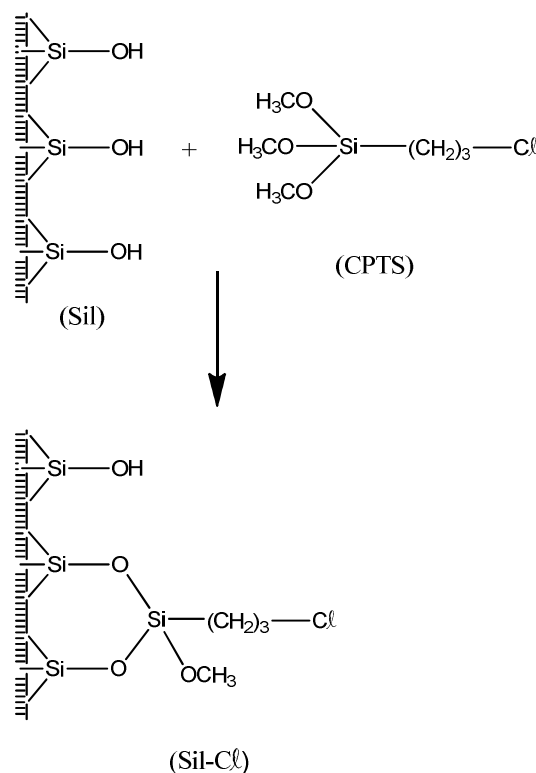


**Figura 18 - Esquema de reação de modificação de sílica mesoporosa com Sil Glic AMP – Rota Homogênea.**

#### **4.4. Modificação da superfície da sílica mesoporosa via rota heterogênea**

##### **4.4.1. Funcionalização da sílica com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano**

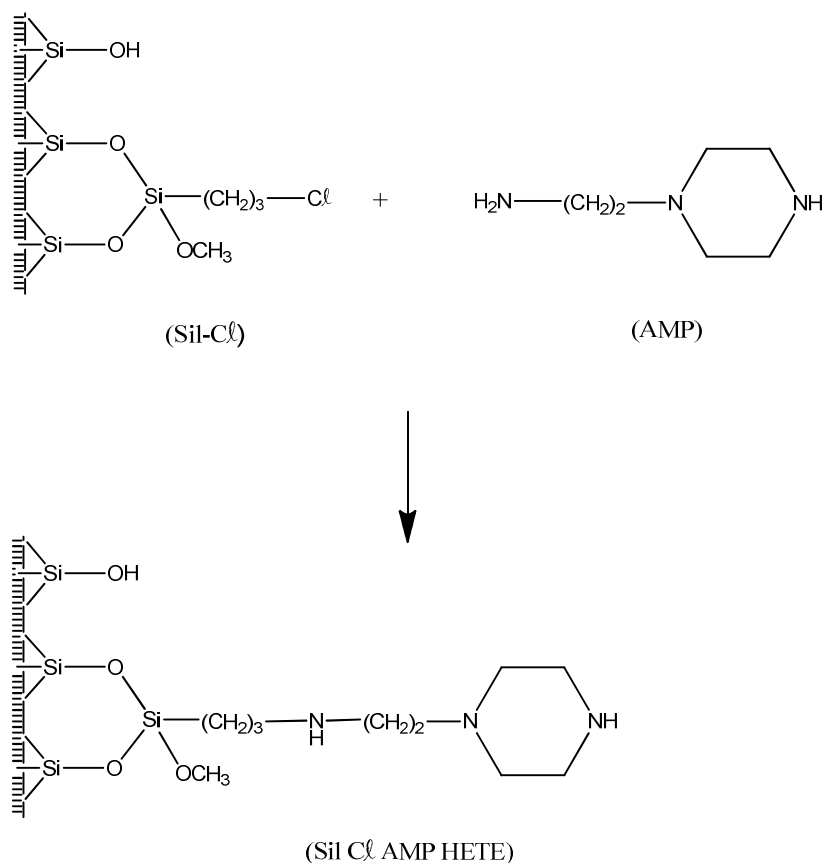
Inicialmente, 5,0 g da sílica mesoporosa ativada foi suspensa em 100,0 cm<sup>3</sup> de tolueno. Nesta suspensão, (57,5 mmol) de CPTS foram vagarosamente acrescentados. A Figura 19 apresenta o esquema desta reação. A mistura foi mecanicamente agitada sob refluxo do solvente, em atmosfera de nitrogênio durante 72 horas. O sólido foi filtrado e lavado com tolueno e acetona com a finalidade de remover o excesso do grupo CPTS que não reagiu. O produto final, denominado de Sil Cl, foi seco a vácuo por 8 horas a 373 K.



**Figura 19 - Esquema de reação de silanização da superfície da sílica mesoporosa com o agente sililante CPTS.**

#### **4.4.2. Imobilização da molécula de 1-(2-aminoetil)piperazina na superfície Sil Cl**

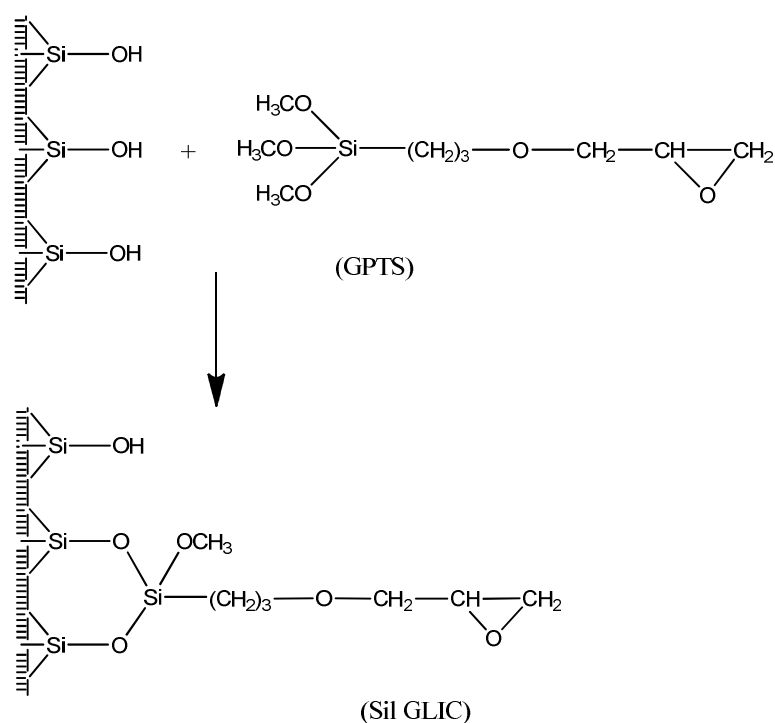
Uma quantidade de 3,5 g da sílica Sil Cl foi suspensa em 100,0 cm<sup>3</sup> de tolueno, sendo mantida sob refluxo e agitação mecânica. A este sistema foi adicionado 5,0 cm<sup>3</sup> de 1-(2-aminoetil) piperazina (15,01 mmol). O sistema foi deixado em refluxo por 24 h em presença de atmosfera de nitrogênio e sob agitação. O sólido resultante, denominado Sil Cl AMP HETE, foi filtrado, lavado com acetona e em seguida colocado em um extrator Soxhlet para lavagem com etanol durante 24h. Depois de lavado, o sólido foi seco em linha de vácuo na temperatura de 373K por 12h. O esquema de modificação da superfície proposto está representado na Figura 20.



**Figura 20 - Esquema de reação de modificação da superfície da Sil Cl com a molécula orgânica AMP.**

#### 4.4.3. Funcionalização da sílica com o agente sililante 3-glicidóxi-propiltrimetoxissilano

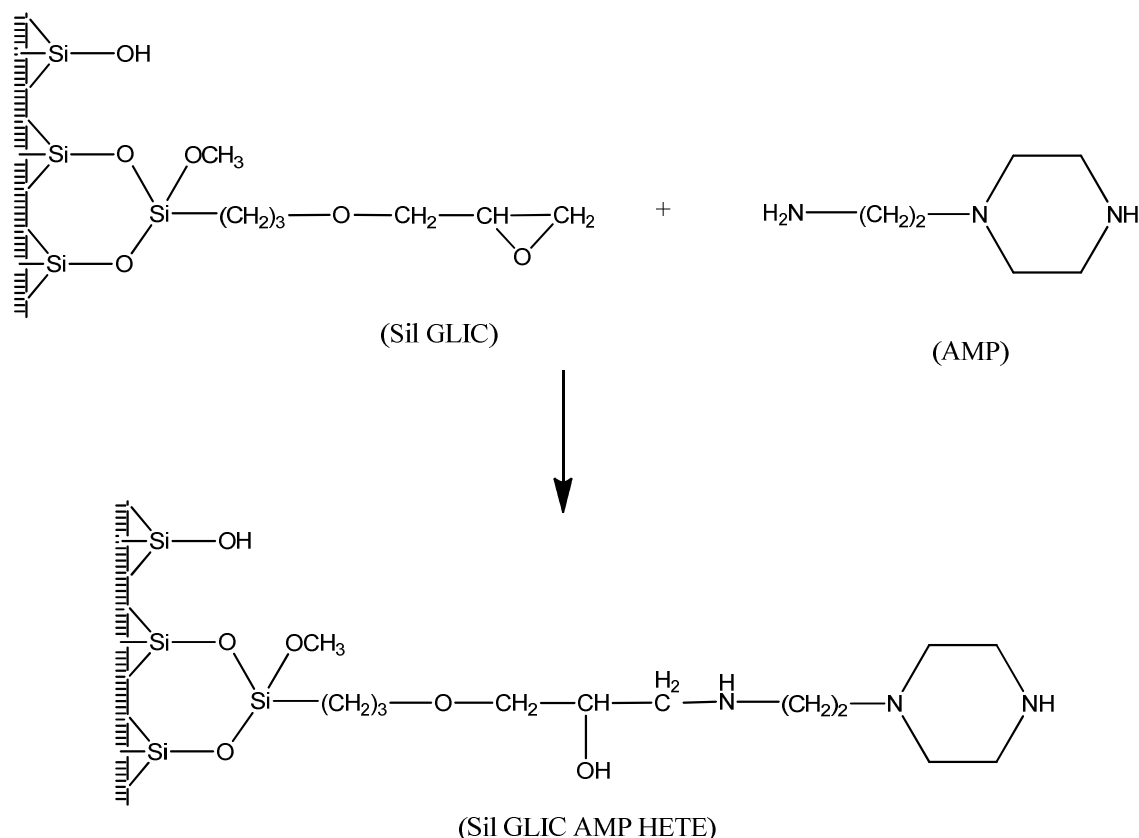
Inicialmente, 5,0 g da sílica mesoporosa ativada foi suspensa em 100,0 cm<sup>3</sup> de tolueno. A esta suspensão 56,6 mmol de GPTS foram vagarosamente acrescentados. A mistura foi mecanicamente agitada sob refluxo do solvente, em atmosfera de nitrogênio durante 72 horas. O sólido foi filtrado e lavado com tolueno e acetona com a finalidade de remover o excesso do grupo GPTS que não reagiu. O produto final, denominado de Sil GLIC, foi seco a vácuo por 8 horas a 373 K. O esquema proposto de modificação da superfície da sílica está representado na Figura 21.



**Figura 21 - Esquema de reação de funcionalização da superfície sílica mesoporosa com o agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano.**

#### **4.4.4. Imobilização da molécula de 1-(2-aminoetil)piperazina na superfície Sil-Glic**

Uma quantidade de 3,5 g da sílica Sil Glic foi suspensa em 100,0 cm<sup>3</sup> de tolueno, sendo mantida sob refluxo e agitação mecânica. A este sistema foram adicionados 5,0 cm<sup>3</sup> de 1-(2-aminoetil) piperazina (15,01 mmol). O sistema foi deixado em refluxo por 24 h em presença de atmosfera de nitrogênio e sob agitação. O sólido resultante, denominado Sil GLIC AMP HETERO, foi filtrado, lavado com acetona e em seguida colocado em um extrator Soxhlet para lavagem com etanol durante 24h. Depois de lavado, o sólido foi seco em linha de vácuo na temperatura de 373K por 12h. A Figura 22 apresenta o esquema proposto para esta reação.

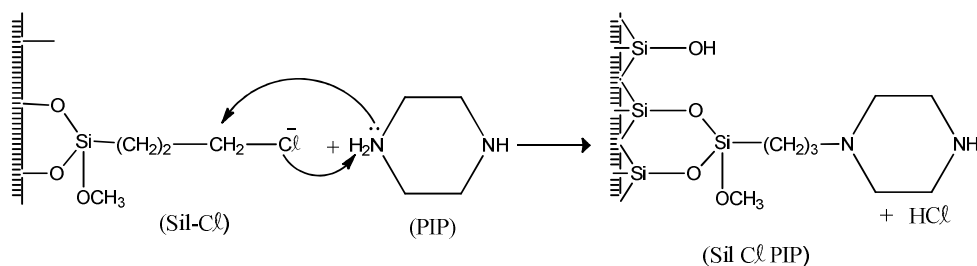


**Figura 22 - Esquema de reação de modificação da superfície Sil-GLIC com a molécula orgânica AMP.**

#### 4.4.5. Imobilização da molécula de piperazina na superfície Sil Cl

Uma quantidade de 3,5 g da sílica Sil Cl foi suspensa em 100,0 cm<sup>3</sup> de xilol, sendo mantida sob refluxo e agitação mecânica. A este sistema foi adicionado 1,3455g de piperazina (15,61mmol). O sistema foi deixado em refluxo por 24 h em presença de atmosfera de nitrogênio e sob agitação. O sólido resultante, denominado Sil Cl PIP, foi filtrado, lavado com acetona e em seguida colocado em um extrator Soxhlet para lavagem com etanol durante 24h. Depois de lavado, o sólido foi seco em linha de vácuo na temperatura de 373K por 12h. A Figura 23 apresenta o esquema proposto para a modificação da superfície clorada.

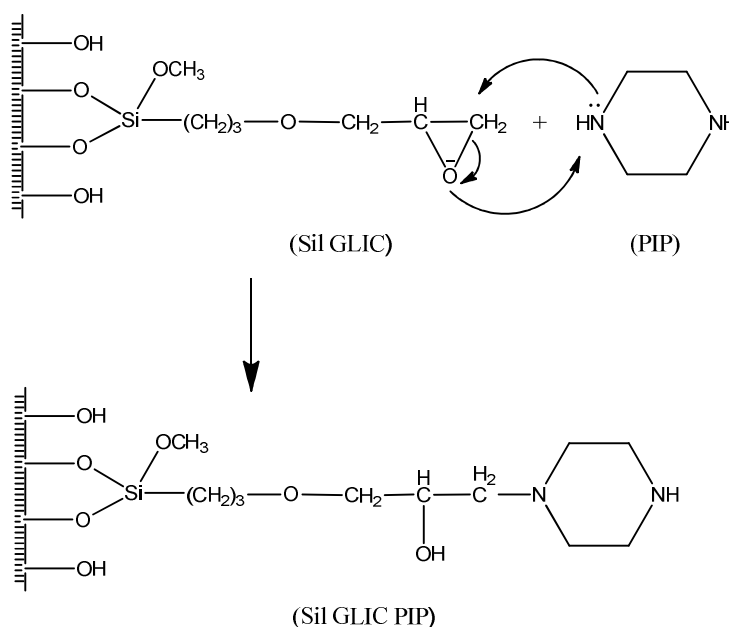




**Figura 23 - Esquema de reação da superfície Sil Cl com a piperazina.**

#### 4.4.6. Imobilização da molécula de piperazina na superfície Sil GLIC

Uma amostra de 3,50 g da sílica Sil Glic foi suspensa em 100,0 cm<sup>3</sup> de tolueno, sendo mantida sob refluxo e agitação mecânica. A este sistema foi adicionado 1,2997g de piperazina (15,01mmol), permanecendo em refluxo por 24 h em atmosfera de nitrogênio sob agitação. O esquema de reação da reação de modificação encontra-se na Figura 24. O sólido resultante (Sil GLIC PIP) foi filtrado, lavado com acetona e em seguida colocado em um extrator Soxhlet para lavagem com etanol durante 24h. Finalmente, o sólido foi seco em linha de vácuo a 373K por 12h.



**Figura 24 - Esquema de reação de modificação da superfície Sil GLIC com a molécula orgânica piperazina.**

## 4.5. Estudo de adsorção de metais

O estudo de adsorção de metais foi realizado nas matrizes SIL GLIC AMP HETE, SIL GLIC AMP HOMO, SIL Cl AMP HETE e SIL Cl AMP HOMO em duas etapas:

- ✓ Determinação por condutância do tempo e do pH ideal para a interação dos metais com as superfícies.
- ✓ Isotermas pelo método da batelada para a determinação da capacidade máxima de adsorção do material.

### 4.5.1. Otimização do tempo e do pH

Para a determinação do tempo e do pH ideal foram utilizadas soluções dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em concentrações de aproximadamente  $0,0015 \text{ mol dm}^{-3}$ , força iônica constante e fazendo-se variar o pH em 2,0; 4,0; 6,0 e  $8,0 \pm 0,2$ . O pH das soluções foi ajustado na faixa de 2 a  $8 \pm 0,2$  usando soluções aquosas de NaOH e HCl nas concentrações de  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  e medido em um pHmetro Digimed DM-22 equipado com um eletrodo combinado. O processo de adsorção foi acompanhado num intervalo de tempo de 120 minutos por meio de medida de condutância em um Condutivímetro da Bel Engineering modelo W12D. Nos ensaios, 25 mg dos materiais modificados em contato com  $25,0 \text{ cm}^3$  da solução ao metal em pH previamente ajustado no valores citados sob agitação magnética em um banho a  $298 \pm 1 \text{ K}$  cuja condutância da suspensão foi registrada em tempos regulares durante 120 minutos.

### 4.5.2. Método da batelada

As isotermas de adsorção dos cátions divalentes foram obtidas pelo método de batelada a partir da agitação de 0,025 g do sólido em recipientes de polietileno em  $25,0 \text{ cm}^3$  de soluções de concentrações crescentes dos cátions entre 1 a  $10 \text{ mmol dm}^{-1}$  a  $298 \pm 1 \text{ K}$  por 2 horas numa mesa agitadora Tecnal 420. Em seguida, após extraídas alíquotas da

solução sobrenadante, a quantidade de metal remanescente foi determinada por espectroscopia de absorção atômica em um aparelho da marca GBS modelo 908 AA. As quantidades adsorvidas  $n_f$  foram calculadas aplicando a expressão:

$$n_f = \frac{n_i - n_s}{m}$$

Onde  $n_i$  e  $n_s$  e  $m$  são números de moles dos cátions no início, números de cátions no equilíbrio em solução e a massa em grama respectivamente.

## 4.6. Caracterização dos materiais

### 4.6.1. Análise elementar

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram desenvolvidas em um analisador elementar da Perkin-Elmer modelo PE-2400.

### 4.6.2. Espectros na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  dos compostos foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu Prestige-21. Foram utilizados janelas de KBr para as amostras em fase líquida e na forma de pastilha em KBr para amostras sólidas. Os espectros foram coletados com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e número de acumulações 30.

### 4.6.3. Termogravimetria

Foram obtidas curvas termogravimétricas da sílica pura e sílicas modificadas em uma termobalança, SHIMADZU, modelo TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura de 298 a 1200 K. Esta técnica permite avaliar a perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, verificando a estabilidade térmica das sílicas funcionalizadas.

#### 4.6.4. Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ para líquidos e sólidos

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN) foram obtidos no espectrômetro AC 300/P Bruker, utilizando a técnica de rotação do ângulo mágico (MAS). Para as amostras sólidas se aplicou 0,11 a 0,17 s de tempo de aquisição, intervalo entre pulso de 4 s e tempo de contato entre 1 a 2 ms.

#### 4.6.5. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

As medidas de espalhamento de raios-x foram realizadas no Laboratório de Luz Síncrotron, na linha SAXS 2, com a utilização de um detector MArCCD, temperatura de 25 °C e comprimento de onda de 0,1488 nm. As amostras sólidas foram suportadas em fita de kapton. Foram realizadas medidas de espalhamento apenas com a fita como branco.

Por meio da Lei de Bragg, que relaciona o comprimento de onda ( $\lambda$ ) do feixe incidente e o ângulo ( $\theta$ ) onde ocorreu a difração obtêm-se a distância entre cada conjunto de planos do retículo ( $d$ ):

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

#### Equação 12 - Lei de Bragg

em que  $n$  representa a ordem de difração.

#### 4.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio LEU modelo 1430. A amostra foi fixada sobre uma fita de carbono dupla face e recoberta com ouro.

#### 4.6.7. Medidas de adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K foram obtidas usando um porosímetro Micromeritics ASAP após tratamento da amostra a 393 K.

*Capítulo V*

*Resultados*  
*e*  
*Discussões*

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desenvolvimento de novos materiais exige, além do domínio experimental das rotas de síntese, a utilização de técnicas específicas de caracterização visando muitas vezes um entendimento dos sistemas em escala nanométrica. Nessa direção, serão descritos a seguir os resultados das caracterizações dos materiais sintetizados e o entendimento das superfícies das sílicas modificadas bem como o acompanhamento dos processos adsorptivos na interface sólido/líquido envolvendo esses sistemas.

### 5.1. Caracterização dos novos agentes sililantes

Os novos agentes sililantes sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ . A molécula Cl AMP foi caracterizada apenas pela primeira técnica devido à instabilidade dos grupos alcóxidos.

#### 5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$

O espectro de ressonância magnética de  $^{13}\text{C}$  teve como finalidade nos permitir propor a nova molécula formada pela reação do agente sililante comercial com a molécula amina cíclica e desta forma elucidar o mecanismo da reação proposta.

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  DEPT (Figura 25) foram detectados 11 picos de carbonos quimicamente diferentes da nova molécula GLIC AMP, que se encontram associados a cada carbono da estrutura proposta (7 carbonos do agente sililante e 4 carbonos da molécula da amina cíclica), evidenciando a síntese do novo agente sililante sintetizado sugerindo ainda que o ataque nucleofílico ocorreu no anel epóxi do agente sililante comercial como esperado. Os 3 picos mais desprotegidos são referentes ao solvente usado na análise (clorofórmio deuterado).

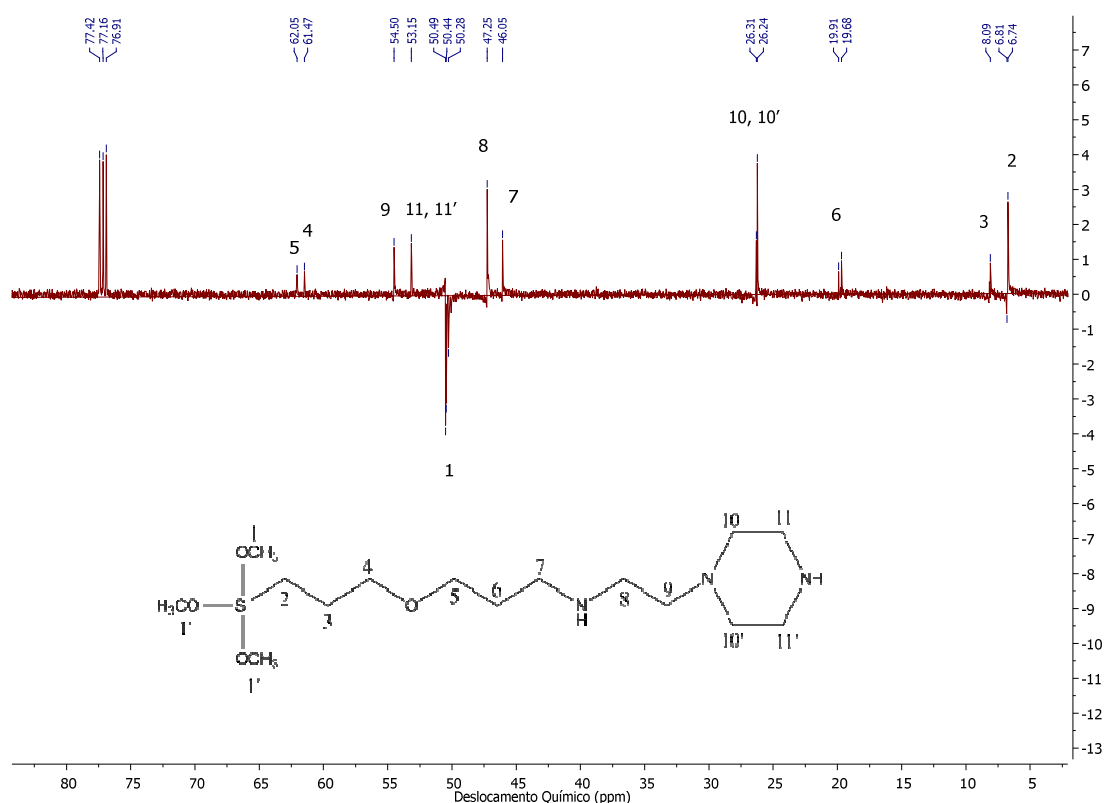
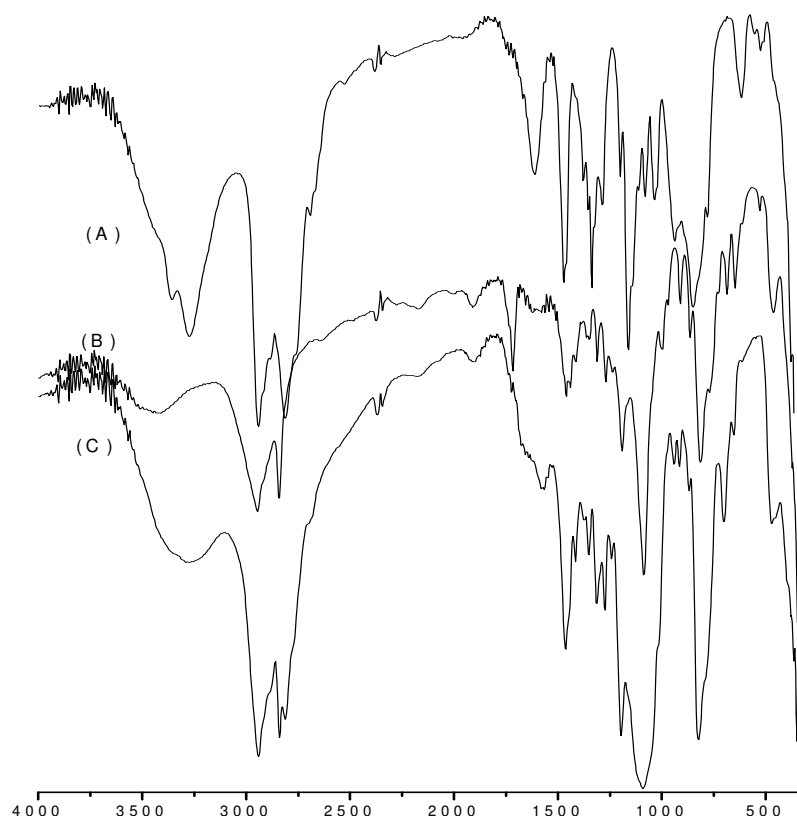


Figura 25 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do novo agente sililante GLIC AMP.

### 5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do sililante GLIC AMP e das moléculas de partida são mostrados na Figura 26. Foi detectada para 1-(2-aminoetil)-piperazina (A) na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  duas bandas relacionadas ao estiramento da amina primária, além de outra banda na região de  $1592\text{ cm}^{-1}$  e uma absorção de uma flexão fora do plano na região de  $820\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em aproximadamente  $2910$  e  $2810$  foram atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H. A banda na região de  $1450\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a flexão da amina secundária presente na piperazina. No espectro da molécula do 3-cloropropiltrimetóxisilano (CPTS)- (B), observamos os estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H e estiramento dos grupos siloxanos (Si-O-Si) do agente sililante comercial, bem como a estiramento

da ligação C-Cl na região de  $660\text{ cm}^{-1}$ . O novo agente sililante CPTS AMP (C) apresenta uma banda larga na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  característica da amina secundária da piperazina, enquanto que a banda em  $1450\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a inflexão da amina secundária juntamente com a banda de absorção na região de  $800\text{ cm}^{-1}$ . A presença da banda da ligação C-Cl na região de  $660\text{ cm}^{-1}$  juntamente com a diminuição da banda forte característica de amina primária na região de  $1592\text{ cm}^{-1}$  sugere sucesso na reação de síntese do novo sililante [PAVIA et al, 2010].

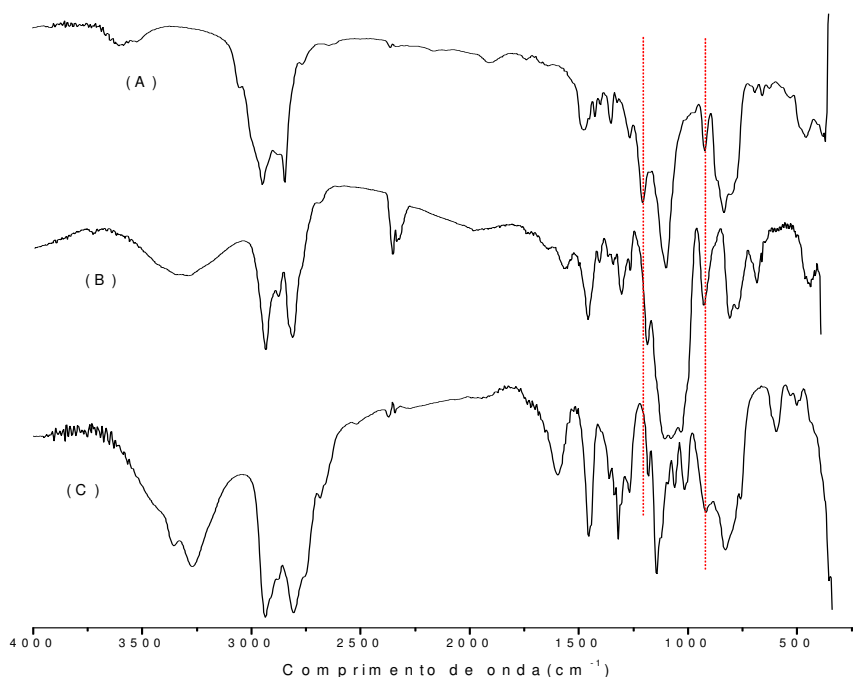


**Figura 26 - Espectros de absorção na região do infravermelho da (a) 1-(2-aminoetil) piperazina, (b) 3-cloropropiltrimetoxissilano e (c) sililante CPTS AMP.**

Os espectros do sililante GLIC AMP comparados às moléculas orgânicas de partida estão apresentados na Figura 27. Para o espectro do 3-glicidoxipropiltrimetóxisilano (a) são visualizadas as bandas decorrentes dos estiramentos simétricos e assimétricos. Podemos observar a deformação axial do anel epóxi do sililante comercial na região de  $1250\text{ cm}^{-1}$



<sup>1</sup> decorrendo dos estiramentos simétrico e assimétrico em fase, bem como a banda bastante sensível a reação na região de  $900\text{ cm}^{-1}$  característica da deformação assimétrica do anel onde a ligação C-C aumenta enquanto que a ligação C-O diminui [SALES, AIROLDI, 2003]. Como mencionado anteriormente, a banda na região de  $1075\text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento dos grupos siloxanos (Si-O-Si) do agente sililante comercial. O espectro da molécula 1-(2-aminoetil)-piperazina (b) foi discutido anteriormente. O espectro do novo sililante GLIC AMP (c) apresenta a banda na região  $3430\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento N-H da amina secundária, bem como a banda em  $1450\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação fora do plano da amina secundária da piperazina. O desaparecimento das bandas características do anel epóxi em  $1250\text{ cm}^{-1}$  do agente sililante sintetizado evidencia o sucesso da reação.



