

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**SÍLICAS FUNCIONALIZADAS COM OCTADECILSILANO PELOS
MÉTODOS SOL-GEL E *GRAFTING***

RODRIGO BRAMBILLA

**Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Química**

**Porto Alegre
Março-2007**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Henrique pela orientação do trabalho e todos os ensinamentos.

Aos professores Dr. Carol H. Collins, Edílson V. Benvenuti e Michèle O. de Souza pela participação na banca examinadora.

À Prof. Dr. Márcia Gallas pelas contribuições valiosas no exame de qualificação.

À Dr. Márcia S.L. Miranda pelo trabalho em conjunto e a Braskem pelo financiamento do projeto.

Ao LNLS pelo financiamento e análises de SAXS.

Aos Professores Dr. Boris Chornik , Ray Frost, Zennis Rocha, Nádyá Pesce da Silveira, Griselda Galland e Fernanda Stedile pelas contribuições ao trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS pelas análises de SEM-EDX.

À Prof. Dr. Nara Regina de Souza Basso pela minha iniciação científica.

À Capes pela bolsa de mestrado, apoio fundamental para a realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas do laboratório K-106: Gilvan, Carol, Daniela, Adriano, Fernando, Fabiana, Angélica, Carlos, Paula, Douglas, Rubens, Maiara, Muriel, Larissa, Ariane, Eduardo, Sheila, Marlone, Marco, Renata e Cristiane pela amizade e toda ajuda prestada.

Aos colegas do laboratório K-102 pela amizade e jogos de futebol.

Aos colegas do laboratório K-110: Larissa e Thiago pela amizade.

Aos meus avós Erny e Irma pelo amor e incentivo dado em todos os momentos da minha vida.

À minha mãe Marlise, ao meu irmão Rafael, à Tati e Itamar pelo apoio, amor e amizade.

Aos meus tios e primos, Denise, Gerson, Ana Carolina, Amanda, Júnior, Aline e Andréia, principalmente à minha madrinha Marlene (Dada), minha prima Karina e primo Paulo pela grande amizade, amor e incentivo.

Aos meus amigos Luis e Candido pelo apoio e amizade.

À minha amada Luciane (Kika) pelo amor, carinho e atenção em todos os momentos.

SUMÁRIO GERAL

AGRADECIMENTOS	2
SUMÁRIO DE FIGURAS	6
SUMÁRIO DE TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	13
INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 1- PARTE EXPERIMENTAL	19
1.1 MATERIAIS UTILIZADOS	20
1.1.1 Reagentes	20
1.1.2 Solventes	20
1.1.3 Gases	20
1.1.4 Sistema para adsorção	21
1.1.5 Limpeza dos materiais	21
1.2 PREPARAÇÃO DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADAS	21
1.2.1 Método grafting	21
1.2.2 Método sol-gel	22
1.3 RECICLAGEM DO ETANOL	24
1.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADAS	25
1.4.1 Análise Elementar (CHN)	25
1.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	26
1.4.3 Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no Estado Sólido	26
1.4.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	27

1.4.5	Análise Termogravimétrica (TGA)	27
1.4.6	Análise Porosimétrica	27
1.4.7	Espectroscopia de Espalhamento de Laser	27
1.4.8	Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS)	28
1.4.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	28
1.4.10	Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)	28
1.4.11	Microscopia de Força Atômica (AFM)	29
1.5	APLICAÇÃO DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADAS NA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS	29
1.5.1	Análise instrumental	29
1.5.2	Curvas de calibração	29
1.5.3	Isoterma de adsorção de tolueno presente em água	30
1.5.4	Tempo de contato	30
1.5.5	Adsorção de tolueno presente em água	31
1.5.6	Tempo de exposição ao ar contaminado com tolueno	31
1.5.7	Aplicação em amostras reais	31
CAPÍTULO 2- SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADAS		33
2.1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
2.1.1	Sílicas naturais e sintéticas	34
2.1.2	A superfície da sílica	38
2.1.3	O método sol-gel	41
2.1.3.1	Introdução	41
2.1.3.2	Obtenção de sílica pelo método sol-gel	43
2.1.3.2.1	A formação do sol	43
2.1.3.2.1.1	O efeito estérico e indutivo do alcóxido precursor	48
2.1.3.2.1.2	A razão molar grupo alcóxido/água (R_w)	49
2.1.3.2.1.3	O catalisador (valor de pH)	49
2.1.3.2.1.4	O solvente	49
2.1.3.2.2	A gelificação	50

2.1.3.2.2.1 A teoria da percolação	50
2.3.2.2.2 Os modelos cinéticos de crescimento	51
2.1.3.2.3 O envelhecimento [2,15-17]	54
2.1.3.2.4 A secagem [2,15-17]	54
2.1.4 Sílicas funcionalizadas	55
2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
2.2.1 Teor de organosilano imobilizado	62
2.2.2 Natureza e estabilidade térmica das espécies de superfície	71
2.2.2.1 Natureza das espécies	71
2.2.2.2 Conformação das cadeias de octadecilsilano	83
2.2.2.3 Estabilidade térmica das sílicas funcionalizadas	94
2.2.3 Análise textural e morfológica	99
2.2.4 Reciclagem do etanol utilizado no método sol-gel	125
CAPÍTULO 3- AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADAS NA ADSORÇÃO DE POLUENTES AROMÁTICOS	128
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	129
3.1.1 Adsorção	129
3.1.2 Fatores que influenciam a adsorção	131
3.1.3 Adsorventes	132
3.1.4 Técnicas de pré-concentração de compostos orgânicos voláteis em ar e água	136
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	141
3.2.1 Análise de compostos aromáticos por DRS	141
3.2.2 Adsorção de tolueno presente em solução	142
3.2.3 Adsorção de tolueno no ar	149
3.2.4 Determinação de compostos aromáticos em amostras reais	150
CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES	152
4.1 CONCLUSÕES	153
REFERÊNCIAS	154

SUMÁRIO DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações envolvendo sílicas híbridas no período de 1997-2006. Fonte: banco de dados Web of Science.....	16
Figura 2. (a) Cristais de quartzo. (b) Sistema cristalino do quartzo.[7]	34
Figura 3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de: (a) alga diatomácea e (b) terra diatomácea. Adaptado da referência.[8].....	35
Figura 4 . Número de silanóis em função da temperatura de pré-tratamento para diferentes amostras de sílica.[14]	40
Figura 5. Teoria da percolação para um quadrado de grades. Neste caso, $p = 0,60$ (fração de sítios preenchidos pelas esferas).....	51
Figura 6. Curvas de adsorção de umidade para sílicas pirogênicas não funcionalizada e funcionalizada com grupos hidrofóbicos.[15].....	56
Figura 7. Isoterma de adsorção de ODS sobre a sílica tratada a 100 °C.	64
Figura 8. Espectro investigativo de XPS da amostra GR100.	66
Figura 9. XPS de alta resolução na região do Si (2p): 98 – 108 eV	68
Figura 10. Espectro de FTIR in situ na região de 4000-1500 cm^{-1} da sílica pirogênica tratada a 100 °C por 16h sob vácuo.	72
Figura 11. Espectros de FTIR in situ na região de 4000-1500 cm^{-1} da sílica pirogênica tratada nas temperaturas de: (a) 100 °C; (b) 200 °C; e (c) 450 °C, por 16 h sob vácuo.....	73
Figura 12. Espectros de FTIR in situ na região de 4000-1500 cm^{-1} das sílicas funcionalizadas com ODS pelo método grafting: (a) GR100; (b) GR200 e (c) GR450.	74
Figura 13. Espectro de FTIR na região de 4000-500 cm^{-1} da sílica SG2A obtida pelo método sol-gel. Pastilha em KBr.....	76
Figura 14. Espectro de NMR de ^{29}Si no estado sólido da sílica funcionalizada pelo método grafting GR100.	79
Figura 15. Espectros de NMR de ^{29}Si no estado sólido das sílicas sintetizadas com diferentes teores de ODS: (a) SG100; (b) SG50A; (c) SG10A e (d) SG0.	81
Figura 16. Espectros de NMR de ^{29}Si no estado sólido das sílicas sintetizadas com diferentes instantes de adição do ODS: (a) SG10C e (b) SG10A.	82

Figura 17. Espectro de FTIR na região de 3000-2800 cm^{-1} do reagente octadeciltrimetoxissilano.....	84
Figura 18. Espectro de FTIR na região de 3000-2800 cm^{-1} de: (a) ODS; (b) GR450 e (c) SG0. Resolução: 2 cm^{-1}	86
Figura 19. Espectro NMR de ^{13}C no estado sólido para a sílica SG50A.	89
Figura 20. Espectros NMR de ^{13}C no estado sólido das sílicas funcionalizadas:	90
Figura 21. Espectros NMR de ^{13}C no estado sólido para as sílicas:.....	91
Figura 22. Espectros NMR de ^{13}C no Estado Sólido para as sílicas:	92
Figura 23. Espectros NMR de ^{13}C no Estado Sólido para a sílica SG10A:	93
Figura 24. Termograma do sistema GR100. Atmosfera de N_2 . Rampa de 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$	95
Figura 25. Espectros de FTIR da sílica GR100. (a) temperatura ambiente e após tratamento térmico, sob vácuo por 1 h nas temperaturas: (b) 100 $^\circ\text{C}$; (c) 200 $^\circ\text{C}$; (d) 300 $^\circ\text{C}$ e (e) 400 $^\circ\text{C}$	96
Figura 26. Termograma da sílica SG10A. Atmosfera de N_2 . Rampa de 20 $^\circ\text{C/min}$	97
Figura 27. Imagens de SEM das sílicas: (a) SiO_2 (Wacker [®]) e (b) GR100. (Magnificação de 500 vezes)	99
Figura 28. Curvas de distribuição de tamanho de partícula para as sílicas: (a) SiO_2 (Wacker); (b) GR100; (c) GR200; (d) GR450 e (e) GR450(CH_3), determinadas por Espalhamento de Laser.....	100
Figura 29. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de grupos ODS.	104
Figura 30. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas híbridas com grupos OCS e ODS.....	106
Figura 31. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas híbridas obtidas em diferentes instantes de adição do ODS.	107
Figura 32. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para a sílica híbrida obtida sem e com o uso de terminador da reação sol-gel.	108
Figura 33. Curva de SAXS, plotada em termos de $\ln I \times q^2$, para o sistema SG0.....	109
Figura 34. Imagens de AFM das sílicas obtidas pelo método sol-gel: (a) SG100; (b) SG20A; (c) SG10A e (d) SG0.....	110

Figura 35 . Imagem de AFM na escala nanométrica do sistema híbrido sílica- ODS SG10A. No detalhe, imagem tridimensional das cadeias de ODS.	112
Figura 36. Imagens de AFM das sílicas híbridas obtidas pelo método sol-gel em diferentes instantes de adição de ODS: (a) SG10C e (b) SG10A.	113
Figura 37 Imagens de SEM das sílicas: (a) SG100; (b) SG20A; (c) SG10A; (d) SG5A; (e) SG2A e (f) SG0 (Magnificação de 15.000 vezes).	115
Figura 38. Imagem de SEM-EDX para a sílica funcionalizada pelo método sol-gel SG2A, com os 16 pontos selecionados para a análise.	116
Figura 39. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das sílicas: (a) SG10C; (b) SG10B e (c) SG10A (Magnificação de 5.000 vezes).	119
Figura 40. Imagens de SEM da sílica SG10C nos tempos de reação de: (a) 1 min; (b) 10 min; (c) 20 min; (d) 40 min e (e) 80 min (Magnificação de 15.000 vezes).	121
Figura 41. Influência do tempo de reação sol-gel na razão C/Si determinada por SEM-EDX.	122
Figura 42. Imagens de SEM das sílicas: (a) SG10A, obtida com agitação de 150 rpm; (b) SG10AD1, obtida com o uso do dispersor em 14.000 rpm e (c) SG10AD2, obtida com o uso do dispersor em 24.000 rpm (Magnificação de 15.000 vezes).	123
Figura 43. Imagens de SEM para as sílicas: (a) SG10A e (B) SG10AT, obtida com o uso de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ como terminador da reação sol-gel (Magnificação de 15.000 vezes).	125
Figura 44. Imagens de SEM para a sílica SG10A nos ciclos: (a) I; (b) III e (c) V. (Magnificação de 1.000 vezes).	127
Figura 45. Espectro de DRS no UV-vis (250-400 nm) do tolueno adsorvido sobre a sílica SG10A.	141
Figura 46. Isoterma de adsorção de tolueno em água para a sílica SG10A.	143
Figura 47. Efeito do tempo de contato na adsorção de tolueno em água para uma quantidade de 0,146 mmol de tolueno.	144
Figura 48. Capacidade de adsorção de tolueno em função do teor de carbono da sílica. ..	146
Figura 49. Capacidade de adsorção de tolueno em função da área específica da sílica.	147
Figura 50. Espectros de FTIR na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ da sílica híbrida:	148
Figura 51. Efeito do tempo de exposição da sílica SG10 à atmosfera contaminada com 0,2841 mmol de tolueno.	149

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 1 . Condições experimentais utilizadas nas sínteses das sílicas híbridas pelo método sol-gel.	24
Tabela 2. Linearidade e limites de detecção de tolueno das curvas de calibração para as sílicas avaliadas.	30
Tabela 3. Classificação das sílicas de acordo com Barby (apud Vansant et alli).[13]	36
Tabela 4. Propriedades físicas de sílicas pirogênicas e obtidas por via úmida.[13].....	37
Tabela 5 Aplicações de alguns organosilanos utilizados na funcionalização de sílicas. Adaptado da referência [13].	58
Tabela 6 Percentual de carbono das sílicas funcionalizadas com ODS pelos métodos grafting (GR) e sol-gel (SG).	63
Tabela 7. Percentual atômico de C, O e Si nas sílicas funcionalizadas com ODS pelos métodos grafting (GR) e sol-gel (SG).	67
Tabela 8. Percentual atômico de Si (2p), centrado em 102,0 eV nas sílicas funcionalizadas com ODS pelos métodos grafting (GR) e sol-gel (SG).	69
Tabela 9. Teor de recobrimento para as sílicas funcionalizadas pelo método grafting (GR).	70
Tabela 10. Razões entre as áreas da banda de silanóis isolados (3747 cm^{-1}) e a banda de referência interna (1867 cm^{-1}) antes (A_{3747}/A_{1867}) _i e após (A_{3747}/A_{1867}) _f a funcionalização das sílicas pelo método grafting.	75
Tabela 11. Atribuições das bandas do espectro da Figura 13.....	77
Tabela 12. Posições das bandas para os modos de estiramento $\nu(\text{C-H})$ para os grupos alquila C18 citadas na literatura.[61, 63].....	85
Tabela 13. Posição das bandas para os modos de estiramento $\nu_{(\text{C-H})}$ dos grupos alquila ODS para as sílicas funcionalizadas pelos métodos grafting e sol-gel.....	87
Tabela 14. Temperaturas máximas e as percentagens de perda do grupo ODS para as sílicas obtidas pelo método grafting e sol-gel.	98

Tabela 15. Distribuição de tamanho de partícula dos diversos tipos de sílicas em termos de d_{50} (μm), determinada por Espalhamento de Laser.	101
Tabela 16. Valores médios de rugosidade para algumas das sílicas obtidas pelo método sol-gel.	114
Tabela 17. Composição química das partículas de sílica de morfologia esférica ou lamelar, em termos de percentuais mássicos dos elementos, determinada por EDX, para a sílica SG2A.	117
Tabela 18. Distribuição de tamanho de partícula em termos de d_{50} (μm) das sílicas obtidas pelo método sol-gel em diferentes razões molares iniciais TEOS/ODS, determinada por Espalhamento de Laser.	118
Tabela 19. Distribuição de tamanho de partícula em termos de d_{50} (μm) das sílicas obtidas pelo método sol-gel em diferentes instantes de adição de ODS no meio reacional, determinada por Espalhamento de Laser.	120
Tabela 20. Distribuição de tamanho de partícula em termos de d_{50} (μm) das sílicas obtidas pelo método sol-gel em diferentes velocidades de agitação, determinada por Espalhamento de Laser.	124
Tabela 21. Recuperação do etanol e rendimentos para a sílica SG10A em cinco ciclos de reutilização no método sol-gel.	126
Tabela 22. Exemplos de processos comerciais de adsorção e adsorventes utilizados. Adaptado da referência [90]	133
Tabela 23. Aplicações de sílicas funcionalizadas como fases para adsorção seletiva de algumas substâncias.	135
Tabela 24. Comprimentos máximos de onda da banda B, para absorções no UV, de alguns compostos aromáticos.[119].....	142
Tabela 25. Valores relativos de adsorção de tolueno presente em água e hexano para os diferentes sistemas.	145
Tabela 26. Concentrações de compostos orgânicos aromáticos, determinadas para as amostras ambientais.	150

LISTA DE ABREVIATURAS

ODS- octadecilsilano ligado à sílica e reagente octadeciltrimetoxisilano

OTS- octadeciltriclorosilano

OCS- octiltriclorosilano

TMCS- trimetilclorosilano

TEOS- tetraetoxisilano

SG- sílica obtida por sol-gel.

GR- sílica funcionalizada por *grafting*

XPS- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

TGA- Análise Termogravimétrica

NMR- Ressonância Magnética Nuclear

FTIR- Infravermelho com Transformada de Fourier

SEM- Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX- Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão em Energia

SAXS- Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo

AFM- Microscopia de Força Atômica

RESUMO

No presente estudo, sílicas funcionalizadas com grupos octadecilsilano (ODS) foram obtidas pelas rotas de *grafting* e sol-gel. Na rota *grafting* foram variadas as temperaturas de pré-tratamento da sílica comercial na faixa de 100-450 °C. Na rota sol-gel, foram variadas as razões molares ODS: TEOS, o instante de adição do ODS e a velocidade de agitação da reação.

As sílicas foram caracterizadas em termos do teor de carbono, da natureza das espécies imobilizadas, da textura e morfologia pelas técnicas complementares de Análise Elementar (CHN), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Espectroscopia molecular no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C (NMR de ^{29}Si e ^{13}C), Adsorção de nitrogênio, Análise Termogravimétrica (TGA), Espalhamento de Laser (LLS), Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (SEM-EDX).

As sílicas funcionalizadas por *grafting* apresentaram teores de carbono determinados por CHN na faixa de 1,2-3,5 %, morfologia irregular e conformação de grupos ODS próxima ao estado líquido. Já as sílicas funcionalizadas por sol-gel, apresentaram teores de carbono na faixa de 5,0-53 %, combinação de morfologia esférica com lamelar e conformação de grupos ODS próximas ao estado cristalino.

A potencialidade das sílicas funcionalizadas como adsorventes de compostos aromáticos em amostras ambientais de água e ar foi avaliada.

ABSTRACT

In the present study, octadecylsilane-modified silicas were obtained by the grafting and the sol-gel methods. In the grafting route, silica pretreatment temperature was varied between 100 and 450 °C. In the sol-gel one, the following variables were evaluated: ODS:TEOS molar ratio, ODS addition time and stirring speed.

The resulting silicas were characterized in terms of carbon content, nature of the surface species, texture and morphology by a set of complementary techniques, namely: elemental analysis (CHN), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared spectroscopy with Fourier Transform (FTIR), ^{29}Si e ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{29}Si e ^{13}C NMR), nitrogen adsorption, thermogravimetric analysis (TGA), laser-light scattering (LLS), small angle X-ray scattering (SAXS), atomic force microscopy (AFM) and electron scanning microscopy combined with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX).

Chemically-modified silica by grafting presented low carbon content in the range of 1.2 – 3.5 wt.%, irregular morphology and ODS conformation groups close to the liquid state. Hybrid silica prepared by the sol-gel method showed carbon contents between 5.0 and 53.0 wt.%, combining spherical and lamellar morphology, and ODS groups conformation close to the crystalline state.

The potentiality of the chemically-modified silicas as sorbents for aromatic compounds was evaluated in environmental water and air matrices.

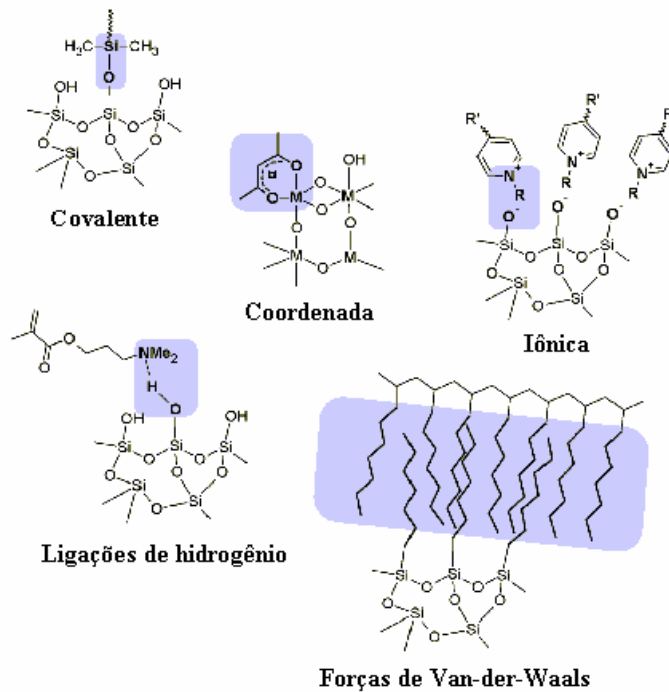
INTRODUÇÃO

As descobertas tecnológicas têm impulsionado a busca de novos materiais. Plásticos, cerâmicas e metais não são capazes de satisfazer plenamente necessidades tecnológicas em várias aplicações. Essa demanda pode ser parcialmente atendida pela mistura de materiais, cujos produtos resultantes apresentem propriedades superiores ou diferenciadas àquelas dos componentes puros. Exemplos disso podem ser encontrados em compósitos em que um material básico estrutural é incorporado a uma segunda substância (matriz), onde o primeiro normalmente é um componente inorgânico, de dimensões da faixa de micrômetros a milímetros, cuja heterogeneidade pode ser, muitas vezes, vista a olho nu. A homogeneidade é uma questão de dimensões entre os componentes, onde a solução reside na redução do tamanho das unidades inorgânicas ao mesmo nível das orgânicas, permitindo assim ajustar as propriedades dos materiais em nível molecular ou em escala nanométrica. Dessa forma, enquanto materiais compósitos lidam com constituintes macroscópicos, materiais denominados híbridos inorgânico-orgânicos utilizam blocos moleculares de diferentes composições.

O termo material híbrido é usado para diversos sistemas, varrendo uma ampla área de materiais, tais como polímeros de coordenação cristalinos altamente ordenados, compostos amorfos produzidos pelo método sol-gel, e materiais com ou sem interação química entre as unidades orgânicas e inorgânicas. Kichelbick define material híbrido como aquele que inclui duas porções misturadas na escala molecular.[1] Comumente, um desses compostos é de natureza inorgânica, e o outro, orgânica. Esse autor classifica os materiais híbridos em duas classes, de acordo com a natureza de interação entre as duas partes:

- (i) *Classe I*: materiais híbridos que apresentam interações fracas entre as duas fases, tais como forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas;
- (ii) *Classe II*: materiais híbridos que apresentam interação forte entre os componentes, como aqueles envolvendo ligações covalentes.

O Esquema 1 apresenta exemplos de materiais híbridos resultantes de diversos tipos de interação.



Esquema 1¹

O avanço no desenvolvimento de materiais híbridos deveu-se ao desenvolvimento do processo sol-gel por volta de 1930. Condições brandas de reações, muito próximas das condições de ambientais, controle e variedade de condições reacionais e estabilidade da ligação Si-C nos compostos formados são algumas das vantagens do processo sol-gel que garantiram, por sua vez, o avanço na produção de materiais híbridos. Os materiais híbridos inorgânico-orgânicos produzidos pelo processo sol-gel foram denominados de ORMOSIL (*organically modified silicates*), ORMOCER (*organically modified ceramics*), CERAMER (*ceramic polymers*) ou POLYCERAM (*polymeric ceramics*). Esses materiais visam combinar propriedades de grupos orgânicos e polímeros (funcionalização, facilidade de processamento a baixas temperaturas, durabilidade) com propriedades de materiais vítreos ou cerâmicos (dureza, estabilidade térmica e química), a fim de gerar materiais com propriedades novas e sinérgicas, inacessíveis de outra forma.[2]

Materiais híbridos à base de sílica são uma das classes mais importantes desses materiais, encontrando aplicações em química analítica e ambiental, catálise, polímeros,

¹ Traduzido da Referência 1.

corrosão, entre outras. O interesse pela pesquisa e desenvolvimento de sílicas híbridas nos últimos 10 anos pode ser estimado a partir de pesquisa no banco de dados *Web of Science*.²

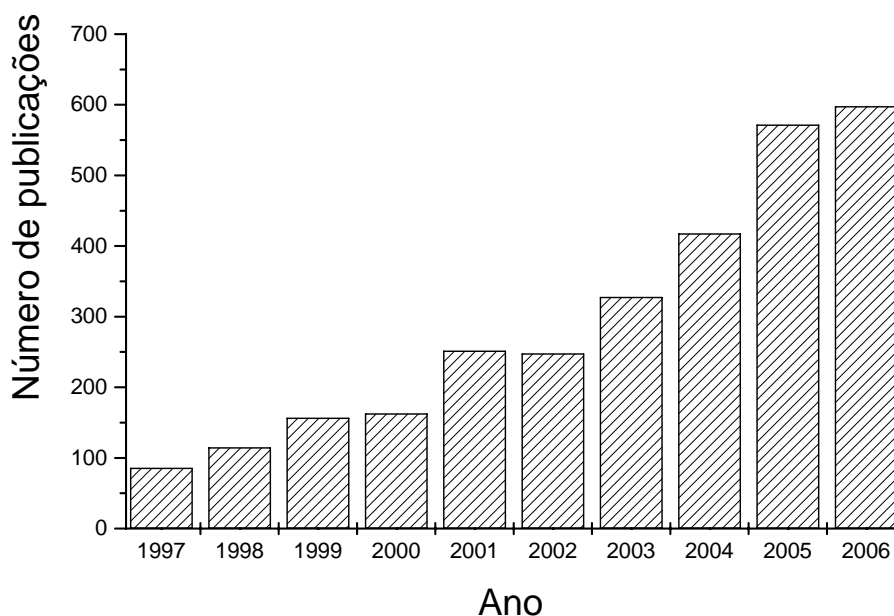


Figura 1. Número de publicações envolvendo sílicas híbridas no período de 1997-2006.
Fonte: banco de dados *Web of Science*.

De acordo com a Figura 1, pesquisas envolvendo sílicas híbridas vem crescendo nos últimos anos 10 anos, superando mais de 2.800 publicações. Dentre os materiais híbridos à base de sílica, aqueles que são modificadas com organosilanos representam uma classe bastante investigada, tendo em vista a estabilidade da ligação Si-C, bem como a versatilidade de ligantes, polares ou apolares, pequenos ou estericamente volumosos, que podem ser empregados.

A preparação de sílicas híbridas, em que a parte orgânica esteja ligada covalentemente ao substrato inorgânico (sílica), pode ser essencialmente realizada por

² Pesquisa realizada no banco de dados *Web of science*, disponível em <http://portal.isiknowledge.com/> e acessado em 12.01.2007.

*grafting*³ ou pelo método sol-gel. No primeiro caso, a superfície da sílica é funcionalizada através da reação entre os grupos silanóis do suporte e ligantes, tais como alcoxi, haleto ou hidreto do organosilano. No segundo caso, a sílica, contendo os grupos funcionais orgânicos é sintetizada através de reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício, produzindo a sílica (*bulk*), já contendo a parte funcional orgânica. As publicações, em sua grande maioria, exploram uma rota ou outra, onde as condições de síntese são as mais variadas, gerando produtos com características distintas. Pareceu-nos relevante investigar, comparativamente, qual o efeito da rota de preparação das sílicas híbridas nas características estruturais, texturais e morfológicas dos sólidos resultantes. Para tal, optou-se por grupos orgânicos de octadecilsilano, pela larga aplicação na confecção de fases reversas para cromatografia líquida de alta eficiência, e pela descoberta de novas aplicações em outras áreas tais como agentes em litografia,[3] em revestimento hidrofóbicos [4] e no desenvolvimento de adsorventes.[5]

Assim, o objetivo geral da presente dissertação foi investigar o efeito da rota de preparação de sílicas funcionalizadas nas características e propriedades de suportes catalíticos e fases de adsorção.

Os objetivos específicos foram:

- Correlacionar a rota de preparação e a textura e natureza das espécies geradas;
- Avaliar a influência da natureza do suporte na atividade catalítica em polimerização e nas propriedades dos materiais obtidos;
- Avaliar a potencialidade das sílicas híbridas na adsorção de poluentes aromáticos.

Os resultados de aplicação das sílicas híbridas como suporte catalítico foi bastante eficaz na preparação de catalisadores metalocênicos suportados ativos para polimerização de olefinas. Esses resultados não são apresentados aqui por estarem sendo submetidos sob forma de patente industrial com a Braskem S.A. Da mesma forma, a compatibilização desses materiais com polietileno comercial foi também investigada e encontra-se sob análise para fins de deposição de uma patente, também em conjunto com a Braskem S.A.

No presente manuscrito, o Capítulo 1, destinado à parte experimental dessa dissertação, descreve as condições de síntese, de análise instrumental para caracterização

³ Certos autores utilizam em Português o termo *enxerto*, para a tradução do termo *grafting*.

dos materiais, bem como os testes de avaliação de adsorção. O Capítulo 2 dá um panorama geral sobre sílicas, métodos de obtenção e funcionalização e discute os resultados pertinentes à caracterização estrutural, textural e morfológica das sílicas híbridas obtidas. No capítulo 3, encontra-se a discussão da capacidade desses sólidos na adsorção de compostos aromáticos. Finalmente, o último capítulo apresenta as principais conclusões extraídas nessa dissertação.

CAPÍTULO 1- PARTE EXPERIMENTAL

1.1 MATERIAIS UTILIZADOS

1.1.1 Reagentes

- Sílica pirogênica (Wacker HDKN20) - área específica: $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- Octadeciltrimetoxisilano (ODS) (Acros, 90% de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Octadeciltriclorosilano (OTS) (Aldrich, 95% de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Trimetilclorosilano (TMCS) (Aldrich, 90% de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Tetraetoxisilano (TEOS) (Merck, > 98% de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Hidróxido de amônio (Dinâmica, 25 % em amônia);
- Brometo de potássio (Nuclear, P.A., secado à $110 \text{ }^\circ\text{C}$);

1.1.2 Solventes

- Etanol (Merck, > 99,8% de pureza);
- Tolueno (Nuclear, 98,5% de pureza, destilado na presença de Na e benzofenona);
- Diclorometano (Nuclear 99,5 % de pureza, destilado na presença de P_2O_5);
- Solução de isoparafina (Braskem S.A.);
- Água purificada (destilada e deionizada utilizando um sistema Millipore 60);
- Metanol (Nuclear, > 98,5%);
- Ácido nítrico (Merck, P.A.).
- Acetona (Nuclear, PA).
- Tolueno (Nuclear, PA);

1.1.3 Gases

- Argônio (White Martins, N50 ultrapuro);

1.1.4 Sistema para adsorção

Os testes de adsorção foram realizadas em cartuchos de polipropileno (Supelco) de 10 mL. Filtros de 1 cm de diâmetro e diâmetro de poro de 10 μm (Supelco) foram colocados dentro dos cartuchos para o suporte das fases de sílica.

1.1.5 Limpeza dos materiais

Toda a vidraria utilizada nos experimentos de adsorção foi descontaminada através de imersão em solução 0,1 mol/L em HNO_3 por 8 h e lavada com água Milli-Q. As vidrarias não volumétricas foram secas em estufa a 200 °C por 2 h. As vidrarias volumétricas foram secas à temperatura ambiente.

1.2 PREPARAÇÃO DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADAS

As sílicas funcionalizadas foram preparadas por 2 métodos: funcionalização de sílica comercial pelo método de *grafting* e síntese de sílica híbrida através do método sol-gel.

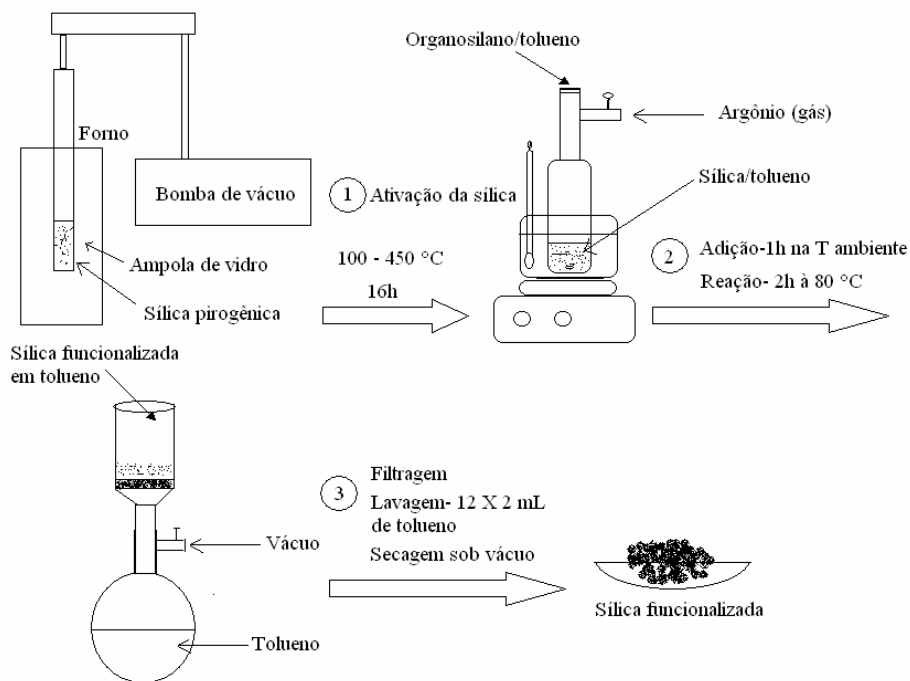
1.2.1 Método grafting

Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio utilizando a técnica de Schlenk.

Cerca de 2,0 g de sílica pirogênica (Wacker) foram tratadas termicamente em ampola de vidro na faixa de 100 - 450 °C por 16 h sob vácuo (10^{-5} bar). Em seguida, o sistema foi resfriado sob vácuo e a sílica transferida sob argônio para um tubo Schlenk para posterior uso (Esquema 2).

Em uma preparação típica de sílica funcionalizada, 0,67 mL (1,57 mmol) de octadeciltrimetoxisilano foi diluída em 10 mL de tolueno. A solução foi então introduzida com o auxílio de um funil de adição, a uma suspensão de 2,1 g de sílica (termicamente ativada) em tolueno sob agitação magnética na temperatura ambiente por 1 h. Em seguida,

a suspensão foi aquecida a 80 °C e mantida em reação por 2 h. Posteriormente, a suspensão foi transferida para um filtro de placa sinterizada, filtrada e lavada com 12 alíquotas de 2 mL de tolueno cada. A secagem da sílica foi efetuada através de vácuo.

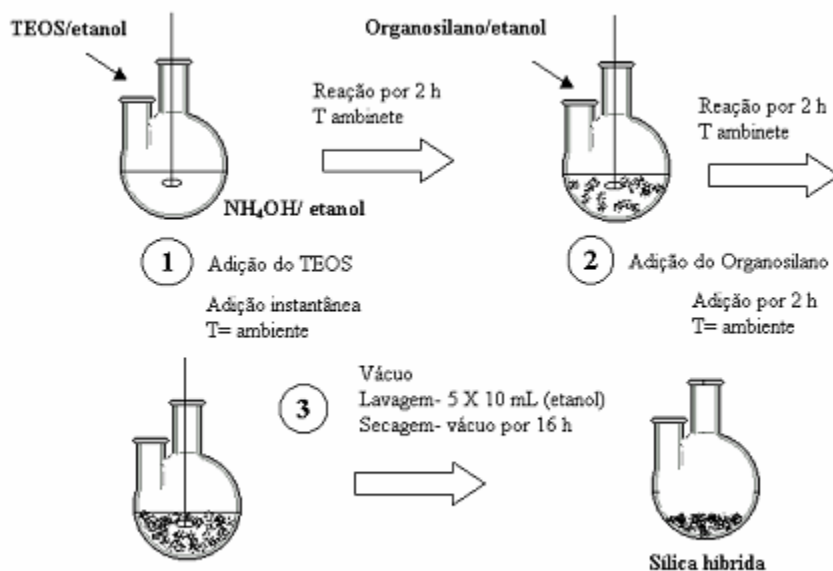


Esquema 2

1.2.2 Método sol-gel

Todas as manipulações foram realizadas ao ar. Em uma preparação típica (Esquema 3), 20 mL de uma solução de amônia foram diluídos em 100 mL de etanol e transferidos para um balão de duas bocas na qual alinhrou-se um agitador mecânico. A esta solução, sob agitação mecânica, com o auxílio de uma seringa, foram adicionados 5 mL de uma solução de TEOS em etanol (1:4 (v/v)). Após aproximadamente 10 min, iniciou a precipitação da sílica. A suspensão foi mantida sob agitação por 2h, quando

então, iniciou-se a adição, gota-a-gota, de uma solução contendo 1 mL (2,10 mmol) de octadeciltrimetoxisilano diluídos em 4 mL de etanol. O tempo de adição foi de 1 h e 45 min. Após a adição do organosilano, a mistura foi mantida sob agitação por mais 2 h. Posteriormente, a sílica foi seca sob vácuo e lavada com 5 alíquotas de 10 mL de etanol. A secagem final da sílica foi realizada sob vácuo por aproximadamente 16 h.



Esquema 3

Variáveis, como tempo inicial de adição do organosilano, razão molar TEOS/ organosilano, velocidade de agitação e uso de terminador da reação sol-gel foram avaliadas. A Tabela 1 apresenta as condições de síntese para os diversos sistemas híbridos obtidos, bem como os respectivos códigos associados a cada uma delas.

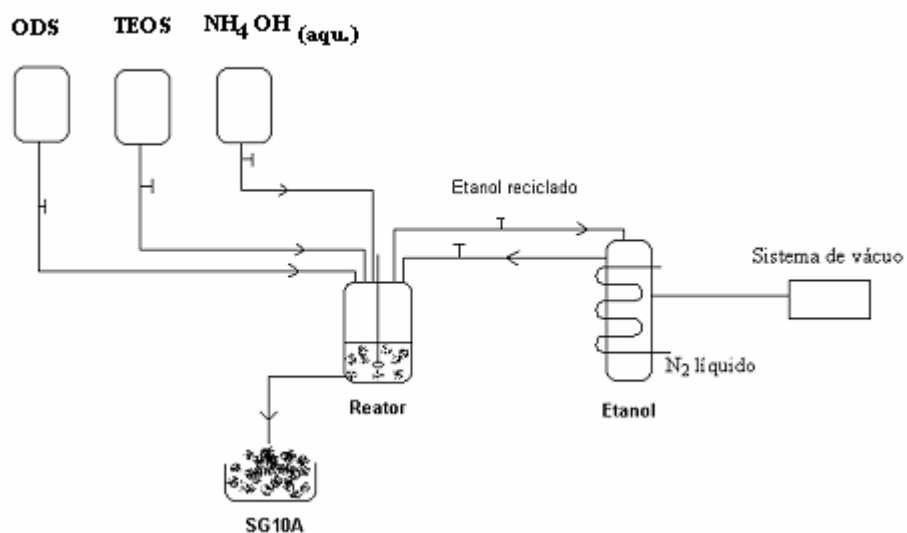
Tabela 1 . Condições experimentais utilizadas nas sínteses das sílicas híbridas pelo método sol-gel.

Sistema	n_{TEOS} (mmol)	n_{ODS} (mmol)	Instante de adição de ODS (h) *	Velocidade de agitação (rpm)
SG100	4,50	----	----	150
SG50A	4,50	0,10	2,0	150
SG20A	4,50	0,22	2,0	150
SG10A	4,50	0,45	2,0	150
SG10B	4,50	0,45	0,16	150
SG10C	4,50	0,45	0	150
SG10AD1	4,50	0,45	2,0	14.000
SG10AD2	4,50	0,45	2,0	24.000
SG10AT**	4,50	0,45	2,0	150
SG5A	4,50	0,90	2,0	150
SG2A	4,50	2,25	2,0	150
SG0	----	2,25	0	150

* : Considerando tempo zero na adição de TEOS. ** AT: adicionou-se 0,45 mol de TMCS com TEOS.

1.3 RECICLAGEM DO ETANOL

O sistema de reciclagem do etanol comercial utilizado no método sol-gel, na preparação da sílica híbrida SG10A, é mostrado no Esquema 4.



Esquema 4

A sílica híbrida SG10A foi seca à pressão reduzida através de um sistema de vidro tubo-a-tubo. O etanol recuperado apresentou um pH na faixa de 7-8 que foi elevado a 11 com a adição de 20 mL de solução aquosa de hidróxido de amônio, sendo subsequentelemente utilizado na reação posterior.

1.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADAS

As sílicas obtidas foram caracterizadas por um conjunto de técnicas complementares. A maioria das análises foram realizadas em equipamentos disponíveis na UFRGS. Para aquelas realizadas em outras Instituições, o local encontra-se descrito no texto.

1.4.1 Análise Elementar (CHN)

As análises de CHN foram realizadas em triplicata em um analisador Perkin Elmer M CHNS/O, modelo 2400. A massa de amostra utilizada para cada análise foi em torno de 2 mg.

1.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu, modelo 8300. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e com 4 cm^{-1} de resolução.

Para a análise de infravermelho *in situ*, pastilhas de 40-50 mg de sílica pirogênica (Aerosil[®]) foram preparadas com o uso de um pastilhador e uma prensa hidráulica manual. As pastilhas foram introduzidas em uma célula Pyrex com janelas de CaF_2 e ativadas na faixa de 100 - 450 °C por 16 h sob vácuo (10^{-7} bar). A funcionalização com o organosilano foi conduzida pela adição à pastilha de uma quantidade pré-calculada de octadeciltrimetoxisilano diluído em etanol, com base nos resultados da análise elementar (CHN).

Na análise das sílicas obtidas por sol-gel foram preparadas pastilhas de aproximadamente 2mm de espessura e 5mm de diâmetro. A diluição de cerca de 10% de amostra foi realizada com KBr.

1.4.3 Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no Estado Sólido

As amostras de sílicas funcionalizadas foram analisadas por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido no Departamento de Ciência dos Materiais da Universidade de McGill (Montreal, Canadá). As amostras foram colocadas em um rotor de zircônia e analisadas no equipamento Chemanetics CMX300 (300MHz). Foram utilizadas as estratégias de polarização cruzada (CP) e rotação em ângulo mágico (MAS) para obtenção de espectros com melhor qualidade. As amostras foram analisadas com velocidade de rotação 4000 Hz no ângulo mágico ($54^{\circ}44'$). O intervalo entre pulsos foi variado de 2 a 5 s e o tempo de contato, entre 2 e 4 ms. A frequência do ^{13}C e do ^{29}Si para polarização cruzada foi 75,3 e 59,5 MHz, respectivamente.

1.4.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas no Departamento de Física da Universidad de Chile (Santiago, Chile), à temperatura ambiente, em um equipamento Physical Electronics 1257, dotado de analisador hemiesférico e fonte com radiação não-monocromática (Al-K, 1486,6 eV), operando a 200 W. A energia de passo foi de 50 eV. O pó foi suportado sobre fita de cobre com dupla face e introduzida no equipamento através de uma câmara de transferência. A área analisada foi de aproximadamente 0,4 cm². Efeitos de carregamento da superfície (ca. 0,5 eV) foram corrigidos através do pico Si 2p da SiO₂ a 103,3 eV. Análise numérica dos picos foi realizada utilizando o programa Multipack, fornecido pelo fabricante, que avalia a área do pico e utiliza tabelas com fatores de sensibilidade para a análise quantitativa.

1.4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador Universal V2.6D (TA Instruments). As amostras foram aquecidas de 0 a 1000 °C em uma taxa de 20 °C/ min sob atmosfera de N₂ ou ar atmosférico.

1.4.6 Análise Porosimétrica

O equipamento utilizado nas análises porosimétricas foi um analisador ASAP 20 trabalhando com adsorção de N₂ (T= 77, 30K), disponível na Braskem (Pólo Petroquímico de Triunfo, RS). O pré-tratamento das amostras (100-200 mg) foi realizado sob vácuo (10⁻¹ bar) a uma temperatura de 100 graus por 48 h.

1.4.7 Espectroscopia de Espalhamento de Laser

As amostras de sílica foram analisadas por um analisador Malvern, modelo Mastersizer 2000 acoplado a um acessório Hydro 2000 UM (A), disponível na Braskem

(Pólo Petroquímico de Triunfo, RS). Para análise, as amostras foram diluídas isoparafina a uma concentração em torno de 0,10 % (v/v).

1.4.8 Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS)

As amostras foram analisadas por SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil). Amostras em pó foram acondicionadas perpendicularmente ao feixe de raios-X, em uma célula selada de aço inox com 1 mm de espessura e janelas de mica. As análises foram realizadas com Raios-X de comprimento de onda igual a 1,488 Å e a razão detector/canal igual a 0,158. Foram obtidos conjuntos de dados em alto e baixo ângulo, cujas distâncias detector-amostra são 672,48 e 2285,84 nm, respectivamente. Os dados coletados foram corrigidos pelo arquivo de homogeneidade do detector e normalizados levando-se em conta o decréscimo na intensidade do feixe de raios-X durante a análise.

1.4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6060 operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição de uma suspensão de sílica/etanol em um stub de alumínio e posterior metalização com ouro.

1.4.10 Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura-espectrômetro de energia dispersiva de raios X JEOL, modelo JSM 5800 operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição de uma suspensão de sílica/etanol em um stub de alumínio e posterior metalização com ouro.

1.4.11 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica Nanoscope IIIa[®] fabricado pela Digital Instruments Co., operando em modo contado e utilizando probes de nitreto de silício. Para o tratamento das imagens, o programa WS M 4.0 da Nanotec Eletronic S.L. foi utilizado. As amostras de sílica funcionalizada foram pastilhadas e fragmentadas para serem analisadas.

1.5 APLICAÇÃO DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADAS NA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS

1.5.1 Análise instrumental

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de UV/Vis acoplado a um acessório para operação em modo refletância difusa (DRS) Carrion 100 da Varian. Foram realizadas 32 varreduras na faixa de 200 a 800 nm. Para as análises, foi utilizado um porta amostra plástico discoidal (5 cm de diâmetro) composto por um anel de borracha de 1 cm de diâmetro e janelas de quartzo. Uma massa de 150 mg de sílica funcionalizada foi utilizada em cada análise.

1.5.2 Curvas de calibração

As curvas de calibração foram obtidas através da adição de teores crescentes de tolueno diretamente sobre as sílicas e tomando-se o valor das respectivas refletâncias para o comprimento de onda de 261 nm. Para o cálculo dos limites de detecção (LOD) foram utilizados os desvios padrões de 10 medidas de refletância para cada uma das sílicas funcionalizadas após a percolação de uma solução branco contendo 1 mL de acetona em 100 mL de água Milli-Q. Os desvios padrões foram divididos pelo coeficiente angular da respectiva curva de calibração e multiplicados por um fator 3.

A Tabela 2 apresenta dos valores de linearidade e limites de detecção de tolueno para as curvas obtidas com as sílicas avaliadas.

Tabela 2. Linearidade e limites de detecção de tolueno das curvas de calibração para as sílicas avaliadas.

Sílica	Linearidade	LOD ($\mu\text{g/g}$)
SiO ₂ (Wacker)	0,99499	1,6
GR200	0,99502	1,1
SG100	0,99816	1,3
SG10A	0,99855	1,8

1.5.3 Isotherma de adsorção de tolueno presente em água

A isoterma de adsorção de tolueno em água foi determinada para a sílica SG10A. Soluções aquosas de 100 mL com valores crescentes de tolueno foram percoladas pelos cartuchos contendo 150 mg da sílica funcionalizada SG10A. Toda a massa de sílica foi analisada por DRS para cada ponto após a percolação da solução pela fase.

1.5.4 Tempo de contato

Para a avaliação do efeito do tempo de contato na adsorção de tolueno presente em água para a sílica SG10A, uma solução aquosa de 10 mL contendo 15 μL de tolueno foi deixada em contato com 150 mg de sílica funcionalizada em diferentes tempos e então percolada pela fase para a subsequente análise do sólido por DRS.

1.5.5 Adsorção de tolueno presente em água

Soluções aquosas de 100 mL contendo 30 µL de tolueno e 1 mL de acetona foram percoladas pelos cartuchos contendo 150 mg de cada sílica. A determinação do valor relativo de adsorção de tolueno para cada sílica foi realizada através da análise por DRS dos 150 mg após a percolação da solução padrão.

1.5.6 Tempo de exposição ao ar contaminado com tolueno

30 µL de tolueno foi transferido para um frasco de 500 mL contendo 150 mg de sílica em um pequeno frasco âmbar. O frasco de 500 mL foi tampado e aquecido em banho-maria a 90 °C por 5 min até a evaporação completa do tolueno. Após o tempo de evaporação, a sílica foi deixada em exposição por mais 5 min. O procedimento descrito foi realizado para outros tempos de exposição e as sílicas funcionalizadas foram analisadas por Espectroscopia de Ultravioleta com Refletância Difusa (DRS).

1.5.7 Aplicação em amostras reais

Foram realizadas análises de compostos aromáticos totais em três tipos de água: água de rio, água da chuva e água de torneira. As amostragens foram todas realizadas com o auxílio de frascos de borosilicato de 500 mL. Os pontos de amostragem foram: Rio Tramandaí no Município de Tramandaí (29°59'41,6" S 50°11'2,14" W), Avenida São Pedro em Porto Alegre (RS) (30°0'47,63" S 51°11'41,99" W) para a água de chuva. A água de torneira foi coletada em laboratório de pesquisa do Instituto de Química da UFRGS. Todas as amostras foram previamente filtradas em filtro com 0,45 µm de porosidade antes do procedimento de pré-concentração e análise por DRS. As análises foram realizadas em triplicata.

As amostragens de compostos aromáticos no ar foram realizadas em dois pontos: em laboratório de pesquisas do Instituto de Química da UFRGS, que utiliza diariamente

tolueno (cerca de 2 L/dia) em reações e na Avenida São Pedro em Porto Alegre- RS (30°0'47,63" S 51°11'41,99" W). Uma massa de 150 g de sílica funcionalizada foi exposta ao ar por 24 h em ambos os locais e posteriormente analisada por DRS.

***CAPÍTULO 2- SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS
SÍLICAS FUNCIONALIZADAS***

2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Sílicas naturais e sintéticas

A sílica é o óxido de silício e possui fórmula geral $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Existem tanto sílicas naturais, como sílicas sintéticas, sendo que as sílicas naturais constituem 60 % (p/p) da crosta terrestre.[6]

As sílicas naturais apresentam-se em sua maioria na forma cristalina e constituem os minerais. As sílicas cristalinas possuem mais de oito arranjos polimórficos, onde o mais estável é o quartzo que constitui 95 % (p/p) das frações arenosas dos solos e possui uma estrutura hexagonal, conforme mostrado na Figura 2.[7]

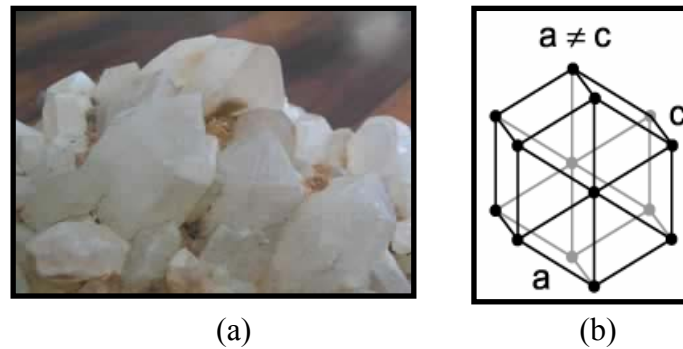
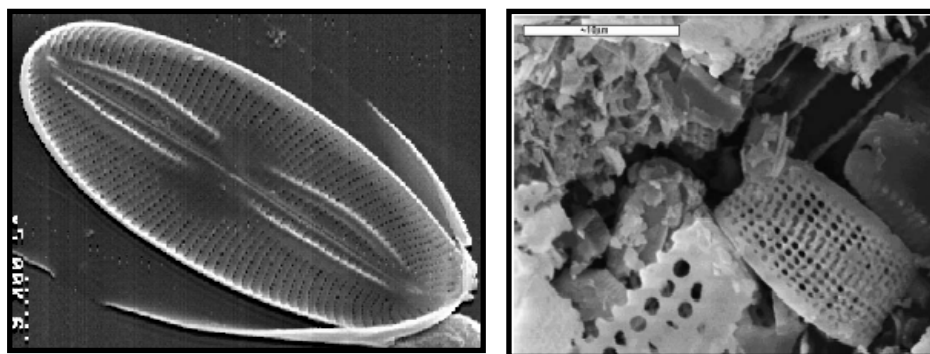


Figura 2. (a) Cristais de quartzo. (b) Sistema cristalino do quartzo.[7]

Além das sílicas naturais cristalinas, existem também sílicas naturais amorfas, tais como a opala, as terras diatomáceas, a sílica vítrea e a sílica biogênica, que é encontrada em quantidades traço em plantas como o arroz, o bambu e a cevada.[6] As terras diatomáceas são rochas sedimentares resultantes da fossilização das algas diatomáceas que são algas unicelulares encontradas em ambientes marinhos (vide Figura 3).[8]



(a)

(b)

Figura 3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de: (a) alga diatomácea e (b) terra diatomácea. Adaptado da referência [8].

As sílicas sintéticas foram desenvolvidas no século XX e, devido a sua elevada área específica, possuem mais aplicações em química que as sílicas naturais. Dentre as aplicações, podem ser citadas: recheios para colunas cromatográficas [9], fases para pré-concentração de metais [10] e poluentes orgânicos [11], agentes dessecantes e suportes para catalisadores [12].

A sílica sintética pode ser obtida por diversos métodos e, de acordo com a preparação, diversos tipos de sílica com características distintas podem ser obtidos. Um resumo dos tipos de sílica e suas características são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Classificação das sílicas de acordo com Barby (*apud Vansant et alli*).[13]

Sílicas coloidais (sílicas sóis)	Dispersões estáveis de discretas partículas de sílica amorfa.
Sílicas géis	Rede tridimensional de contínuas partículas de sílica coloidal.
<i>Hidrogéis</i>	Sílica gel em que os poros são preenchidos com o correspondente líquido (água).
<i>Xerogéis</i>	Gel obtido pela remoção do meio solvente e que resulta em uma compressão na estrutura e redução na porosidade.
<i>Aerogéis</i>	Uma forma especial de xerogel, na qual o líquido foi removido de uma forma em que não ocorra nenhum colapso ou mudança na estrutura.
Sílicas precipitadas	Feitas pela precipitação da solução de ácido silícico.
Sílicas pirogênicas	Sílicas obtidas em elevadas temperaturas.
<i>Aerosil</i>	Produtos da hidrólise em chama do SiCl_4 . São materiais com elevada pureza.
<i>Sílicas arco</i>	Sílicas obtidas pela redução de areias de alta pureza.
<i>Sílicas plasma</i>	Pós extremamente finos obtidos pela volatilização direta de areia em jato de plasma.

Sóis e géis de sílica são obtidos pelo método sol-gel através de reações de hidrólise e condensação a partir de silicatos de sódio ou de alcóxidos de silício em meio ácido ou básico. À medida que a condensação avança, redes tridimensionais de siloxano (Si-O-Si) vão sendo formadas e as partículas crescem de modo que a viscosidade do meio reacional aumenta, resultando em um gel, denominado hidrogel ou alcogel (se o solvente utilizado for um álcool). Xerogel é formado a partir do envelhecimento e secagem do hidrogel. Nesse caso, os poros sofrem um estreitamento devido às forças aplicadas pelo líquido. Se um alcogel é seco sob condições supercríticas, esse estreitamento de poros por forças de capilaridade inexistente, e obtém-se um aerogel. O processo sol-gel será posteriormente mais aprofundado no presente texto.

As sílicas precipitadas incluem uma vasta gama de sílicas dotadas de diferentes características estruturais, cujas rotas de preparação encontram-se patenteadas. De uma forma geral, sua síntese envolve coagulação e precipitação de soluções de ácido silícico (Si(OH)_4). As propriedades assemelham-se àquelas dos géis de sílica. No entanto, nesse tipo de sílica, as condições de preparação buscam evitar o crescimento do gel e acarretar a precipitação.

As sílicas pirogênicas são obtidas através da queima de SiCl_4 com H_2 e O_2 em uma chama, arco ou plasma. Nessa reação, água é gerada através da reação entre H_2 e O_2 , que reage com SiCl_4 formando a sílica e liberando HCl , que é evacuado no sistema. Independentemente do método de preparação, sílicas pirogênicas caracterizam-se por elevada pureza.

As propriedades físicas das sílicas são extremamente influenciadas pelo método de preparação. A Tabela 4 apresenta as principais propriedades dos diversos tipos de sílicas preparadas pelos métodos pirogênicos e por via úmida.

Tabela 4. Propriedades físicas de sílicas pirogênicas e obtidas por via úmida.[13]

Características	Sílicas pirogênicas		Sílicas obtidas via úmida		
	Aerosil	Sílica arco	Sílica precipitada	Xerogel	Aerogel
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	50-600	25-300	30-800	250-1000	250-400
d_{part} (nm)	5-50	5-550	5-100	3-20	3-20
d_{agreg} (μm)	-	2-15	1-40	1-20	1-15
δ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,2	2,2	1,9-2,1	2,0	2,0
V ($\text{mL}100\text{g}^{-1}$)	1000-2000	500-1000	200-2000	100-200	800-2000
d_p (nm)	-	-	>30	2-20	>25

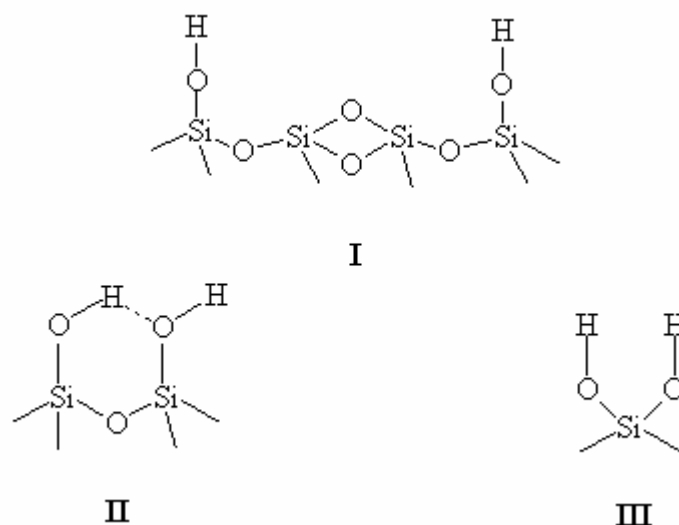
S_{BET} : área específica calculada pelo método BET; d_{part} : diâmetro da partícula; d_{agreg} : diâmetro do agregado; δ : massa específica; V: volume específico e d_p : diâmetro de poro.

As variações nas propriedades físicas entre os diversos tipos de sílicas são causadas por diferentes mecanismos em que partículas são agregadas e aglomeradas. O tamanho das partículas primárias, juntamente com a densidade e o grau de aglomeração e agregação, determina a porosidade e a área específica de superfície das sílicas.

A aglomeração em cadeia (*chain-like*) das partículas primárias nas sílicas Aerosil[®] resulta em uma estrutura não porosa. As sílicas Aerosil[®] são finamente divididas e não possuem superfície interna. Para as sílicas arco, as partículas primárias aglomeram-se para originar esferas. Devido ao denso empacotamento das partículas, essas esferas não são porosas. A área específica de superfície é equivalente à superfície externa das esferas. Por sua vez, os xerogéis e aerogéis são formados por aglomerados de partículas porosas.

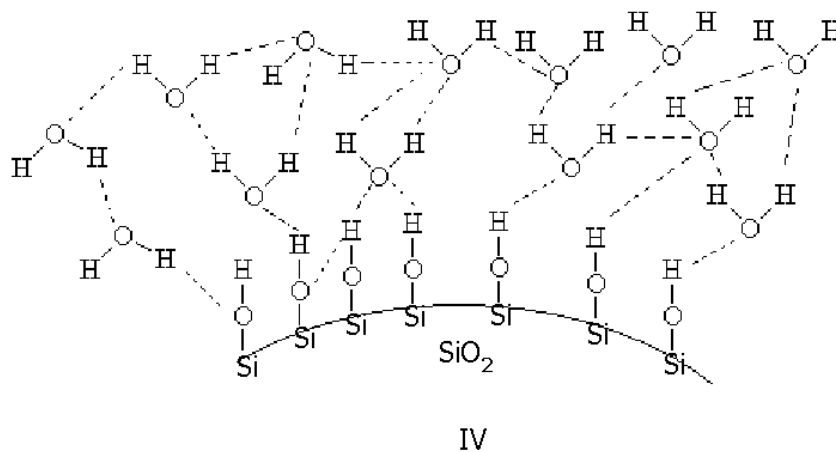
2.1.2 A superfície da sílica

A superfície da sílica é constituída por grupos Si-OH denominados de silanóis e estruturas Si-O-Si denominadas de siloxano. Os grupos silanóis podem ser classificados em três tipos: isolados (ou livres) (I), vicinais (II) e geminais (III).[13]

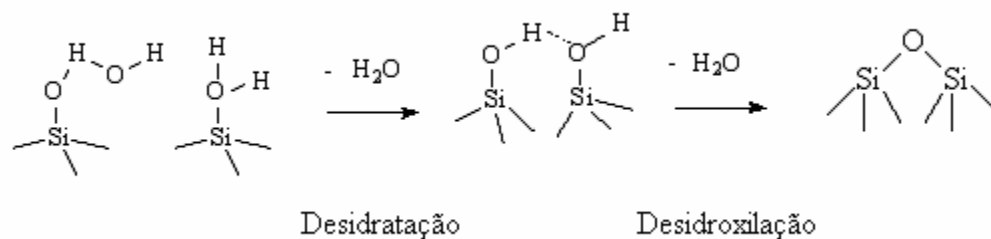


A superfície da sílica amorfa é desordenada, não apresentando uma distribuição regular dos grupos silanóis. À temperatura ambiente, a sílica encontra-se totalmente

hidroxilada, e nesse caso, é capaz de adsorver fisicamente água através de ligações de hidrogênio (IV).[13]



O aquecimento da sílica a temperaturas compreendidas entre 100 e 200 °C remove basicamente a água fisicamente adsorvida (*desidratação*). Acima dessa temperatura, inicia-se a condensação dos grupos silanóis, formando grupos siloxano e liberando água (*desidroxilação*), sendo que acima 800 °C, o processo torna-se irreversível, devido a rearranjos estruturais acarretados na rede cristalina [13] (Esquema 5).



Esquema 5

A densidade de grupos silanóis na superfície da sílica é denominada de número de silanóis (α_{OH}) e é normalmente expressa termos de número de grupos OH por área

(OH nm⁻²). O número de silanóis pode ser determinado por métodos físicos, através de técnicas espectroscópicas (troca isotópica monitorado por espectroscopia no infravermelho, por exemplo) ou térmicas, e por métodos químicos que são baseados na titulação da sílica com reagentes tais como organometálicos (trimetilalumínio, por exemplo), organoboranos ou organosilanos, por exemplo.[13] Nesse caso, o princípio é determinar o gás (hidrogênio ou metano, por exemplo) ou ácido clorídrico (no caso de moléculas-sonda contendo cloreto) liberados.

Zhuravlev, estudando uma centena de diferentes amostras de sílica, submetidas à troca isotópica com deutério ou água deuterada, e analisadas por espectrometria de massa, concluiu que na temperatura ambiente, α_{OH} é aproximadamente igual a 5,0 OH nm⁻², independentemente da origem ou das características texturais, tais como: área específica, tipos ou tamanho de poros ou empacotamento das partículas de sílica analisada. Zhuravlev chega a propor o valor de α_{OH} como sendo uma constante físico-química da sílica.[14]

A variação de α_{OH} em função da temperatura de pré-tratamento em vácuo para 16 amostras distintas de sílica amorfa é mostrada na Figura 4. As amostras diferem em termos de suas características estruturais e do método de síntese. A área específica ficou compreendida entre de 10 a 900 m² g⁻¹ e a porosidade variou dentro de uma larga faixa.[14]

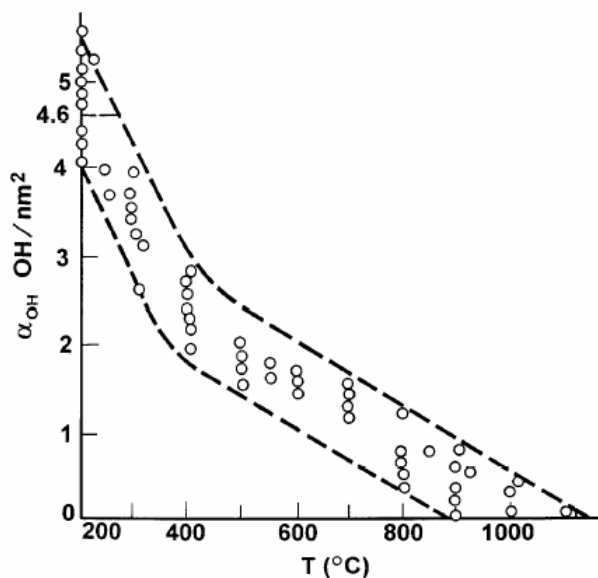


Figura 4 . Número de silanóis em função da temperatura de pré-tratamento para diferentes amostras de sílica.[14]

Pela análise da Figura 4, verifica-se que uma variação na temperatura de pré-tratamento das sílicas de 200 a 450 °C ocasiona uma redução no número de grupos OH na superfície de aproximadamente 3,5 a 1,5 OH nm⁻².

Cabe salientar que, levando em conta que esses grupos silanóis desempenham a função de sítios de imobilização ou de interação com reagentes, o tratamento térmico, ao determinar o número de grupos silanóis na superfície, influencia o teor e a natureza das espécies sobre a superfície da sílica.

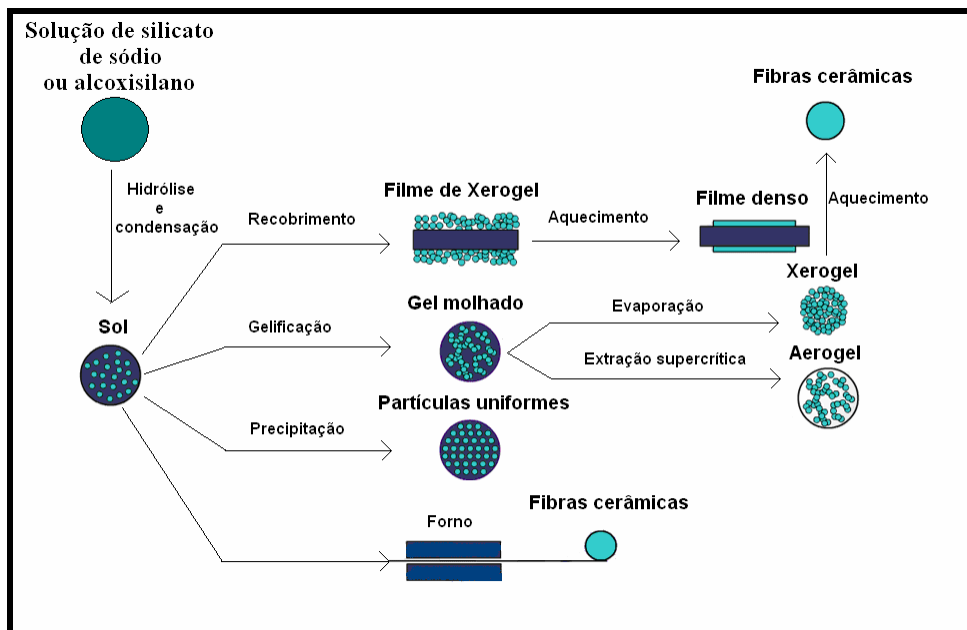
2.1.3 O método sol-gel

2.1.3.1 Introdução

O método sol-gel pode ser definido como o crescimento e agregação de partículas coloidais para formar um gel. Atualmente, essa definição vem sendo expandida para incluir todos os processos em fase líquida de preparação de materiais cerâmicos.[15]

O termo sol é usado para designar uma suspensão estável de partículas sólidas ou polímeros de tamanho coloidal em um líquido. O gel consiste de uma contínua rede sólida tridimensional formada por sós em um líquido. A gelificação (formação de géis) ocorre através da formação de ligações covalentes e é um processo irreversível.[15]

O Esquema 6 apresenta as diferentes rotas de vários materiais inorgânicos que podem ser obtidos via método sol-gel.



Esquema 6

Conforme Esquema 6, a formação de filmes (processo de recobrimento), fibras (processo de recobrimento, seguido de aquecimento) e partículas uniformes (processo de precipitação) são todos considerados métodos sol-géis, mesmo que o processo de gelificação do sol não ocorra.

O sol é obtido através de sucessivas etapas de hidrólise e condensação de silicatos de sódio ou alcoxissilanos em solução. Através do processamento do sol, pode-se obter materiais cerâmicos de diferentes formatos. Filmes finos de xerogéis podem ser produzidos a partir do alcóxido metálico em solução ou do sol através das técnicas de imersão (*dip-coating*) ou de depósito com rotação (*spin-coating*). Após a gelificação do sol, um gel é obtido. Através da secagem do gel, por evaporação do solvente, obtemos o material chamado de *xerogel*. Quando o gel é seco sob condições supercríticas, um material altamente poroso e de baixa densidade chamado *aerogel* é obtido. Materiais cerâmicos podem ser obtidos após tratamento do xerogel em altas temperaturas. Pós-cerâmicos ultrafinos e uniformes são formados por técnicas de precipitação, pirólise de *spray* e emulsão.

O método sol-gel possui as mais diversas aplicações como, por exemplo, vários tipos de revestimento, catalisadores e suportes para catalisadores, fibras cerâmicas, pós-eletrocerâmicos, vidros de alta pureza, etc.[2]

2.1.3.2 Obtenção de sílica pelo método sol-gel

Vários tipos de precursores podem ser usados para preparar sílicas pelo método sol-gel. Os precursores mais usados são as soluções aquosas de silicatos de sódio e alcoxisilanos. No presente manuscrito, será discutido apenas a obtenção de sílica a partir de alcoxisilanos.