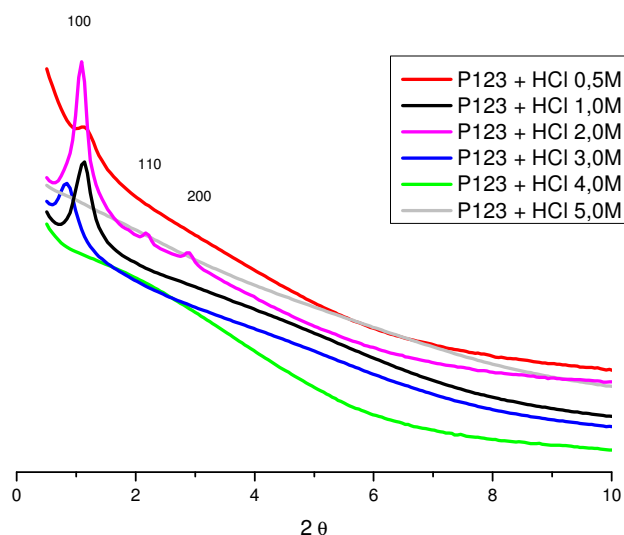
**Figura 27 - Espectros na região do infravermelho para (a) 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, (b) sililante GLIC AMP e (c) 1-(2-aminoetil)-piperazina.**

## 5.2. Caracterização das sílicas mesoporosas modificadas

### 5.2.1. Espalhamento a Baixo Ângulo de Raios-X

As sílicas mesoporosas, que utilizam como direcionadores copolímeros plurônicos, apresentam uma estrutura ordenada com extensa periodicidade. Este fato resulta num material com elevados diâmetros médios de poros gerando um deslocamento em relação ao ângulo de Bragg referente ao plano  $d_{100}$  a uma região baixa, em torno de  $2\theta$  de  $0,8^\circ$  [OLIVEIRA, 2009].

Para o estudo da variação das razões molares, houve sinal apenas para a relação TEOS/surfactante=2 evidenciando a rota de cooperativa na formação da mesoestrutura. Os espalhamentos a baixo ângulo de Raios-X para os sólidos sintetizados nas diferentes razões e concentrações do ácido clorídrico encontram-se na Figura 28. Podemos observar que o aumento na concentração ácida propiciou a formação da mesoestrutura, sendo que a partir de  $3,0 \text{ mol dm}^{-1}$  começamos a observar o comprometimento da mesma até que na concentração de  $4,0 \text{ mol dm}^{-1}$  obtivemos um material amorfo. Este fato pode ser justificado pelo fato do aumento da concentração ácida favorecer à decomposição do copolímero portanto afetando diretamente na formação da micela. Neste caso, a melhor concentração para a síntese da mesoestrutura foi  $2,0 \text{ mol dm}^{-1}$  onde o SAXS sugere a formação de uma estrutura hexagonal 2-D devido o sinal de reflexão intenso referente ao plano 100, além das reflexões nos planos 110 e 200. A ocorrência das três reflexões sugere a formação da mesoestrutura com simetria hexagonal  $p6mm$ .



**Figura 28 - SAXS do estudo da concentração ácida na formação das sílicas mesoporosas.**

O aumento da concentração ácida também favoreceu um maior espaçamento interplanar bem como a espessura da parede do poro, como pode ser observado na Tabela 4.

**Tabela 4 - Espaçamento interplanar (d) e a espessura da parede ( $a_o$ ) para as sílicas mesoporosas sintetizadas em diferentes concentrações de HCl.**

| Material  | d (nm) | $a_o$ (nm) |
|-----------|--------|------------|
| P123 0,5M | 7,545  | 8,712      |
| P123 1,0M | 7,545  | 8,712      |
| P123 2,0M | 7,894  | 9,115      |
| P123 3,0M | 10,150 | 11,720     |

### 5.2.2. Análise elementar e área superficial

Partindo-se dos percentuais de carbono, nitrogênio e cloro presentes nas superfícies sintetizadas foram determinados a quantidade em mmol das moléculas orgânicas ancorada nos sólidos e estabeleceu-se uma relação

dessas entidades imobilizadas. Estes dados encontram-se na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

| Superfície               | C (mmol g <sup>-1</sup> ) | N (mmol g <sup>-1</sup> ) | Cl (mmol g <sup>-1</sup> ) | C/N         |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------|
| <b>SÍLICA PURA</b>       | 0,258                     | -                         | -                          | -           |
| <b>SIL GLIC</b>          | 10,23                     | -                         | -                          | -           |
| <b>SIL GLIC AMP HETE</b> | 10,22                     | 0,26                      | -                          | 39,3 (4,00) |
| <b>SIL GLIC PIP</b>      | 6,76                      | 0,46                      | -                          | 14,69 (5,0) |
| <b>SIL GLIC AMP HOMO</b> | 18,85                     | 3,41                      | -                          | 5,53 (4,0)  |
| <b>SIL Cl</b>            | 5,70                      | -                         | 1,78                       | 3,0* (3.2)  |
| <b>Sil Cl AMP HETE</b>   | 6,12                      | 0,32                      | -                          | 19,12 (3,0) |
| <b>Sil Cl PIP</b>        | 4,07                      | 0,34                      | -                          | 11,97 (3,5) |
| <b>Sil Cl AMP HOMO</b>   | 11,11                     | 3,02                      | -                          | 3,67 (3,5)  |

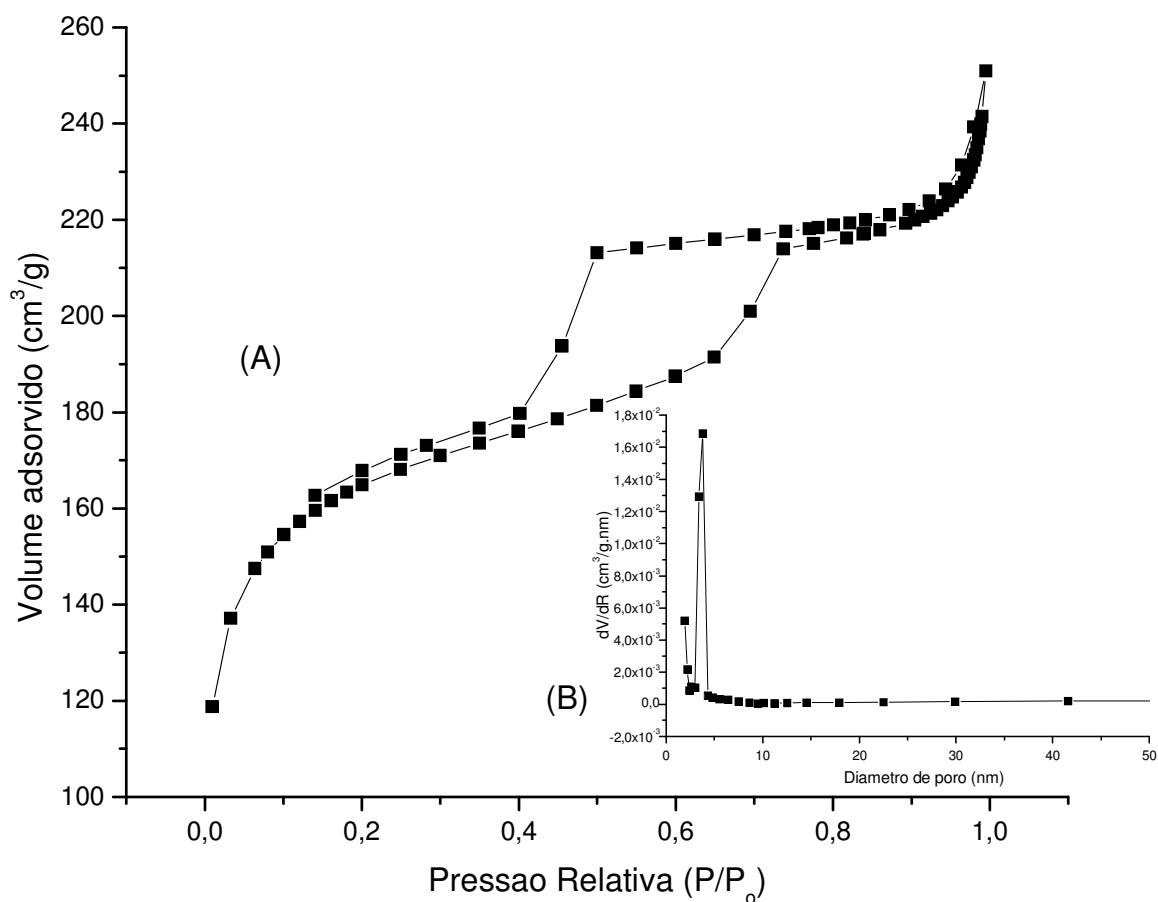
**Tabela 5 - Número de moles (n = mmol g<sup>-1</sup>) para carbono (C), nitrogênio (N) e cloro (Cl) contidos nas superfícies das sílicas modificadas obtidas por análise elementar e razão C/N experimental (teórica)**

\*Relação C/Cl

Os dados de análise elementar para as superfícies SIL GLIC AMP HETE, SIL Cl AMP HETE, SIL Cl PIP e SIL GLIC PIP sugerem que a rota de modificação heterogênea utilizando os agentes sililante comerciais e as moléculas 1-(2-aminoetil)-piperazina e a piperazina não ocorreram de forma efetiva. No caso da SIL GLIC PIP como SIL Cl PIP não favorecimento da reação subsequente como podemos observar pelos baixos valores de incorporação do grupo orgânico nitrogenado. Para as superfícies SIL GLIC AMP HOMO e SIL Cl AMP HOMO pode-se observar a proximidade da relação C/N prática e teórica para um ancoramento tridentado. Os valores próximos para a rota homogênea sugere que as reações de sililante ocorrem de forma efetiva bem como as modificações da sílica mesoporosa.

A medida de área superficial foi uma importante ferramenta na classificação dos poros do material. A Figura 29 apresenta a isoterma de

adsorção de nitrogênio e a distribuição de poros para a sílica mesoporosa SBA-15 sintetizada.



**Figura 29 - (A) Isotherma de adsorção de  $\text{N}_2$  e (B) curva de distribuição de poros na sílica Pura SBA-15 2M.**

Pode-se observar a presença da histerese característica para materiais mesoporosos. A distribuição de poros mostrada na Figura 29 apresenta um pico bastante estreito em torno de 4 nm, além da existência de uma pequena quantidade de microporos característica da mesoestrutura SBA-15. Os dados de adsorção de  $\text{N}_2$  foram trabalhados a partir do método t-plot, dos quais pode-se estimar os valores de volume de microporos ( $V_{\text{mic}}$ ) [DE BOER et al, 1966]. A Tabela 5 apresenta as propriedades texturais. A partir dos resultados porosidade fica evidenciada a formação de material com mesoporosidade.

**Tabela 5 – Propriedades texturais da sílica mesoporosa obtidas por adsorção de N<sub>2</sub>.**

| <b>Amostra</b>          | <b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>V<sub>P</sub> (cm<sup>3</sup> g)</b> | <b>V<sub>mic</sub> (cm<sup>3</sup> g)</b> |
|-------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>Sílica calcinada</b> | 567                                      | 0,363                                   | 8,52                                      |

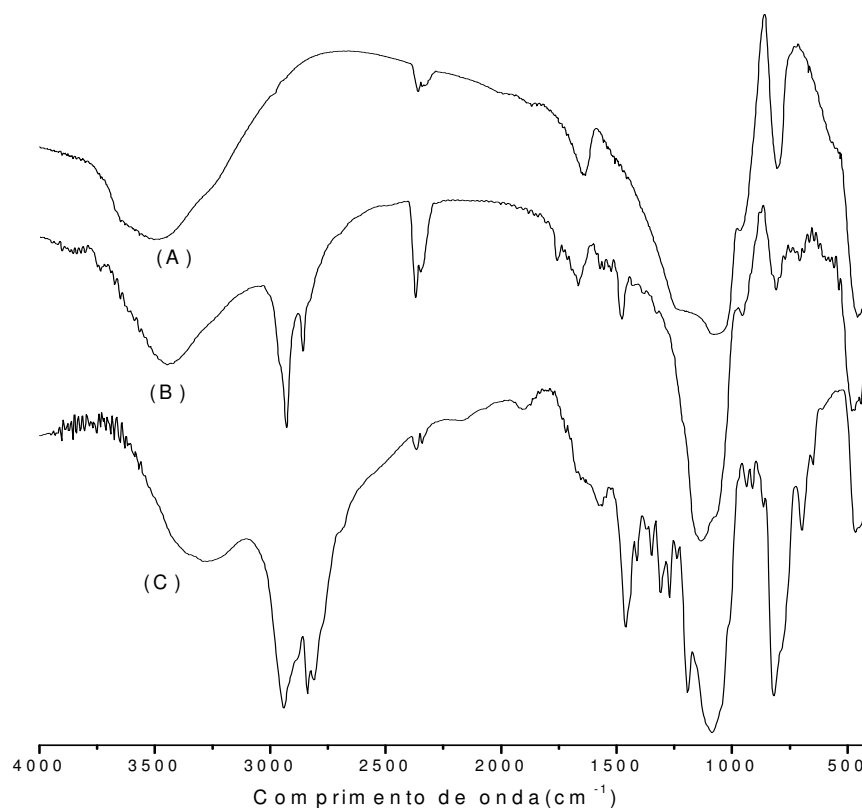
### 5.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da sílica mesoporosa e das sílicas modificadas apresentaram absorções características do esqueleto inorgânico cujas absorções encontram-se apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6 - Absorções características do suporte inorgânico.**

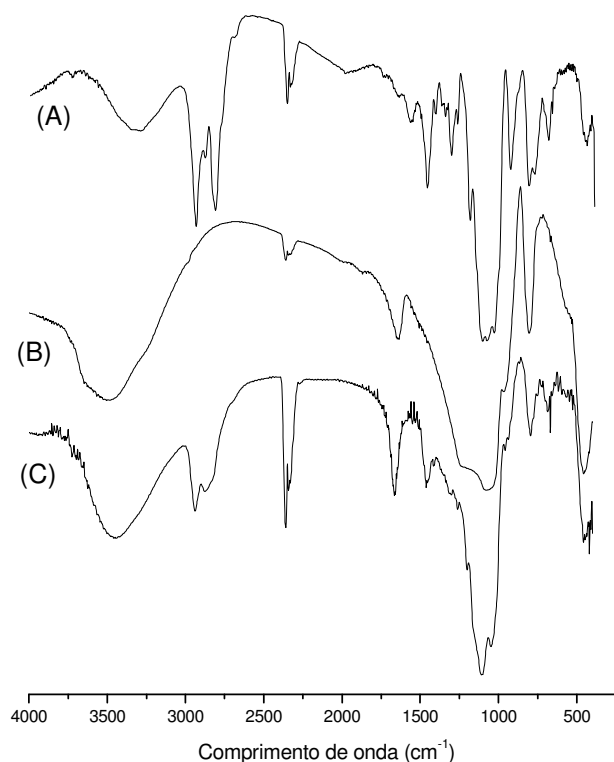
| <b>Bandas</b>                         | <b>Região de absorção (cm<sup>-1</sup>)</b> |
|---------------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>Estiramento da ligação Si-OH</b>   | 3500-3400                                   |
| <b>Estiramento da ligação Si-O-Si</b> | 1050-1030                                   |
| <b>Deformação da ligação Si-OH</b>    | 950-900                                     |

A Figura 30 apresenta os espectros da (a) sílica calcinada, (b) do sililante CPTS AMP e (c) da sílica modificada SIL Cl AMP HOMO. Podemos observar no espectro (a) sílica calcinada as bandas características de estiramento e deformação silanois e siloxanos dos grupos do esqueleto inorgânico. O espectro do novo agente sililante (b) CPTS AMP já foi discutido na seção 4.1.1. O espectro da superfície (c) SIL Cl AMP HOMO apresenta as bandas características da matriz inorgânica demonstrando que a reação ocorreu sem comprometimento da mesma. O aparecimento de das bandas fortes atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico na região de 2950 cm<sup>-1</sup> da ligação C-H e uma banda na região de 1480 cm<sup>-1</sup> referente a flexão no plano da ligação N-H [PAVIA et al, 2010; SILVERSTEIN, WEBMASTER, 2000] demonstram o sucesso na reação de imobilização do novo agente sililante na superfície do material mesoporoso.



**Figura 30 - Espectros na região do infravermelho para (a) sílica calcinada, (b) SIL Cl AMP HOMO e (c) CPTS AMP.**

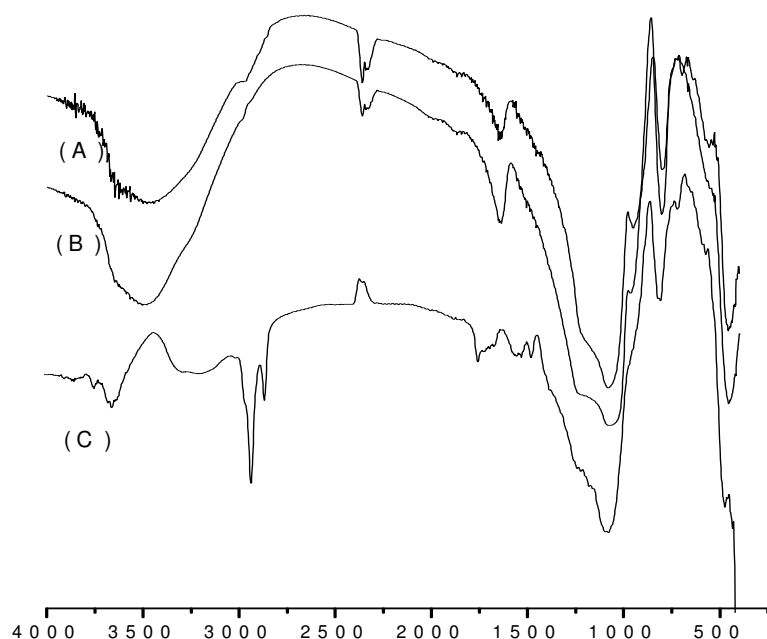
A Figura 31 apresenta os espectros da (a) sílica calcinada, o sililante (b) GLIC AMP e a sílica modificada (c) SIL GLIC AMP HOMO. Os dois primeiros espectros já foram discutidos anteriormente. Observando o espectro da superfície (c) SIL GLIC AMP HOMO podemos notar as bandas características da matriz inorgânica, as duas bandas decorrentes do estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H e a banda referente a flexão no plano da ligação N-H sugerindo que ocorreu a imobilização do novo agente sililante na superfície do material mesoporoso. Ainda podemos notar a presença da banda na região de  $1650\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração da ligação O-H de água adsorvida [SILVERSTEIN, WEBMASTER, 2000].



**Figura 31 - Espectros na região do infravermelho para (a) GLIC AMP, (b) sílica calcinada e (c) SIL GLIC AMP HOMO.**

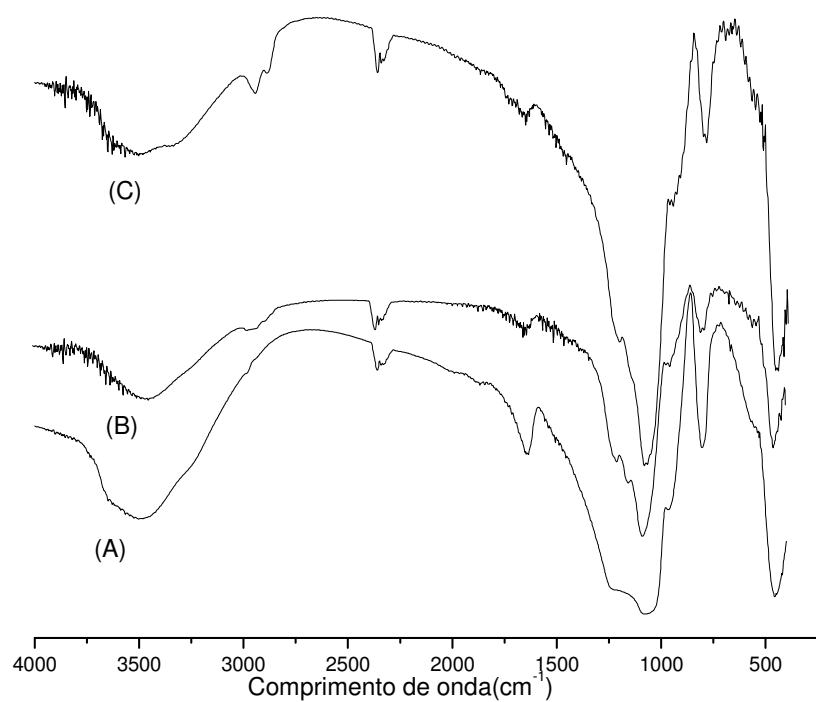
A Figura 32 apresenta os espectros da (a) sílica calcinada, (b) o SIL Cl e a (c) sílica modificada SIL Cl AMP HETE, sendo o primeiro já discutido anteriormente. O espectro da sílica modificada SIL Cl apresentou as bandas características do estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H, respectivamente, indicando a modificação da superfície da sílica.



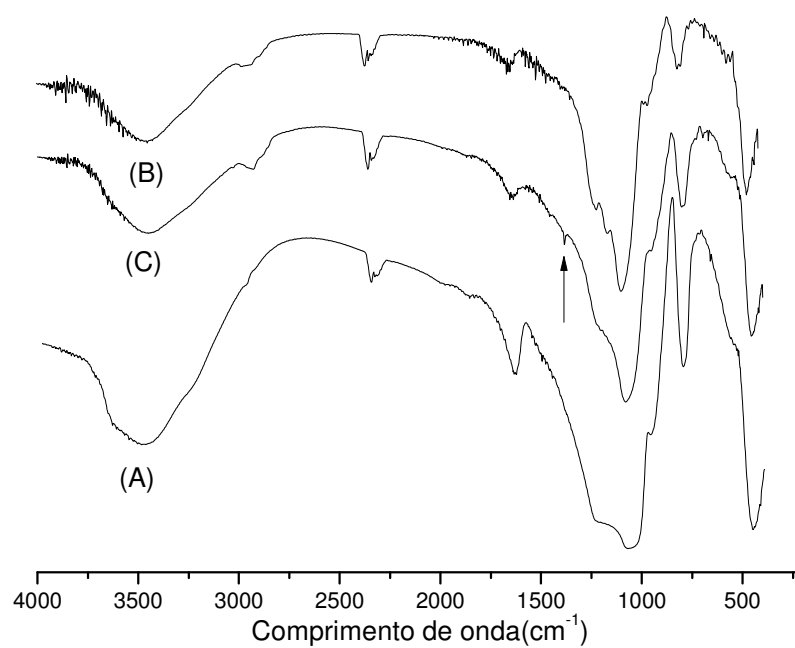


**Figura 32 - Espectros na região do infravermelho para (a) Sil Cl, (b) sílica calcinada e (c) SIL Cl AMP HETE.**

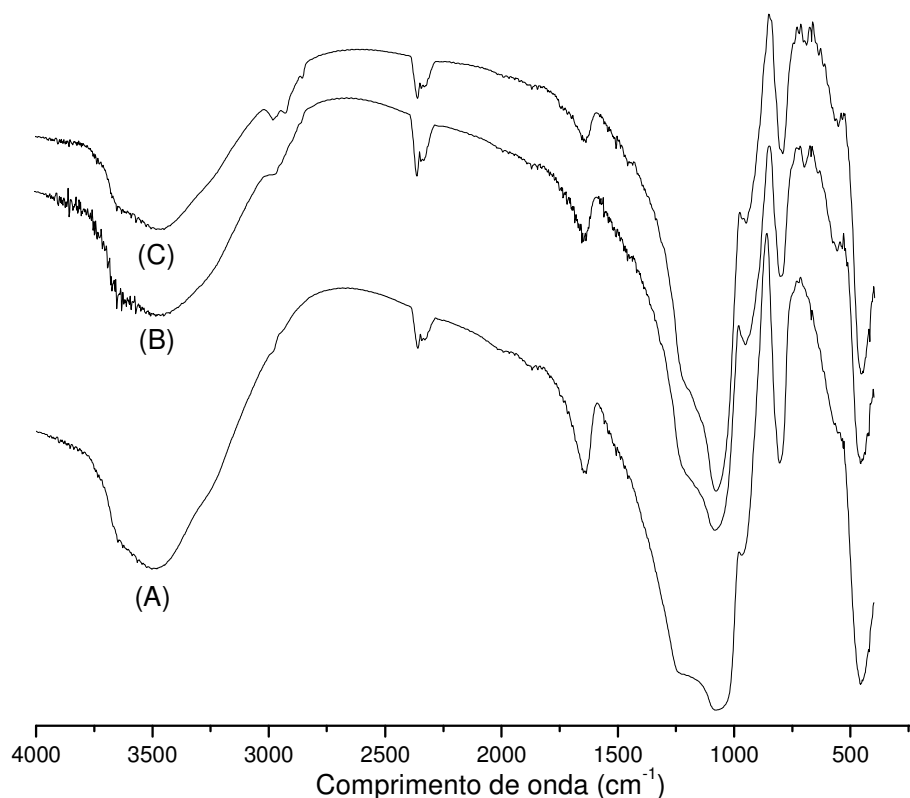
As Figura 33 a 35 apresentam os espectros da (b) SIL GLIC e (c) SIL GLIC AMP HETE; (b) SIL GLIC e (c) SIL GLIC PIP; e (b) Sil Cl e (c) SIL Cl PIP frente a (a) sílica calcinada. Os espectros apresentaram as bandas características do estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H, respectivamente, sugerindo a modificação da superfície da sílica.



**Figura 33 - Espectros na região do infravermelho para (a) sílica calcinada, (b) SIL GLIC e (c) SIL GLIC AMP HETE.**



**Figura 34 - Espectros na região do infravermelho para (a) sílica calcinada, (b) SIL GLIC e (c) SIL GLIC PIP.**

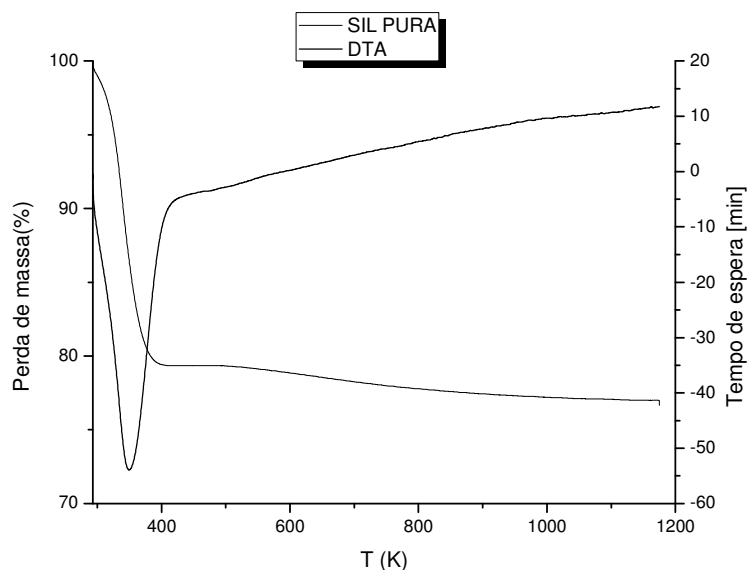


**Figura 35 - Espectros na região do infravermelho para (a) sílica calcinada, (b) SIL Cl e (c) SIL Cl PIP.**

#### **5.2.4. Termogravimetria**

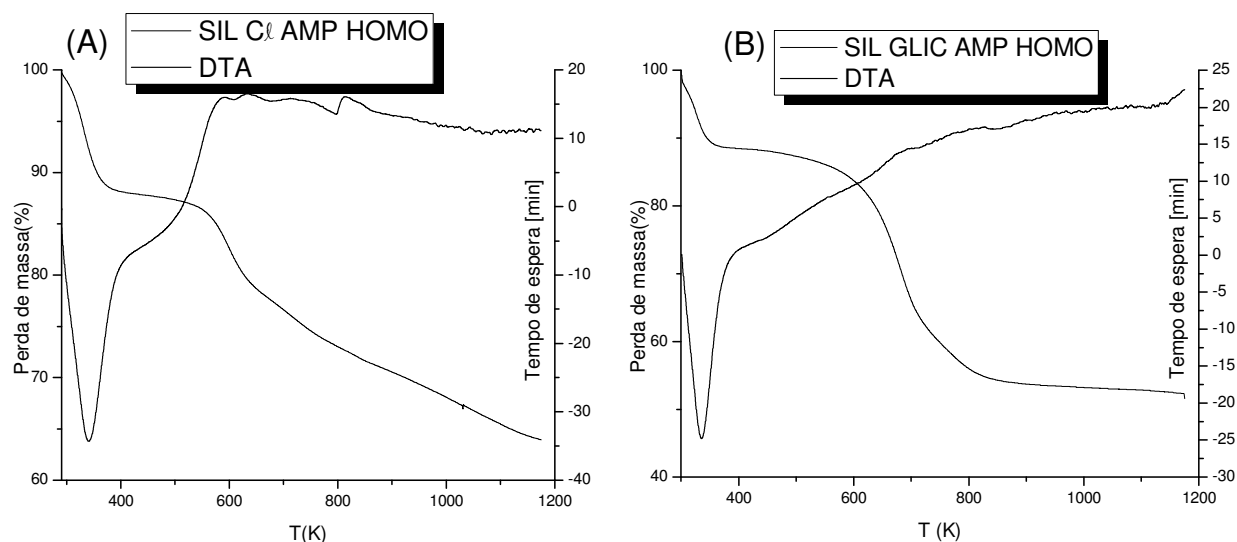
Os dados obtidos por termogravimetria corroboraram com os resultados de análise elementar servindo para confirmar o sucesso nas reações de modificação e informar sobre a estabilidade térmica desses materiais.

As curvas termogravimétricas da sílica calcinada apresentaram uma perda de massa inicial de 21%, na faixa entre 298 e 416 K, referente à água fisicamente adsorvida na superfície (Figura 36).

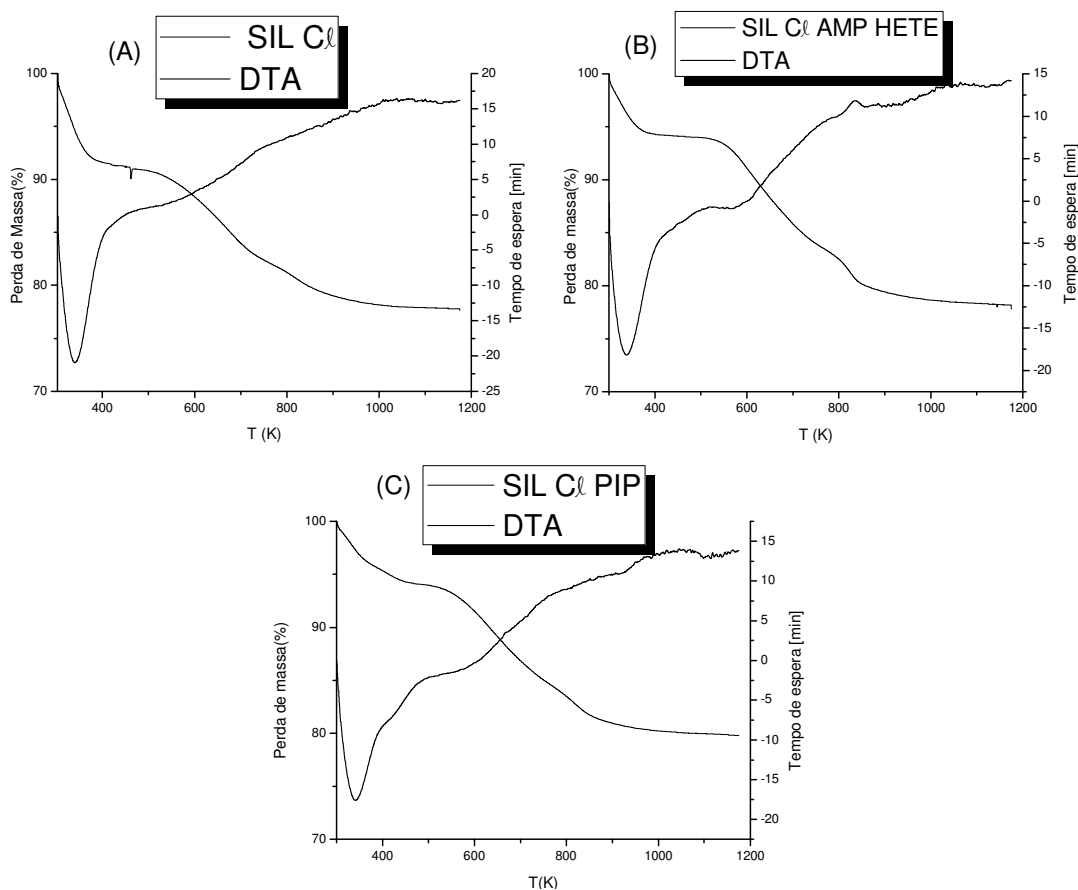


**Figura 36 - Curva termogravimétrica da sílica calcinada.**

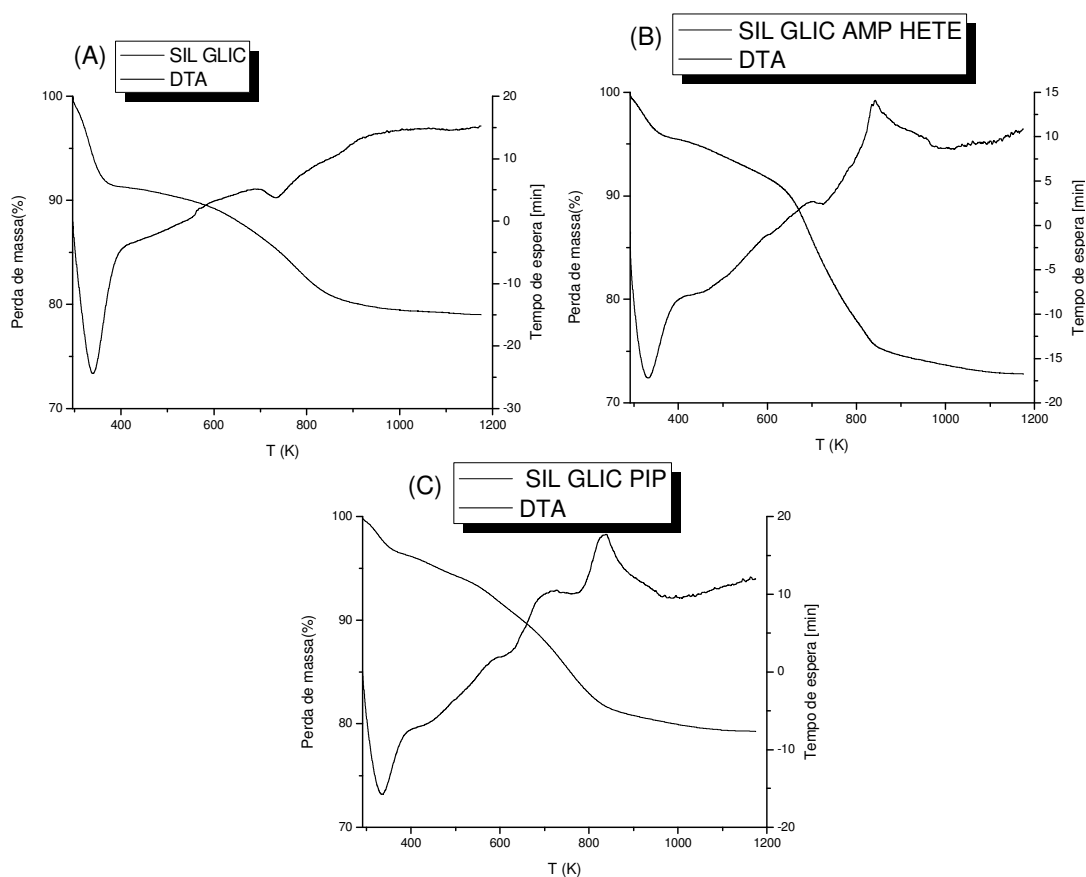
Com o aumento da temperatura o material apresenta uma segunda perda de massa de 2% relativa à condensação dos grupos silanois na superfície até 1170 K conforme ilustrado na Figura 36. Para os materiais modificados podemos observar duas perdas de massa: uma primeira devido à água fisicamente adsorvida e uma segunda atribuída à decomposição dos grupos orgânicos ligados covalentemente à superfície da sílica além da condensação dos grupos silanois. As curvas termogravimétricas dos materiais modificados encontram-se nas Figuras 37 a 39. Mediante observação das propostas de rota homogênea e heterogênea de reação podemos concluir que ocorreu um maior ancoramento na rota homogênea evidenciado pelo aumento da perda de massa. Em relação às modificações utilizando a molécula piperazina após funcionalização com o agente sililante CPTS apresentou uma diminuição da perda de massa comparada à perda da superfície apenas clorada corroborado com os dados de análise elementar. Para a superfície SIL GLIC AMP houve um relativo aumento da perda de massa (menos de 1%) decorrente da baixa imobilização da molécula orgânica.



**Figura 37 - Curva termogravimétrica da (A) SIL Cl AMP HOMO e (B) SIL GLIC AMP HOMO.**



**Figura 38 - Curvas termogravimétricas da (A) SIL Cl, (B) SIL Cl AMP HETE e (C) SIL Cl PIP.**



**Figura 39 - Curva termogravimétrica da (A) SIL GLIC, (B) SIL GLIC AMP HETE e (C) SIL GLIC PIP.**

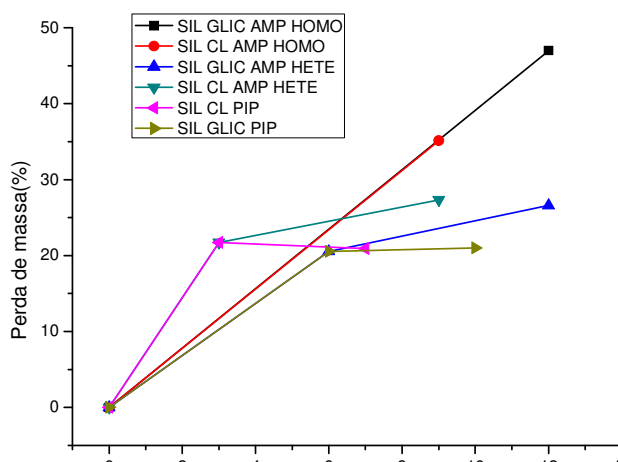
Um resumo dos dados de termogravimetria está na Tabela 7. A

Figura 40 relaciona a perda de massa total obtida por termogravimetria e a quantidade de carbonos na cadeia orgânica indicando para os sólidos

um aumento no percentual total de decomposição orgânica com o teor de carbonos do grupo imobilizado.

**Tabela 7 - Percentuais das perdas de massa (%) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura ( $\Delta T$ ) da sílica pura e organofuncionalizadas.**

| Superfície               | Perda de massa (%) | Faixa de Temperatura (K) |
|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| <b>Sílica calcinada</b>  | <b>21</b>          | <b>298-416</b>           |
|                          | <b>2</b>           | <b>538-1200</b>          |
| <b>SiI GLIC</b>          | <b>9</b>           | <b>298-427</b>           |
|                          | <b>12</b>          | <b>460-1110</b>          |
| <b>SiI GLIC AMP HETE</b> | <b>4</b>           | <b>298-376</b>           |
|                          | <b>4</b>           | <b>378-602</b>           |
|                          | <b>18</b>          | <b>605-1110</b>          |
| <b>SiI GLIC PIP</b>      | <b>6</b>           | <b>298-426</b>           |
|                          | <b>16</b>          | <b>436-1110</b>          |
| <b>SiI GLIC AMP HOMO</b> | <b>12</b>          | <b>298-427</b>           |
|                          | <b>35</b>          | <b>497-1079</b>          |
| <b>SiI CI</b>            | <b>9</b>           | <b>298-448</b>           |
|                          | <b>13</b>          | <b>501-1077</b>          |
| <b>SiI CIAMP HETE</b>    | <b>6</b>           | <b>298-459</b>           |
|                          | <b>15</b>          | <b>533-1092</b>          |
| <b>SiICI PIP</b>         | <b>9</b>           | <b>298-446</b>           |
|                          | <b>12</b>          | <b>494-1110</b>          |
| <b>SiI CIAMP HOMO</b>    | <b>12</b>          | <b>298-404</b>           |
|                          | <b>23</b>          | <b>526-1100</b>          |

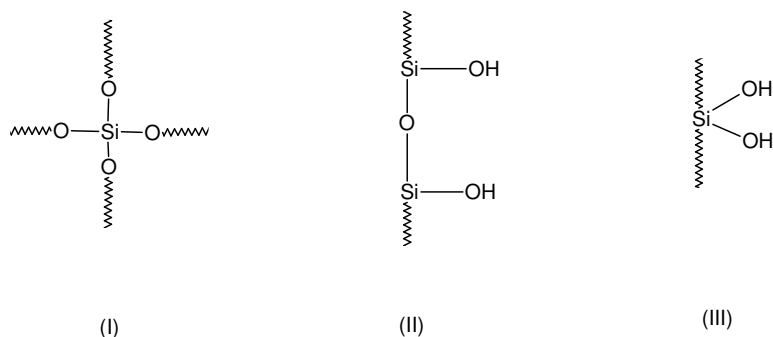


**Figura 40 - Perda de massa em relação ao número de carbonos para (■) SIL GLIC AMP HOMO, (●) SIL CI AMP HOMO, (▲) SIL GLIC AMP HETE, (▼) SIL CI AMP HETE, (◀) SIL CI PIP e (▶) SIL GLIC PIP.**

### 5.2.5. Ressonância magnética nuclear $^{29}\text{Si}$

As análises de RMN de  $^{29}\text{Si}$  permite-nos obter resultados importantes como a confirmação da imobilização dos grupos orgânicos na superfície da sílica calcinada e se houve a formação da ligação covalente entre o agente sililante e os grupos silanóis dispersos na superfície da sílica mesoporosa.

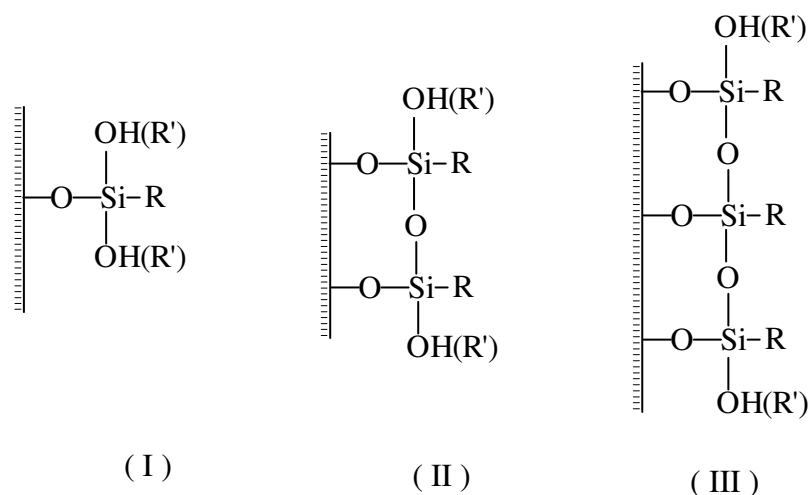
As espécies Q que o silício pode apresentar na estrutura da sílica sem conter qualquer grupo orgânico estão apresentadas na Figura 41.



**Figura 41 - Estruturas das espécies químicas referentes ao silício na sílica em diferentes ambientes:  $\text{Q}_4$  (I),  $\text{Q}_3$  (II) e  $\text{Q}_2$  (III).**

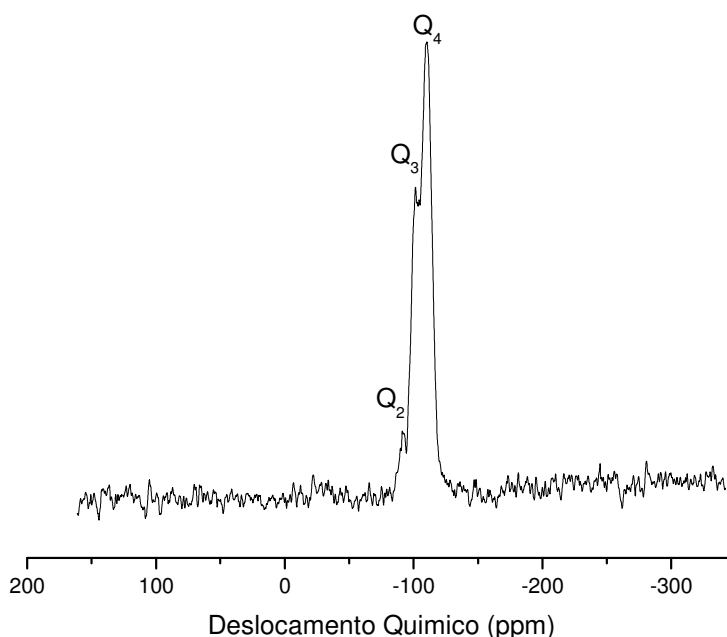
Quando ocorre a imobilização de um silano na matriz da sílica verifica-se aparecimento de novas espécies (T) no RMN que ilustram como este silano foi covalentemente ligado, conforme Figura 42.





**Figura 42 - Espécies químicas referente à silício ligado a grupos orgânicos: T<sub>1</sub> (I), T<sub>2</sub> (II) e T<sub>3</sub> (III).**

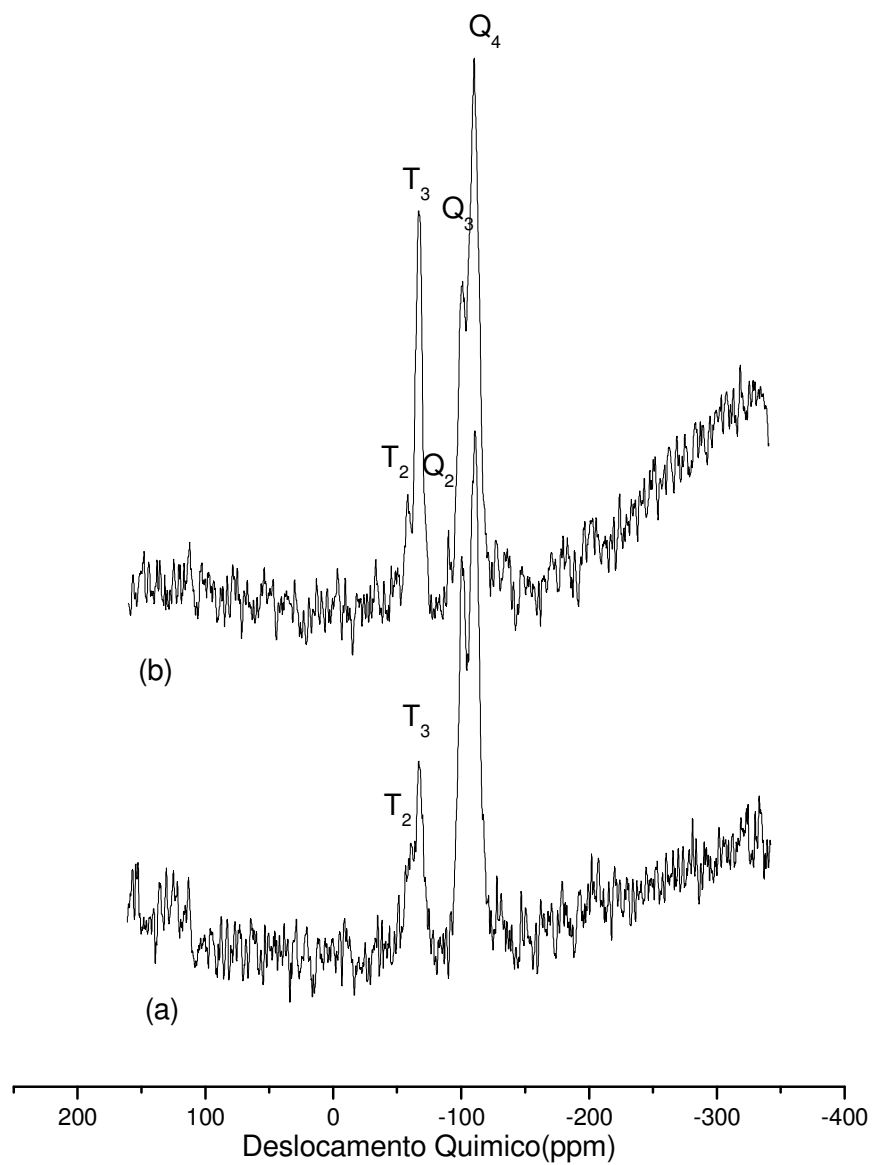
O espectro de RMN CP/MAS de  $^{29}\text{Si}$  da sílica calcinada é de grande importância por evidenciar a formação da mesoestrutura do suporte inorgânico. No espectro da sílica (Figura 43) foram observados o deslocamento químico em -109 ppm atribuído ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos  $\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_4$  ( $\text{Q}_4$ ), os quais formam o esqueleto da sílica; um outro pico em -101 ppm que indica a presença de silício ligado a um grupo hidroxila caracterizando assim um silanol livre e a três grupos siloxanos  $\text{Si}^*(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_3$  ( $\text{Q}_3$ ) e mais um sinal em -92 ppm devido a átomos de silício ligado a dois grupos hidroxila ou grupo silanol germinal  $\text{Si}^*(\text{OH})_2(\text{OSi}\equiv)_2$  ( $\text{Q}_2$ ) [ PAVIA et al, 2010; SILVERSTEIN, WEBMASTER, 2000].



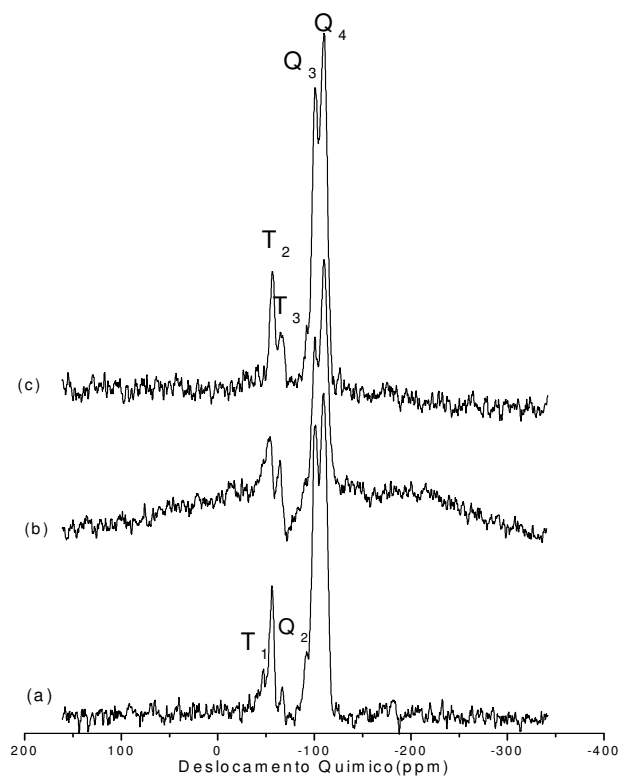
**Figura 43 - Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da sílica calcinada.**

As superfícies modificadas foram caracterizadas por RMN  $^{29}\text{Si}$  tendo como maior propósito identificar se a imobilização do agente sililante ocorreu de forma efetiva e se as reações subsequentes comprometeram os grupos previamente incorporados nas superfícies.

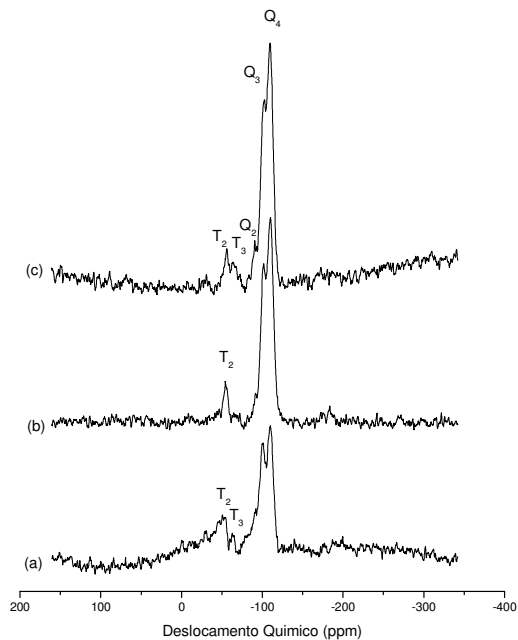
Os espectros de RMN CP/MAS  $^{29}\text{Si}$  para os sólidos modificados encontra-se nas Figuras 44 a 46. Estes espectros apresentam os três picos característicos da estrutura da sílica além de outros picos que confirma a imobilização do silano na matriz. A Tabela 8 apresenta o conjunto de picos para cada superfície modificada relacionado às espécies químicas Q e T.



**Figura 44 - Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da (a) Sil Cl AMP HOMO e (b) SIL GLIC AMP HOMO.**



**Figura 45 - Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das sílicas modificadas (a) Sil Cl e (b) SIL Cl AMP HETE e (c) SIL Cl PIP.**



**Figura 46 - Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das sílicas modificadas (a) Sil GLIC, (b) SIL GLIC AMP HETE e (c) SIL GLIC PIP.**

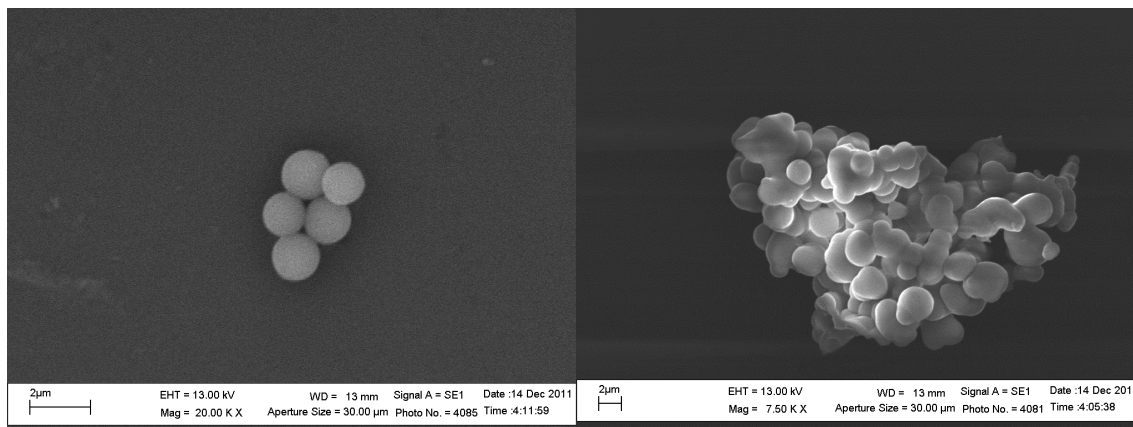
**Tabela 8- Espécies químicas Q e T apresentadas no RMN  $^{29}\text{Si}$  para as sílicas modificadas.**

| Superfície               | Espécie Química | Deslocamento Químico (ppm) | Figura |
|--------------------------|-----------------|----------------------------|--------|
| <b>SIL Cl AMP HOMO</b>   | T <sub>2</sub>  | -57,4                      | 45     |
|                          | T <sub>3</sub>  | -67,3                      |        |
|                          | Q <sub>2</sub>  | -91,0                      |        |
|                          | Q <sub>3</sub>  | -101,0                     |        |
|                          | Q <sub>4</sub>  | -109,0                     |        |
| <b>SIL GLIC AMP HOMO</b> | T <sub>2</sub>  | -57,0                      | 45     |
|                          | T <sub>3</sub>  | -67,5                      |        |
|                          | Q <sub>3</sub>  | -102,0                     |        |
|                          | Q <sub>4</sub>  | -111,0                     |        |
| <b>SIL Cl</b>            | T <sub>1</sub>  | -47,3                      | 46     |
|                          | T <sub>2</sub>  | -56,7                      |        |
|                          | T <sub>3</sub>  | -67,0                      |        |
|                          | Q <sub>2</sub>  | -92,0                      |        |
|                          | Q <sub>3</sub>  | -100,0                     |        |
|                          | Q <sub>4</sub>  | -109,0                     |        |
| <b>SIL Cl AMP HETE</b>   | T <sub>2</sub>  | -53,0                      | 46     |
|                          | T <sub>3</sub>  | -66,0                      |        |
|                          | Q <sub>2</sub>  | -90,0                      |        |
|                          | Q <sub>3</sub>  | -100,0                     |        |
|                          | Q <sub>4</sub>  | -111,0                     |        |
| <b>SIL Cl PIP</b>        | T <sub>2</sub>  | -54,2                      | 46     |
|                          | T <sub>3</sub>  | -64,5                      |        |
|                          | Q <sub>3</sub>  | -100,0                     |        |
|                          | Q <sub>4</sub>  | -111,0                     |        |
| <b>SIL GLIC</b>          | T <sub>2</sub>  | -52,0                      | 47     |
|                          | T <sub>3</sub>  | -63,0                      |        |
|                          | Q <sub>2</sub>  | -92,0                      |        |
|                          | Q <sub>3</sub>  | -100,0                     |        |
|                          | Q <sub>4</sub>  | -109,0                     |        |
| <b>SIL GLIC AMP HETE</b> | T <sub>2</sub>  | -54,0                      | 47     |
|                          | Q <sub>2</sub>  | -92,0                      |        |
|                          | Q <sub>3</sub>  | -102,0                     |        |
| <b>SIL GLIC PIP</b>      | Q <sub>4</sub>  | -109,0                     | 47     |
|                          | T <sub>2</sub>  | -54,0                      |        |
|                          | T <sub>3</sub>  | -65,0                      |        |
|                          | Q <sub>3</sub>  | -102,0                     |        |
|                          | Q <sub>4</sub>  | -109,0                     |        |

#### 5.2.6. Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliação morfológica das partículas após a reação de modificação para o sólido que apresentou melhor resultado de modificação. As imagens de MEV para SIL GLIC AMP HOMO estão apresentadas na Figura

47. Podemos observar que o material apresentou morfologia heterogênea, com a presença de agregados esféricos.



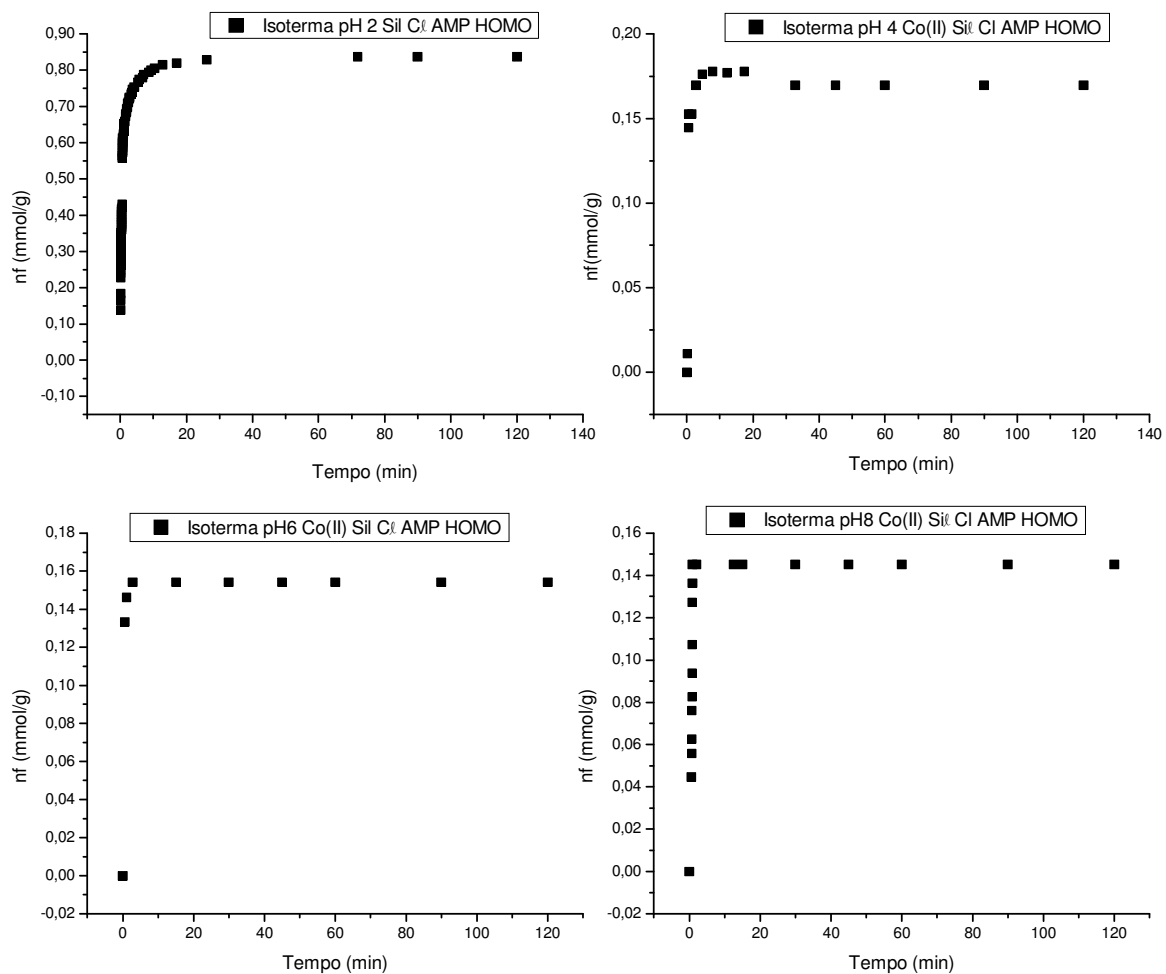
**Figura 47 - Micrografia da SIL GLIC AMP HOMO.**

### 5.3. Aplicações adsorptivas

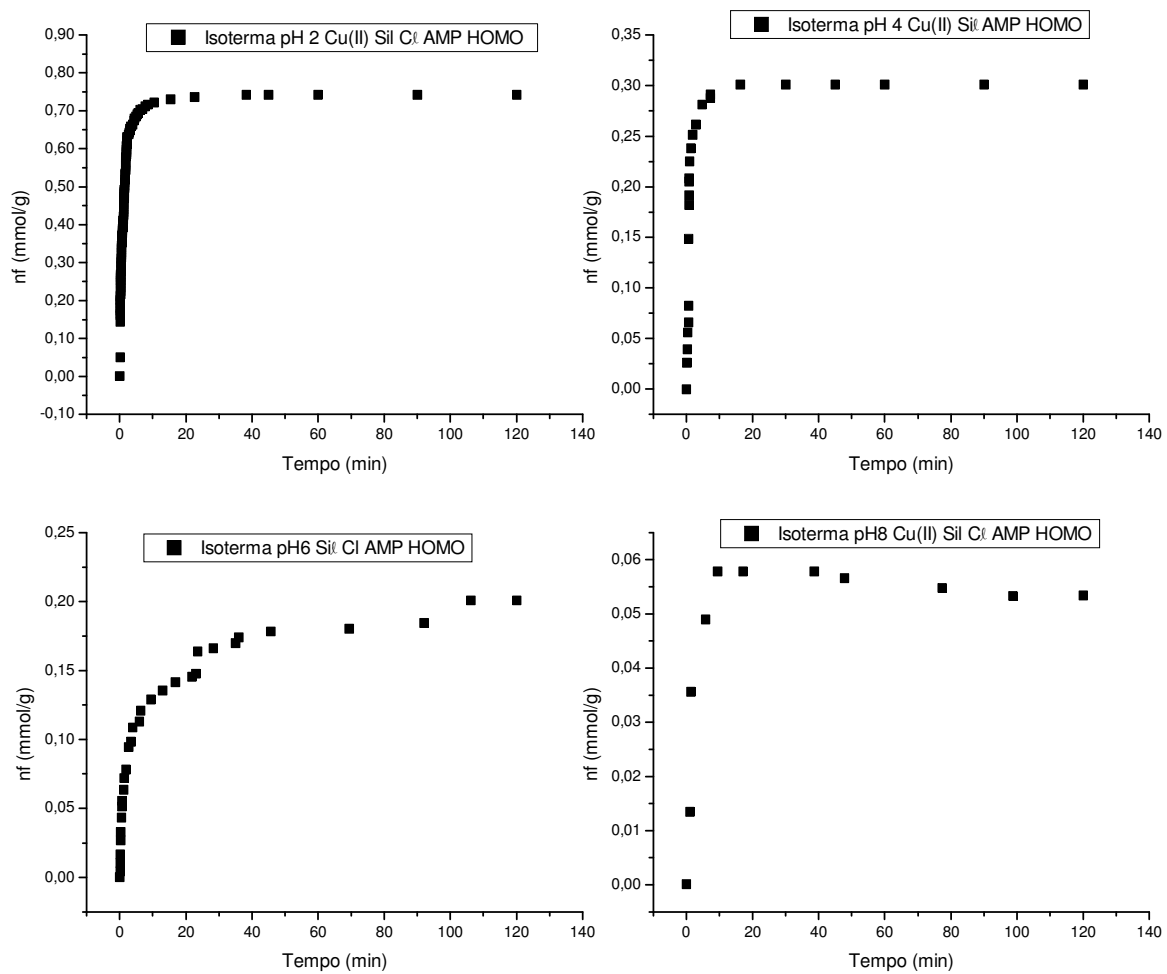
A modificação da superfície da sílica com moléculas contendo grupos funcionais possibilita que estes interajam com cátions metálicos em meio aquoso. O estudo foi realizado com os cátions divalentes de cobre, cobalto e níquel. Para os cátions metálicos, inicialmente foram determinadas as condições de pH e o tempo de equilíbrio para a interação das matrizes com cada um dos cátions metálicos.