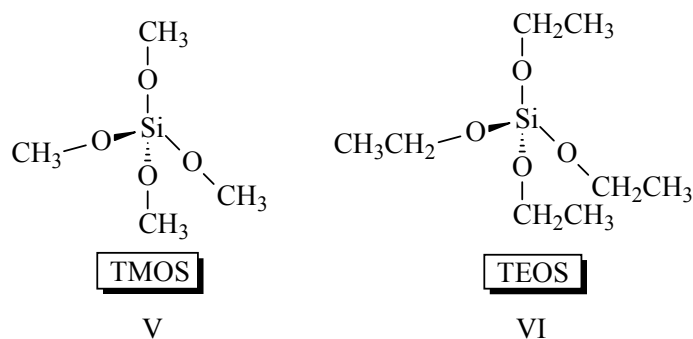
Comparando-se o átomo de silício com os átomos de metais de transição, o átomo de silício é menos eletropositivo e, portanto, menos susceptível ao ataque nucleofílico. Isso torna os compostos de silício relativamente estáveis e de fácil manipulação.[2]

O método sol-gel é composto de diversas etapas que serão subsequentemente discutidas: formação do sol, gelificação, envelhecimento e secagem.[2] Paralelamente será discutido, também, o processo de precipitação do sol, que ocorre na formação da sílica coloidal monodispersa no método desenvolvido por Stöber e foi utilizado no presente trabalho para a obtenção das sílicas híbridas pelo método sol-gel. A precipitação do sol também engloba o conceito mais geral de sol-gel que foi definido anteriormente.

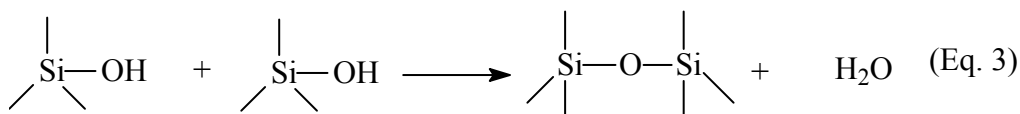
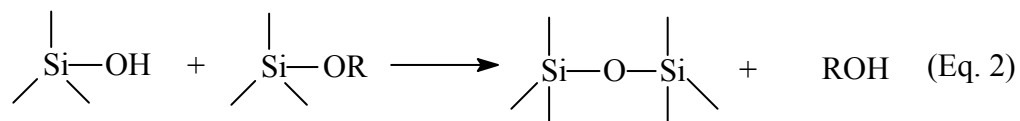
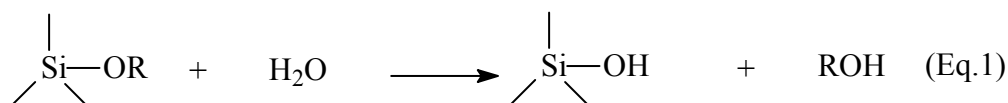
2.1.3.2.1 A formação do sol

Conforme mencionado anteriormente, o sol é uma dispersão estável de partículas sólidas ou polímeros de tamanho coloidal em um líquido. O tamanho das partículas do sol estão na faixa de 1 a 1000 nm.[16]

O sol é formado através de sucessivas etapas de reações de hidrólise e condensação de uma solução contendo o alcoxisilano. O alcoxisilano possui fórmula genérica $\text{Si}(\text{OR})_4$, onde R é um grupo orgânico. Dentre os alcoxisilanos, o tetrametoxisilano (V) e tetraetoxisilano (VI) são os mais utilizados.[17] Eles são usualmente conhecidos pelas siglas TMOS e TEOS, respectivamente.



As reações químicas durante o processo sol-gel podem ser formalmente descritas por três equações. As reações de hidrólise (Equação 1) são requeridas para gerar grupos silanóis a partir de grupos alcóxidos. A condensação pode acontecer através de dois mecanismos: via produção de álcool (Equação 2) ou água (Equação 3), como mostrado no Esquema 7.[15]



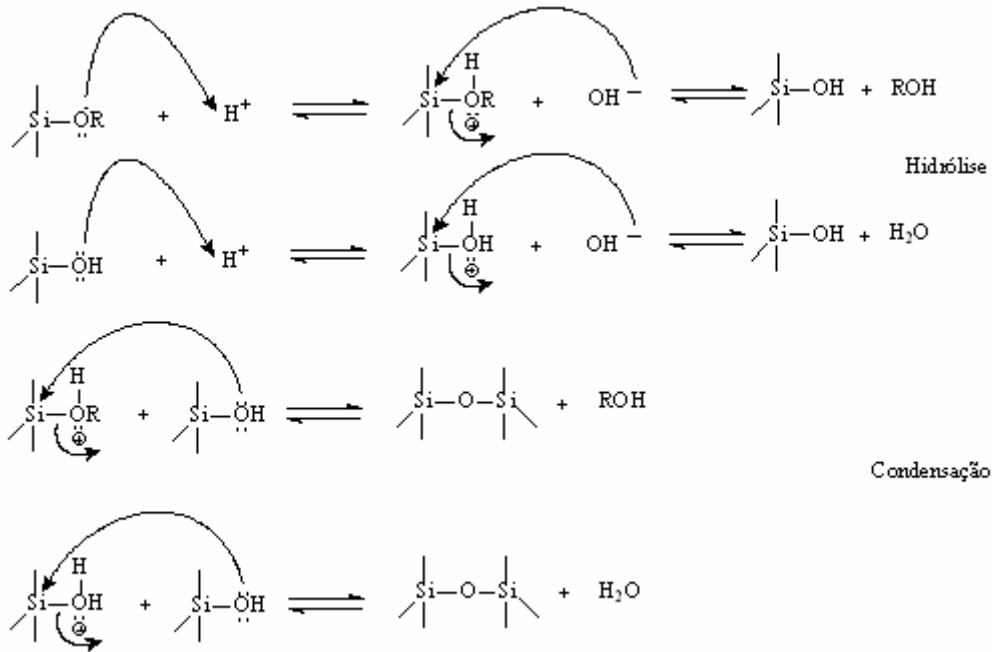
Esquema 7

Nas reações de hidrólise, tem-se a substituição do grupo alcóxido (OR) do alcóxido de silício, pelo grupo OH da molécula de água formando o grupo silanol (Si-OH) e um álcool. Nas reações de condensação, ocorre o ataque nucleofílico do grupo silanol do alcóxido de silício hidrolisado ao átomo de silício do alcóxido de silício, liberando álcool ou o ataque do nucleofílico do grupo silanol ao átomo de silício de outro grupo silanol, liberando água. As

reações químicas mencionadas ocorrem simultaneamente durante todo o processo de formação do sol, do gel e mesmo depois da formação do gel no envelhecimento da sílica. O processo de formação do sol encerra quando as partículas atingem um tamanho macroscópico. A partir desse instante, dependendo das condições de reação e, conseqüentemente, da estrutura das partículas do sol já formadas nas etapas iniciais da reação, a sílica pode ser formada quer por precipitação do sol, quer por gelificação dessas partículas através da formação de redes poliméricas tridimensionais.[2]

As reações de hidrólise e condensação dos alcóxissilanos somente ocorrem na presença de um catalisador ácido ou básico, e a escolha do tipo de catalisador é um dos principais fatores que influenciam primeiramente a estrutura do sol e então, a estrutura do gel ou do precipitado formado. Para a química da sílica, o termo ácido ou básico refere-se ao pH do ponto zero de carga (PZC) que é o pH onde todas as partículas de um óxido inorgânico são eletricamente neutras. O ponto zero de carga para uma solução contendo espécies Si-OH está entre 3 e 5. Abaixo desse valor de pH, ou seja, em condições ácidas, as espécies de silício possuem carga positiva e acima desse valor, ou seja, em condições básicas as espécies de silício possuem carga negativa.[2]

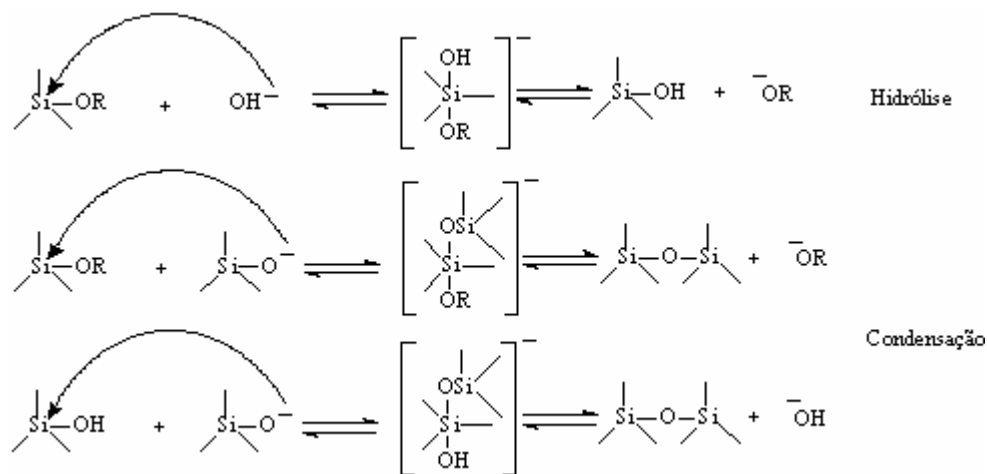
Se a catálise for realizada em meio ácido, as reações de hidrólise são mais rápidas que as reações de condensação e o mecanismo ocorre de acordo com o Esquema 8.



Esquema 8

Sob condições ácidas, o átomo de oxigênio de um grupo $\text{Si}-\text{OR}$ ou $\text{Si}-\text{OH}$ é protonado em uma etapa inicial rápida. Um bom grupo de saída é criado por protonação. Além disso, a densidade eletrônica no átomo de silício é reduzida, o que o torna mais susceptível ao ataque nucleofílico pela molécula de água nas reações de hidrólise ou pelo grupo silanol nas reações de condensação.

Se a catálise for realizada em meio básico, as reações de condensação são mais rápidas que as reações de hidrólise, e o mecanismo ocorre conforme ilustrado no Esquema 9.



Esquema 9

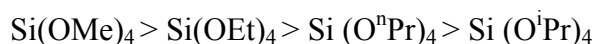
Sob condições básicas, as reações de hidrólise e condensação ocorrem segundo um mecanismo S_N2 . Na hidrólise, o grupo OH^- substitui o grupo OR^- e na condensação, o nucleófilo silanolato substitui o grupo OH^- ou o grupo OR^- .

Cabe salientar, que todos os mecanismos são, em princípio, reversíveis. Isso significa que as ligações Si-O-Si podem ser clivadas pelo OH^- , e os grupos silanóis podem reagir com álcool para formar grupos alcóxido (R-O-Si). O grau dessas reações vai depender enormemente das condições de reação.[2]

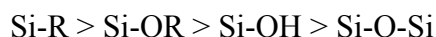
Com base nos mecanismos apresentados anteriormente, cabe discutir como os vários parâmetros experimentais de síntese influenciam as reações de hidrólise e condensação. São eles: o efeito estérico e indutivo do alcóxido utilizado, a razão molar grupo alcóxido/água, a natureza do catalisador (pH) e o solvente utilizado.

2.1.3.2.1.1 O efeito estérico e indutivo do alcoxisilano precursor

A estabilidade hidrolítica de alcoxisilanos é influenciada pelos fatores estéricos. Qualquer ramificação do grupo alcóxido ou aumento da cadeia abaixa a taxa de hidrólise dos alcoxisilanos. Isso significa que a taxa de reação diminui na seguinte ordem:



Os efeitos indutivos dos substituintes do átomo de silício são muito importantes porque eles estabilizam ou desestabilizam os estados de transição durante as reações de hidrólise e condensação. A densidade eletrônica do átomo de silício diminui na seguinte ordem :



Para a catálise em meio ácido, a densidade eletrônica do átomo de silício deve ser elevada porque a carga positiva do estado de transição é melhor estabilizada. Portanto, as velocidades de reação de hidrólise e condensação aumentam na mesma ordem que a densidade eletrônica. Já para a catálise em meio básico, um estado de transição negativamente carregado deve ser estabilizado. Neste caso, as velocidades de reação de hidrólise e condensação aumentam na ordem inversa à densidade eletrônica. Essas considerações possuem diversas conseqüências. Por exemplo, como a hidrólise e condensação procedem aumentando o número de substituintes OH e OSi, os átomos de silício tornam-se mais eletrofilicos (densidade eletrônica positiva). Isso significa que, em meio ácido, o Si(OR)_4 hidrolisa mais rapidamente que o $\text{Si(OR)}_{4-x}(\text{OH})_x$ ou que as espécies oligoméricas (com mais ligações Si-O-Si). O oposto ocorre em meio básico. Além disso, redes mais ramificadas (ou seja mais condensadas) são obtidas em meio básico e redes menos ramificadas (*chain-like*) em meio ácido, porque as reações sobre o átomo central de silício são favorecidas a elevados valores de pH e as reações sobre os átomos de silício terminais (átomos de silício com somente uma ligação Si-O-Si) são favorecidas a baixos valores de pH. Uma outra conseqüência importante dos efeitos indutivos é que organoalcoxisilanos do tipo RSi(OR)_3 são mais reativos que os correspondentes Si(OR)_4 em meio ácido e menos reativos em meio básico.

2.1.3.2.1.2 A razão molar grupo alcóxido/água (R_w)

A reação completa do processo sol-gel de tetraalcóxidosilanos implica que dois equivalentes de água ($R_w = 2$) sejam necessários para converter o Si(OR)_4 para SiO_2 . Quatro equivalentes de água ($R_w = 1$) são necessários para a hidrólise completa do Si(OR)_4 se a condensação não acontecer. O aumento do teor de água, ou seja, diminuição de R_w , favorece a formação de grupos silanóis em relação a grupos Si-O-Si. Como regra geral, se $R_w \gg 2$, a reação de condensação será favorecida e se $R_w \leq 2$ a reação de hidrólise será favorecida. O R_w e a natureza do catalisador utilizado são fatores que influenciam significativamente as propriedades da sílica resultante.

2.1.3.2.1.3 O catalisador (valor de pH)

As reações sol-gel de alcóxidosilanos são tipicamente catalisadas por ácidos ou bases. Como discutido anteriormente, os mecanismos de reações para catalisadores ácidos e bases são bastante diferentes. Além disso, as reações de hidrólise e condensação possuem diferente dependência com o pH. A taxa mínima de reação de hidrólise ocorre em um $\text{pH} = 7$ e para a condensação, em torno de 4,5. Então, o pH é um parâmetro decisivo para as taxas relativas de hidrólise e condensação do Si(OR)_4 . Como já mencionado, em condições ácidas, a hidrólise é favorecida e a reação de condensação é a etapa determinante e em condições básicas a condensação é favorecida e a hidrólise é a etapa determinante.

2.1.3.2.1.4 O solvente

O solvente é importante para homogeneizar a mistura de reação, especialmente no início da reação. A polaridade, o momento dipolar, a viscosidade e o comportamento prótico ou aprótico do solvente influenciam a velocidade de reação e, conseqüentemente, a estrutura do material final obtido.

Os solventes polares, e particularmente os solventes próticos (água, álcoois, formamida), estabilizam as espécies polares de silício como $[\text{Si(OR)}_x(\text{OH})_y]_n$ através de

ligações de hidrogênio; solventes não polares (tetraidrofurano, dioxana) são geralmente usados para organotrialkoxisilanos ou sistemas incompletamente hidrolisados.

2.1.3.2.2 *A gelificação*

A gelificação é o processo na qual ocorre a formação da rede tridimensional contínua formada pela aglomeração das partículas oligoméricas presentes no sol. O ponto de gelificação ou tempo de gelificação do sol pode ser definido como o ponto onde ocorre o aumento brusco da viscosidade do sistema e o gel elástico formado cobre todo o espaço que era inicialmente ocupado pela solução de partículas do sol.[17] Como não há uma energia que pode ser mensurada, não é possível definir com precisão o ponto onde as partículas do sol mudam da forma líquida para o gel elástico.[16] Sacks e Sheu desenvolveram um dos métodos mais precisos para a medida do tempo de gelificação. Esse método é baseado na resposta viscoelástica como uma função da taxa de cisalhamento.[18]

Uma maneira qualitativa para a determinação do ponto de gelificação é virar de boca para baixo o recipiente de reação que contém o sol. Antes do ponto de gelificação, o líquido poderá escoar para fora recipiente. Após o ponto de gelificação, todo o líquido é retido no corpo do gel e então, não deverá escoar para fora do recipiente.[2]

Um grande número de investigações mostrou que o tempo de gelificação muda significativamente com a química do processo sol-gel.[17]

Existem basicamente duas teorias que explicam de modo satisfatório o processo de gelificação para a produção de sílica: a teoria da percolação e os modelos cinéticos de crescimento.[17]

2.1.3.2.2.1 *A teoria da percolação*

A teoria da percolação parte do pressuposto que as partículas de sílica crescem por agregação até elas colidirem para resultarem em *clusters* de partículas. Os *clusters* tornam-se maiores por repetidas colisões. Segundo essa teoria, o gel é obtido quando a última ligação entre dois *clusters* de grande tamanho é formada. A Figura 5 ilustra a percolação em duas dimensões.

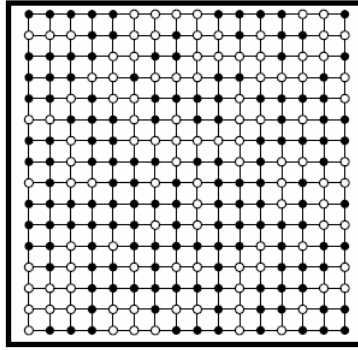


Figura 5. Teoria da percolação para um quadrado de grades. Neste caso, $p = 0,60$ (fração de sítios preenchidos pelas esferas).

Iniciando-se com as grades vazias, as esferas pretas que representam as partículas do sol vão sendo colocadas aleatoriamente nas intersecções das linhas de grade. A fração de sítios preenchidos é designada por p . Se dois sítios vizinhos são preenchidos, eles receberão uma ligação química. Esse processo, chamado percolação por sítios, produz *clusters* de consideráveis tamanhos. À medida que um número maior de sítios é preenchido, o tamanho médio de *clusters* aumenta. Na Figura 4, há uma grande distribuição de tamanho de *clusters*, mas nenhum deles cruza o espaço que o contém. Quando esse tipo de cluster é formado, ocorre a gelificação. Nesse instante, p é designado como p_c . No entanto, no ponto de gelificação, certo número de *clusters* não ligados está ainda presente. Esses *clusters* são muito importantes no processo de envelhecimento dos géis.[19]

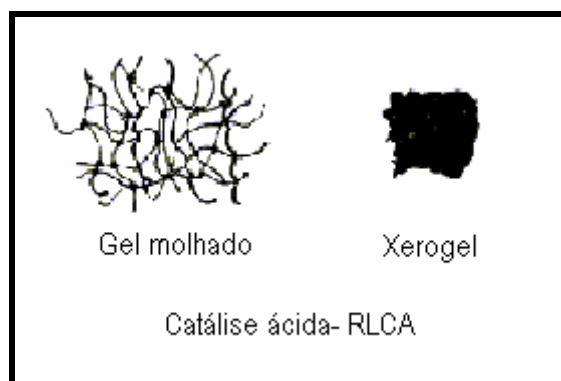
A ligação que resulta na formação do *cluster* de extensão não é diferente das outras ligações previamente formadas, ou seja, a gelificação não é um evento termodinâmico especial.

2.3.2.2.2 Os modelos cinéticos de crescimento

Uma descrição alternativa para o processo de gelificação é dada pelos modelos cinéticos de crescimento. Eles explicam as diferenças microestruturais da sílica causadas pela mudança nas condições reacionais. Dependendo dessas condições, o crescimento das partículas deve ocorrer predominantemente por condensação de *clusters* com monômeros ou

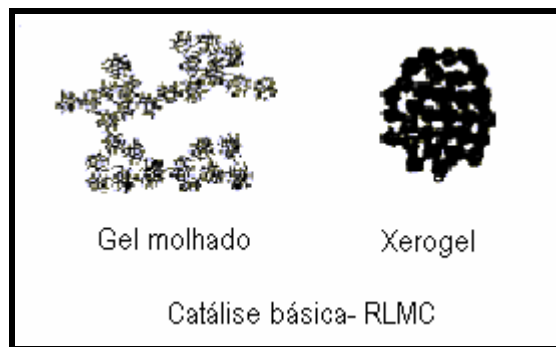
com outros *clusters*. Nos modelos cinéticos, o termo *cluster* é utilizado como equivalente tanto a partículas como a espécies oligoméricas.[17]

Conforme discutido anteriormente, em meio ácido, a hidrólise de alcoxisilanos é muito mais rápida que a condensação. Visto que todas as espécies são hidrolisadas nos estágios iniciais de reação, elas podem condensar para formar pequenas espécies oligoméricas (*clusters*) com grupos Si-OH. Sob essas condições, as reações sobre os átomos de silício terminais são favorecidas por razões eletrônicas, o que resulta em uma rede polimérica pouco ramificada, com pequenas partículas e pequenos poros (géis poliméricos). Esse modelo é chamado *Limitação por reação com agregação de clusters (RLCA)*. A estrutura do gel formado é mostrada no Esquema 10.



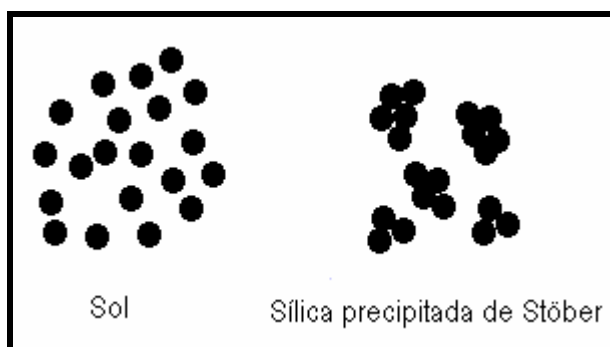
Esquema 10

Em meio básico, as espécies hidrolisadas são rapidamente consumidas pela reação com clusters existentes devido à rápida velocidade das reações de condensação. Além disso, a taxa de clivagem hidrolítica das ligações Si-O-Si terminais é muito mais elevada que em meio ácido o que garante a disponibilidade de monômeros. Sob essas condições, as reações sobre os átomos de silício terminais das unidades oligoméricas são favorecidas por razões eletrônicas, o que resulta em uma rede polimérica altamente ramificada, com grandes partículas e grandes poros (géis coloidais). Esse modelo é chamado *Limitação por reação com crescimento monômero-cluster (RLMC)*. A estrutura do gel formado é mostrada no Esquema 11.



Esquema 11

Nas condições de reação utilizadas por Stöber [20], ou seja, elevado pH (amônia como catalisador), etanol como solvente e grande excesso de água, as partículas primárias são formadas e crescem, por nucleação, até um determinado tamanho. No entanto, as partículas amadurecem por meio de um ordenado processo de agregação para formar um precipitado de partículas esféricas de tamanho uniforme. A estrutura do precipitado formado é mostrada no Esquema 12.



Esquema 12

A precipitação pode ser diferenciada da gelificação pelo fato de que na precipitação, as partículas formadas ocupam apenas uma parte do volume ocupado pelo solvente dentro

do recipiente de reação, enquanto que na gelificação, o gel formado ocupa todo o espaço do recipiente e o solvente é totalmente retido pelo gel no interior de seus poros.[15]

2.1.3.2.3 O envelhecimento [2,15-17]

As reações químicas do processo sol-gel não terminam na gelificação. Rearranjos estruturais continuam a acontecer, por certo tempo, dentro do interior dos poros do gel molhado. Esse fenômeno aumenta a dureza do gel e é conhecido como envelhecimento. O envelhecimento é atribuído a diversos fatores, tais como: a condensação de partículas oligoméricas no interior dos poros, condensação de grupos Si-OH ou S-OR da rede do gel com conseqüente retração da mesma e expulsão do líquido dos poros e a redissolução e deposição de partículas de regiões termodinamicamente menos favoráveis para mais favoráveis.

2.1.3.2.4 A secagem [2,15-17]

A secagem do gel molhado é realizada por evaporação do solvente presente no interior dos poros. O processo de secagem pode ser dividido em três estágios.

No primeiro estágio, conhecido como período de taxa constante, o gel retrai devido à perda do líquido por evaporação, e a interface líquido-vapor permanece na superfície externa do gel.

No segundo estágio, que inicia quando o gel já está suficientemente rígido e não mais retrai, a interface líquido-vapor retorna para o interior dos poros do gel. Não obstante, um filme líquido contínuo permanece na parede dos poros, ou seja, a maior parte do líquido ainda evapora da superfície externa do gel. Aqui, a tensão no gel torna-se tão grande que a probabilidade de colapso é mais elevada.

No terceiro estágio, o filme líquido é rompido e, eventualmente, o líquido que está em cavidades isoladas pode sair por difusão gasosa.

Dois processos estão relacionados ao colapso da rede do gel. O primeiro é o colapso ocasionado pelo gradiente de pressão resultante da retração da rede do gel. O segundo é o

colapso ocasionado nas paredes entre os poros de diferentes tamanhos devido à tensão desigual aplicada.

Por essas razões, xerogéis são usualmente obtidos quando os géis molhados são secados por métodos convencionais. Por esses métodos, o colapso da rede do gel não pode ser evitado.

Os aerogéis são obtidos quando os métodos de secagem utilizados substituem os poros dos géis molhados por ar, não ocorrendo assim, alteração na estrutura da rede ou volume do gel, nos caso, sob condições supercríticas.

2.1.4 Sílicas funcionalizadas

Dentre os diversos materiais híbridos inorgânico-orgânicos à base de sílica encontram-se aqueles na qual o grupamento orgânico está ligado covalentemente à superfície da sílica. Os métodos para obtenção desses materiais são genericamente denominados na literatura como métodos de modificação química ou funcionalização. Modificando-se a superfície da sílica, consegue-se uma combinação entre as propriedades mecânicas e estruturais do substrato de sílica com a capacidade de interações físicas e químicas específicas das moléculas modificadoras.[13]

Diversos tipos de sílica com características distintas, podem ser obtidas de acordo com a rota sintética utilizada. Por exemplo, através da modificação química ou funcionalização da superfície da sílica, a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade pode ser variada.[15] A Figura 6 mostra as curvas de adsorção de vapor d'água da sílica pirogênica Aerosil não modificada e modificada com grupos hidrofóbicos.

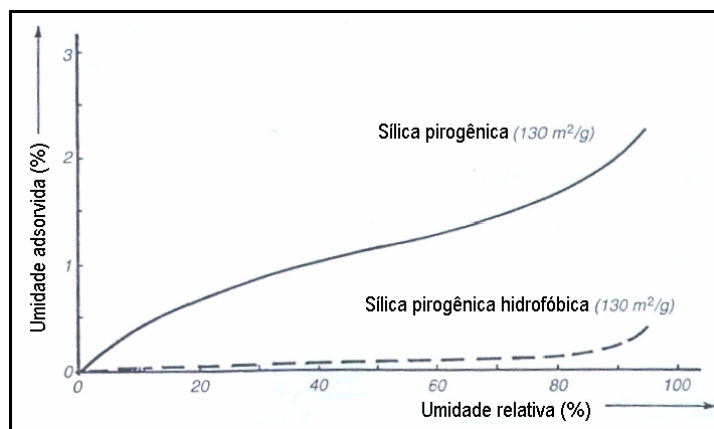


Figura 6. Curvas de adsorção de umidade para sílicas pirogênicas não funcionalizada e funcionalizada com grupos hidrofóbicos.[15]

Na Figura 6 observam-se as diferenças nas capacidades de adsorção de umidade entre as sílicas não modificada e modificada com grupos hidrofóbicos. Verifica-se que essa possui uma menor capacidade de adsorção de umidade, fato esse justificado pela natureza hidrofóbica dos grupos na superfície.

Dentre os compostos orgânicos mais utilizados para a funcionalização da superfície da sílica, destacam-se os organosilanos. Esses possuem a vantagem em relação aos outros compostos por terem a possibilidade de formarem ligações químicas por diversos mecanismos.[13] O Esquema 13, adaptado da referência [21], apresenta a estrutura química de alguns organosilanos que podem ser utilizados para a funcionalização de sílicas.

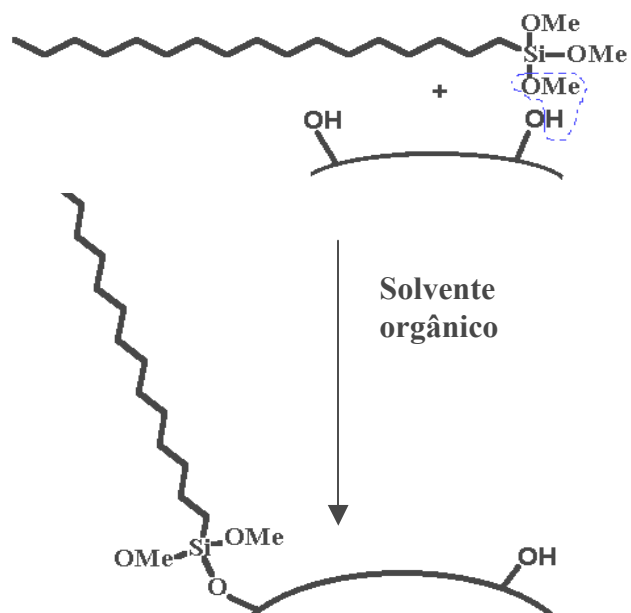
Tabela 5 Aplicações de alguns organosilanos utilizados na funcionalização de sílicas.
Adaptado da referência [13].

Organosilano	Abreviatura	Aplicações
Trimetilclorosilano	TMCS	Agente de bloqueio
Octiltriclorosilano	OCS	Cromatografia
Octadeciltriclorosilano	OTS	Cromatografia, pré-concentração de compostos orgânicos
Viniltriétoxisilano	VTS	Compósitos
Feniltriétoxisilano	PHTS	Cromatografia
γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano	GPTS	Cromatografia, imobilização de enzimas, circuitos integrados
γ -aminopropiltriétoxisilano	APTS	Cromatografia, pré-concentração de metais, catálise, imobilização de enzimas,
Hexametildisilazano	HMDS	Agente de bloqueio

De acordo com a Tabela 5, uma das maiores aplicações dos organosilanos é na obtenção de sílicas funcionalizadas para o uso como fases cromatográficas. Outras aplicações em compósitos, circuitos integrados, química analítica, como na pré-concentração de metais e orgânicos e, em bioquímica, na imobilização de enzimas também merecem destaque.

Várias rotas de funcionalização de sílica encontram-se descritas na literatura e, de uma maneira geral, elas podem ser divididas em dois grandes grupos. As baseadas no método *grafting* (ou enxerto) e as baseadas no método sol-gel.

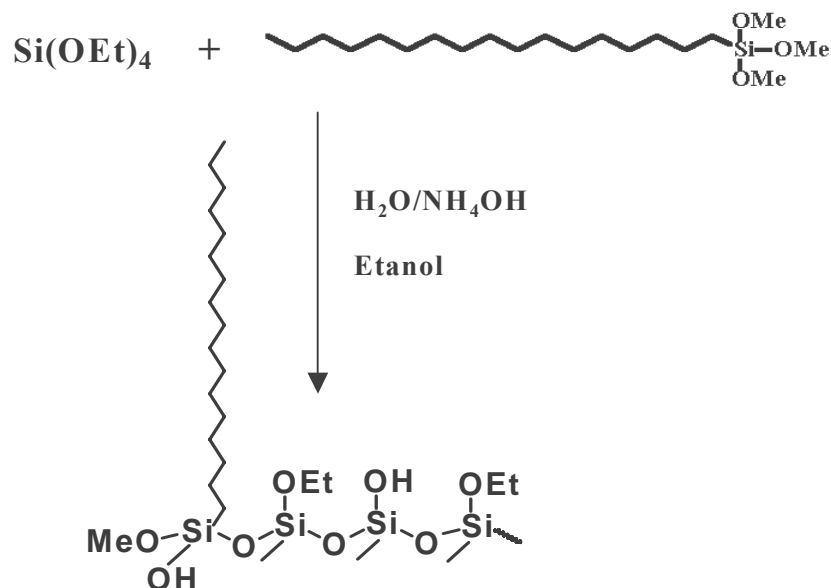
A funcionalização de sílica pelo método *grafting* é mostrada no Esquema 14.



Esquema 14

O método *grafting* consiste na reação de superfície entre os grupos silanóis do suporte e os grupos reativos do composto orgânico (cloreto, alcóxido, ou hidreto). Neste método de imobilização, variáveis como o efeito estérico desempenhado pelo grupo orgânico, bem como a densidade de grupos silanóis sobre a superfície influenciam na natureza e na concentração das espécies de superfície geradas. No entanto, trata-se de um método de preparação bastante reprodutível.[13]

Outro método largamente utilizado para a funcionalização de sílicas é o método sol-gel que é ilustrado no Esquema 15.



Esquema 15

O método sol-gel para a obtenção de sílicas funcionalizadas consiste na co-hidrólise, em meio ácido ou básico, de organosilanos com TEOS. Nesse caso, fatores como a natureza e o tempo de adição do organosilano, velocidade de adição, tempo de envelhecimento, pH, entre outro, influenciam os teores de organosilano imobilizado, bem como nas propriedades texturais da sílica.[13] Na maioria dos casos, a meta principal reside em obter materiais com a máxima expressão de grupos funcionais sobre a superfície da partícula, que nesse caso, independe da disponibilidade de grupos silanóis passíveis de reação. Embora as propriedades texturais do suporte sejam bastante maleáveis, esse tipo de sistema tem mais problemas de reprodutibilidade, se comparado como o método de *grafting*.

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados referentes a síntese e a caracterização das sílicas funcionalizadas com grupos octadecilsilano (ODS), utilizando como reagente de funcionalização o octadeciltrimetoxisilano. Escolheu-se esse reagente para estudo, primeiro porque ele possui o grupamento orgânico não reativo C18,

largamente utilizado em aplicações cromatográficas ⁴, e em novas aplicações em revestimentos hidrofóbicos e agentes de litografia. No entanto, não se encontra na literatura aplicações de sílicas funcionalizadas com grupos C18 em áreas como catálise heterogênea. A outra razão da escolha do reagente é devido ao fato da presença dos grupos metóxido que são passíveis de reação direta com os grupos silanóis da superfície da sílica no método *grafting*, e também passíveis de reações de cohidrólise e condensação com TEOS no método sol-gel.

⁴ A grande maioria das sínteses de fases comerciais para cromatografia à base de C18 utiliza, no entanto, o reagente de funcionalização octadeciltriclorosilano pela maior reatividade dos íons cloreto aos grupos silanóis da superfície da sílica na etapa de *grafting*.

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1 Teor de organosilano imobilizado

Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano (ODS) pelos métodos de *grafting* (GR) e sol-gel (SG) foram caracterizadas em termos de percentual de carbono através de análise elementar (CHN). A Tabela 6 apresenta os percentuais mássicos de carbono das sílicas funcionalizadas. Para as sílicas preparadas por *grafting*, o número corresponde à temperatura do tratamento do suporte (100, 200 ou 450 °C). No caso das sílicas preparadas por sol-gel, os números 0 e 100, correspondem respectivamente, as reações com o ODS e TEOS puros (homopolimerização sol-gel). Já os números 2, 5 e 10, correspondem à proporção de TEOS, na razão ODS:TEOS, ou seja, respectivamente, 1:2; 1:5 e 1:10 (copolimerização sol-gel). As letras correspondem ao tempo de adição do ODS: **A**: 2 horas após adição de TEOS; **B**: Adição logo após o término da adição de TEOS (10 minutos) e **C**: adição concomitante com TEOS. Para fins comparativos, dados da literatura foram também incluídos.