#### 5.3.1. Otimização do tempo e pH

As isotermas das interações dos íons Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície SIL CL AMP HOMO estão apresentados nas Figuras 48 a 50.

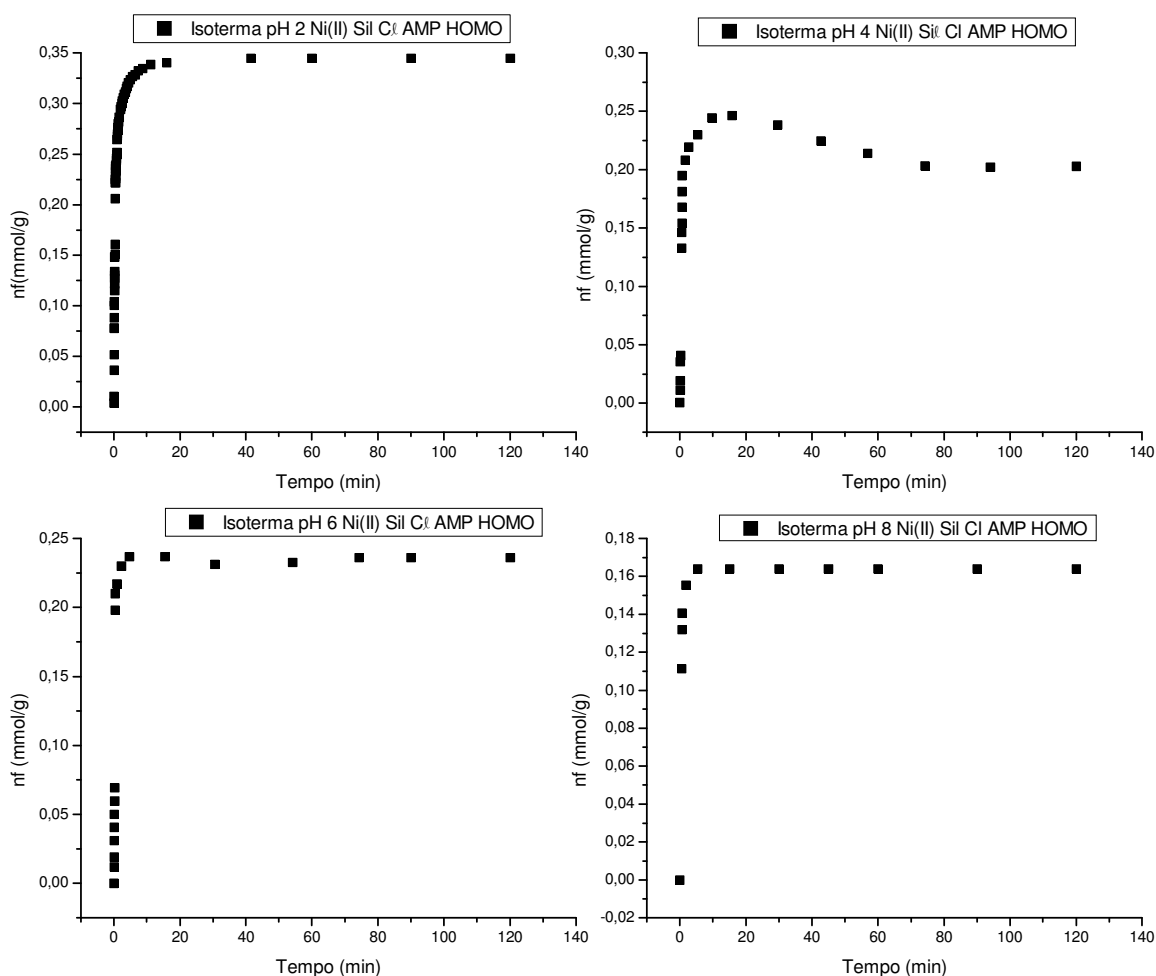


**Figura 48 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Co(II) na superfície SIL Cl AMP HOMO.**



**Figura 49 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Cu(II) na superfície SIL Cl AMP HOMO a 298 K.**

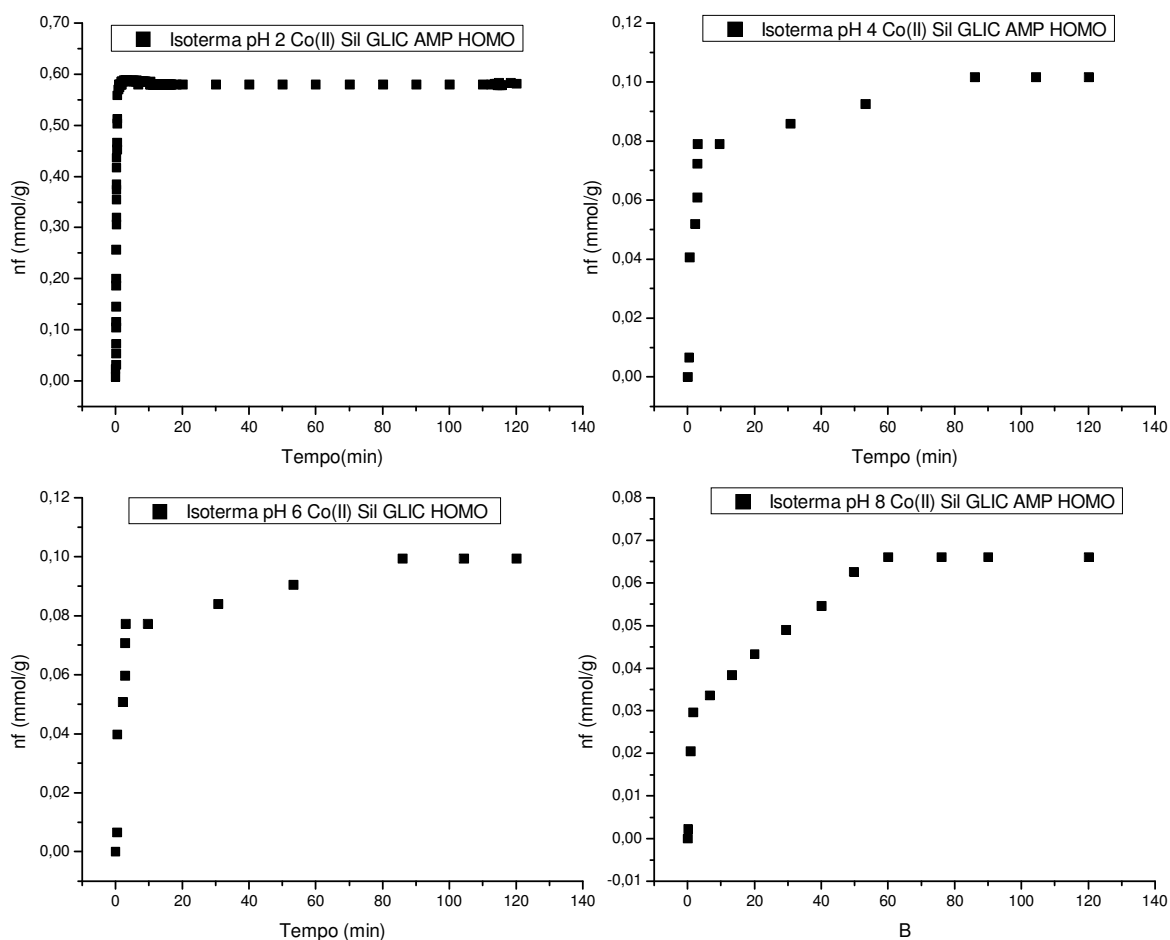




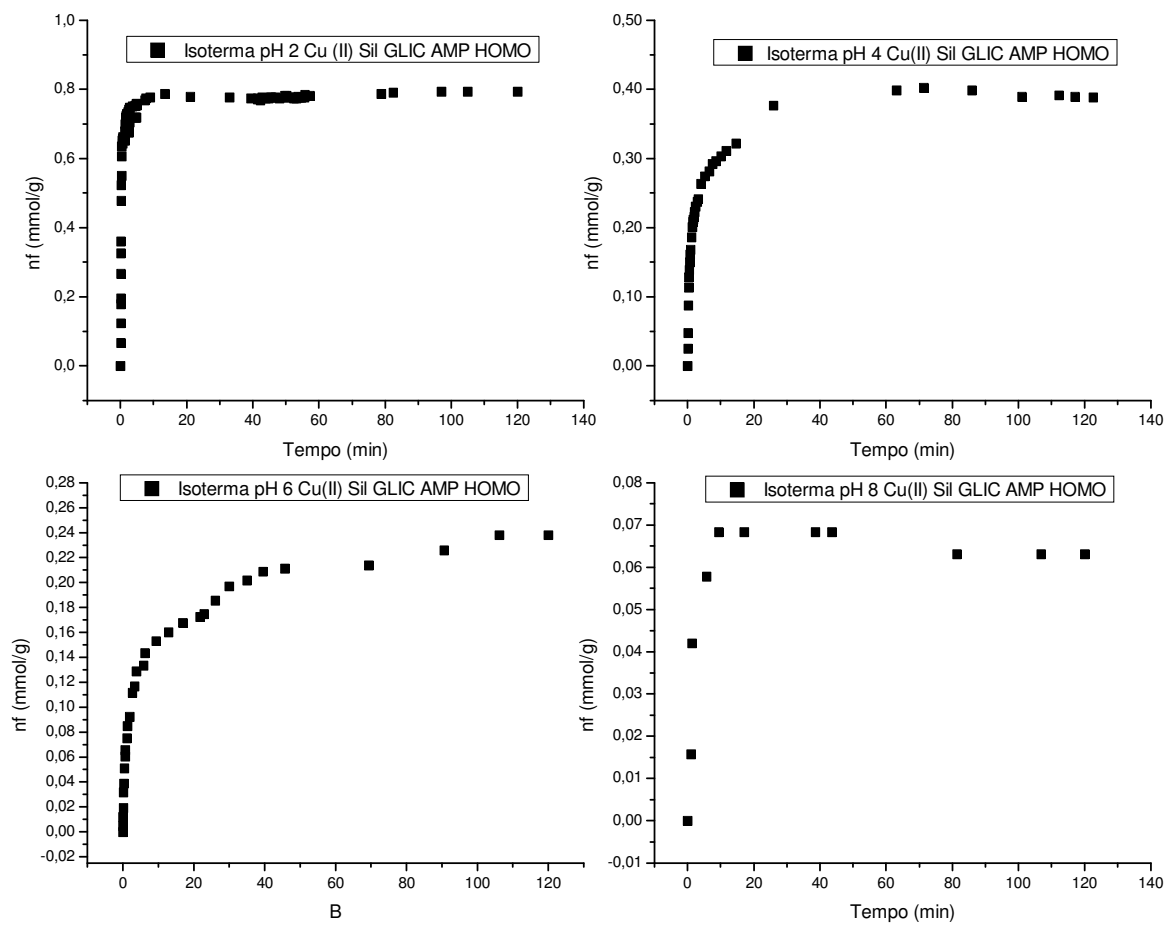
**Figura 50 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Ni(II) na superfície SIL CL AMP HOMO.**

As isotermas das interações dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície SIL GLIC AMP HOMO estão apresentados nas Figuras 51 a 53. O cátion Co(II) em pH 2,0 saturou em menos de 10 minutos e com o aumento do pH a saturação foi em 60 minutos de contato. Para os outros pH's a saturação foi alcançada entre 60 e 90 minutos. As interações com o Cu(II) em pH 2,0 e pH 8,0 apresentaram saturação em tempo inferior a 10 minutos. Para os demais valores de pH's a saturação foi de 60 a 100 minutos. Para a interação com o Ni(II), a mesma característica é em pH 2 e para os demais pHs observamos tal fenômeno num intervalo de tempo entre 60 e 100 minutos. Para a referida superfície de acordo com os dados experimentais pode-se

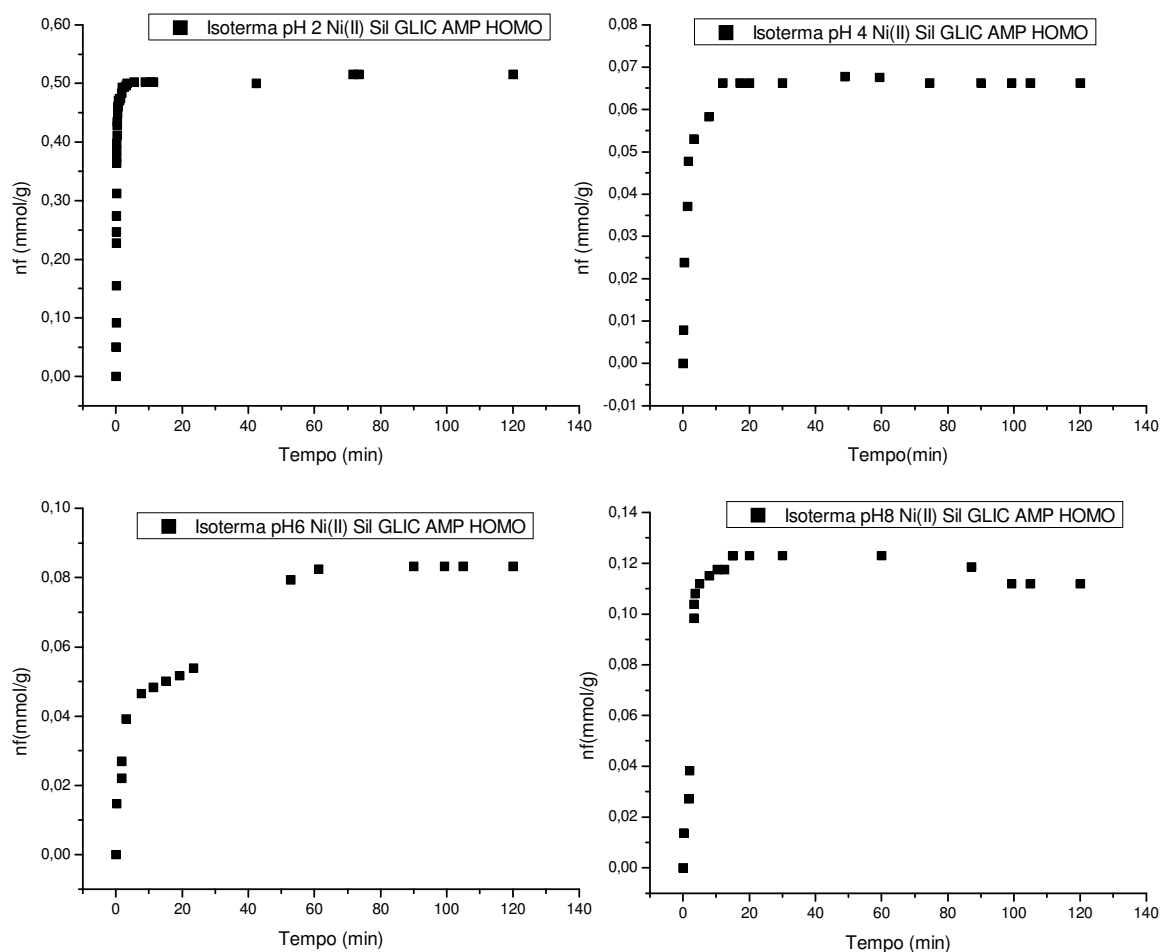
verificar que a interação foi mais favorecida em pH 2,0 para todos os íons metálicos em tempo de saturação de 3 minutos.



**Figura 51 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Co(II) na superfície SIL GLIC AMP HOMO a 298 K.**

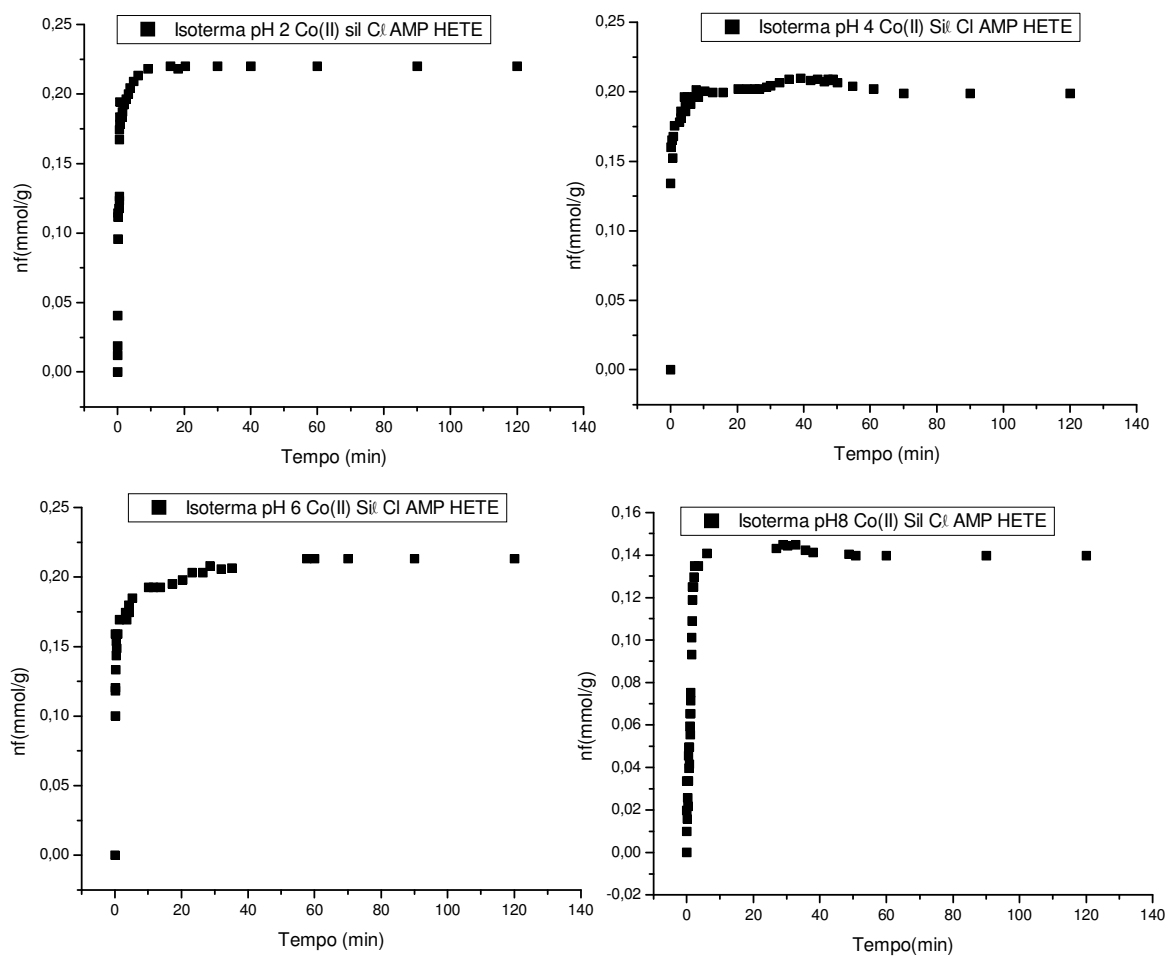


**Figura 52 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Cu(II) na superfície SIL GLIC AMP HOMO.**

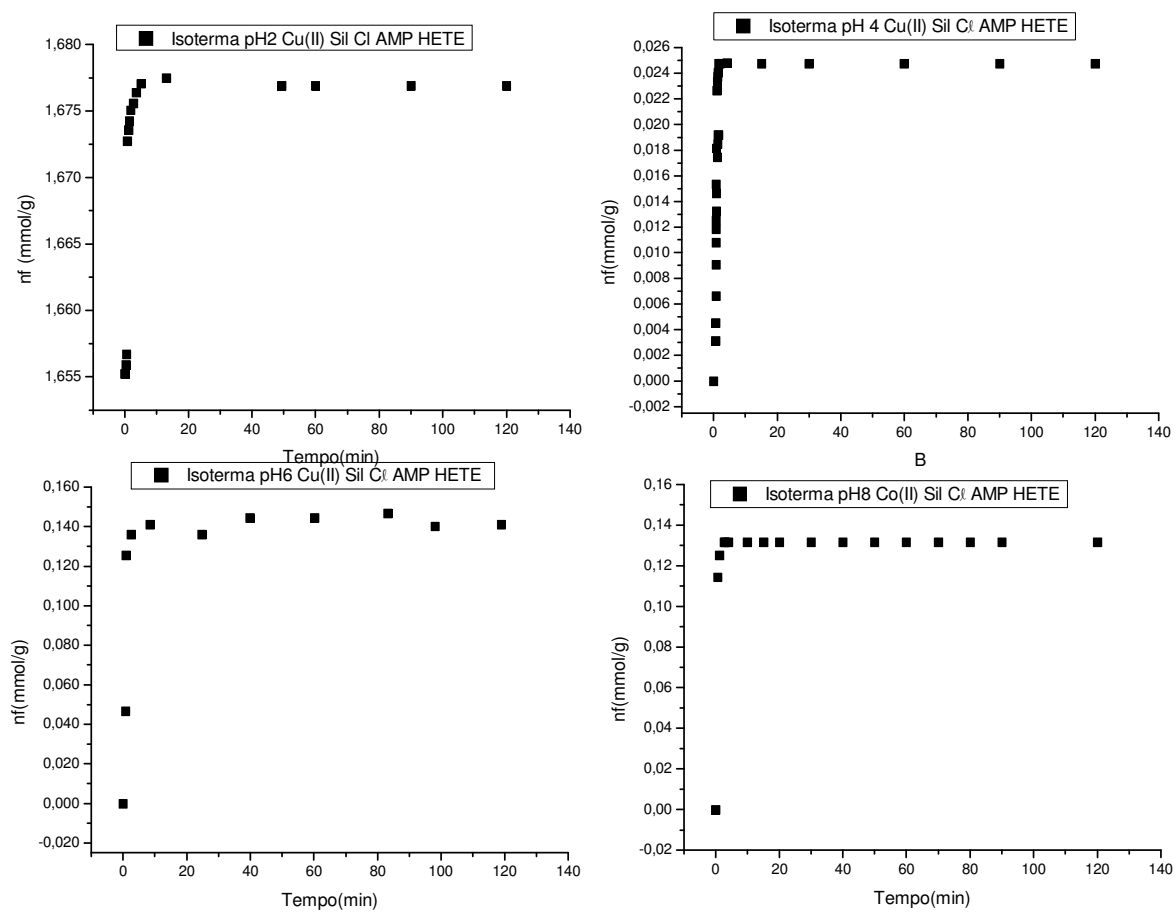


**Figura 53 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Ni(II) na superfície SIL GLIC AMP HOMO.**

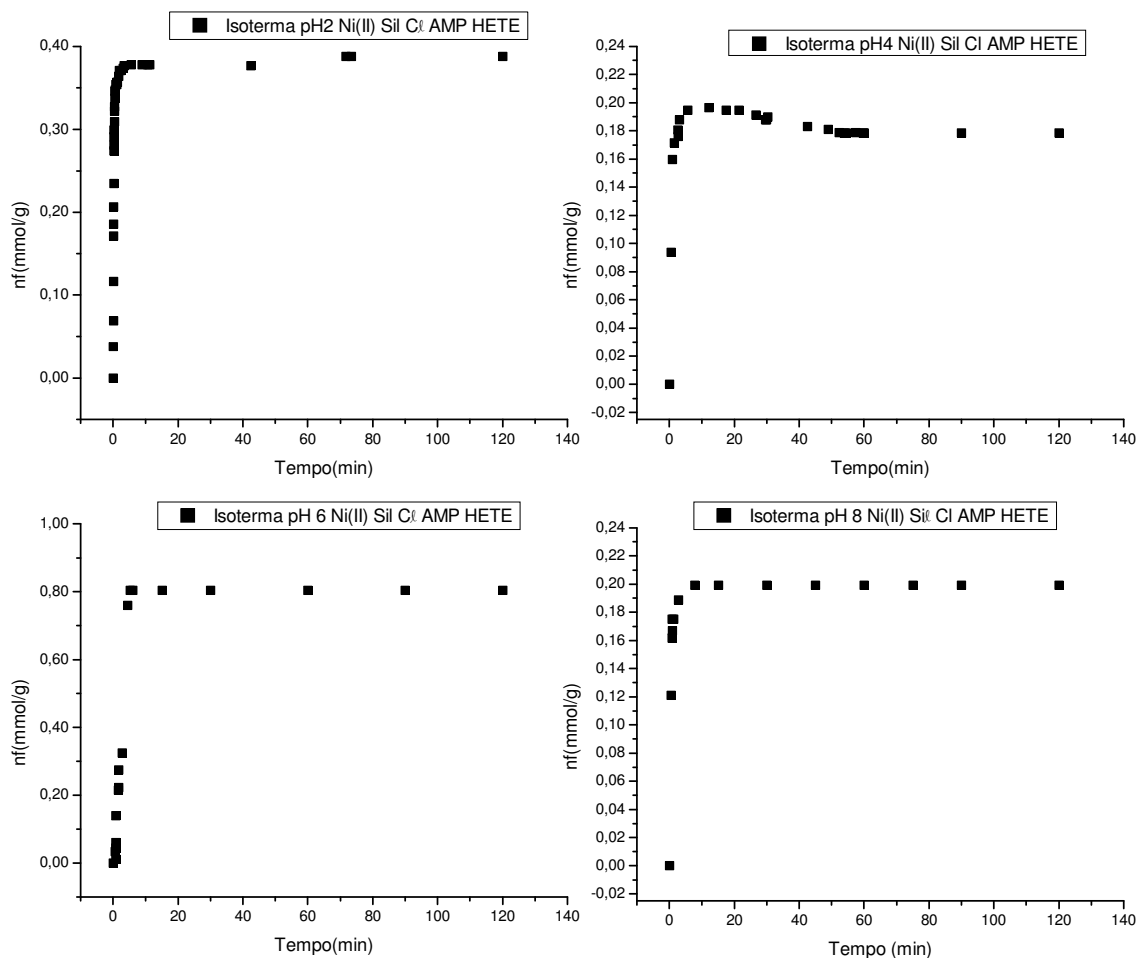
As isotermas das interações dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície SIL GLIC AMP HETE estão apresentadas nas figuras 54 a 56. A interação com o metal Co(II) apresentou saturação para todos os pH's estudados em cerca de 20 minutos em média. As interações com o metal Cu(II) e Ni (II) apresentaram saturação em tempo inferior a 5 minutos em todos os pH's. Para a referida superfície de acordo com os dados experimentais pode-se verificar que a interação foi mais favorecida para Co(II) e Cu(II) em pH 2,0 em tempos de saturação de 10 e 3 minutos, respectivamente. O íon Ni(II), tempo de saturação foi de 3 min em pH 6,0.



**Figura 54 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Co(II) na superfície SIL Cl AMP HETE a 298 K.**

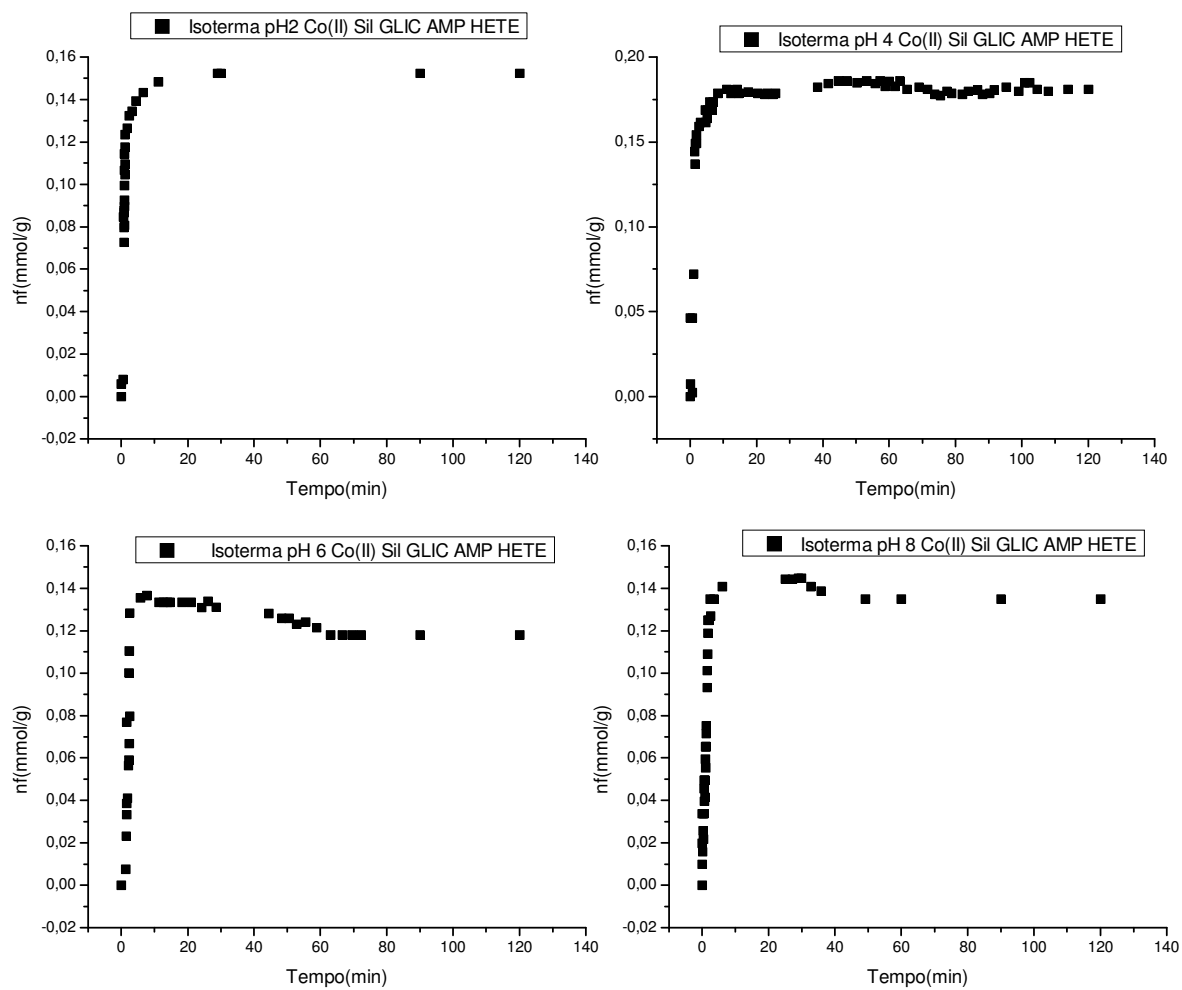


**Figura 55 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Cu(II) na superfície SIL Cl AMP HETE.**



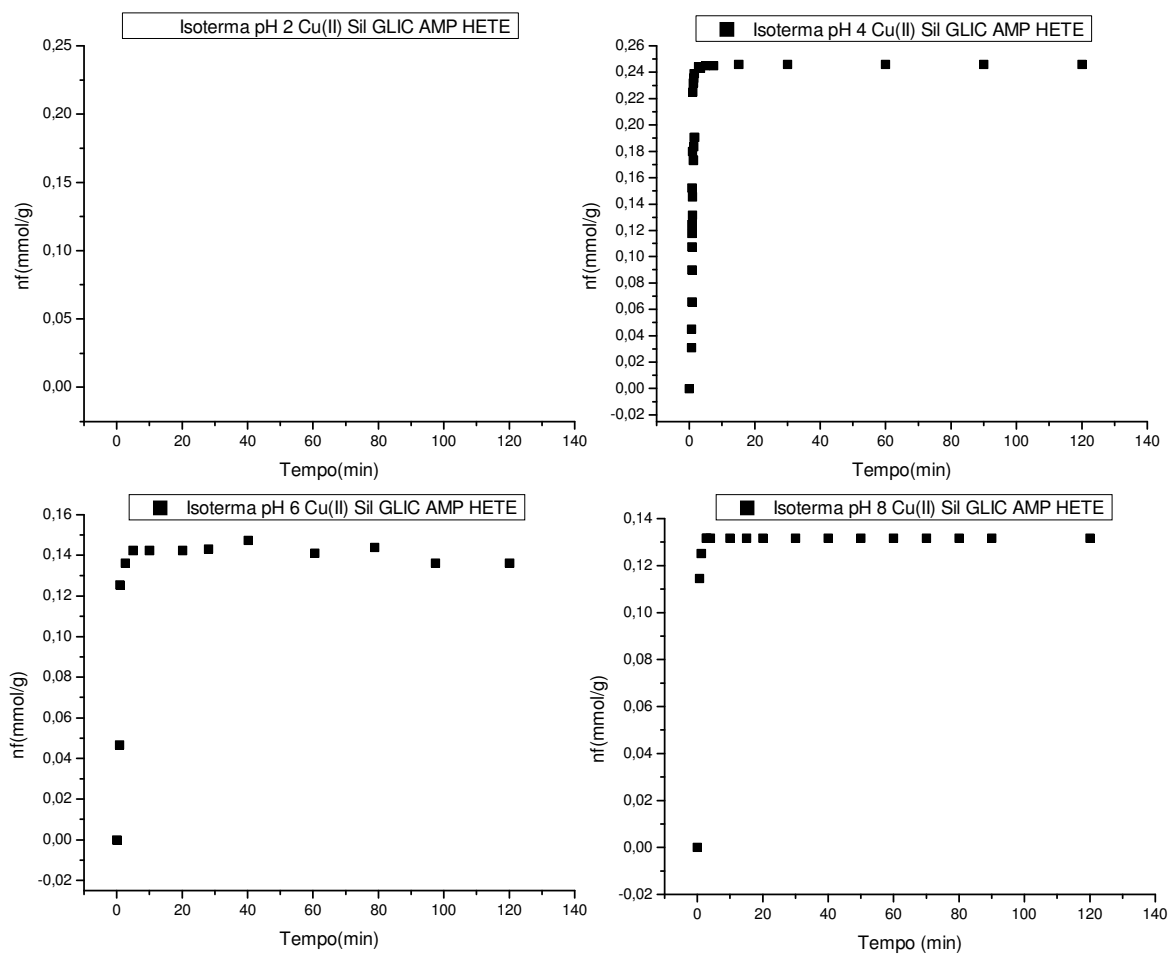
**Figura 56 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Ni(II) na superfície SIL GLIC AMP HETE.**

As isotermas das interações dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície SIL GLIC AMP HETE estão apresentados nas figuras 57 a 59. A interação com o metal Co(II) apresentou saturação para todos os pH's estudados em tempo inferior a 5 minutos. As interações com os íons metálicos Cu(II) e Ni(II) em todos os pH's seguiram o mesmo perfil de saturação. Para a referida superfície de acordo com os dados experimentais pode-se verificar que a interação foi mais favorecida para Co(II) e Cu(II) em pH 4,0 e Ni em pH 2,0.

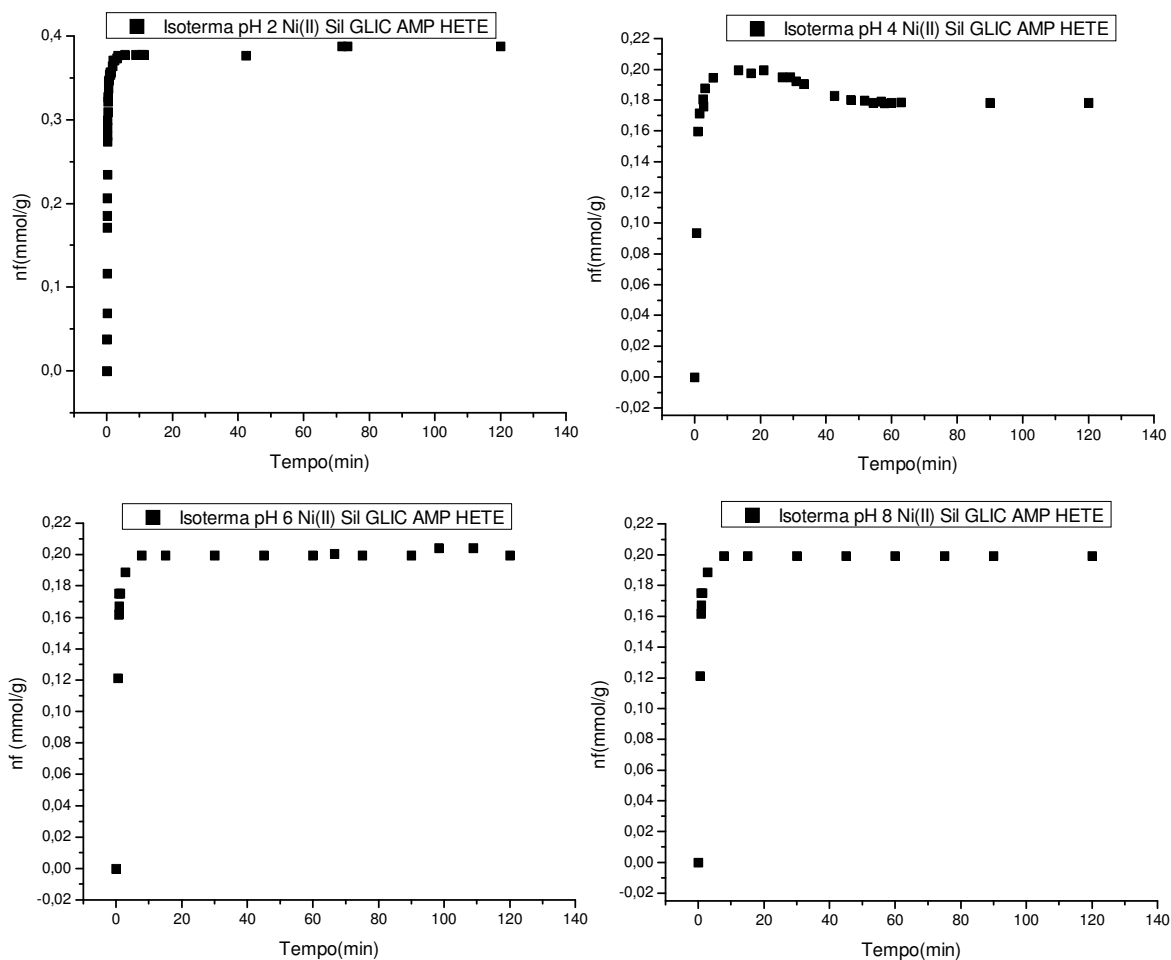


**Figura 57 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Co(II) na superfície SIL GLIC AMP HETE.**





**Figura 58 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Cu(II) na superfície SIL GLIC AMP HETE.**



**Figura 59 - Efeito do tempo e do pH na adsorção de Ni(II) na superfície SIL GLIC AMP HETE.**

O pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos, ou seja, interfere nos íons presentes na solução. Com a utilização do programa Visual MINTEQ 3.0 foram simuladas as espécies presentes nos diferentes pH estudados conforme mostra Tabela 9. As adsorções foram favorecidas na faixa ácida de pH, como observado anteriormente. O aumento do pH favorece o aparecimento de outras espécies químicas com raios iônicos maiores que devem ter maior dificuldade de difusão em solução. A capacidade de adsorção da sílica mesoporosa modificada frente aos íons metálicos divalentes sofre influencia da variação do pH entre  $2,0$  e  $8,0 \pm 0,2$ .

**Tabela 9 - Espécies químicas dos íons metálicos calculadas com o uso do programa Visual Minteq 3.0 para os pHs 2, 4, 6 e 8 ± 0,2.**

| Cobalto                         |                         |        |        |        |
|---------------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| Espécies                        | % Total de concentração |        |        |        |
|                                 | pH 2                    | pH 4   | pH 6   | pH 8   |
| $\text{Co(OH)}_2 \text{ (aq)}$  | -                       | -      | -      | 0,104  |
| $\text{Co(OH)}^{3-}$            | -                       | -      | -      | -      |
| $\text{Co}^{+2}$                | 100                     | 100    | 99,985 | 98,433 |
| $\text{Co}_4(\text{OH})_4^{+4}$ | -                       | -      | -      | 0,012  |
| $\text{CoOH}^+$                 | -                       | -      | 0,015  | 1,45   |
| $\text{H}^{+1}$                 | -                       | -      | -      | -      |
| Cobre                           |                         |        |        |        |
| Espécies                        | % Total de concentração |        |        |        |
|                                 | pH 2                    | pH 4   | pH 6   | pH 8   |
| $\text{Cu(OH)}_2 \text{ (aq)}$  | -                       | -      | -      | 0,137  |
| $\text{Cu(OH)}^{3-}$            | -                       | -      | -      | -      |
| $\text{Cu(OH)}_4^{-2}$          | -                       | -      | -      | -      |
| $\text{Cu}^{+2}$                | 100                     | 99,968 | 70,022 | 0,352  |
| $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}$ | -                       | -      | 20,791 | 5,262  |
| $\text{Cu}_2\text{OH}^{+3}$     | -                       | -      | 0,212  | -      |
| $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{+2}$ | -                       | -      | 7,338  | 93,425 |
| $\text{CuOH}^+$                 | -                       | 0,023  | 1,635  | 0,823  |
| $\text{H}^{+1}$                 | -                       | -      | -      | -      |
| $\text{OH}^-$                   | -                       | -      | -      | -      |
| Níquel                          |                         |        |        |        |
| Espécies                        | % Total de concentração |        |        |        |
|                                 | pH 2                    | pH 4   | pH 6   | pH 8   |
| $\text{H}^{+1}$                 | -                       | -      | -      | -      |
| $\text{Ni(OH)}_2 \text{ (aq)}$  | -                       | -      | -      | 0,066  |
| $\text{Ni(OH)}^{3-}$            | -                       | -      | -      | -      |
| $\text{Ni}^{+2}$                | 100                     | 100    | 99,991 | 99,013 |
| $\text{NiOH}^+$                 | -                       | -      | -      | 0,92   |
| $\text{OH}^-$                   | -                       | -      | -      | -      |

Este fato indica que a quimissorção não é o único mecanismo para adsorção dos íons metálicos na superfície. Os materiais sintetizados apresentaram hidrofobicidade considerável, sendo mais característica nos

materiais via rota homogênea. Devido a este fato, durante as interações foi necessário adicionar pequena quantidade de etanol a suspensão da matriz modificada com as soluções dos metais para propiciar as interações. É possível também a formação ligação de hidrogênio com as hidroxilas dos grupos silanois que cobrem o material. É importante lembrar que mudanças no pH também podem afetar o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície dos sítios ativos do material, fato que não ocorreu nos materiais em estudo por comprovação através de resultados de análise elementar após os testes adsortivos.

### 5.3. Estudo cinético

Mediantes os valores das isotermas de tempo em relação aos pHs em questão foi possível realizar o estudo cinético dos cátions metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II). De acordo com Gupta e Bhattacharyya, o estudo cinético fornece uma visão dos possíveis mecanismos de adsorção bem como o caminho das reações [GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011]. Foram utilizados os três modelos cinéticos:

- *Pseudo-primeira ordem de Langergren* [LAGERGREN et al, 1898];
- *Pseudo-segunda ordem* [HO, MCKAY, 1999] e
- *Difusão intrapartícula* [WEBER, MORRIS, 1963].

A validação dos modelos foi verificada pela utilização do desvio padrão normalizado que pode ser calculado pela seguinte equação [WU et al, 2001; OZCAN et al, 2009]:

$$\Delta q = \sqrt{\sum \frac{[(q_{exp} - q_t)]/q_{exp}}{n - 1}}^2 \times 100$$

### **Equação 13 - Desvio padrão normalizado**

Em que  $q_{exp}$  e  $q_{cal}$  são a quantidade adsorvida experimentalmente e a quantidade calculada do íon adsorvido no equilíbrio e  $n$  é o número de experimentos realizados na construção da isoterma.

#### **5.3.1. Cinética de pseudo-primeira ordem**

Segundo Langergren a velocidade de remoção do adsorbato, neste caso dos íons metálicos, é diretamente proporcional a diferença na concentração de saturação e a quantidade dos centros ativos [LAGERGREN, 1898]. As Figuras 60 a 63 apresentam os gráficos do estudo da cinética de pseudo primeira ordem para os materiais SIL Cl AMP HETE, SIL GLIC AMP HETE, SIL Cl AMP HOMO e SIL GLIC AMP HOMO frente aos nitratos divalentes de Co, Cu e Ni nos pHs 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0  $\pm 0,2$ , a temperatura ambiente. Como pode-se observar os gráficos não seguem o formato linear evidenciando que estas interações não seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem. A Tabela 10 traz os valores da regressão linear –  $R^2$ , a quantidade adsorvida experimentalmente –  $q_e$  (mmol g<sup>-1</sup>), a quantidade adsorvida calculado –  $q_{e1}$  (mmol g<sup>-1</sup>), a constante de velocidade (min<sup>-1</sup>) e o desvio padrão normalizado –  $\Delta q$  (%). Os baixos valores de  $R^2$ , os altos valores dos desvios padrões e a diferenças entre os valores  $q_e$  experimental e calculado corroboram com o formato não linear dos gráficos. Quando se considera a influência do pH sobre o valor de  $k_1$ , a estimativa da taxa de adsorção não pode ser feita apenas com os valores do equilíbrio, pois o valor de  $k_1$  é influenciado diretamente pela concentração inicial do adsorbato que varia de um estado de equilíbrio para o outro [GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011].

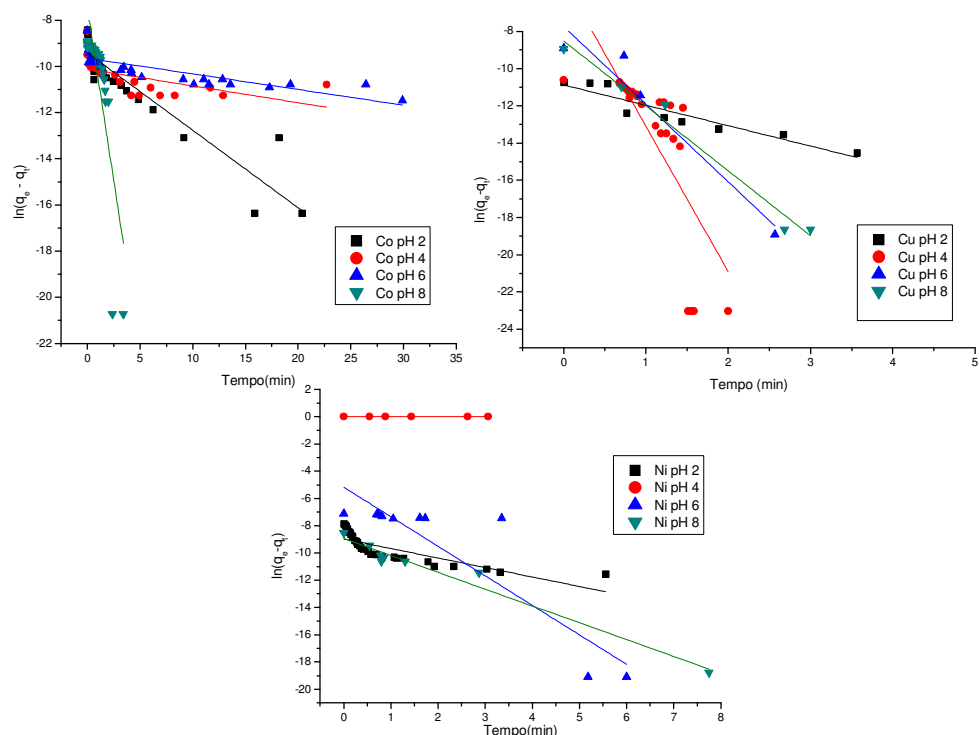


Figura 60 - Ajuste dos dados de adsorção de Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs na matriz SIL CL AMP HETE ao modelo cinético de pseudo primeira ordem.

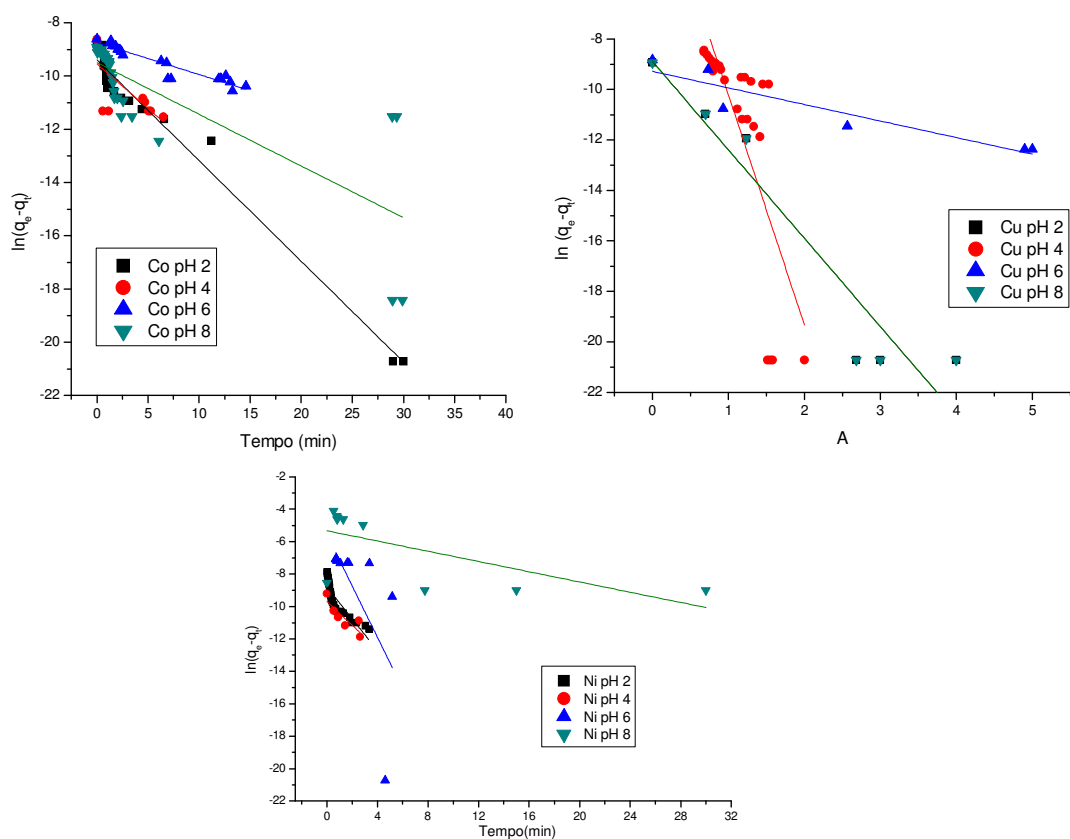
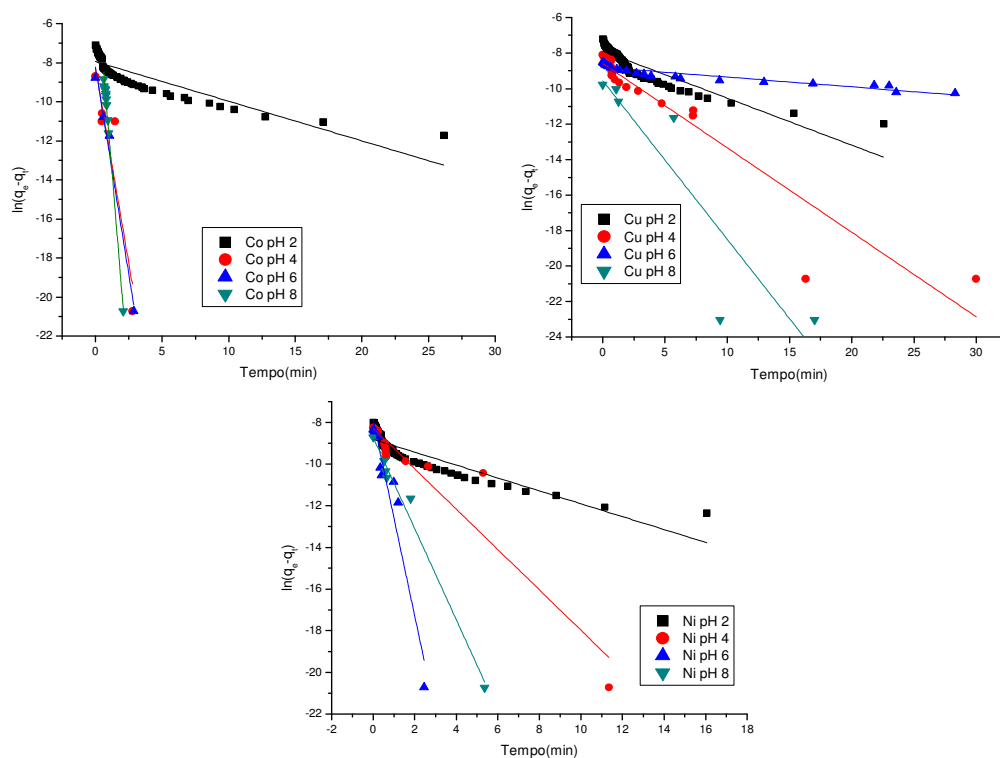
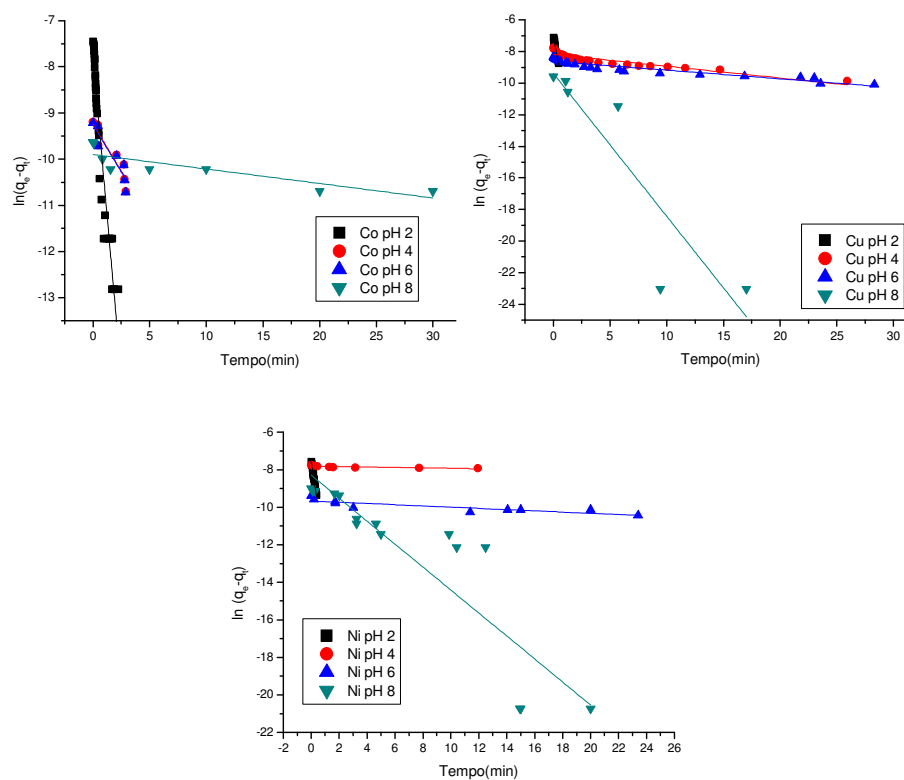


Figura 61 - Ajuste dos dados de adsorção de Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs na matriz SIL GLIC AMP HETE ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.



**Figura 62 - Ajuste dos dados de adsorção da GLIC AMP HETE com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pH ao modelo de pseudo primeira ordem.**



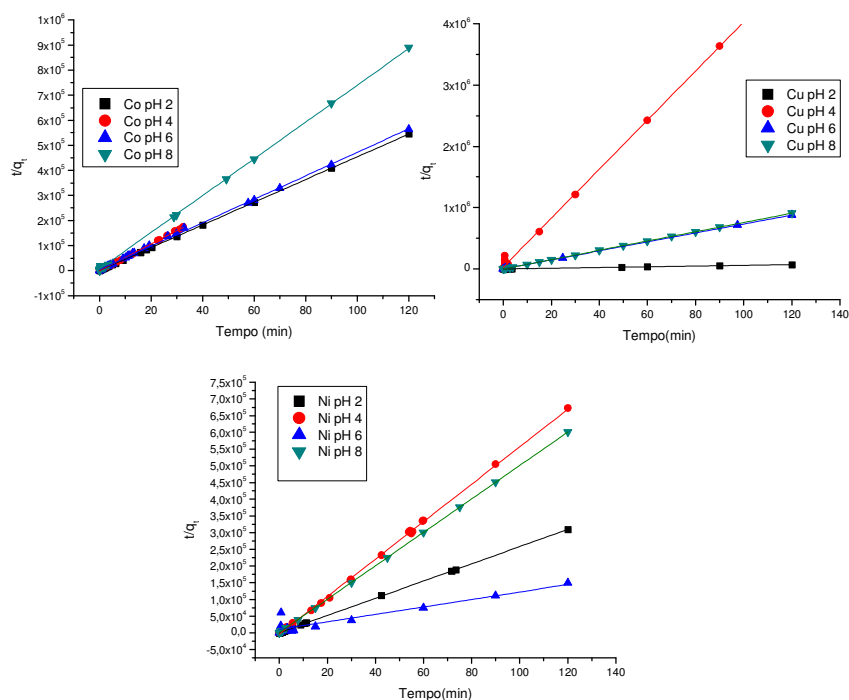
**Figura 63 - Ajuste dos dados de adsorção da GLIC AMP HOMO com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pH ao modelo de pseudo primeira ordem.**

### 5.3.2. Cinética de pseudo-segunda ordem

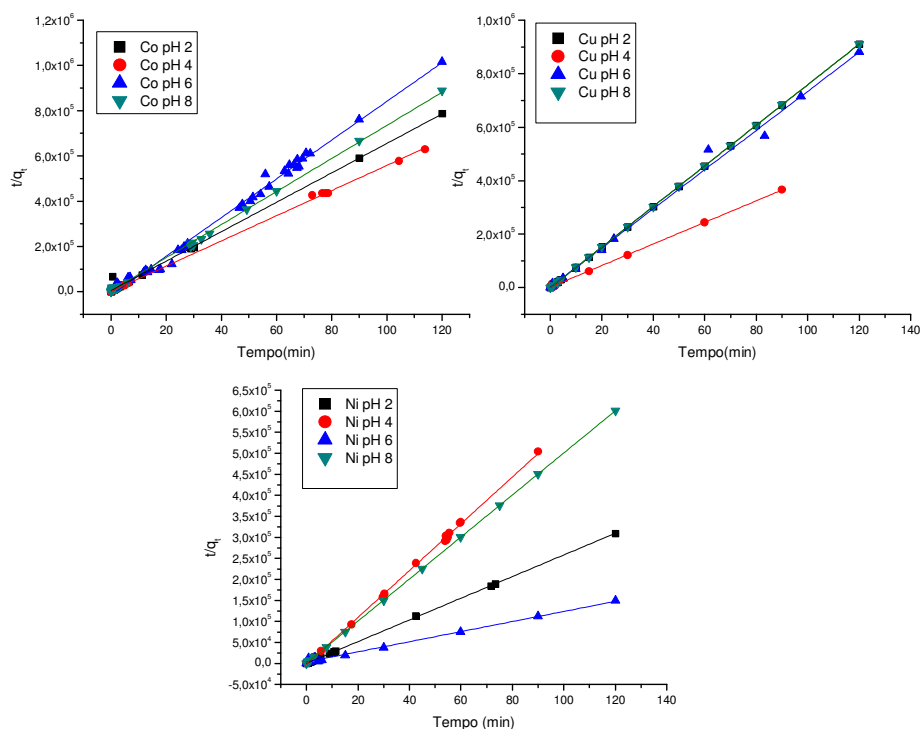
A cinética de pseudo segunda ordem desenvolvido por Ho e colaboradores mostra que a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio [HO, MCKAY, 1999]. As Figuras 64, 65, 66 e 67 apresentam os gráficos do estudo da cinética de pseudo-segunda ordem para as adsorções citadas em diferentes pHs. A Tabela 10 traz os valores da regressão linear –  $R^2$ , a quantidade adsorvida experimentalmente –  $q_e$  (mmol/g), a quantidade adsorvida teórica –  $q_{e1}$  (mmol/g), a constante de velocidade ( $\text{g/mol.min}^{-1}$ ) e o desvio padrão normalizado –  $\Delta q$  (%). Os altos valores de  $R^2$  (muito próximo de 1), os baixos valores dos desvios padrões normalizados comparados ao modelo anterior e valores  $q_e$  experimental e calculado bem próximos (muitas vezes iguais) sugerem que os processos adsorptivos se ajustaram ao modelo de cinética de pseudo-segunda ordem. Este resultado ilustra que as interações químicas dos íons metálicos com as superfícies resultam em ligações covalentes [ALLEN et al, 2005].