De acordo com a Tabela 6, os percentuais de carbono das sílicas funcionalizadas pelo processo *grafting* foram bastante inferiores aos valores encontrados para as sílicas obtidas pelo método sol-gel, ficando entre 1,2 e 3,5 %. Isso pode ser explicado pelo fato de que no processo *grafting* a quantidade de grupamento orgânico que pode ser incorporada à sílica depende, em parte, do número de grupos silanóis na superfície que por sua vez é função do tratamento térmico dado à sílica comercial. Ainda de acordo com a Tabela 6, para as sílicas obtidas por *grafting*, o aumento da temperatura de pré-tratamento diminuiu o teor de carbono incorporado. Tal comportamento é plenamente coerente uma vez que, segundo a literatura, o número de grupos silanóis na superfície da sílica diminui de 4,5 OH/nm² para 1,5 OH/nm² para uma variação no tratamento térmico de 100°C a 450 °C.[22]

Tabela 6 Percentual de carbono das sílicas funcionalizadas com ODS pelos métodos *grafting* (GR) e sol-gel (SG).

Sílica	Teor de carbono (%)
GR100	3,5
GR200	1,9
GR450	1,2
SG0	68,6
SG2A	53,4
SG5A	37,7
SG10A	19,9
SG10B	22,8
SG10C	21,9
SG20A	10,8
SG50A	5,1
SG100	2,5
Zorbax C18 ^a	15,0
Partisil 10 ODS 1 ^a	5,0
Partisil 10 ODS 2 ^a	15,0
Resolve C18 ^a	12,0
Partisil-40 ^b	13,4
Partisil-40 ^c	20,45
S-C18 ^d	18,72

^a: Ref. [23]; ^b: Ref. [24] preparada por hidrosilação; ^c: Ref. [23] preparada por organosilanização; ^d: Ref. [25].

A isoterma de adsorção para a imobilização de ODS sobre a sílica tratada termicamente a 100 °C encontra-se representada na Figura 7. O teor imobilizado (mmol de ODS/g de sílica) para valores crescentes de ODS em solução foi calculado a partir da determinação da percentagem de carbono por CHN.

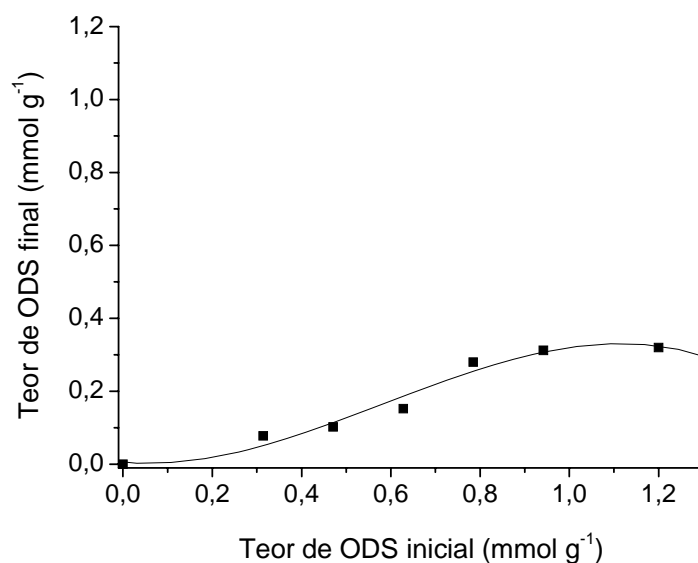


Figura 7. Isoterma de adsorção de ODS sobre a sílica tratada a 100 °C.
Graftings realizados a 80 °C.

De acordo com a Figura 7, o nível de saturação, para a superfície da sílica tratada a 100 °C é obtido em 0,3 mmol g⁻¹. Além disso, a reação de superfície entre os grupos metóxido do ODS e os grupos silanóis da sílica não é uma interação forte, visto que os teores imobilizados são sempre inferiores àqueles disponíveis em solução. Por exemplo, menos de 40% da quantidade de ODS presente em solução é imobilizado para a concentração de 0,8 mmol g⁻¹. Esse comportamento poderia ser atribuído à baixa reatividade entre os grupos metóxidos e os grupos silanóis nessas condições de reação. No entanto, a reação de grupos mais reativos (cloretos) provenientes do C₁₈H₃₇SiCl₃ (OTS), nas mesmas condições, não acarretou aumento no teor imobilizado: 0,24 mmol g⁻¹ *versus* 0,20 mmol g⁻¹ (no caso do OTS). Então, provavelmente, o efeito estérico do grupamento orgânico (C18) esteja desempenhando um papel preponderante na reação de superfície.

Cabe salientar também, que em analogia ao modelo BET, o perfil da isoterma de adsorção sugere uma multiadsorção, ou seja, há uma maior interação entre os grupos metóxido-metóxido do octadecilsilano que entre os grupos silanóis da sílica com os grupos metóxido do octadecilsilano.

No caso da sílica preparada pelo método sol-gel, o teor de organosilano independe da disponibilidade de grupos silanóis, mas depende da quantidade e reatividade dos reagentes. Dessa forma, de acordo com a Tabela 6, o maior teor observado foi para a sílica obtida pela hidrólise de ODS puro (SG0), enquanto o menor, para a hidrólise do TEOS puro (SG100). Na cohidrólise de ODS com TEOS, uma maior proporção do reagente ODS no meio reacional acarretou um aumento no teor de carbono da sílica produzida: um aumento de cerca de 170 % pode ser observado quando a proporção de ODS em relação ao TEOS aumentou de 1/10 para 1/2. Por outro lado, para uma mesma proporção (1/10), o momento de adição: 2 h após a adição de TEOS, logo após o término da adição de TEOS (cerca de 5 minutos), correspondendo respectivamente à série SG10A, SG10B e SG10C (vide Tabela 6), não provocou alterações significativas nos percentuais de carbono obtidos.

Comparando as sílicas sintetizadas pelo método sol-gel com as fases comerciais para cromatografia líquida de fase reversa mostradas na Tabela 6 pode-se verificar percentuais de carbono intermediários entre aqueles obtidos nesse trabalho por *grafting* e sol-gel. A maioria dos valores fica em torno de 15 %. Em alguns casos os valores aproximam-se àqueles obtidos por sol-gel. Por exemplo, a sílica Partisil-40, com 20,45 % de C, foi produzida por organosilanização, ou seja, através da reação de uma sílica comercial (315 m²/g), onde os silanóis são substituídos por hidretos, seguido de funcionalização.[24] No caso da sílica S-C18, com 18,72 % de carbono, uma sílica comercial (344 m²/g) foi funcionalizada com octadeciltriclorosilano.[25] Valores na faixa de 15,9 a 22,3 % foram também relatados na literatura para sílicas comerciais funcionalizadas com octadeciltriclorosilano.[26]

Para determinar o teor organosilano imobilizado sobre sílica em termos de Si, técnicas de absorção ou emissão atômica, comumente empregadas, não permitem a especificação entre o Si do substrato (SiO₂) e aquele do organosilano (-SiR). A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) permite potencialmente distinguir e quantificar átomos de

Si na superfície [cerca de 3 nm de espessura] e em ambientes químicos distintos.[13] Aplicações de XPS na caracterização de sílicas funcionalizadas,[27-31] e sílicas híbridas sintetizadas pelo método sol-gel,[32-33] encontram-se descritas na literatura. Segundo Miller *et alli*, a especificidade do XPS em termos fração de superfície analisada do grão, fornece informações extremamente importantes para aplicações cromatográficas, pois se trata da região onde os processos de partição e adsorção ocorrem.[34] Dessa forma, na tentativa de quantificar o organosilano nas sílicas funcionalizadas, essa técnica foi empregada para algumas das amostras.

A Figura 8 apresenta um espectro investigativo (*survey*) de XPS típico de uma amostra de sílica funcionalizada, onde pode-se observar os picos referentes aos constituintes do sistema: O, C e Si.

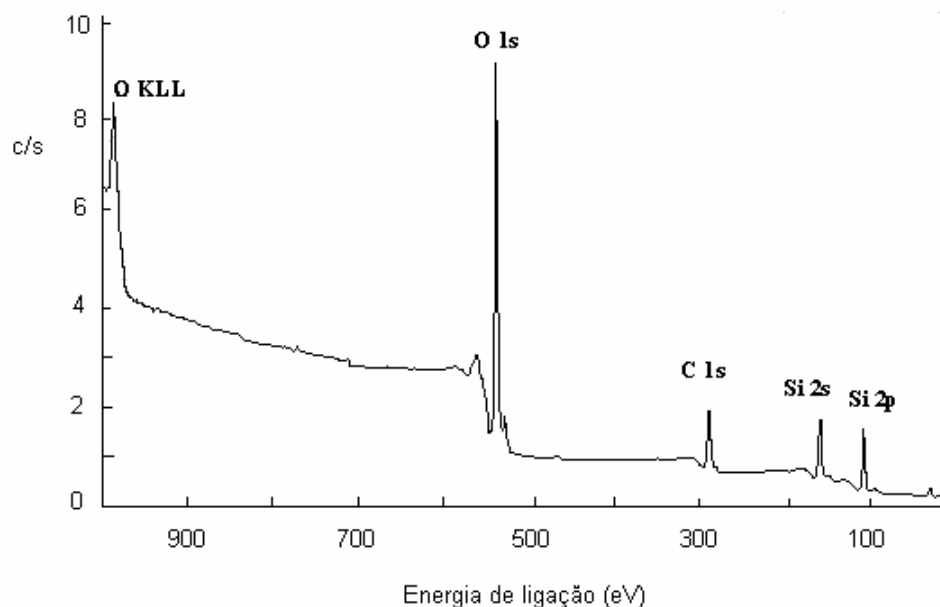


Figura 8. Espectro investigativo de XPS da amostra GR100.

A análise da amostra em alta resolução, em intervalo de energia de ligação do C (290-278 eV), O (538-524 eV) e Si (98-108 eV), permite determinar o percentual atômico desses constituintes na amostra, bem como a energia de ligação (E_L) das espécies presentes.

Nesse caso, efeitos de carregamento durante a análise são corrigidos no tratamento do espectro através da correção dos deslocamentos observados em relação ao pico do Si (2p) da SiO₂, centrado em 103.30 eV.[32] Dados referentes ao percentual atômico encontram-se descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Percentual atômico de C, O e Si nas sílicas funcionalizadas com ODS pelos métodos *grafting* (GR) e sol-gel (SG).

Sílica	C (%)	O (%)	Si (%)
GR100	27,4	55,0	17,6
GR200	20,4	50,2	21,4
GR450	18,9	66,0	15,1
SG0A	79,7	15,1	5,2
SG2A	72,5	21,0	6,5
SG10A	58,5	32,6	8,9
SG100A	44,8	43,4	11,8

Os valores de percentuais de C apresentados na Tabela 7 não são diretamente comparáveis àqueles obtidos pela análise CHN, uma vez que na análise por XPS, apenas a camada mais externa (cerca de 3-5 nm) está sendo detectada. Contudo, observa-se a mesma tendência: a amostra preparada pelo método sol-gel apresenta maior teor de C, nesse caso em torno de duas a três vezes superior em comparação àquelas preparadas pelo método de *grafting*. Dentre a série GR, a mesma tendência é aqui confirmada: à medida que o número de grupos silanóis é reduzido (de GR100 a GR450), o percentual de C determinado diminui. No caso das sílicas preparadas pelo método sol-gel, os teores medidos parecem ser bastante determinados pela presença de cadeias C18, que encontram-se na parte mais externa do grão, haja vista que o teor de C nessas amostras é superior a 55 %. Cabe ressaltar que no caso da sílica produzida com TEOS puro (SG100A), aparentemente existe

cerca de 45 % de carbono. Embora não se possa descartar a contribuição de carbono adventício (contaminação), esse resultado sugere a existência de grupos etóxido residuais. Na literatura, foi relatada a presença de 30% dos átomos de silício contendo um grupo metóxido no caso da síntese de aerogel em condições básicas a partir de $\text{Si}(\text{OMe})_4$. [35]

A Figura 9 apresenta o espectro XPS de alta resolução na região do Si (2p). A deconvolução do sinal medido (linha ondulada) permite identificar duas componentes: uma centrada em 103,3 eV, atribuído ao Si (2p) da SiO_2 ; e outra, centrada em 102,0 eV, atribuída ao Si (2p) do componente organossilano. [27]

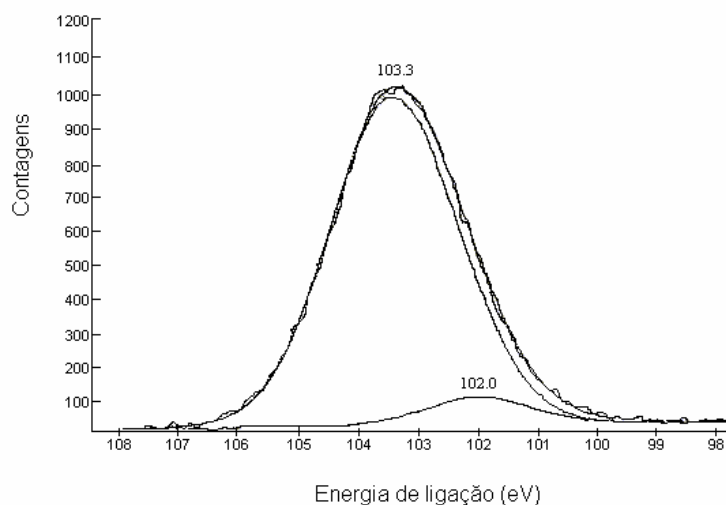


Figura 9. XPS de alta resolução na região do Si (2p): 98 – 108 eV.

A Tabela 8 apresenta os dados de teor de Si (2p) centrado em 102,0 eV, referente à espécie organossilano, considerando a composição total da amostra. A mesma tendência anteriormente observada pode ser também aqui constatada: método sol-gel leva a uma maior incorporação de organossilano e, dentro das amostras preparadas por *grafting*, o aumento de pré-tratamento de suporte (e conseqüente redução de grupos silanóis) acarreta uma redução do teor de ODS imobilizado.

Tabela 8. Percentual atômico de Si (2p), centrado em 102,0 eV nas sílicas funcionalizadas com ODS pelos métodos *grafting* (GR) e sol-gel (SG).

Sílica	Si _{102,0} (%)
GR 100	1,3
GR 200	1,2
GR 450	0,5
SG0A	4,5
SG2A	1,3
SG10A	1,2
SG100A*	1,1

* Pico centrado em 102,6 eV.

Ainda com relação à Tabela 8, cabe salientar que para a sílica SG100A, o pico de mais baixa energia de ligação encontra-se centrado em 102,6 eV, indicando a presença de uma espécie de silício mais eletrodeficiente. Essa espécie pode ser atribuída à ligação do átomo de silício ao grupo etóxido (Si-O-C). Portanto, embora SG10A e SG100A apresente percentagens muito próximas, a natureza das espécies envolvidas são qualitativamente distintas. Tentativas de contemplar a presença de três espécies na deconvolução do sinal de Si (2p): (i) Si-O (*bulk* da sílica, centrado em 103,3 eV); (ii) Si-O(C) (atribuído a espécies residuais de grupos etóxido, centrado em 102,6 eV) e (iii) Si-C (referente às espécies organosilanos e centrado em 102,0 eV), levou a valores de chi-quadrado relativamente elevados e portanto, para a série de espécies sílicas SG, a deconvolução do sinal foi realizada considerando apenas duas espécies de Si.

Grushka e Kikta Jr apontam duas outras formas de expressar o teor de recobrimento.[36] A primeira delas consiste em expressar o teor de recobrimento da superfície em termos de percentagem de composto ligado por unidade de área específica do suporte, combinando assim dados de análise elementar (% C) e de porosimetria (método BET). Unger *et alli* salientam que essa abordagem apresenta a vantagem de

permitir comparar produtos contendo diferentes concentrações na superfície, independentemente de suas origens ou superfícies específicas.[37] Amati e Kováts [38] expressam a *concentração da superfície* (Γ) a partir da seguinte relação:

$$\Gamma = \frac{10^6}{S_{BET}} \left(\frac{1201 \times nC}{\%C_{CHN}} - M_{SUB} + \delta \right)^{-1} \quad \text{(Equação 1)}$$

onde S (BET) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) é a área específica da sílica, nC é o número de carbonos do substituinte, M é o peso molecular do organosilano e δ é um fator de correção para a água desorvida e para o próton substituído durante a reação. Para esse tipo de sistemas, os autores assumem um valor de 5 para δ . A Tabela 9 apresenta os valores de recobrimento da superfície calculados por esse modelo, para as sílicas preparadas pelo método de *grafting*.

Tabela 9. Teor de recobrimento para as sílicas funcionalizadas pelo método *grafting* (GR).

Sílica	Γ ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	P (%)
GR 100	0,80	33
GR 200	0,38	26
GR 450	0,23	23

Nessa faixa de tratamento térmico e para a sílica empregada, cuja área específica é de $250 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, os teores de recobrimento da superfície por ODS ficaram na faixa de 0,23 a $0,80 \mu\text{mol m}^{-2}$. Esses valores são extremamente baixos em comparação com aqueles reportados para fases comerciais análogas: $3,5 \mu\text{mol m}^{-2}$ para sílica funcionalizada com octadecildimetilsilano.[39]

A segunda maneira apontada por Grushka e Kikta Jr. [36] baseia-se em expressar a percentagem (P) de grupos silanóis substituídos pela fase orgânica. Para tal, assume-se que 4 grupos OH por 100 \AA^2 (1 nm^2) encontram-se disponíveis para a reação. Além disso,

assume-se que apenas cerca de 70 – 80 % do total de grupos OH serão capazes de reagir com os organossilanos. A Tabela 9 apresenta os dados de percentagem da superfície recoberta com ODS. Para o cálculo da percentagem foi levado em conta o teor de grupos silanóis em função da temperatura de pré-tratamento, conforme a literatura.[22]

De acordo com a Tabela 9, os valores ficaram compreendidos entre 33 e 23 %, sugerindo que um número significativo de grupos OH não são consumidos pela reação com ODS, nessas condições de reação. Grushka e Kikta Jr., assumindo o teor de 4 OH nm⁻² e empregando uma sílica de 400 m² g⁻¹, cujo percentual de C para octadeciltrimetoxisilano foi 5 %, obtiveram um valor de 23 % da superfície recoberta com grupos ODS, idêntico àquele observado no presente trabalho, embora as sílicas empregadas em ambos os trabalhos diferenciem-se em suas propriedades texturais.

2.2.2 Natureza e estabilidade térmica das espécies de superfície

2.2.2.1 Natureza das espécies

A natureza das espécies presentes na superfície da sílica pode ser investigada por uma série de técnicas complementares. Uma das técnicas mais utilizadas é a técnica de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).[40-43]

No presente trabalho, a análise por FTIR permitiu identificar os grupos presentes na superfície dos materiais sintetizados, bem como, estudar a estabilidade térmica dos mesmos, servindo como uma técnica complementar à Análise Termogravimétrica (TGA).

O espectro de FTIR na região de 4000 a 1500 cm⁻¹, da sílica comercial pirogênica (Wacker) é mostrado na Figura 10.

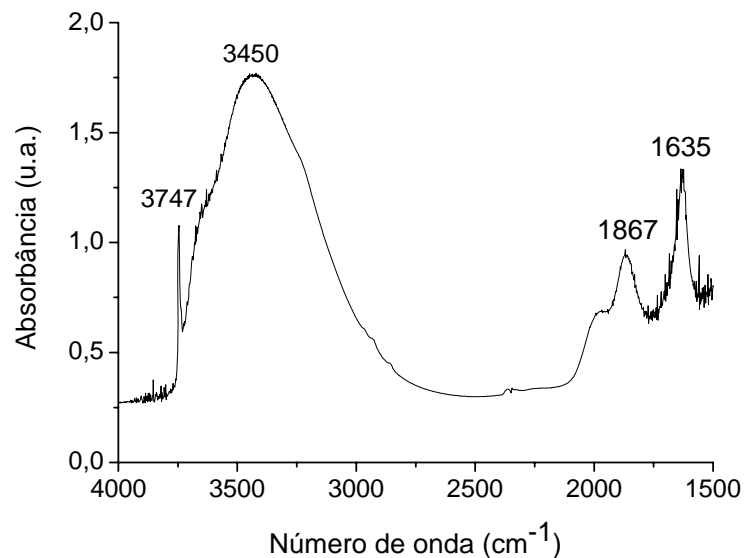


Figura 10. Espectro de FTIR *in situ* na região de 4000-1500 cm^{-1} da sílica pirogênica tratada a 100 °C por 16h sob vácuo.

A banda em 3747 cm^{-1} é atribuída aos grupos silanóis livres ou isolados. A banda larga centrada em 3450 cm^{-1} é devido à perturbação dos grupos silanóis interagindo por pontes de hidrogênio com água fisicamente adsorvida.[43] A região 1950-1766 cm^{-1} é atribuída a um harmônico de vibração da rede de sílica. A banda localizada em 1867 cm^{-1} permanece inalterada sob diferentes tratamentos térmicos em que a sílica é submetida e portanto, sua área pode servir de referência interna para cálculos semi-quantitativos.[45] A banda em 1635 cm^{-1} é associada às deformações angulares das moléculas de água adsorvidas à sílica.[44]

Os espectros de FTIR na região de 4000 a 1500 cm^{-1} da sílica comercial pirogênica (Wacker) são mostrados na Figura 11.

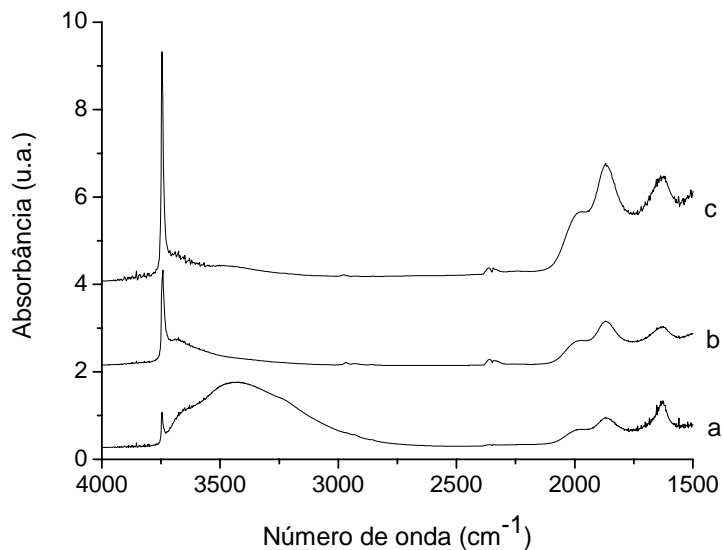


Figura 11. Espectros de FTIR *in situ* na região de 4000-1500 cm^{-1} da sílica pirogênica tratada nas temperaturas de: (a) 100 °C; (b) 200 °C; e (c) 450 °C, por 16 h sob vácuo.

De acordo com a Figura 11, há um aumento de intensidade da banda de silanóis isolados da sílica tratada termicamente a 200 °C e 450 °C em comparação àquela tratada a 100 °C. O aumento de intensidade da banda de silanóis isolados da sílica tratada a 450 °C corresponde a aproximadamente 50 % da área da banda de silanóis isolados da sílica tratada termicamente a 100 °C. Esse aumento é observado na Figura 10 e já foi relatado na literatura.[43]

Os espectros de FTIR na região de 4000 a 1500 cm^{-1} das sílicas funcionalizadas pelo método *grafting* são mostrados na Figura 11.

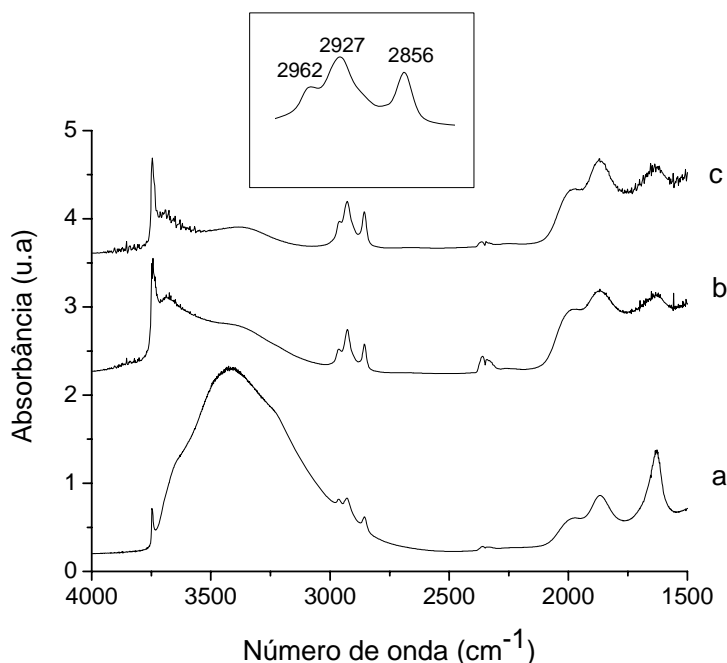


Figura 12. Espectros de FTIR *in situ* na região de 4000-1500 cm^{-1} das sílicas funcionalizadas com ODS pelo método *grafting*: (a) GR100; (b) GR200 e (c) GR450.

Os espectros da Figura 12 se caracterizam pela presença de três bandas: 2962, 2927 e 2856 cm^{-1} referentes aos estiramentos $\nu_{(\text{C-H})}$ simétricos e assimétricos de CH_2 e CH_3 do grupo ODS.[44] Além disso, houve uma redução da intensidade da banda em 3747 cm^{-1} que pode ser explicada pela reação de superfície entre os grupos metóxido do ODS com os grupos silanóis isolados das sílicas, liberando metanol.

Um cálculo semi-quantitativo que pode ser realizado é a razão entre as áreas das bandas de OH isolado (3747 cm^{-1}) e a banda de referência interna (1867 cm^{-1}). O cálculo da razão de área é uma normalização e pode ser considerado um método comparativo da redução da banda de OH isolado para as sílicas funcionalizadas com diferentes teores de *grafting*. [45]

A Tabela 10 mostra as razões entre as áreas dessas duas bandas antes e após a funcionalização pelo método *grafting* e a diferença entre elas ΔA .

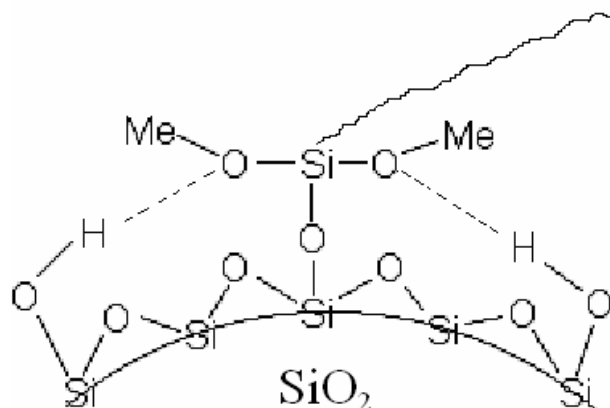
Tabela 10. Razões entre as áreas da banda de silanóis isolados (3747 cm^{-1}) e a banda de referência interna (1867 cm^{-1}) antes $(A_{3747}/A_{1867})_i$ e após $(A_{3747}/A_{1867})_f$ a funcionalização das sílicas pelo método *grafting*.

T^a (°C)	$(A_{3747}/A_{1867})_i$	$(A_{3747}/A_{1867})_f$	ΔA
100	0,22	0,07	0,15
200	0,42	0,29	0,13
450	0,60	0,36	0,24

^a: Temperatura de tratamento da sílica

Pela análise da Tabela 10, observa-se primeiramente, que o valor de A_{3747}/A_{1867} aumenta com a temperatura de tratamento térmico dada à sílica. Esse aumento ocorre devido à conversão dos grupos silanóis vicinais e geminais em grupos silanóis livres ou isolados.[43] Observa-se também, que após a funcionalização das sílicas com o grupo ODS, ocorre a redução no valor da razão A_{3747}/A_{1867} . A redução no valor de A_{3747}/A_{1867} é em parte, atribuída à reação de superfície entre os grupos metóxido do ODS com os grupos silanóis isolados das sílicas. A sílica que foi pré-tratada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ teve um maior valor de ΔA , ou seja, como para essa temperatura de pré-tratamento há somente grupos silanóis isolados, existe somente a possibilidade de condensação dos grupos metóxido do octadecilsilano com os grupos silanóis isolados da sílica. Já para as temperaturas de 100 e $200\text{ }^\circ\text{C}$, parte do octadecilsilano reage com os grupos silanóis geminais e vicinais.

Uma outra razão para a redução no valor da razão A_{3747}/A_{1867} pode ser atribuída a perturbação dos grupos silanóis isolados da superfície da sílica funcionalizada pelos grupos metóxido residuais dos grupos octadecilsilano ligados à superfície conforme o Esquema 16.



Esquema 16

Segundo o Esquema 16, há a perturbação dos grupos silanóis isolados pelos grupos metóxido, ou seja, a redução da intensidade da banda de silanóis isolados entre os espectros de FTIR das Figuras 11 e 12 não significa necessariamente um consumo dos mesmos pelo octadecilsilano.

O espectro de FTIR na região de 4000 a 500 cm^{-1} da sílica SG2A, obtida pelo método sol-gel, é mostrado na Figura 13.

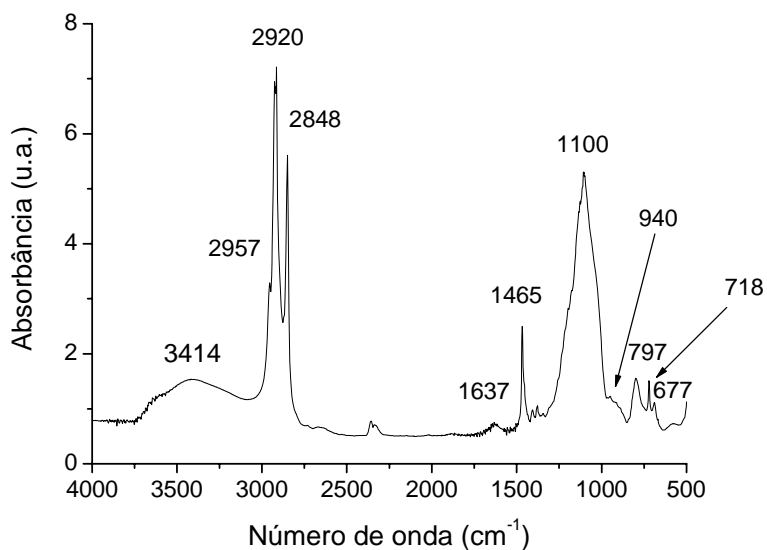


Figura 13. Espectro de FTIR na região de 4000-500 cm^{-1} da sílica SG2A obtida pelo método sol-gel. Pastilha em KBr.

O espectro da Figura 13 demonstra que as bandas associadas aos grupos alifáticos referentes ao ODS (2960-2840 cm^{-1}) são bem mais intensas, em concordância com os resultados de análise elementar, que para essa amostra registraram 53,4 % de carbono.

A Tabela 11 mostra as atribuições das bandas do espectro da Figura 13, com base na literatura. [13,43,45,46]

Tabela 11. Atribuições das bandas do espectro da Figura 13.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3414	Interações do grupo OH
2957	$\nu_{\text{as (C-H)}}$ de CH_3
2920	$\nu_{\text{as (C-H)}}$ de CH_2
2848	$\nu_{\text{s(C-H)}}$ de CH_2
1637	$\delta_{(\text{O-H})}$ de H_2O
1465	$\delta_{(\text{C-H})}$ de CH_2
1100	$\nu_{\text{as(Si-O)}}$ de Si-O-Si
940	$\nu_{\text{as(Si-O)}}$ de Si-OEt
797	$\nu_{\text{s(Si-O)}}$ de Si-O-Si
718	Harmônico de Si-OEt
677	Harmônico de Si-OEt

Conforme a Figura 13 e a Tabela 11, a banda larga localizada em 3414 cm^{-1} pode ser atribuída às interações dos grupos silanóis da superfície da sílica com os grupos OH de etanol ou com OEt de grupos etóxido ou ainda com água, todos esses oriundos de produtos residuais gerados na síntese da sílica. A banda em 2957 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu_{(\text{C-H})}$ assimétrico do grupo CH_3 terminal da cadeia de ODS juntamente com as bandas de CH_2 referentes aos estiramentos $\nu_{(\text{C-H})}$ simétricos e assimétricos em 2848 e 2920 cm^{-1} ,

respectivamente, evidenciam a formação do híbrido orgânico-inorgânico pela reação entre o TEOS e o ODS nas dadas condições. A presença de água, fisicamente adsorvida, é mostrada pela presença da banda em 1637 cm^{-1} , atribuída à deformação O-H da molécula de água. Em 1465 cm^{-1} está localizada a banda referente à deformação do grupo C-H da cadeia alifática. A forte banda em 1100 cm^{-1} é característica e atribuída aos estiramentos $\nu_{(\text{Si-O})}$ assimétricos do grupo Si-O-Si. Os estiramentos simétricos aparecem como uma banda de pouca intensidade centrada em 797 cm^{-1} . As bandas em 940, 718 e 677 cm^{-1} são referentes às vibrações dos grupos etóxido residuais na superfície. Conforme já mencionado, sílicas géis produzidas a partir de alcóxidos contêm considerável quantidade de água e subprodutos orgânicos oriundos dos precursores e produtos das reações de hidrólise e policondensação. Além disso, na superfície do gel permanecem grupos hidroxila e etóxido.[35]

Uma outra técnica amplamente utilizada para a caracterização de espécies na superfície da sílica é a Espectroscopia de NMR de ^{29}Si no estado sólido. Diversos trabalhos são descritos na literatura onde há a utilização dessa técnica para a caracterização estrutural de sílicas géis, modificadas ou não.[49-54] Uma das primeiras aplicações dessa técnica foi para a comprovação da existência do grupo silanol geminal. Até então, eram questionáveis a existência e a atribuição desse grupo com base na análise por Espectroscopia de FTIR.[13] Vários experimentos têm sido feitos com o uso da polarização cruzada (CP) entre o núcleo do ^1H e o núcleo do ^{29}Si e também com o uso do ângulo mágico (MAS). A técnica de NMR de ^{29}Si foi muitas vezes utilizada para o monitoramento de reações [54] e para a determinação do grau de reticulação de organosilanos di ou trifuncionais na superfície da sílica.[49, 53, 56] No presente trabalho, essa técnica foi utilizada para a investigação estrutural de sílicas funcionalizadas pelo método *grafting* e para a investigação do efeito do teor de grupos ODS e do instante de adição de ODS na estrutura química de sílicas híbridas obtidas pelo método sol-gel.

A Figura 14 apresenta o espectro de NMR de ^{29}Si no estado sólido da sílica funcionalizada pelo método *grafting* GR100.