Observando os resultados da constante de velocidade que estão nas Tabela 10 e 12 podemos verificar que, os diferentes sistemas onde a adsorção é mais efetiva, não apresentaram os maiores valores de  $k_2$  (exceto interação Co(II) em pH 2,0 com a superfície SIL GLIC AMP HETE e Co(II) em pH 4,0 com a superfície SIL GLIC AMP HOMO) evidenciando que a velocidade, neste caso, não é o único fator a influenciar na adsorção. Em consequência da complexidade e de diferentes fatores, a influência do pH sob  $k_2$  ainda não foi estudada teoricamente [GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011]. Os processos de adsorção que seguem o modelo de pseudo-segunda ordem apresentam como característica a quimissorção como etapa limitante [HO, MCKAY, 1999].





**Figura 64 - Ajuste dos dados de adsorção da SIL CL AMP HETE com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs ao modelo de pseudo segunda ordem.**



**Figura 65 - Ajuste dos dados de adsorção da SIL GLIC AMP HETE com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs ao modelo de pseudo segunda ordem.**

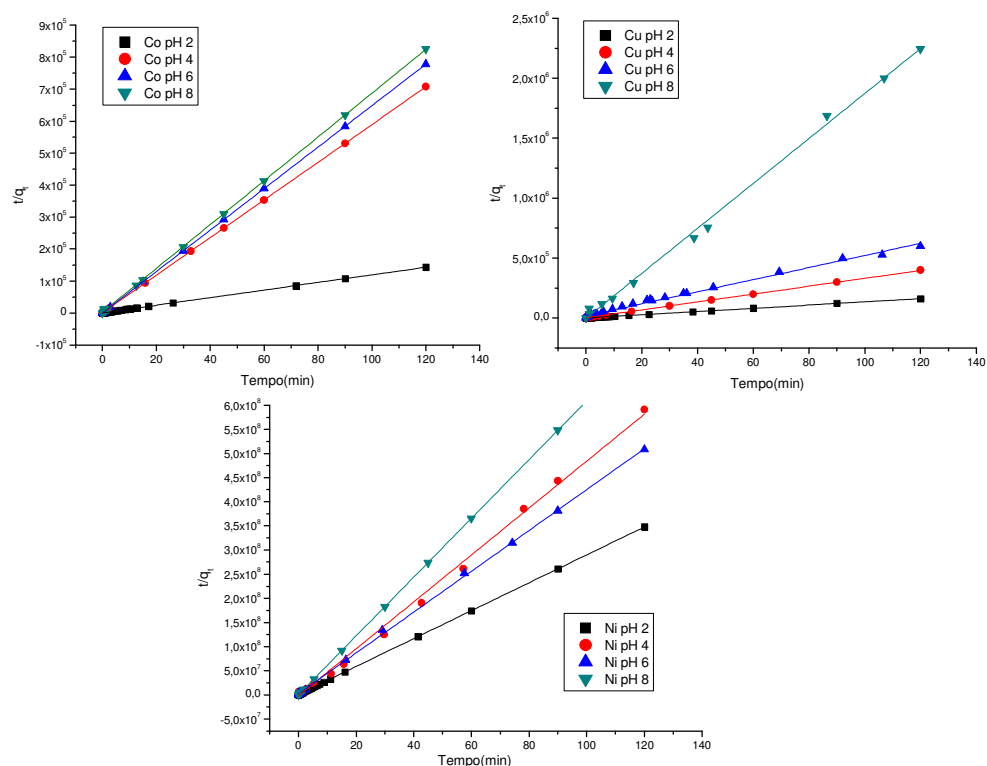


Figura 66 - Ajuste dos dados de adsorção da SIL  $Cl$  AMP HOMO com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs ao modelo de pseudo segunda ordem.

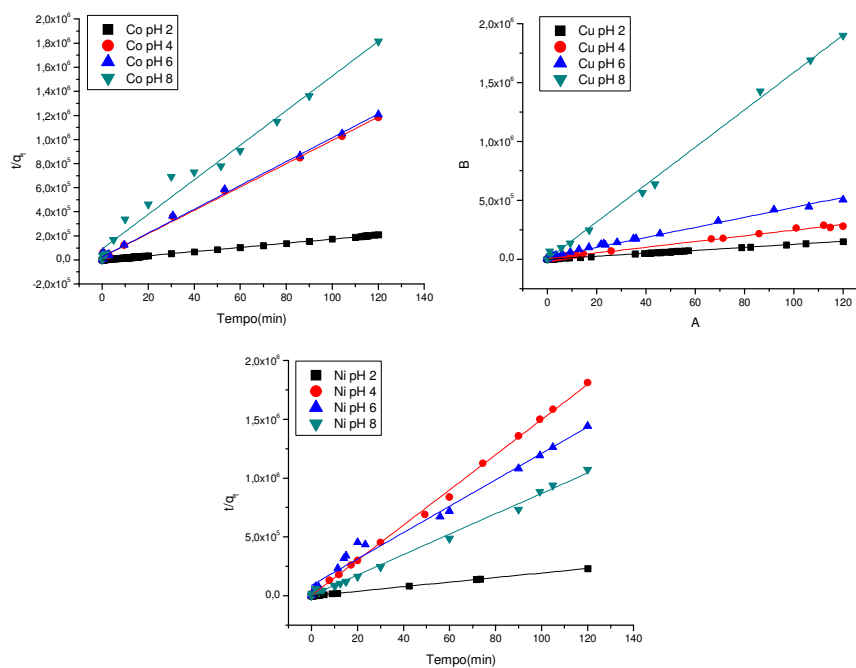


Figura 67 - Ajuste dos dados de adsorção da SIL GLIC AMP HOMO com Co(II), Cu(II) e Ni(II) a diferentes pHs ao modelo de pseudo segunda ordem.

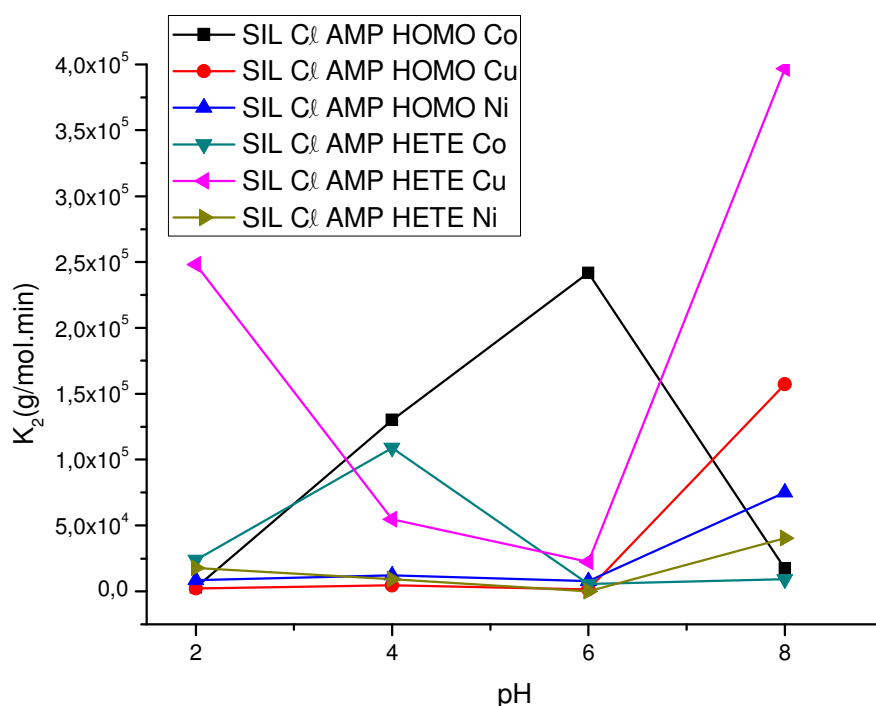
**Tabela 10 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na interação dos cátions divalentes de Cu, Co e Ni com matrizes SBA-15 modificadas pela rota heterogênea em diferentes pHs a 298 K.**

| Superfície<br>SIL CL AMP HETE | Pseudo primeira ordem                |                      |                      |       |                | Pseudo segunda ordem    |                      |                      |        |                |
|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------|----------------------|-------|----------------|-------------------------|----------------------|----------------------|--------|----------------|
|                               | $K_1$                                | $q_e$                | $q_{1e}$             | $R^2$ | $\Delta q(\%)$ | $K_2$                   | $q_e$                | $q_{2e}$             | $R^2$  | $\Delta q(\%)$ |
|                               | $\text{g.mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | $\text{mmol g}^{-1}$ | $\text{mmol g}^{-1}$ |       | %              | $10^4 \text{ min}^{-1}$ | $\text{mmol g}^{-1}$ | $\text{mmol g}^{-1}$ |        | %              |
| <b>COBALTO</b>                |                                      |                      |                      |       |                |                         |                      |                      |        |                |
| pH 2                          | 0,338                                | 0,220                | 0,082                | 0,860 | 1,016          | 2,383                   | 0,220                | 0,221                | 1      | 0,154          |
| pH 4                          | 0,073                                | 0,209                | 0,040                | 0,321 | 17,10          | 0,1218                  | 0,209                | 0,188                | 0,9996 | 0,265          |
| pH 6                          | 0,0680                               | 0,213                | 0,065                | 0,688 | 1,212          | 0,5479                  | 0,213                | 0,214                | 0,9991 | 0,413          |
| pH 8                          | 2,977                                | 0,134                | 0,559                | 0,893 | 4,77           | 0,9174                  | 0,134                | 0,136                | 0,9996 | 0,220          |
| <b>COBRE</b>                  |                                      |                      |                      |       |                |                         |                      |                      |        |                |
| pH 2                          | 1,093                                | 1,678                | 0,019                | 0,887 | 4,054          | 0,2482                  | 1,678                | 1,677                | 1      | 0,011          |
| pH 4                          | 7,808                                | 0,025                | 5,030                | 0,564 | 13,828         | 5,469                   | 0,0248               | 0,025                | 0,9988 | 0,162          |
| pH 6                          | 4,170                                | 0,136                | 0,436                | 0,942 | 4,086          | 2,248                   | 0,1362               | 0,137                | 0,9999 | 0,332          |
| pH 8                          | 3,488                                | 0,132                | 0,201                | 0,980 | 0,538          | 0,3969                  | 0,1317               | 0,132                | 1      | 0,034          |
| <b>NÍQUEL</b>                 |                                      |                      |                      |       |                |                         |                      |                      |        |                |
| pH 2                          | 0,696                                | 0,388                | 0,125                | 0,665 | 1,360          | 1,777                   | 0,388                | 0,388                | 0,9999 | 0,169          |
| pH 4                          | 1,690                                | 0,178                | 0,139                | 0,923 | 0,305          | 0,9135                  | 0,178                | 0,178                | 0,9994 | 0,137          |
| pH 6                          | 2,160                                | 0,804                | 5,664                | 0,823 | 57,805         | 121,3                   | 0,804                | 0,892                | 0,8947 | 1,001          |
| pH 8                          | 1,240                                | 0,199                | 0,131                | 0,971 | 0,572          | 4,037                   | 0,199                | 0,200                | 0,9505 | 0,106          |
| <b>SIL GLIC AMP HETE</b>      |                                      |                      |                      |       |                |                         |                      |                      |        |                |
| <b>COBALTO</b>                |                                      |                      |                      |       |                |                         |                      |                      |        |                |
| pH 2                          | 0,378                                | 0,152                | 0,083                | 0,979 | 0,707          | 0,7728                  | 0,152                | 0,154                | 0,9960 | 0,394          |
| pH 4                          | 0,334                                | 0,181                | 0,072                | 0,513 | 0,751          | 1,375                   | 0,181                | 0,179                | 0,9994 | 0,480          |
| pH 6                          | 0,120                                | 0,118                | 1,82e-6              | 0,898 | 0,455          | 0,5041                  | 0,118                | 0,117                | 0,9930 | 0,420          |
| pH 8                          | 0,195                                | 0,135                | 0,075                | 0,635 | 0,679          | 1,144E                  | 0,135                | 0,137                | 0,999  | 0,263          |
| <b>COBRE</b>                  |                                      |                      |                      |       |                |                         |                      |                      |        |                |
| pH 2                          | 0,444                                | 0,232                | 24,590               | 0,870 | 37,83          | 0,2280                  | 0,232                | 0,237                | 0,9939 | 0,182          |
| pH 4                          | 10,040                               | 0,246                | 5,87e+2              | 0,606 | 47,22          | 0,7870                  | 0,246                | 0,248                | 0,9989 | 0,602          |
| pH 6                          | 0,656                                | 0,136                | 0,092                | 0,868 | 0,455          | 2,512                   | 0,136                | 0,136                | 0,9946 | 0,334          |
| pH 8                          | 3,502                                | 0,132                | 0,138                | 0,910 | 0,123          | 39,69                   | 0,132                | 0,1317               | 1      | 0,084          |
| <b>NÍQUEL</b>                 |                                      |                      |                      |       |                |                         |                      |                      |        |                |
| pH 2                          | 0,9789                               | 0,388                | 0,150                | 0,747 | 1,373          | 1,777                   | 0,388                | 0,388                | 0,9999 | 0,172          |
| pH 4                          | 0,727                                | 0,178                | 0,061                | 0,744 | 1,055          | 1,621                   | 0,178                | 0,179                | 0,9992 | 0,123          |
| pH 6                          | 2,559                                | 0,804                | 11,900               | 0,651 | 17,470         | 460,6                   | 0,804                | 0,829                | 0,9939 | 0,768          |
| pH 8                          | 0,158                                | 0,199                | 4,855                | 0,456 | 10,960         | 4,157                   | 0,199                | 0,200                | 1      | 0,113          |

**Tabela 12 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na interação dos cátions divalentes de Cu, Co e Ni com matrizes SBA-15 modificadas pela rota homogênea em diferentes pHs a 298 K.**

| Superfície               |                | Pseudo primeira ordem |                 |                |          | Pseudo segunda ordem |                |                 |                |         |
|--------------------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|----------|----------------------|----------------|-----------------|----------------|---------|
| SIL C AMP HETE           | K <sub>1</sub> | q <sub>e</sub>        | q <sub>1e</sub> | R <sup>2</sup> | Δq(%)    | K <sub>2</sub>       | q <sub>e</sub> | q <sub>2e</sub> | R <sup>2</sup> | Δq(%)   |
| pH 6                     | 0,656          | 0,136                 | 0,092           | 0,868          | 0,455    | 2,512E+4             | 0,136          | 0,136           | 0,9946         | 0,334   |
| pH 8                     | 3,502          | 0,132                 | 0,138           | 0,910          | 0,123    | 3,969E+5             | 0,132          | 0,1317          | 1              | 0,084   |
| <b>NÍQUEL</b>            |                |                       |                 |                |          |                      |                |                 |                |         |
| pH 2                     | 0,9789         | 0,388                 | 0,150           | 0,747          | 1,373    | 1,777E+4             | 0,388          | 0,388           | 0,9999         | 0,172   |
| pH 4                     | 0,727          | 0,178                 | 0,061           | 0,744          | 1,055    | 1,621E+4             | 0,178          | 0,179           | 0,9992         | 0,123   |
| pH 6                     | 2,559          | 0,804                 | 11,900          | 0,651          | 17,470   | 4,606E+2             | 0,804          | 0,829           | 0,9939         | 0,768   |
| pH 8                     | 0,158          | 0,199                 | 4,855           | 0,456          | 10,960   | 4,157E+4             | 0,199          | 0,200           | 1              | 0,113   |
| <b>SIL C AMP HOMO</b>    |                |                       |                 |                |          |                      |                |                 |                |         |
| <b>COBALTO</b>           |                |                       |                 |                |          |                      |                |                 |                |         |
| pH 2                     | 0,203          | 0,837                 | 0,354           | 0,769          | 1,942    | 3,075E+3             | 0,837          | 0,839           | 1              | 0,117   |
| pH 4                     | 3,999          | 0,170                 | 0,256           | 0,862          | 7,72E-1  | 1,30E+5              | 0,170          | 0,170           | 1              | 4,37E-2 |
| pH 6                     | 4,241          | 0,154                 | 0,264           | 0,985          | 1,139    | 2,417E+5             | 0,154          | 0,154           | 1              | 4,51E-2 |
| pH 8                     | 8,560          | 0,145                 | 15,184          | 0,620          | 2,484E+2 | 1,740E+4             | 0,145          | 0,146           | 0,9999         | 2,66E-1 |
| <b>COBRE</b>             |                |                       |                 |                |          |                      |                |                 |                |         |
| pH 2                     | 0,265          | 0,743                 | 0,376           | 0,780          | 1,618    | 2,373E+3             | 0,743          | 0,748           | 0,9999         | 0,370   |
| pH 4                     | 0,475          | 0,301                 | 0,187           | 0,895          | 0,735    | 4,563E+3             | 0,301          | 0,304           | 0,9996         | 1,46    |
| pH 6                     | 0,055          | 0,201                 | 0,151           | 0,879          | 0,660    | 1,437E+3             | 0,201          | 0,198           | 0,9941         | 0,177   |
| pH 8                     | 0,893          | 0,053                 | 0,071           | 0,819          | 0,469    | 1,572E+5             | 0,053          | 0,053           | 0,9977         | 0,325   |
| <b>NÍQUEL</b>            |                |                       |                 |                |          |                      |                |                 |                |         |
| pH 2                     | 0,309          | 0,344                 | 0,149           | 0,807          | 1,220    | 8,551E+3             | 0,344          | 0,346           | 1              | 0,122   |
| pH 4                     | 0,969          | 0,203                 | 0,251           | 0,902          | 0,292    | 1,207E+4             | 0,203          | 0,206           | 0,9976         | 0,257   |
| pH 6                     | 4,710          | 0,236                 | 0,377           | 0,937          | 1,840    | 7,788E+3             | 0,236          | 0,236           | 0,9997         | 0,317   |
| pH 8                     | 2,186          | 0,164                 | 0,162           | 0,984          | 1,200    | 7,493E+4             | 0,164          | 0,164           | 1              | 9,96E-2 |
| <b>SIL GLIC AMP HOMO</b> |                |                       |                 |                |          |                      |                |                 |                |         |
| <b>COBALTO</b>           |                |                       |                 |                |          |                      |                |                 |                |         |
| pH 2                     | 2,762          | 0,572                 | 0,419           | 0,927          | 0,931    | 7,986E+3             | 0,572          | 0,613           | 0,9942         | 0,369   |
| pH 4                     | 0,675          | 0,102                 | 0,097           | 0,913          | 1,060    | 3,358E+3             | 0,102          | 0,103           | 0,9977         | 0,281   |
| pH 6                     | 0,121          | 0,099                 | 0,095           | 0,906          | 1,710    | 3,430E+3             | 0,099          | 0,101           | 0,9977         | 0,278   |
| pH 8                     | 0,031          | 0,066                 | 0,0502          | 0,746          | 0,340    | 2,77E+3              | 0,0661         | 0,070           | 0,9813         | 0,160   |
| <b>COBRE</b>             |                |                       |                 |                |          |                      |                |                 |                |         |
| pH 2                     | 3,661          | 0,794                 | 0,825           | 0,983          | 0,244    | 5,245E+3             | 0,794          | 0,794           | 0,9995         | 0,192   |
| pH 4                     | 0,384          | 0,428                 | 0,379           | 0,846          | 3,656    | 1,534E+3             | 0,428          | 0,398           | 0,9989         | 0,254   |
| pH 6                     | 0,358          | 0,238                 | 0,179           | 0,879          | 2,020    | 3,671E+3             | 0,238          | 0,183           | 0,9977         | 0,092   |
| pH 8                     | 0,311          | 0,063                 | 0,084           | 0,819          | 0,441    | 1,39E+5              | 0,063          | 0,063           | 0,9977         | 0,201   |
| <b>NÍQUEL</b>            |                |                       |                 |                |          |                      |                |                 |                |         |
| pH 2                     | 4,965          | 0,515                 | 0,525           | 0,9959         | 0,131    | 1,337E+4             | 0,515          | 0,515           | 0,9999         | 0,092   |
| pH 4                     | 0,011          | 0,066                 | 0,405           | 0,6489         | 0,539    | 5,877E+4             | 0,066          | 0,067           | 0,9989         | 0,777   |
| pH 6                     | 0,033          | 0,083                 | 0,063           | 0,7542         | 0,509    | 1,406E+3             | 0,083          | 0,089           | 0,9824         | 0,182   |
| pH 8                     | 0,612          | 0,112                 | 0,250           | 0,8033         | 1,610    | 5,421E+3             | 0,112          | 0,126           | 0,9956         | 0,257   |

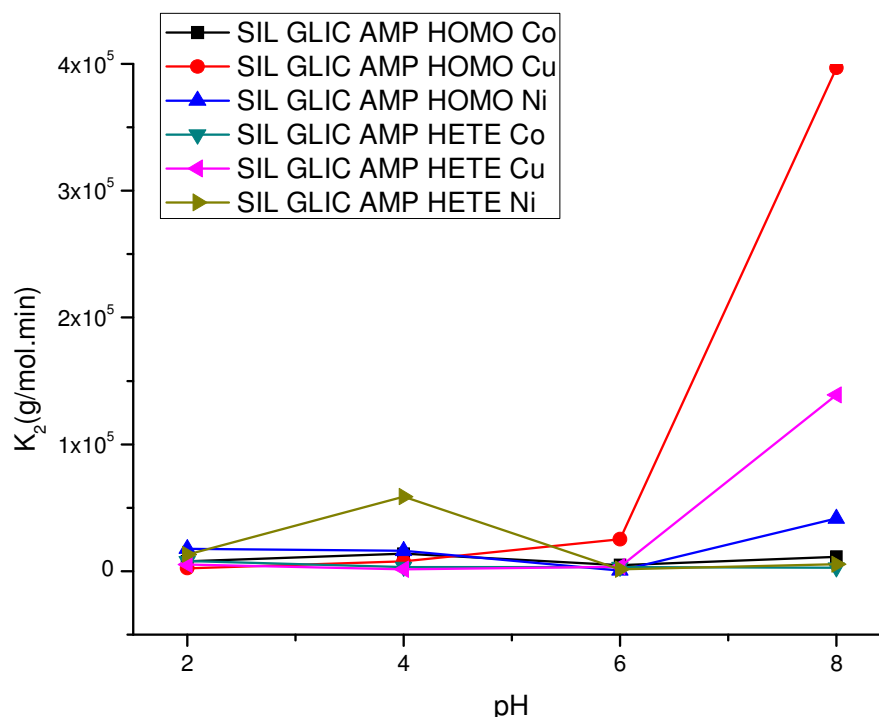
Os valores da constante de velocidade  $k_2$  (g/mol/min) para a SIL Cl AMP HOMO e SIL Cl AMP HETE em relação aos pHs encontram-se na Figura 68. Como pode ser visto para os sólidos obtidos via rota homogênea que apresentam a maior quantidade em mmol de material ancorado, não observou-se uma relação direta entre pH e a constante de velocidade. O mesmo não se verificou para os sistemas da rota heterogênea. Isto pode evidenciar que a forma como os grupos orgânicos estão ancorados no material se na superfície ou nos poros pode estar também influenciando nesta velocidade. Ainda outros fatores além do pH, como a concentração inicial do cátion em solução, estejam diretamente ligado ao favorecimento da velocidade da reação.



**Figura 68 - Comparação das constantes de velocidade ( $K_2$ ) para a cinética de pseudo segunda para a SIL Cl AMP rota homogênea e rota heterogênea frente aos diferentes pHs.**

Os valores da constante de velocidade  $k_2$  (g/mol/min) para a SIL GLIC AMP HOMO e SIL GLIC AMP HETE em relação aos pHs encontram-se na Figura 69. Os sólidos obtidos pelas rotas homogênea e heterogênea apresentaram um aumento da constante de velocidade com o aumento do

pH. A constante de velocidade em geral seguiu a seguinte sequência:  $\text{Cu}_{\text{HOMO}} > \text{Cu}_{\text{HETE}} > \text{Ni}_{\text{HETE}} > \text{Ni}_{\text{HOMO}} > \text{Co}_{\text{HOMO}} > \text{Co}_{\text{HETE}}$  cuja ordem pode está relacionado com o raio iônico metálico (Tabela 113). Este fato como relatado para as superfícies anteriores deve estar também relacionado com a facilidade dos cátions metálicos de interagir com os centros básicos dentro dos poros do material.



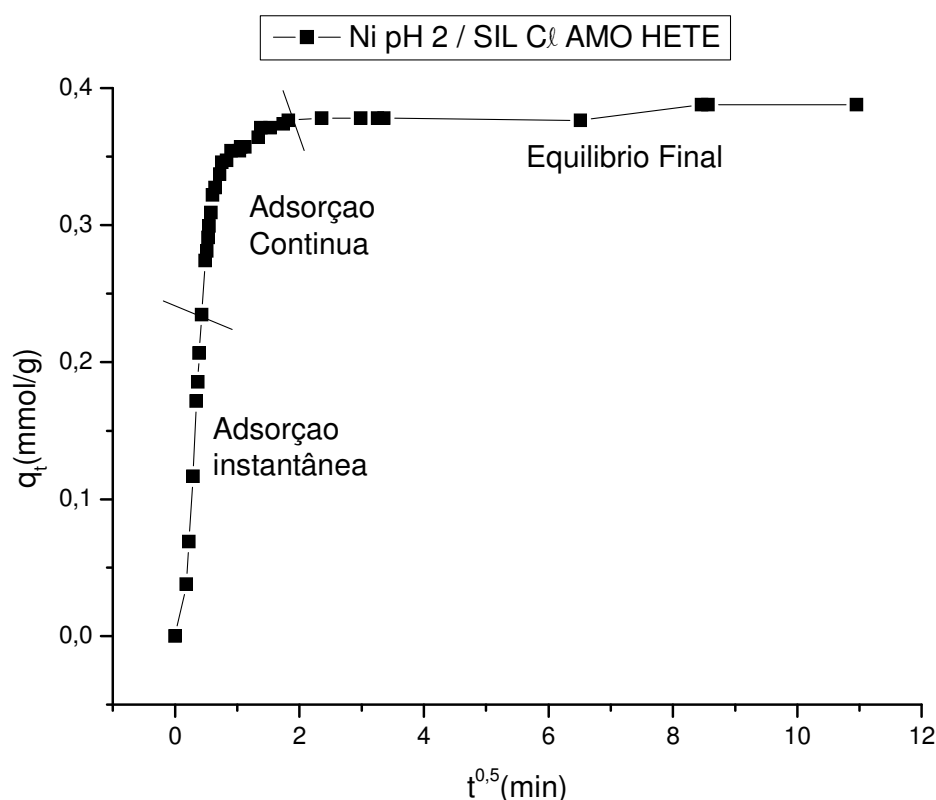
**Figura 69 - Comparação das constantes de velocidade ( $K_2$ ) da cinética de pseudo segunda para adsorção dos íons em SIL GLIC AMP obtidas pelas rotas homogênea e rota heterogênea a diferentes pHs.**

**Tabela 113 - Valores de raios iônicos divalentes, energia de hidratação absoluta e dureza de Pearson para os cátions metálicos ( $M^{2+}$ ) 298,15 K [MARCUS et al, 1985].**

| $M^{2+}$ | Raio iônico<br>(Å) | Raio iônico<br>Hidratado (Å) | $\Delta_{\text{hidrat.}}$<br>(kJ/mol) | $\eta$<br>(eV) |
|----------|--------------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------|
| Ni       | 0,69               | 4,04                         | -2101                                 | 2,30           |
| Cu       | 0,73               | 4,19                         | -2105                                 | 4,61           |
| Co       | 0,745              | 4,23                         | -2018                                 | 3,04           |

### 5.3.3. Difusão Intrapartícula

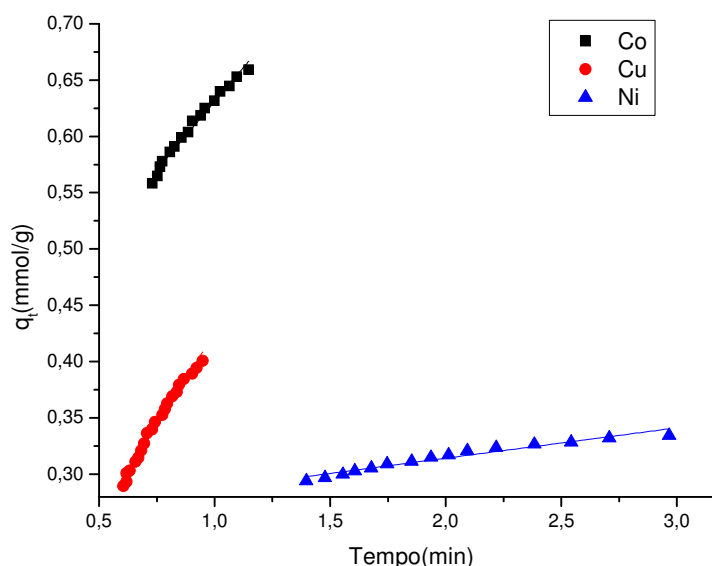
Como discutido na Seção 2.6 de acordo com o modelo da difusão intrapartícula, o processo de adsorção é influenciado e controlado por três etapas sendo a segunda etapa, a etapa limitante, onde ocorre o processo gradual de adsorção. A Figura 70 mostra a interação do metal níquel com SIL Cl AMP HETE, na qual podemos observar as três etapas citadas.



**Figura 70 - Cinética de difusão intrapartícula para a interação de Ni(II) com a superfície da SIL Cl AMP HETE.**

As Figuras 71 a 74 apresentam alguns dos gráficos dos ajustes dos dados de adsorção dos cátions ao método de difusão intrapartícula nos diversos materiais. A Tabela 4 apresenta os valores da regressão linear –  $R^2$ ,  $k_{ind}$  – (g/mol.min<sup>1/2</sup>),  $C$  (mol/g) e o desvio padrão normalizado –  $\Delta q$  (%). Os valores da regressão apresentaram-se  $R^2$  próximos a 1, exceto para a interação da SIL GLIC AMP HETE com o cátion metálico  $Co^{2+}$  no pH 4,0 ( $R^2=0,6454$ ). Apesar disso, o desvio padrão normalizado foi de 0,02%,

onde desta forma podemos considerar que esta interação se adequa satisfatoriamente ao modelo. Como nenhum dos gráficos interceptou a origem dos eixos, podemos concluir que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de adsorção e que outros mecanismos de interação devem estar presente atuando juntamente com a difusão [CARVALHO et al, 2010].