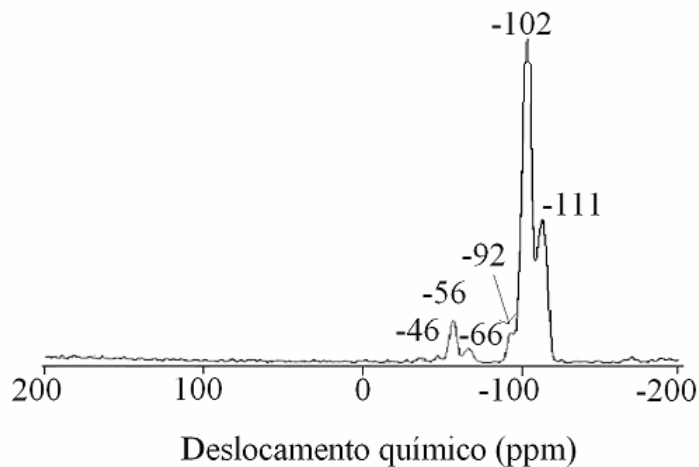
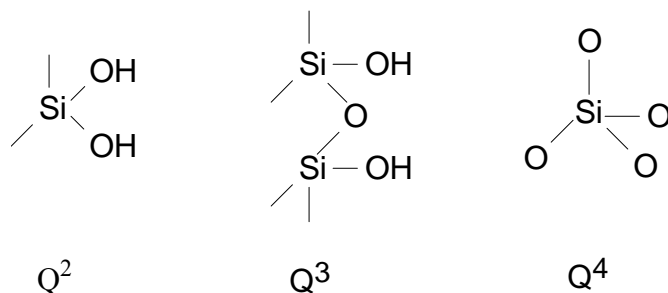


Figura 14. Espectro de NMR de ^{29}Si no estado sólido da sílica funcionalizada pelo método *grafting* GR100.

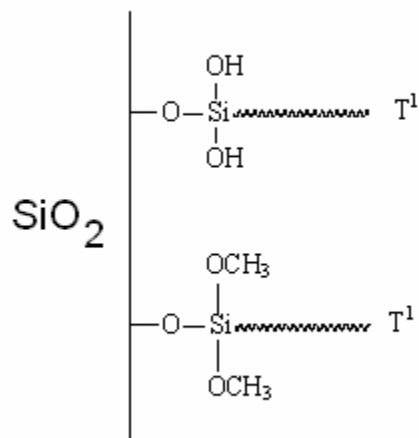
Observa-se no espectro da Figura 14, a presença de três sinais em -92, -102 e -111 ppm atribuídos, respectivamente, às espécies siloxano Q^2 , Q^3 e Q^4 presentes na superfície ou em camadas próximas à superfície da sílica (no caso de Q^4) que encontram-se representadas no Esquema 17.[57]



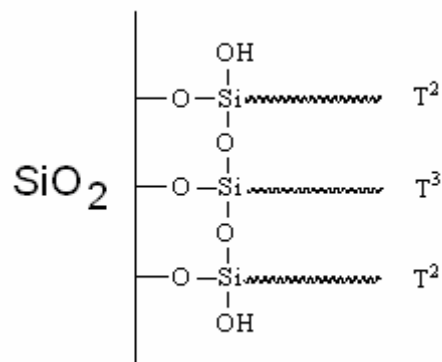
Esquema 17

No Esquema 17, Q representa os sítios de siloxano Si-O e o expoente de Q é o número de átomos de oxigênio que fazem parte da rede de sílica.[57]

Observa-se também, no espectro da Figura 14, três sinais em -46, -56 e -66 ppm atribuídos, respectivamente, às espécies de siloxano mono, di e trifuncionais T^1 , T^2 e T^3 do ODS imobilizado que estão representadas nos Esquemas 18 e 19.[49]



Esquema 18



Esquema 19

A presença de espécies di e trifuncionais nas sílicas funcionalizadas pelo método *grafting* pode ser justificada pela hidrólise e condensação dos grupos metóxido de espécies monofuncionais na superfície da sílica, posteriormente à etapa de *grafting*, considerando o fato de que todas as manipulações posteriores foram realizadas ao ar.

A Figura 15 apresenta os espectros de NMR de ^{29}Si no Estado Sólido das sílicas sintetizadas pelo método sol-gel com diferentes teores de ODS.

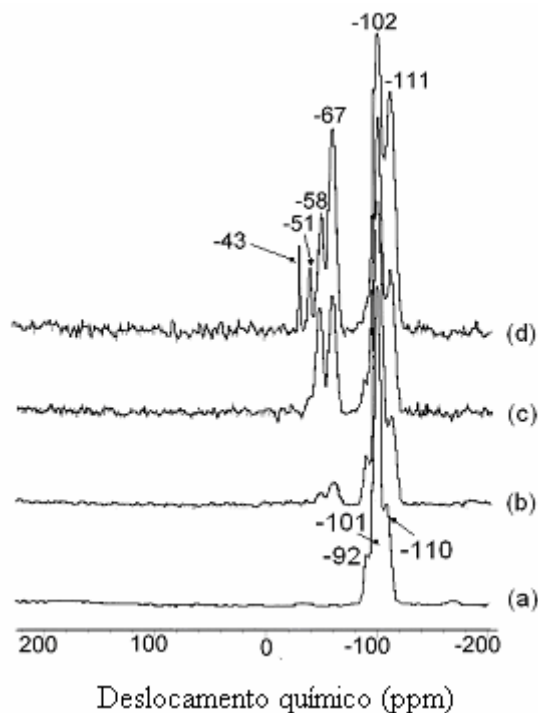


Figura 15. Espectros de NMR de ^{29}Si no estado sólido das sílicas sintetizadas com diferentes teores de ODS: (a) SG100; (b) SG50A; (c) SG10A e (d) SG0.

Pode-se observar no espectro (a) da Figura 15, a presença de três sinais em -92, -101 e -110 ppm atribuídos, respectivamente, às espécies siloxano Q^2 , Q^3 e Q^4 que encontram-se representadas no Esquema 17.[57]

Quando ODS é adicionado em proporção de 1:50 ODS:TEOS (sílica SG50A) ocorre um pequeno deslocamento nos sinais das espécies Q e aparece no espectro (b) dois novos sinais de menor intensidade em -59 e -68 ppm atribuídos às espécies de silício trifuncionais do ODS, T^2 e T^3 , mostradas no Esquema 19.[49]

Aumentando a proporção de ODS em relação a TEOS para 1:10 ODS:TEOS (sílica SG10A), observa-se no espectro (c) o aumento de intensidade do sinal da espécie T^3 em relação a T^2 , sugerindo então, para essa sílica, um maior grau de reticulação do ODS que para a sílica SG50A. O grau de reticulação é um fator muito importante em aplicações como fases estacionárias para Cromatografia, visto que a hidrólise do grupo funcional é retardada pela a formação de ligações múltiplas entre o organossilano e a superfície da sílica.[49]

Quando se hidrolisa somente o ODS puro (sílica SG0), observa-se no espectro (d) um aumento de intensidade do sinal atribuído à espécie Q^4 , indicando uma possível clivagem da ligação Si-C durante a preparação. Observa-se também, uma grande intensidade dos sinais relativos aos átomos de silício do ODS T^2 e T^3 . Além disso, a intensidade do sinal de T^3 em relação a T^2 aumentou e também houve o surgimento de dois novos sinais em -43 e -51 ppm atribuídos às espécies T^1 , com ou sem grupos metóxido, respectivamente mostradas no Esquema 18.[49]

A Figura 16 apresenta os espectros de NMR de ^{29}Si no estado sólido das sílicas sintetizadas pelo método sol-gel com a adição do ODS simultânea à adição de TEOS (SG10C) e 2h após a adição do TEOS (SG10A).

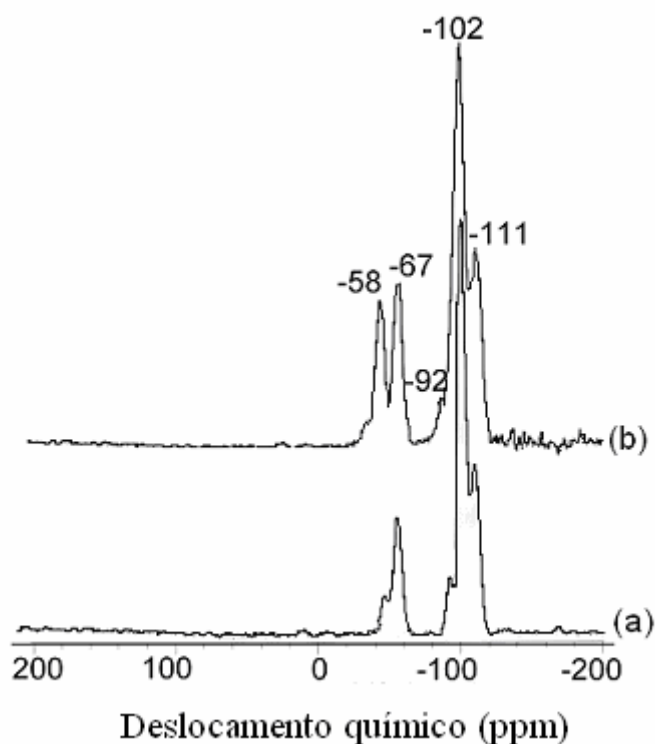


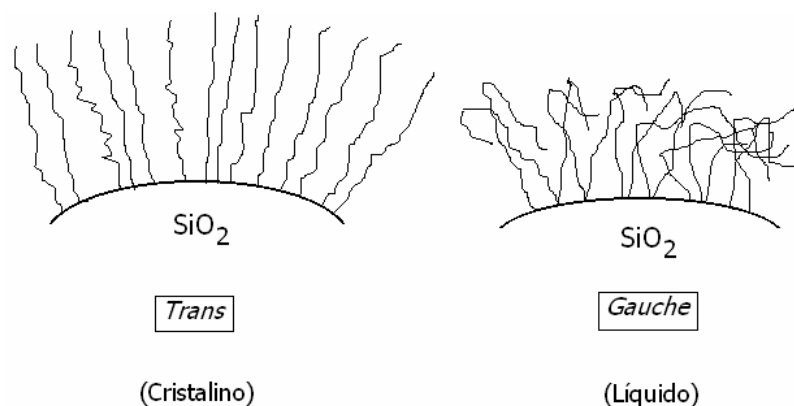
Figura 16. Espectros de NMR de ^{29}Si no estado sólido das sílicas sintetizadas com diferentes instantes de adição do ODS: (a) SG10C e (b) SG10A.

Quando a adição do ODS é simultânea à adição do TEOS (SG10C), o espectro dessa sílica (Figura 16 (a)) apresenta uma maior intensidade do sinal referente às espécies T^3 (sinal em -67 ppm) em relação ao das espécies T^2 (sinal em -58 ppm) que a sílica sintetizada com a adição do ODS 2h após a adição do TEOS (SG10A). O grau de

reticulação do ODS é então maior para a sílica SG10C, o que sugere para essa sílica, uma maior estabilidade química que para a sílica SG10A.

2.2.2.2 Conformação das cadeias de octadecilsilano

Diversos estudos descritos na literatura, envolvendo a caracterização de fases estacionárias para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, investigaram a influência de diversas variáveis como: solvente [58], suporte [59] e rota sintética [60] na conformação das cadeias dos grupos alquila de cadeia longa com o uso de técnicas espectroscópicas de Raman, FTIR e NMR de ^{13}C . Segundo esses estudos, existem duas conformações possíveis para os grupos alquila na superfície da sílica: uma conformação *trans*, na qual os grupos alquila estão totalmente estendidos, organizados e com baixa mobilidade, que é muito próxima ao estado cristalino do polietileno e outra conformação *gauche*, na qual os grupos alquila estão totalmente emaranhados, desorganizados e com grande mobilidade, semelhante ao estado líquido de parafinas ou do polietileno amorfo, como mostrado no Esquema 20.



Esquema 20

No presente trabalho, a técnica de Espectroscopia de FTIR foi utilizada em conjunto com a Espectroscopia de NMR de ^{13}C no Estado Sólido para a investigação da conformação das cadeias de ODS nas sílicas funcionalizadas pelos métodos *grafting* e sol-gel.

O espectro de FTIR na região de 3000 a 2800 cm^{-1} do reagente de funcionalização octadeciltrimetoxisilano (ODS) é mostrado na Figura 17.

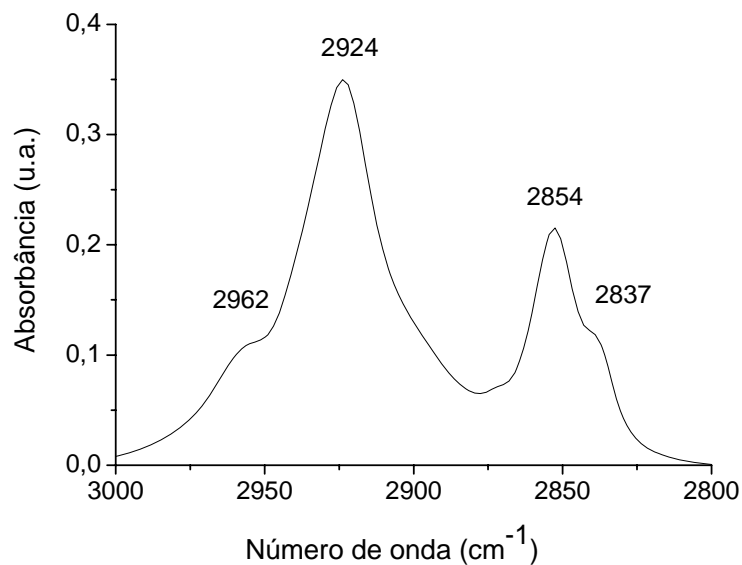


Figura 17. Espectro de FTIR na região de 3000-2800 cm^{-1} do reagente octadeciltrimetoxisilano.

A banda localizada por volta de 2962 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo CH_3 . As bandas por volta de 2924 e 2854 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos CH_2 . A banda a 2837 cm^{-1} é relativa à ressonância de Fermi dos grupos metóxido.[44] A análise dos estiramentos nessa região tem sido empregada para avaliar a conformação de cadeias alquílicas. A Tabela 12 apresenta dados da literatura referentes aos estiramentos $\nu_{(\text{C-H})}$ dos grupos alquila para esses sistemas.

Tabela 12. Posições das bandas para os modos de estiramento $\nu(\text{C-H})$ para os grupos alquila C18 citadas na literatura.[61, 63]

Grupo	Modo $\nu(\text{C-H})$	Porter (cm^{-1})			Snyder (cm^{-1})	
		Cris	Liq	Ads ^a	Cris	Liq
-CH ₂ -	ν_{as}	2918	2924	2918	2920	2928
	ν_{s}	2851	2855	2850	2850	2856
CH ₃ -	ν_{as}	2956	2957	2957	- ^c	- ^c
	$\nu_{\text{s}}(\text{RF})$	- ^b	- ^b	2938	-	-
	$\nu_{\text{s}}(\text{RF})$	- ^b	- ^b	2878	-	-

Cris: estado cristalino; Liq: estado líquido; RF: ressonância de Fermi ^a: CH₃(CH₂)₁₇SH adsorvido sobre Au; ^b: ambas as bandas são mascaradas pela banda $\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$ ^c: posição indeterminada pelo elevado S/R.

A banda localizada por volta de 2957 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico (no plano) do grupo CH₃. As bandas observadas em 2938 e 2878 cm^{-1} são relacionadas aos estiramentos simétricos do grupo CH₃ que sofrem um desdobramento devido a interações por ressonância de Fermi⁵ com o modo de deformação assimétrico do grupo CH₃ a baixas frequências. As bandas por volta de 2918 e 2850 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos CH₂.

Os modos $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ são selecionados para a interpretação estrutural, devido ao fato de que nessas bandas ocorre mínima sobreposição com outros modos. As posições da frequência das bandas desses modos fornecem um indício do ambiente intermolecular das cadeias alquilas, ou seja, suas posições são indicadores da extensão das interações laterais entre as cadeias alquilas e os grupos metilenos das cadeias vizinhas. Por exemplo, a posição da banda $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ da cadeia metilênica cristalina em 2920 cm^{-1} encontra-se 8 cm^{-1} deslocada em relação àquela medida em estado líquido, enquanto que a posição da banda $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ encontra-se 6 cm^{-1} inferior no estado cristalino,

⁵ Ressonância de Fermi é uma degenerescência acidental presente em moléculas poliatômicas, que ocorre quando dois estados vibracionais possuem aproximadamente a mesma energia e acabam interagindo entre si.[44]

em comparação ao líquido. Tendências similares foram observadas por outros autores na literatura em filmes híbridos produzidos a partir de alquilmetoxisilanos.[63]

Com base nesse tipo de análise, Porter *et alli* propuseram que cadeias do tipo alquila, com grupos metilenos compreendidos entre 15 e 21, apresentam uma estrutura muito cristalina, ou seja, cadeias individuais muito próximas entre si com a tendência de minimizar o volume livre. As posições dos picos de absorção no infravermelho sugerem que essas cadeias longas encontram-se estendidas com configuração plenamente do tipo *trans*. Variando a cadeia de 1 a 21 grupos metilenos, foi observado que à medida que diminui o tamanho da cadeia, a tendência é que a conformação apresente-se desordenada, com baixa densidade de empacotamento.[61]

No presente estudo, na tentativa de avaliar a influência das condições de preparação da sílica híbrida, na conformação das cadeias alifáticas de ODS, a região 3000 a 2800 cm^{-1} foi avaliada para diversos sistemas híbridos obtidos. A Figura 18 demonstra que a posição no espectro de FTIR varia entre os sistemas, sugerindo uma potencial diversidade de configuração das cadeias de acordo as condições de preparação.

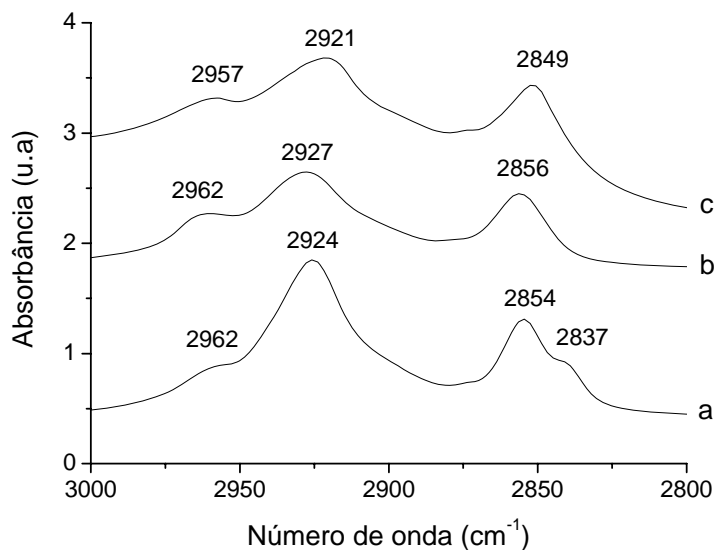


Figura 18. Espectro de FTIR na região de 3000-2800 cm^{-1} de: (a) ODS; (b) GR450 e (c) SG0. Resolução: 2 cm^{-1} .

A Tabela 13 reúne os estiramentos na região de 3000 a 2800 cm^{-1} observados para os diversos sistemas funcionalizados pelas rotas *grafting* e sol-gel.

Tabela 13. Posição das bandas para os modos de estiramento $\nu_{(\text{C-H})}$ dos grupos alquila ODS para as sílicas funcionalizadas pelos métodos *grafting* e sol-gel.

Grupo	Modo $\nu_{(\text{C-H})}$	ODS ^a	GR	GR	GR	SG0	SG	SG	SG	SG
			100	200	450		2A	10A	10A ^b	10A ^c
-CH ₂ -	ν_{as}	2924	2929	2927	2927	2921	2920	2920	2920	2922
	ν_{s}	2854	2855	2855	2856	2849	2848	2850	2850	2852
CH ₃ -	ν_{as}	2962	2963	2964	2962	2957	2957	2957	2958	2959

^a: Filme sobre janela de KBr; ^b: Todos os espectros das amostras SG foram realizados sob forma de pastilha em KBr; ^c: Espectro em isoparafina

De acordo com a Tabela 13, observa-se que o número de onda da $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ para os sistemas preparados por *grafting* encontram-se muito próximos àqueles reportados na literatura para conformações líquidas: 2928 cm^{-1} . [61] Por outro lado, para os sistemas preparados pelo método sol-gel, os estiramentos ficaram em torno de 2919-2922 cm^{-1} , muito próximos àqueles observados na literatura e atribuídos a sistemas cristalinos: 2918-2910 cm^{-1} . [61-62] Esses resultados sugerem que a preparação da sílica híbrida pelo método sol-gel leva a grupos ODS mais empacotados na superfície (*trans*), que aqueles obtidos pelo método de *grafting*, onde parece prevalecer uma estrutura mais desordenada, menos empacotada (*gauche*).

Na Tabela 13, são ainda apresentados os estiramentos observados para o sistema SG10A preparado em KBr e sob forma de emulsão em isoparafina. Essa comparação foi realizada para avaliar o efeito do estado (sólido ou emulsão) na conformação das cadeias, uma vez que as análises de distribuição de tamanho de partícula por Espalhamento de Laser, discutidas posteriormente nesse manuscrito, foram efetuadas em isoparafina, o que poderia vir a alterar a conformação das cadeias e eventualmente vir a influenciar nos resultados obtidos. No entanto, com base nos valores de estiramento apresentados na

Tabela 13, a suspensão em isoparafina da sílica híbrida obtida pelo método sol-gel não parece alterar a conformação das cadeias de ODS.

O uso da técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) de ^{13}C com polarização cruzada e spin de ângulo mágico (CP/MAS NMR de ^{13}C) no estado sólido, para a análise de sílicas funcionalizadas, pode fornecer informações a respeito da estrutura química, organização e dinâmica molecular desses sistemas. Diversos trabalhos são descritos na literatura com o uso dessa técnica para a caracterização estrutural e para o estudo conformacional de grupos alquila na superfície da sílica.[49, 59]

Em condições de ângulo mágico e desacoplamento dipolar de prótons, o deslocamento químico dos grupos metilênicos centrais das cadeias alquílicas em um espectro de NMR de ^{13}C depende enormemente da conformação dessas cadeias na superfície, ou seja, dos efeitos γ -*gauche*. Para um segmento de cadeia alquila $^{\circ}\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{'}\text{CH}_2$, a distância entre o carbono observado ($^{\circ}\text{C}$) e o seu substituinte ('C) depende da conformação (ou do estado isomérico rotacional) da ligação central. Ela reduz de 4 para 3 Å na mudança de *trans* para *gauche* e muda a blindagem eletrônica em ($^{\circ}\text{C}$), que por sua vez, altera o deslocamento químico no espectro de NMR de ^{13}C . Para cadeias alquílicas tendo conformação *trans* (como parafinas e polietilenos cristalinos), um deslocamento químico de aproximadamente 33 ppm é esperado; já para conformações desordenadas *gauche* (como no estado amorfo do polietileno), um deslocamento químico da ordem de 30,5 ppm é esperado.[59]

A Figura 19 apresenta o espectro de NMR de ^{13}C no estado sólido da sílica SG50A.

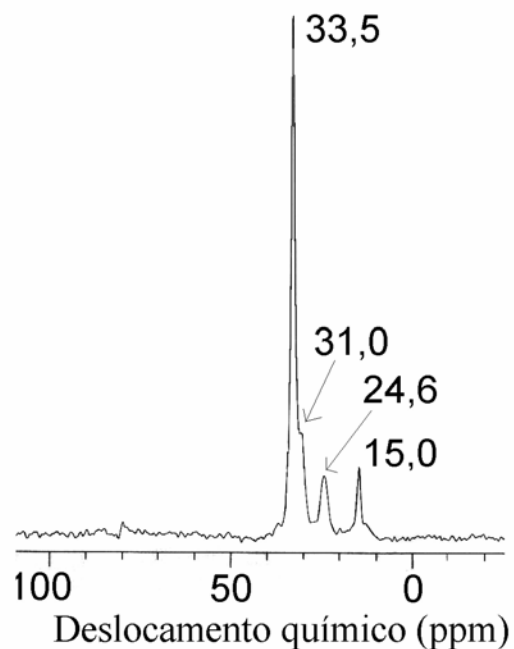


Figura 19. Espectro NMR de ^{13}C no estado sólido para a sílica SG50A.

O espectro de NMR de ^{13}C no Estado Sólido da Figura 19 apresenta sinais em 33,5 e 31 ppm que são atribuídos aos átomos de carbono centrais das cadeias de ODS, localizados entre o quarto e o décimo quinto átomo de carbono (inclusive). O sinal do grupo metila e do C-Si é observado em 15 ppm. O sinal para os átomos de carbono metilênicos anteriores ao grupo metila, isto é, no final da cadeia de ODS, é observado em 24,6 ppm.[59]

A Figura 20 apresenta os espectros de NMR de ^{13}C no estado sólido das sílicas funcionalizadas por *grafting* e sol-gel: GR100 e SG10A, respectivamente.

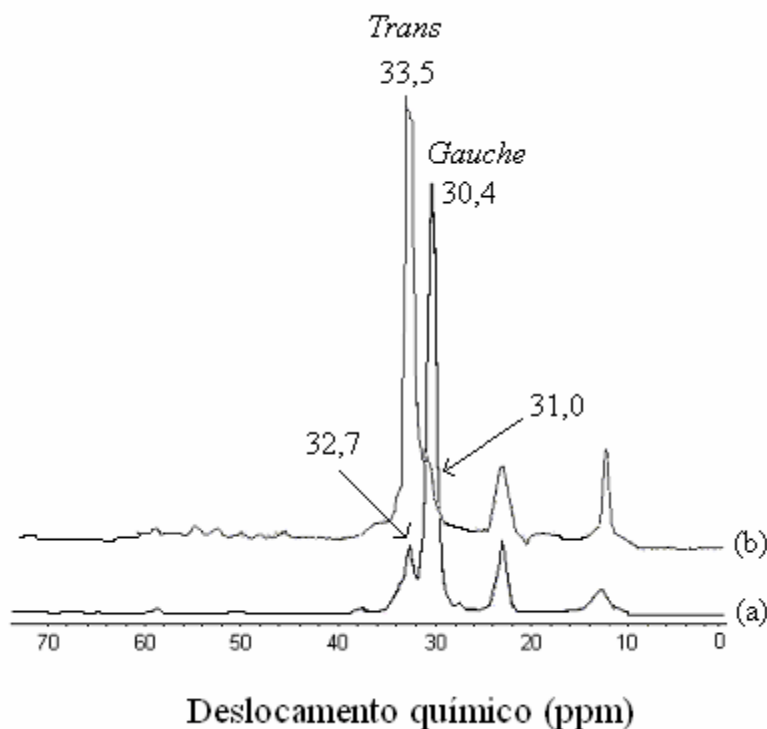


Figura 20. Espectros NMR de ^{13}C no estado sólido das sílicas funcionalizadas: (a) GR100 e (b) SG10A.

Pode-se observar no espectro (a) da Figura 20 que o pico referente aos carbonos dos grupos $(\text{CH}_2)_n$ centrais das cadeias de ODS para o sistema GR100 ocorre predominantemente em 30,4 ppm, correspondendo à conformação *gauche*. Um pequeno ombro em 32,7 ppm, atribuído a uma pequena fração de cadeias de ODS com conformação *trans*, pode ser também observado. Isso indica que predomina a conformação *gauche* e pouca organização nas cadeias de ODS. No espectro (b), no caso do sistema SG10A, o pico referente aos carbonos dos grupos $(\text{CH}_2)_n$ centrais das cadeias de ODS ocorre predominantemente em 33,5 ppm, correspondendo à conformação *trans*. Um pequeno ombro em 31,0 ppm, atribuído a uma pequena fração de cadeias de ODS com conformação *gauche*, pode ser também observado. Isso indica que predomina a conformação *trans* e elevada organização nas cadeias de ODS.

Pela a análise dos resultados de NMR de ^{13}C , discutidos acima, chega-se à mesma conclusão obtida com os dados de FTIR: de uma maneira geral, a funcionalização de sílica pelo método *grafting* leva a uma conformação em que as cadeias de ODS estão mais

desorganizadas, emaranhadas e com grande mobilidade (*gauche*). Por outro lado, a funcionalização de sílica pelo método sol-gel leva a uma conformação em que as cadeias de ODS estão mais organizadas, estendidas e com baixa mobilidade (*trans*).

A Figura 21 apresenta os espectros de NMR de ^{13}C no estado sólido para as sílicas funcionalizadas pelo método sol-gel com diferentes teores de grupos ODS.

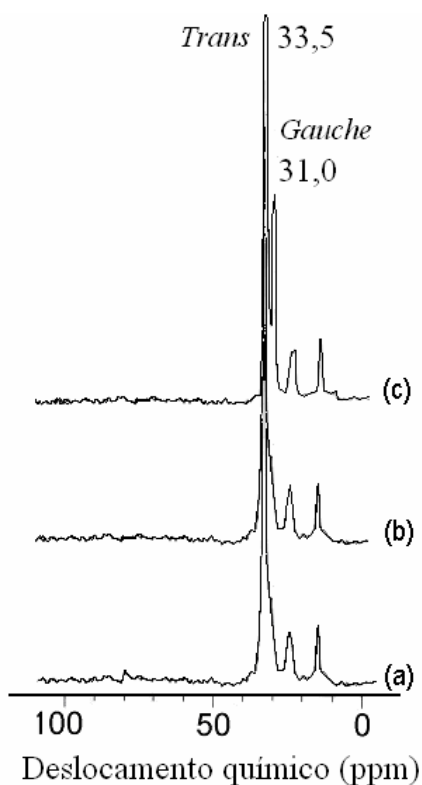


Figura 21. Espectros NMR de ^{13}C no estado sólido para as sílicas: (a) SG50A, (b) SG10A e (c) SG0.

Pela análise dos espectros da Figura 21, o sinal atribuído aos carbonos metilenos é centrado em 33,5 ppm (pico mais intenso). Então, as cadeias de ODS nos sistemas possuem grande quantidade de conformação *trans*. Existe com tudo, conforme anteriormente mencionado, um sinal menos intenso em 31,0 ppm, indicando que algumas das cadeias de ODS são conformacionalmente desordenadas. Para os sistemas SG50A e SG10A (teores de C de 3,7 e 20 %), observa-se no espectro um sinal muito pouco intenso (ombro) referente às conformações desordenadas em 31,0 ppm. Já para a sílica SG0 (teor de C de 67 %), que foi obtida pela hidrólise e condensação do octadeciltrimetoxisilano puro, observa-se no

espectro que o sinal referente às conformações desordenadas (*gauche*) é bem mais intenso, sendo aproximadamente, 50 % da intensidade do sinal da conformação *trans*. Estudos foram realizados na literatura, onde se imobilizou ODS e outros grupos alquila sobre sílica comercial e verificou-se o aumento da organização das cadeias alquílicas com o aumento do teor de recobrimento da superfície.[49, 60] No presente trabalho, foi observado o contrário, ou seja, aumento da desorganização das cadeias de ODS com o aumento do teor de recobrimento. Essa tendência pode ser justificada pelo efeito da rota sintética, já que entre as sílicas SG50A e SG10A que foram obtidas por co-hidrólise de TEOS com ODS, ou seja, condição de síntese semelhante, observou-se pouca variação na organização das cadeias. No entanto para a rota sintética de hidrólise do octadeciltrimetoxisilano puro a sílica resultante apresentou uma quantidade significativa de cadeias desorganizadas.

A Figura 22 apresenta os espectros de NMR de ^{13}C no Estado Sólido para as sílicas funcionalizadas pelo método sol-gel com diferentes instantes de adição de ODS.

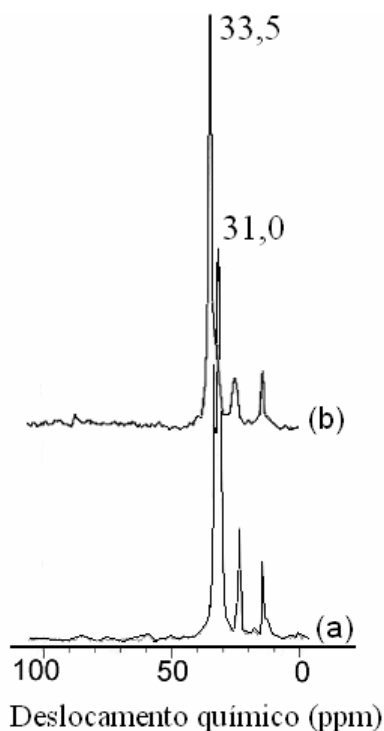


Figura 22. Espectros NMR de ^{13}C no Estado Sólido para as sílicas: (a) SG10C e (b) SG10A.

Pela análise dos espectros da Figura 22, verifica-se grande influência do instante de adição do octadeciltrimetoxisilano nas conformações das cadeias do ODS nas sílicas. Quando a adição é simultânea à adição de TEOS (sílica SG10C), as cadeias de ODS são predominantemente desorganizadas (*gauche*) o que é evidenciado no espectro pela grande intensidade do sinal em 31,0 ppm. No entanto, se a adição de octadeciltrimetoxisilano é realizada duas horas após a adição de TEOS, as cadeias de ODS encontram-se predominantemente organizadas (*trans*) devido ao intenso sinal em 33,5 ppm.

A Figura 23 apresenta os espectros de NMR de ^{13}C no Estado Sólido da sílica funcionalizada pelo método sol-gel SG10A antes e após o aquecimento na temperatura 120 °C por quatro horas.

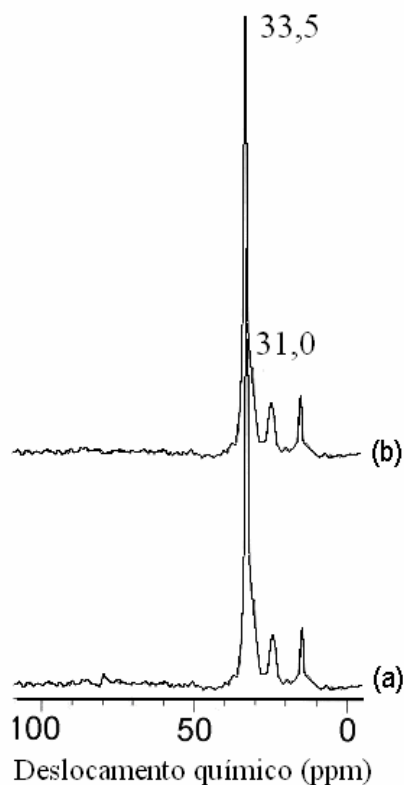


Figura 23. Espectros NMR de ^{13}C no Estado Sólido para a sílica SG10A: (a) antes e (b) após aquecimento a 120 °C por quatro horas.

De acordo com os espectros da Figura 23, não houve variação nas conformações das cadeias de ODS com o aquecimento da sílica híbrida, ou seja, as cadeias de ODS

continuam altamente organizadas (*trans*) o que é evidenciado pela grande intensidade do sinal em 33,5 ppm e baixa intensidade do sinal em 31,0 ppm. Na literatura é muito estudado o efeito da temperatura na conformação das cadeias de grupos alquila immobilizados em sílica comercial e o efeito é sempre no sentido de desorganização das cadeias alquílicas mesmo em temperaturas inferiores a 120 °C. [49, 59, 60] No presente trabalho no entanto, esse comportamento não foi observado, o que significa que sílicas híbridas sintetizadas pela rota sol-gel, principalmente quando a adição de ODS é efetuada duas horas após a adição do TEOS, apresentam conformação das cadeias de ODS altamente organizadas e estáveis ao efeito da temperatura até 120 °C.

2.2.2.3 Estabilidade térmica das sílicas funcionalizadas

As amostras de sílica híbridas foram caracterizadas complementarmente por Análise Termogravimétrica (TGA). Essa técnica vem sendo amplamente utilizada para a avaliação da estabilidade térmica de diversos materiais híbridos orgânico-inorgânicos à base de sílica.[55-68] Assim, no presente trabalho, a técnica de TGA foi utilizada para a determinação das temperaturas máximas de estabilidade dos grupos ODS presentes na superfície das sílicas funcionalizadas pelos métodos *grafting* e sol-gel. Para as sílicas funcionalizadas por *grafting*, utilizou-se, ainda, a Espectroscopia de FTIR *in situ* como técnica complementar a técnica de TGA no estudo da estabilidade térmica das sílicas.

A Figura 24 mostra o termograma típico, em atmosfera de N₂, da sílica funcionalizada pelo método *grafting* GR100.

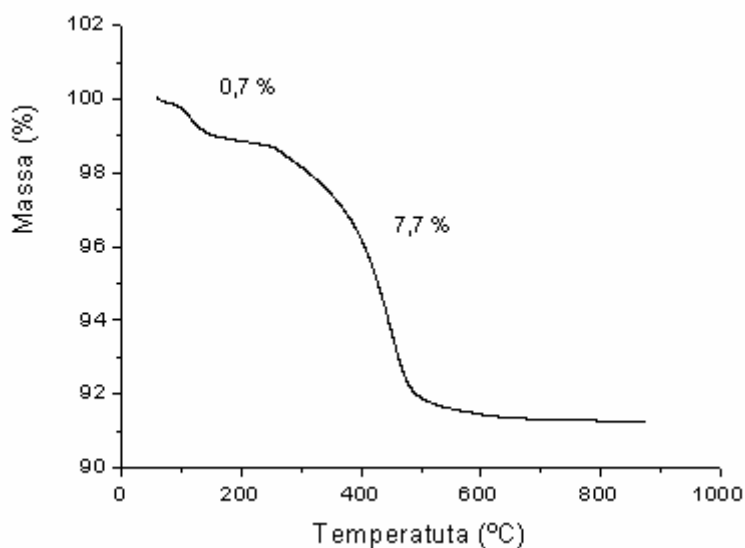


Figura 24. Termograma do sistema GR100. Atmosfera de N₂. Rampa de 20 °C min⁻¹.

O termograma da Figura 24 mostra uma perda pouco acentuada na faixa de 100-300 °C provavelmente devido à remoção de água adsorvida que corresponde à aproximadamente 0,7 % da massa total. No entanto, um percentual maior de massa (7,7 %) é notado na faixa de 250-500 °C, que pode ser atribuída à perda dos grupos ODS ligados à sílica. Resultados semelhantes foram reportados na literatura.[47, 69]

A Figura 25 apresenta os espectros de FTIR do sistema GR100 na temperatura ambiente e após o tratamento térmico na faixa de 100-400 °C, por 1h, sob vácuo.

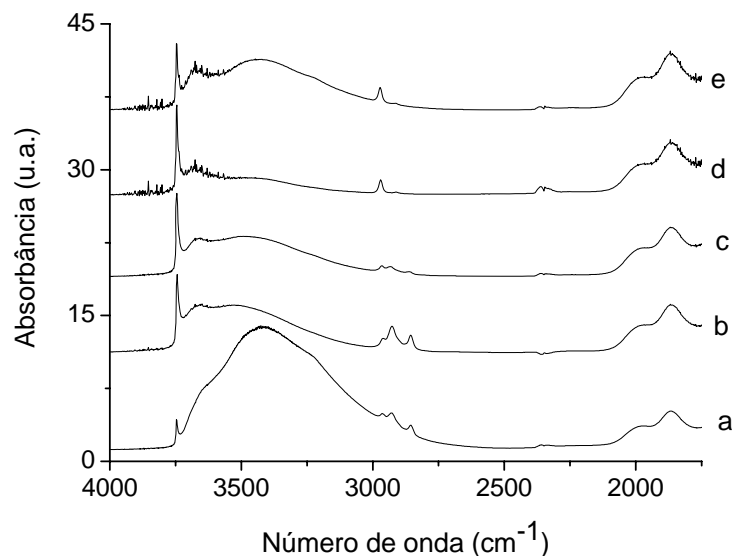


Figura 25. Espectros de FTIR da sílica GR100. (a) temperatura ambiente e após tratamento térmico, sob vácuo por 1 h nas temperaturas: (b) 100 °C; (c) 200 °C; (d) 300 °C e (e) 400 °C.

Através da análise dos espectros de FTIR da Figura 25 verifica-se inicialmente, após o aquecimento a 100 °C, a diminuição da banda larga localizada em aproximadamente 3400 cm^{-1} devido à remoção de água adsorvida e metanol que interagem por pontes de hidrogênio. Observa-se também o aumento da banda de silanóis isolados em 3747 cm^{-1} . Esse aumento pode ser atribuído às reações de condensação entre os pares de silanóis vicinais para a formação de pares isolados. Esse aumento da banda de silanóis isolados ocorre até a temperatura de 300 °C.

Com relação à região de estiramentos dos grupos alquila, após o aquecimento a 200 °C, já se observa a diminuição das bandas em 2963 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} referentes aos estiramentos $\nu_{(\text{C-H})}$ simétricos e assimétricos de CH_2 e CH_3 do grupo alquila devido à degradação de ODS. Após o aquecimento a 400 °C, observa-se a diminuição da banda de silanóis isolados, em 3747 cm^{-1} , sugerindo que provavelmente o hidrogênio do grupo OH possa estar participando na clivagem dos ligantes ODS a essas temperaturas mais elevadas. Cabe salientar que a energia de dissociação para as ligações C-C (alcanos), Si-C, Si-O (siloxano) e C-H (alcanos) são, respectivamente: 331, 306, 444 e 413 kJ mol^{-1} . [70]

Portanto, as ligações Si-C e C-C são as mais fracas, de forma que os produtos de degradação mais prováveis sejam derivados de hidrocarbonetos C_xH_y , conforme observados para sistemas análogos de hidretos de alquilsilício e ácidos alquilfosfônico imobilizados sobre sílica, alumina, zircônia. [68]

A Figura 26 mostra o termograma, em atmosfera de N_2 , da sílica funcionalizada pelo método sol-gel SG10A.

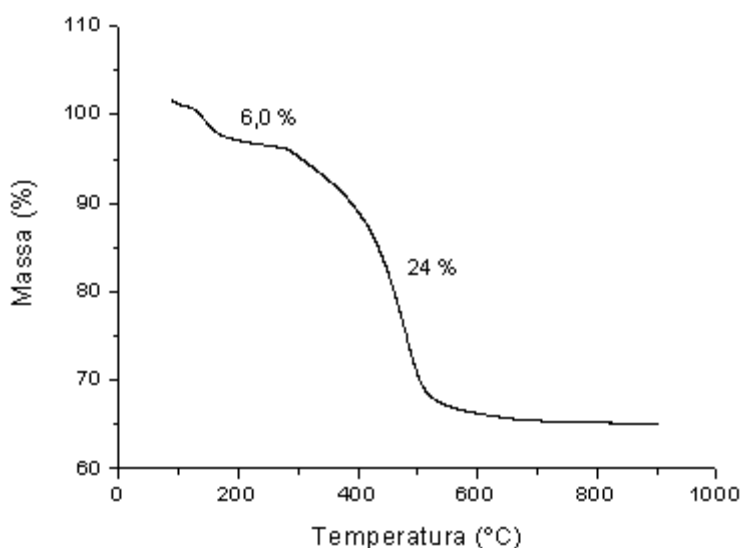


Figura 26. Termograma da sílica SG10A. Atmosfera de N_2 . Rampa de 20 °C/min.

O termograma da Figura 26 mostra perdas pouco significativas na faixa de 70-250 °C da ordem de 6 % provavelmente referentes a etanol e água gerados na síntese.[48] No entanto, uma perda significativa de 24 % ocorre entre 250-500 °C devido à degradação da fase de ODS.[47, 69]

A Tabela 14 mostra as temperaturas máximas, as percentagens de perda do grupo ODS e os teores de carbono para as sílicas obtidas pelo método *grafting* e sol-gel.

Tabela 14. Temperaturas máximas e as percentagens de perda do grupo ODS para as sílicas obtidas pelo método *grafting* e sol-gel.

Sílica	T máxima (°C) ^a	Massa (%) ^a	C (%) ^b
GR100	518	7,6	3,5
GR200	540	2,4	1,9
GR450	477	2,1	1,2
SG2A	501	51,1	53,4
SG10A	474	24,5	19,9
SG10A ^c	352	19,9	19,9

^a: obtidos por TGA/DTG. ^b: obtidos por CHN. ^c: análise realizada ao ar.

As temperaturas máximas de perda de ODS, que são apresentadas na Tabela 14, foram determinadas através das derivadas das curvas de TGA (DTG). Através da análise dos dados, pode-se verificar que as sílicas obtidas pelo método *grafting* apresentaram maior estabilidade térmica que as sílicas obtidas pelo método sol-gel. Considerando as sílicas obtidas pelo método *grafting*, a sílica que apresentou a maior temperatura máxima de perda de ODS foi a sílica GR200. Para as sílicas obtidas pelo método sol-gel, a que apresentou a maior temperatura máxima de perda de ODS foi a sílica SG2A. Kulkarni *et alli* observaram que monocamadas de octadecilsilanos em superfícies planas (substrato de Si do tipo *n*), em que as cadeias encontravam-se altamente organizadas e empacotadas, apresentavam estabilidade térmica inferior (252 °C) àquela observada no caso de imobilização sobre a superfície de sílicas esféricas (352 °C), onde as cadeias estão mais emaranhadas.[47] No presente trabalho, a mesma tendência pode ser observada entre os sólidos preparados por sol-gel e *grafting*.

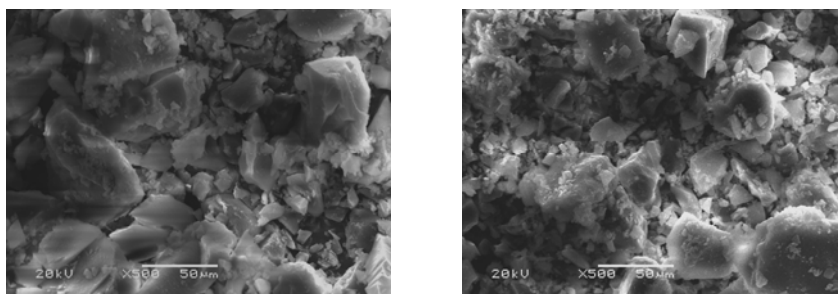
Pode-se verificar também que quando a análise de TGA foi realizada ao ar, obteve-se uma redução na temperatura máxima de perda de ODS de 474 °C para 352 °C devido à combustão, ao ar, do ODS. Comparando-se os percentuais de carbono obtidos por CHN com as percentagens de perda de massa de ODS, pode-se notar que são diretamente

proporcionais, isto é, quanto maior o teor de carbono, ou seja, de ODS na sílica, maior a percentagem de perda mássica de ODS.

2.2.3 Análise textural e morfológica

As sílicas funcionalizadas pelo método *grafting* foram caracterizadas em termos da textura pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Espalhamento de Laser. Para investigar a influência da razão molar inicial de TEOS/ODS, do instante de adição do ODS e da velocidade de agitação na textura das sílicas funcionalizadas pelo método sol-gel utilizaram-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia de Espalhamento de Laser e Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS).

A Figura 27 mostra as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da sílica pirogênica comercial (Wacker[®]) e da sílica funcionalizada pelo método *grafting* GR100.



(a)

(b)

Figura 27. Imagens de SEM das sílicas: (a) SiO₂ (Wacker[®]) e (b) GR100. (Magnificação de 500 vezes)

Pela análise da Figura 27, pode-se observar que as partículas da sílica pirogênica comercial (Wacker[®]) apresentaram uma morfologia irregular. Observa-se

também que a funcionalização da sílica com o grupo ODS não modificou significativamente a morfologia das partículas de sílica.

Quanto ao tamanho de partícula das sílicas funcionalizadas pelo método *grafting*, não foi possível determinar por essa técnica, pois a sílica comercial utilizada foi uma sílica pirogênica, que segundo a literatura apresenta tamanho de partícula nanométrico.[13] No entanto, aglomerados de sílica da ordem de 50 μm puderam ser observados nas imagens de SEM.

A Figura 28 mostra as curvas de distribuição de tamanho de partícula da sílica pirogênica comercial e das sílicas funcionalizadas pelo método *grafting*.

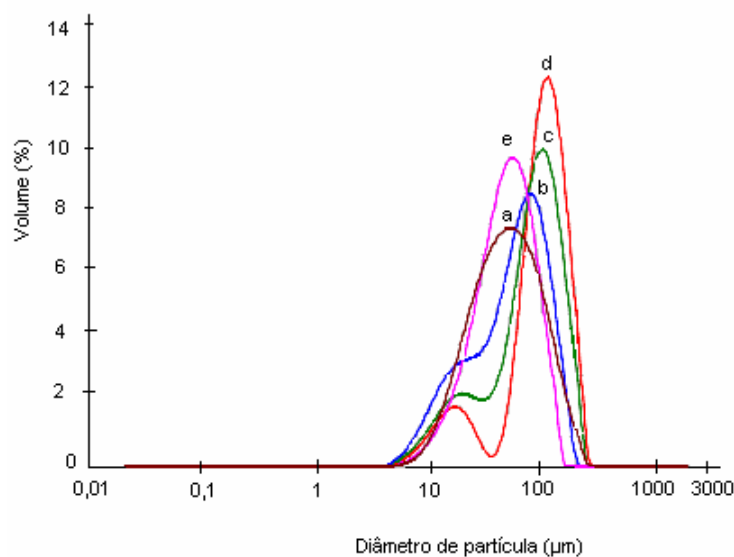


Figura 28. Curvas de distribuição de tamanho de partícula para as sílicas: (a) SiO_2 (Wacker); (b) GR100; (c) GR200; (d) GR450 e (e) GR450(CH_3), determinadas por Espalhamento de Laser.

Através da análise das curvas de distribuição de tamanho de partícula da Figura 28, verifica-se um estreitamento das curvas de distribuição de tamanho de partícula das sílicas funcionalizadas com o grupo ODS em relação à sílica comercial SiO_2 . Verifica-se também, que a funcionalização da sílica com o grupo ODS provocou uma distribuição

bimodal que é bem nítida para a sílica GR450, que possui um menor teor de recobrimento das moléculas de ODS na superfície.

A Tabela 15 apresenta as distribuições de tamanho de partícula da sílica pirogênica comercial e das sílicas funcionalizadas pelo método *grafting* em termos de d_{50} que significa que 50% das partículas ou aglomerados de sílica possuem diâmetro menor que o dado valor.

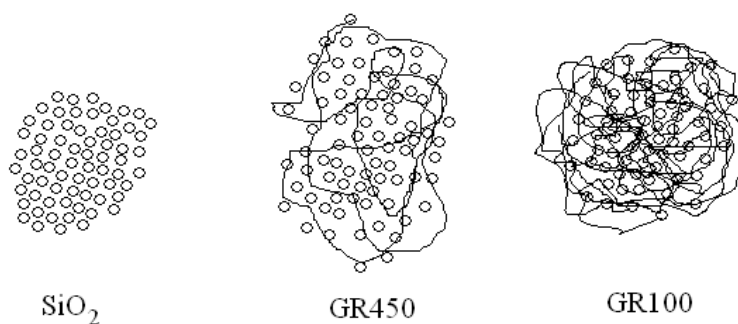
Tabela 15. Distribuição de tamanho de partícula dos diversos tipos de sílicas em termos de d_{50} (μm), determinada por Espalhamento de Laser.

Sílica	d_{50} (μm)
SiO ₂ (Wacker [®])	49,8
GR100	58,6
GR200	83,7
GR450	102,5
GR450(CH ₃)	46,4

Pela análise da Tabela 15, pode-se verificar que a funcionalização da sílica com o grupo ODS aumentou o diâmetro mediano (d_{50}) dos aglomerados de partículas de sílica. A sílica que apresentou o maior d_{50} foi a sílica GR450, que é a sílica funcionalizada que possui a menor quantidade de ODS na superfície. Em contrapartida, a sílica que apresentou o menor d_{50} foi a sílica GR100 que contém a maior quantidade de grupos ODS na superfície. Percebe-se então uma relação inversamente proporcional entre o tamanho mediano dos aglomerados de partículas de sílica e o teor de recobrimento da superfície da sílica pelos grupos ODS.

Quando a funcionalização da sílica é realizada com (CH₃)₃SiCl, que contém um grupo orgânico de pequena cadeia, no caso da sílica GR450(CH₃), nota-se que o valor de d_{50} não varia significativamente em relação a sílica pirogênica comercial SiO₂ (Wacker[®]).

Os resultados de Espectroscopia de FTIR e NMR de ^{13}C revelaram que essas sílicas funcionalizadas com ODS pelo método de *grafting* possuem grupos ODS com grande desordem e mobilidade de cadeia. Então, como praticamente não ocorreu variação no diâmetro mediano (d_{50}) dos aglomerados de partículas de sílica para o sistema GR450(CH_3) e que quanto maior foi o teor de recobrimento de ODS na superfície da sílica, menor foi o valor de d_{50} , podemos dizer que as cadeias de ODS na superfície de cada partícula de sílica entrelaçam-se com as cadeias de outras partículas, acarretando assim em uma redução do tamanho do aglomerado de sílica. (Esquema 21)



Esquema 21

As sílicas funcionalizadas pelo método sol-gel foram caracterizadas pela técnica de Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS).

A estrutura multi-escala de partículas fractais pode ser estudada pela técnica de SAXS [71], que investiga as diferenças nas densidades eletrônicas do material através do perfil de intensidade de espalhamento de raios-X.[72] A intensidade de espalhamento é experimentalmente determinada como um vetor de espalhamento q , cujo módulo é dado pela Equação 2.

$$q = (4\pi/\lambda) \sin\theta \quad \text{(Equação 2)}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é a metade do ângulo de espalhamento ε , formado entre as direções do feixe espalhado e transmitido.[73] O gráfico $I(q) \times q$ de uma amostra possui duas regiões de interesse para estudo: as regiões de Guiner e das leis de potência. A lei de Guiner é dada pela função gaussiana que permite determinar o tamanho da partícula espalhadora, quando o sistema pode ser tomado como composto por N partículas idênticas, espalhando independentemente, em termos do raio de giro (R_g) [74]:

$$I(q) = I_0 \exp[-q^2 R_g^2/3] \text{ (Equação 3)}$$

onde I_0 é a intensidade em $q=0$. I_0 é proporcional ao número de partículas espalhadoras em um dado volume N e R_g^6 . [75] A lei de Guiner é válida somente para pequenos valores de q , de forma que $R_g \times q < 1$. Já a região que pode ser analisada pelas leis de potência, localiza-se a valores de q maiores e obedece a Equação 4 [74, 76]:

$$I(q) \sim q^{-\alpha} \text{ (Equação 4)}$$

onde o expoente α pode assumir valores não inteiros entre 1 e 4 e está relacionado com a dimensão fractal da partícula.[76] Para sistemas complexos e randômicos, o conceito de fractal tem sido aplicado na interpretação de seus perfis de espalhamento.[77-80] A dimensão fractal D quantifica como a massa M em um fractal mássico, ou a área A em um fractal de superfície, muda com a escala de comprimento que identifica o material (L). Para fractais mássicos, que podem ser descritos como estruturas poliméricas, abertas e de baixa densidade, a massa M é dada pela Equação 5 [76-80]:

$$M \sim L^{-D_m} \text{ (Equação 5)}$$

onde D_m é a dimensão fractal mássico da partícula ($1 < \alpha < 2$). Nesse caso, $D_m = \alpha$. Para fractais de superfície, que podem ser descritos como núcleos densos com superfícies rugosas de área A têm-se a Equação 5 [77-80]:

$$A \sim L^{-D_s} \text{ (Equação 6)}$$

onde, D_s é a dimensão fractal de superfície ($2 < \alpha < 3$). Nesse caso, $\alpha = 6 - D_s$ e α assume valores nos limites $3 < \alpha < 4$.

Uma superfície perfeitamente uniforme apresenta $D_s = 2$ e $\alpha = 4$ e a Equação 4 torna-se a lei de Porod, $I(q) \sim q^{-4}$.

No presente trabalho, a influência do teor de grupos ODS, da natureza do grupo alquila imobilizado, do instante de adição de grupos ODS e do uso de TMCS como reagente terminador da reação sol-gel na natureza fractal das partículas de sílicas funcionalizadas pelo método sol-gel foi investigada.

A Figura 29 apresenta as curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas obtidas com diferentes razões molares iniciais TEOS/ODS.

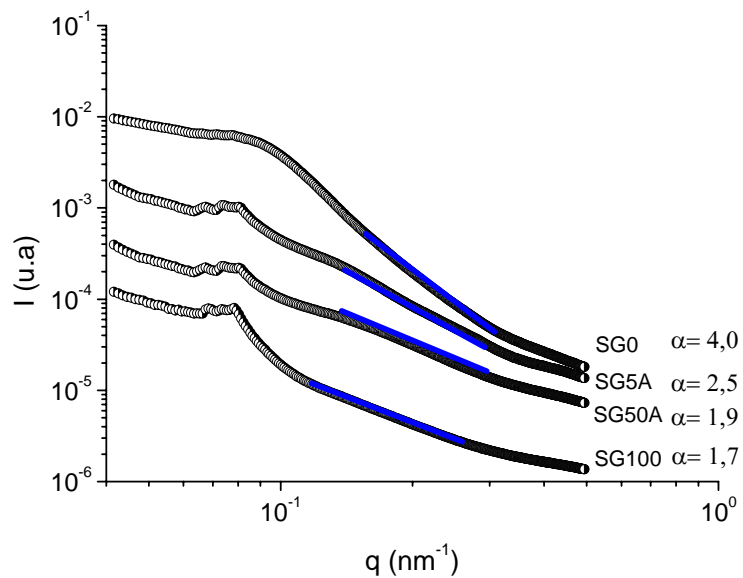
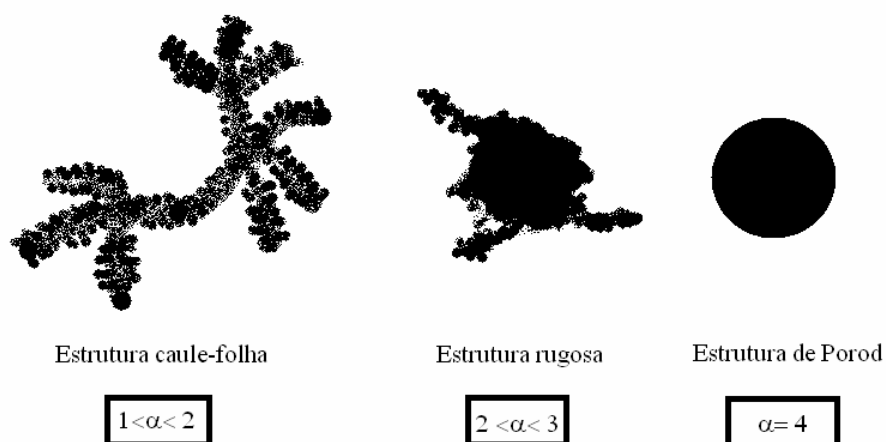


Figura 29. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de grupos ODS.

Através do ajuste linear das curvas de SAXS da Figura 29, na região intermediária de q , pôde-se determinar o valor de α (igual à declividade da reta). Observa-se que o aumento do teor de ODS nas sílicas híbridas aumentou o valor de α de 1,7 para 4,0, o que significa um aumento na uniformidade das partículas de sílica. Para os sistemas sem grupos ODS ou com baixo teor de grupos ODS (SG100 e SG50A), α está entre 1 e 2, o que caracteriza partículas fractais mássicos que são estruturas poliméricas, abertas e de baixa densidade (estruturas caule-folha). Para o sistema híbrido obtido pela co-hidrólise do ODS com TEOS na proporção 1: 5 (SG5A), α está entre 2 e 3 o que caracteriza partículas fractais de superfície com núcleos densos e superfícies rugosas. Já para o sistema obtido pela hidrólise do ODS puro, tem-se $\alpha = 4$, ou seja partículas de Porod, descritas como partículas densas, esféricas e uniformes, como ilustrado no Esquema 22.



Esquema 22

A Figura 30 apresenta as curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas híbridas com grupo OCS e ODS.

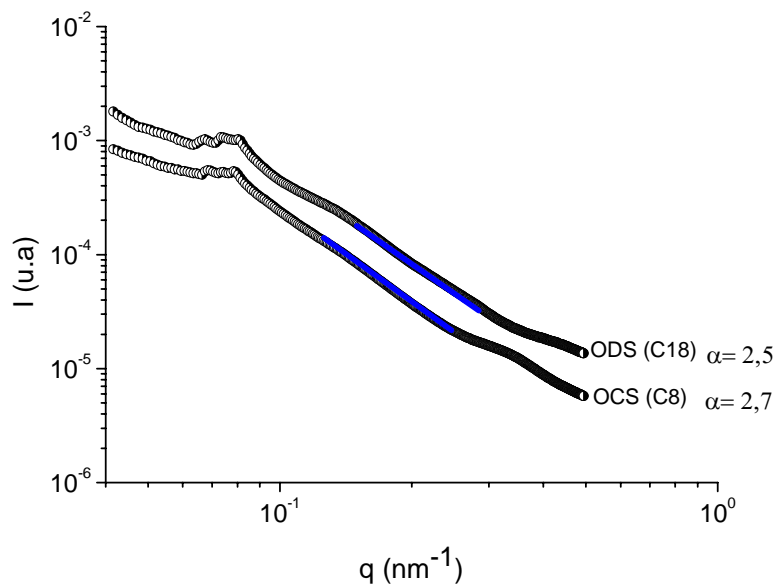


Figura 30. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas híbridas com grupos OCS e ODS.

Através da análise das curvas de SAXS da Figura 30, observa-se que o aumento da cadeia do grupo alquila imobilizado causa uma pequena diminuição da fractalidade das partículas de sílica, porém essa diminuição da fractalidade não é significativa, sendo que ambos os sistemas híbridos contém partículas fractais de superfície com núcleos densos e superfícies rugosas (Vide Esquema 22).

A Figura 31 apresenta as curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas híbridas obtidas em diferentes instantes de adição do ODS.

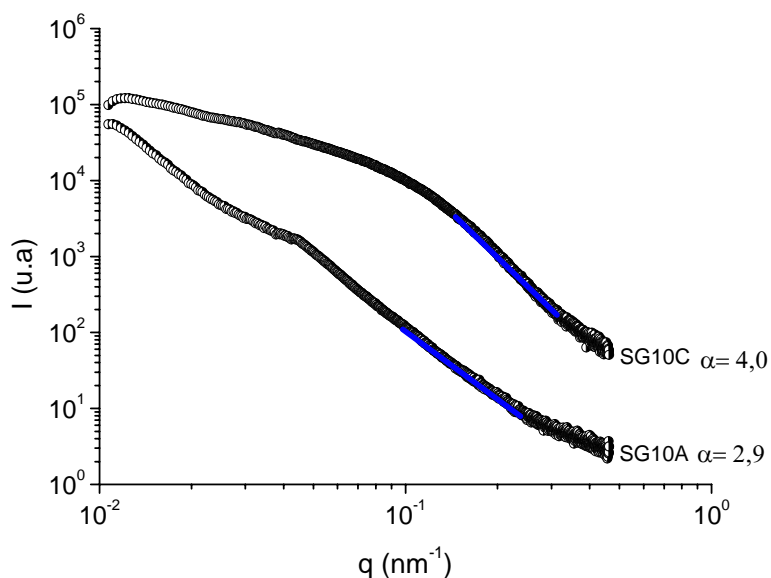


Figura 31. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas híbridas obtidas em diferentes instantes de adição do ODS.

De acordo com as curvas de SAXS apresentadas na Figura 31, o instante de adição do ODS foi uma variável que influenciou significativamente a fractalidade das partículas de sílica. Quando a adição do organosilano é realizada 2h após a adição do TEOS, as partículas de sílica resultantes apresentaram uma fractalidade de superfície, sendo que o valor de α foi igual a 2,9 (fractais rugosos). Já quando a adição do organosilano é realizada simultaneamente à adição do TEOS, as partículas de sílica são estruturas de Porod típicas, ou seja, partículas esféricas uniformes com alta densidade ($\alpha = 4$), como ilustrado no Esquema 22.

O reagente terminador é descrito na literatura como uma substância capaz de interromper o crescimento da reação sol-gel gerando conseqüentemente, uma sílica de tamanho nanométrico.[81] Para tal finalidade, trimetilclorosilano (TMCS) foi utilizado. O efeito do uso do reagente terminador na fractalidade das partículas de sílica híbrida com grupos ODS foi avaliado por SAXS.

A Figura 32 apresenta as curvas de SAXS, plotadas em termos de $I(q) \times q$, para a sílica híbrida obtida sem e com o uso do TMCS (SG10AT) como terminador da reação sol-gel.

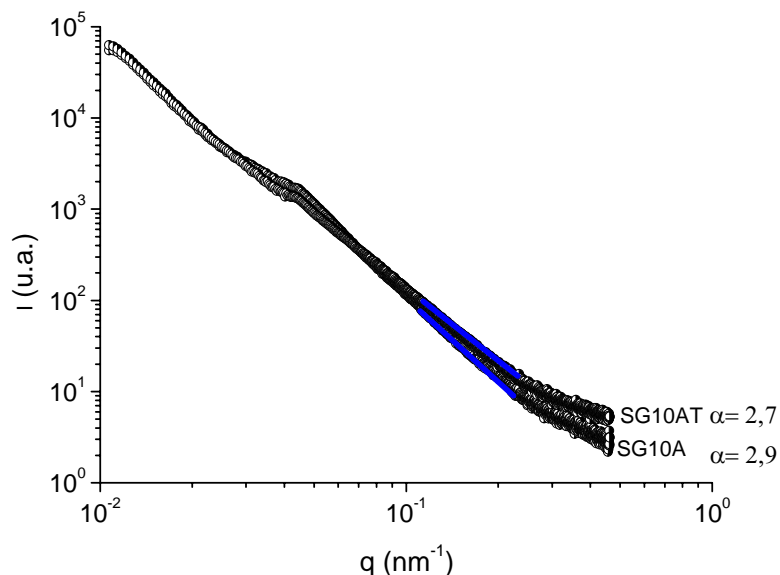


Figura 32. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para a sílica híbrida obtida sem e com o uso de terminador da reação sol-gel.

De acordo com a Figura 32, o uso de reagente terminador na reação sol-gel não mostrou uma influência significativa na fractalidade das partículas de sílica resultante. Ambos os sistemas podem ser descritos como fractais de superfície, que são caracterizados como partículas fractais de núcleos densos com superfícies rugosas. (Esquema 22)

Para determinação do diâmetro das partículas primárias de sílica dos sistemas, tentou-se avaliar inicialmente a região de Guiner através do cálculo do raio de giro R_g que é uma medida precisa do tamanho da partícula espalhadora.[73]

A Figura 33 apresenta a curva de SAXS, plotada em termos de $\ln I \times q^2$, para o sistema SG0.

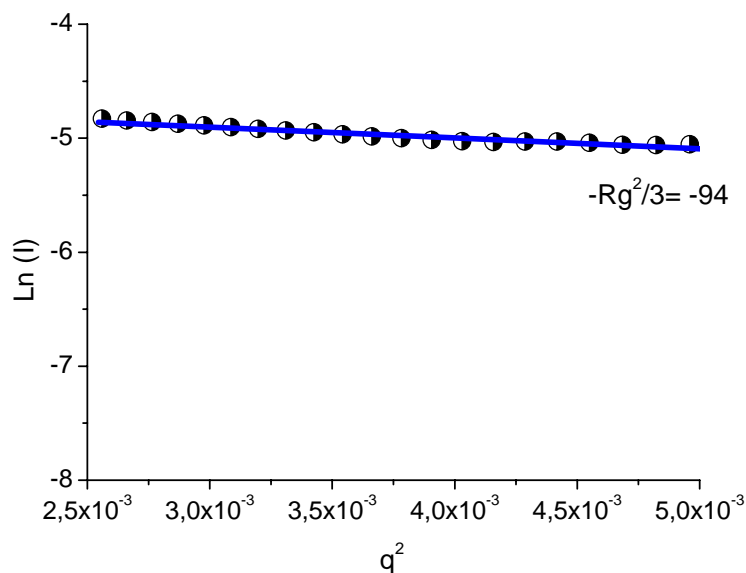


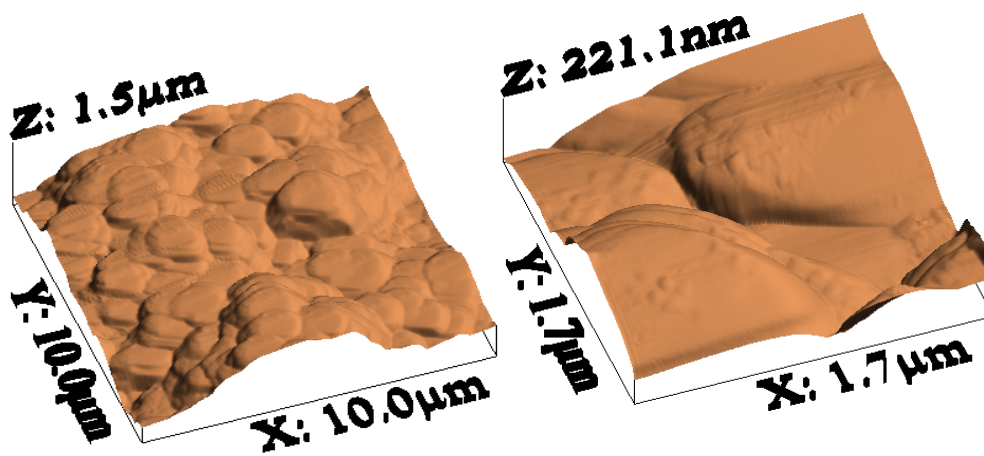
Figura 33. Curva de SAXS, plotada em termos de $\ln I \times q^2$, para o sistema SG0.

A declividade da reta na curva de SAXS da Figura 33 é -94 e representa $-R_g^2/3$. O raio de giro R_g das partículas de sílica para esse sistema é 17 nm. No entanto, a lei de Guiner é válida somente quando $q \times R_g < 1$. Para esse, e para todos os demais sistemas híbridos estudados, $q \times R_g$ foi maior que 1, o que significa que não foi encontrada uma região de q apropriada para o cálculo de R_g .