**Figura 71 - Difusão intrapartícula da interação dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície da SIL Cl AMP HETE.**



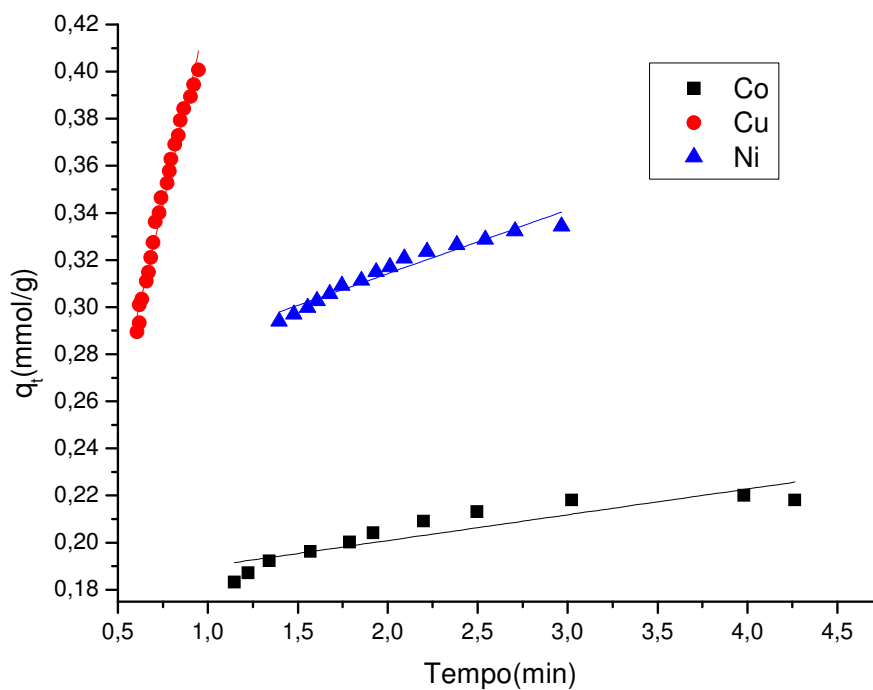


Figura 72 - Difusão intrapartícula da interação dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície da SIL Cl AMP HOMO.

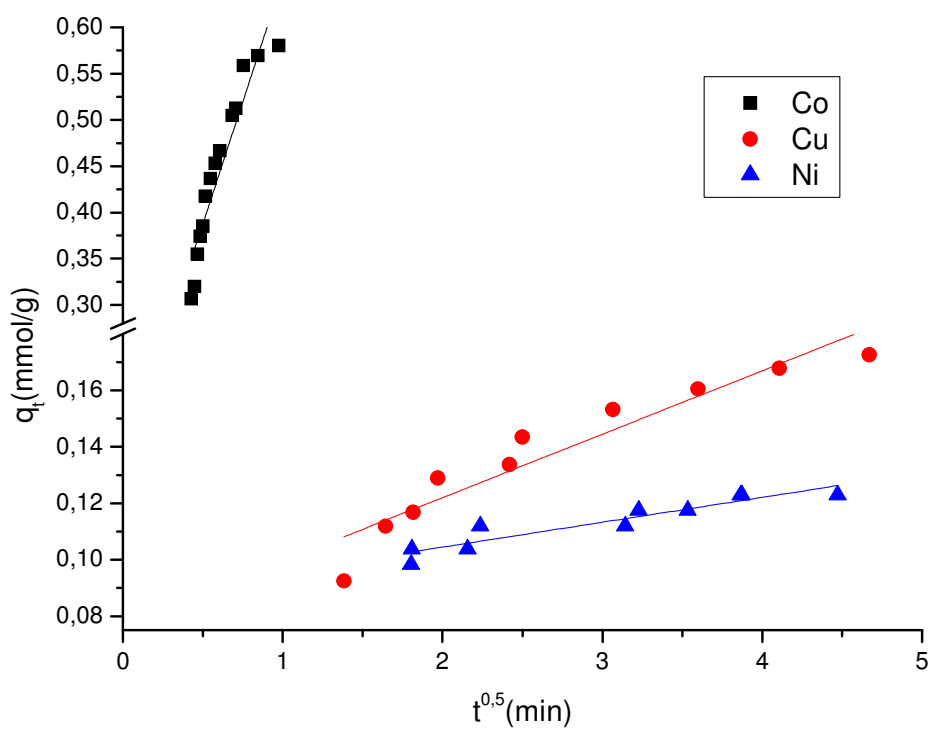
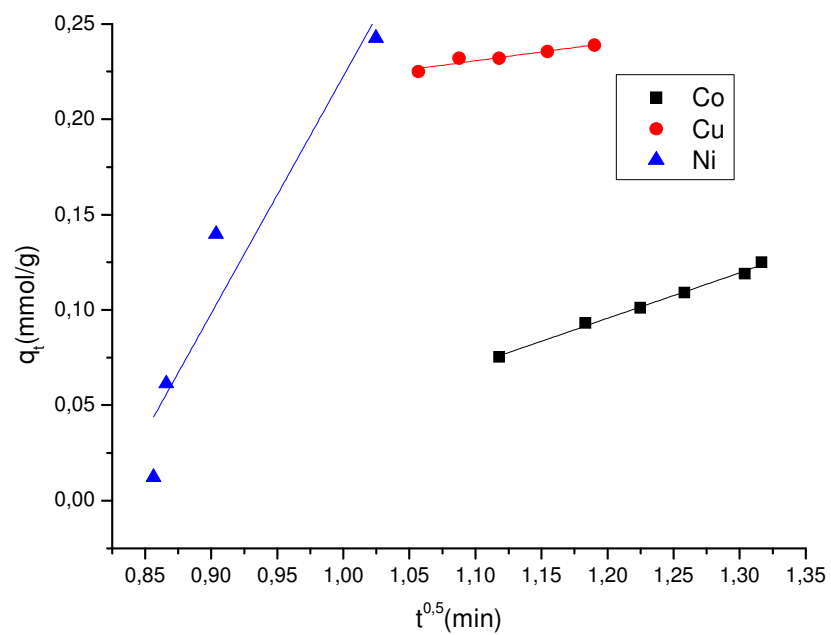


Figura 73 - Difusão intrapartícula da interação dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície da SIL GLIC AMP HOMO.



**Figura 74 - Difusão intrapartícula da interação dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) com a superfície da SIL GLIC AMP HETE.**

**Tabela 14 - Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula na interação dos cátions metálicos a diferentes pHs.**

| Superfície        | Difusão Intrapartícula |                                                          |                                      |       |
|-------------------|------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| SIL CL AMP HETE   | R <sup>2</sup>         | k <sub>id</sub>                                          | C                                    | Δq    |
| COBALTO           |                        | 10 <sup>-5</sup> g.mol <sup>-1</sup> .min <sup>1/2</sup> | 10 <sup>-4</sup> mol.g <sup>-1</sup> | %     |
| pH 2              | 0,8413                 | 1,327                                                    | 1,749                                | 1,38  |
| pH 4              | 0,9653                 | 1,627                                                    | 1,547                                | 1,33  |
| pH 6              | 0,8147                 | 5,604                                                    | 1,086                                | 1,06  |
| pH 8              | 0,9428                 | 0,1877                                                   | 1,308                                | 1,59  |
| COBRE             |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,9725                 | 35,74                                                    | 1,67                                 | 4,99  |
| pH 4              | 0,8891                 | 93,71                                                    | 0,1293                               | 0,24  |
| pH 6              | 1                      | 1,672                                                    | 1,094                                | 1,35  |
| pH 8              | 0,8986                 | 2,031                                                    | 0,9952                               | 1,09  |
| NÍQUEL            |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,8826                 | 17,97                                                    | 0,2020                               | 1,26  |
| pH 4              | 0,9175                 | 2,379                                                    | 1,403                                | 1,36  |
| pH 6              | 0,6916                 | 9,976                                                    | 0,7356                               | 1,22  |
| pH 8              | 0,7800                 | 2,617                                                    | 1,446                                | 1,33  |
| SIL GLIC AMP HETE |                        |                                                          |                                      |       |
| COBALTO           |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,9460                 | 1,024                                                    | 1,159                                | 1,21  |
| pH 4              | 0,6454                 | 1,990                                                    | 0,002209                             | 0,02  |
| pH 6              | 0,767                  | 3,199                                                    | 0,03315                              | 0,33  |
| pH 8              | 0,9953                 | 23,92                                                    | 1,915                                | 1,93  |
| COBRE             |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,9651                 | 3,373                                                    | 1,616                                | 0,40  |
| pH 4              | 0,8892                 | 9,307                                                    | 1,283                                | 0,94  |
| pH 6              | 0,7455                 | 0,7848                                                   | 1,219                                | 1,34  |
| pH 8              | 0,8986                 | 2,031                                                    | 0,9952                               | 2,57  |
| NÍQUEL            |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,8826                 | 17,97                                                    | 2,02                                 | 1,26  |
| pH 4              | 0,7622                 | 2,202                                                    | 1,474                                | 1,32  |
| pH 6              | 0,9877                 | 19,83                                                    | 0,3631                               | 0,39  |
| pH 8              | 0,8382                 | 2,209e                                                   | 1,509                                | 1,31  |
| SIL CL AMP HOMO   | R <sup>2</sup>         | k <sub>id</sub>                                          | C                                    | Δq    |
| COBALTO           |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,9842                 | 24,20                                                    | 3,882                                | 1,58  |
| pH 4              | 0,7864                 | 1,985                                                    | 1,3398                               | 1,52  |
| pH 6              | 0,8546                 | 2,037                                                    | 1,210                                | 1,23  |
| pH 8              | 0,8728                 | 56,26                                                    | 4,053                                | 4,72  |
| COBRE             |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,9844                 | 3,165 10 <sup>-4</sup>                                   | 1,055                                | 0,60  |
| pH 4              | 0,9565                 | 3,549 10 <sup>-5</sup>                                   | 1,977                                | 0,84  |
| pH 6              | 0,9874                 | 1,139 10 <sup>-5</sup>                                   | 0,9383                               | 1,05  |
| pH 8              | 0,9968                 | 1,129 10 <sup>-5</sup>                                   | 0,2272                               | 0,412 |
| NÍQUEL            |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,9512                 | 2,7                                                      | 2,602                                | 1,58  |
| pH 4              | 0,8909                 | 102                                                      | 6,113                                | 5,94  |
| pH 6              | 0,8811                 | 3,615                                                    | 1,827                                | 1,60  |
| pH 8              | 0,8521                 | 1,853                                                    | 1,237                                | 1,45  |
| SIL GLIC AMP HOMO |                        |                                                          |                                      |       |
| COBALTO           |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,8956                 | 52,8                                                     | 1,238                                | 0,65  |
| pH 4              | 0,9282                 | 0,2507                                                   | 0,7311                               | 0,79  |
| pH 6              | 0,9282                 | 0,2453                                                   | 0,7156                               | 1,12  |
| pH 8              | 0,9067                 | 0,6096                                                   | 0,1371                               | 2,90  |
| COBRE             |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,9630                 | 115                                                      | 0,9693                               | 0,51  |
| pH 4              | 0,9582                 | 4,893                                                    | 1,502                                | 1,97  |
| pH 6              | 0,9075                 | 2,247                                                    | 0,7703                               | 1,18  |
| pH 8              | 0,8751                 | 0,9249                                                   | 0,3444                               | 1,08  |
| NÍQUEL            |                        |                                                          |                                      |       |
| pH 2              | 0,8183                 | 1,809 10 <sup>-4</sup>                                   | 3,013                                | 1,59  |
| pH 4              | 0,9690                 | 6,717 10 <sup>-6</sup>                                   | 0,3999                               | 0,95  |
| pH 6              | 0,9673                 | 1,100 10 <sup>-5</sup>                                   | 0,001613                             | 0,02  |
| pH 8              | 0,9131                 | 7,284 10 <sup>-6</sup>                                   | 0,9367                               | 0,91  |

#### 5.4. Isotermas de concentração

A funcionalização seguida da modificação da superfície da sílica com moléculas contendo sítios ativos possibilita que haja interação de cátions dissolvidos em meio aquoso. O estudo foi realizado com os cátions divalentes de cobre, cobalto e níquel nos pHs e tempos determinados na seção 4.3.1. Como podemos observar nas Figuras 75 a 78 as isotermas obtidas seguiram basicamente o mesmo tipo de perfil quase linear para os cátions estudados, havendo apenas a variação na intensidade de adsorção que está diretamente relacionada com a maneira com que os sítios de interação estão disponibilizados [SANTOS, AIROLD, 1996].

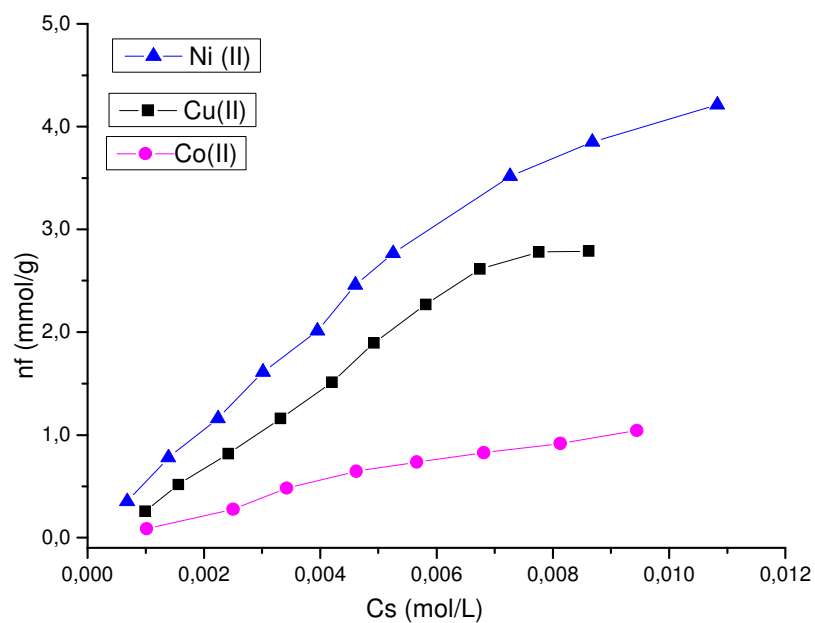
A ordem de adsorção para as matrizes foi:  $\text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$  para SIL Cl AMP HETE,  $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$  para SIL Cl AMP HOMO,  $\text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$  para SIL GLIC AMP HETE e  $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$  para SIL GLIC AMP HOMO. Este comportamento de adsorção pode ser explicado através da avaliação dos raios iônicos das espécies químicas divalentes. É importante lembrar que as interações foram mais favorecidas na grande maioria dos ensaios em meio ácido onde as espécies prevalentes são os íons divalentes conforme a Tabela 9. Por meio da avaliação dos raios iônicos (Tabela 113) esperaríamos a ordem de afinidade  $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$  que favoreceria potencialmente os íons metálicos de menores raios aos sítios básicos dentro dos poros da SBA-15. Como pode ser observado, os menores cátions apresentaram maior interação com as matrizes modificadas. Outro fator a ser considerado é a dureza absoluta (Tabela 113) das espécies químicas ( $\eta$ ), que é baseada na teoria "Ácidos e bases moles de duros" (HSAB) [PEARSON, 1963]. Raph G. Pearson classificou os ácidos e bases de Lewis como duros ou moles. De acordo com a mesma classificação, os centros básicos das aminas cíclicas, enfoque do trabalho, são bases duras e os cátions metálicos são considerados ácidos de fronteira ou intermediários. De acordo com os valores de dureza de Pearson, o cátion metálico de maior afinidade pelos sítios é o Cu(II) sendo o mais duro dos três metais, seguido

do Co(II) e Ni(II) corroborando o fato das matrizes apresentarem maior afinidade pelo metal cobre. Em relação a uma possível competição dos prótons gerados pelo meio ácido e os cátions, mediante a análise dos resultados, sugere-se que este é fator preponderante possivelmente devido a baixa coordenação dos prótons com os centros básicos.

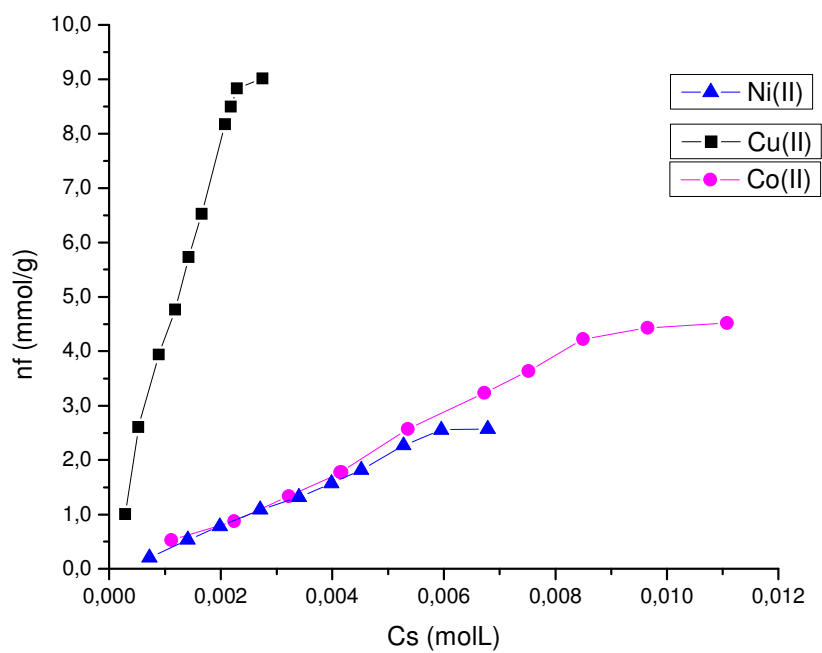
Os dados de quantidade de moles fixos conjuntamente com as análises elementares para as rotas homogêneas sugerem que para a SIL CL AMP HOMO os complexos formados devem ser do tipo 3:1 para Cu(II) e 1:1 para os íons de Co(II) e Ni(II). Para a superfície SIL GLIC AMP HOMO as interações dos cátions metálicos com os sítios devem ser do tipo 1:1 para o Co(II) e do tipo 2:1 para Cu(II) e Ni(II). Para as superfícies de rota heterogênea não podemos sugerir com segurança a forma de sorção dos cátions metálicos devido ao baixo ancoramento dos grupos nitrogenados. Os resultados ainda demonstraram que a interação dos cátions com as superfícies tem pouca influencia da quimissorção.

Inúmeros modelos teóricos auxiliam a interpretar o comportamento da adsorção nos sólidos. Neste trabalho, os modelos usados foram os de Langmuir, Freundlich, Henry e Temkin. Os parâmetros obtidos através dos dados da linearização (apresentadas nas Figuras 79 a 82) e após o tratamento de dados estão disponíveis na *Erro! Fonte de referência não encontrada.*<sup>5</sup>, sendo os melhores coeficientes de correlação obtidos para o modelo de Freundlich, Henry e Temkin, evidenciando a presença de sítios heterogêneos nos adsorventes.

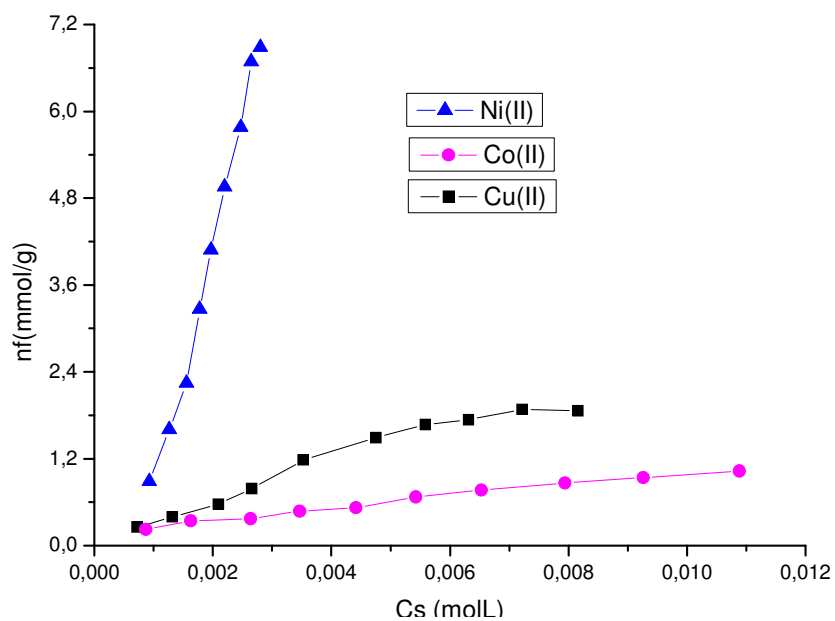
Segundo o modelo de Freundlich, todas as interações entre os cátions e as sílicas modificadas, são processos espontâneos, devido todos os  $n_f$  apresentarem valores bem próximos e maiores que 1, exceto para a interação Cu(II) com a superfície SIL GLIC AMP HETE.



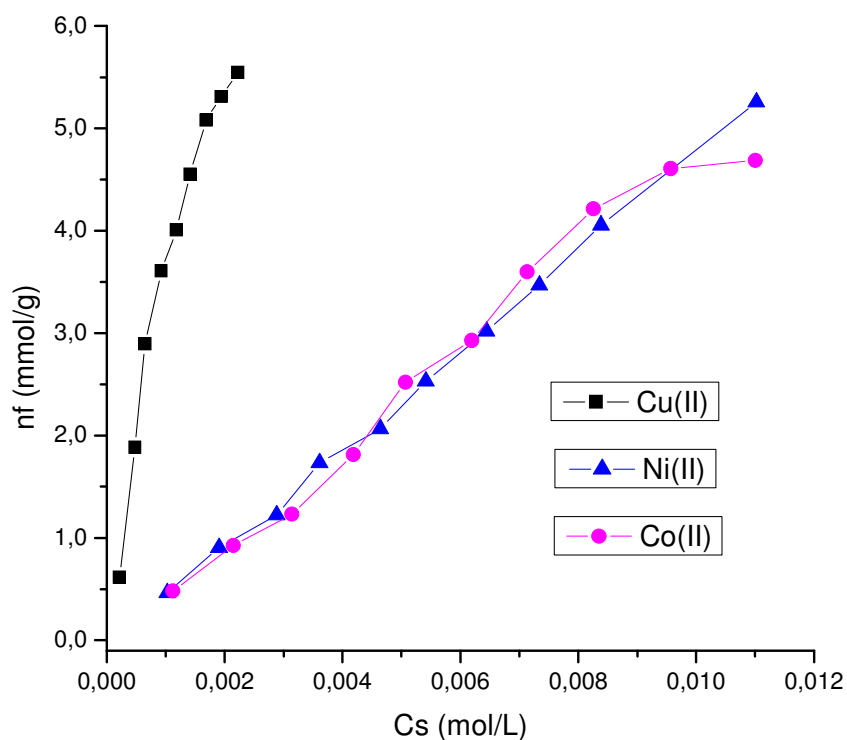
**Figura 75 - Isotermas de adsorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa a 298 K na superfície SIL Cl AMP HETE.**



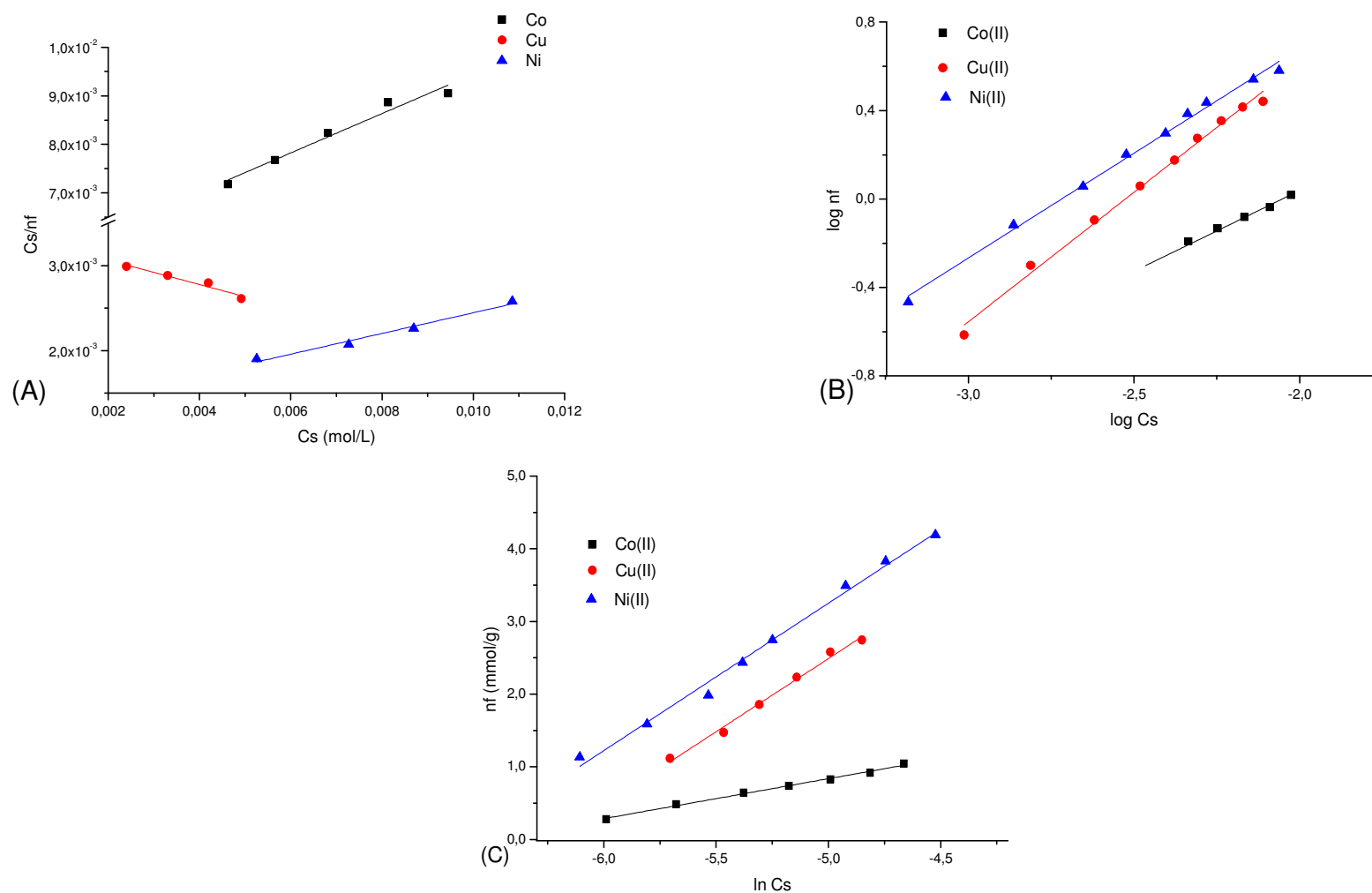
**Figura 76 - Isotermas de adsorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa a 298 K na superfície SIL Cl AMP HOMO.**



**Figura 77 - Isotermas de adsorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa a 298 K na superfície SIL GLIC AMP HETE.**



**Figura 78 - Isotermas de adsorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa a temperatura ambiente com a superfície SIL GLIC AMP HOMO.**



**Figura 79 - Linearizações das isothermas de adsorção dos cátions de Co(II), Cu(II) e Ni(II) a 298 K na superfície SIL CI AMP HETE segundo os modelo de Langmuir(A), Freundlich(B) e Temkin(C).**