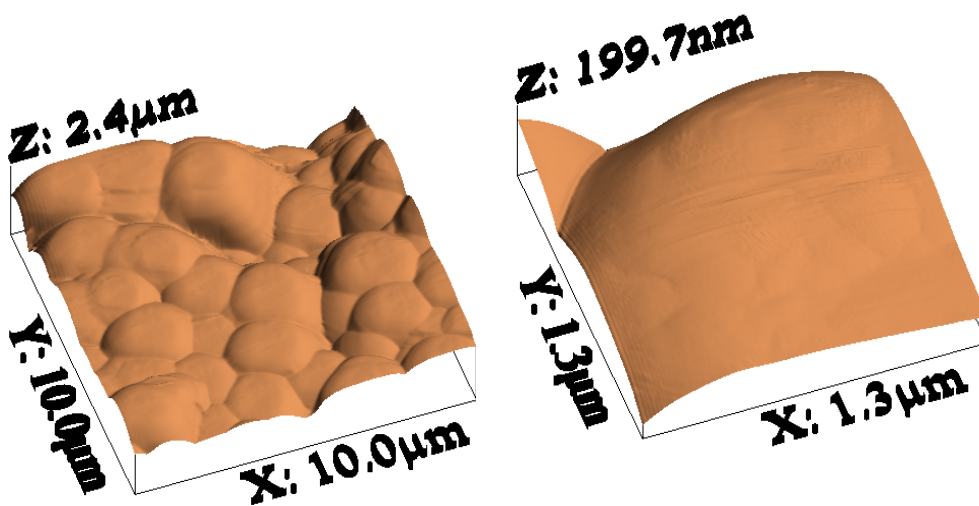
A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) vem sendo amplamente utilizada para a análise textural de sílicas géis [82-83], híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo método sol-gel [84-85] e para o estudo do mecanismo de crescimento de arranjos organizados em monocamada (SAMs) de octadeciltriclorosilano (OTS) em substratos oxidados de silício [86-89].

No presente trabalho, a técnica de AFM foi utilizada para a caracterização textural em termos da morfologia, tamanho de partícula, rugosidade de superfície e espessura da camada de ODS de algumas das sílicas obtidas pelo método sol-gel.

A Figura 34 apresenta as imagens tridimensionais de AFM para as sílicas obtidas pelo método sol-gel em diferentes teores de ODS.

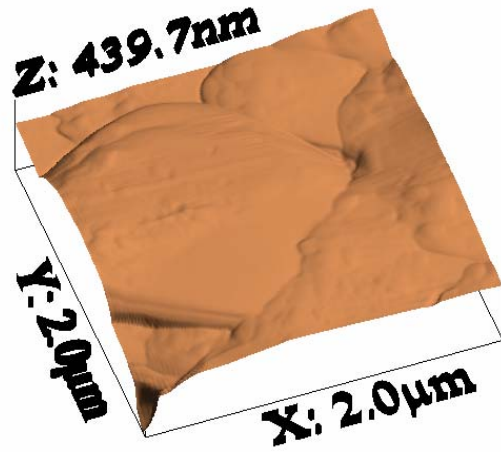
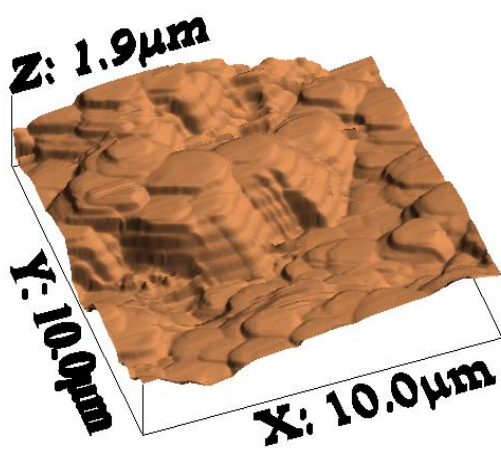


(a)

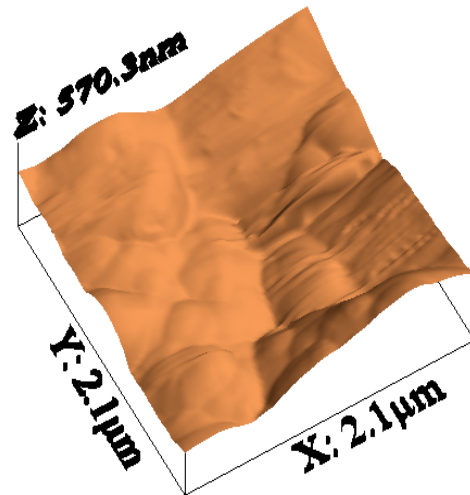
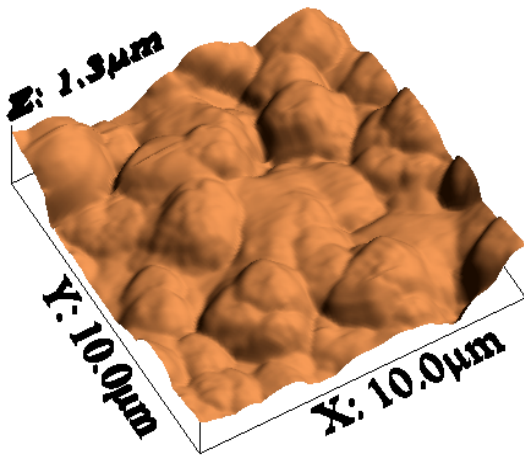


(b)

Figura 34. Imagens de AFM das sílicas obtidas pelo método sol-gel: (a) SG100; (b) SG20A; (c) SG10A e (d) SG0.



(c)



(d)

Figura 34. Imagens de AFM das sílicas obtidas pelo método sol-gel: (a) SG100; (b) SG20A; (c) SG10A e (d) SG0. (Continuação)

Pela análise das imagens de AFM da Figura 34 (a), observa-se uma morfologia predominantemente esférica para as partículas do sistema SG100. O diâmetro médio das esferas de sílica foi estimado como sendo 1,2 μm . Observa-se também, que essas partículas são formadas por partículas menores com diâmetro inferior a 0,2 μm . Para a sílica híbrida SG20A, na Figura 34 (b), observam-se partículas esféricas com tamanho médio estimado de 2 μm não se observando mais, contudo, as partículas menores como no sistema SG100. Isso sugere que a camada de ODS, pode estar cobrindo essas esferas de sílica. Já para o sistema SG10A, na Figura 34 (c), uma combinação de domínios esféricos e lamelares pode ser observada. Com o auxílio do programa computacional, o tamanho das lamelas foi estimado como sendo 4,5 μm com 200 nm de espessura. A distância entre as lamelas é de 48 nm.

A Figura 35 apresenta a imagem de AFM, nas dimensões nanométricas, do sistema híbrido SG10A.

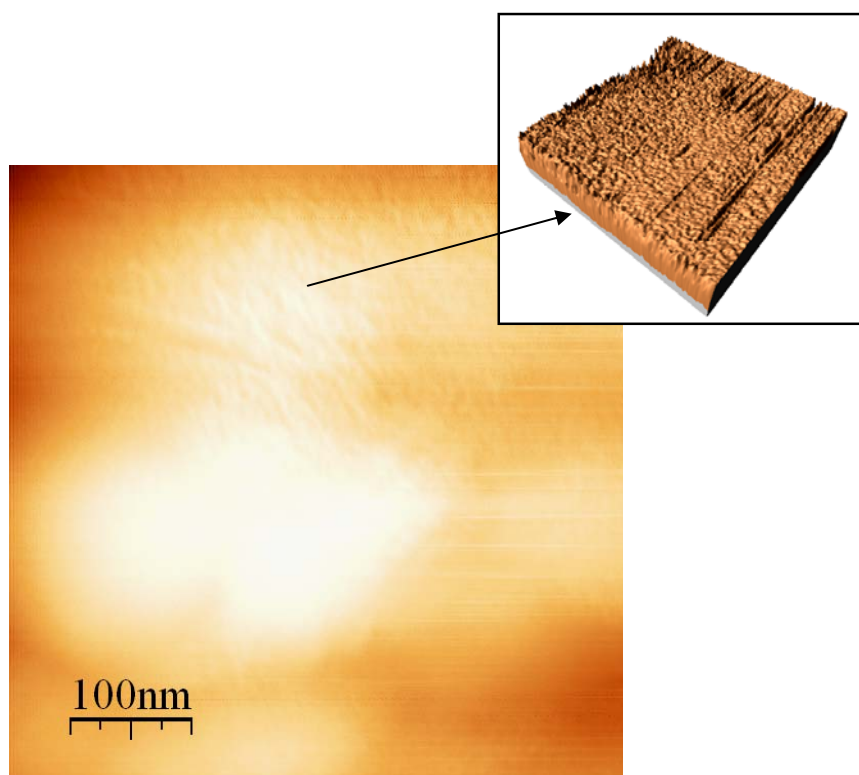


Figura 35. Imagem de AFM na escala nanométrica do sistema híbrido sílica- ODS SG10A. No detalhe, imagem tridimensional das cadeias de ODS.

Pode-se observar na imagem de AFM da Figura 35, a camada formada pelas moléculas de ODS. O tamanho da camada obtida foi de aproximadamente 2,3 nm. Levando em consideração que o comprimento máximo do ODS adsorvido na conformação *trans* é 2,6 nm, uma altura de 2,3 nm indica uma orientação vertical do ODS na superfície. Esse valor também é o normalmente aceito na literatura para uma monocamada de octadeciltriclorosilano (OTS).[89]

A Figura 36 apresenta as imagens de AFM das sílicas híbridas obtidas pelo método sol-gel em diferentes instantes de adição de ODS.

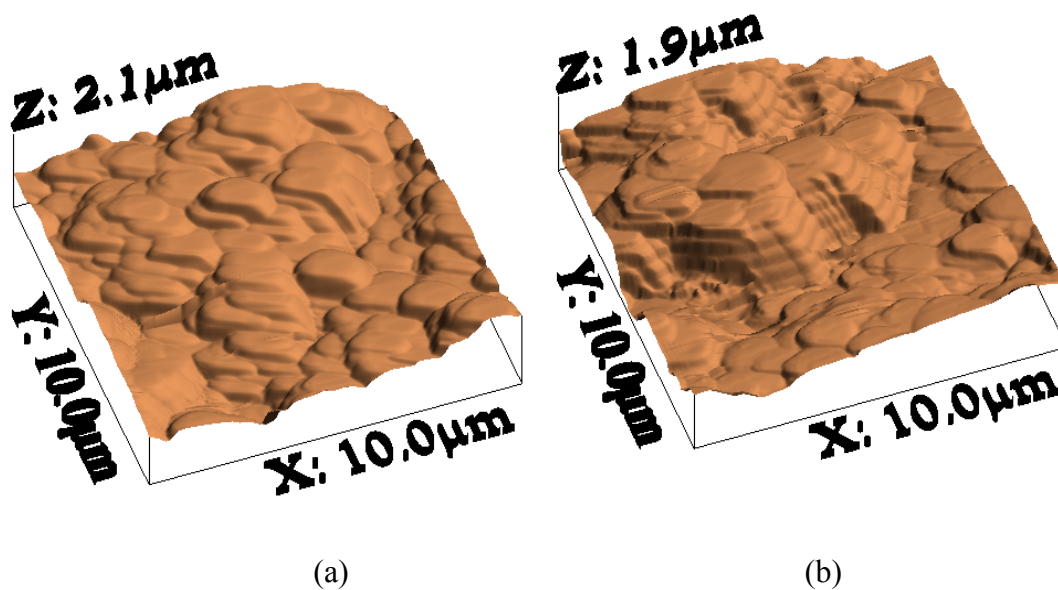


Figura 36. Imagens de AFM das sílicas híbridas obtidas pelo método sol-gel em diferentes instantes de adição de ODS: (a) SG10C e (b) SG10A.

Pela análise das imagens de AFM da Figura 36, pode-se verificar que quando a adição de ODS é simultânea à adição do TEOS, no caso do sistema SG10C, partículas esféricas de sílica são formadas. Já quando a adição do ODS é realizada duas horas após a adição do TEOS, no sistema SG10A, domínios esféricos e lamelares de sílica híbrida podem ser observados.

A Tabela 16 apresenta os valores de rugosidade, determinados por AFM, para algumas das sílicas híbridas obtidas pelo método sol-gel.

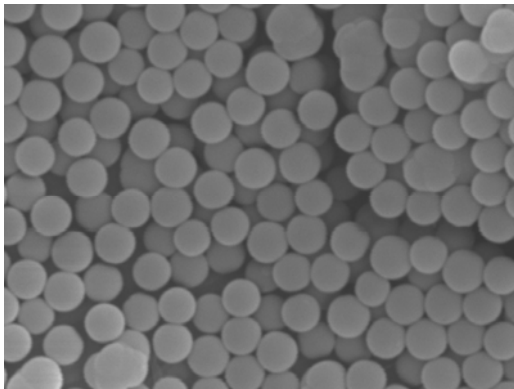
Tabela 16. Valores médios de rugosidade para algumas das sílicas obtidas pelo método sol-gel.

Sistema	AFM, R_m^a (nm)
SG100	0,38
SG20A	0,30
SG10A	0,24
SG0	0,11
SG10C	0,08

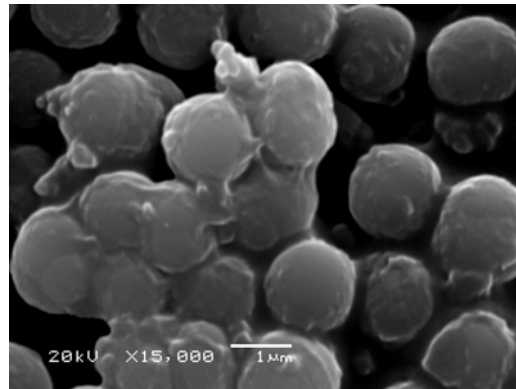
^a: Média da rugosidade determinada pelo programa computacional.

De acordo com a Tabela 16, os valores de rugosidade para os sistemas ficaram na faixa de 0,08-0,38. Observa-se que o aumento do teor de ODS das sílicas diminui o valor de rugosidade. Já o aumento do instante de adição do ODS acarretou um aumento na rugosidade da sílica. Esses resultados estão de acordo com os resultados de SAXS para esses sistemas. O teor de ODS mostrou influenciar significativamente a estrutura polimérica da sílica. Para o sistema SG100, sem grupos ODS, constatou-se a presença de estruturas caule-folha, ou seja, mais rugosas devido às ramificações das estruturas poliméricas. Para teores intermediários de ODS, no caso do sistema SG10A, as estruturas são mais densas e fechadas, com rugosidade de superfície somente, o que resulta em uma diminuição da rugosidade. Para elevados teores de ODS (SG0) tem-se uma estrutura não fractal, portanto, pouco rugosa. Quanto ao instante de adição, uma adição de ODS simultânea à adição do TEOS resulta na formação de partículas de baixa rugosidade, ou seja, mais densas e pouco ramificadas.

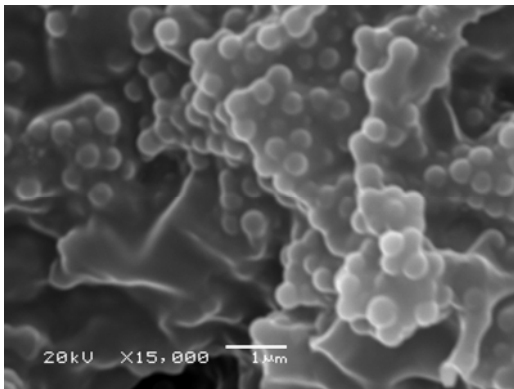
A Figura 37 mostra as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das sílicas obtidas pelo método sol-gel em diferentes razões molares iniciais TEOS/ODS.



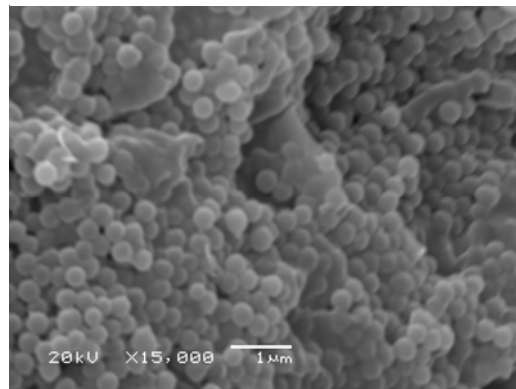
(a)



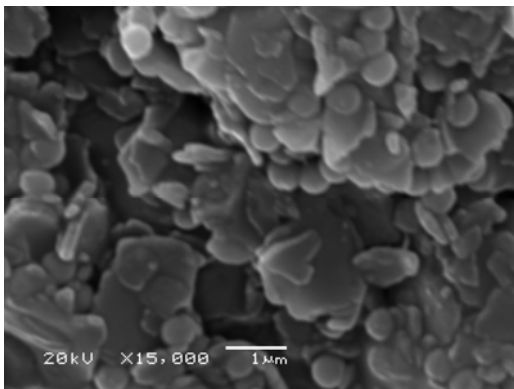
(b)



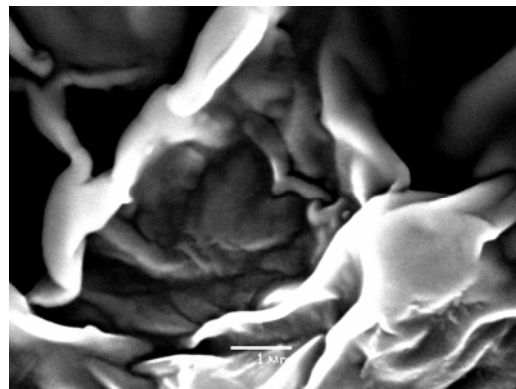
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 37 Imagens de SEM das sílicas: (a) SG100; (b) SG20A; (c) SG10A; (d) SG5A; (e) SG2A e (f) SG0 (Magnificação de 15.000 vezes).

De acordo com as imagens de SEM apresentadas na Figura 37, pode-se notar que a razão molar inicial TEOS/ODS influenciou significativamente a morfologia das partículas de sílica. Quando somente TEOS é hidrolisado e polimerizado de acordo com o método de Stöber, no caso da Figura (a), as partículas precipitadas apresentaram morfologia esférica com diâmetro de partícula da ordem de 0,7 μm . No entanto para a hidrólise do ODS puro, na Figura (f), as partículas de sílica apresentaram morfologia lamelar e cobrem toda a extensão da imagem de maneira contínua. Para a co-hidrólise de TEOS com ODS em baixos teores de ODS, nas condições em que primeiro se precipita as esferas obtidas pela hidrólise do TEOS e 2h depois se adiciona o ODS, nas Figuras (b) e (c), lamelas cobrindo esferas, com diâmetros menores que 0,5 μm , de maneira organizada podem ser observadas. Já para teores maiores de ODS, nas mesmas condições, no caso das Figuras (d) e (f), pode-se observar uma predominância das lamelas em relação as esferas.

Para investigar a composição química das partículas de sílica utilizou-se a técnica de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX) acoplada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Foram realizadas análises em 16 pontos da superfície das partículas de sílica de morfologia esférica e lamelar.

A Figura 38 mostra a imagem de SEM-EDX para a sílica SG2A com os 16 pontos selecionados para a análise.

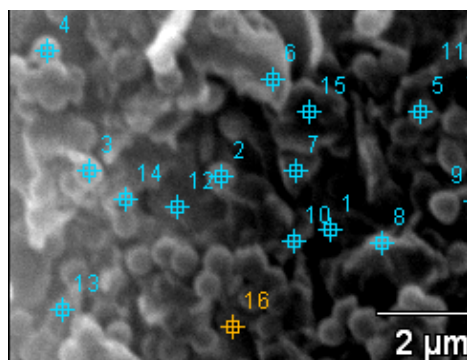


Figura 38. Imagem de SEM-EDX para a sílica funcionalizada pelo método sol-gel SG2A, com os 16 pontos selecionados para a análise.

A Tabela 17 mostra a composição química em termos dos percentuais mássicos de cada elemento químico presentes nas partículas de sílica híbrida em 16 pontos distintos da superfície das partículas de sílica de morfologia esférica e lamelar.

Tabela 17. Composição química das partículas de sílica de morfologia esférica ou lamelar, em termos de percentuais mássicos dos elementos, determinada por EDX, para a sílica SG2A.

Ponto	Morfologia da partícula	% de Si	% de O	% de C
1	Esférica	17,2	65,4	17,4
2	Esférica	16,6	65,1	18,3
3	Esférica	17,9	66,1	16,0
4	Esférica	18,6	66,6	14,8
5	Esférica	16,3	64,9	18,8
6	Lamelar	17,1	65,4	17,5
7	Lamelar	16,1	64,7	19,2
8	Esférica	16,3	64,9	18,8
9	Esférica	16,4	65,0	18,6
10	Lamelar	17,2	65,5	17,2
11	Lamelar	15,8	64,6	19,6
12	Lamelar	17,3	65,6	17,0
13	Lamelar	14,8	63,8	21,4
14	Lamelar	17,4	65,7	16,8
15	Lamelar	17,6	65,9	16,5
16	Esférica	18,9	66,7	14,3

Se levarmos em conta as imagens de SEM da Figura 37, poder-se-ia esperar uma predominância no teor de carbono nas regiões lamelares. No entanto, pela análise dos resultados apresentados na Tabela 17, as partículas de sílica funcionalizada no sistema SG2A possuem uma composição química homogênea distribuída. Uma explicação para esse resultado pode estar no fato de que, como nesse sistema, a adição de ODS foi efetuada 2h após adição do TEOS, ou seja, quando já existiam partículas precipitadas de sílica no meio reacional, provenientes da hidrólise e condensação do TEOS, é bastante provável que as lamelas tenham sido formadas em várias camadas entre as partículas esféricas de sílica de maneira organizada, de modo que resulte uma distribuição de elementos homogênea na análise de EDX, já que o feixe incidido em cada ponto da análise possui certa profundidade de penetração.

A Tabela 18 apresenta as distribuições de tamanho de partícula ou aglomerados para as sílicas obtidas pelo processo sol-gel em diferentes razões molares iniciais TEOS/ODS, em termos de d_{50} .

Tabela 18. Distribuição de tamanho de partícula em termos de d_{50} (μm) das sílicas obtidas pelo método sol-gel em diferentes razões molares iniciais TEOS/ODS, determinada por Espalhamento de Laser.

Sílica	d_{50} (μm)
SG100	14,3
SG10A	30,0
SG2A	13,5
SG0	20,6

De acordo com os dados apresentados na Tabela 18, a sílica que apresentou o maior valor de d_{50} foi a sílica SG10A. Esse resultado está de acordo com as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da Figura 36 que mostra que as partículas da sílica SG10A estão bem mais aglomeradas que as partículas das outras sílicas. Já a sílica que

apresentou o menor valor de d_{50} foi a sílica que SG2A que foi sintetizada com maior teor de ODS. A imagem de SEM indica que esse valor é resultante da aglomeração das partículas esféricas com as estruturas lamelares de sílica.

A Figura 39 mostra as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das sílicas obtidas em diferentes instantes de adição do ODS.

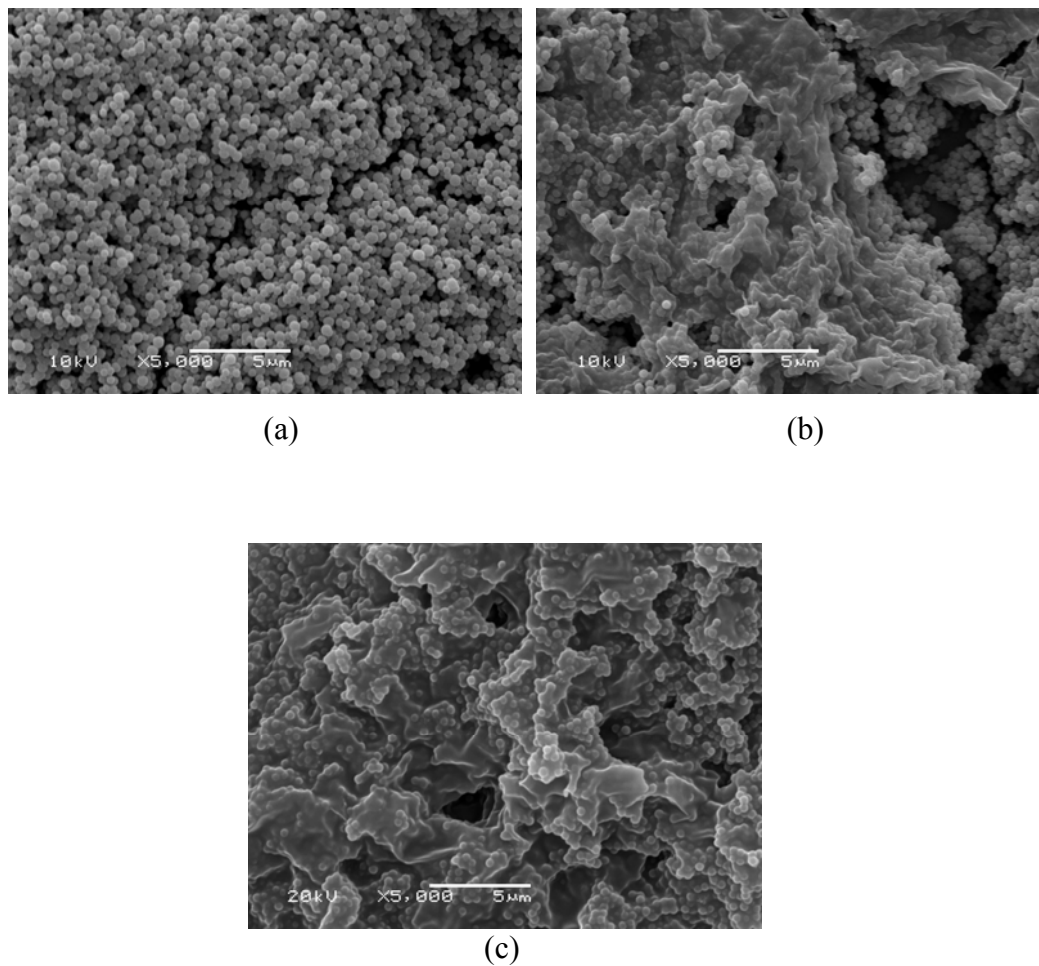


Figura 39. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das sílicas: (a) SG10C; (b) SG10B e (c) SG10A (Magnificação de 5.000 vezes).

A sílica SG10C foi sintetizada pelo método sol-gel através da adição simultânea, gota-a-gota, de ODS e TEOS ao meio reacional. A Figura 39 (a) mostra que quando a adição de ODS ao meio reacional é simultânea à adição de TEOS, ocorre a formação de partículas predominantemente esféricas. Quando inicia-se a adição do ODS cerca de 5 min após a adição do TEOS no meio reacional, observa-se na imagem de SEM, na Figura (b), a presença de domínios esféricos e lamelares, porém pouco organizados. Se a adição de ODS é iniciada 2h após a adição do TEOS, nas demais condições constantes, na Figura (c), a combinação organizada de domínios esféricos e lamelares é então, observada.

A Tabela 19 apresenta as distribuições de tamanho de partícula para as sílicas obtidas pelo processo sol-gel em diferentes instantes de adição de ODS, em termos de d_{50} (μm).

Tabela 19. Distribuição de tamanho de partícula em termos de d_{50} (μm) das sílicas obtidas pelo método sol-gel em diferentes instantes de adição de ODS no meio reacional, determinada por Espalhamento de Laser.

Sílica	d_{50} (μm)
SG10C	3,6
SG10B	4,1
SG10A	30,0

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 19, verifica-se que o instante de adição do ODS no meio reacional influenciou significativamente a distribuição de tamanho de partícula das sílicas. Observa-se que à medida que aumenta o instante de adição do ODS no meio reacional, aumenta o valor de d_{50} , ou seja, as partículas de sílica ficam mais aglomeradas.

Para a investigação do processo de crescimento das partículas esféricas da sílica SG10C, foram realizadas análises de SEM-EDX nos tempos de reação de 1, 10, 20, 40 e 80 min. A Figura 40 mostra as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da sílica SG10C em diferentes tempos de reação.

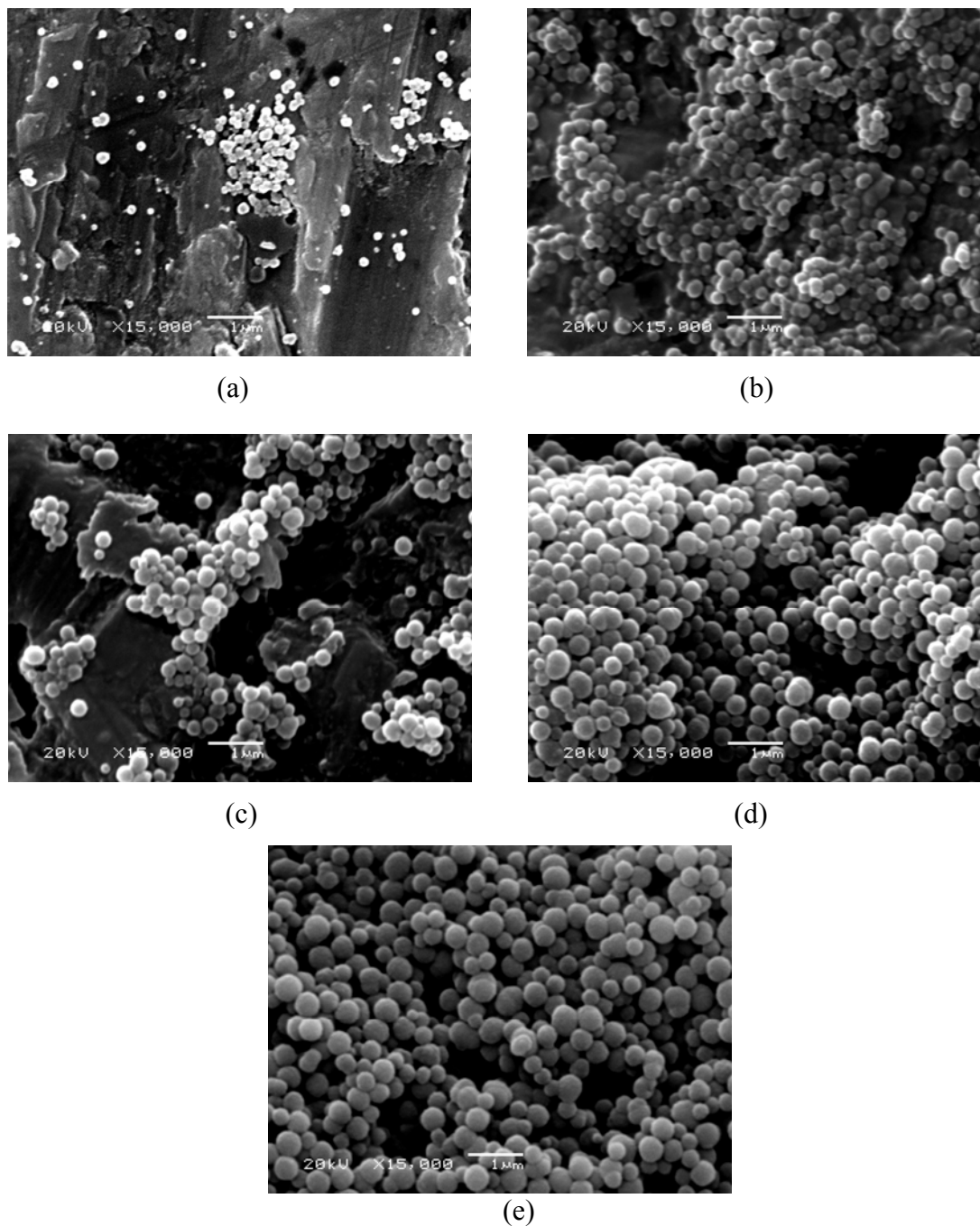


Figura 40. Imagens de SEM da sílica SG10C nos tempos de reação de: (a) 1 min; (b) 10 min; (c) 20 min; (d) 40 min e (e) 80 min (Magnificação de 15.000 vezes)

De acordo com as imagens apresentadas na Figura 40, em 1 min de reação sol-gel, observa-se a formação de partículas de sílica esféricas de diâmetro de até 0,1 μm (100 nm). Segundo a literatura, o mecanismo de crescimento ocorre através da aglomeração dessas esferas. Essas esferas primárias são produzidas por reações entre as espécies solúveis de sílica no meio reacional que ocorrem independentemente da presença das esferas já formadas.[17] Observa-se também, em 1 min de reação, a formação de domínios lamelares de sílica. À medida que a reação avança, as partículas esféricas crescem em torno dos domínios lamelares atingindo diâmetro aproximado de 0,5 μm em 80 min de reação. Pode-se concluir, por esse estudo, que quando a adição do ODS é realizada simultaneamente à adição do TEOS, ocorre inicialmente a formação de partículas predominantemente lamelares (1 min) que após 80 min de reação ficam encobertas pelas esferas de sílica. A reação foi também monitorada em termos da razão mássica C/Si por EDX. A Figura 41 apresenta a relação entre a razão C/Si e o tempo de reação sol-gel.

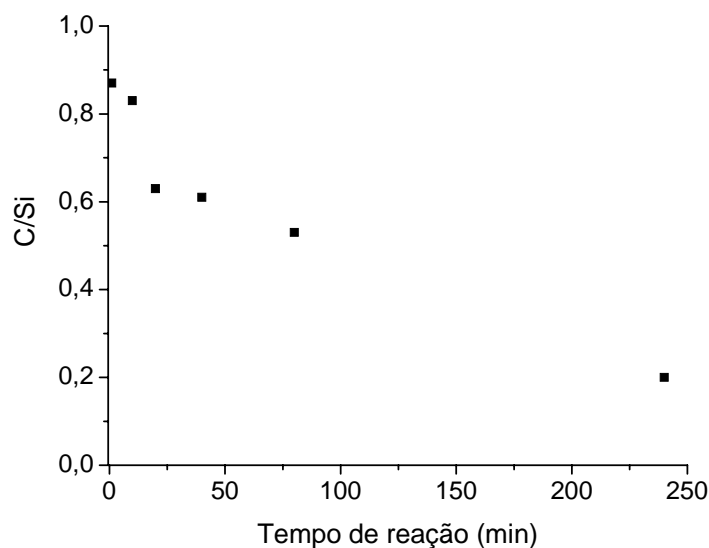


Figura 41. Influência do tempo de reação sol-gel na razão C/Si determinada por SEM-EDX.

Pela análise da Figura 41, observa-se que à medida que a reação sol-gel avança, ocorre a diminuição da razão C/Si, evidenciando que para essa sílica, a parte orgânica, ou seja, os grupos ODS, estão localizados predominantemente nas lamelas enquanto que a parte inorgânica, ou seja, a rede de sílica está predominantemente nas partículas esféricas. Esses resultados estão plenamente de acordo com a literatura, que cita que grupos metóxido, no caso dos do ODS, são mais reativos e reagem primeiramente que grupos etóxido, no caso do TEOS.[17]

A Figura 42 mostra as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as sílicas obtidas pelo método sol-gel em diferentes velocidades de agitação.