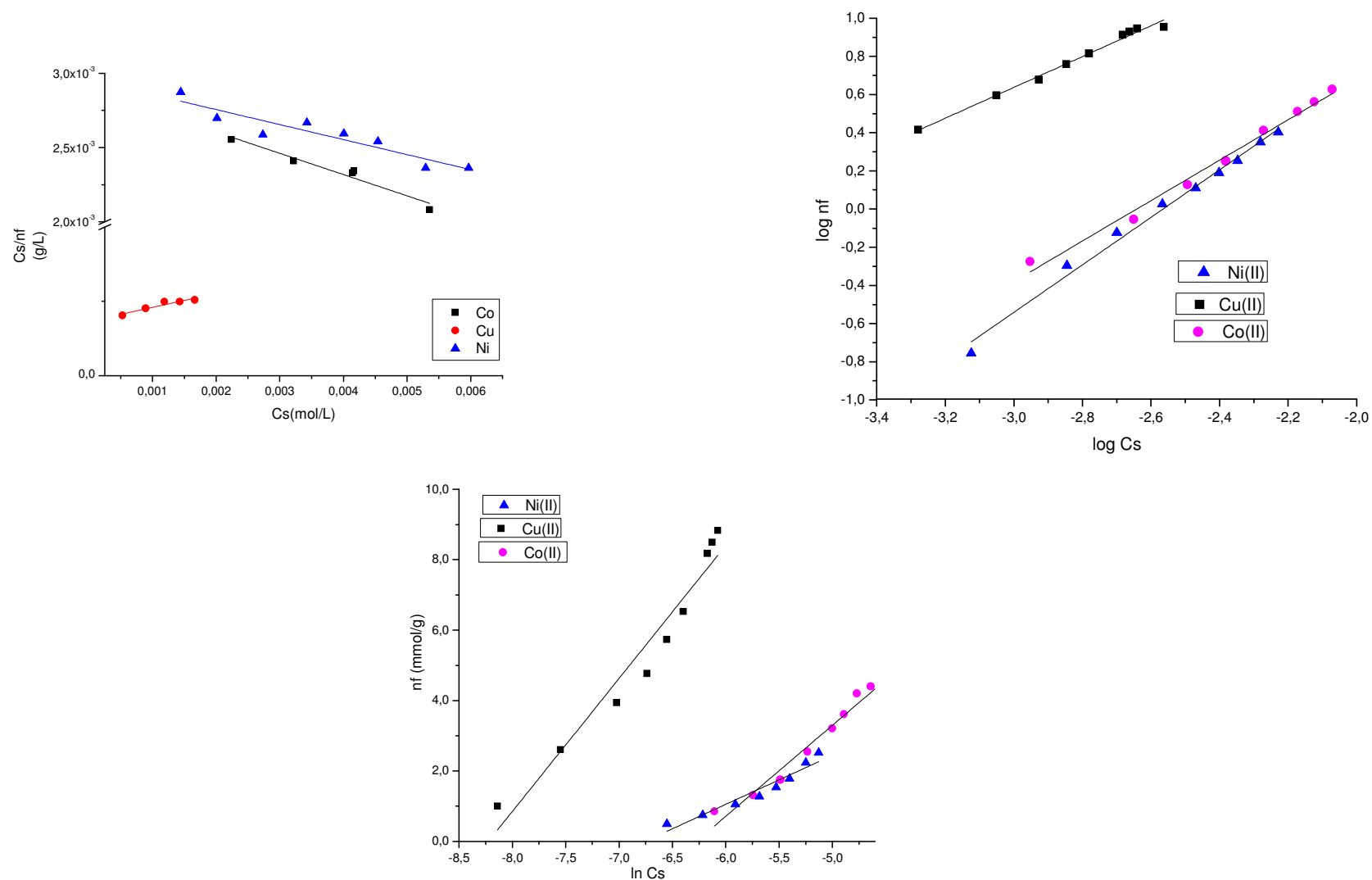
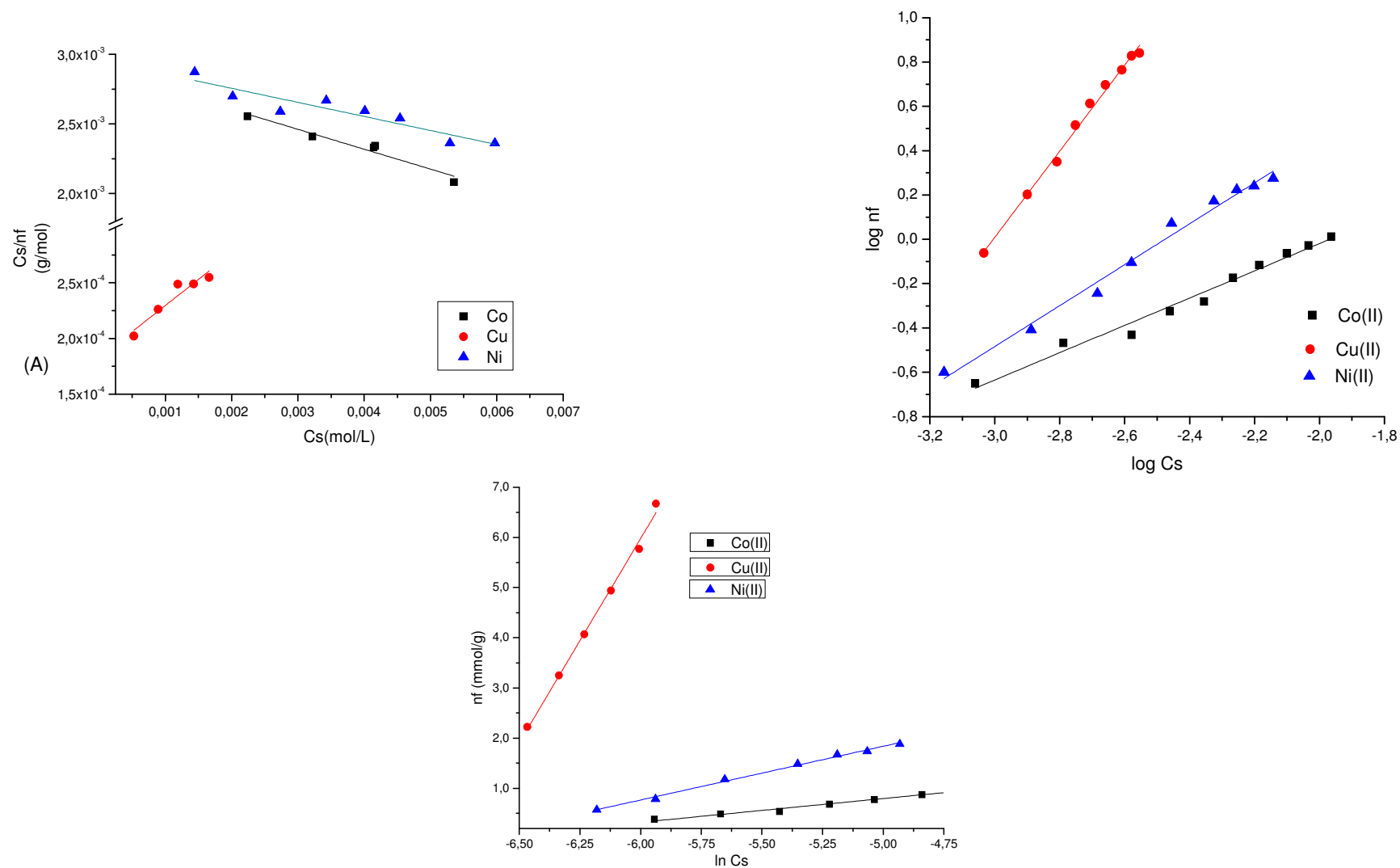
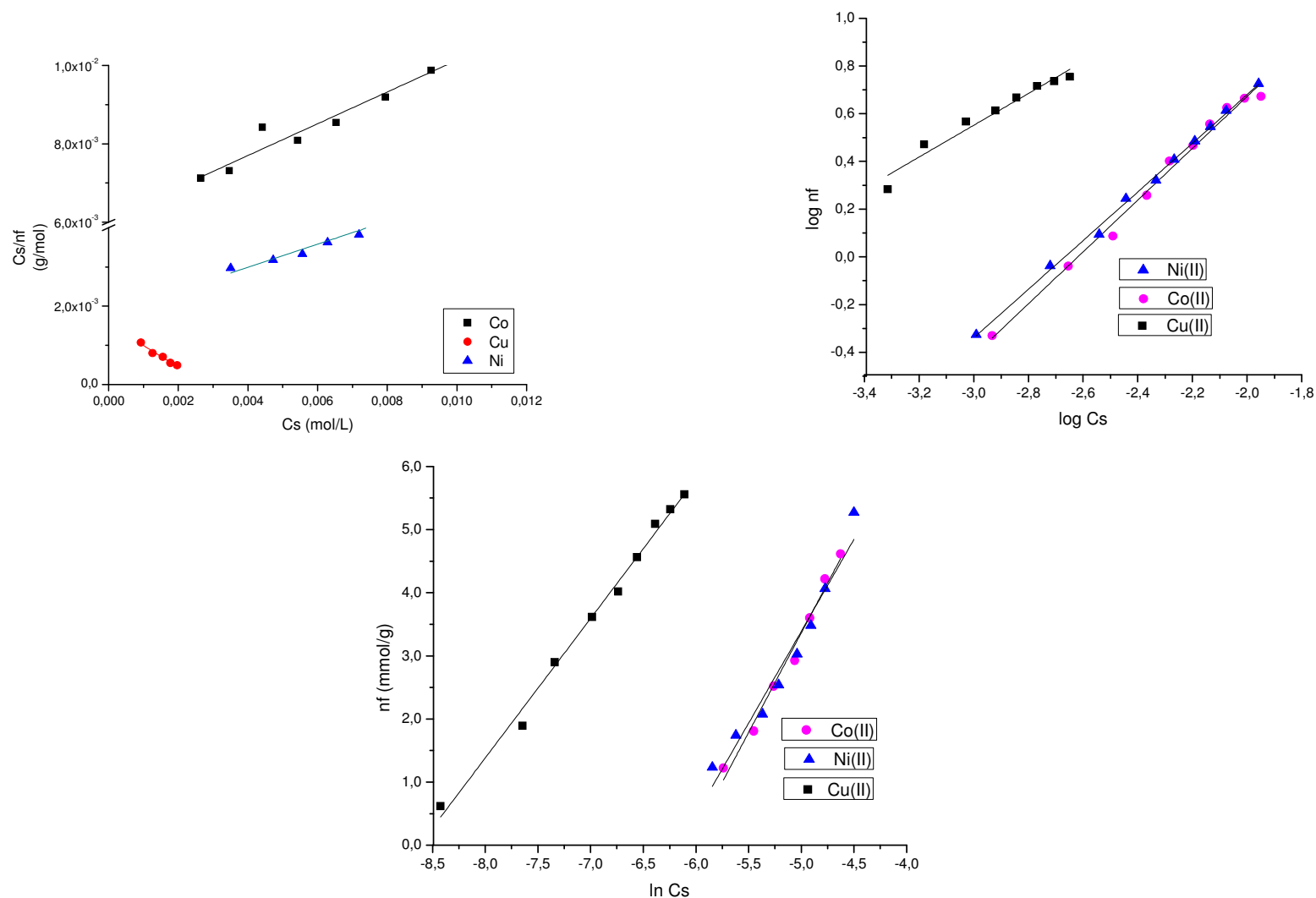


Figura 80 - Linearizações das isotermas de adsorção dos cátions de Co(II), Cu(II) e Ni(II) na superfície SIL CI AMPHOMO a 298 K aos modelos de Langmuir(A), Freundlich(B) e Temkin(C).



**Figura 81 - Linearizações das isothermas de adsorção dos cátions de Co(II), Cu(II) e Ni(II) na superfície SIL GLIC AMP HETE a 298 K aos modelos de Langmuir(A), Freundlich(B) e Temkin(C).**



**Figura 82 - Linearizações das isothermas de adsorção dos cátions de Co(II), Cu(II) e Ni(II) na superfície SIL GLIC AMP HOMO a 298 K aos modelos de Langmuir(A), Freundlich(B) e Temkin(C).**

**Tabela 125 - Parâmetros obtidos dos ajustes dos dados de adsorção dos íons metálicos em sílicas mesoporosas modificadas a 298 K em diferentes pHs aos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Henry.**

| Modelo/<br>Superfície          | SiI Cl AMP HETE |         |         | SiI Cl AMP HOMO |         |         | SiI GLIC AMP HETE |         |         | SiI GLIC AMP HOMO |         |         |
|--------------------------------|-----------------|---------|---------|-----------------|---------|---------|-------------------|---------|---------|-------------------|---------|---------|
|                                | Co(II)          | Cu(II)  | Ni(II)  | Co(II)          | Cu(II)  | Ni(II)  | Co(II)            | Cu(II)  | Ni(II)  | Co(II)            | Cu(II)  | Ni(II)  |
| $n_f$                          | 1,40            | 2,80    | 4,22    | 4,50            | 9,02    | 2,62    | 1,02              | 1,87    | 6,87    | 4,68              | 5,55    | 5,28    |
| Langmuir                       |                 |         |         |                 |         |         |                   |         |         |                   |         |         |
| $R^2$                          | 0,9563          | 0,9510  | 0,9667  | 0,9338          | 0,8774  | 0,8514  | 0,9507            | 0,9663  | 0,9282  | 0,7159            | 0,9900  | 0,7446  |
| $n_s$                          | 2,71            | -7,32   | 8,879   | -6,99           | 21,33   | -9,891  | 2,46              | -1,79   | 3,402   | 10,51             | 9,23    | -25,806 |
| (mmol/g)                       |                 |         |         |                 |         |         |                   |         |         |                   |         |         |
| $K(L.mol)$                     | 65,93           | -41,39  | 85,97   | -49,53          | 257,13  | -34,15  | 66,71             | -372,67 | 162,40  | 79,25             | 690,20  | -16,21  |
| Freundlich                     |                 |         |         |                 |         |         |                   |         |         |                   |         |         |
| $R^2$                          | 0,9884          | 0,9945  | 0,9887  | 0,9866          | 0,9894  | 0,9894  | 0,9787            | 0,9931  | 0,9853  | 0,9824            | 0,9501  | 0,9972  |
| $n_f$                          | 1,37            | 1,05    | 1,09    | 0,94            | 1,24    | 0,80    | 1,63              | 0,52    | 1,08    | 0,92              | 1,51    | 0,98    |
| $k_f$                          | 3,19E-2         | 2,63E-3 | 3,27E-3 | 1,58E-3         | 8,81E-4 | 6,36E-4 | 6,15E-2           | 1,54E-6 | 5,20E-3 | 1,41E-3           | 2,93E-3 | 1,93E-3 |
| (mol.g/L.mol) <sup>1/n</sup> ) |                 |         |         |                 |         |         |                   |         |         |                   |         |         |
| Temkin                         |                 |         |         |                 |         |         |                   |         |         |                   |         |         |
| $R^2$                          | 0,9884          | 0,9896  | 0,9912  | 0,9658          | 0,9419  | 0,9228  | 0,9851            | 0,9944  | 0,9937  | 0,9823            | 0,9921  | 0,9520  |
| $n_t$                          | 1,822           | 0,499   | 0,493   | 0,386           | 0,265   | 0,718   | 2,103             | 0,123   | 0,930   | 0,316             | 0,453   | 0,344   |
| $k_t$                          | 1,47E-3         | 1,90E-3 | 1,35E-3 | 1,87E-3         | 2,68E-4 | 1,17E-3 | 1,30E-3           | 1,19E-3 | 1,22E-3 | 2,29E-3           | 1,79E-4 | 2,1E-3  |
| Henry                          |                 |         |         |                 |         |         |                   |         |         |                   |         |         |
| $R^2$                          | 0,95936         | 0,9729  | 0,9597  | 0,9710          | 0,9669  | 0,9860  | 0,9838            | 0,9872  | 0,9414  | 0,9729            | 0,9080  | 0,9981  |
| $n_{HR}$                       | 111,63          | 359,57  | 394,65  | 45,47           | 3402,12 | 417,75  | 81,93             | 3444,03 | 240,65  | 473,97            | 2334,11 | 482,62  |

# *Capítulo VI*

## *Conclusões*

## 6.0. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi obtida a matriz sílica SBA-15 hexagonal 2-D a partir da reação do copolímero plurônico 123 em meio ácido, a temperatura ambiente, tendo TEOS como estruturador inorgânico. A fase foi confirmada por meio da análise de espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS) pela presença dos três picos característico para a mesofases (100, 110, 200). A razão ideal entre o TEOS e surfactante foi de 2:1 e a concentração do meio ácido foi  $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , onde a quantidade do estruturador inorgânico e a concentração foram cruciais para o sucesso da síntese, indicando que o mecanismo envolvido nesta reação é a rota cooperativa.

Para a modificação do suporte inorgânico mesoporoso da SBA-15, sintetizou-se as novas moléculas dos agentes sililantes tomando como partida as moléculas dos agentes sililantes comerciais 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano e 3-cloropropiltrimetoxissilano frente a molécula da amina cíclica 1-(2-aminoetil)piperazina. O sucesso das reações foi confirmado através das análises de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar dos sólidos modificados.

As reações de modificação da superfície foram direcionadas pelas rotas homogênea e heterogênea, onde os sólidos obtidos foram SIL Cl AMP HOMO, SIL GLIC AMP HOMO, SIL Cl AMP HETE, SIL GLIC AMP HETE, SIL Cl PIP e SIL GLIC PIP. Na utilização da rota homogênea não foi realizada a reação para a síntese de um novo agente sililante com a molécula da amina cíclica piperazina. Em relação aos sólidos modificados pode-se obter as seguintes conclusões em relação às caracterizações:

- As análises elementares evidenciaram o sucesso na rota homogênea, onde pode-se ancorar cerca de 3 mmol de N por grama do material. Para a rota heterogênea, o valor não passou de 0,46 mmol/g. As modificações com a molécula 1-(2-aminoetil)piperazina sugerem que a reação com a não ocorreu no anel piperazina.

- As análises de espectroscopia na região do infravermelho indicaram a modificação da matriz sem o comprometimento do suporte, bem como das moléculas modificadoras.
- As análises de RMN de  $^{29}\text{Si}$  demonstraram que as reações de modificação ocorreram na sua grande maioria de forma bi e monodentada, sem comprometer a estrutura do suporte.
- A microscopia eletrônica de varredura comprovou a formação das esferas características da fase SBA-15.
- As análises de termogravimetria evidenciaram a estabilidade do suporte e dos sólidos modificados e a diminuição do ancoramento pela rota heterogênea.

A adsorção foi direcionada inicialmente para determinação do tempo e do pH do meio que favorecesse as interações com os cátions metálicos. Foi observado tempo de interação menor do que 120 minutos para a saturação das matrizes. Em relação ao pH, pode-se observar que o meio ácido, onde prevalece apenas os cátions divalente, a interação foi mais efetiva. Na determinação dos parâmetros cinéticos todas as interações dos centros básicos com os cátions metálicos seguiram o modelo de pseudo segunda ordem evidenciado pelos altos valores dos coeficientes de correlação, dos baixos desvio padrões normalizados e dos valores muito próximos da quantidade adsorvida calculada ( $q_{e2}$ ) e experimental ( $q_e$ ). Em relação ao modelo de difusão intrapartícula os ajustes a todas as interações foram satisfatórios e o mecanismo de difusão intrapartícula atua juntamente com outros processos de adsorção. Foi realizada a adsorção variando-se a concentração das soluções iniciais dos cátions metálicos, onde pode-se observar excelentes valores de retenção em relação aos cátions divalentes Co, Cu e Ni respectivamente para a superfície SIL Cl AMP HOMO de 4,50; 9,02 e 2,62 mmol g<sup>-1</sup>, SIL GLIC AMP HOMO de 4,68; 5,55 e 5,28 mmol g<sup>-1</sup>, SIL Cl AMP HETE de 1,40; 2,80 e 4,22 mmol g<sup>-1</sup> e de SIL GLIC AMP HETE de 1,02; 1,87 e 6,87 mmol g<sup>-1</sup>. As isotermas seguiram o modelo de Freundlich sugerindo a presença de sítios heterogêneos no material.

# *Capítulo VII*

## *Referências Bibliográficas*



## 7.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFKHAMI, A., SABER-TEHRANI, M., BAGHERI, H., **Desalination**, 263, 240, 2010.
- AIROLD, C., ARAKAKI, L. N. H., **Polyhedron**, 20, 929, 2001.
- AIROLDI, C., ARAKAKI, L. N. H., **J. Coll. Interf. Sci.**, 249, 1, 2002.
- AIROLDI, C., **Quím. Nova**, 23, 4, 2000.
- AKSU, Z., **Biochem. Eng. J.**, 7, 79, 2001.
- ALLEN, S. J., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, P. A., **J. Coll. Interf. Sci.**, 286, 101, 2005.
- ATLURI, R.; HEDIN, N.; GARCIA-BENNETT, A. E.; **Chem. Mater.**, 20, 3857, 2008.
- AUGUSTO FILHA, V. L. S., WANDERLEY, A. F., SOUSA, K. S., ESPÍNOLA, J. G. P., FONSECA, M. G., ARAKAKI, T., ARAKAKI, L. N. H., **Coll. Surf. A**, 279, 64, 2006.
- AUGUSTO FILHA, V. L. S., **Sílicas modificadas com centros básicos de nitrogênio, enxofre e oxigênio como adsorventes para cátions metálicos**, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2007.
- BAGSHAW, S. A.; PROUZET, E.; PINNAVAIA, T. J., **Science**, 269, 1242, 1995.

BAI, L., HU, H., FU, W., WAN, J., CHENG, X., ZHUGE, L., XIONG, L. CHEN, Q., **J. Hazard. Mater**, 195, 261, 2011.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L., **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 10834, 1992.

BELLINE, J. B., **Sorção de lantanídeos em meio aquoso visando o estudo de rejeitos nucleares**, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

BRUNAUER, S., EMMET, P., TELLER, E., **J. Am. Chem. Soc.**, 60, 309, 1938.

BUI, T. X., CHOI, H., **Chemosphere**, 80, 681, 2010.

BUI, T. X., KANG, S-Y., LEE, S-H., CHOI, H., **J. Hazard. Mater**, 193, 156, 2011.

CARVALHO, T. E. M., FUNGARO, D. A., IZIDORO, J. C., **Quim. Nova**, 33, 2, 358, 2010.

CHAN, B. K. C., DUDENEY, A.W.L., **Miner. Eng.**, 21, 272, 2008.

CHOI, W. C., WOO, S. I. **J. Power Sources**, 124, 420, 2003.

CORMA, A. **Top Cat**, 4, 249, 1997.

DA'NA, E., SAYARI, A., **Desalination**, 285, 62, 2012.

DE BOER, J. H., LIPPENS, B.C., LINSEN, G.G., BROEKHOFF, J.C.P, **J. Coll. Interf. Sci.**, 21, 405, 1966.

EL-SAFETY, S.A., HANAOKA, T., MIZUKAMI, F., **Chem. Mater.**, 17, 3137, 2005.

FAN, J., YU, C., GAO, F., LEI, J., TIAN, B., WANG, L., LUO, Q., TU, B., ZHOU, W., ZHAO, D., ANGEW, **Chem. Int. Ed.** 42, 3146, 2003.

FARIAS, R. F.; AIROLDI, C.; **Quim. Nova**, 23, 88, 2000.

FEBRIANTO, J., KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., JU, Y-H., INDRASWATI, N., ISMADJI, S., J., **Hazard Mater**, 162, 616, 2009.

FERNANE, F., MECHERRI, M.O., SHARROCK, P., HADIOUI, M. LOUNICI, H., FEDOROFF, M., **Mater. Charact.**, 59, 554, 2008.

GUPTA, S. S., BHATTACHARYYA, K. G., **Adv. Coll. Interf. Sci.**, 162, 39, 2011.

SAKAI, H., MATSUOKA, S., ZINCHENKO, A. A., MURATA, S., **Colloid Surf. A**, 347, 210, 2009.

HO, Y. S., MCKAY G., **Water Res**, 34, 735, 2000.

HO, Y. S., MCKAY, G., **Trans I Chem E**, 77, 65, 1999.

HUO, Q. S.; LEON, R.; PETROFF, P. M.; STUCKY, G. D., **Science**, 268, 1324, 1995.

INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; KURODA, K. **Chem. Commun**, 680, 1993.

INSKEEP, W. P., BAHAM, J., **Soil Sci.**, 47, 3, 660, 1983.

JOSÉ, N. M., PRADO, L. A. S. A., **Quim. Nova**, 28, 281, 2005.

KABANOV, A. V., LEMIEUX, P., VINOGRADOV, S., ALAKHOV, V. **Adv. Drug Deliv. Rev.**, 54, 223, 2002.

KIBBE, A. H. **Handbook of Pharmaceutical Excipients**. American Pharmaceutical Association, Washington, 8, 368, 2000.

KIM, J. D., HONMA, I., **Electrochim. Acta**, 48, 3633, 2003.

KIM, J. M., SAKAMOTO, Y., HWANG, Y, K., KWON, Y. U., TERASAKI, O., PARK, S. E., STUCKY, G. D., **Phys. Chem. B**, 106, 2552, 2002.

KIM, J. M., STUCKY, G. D., **Chem. Commun.**, 1159, 2000.

KIM, S. S.; ZHANG, W.; PINNAVAIA, T. J., **Science**, 282, 1302, 1998.

KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., ROTH, W. J., VARTULI, J. C., BECK, J. S., **Nature**, v. 359, p.710-712, 1992.

KRUK, M., HUI, C. M., **Micropor. Mesopor. Mater.**, 114, 64, 2008.

LAGERGREN, S., **Handlingar** 24, 1, 1898.

LANGMUIR, I., **J. Am. Chem. Soc.**, 40, 1361, 1918.

LEYDEN, D. E., COLLINS, W. T., Silylated Surfaces, **Gordon Breach Sci**, New York, 1980.

LIU, X. Y.; TIAN, B. Z.; YU, C. Z.; GAO, F.; XIE, S. H.; TU, B.; CHE, R. C.; PENG, L.-M.; ZHAO, D., **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41, 3876, 2002.

LOH, W. Block Copolymer Micelles. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, Marcel Dekker, 2002.

LUKENS, W. W., JR.; SCHMIDT-WINKEL, P.; ZHAO, D.; FENG, J.; STUCKY, G. D., **Langmuir**, 15, 5403, 1999.

MARCUS, Y., Ion Solvation, **John Wiley and Sons Ltd**, 1985.

MCMANAMON, C., BURKE, A. M., HOLMES, J. D., MORRIS, M. A., **J. Coll. Interf. Sci.**, 369, 330–337, 2012.

MISRA, R. K., JAIN, S. K., KHATRI, P.K., **J. Hazard. Mater.**, 185, 1508, 2011.

MOHSEN-NIA, M., MONTAZERI, P., MODARRESS, H., **Desalination**, 217, 276, 2007.

MORISHIGE, K., TATEISHI, M., HIROSE, F., ARAMAKI, K., **Langmuir**, 22, 9220, 2006.

MULROY, A.; **Water Environ. Technol.** 13, 32, 2001.

MYERS, D., **Surfactant Science and Technology**, 2 ed. New York: VCH Publishers, 1992.

NAJAFI, M., YOUSEFI, Y., RAFATI, A. A., **Sep. Purif. Technol.**, 85, 193, 2012.

OLIVEIRA, F. J. V. E., **Híbridos inorgânico-orgânicos mesoporosos nanoestruturados**, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 2009.

OZCAN, A. S., GOK, O., OZCAN, A. **J Hazard Mater**, 161, 499, 2009.

OZKAYA, B., **J. Hazard. Mater.**, B129, 158, 2006.

PARK, M.; PARK, S. S.; SELVARAJ, M.; ZHAO, D.; HA, C-S.; **Micropor. Mesopor. Mater.**, 124, 76, 2009.

PASQUALI, R. C., CHIAPPETTA, D. A., BREGNI, C. **Acta Farm. Bonaerense**, 24, 2005, 610.

PATTERSON, J. M.; TSAI, S. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, MARK, H. F., BIKALES, N. M., OVERBEYER, C. G., MENGES, G., Eds., John Wiley & Sons Inc: New York, 1989, v. 14; SHACKELFORD, J. F.; *Introductions to Materials Science for Engineers*.

PAVIA, D., KRIZ, G. S., LAMPMAN, G. M., VYVYAN, J. R., **Introdução a Espectroscopia**, Cengage Learning, 2010.

PEARSON, R. G., Hard and soft acids and bases. **J. Am. Soc.** Washington DC, 85, 22, 3539, 1963.

PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A., **Adv Colloid Interface Sci**, 152, 2, 2009.

PROUZET, E.; COT, F.; NABIAS, G.; LARBOT, A.; KOOYMAN, P.; PINNAVAIA, T. J., **Chem. Mater.** 11, 1498, 1999.

RIVERA-JIMÉNEZ, S. M., MÉNDEZ-GONZÁLEZ, S., HERNÁNDEZ-MALDONADO, A., **Micropor. Mesopor. Mater**, 132, 470, 2010.

RODRIGUES-ALVES, C., ESQUENA, J., ARAMAKI, K., LOPES-QUINTELA, M. A., **Micropor. Mesopor. Mater**, 119, 338, 2009.

ROSTAMIAN, R., NAJAFI, M., RAFATI, A. A., **Chem. Eng. J.**, 171, 1004, 2011.

RYOO, R.; KIM, J. M.; KO, C. H.; SHIN, C. H., **J. Phys. Chem.**, 100, 17718, 1996.

SAEGUSA, T., **Pure & Appl. Chem.**, v. 67, n.12, p. 1965-1970, 1995.

SAKAY, H., MATSUOKA, S., ZINCHENKO, A. A., MURATA, S., **Colloid Surf. A**, 347, 210, 2009.

<sup>a</sup>SALES, J. A. A., PRADO, A. G. S. , AIROLDI, C., **Polyhedron**, 21, 2647, 2002.

<sup>b</sup>SALES, J. A. A., PRADO, A. G. S., AIROLDI, C., **J. Therm. Anal. Calorim.**, 70, 135, 2002.

SALES, J. A. A. ; AIROLDI, C. **J. of Non-Cryst. Solids**, 330, 142, 2003.

SALES, J. A. A.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C.; **Surf. Scien.** 590, 51, 2005.

SALES, J. A. A., PETRUCELLI, G. C., OLIVEIRA, F. J. V. E., AIROLDI, C. **J. Coll. Interf. Sci.**, 297, 95, 2006.

SANTOS, M. R. M. C., AIROLD, C., **J. Coll. Interf. Sci.**, 183, 416, 1996.

SHAHBAZI, A., YOUNESI, H., BADIEI, A., **Chem. Eng. J**, 168, 505, 2011.

SHEINDORF, C. H., REBHUN, M., SHEINTUCH, M., **J. Coll. Interf. Sci.**, 79, 136, 1981.

SILVA FILHO, E. C., **O polissacarídeo natural celulose quimicamente modificado no uso da remoção de cátions e termoquímica da interação na interface sólido-líquido**, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 2008.

SILVA, A. L. P., GERMANO, A. F. S., OLIVEIRA, V. V., ESPINOLA, J. G., FONSECA, M. G., ARAKAKI, L. N. H., **Colloids Surfs. Physicochem. Eng. Aspects**, 332, 144, 2009.

SILVERSTEIN, R. M., WEBMASTER, F. X., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6ª Ed, LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SIMONI, J. A., AIROLDI, C., VIEIRA, E. F. S., CESTARI, A. R., **Colloids Surf. A**, 166, 109, 2000.

SINGH, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., **Pure Appl. Chem.**, 57, 603, 1985

SOLLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHES, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J.; **Chem. Rev.**, 102, 4093, 2002.

SOUSA, A., **Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. 2006. 15 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 2006.



SOUSA, K. S., AUGUSTO FILHA, V. L. S., PINTO, V. H. A., FONSECA, M. G., ESPÍNOLA, J. P. S., ARAKAKI, L. N. H., **Quim. Nova**, 30, 3, 528, 2007.

STUCKY, G. D., HUO, Q., FIROUZI, A., CHMELKA, B. F., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 105, 3, 1997.

TANEV, P. T.; LIANG, Y.; PINNAVAIA, T. J., **J. Am. Chem. Soc.**, 119, 8616, 1997.

TEMKIN, M. J., PYZHEV, V., **Acta Physiochim. USSR**, 12, 217, 1940.

TRON ON, D.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S.; **Appl. Catal. A: Gen**, 222, 299, 2001.

ULAGAPPAN, N.; RAO, C. N. R.; **Chem. Commun.**, 2759, 1996.

VALLET-REGÍ, M., DOADRIO, A. L., SOUSA, E. M. B., DOADRIO, J. C., PARIENTE, J. P., IZQUIERDO-BARBA, I., **Solid State Ionics**, 172, 435, 2004.

VALLET-REGÍ, M., RAMILA, A., REAL, R. P., PEREZ-PARIENTE, J., **Chem. Mater.**, 13, 308, 2001.

VARTULI, J. C., SCHMITT, K. D., KRESGE, C. T., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., MCCULLEN, S. B., HELLRING, S. D., BECK, J. S., SCHLENKER, J. L. **Chem. Mater.**, 6, 2317, 1994.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Coluna de Leito Fixo**, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2008.

VOEGTLIN, A. C., RUCH, F., GUTH, J. L., PATARIN, J., HUVE, L. **Microporous Mater.**, 9, 95, 1997.

WAN NGAH, W. S., TEONG, L. C., HANAFIAH, M. A. K. M., **Carbohydrate Polymers**, 83, 1446, 2011.

WEBER, W. J., MORRIS J. C., **J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.**, 89, 31, 1963.

WU, F-C, TSENG, R-L, JUANG, R-S. **Water Res**, 35, 613, 2001.

XUE, X., LI, F., **Micropor. Mesopor. Mater.**, 116, 116, 2008.

YANAGISAWA, T., SHIMIZU, T., KIRODA, K., KATO, K., **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 63, 988, 1990.

YANG, P., ZHAO, D., CHMELKA, B. F., STUCKY, G. D., **Chem. Mater.**, 10, 2033, 1998.

YU, C., YU, Y., ZHAO, D., **Chem. Commun.**, 575, 2000.

YU, T.; ZHANG, H.; YAN, X. W.; CHEN, Z. X.; ZOU, X. D.; OLEYNIKOV, P.; ZHAO, D. Y. **J. Phys. Chem. B**, 110, 21467, 2006.

YUE, M. B., SUN, L. B., CAO, Y., WANG, Z. J., WANG, Y., YU, Q., ZHU, J. H., **Micropor. Mesopor. Mater.**, 114, 74, 2008.

ZHANG, W.; PAULY, T. R.; PINNAVAIA, T. J., **Chem. Mater.**, 9, 2491, 1997.

<sup>a</sup>ZHAO, D., HUO, Q., FENG, J., CHMELKA, B.F., STUCKY, G.D., **J. Am. Chem. Soc.**, 120, 6024, 1998.

<sup>b</sup>ZHAO, D.Y., YANG, P.D., MELOSH, N., FENG, Y.L., CHMELKA, B.F., STUCKY, G., **Adv. Mater.**, 10, 1380, 1998.

ZHAO, Y., GAO, Q., TANG, T., XU, Y., WU, D., **Mater. Lett.**, 65, 1045, 2011.