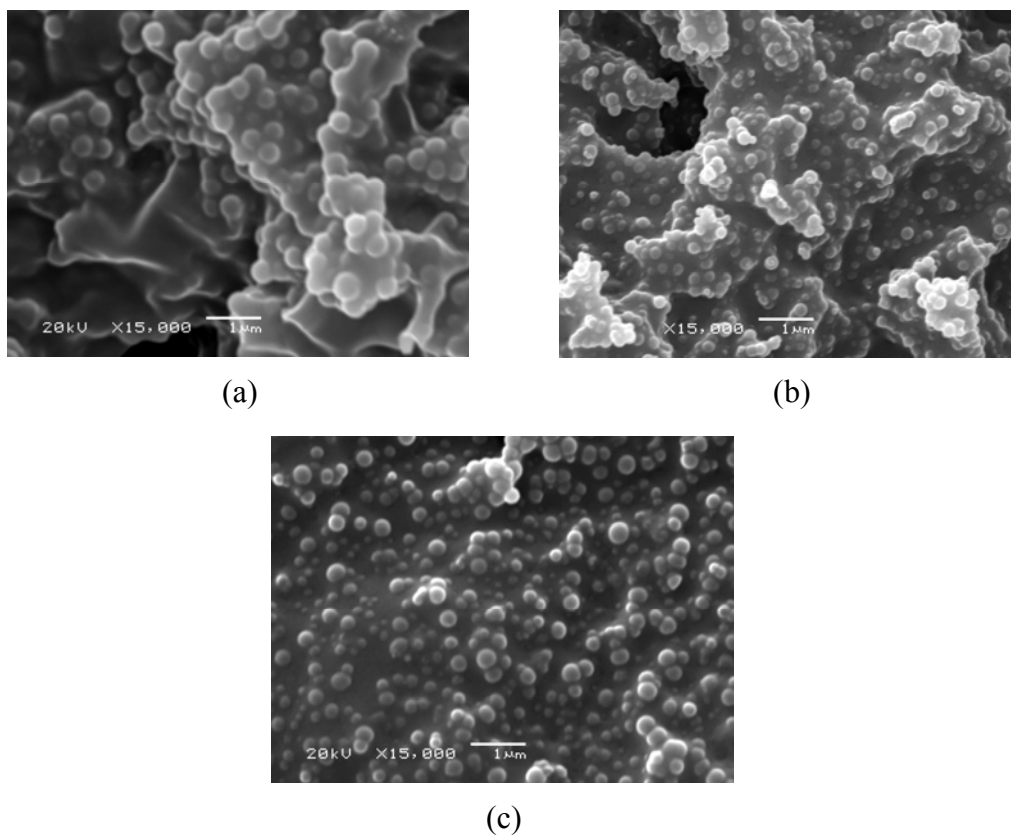


Figura 42. Imagens de SEM das sílicas: (a) SG10A, obtida com agitação de 150 rpm; (b) SG10AD1, obtida com o uso do dispersor em 14.000 rpm e (c) SG10AD2, obtida com o uso do dispersor em 24.000 rpm (Magnificação de 15.000 vezes).

Pela análise da Figura 42, observa-se que o uso do dispersor em 14000 rpm, não alterou a morfologia esférica das partículas de sílica, nem a organização em camadas dos aglomerados de sílica, mas apenas o diâmetro médio das partículas esféricas de sílica. Com a agitação mecânica de 150 rpm têm-se partículas de sílica de diâmetro médio na faixa de 0,4 a 1,0 μm , enquanto que com o uso do dispersor em 14.000 rpm, obtêm-se partículas com o diâmetro médio aproximado de 0,2 μm , ou seja 200 nm. Essa diminuição é causada pelo fenômeno de cisalhamento das partículas maiores em partículas menores de sílica. O aumento da velocidade de agitação para 24.000 rpm não acarretou na diminuição suplementar do diâmetro de partícula.

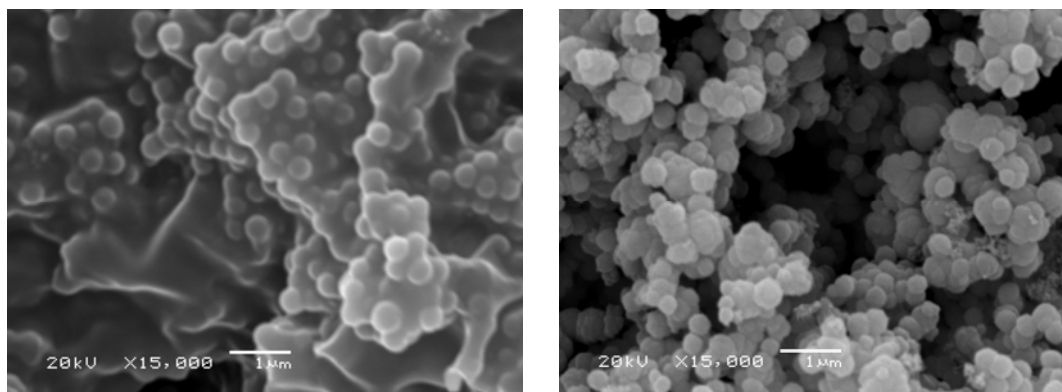
A Tabela 20 apresenta as distribuições de tamanho de partícula para as sílicas obtidas pelo processo sol-gel em diferentes velocidades de agitação, em termos de d_{50} .

Tabela 20. Distribuição de tamanho de partícula em termos de d_{50} (μm) das sílicas obtidas pelo método sol-gel em diferentes velocidades de agitação, determinada por Espalhamento de Laser.

Sílica	d_{50} (μm)
SG10A	30,0
SG10AD1	7,0
SG10AD2	6,2

Através da análise dos dados apresentados na Tabela 20 verifica-se grande variação nas distribuições de tamanho de partícula para as sílicas sintetizadas com o uso do dispersor em relação às sílicas sintetizadas com a agitação mecânica convencional. Comparando-se somente as sílicas sintetizadas com uso do dispersor, não ocorre variação significativa no valor de d_{50} com o aumento da velocidade de dispersão.

A Figura 43 mostra as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para a sílica híbrida obtida pelo método convencional e para a sílica híbrida obtida com o uso de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ como terminador (T) da reação sol-gel.



(a)

(b)

Figura 43. Imagens de SEM para as sílicas: (a) SG10A e (B) SG10AT, obtida com o uso de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ como terminador da reação sol-gel (Magnificação de 15.000 vezes).

Pela análise da Figura 43, não se observa variação significativa no diâmetro das partículas de sílica com o uso do terminador de reação sol-gel. As partículas de sílica permanecem na faixa micrométrica. Observa-se, porém, uma alteração na morfologia das partículas de sílica ocasionadas pela copolimerização do terminador na reação sol-gel.

2.2.4 Reciclagem do etanol utilizado no método sol-gel

Para fins de produção das sílicas funcionalizadas em maior escala, e visando o reaproveitamento dos insumos, o efeito da reciclagem do etanol utilizado na reação no rendimento do processo sol-gel e na morfologia das sílicas funcionalizadas foi investigado. A Tabela 21 apresenta o volume de etanol recuperado, o percentual de recuperação de etanol e os rendimentos de sílica para cinco ciclos.

Tabela 21. Recuperação do etanol e rendimentos para a sílica SG10A em cinco ciclos de reutilização no método sol-gel.

Ciclo	V_{etanol adic.} (mL)	V_{etanol rec.} (mL)	Recuperação (%)	Rendimento (mg)
I	100	90	90	212
II	10	75	75	189
III	25	82	82	271
IV	18	67	67	234
V	33	75	75	245

As recuperações ficaram na faixa de 67-90% e o volume total de etanol adicionado considerando as cinco reações foi de 185 mL (reação) + 130 mL (lavagem). O etanol de lavagem apresentou pH próximo de 7,0 e foi sempre reutilizado separadamente do etanol de reação. Para cada reação utilizou-se uma quantidade de 60 mL de etanol de lavagem, sendo que o volume total de etanol não reciclado adicionado na lavagem da sílica foi de 70 mL.

Para fins comparativos, podemos dizer que se as reações fossem realizadas sem a reciclagem do etanol, o volume total de etanol gasto para as cinco reações seria de 500 mL utilizados na reação, acrescidos de 300 mL empregados na lavagem, totalizando 800 mL. O processo de reciclagem do etanol apresentou então, uma economia de 485 mL de etanol.

A Figura 44 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da sílica SG10A obtida em três ciclos de reutilização do etanol.

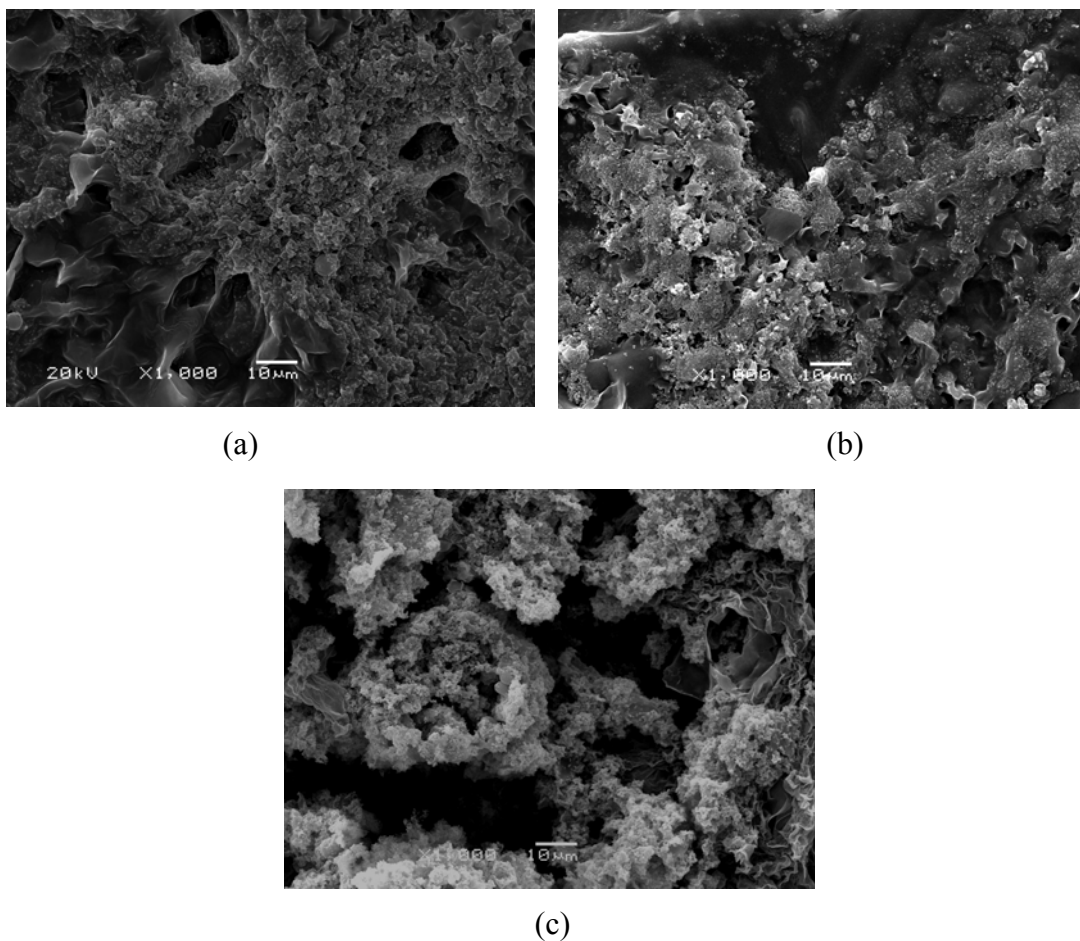


Figura 44. Imagens de SEM para a sílica SG10A nos ciclos: (a) I; (b) III e (c) V. (Magnificação de 1.000 vezes)

De acordo com as imagens de SEM da Figura 44, pode-se observar que a reciclagem do etanol não provocou uma alteração significativa na morfologia do sistema SG10A, que é caracterizado como uma combinação de padrões esféricos e lamelares. No entanto, uma pequena redução na organização das partículas do sistema pode ser observada após os cinco ciclos de reutilização do etanol.

***CAPÍTULO 3- AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE
DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADAS NA ADSORÇÃO
DE POLUENTES AROMÁTICOS***

3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

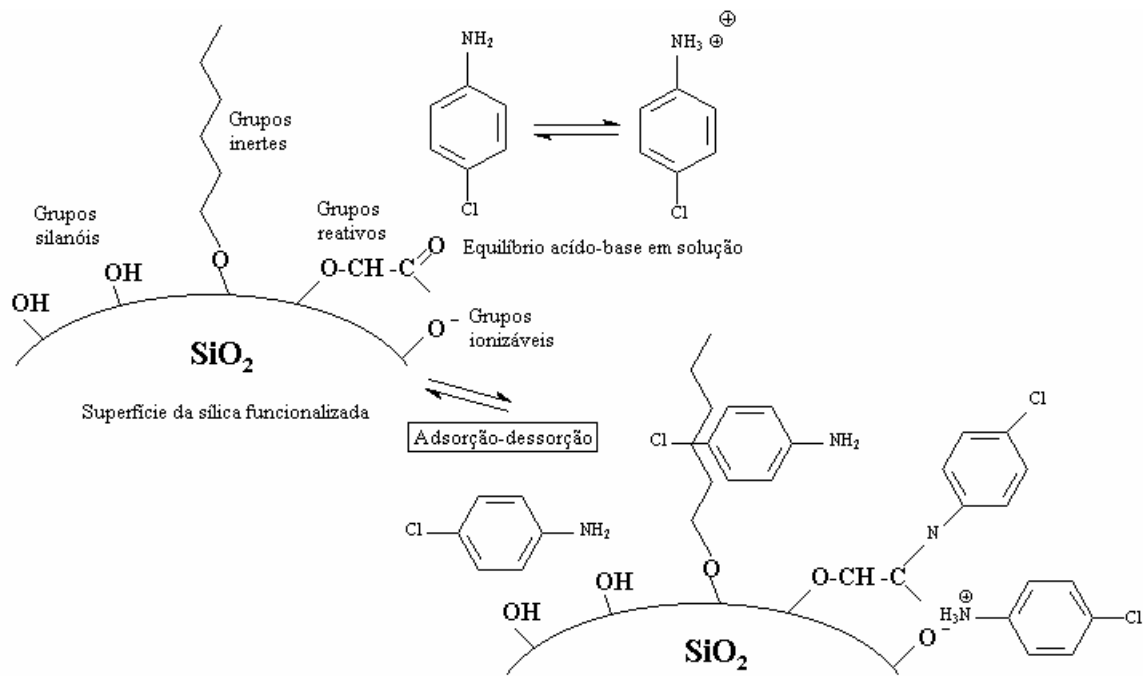
3.1.1 Adsorção

A adsorção pode ser definida como a adesão de moléculas de um fluido (adsorbato) a uma superfície sólida (adsorvente).[90] A adsorção pode ser classificada em dois tipos: a adsorção física e a química.

Na adsorção física, também chamada de fisissorção, as moléculas do adsorvente e do adsorbato interagem por interações de van der Waals, que apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas. Uma molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície.[91]

Na adsorção química, também chamada de quimissorção, as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a se acomodarem em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato.[91]

O Esquema 23 apresenta os mecanismos de adsorção de moléculas orgânicas na superfície da sílica funcionalizada com grupos orgânicos reativos e não reativos.



Esquema 23

A superfície do sólido adsorvente representa a interface entre a solução e o óxido amorfo, sendo que a natureza dessa interface depende das características da superfície do adsorvente bem como da solução do adsorbato. Ela pode ser representada como uma superfície de sítios discretos, onde cada sítio participa individualmente do processo de adsorção. Como discutido no Capítulo 2, a superfície da sílica, após tratamento térmico, pode ser caracterizada como uma superfície contendo sítios adsorventes de grupos silanóis que são capazes tanto de doar como de aceitar prótons, resultando em sítios neutros, catiônicos ou aniônicos, dependendo do pH. Para sistemas em solução aquosa, esses sítios iônicos interagem com a água, criando uma camada de moléculas de água adsorvidas sobre a superfície que irão competir com as moléculas do adsorbato pelos sítios de adsorção. A superfície do adsorvente também pode ser funcionalizada com moléculas orgânicas contendo grupos funcionais reativos e não reativos com as moléculas do adsorbato, o que pode vir a ampliar a intensidade e o número de interações entre o adsorbato e o adsorvente.

3.1.2 Fatores que influenciam a adsorção

Diversos fatores influenciam o fenômeno de adsorção, tais como: a superfície específica, o ponto zero de carga e o teor de grupo orgânico no adsorvente, a solubilidade do adsorbato, a temperatura, salinidade e pH da solução.[90]

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, a superfície específica do adsorvente é uma propriedade que se encontra relacionada diretamente com a adsorção: quanto maior a superfície específica, maior será a adsorção.

O ponto zero de carga do adsorvente define de que maneira a densidade de carga na superfície do óxido varia com o pH da solução. A superfície do adsorvente funciona como um capacitor, onde em função do pH, pode-se controlar a adsorção de cátions ou ânions.

O teor de grupo orgânico na superfície de adsorventes funcionalizados pode aumentar ou diminuir a capacidade de adsorção do material, dependendo da hidrofobicidade das moléculas do adsorbato.

A solubilidade de um composto hidrofóbico é inversamente proporcional ao coeficiente de adsorção.

O aumento da temperatura geralmente reduz o coeficiente de adsorção devido ao fato de a adsorção ser um processo exotérmico. Uma variação de 20 para 30 °C na temperatura, reduz em 10 % o coeficiente de adsorção.

A salinidade da solução tende a reduzir significativamente o coeficiente de adsorção de cátions, provavelmente devido à troca iônica com cátions alcalinos. As moléculas neutras são menos afetadas pela salinidade, mas geralmente mostram um pequeno aumento na adsorção como o aumento da concentração de sal, provavelmente devido ao aumento do coeficiente de atividade das moléculas neutras e redução da solubilidade em água.

O pH afeta significativamente a adsorção de ácidos e bases orgânicos pela mudança na solubilidade. Os cátions resultantes da protonação de uma base orgânica, por exemplo, devem adsorver mais fortemente que espécies neutras. Além disso, com a variação do pH, as cargas da superfície também se alteram, o que afeta a adsorção de espécies carregadas.

3.1.3 Adsorventes

Do ponto de vista comercial e industrial, cinco adsorventes destacam-se, a saber: carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada e resinas poliméricas. O carvão ativado é hidrofóbico e usado em diversas aplicações, como adsorção de gases e purificação de água. Fontes alternativas de obtenção de carvão ativado, como casca de vegetais como coco e arroz, vem sendo pesquisados.[92] A sílica gel e a alumina ativada são usadas principalmente como dessecantes, muito embora, varias formas modificadas sejam comercializadas para aplicações em separações especiais. As zeólitas sintéticas, em particular as do tipo A, X e Y, ultrapassam dos 100 bilhões de toneladas anuais da manufatura. As zeólitas, devido as suas propriedades especiais de adsorção ocasionadas pelas suas superfícies químicas específicas e, sobretudo pela estrutura de poros cristalina, que lhes confere uma seletividade de forma (*shape selectivity*), têm larga aplicação na indústria do petróleo. As resinas poliméricas são utilizadas na purificação da água, em casos especiais em que o carvão ativado não é eficiente para remoção de compostos orgânicos em baixas concentrações. [90] A Tabela 22 apresenta exemplos de aplicações comerciais desses adsorventes.

Tabela 22. Exemplos de processos comerciais de adsorção e adsorventes utilizados.
Adaptado da referência [90]

Aplicações	Adsorvente
<i>Separações de gases</i>	
Parafinas normais/isoparafinas, aromáticos	Zeólita
Separações cromatográficas	Sílica, polímeros orgânicos e inorgânicos
<i>Purificação de gases</i>	
CO ₂ /C ₂ H ₄ , gás natural, etc.	Zeólita, carvão ativado
Compostos de enxofre/gás natural, hidrogênio, GLP, etc.	Zeólita, alumina ativada
Compostos orgânicos voláteis/ar	Sílica, resinas, carvão ativado
<i>Separações líquido-bulk</i>	
<i>p</i> -xileno, <i>o</i> -xileno, <i>m</i> -xileno	Zeólita
Separações cromatográficas	Sílica, polímeros orgânicos e inorgânicos
<i>Purificações em fase líquida</i>	
H ₂ /orgânicos, orgânicos oxigenados, orgânicos halogenados, etc.	Sílica, alumina, zeólita
Metais pesados/Água	Carvão ativado
Compostos de enxofre/orgânicos	Zeólita, alumina
Compostos orgânicos/Água	Carvão ativado, sílica, resinas

Segundo a Tabela 22, as zeólitas e a alumina são adsorventes largamente utilizados para separações em processos industriais, enquanto que o carvão ativado e a sílica gel são mais utilizados em purificações ambientais e, no caso da sílica gel, em separações cromatográficas.

A sílica, em função dos sítios ácidos de Brønsted [93], mesmo não estando organofuncionalizada, mostra-se capaz de adsorver as mais variadas espécies químicas [94-100], como amidas [99], álcoois [95], proteínas [97] e fosfatos biologicamente ativos [96].

Quando a sílica é funcionalizada com um organosilano, há uma combinação entre as propriedades texturais da sílica gel com a capacidade de interações físico-químicas específicas do organosilano, o que resulta em um aumento na capacidade adsorvente do material.[13]

A Tabela 23 exemplifica os métodos de preparação e aplicações de algumas fases a base de sílica funcionalizada utilizadas na adsorção seletiva de algumas substâncias.

Tabela 23. Aplicações de sílicas funcionalizadas como fases para adsorção seletiva de algumas substâncias.

Fase	Método de preparação	Aplicação	Referência
Sílica Bondesil®-ODS	Comercial	Pesticidas em sucos de frutas	[101]
Sílica monolítica-ODS/Sílica-ODS-titânia	Sol-gel/ <i>grafting</i>	Purificação de proteínas	[102]
Sílica gel-2-mercaptopbenzotiazol	<i>Grafting</i>	Íons prata em água	[103]
Fibras recobertas com sílica gel-polidimetilsiloxano	Sol-gel	Hidrocarbonetos poliaromáticos em água	[104]
Sílica-aminopropil com cafeína como molécula modelo	Sol-gel	Metabólitos da cafeína em água	[105]
Sílica-aminopropil com bisfenol-A como molécula modelo	Sol-gel	Bisfenol-A em água	[106]
Sílica-polimetiloctilsiloxano	<i>Grafting</i> /imobilização térmica	Pesticidas	[107]
Sílica-polimetiltetradecilsiloxano	Imobilização térmica	Pesticidas em água	[108]
Blocos de sílica-polidimetilsiloxano	Comercial	Benzeno, tolueno e xileno em água e ar	[109]

A maioria das fases utilizadas na adsorção seletiva de compostos orgânicos são fases comerciais de sílica funcionalizada com grupos octadecilsilano (ODS), obtidas pelo método *grafting*, cujas rotas de preparação encontram-se patenteadas. Na Tabela 23 temos um exemplo de aplicação de sílicas comerciais à base de ODS na extração seletiva de pesticidas com sucos de frutas comerciais.[101] Muitas outras aplicações de fases comerciais de sílicas funcionalizadas com ODS na adsorção seletiva de compostos orgânicos encontram-se descritas na literatura.[110-115]

Através de funcionalização da sílica com grupo orgânico adequado é possível fazer a extração de seletiva de metais como, por exemplo, íons prata em amostras de água e realizar a análise por espectroscopia de absorção atômica.[103]

Dentre os métodos de preparação de fases para a adsorção baseadas em sílica destacam-se os métodos *grafting* e sol-gel. O último está sendo também utilizado para a utilização da técnica de extração seletiva utilizando molécula modelo, na qual a rede de sílica é construída em torno de moléculas com características semelhantes aos analitos.[105-106]

Fibras ou blocos revestidos com sílica funcionalizada pelo método sol-gel através de técnicas de deposição também encontram aplicação na adsorção seletiva de compostos orgânicos.[104,109] Através dessas técnicas, é possível realizar a análise de componentes adsorvidos por técnicas de análise direta, como a Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) no Ultravioleta-visível (UV-vis), que embora não sejam tão sensíveis ou seletivas como os métodos cromatográficos, possuem a praticidade por serem mais rápidas e econômicas. Pesquisas recentes têm utilizado técnicas de análise direta como espectroscopia fotoacústica (PAS),[116] e dessorção a temperatura programada (TPD) [117] para avaliar a capacidade de adsorção de compostos orgânicos, inclusive tolueno, em adsorventes inorgânicos e orgânicos.

3.1.4 Técnicas de pré-concentração de compostos orgânicos voláteis em ar e água

Demeestere *et alli* publicaram recentemente, uma excelente revisão sobre as técnicas de pré-concentração de compostos orgânicos voláteis em amostras de ar e água.[118] O Esquema 24 apresenta um resumo dessas técnicas adaptado dessa mesma referência.

		Amostra			
		Ar	Água		
Extração/ Pré-concentração	Nenhum		Injeção direta	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Headspace estático</div> Headspace estático Headspace estático com seringa para gases	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Headspace dinâmico</div>
	Criogênica	<i>Trapping</i>			
	Solvente	<ul style="list-style-type: none"> • <i>impinger</i> • <i>denuder</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Extração líquido-líquido • Extração por arraste de vapor • Microextração <ul style="list-style-type: none"> - SDME - LPME - DLLME 	<ul style="list-style-type: none"> • Headspace estático-microextração <ul style="list-style-type: none"> - HS-SDME - HS-LPME 	<i>Purge and cryogenic trapping</i>
	Sorvente imobilizado	<ul style="list-style-type: none"> • Tubos adsorventes • SPME → - Filmes • GPE 	<ul style="list-style-type: none"> • Extração em fase sólida • Microextração em fase sólida • Extração em fase sólida com barras magnéticas adsorvivas • Extração dinâmica em fase sólida 	<ul style="list-style-type: none"> • IIS-SPME • HS-S(BS)E • SEP • HS-SPDE 	<i>Purge and sorbent trapping</i> <i>Spray and sorbent trapping</i>
	Membrana	<ul style="list-style-type: none"> • MIMS • MESI 	<ul style="list-style-type: none"> • SLM • MMLLE • PME • MASE 		<i>Purge and membrane extraction</i> <ul style="list-style-type: none"> • HS-MESI • HS-MIMS

Esquema 24¹¹⁸

Para a pré-concentração de compostos orgânicos voláteis em amostras de água e ar, principalmente em baixa faixa de concentração, dois métodos são os mais utilizados: pré-concentração criogênica e pré-concentração com adsorventes. No entanto, os métodos de extração com o uso de solventes e com membranas são métodos alternativos para a extração de compostos orgânicos voláteis.

A pré-concentração criogênica para amostras de ar, consiste na passagem de um fluxo de ar através de um tubo resfriado por um fluido à temperaturas na faixa de -150-170 °C. A dissolução de amostras de ar, contendo os compostos orgânicos voláteis, em um solvente apropriado pode ser realizada utilizando *impingers* (às vezes traduzido como impactador) e *denuders*. Os *impingers* são fabricados para distribuírem um fluxo

gasoso através de pequenas bolhas provocadas no solvente. Em um *denuder*, um filme líquido de adsorvente escorre continuamente através de uma parede inerte de um tubo cilíndrico, onde o fluxo de gás atravessa em contra-corrente.

A preparação de amostra de ar com o uso de adsorventes em tubos de adsorção, tanto estática com dinâmica é largamente utilizada. A amostragem dinâmica consiste na passagem de ar através de um leito sorvente, contido em um tubo, em um fluxo na faixa de 1-100 mL/ min, por alguns minutos. A amostragem estática, por sua vez, o material sorvente é exposto ao ar pelo período de dias.

A microextração em fase sólida (SPME) é um método baseado no equilíbrio de partição dos analitos entre a matriz e a fase estacionária que recobre uma fibra de sílica fundida. Varias fases estacionárias, com as mais diversificadas polaridades, são disponíveis comercialmente. Os recobrimentos de PDMS, de espessura de 1-100 μm , são os mais utilizados. A SPME é uma técnica proeminente de extração de compostos orgânicos voláteis de amostras aquosas com aplicações em hidrocarbonetos voláteis, aromáticos monocíclicos e substituídos e compostos carbonilados.

Na extração com membranas, os analitos são transferidos de uma fase doadora para uma fase receptora através de uma membrana ou multi-membrana. Técnicas importantes de amostragem de compostos orgânicos voláteis, com o uso de membranas, para amostras de ar, são a Espectrometria de Massas com Entrada de Membrana (MIMS) e a Extração com Membrana com Interface Sorvente (MESI). A maioria dessas extrações utilizam as membranas de silicone. Na técnica de MIMS, os analitos permeiam seletivamente uma membrana dentro da fonte de íons de um espectrômetro de massas. Na técnica de MESI, os analitos gasosos são extraídos de uma membrana de borracha de silicone, através da passagem de uma gas inerte, e arrastados para um *trap* sortivo ou criogênico.

A extração líquido-líquido (LLE) e a destilação com arraste de vapor (SDE) estão entre os mais antigos métodos de extração utilizados em química analítica. Essas técnicas possuem muitas desvantagens, tais como, elevados tempos para a extração, uso de grandes quantidades de solventes, possíveis perdas durante a extração e limitações cromatográficas causadas pelo solvente na quantificação dos compostos voláteis. Para contornar as limitações dos métodos de LLE tradicionais, as técnicas de microextração com solventes (SME) vêm sendo amplamente utilizadas. Duas principais metodologias de SME podem ser

distinguidas: microextração com gota (SDME), baseada na distribuição dos analitos entre uma solução aquosa e uma microgota de um solvente não miscível em água na ponta de uma agulha de microseringa; microextração em fase líquida (LPMS), que utiliza filmes líquidos em um sistema de duas ou três fases.

O uso de técnicas de extração em fase sólida (SPE) para a pré-concentração de compostos orgânicos voláteis é bastante limitado devido ao risco de perdas durante as extrações. A SPE é mais utilizada para compostos semi-voláteis. A técnica de extração em fase sólida com o uso de barras magnéticas adsorptivas (SBSE) é reportada como sendo a técnica de extração mais eficiente. Barras magnéticas são recobertas com uma camada de PDMS e usadas na agitação de amostras aquosas. Os solutos são extraídos e pré-concentrados na camada de PDMS, levando a limites de detecção na faixa de sub ng/L.

Uma nova técnica que está sendo comercializada é a técnica de extração em fase sólida dinâmica (SPDE). Ela utiliza uma seringa de *Headspace* de 2,5 mL acoplada a uma agulha de aço inoxidável recoberta internamente com uma fase sólida de extração. Para a extração, a agulha pode ser imersa diretamente na fase aquosa ou em um *Headspace*. O êmbolo da seringa é movido para cima e para baixo diversas vezes durante a extração e os analitos são sorvidos na fase sólida. Após diversos ciclos de extração, os analitos são dessorvidos termicamente em um injetor de cromatografia gasosa. Comparando a técnica com a SPME, a técnica de SPDE, tem capacidade de extração seis vezes maior a SPME. Outras vantagens incluem a menor fragilidade da agulha e a maior velocidade de extração.

Diversas técnicas de extração utilizando membranas podem ser usadas para a pré-concentração de compostos orgânicos voláteis de amostras aquosas: extração em membrana líquida suportada (SLM), extração líquido-líquido com membrana microporosa (MMLLE), extração com membrana polimérica (PME), extração com solventes assistida por membranas (MASE), MESI e MIMS.

A técnica de *Headspace* tem sido largamente utilizada para a extração de compostos orgânicos voláteis de matrizes aquosas, devido ao fato de que a fase de extração (ar ou gás inerte) é compatível com a maioria dos instrumentos analíticos e os efeitos de matriz são minimizados. Existem dois modos de extração com *Headspace*: o estático e o dinâmico. No primeiro, uma alíquota de fases vapor em equilíbrio com uma fase condensada é analisada. A amostragem é feita com uma seringa para gás e não envolve pré-concentração. No

Headspace dinâmico, os compostos voláteis são extraídos pela purga de um fluxo de gás inerte na amostra aquosa e armazenados para a análise. Na maioria dos casos o armazenamento ocorre em meios criogênicos ou sorventes (*Purge and sorbent trapping*).

Tendo em vista todos os métodos de pré-concentração de compostos voláteis em amostras de ar e água, o objetivo no desenvolvimento dos mesmos é sempre no sentido de eliminação de interferentes, devido à água e o ozônio, economia de tempo, praticidade e sensibilidade.

No presente trabalho, algumas das fases sintetizadas pelos métodos *grafting* e sol-gel foram avaliadas na adsorção de tolueno, como composto monoaromático modelo, para fins de avaliar a potencialidade desses materiais como fases para a pré-concentração de poluentes aromáticos.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Análise de compostos aromáticos por DRS

Para a determinação da quantidade de tolueno adsorvido nas sílicas, foi utilizada a técnica de espectroscopia molecular no UV-vis, empregando um acessório de refletância difusa para análise de sólidos.

A Figura 45 apresenta o espectro de DRS típico na região de 250-400 nm do tolueno adsorvido nas sílicas funcionalizadas.

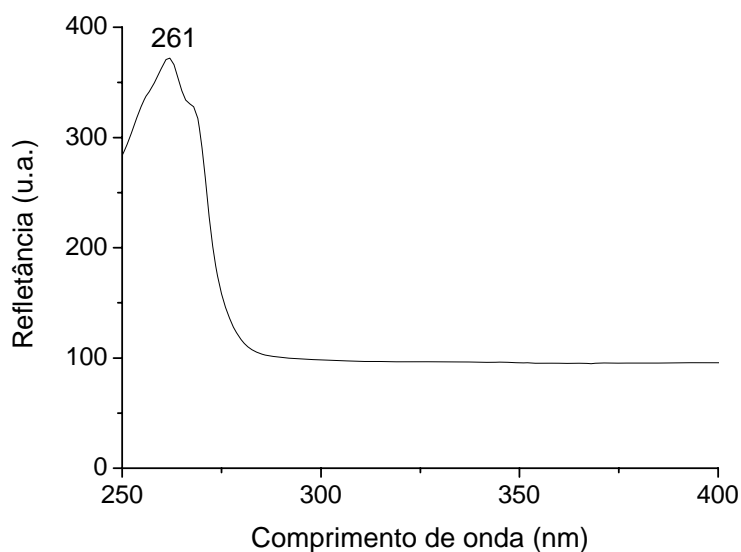


Figura 45. Espectro de DRS no UV-vis (250-400 nm) do tolueno adsorvido sobre a sílica SG10A.

O espectro da Figura 45 caracteriza-se pela presença da banda centrada em 261 nm, atribuída às transições eletrônicas π - π^* do sistema aromático do tolueno. Os valores de refletância máxima foram utilizados para os cálculos de concentração.

Os espectros ultravioletas de hidrocarbonetos aromáticos são caracterizados por três conjuntos de bandas que se originam de transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Por exemplo, o benzeno tem um pico de absorção intenso em 184 nm ($\epsilon_{\max} \sim 60.000$); uma banda mais fraca, chamado

banda E2, em 204 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 7.900$) e um pico ainda mais fraco, chamado banda B, em 256 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 200$). Todas as três bandas características do benzeno são fortemente afetadas por substituição no anel. Como o aparelho de UV utilizado nas análises realiza a varredura em comprimento de onda mínimo de 225 nm, a única banda que aparece no espectro da Figura 45 é a banda B em 261 nm. A Tabela 24 ilustra os efeitos de alguns substituintes comuns no anel benzênico na banda B de compostos aromáticos.[119]

Tabela 24. Comprimentos máximos de onda da banda B, para absorções no UV, de alguns compostos aromáticos.[119]

Composto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Benzeno	256
Tolueno	261
m-Xileno	263
Clorobenzeno	265
Fenol	270
Tiofenol	269

Considerando a vasta gama de compostos orgânicos aromáticos que absorvem em comprimentos de ondas próximos, tolueno foi utilizado como molécula sonda para avaliar a capacidade das sílicas híbridas sintetizadas de adsorverem compostos monoaromáticos, tais como benzeno, tolueno e xileno, por exemplo, potencialmente presentes em matrizes de água e de ar.

3.2.2 Adsorção de tolueno presente em solução

Para a avaliação da concentração de trabalho, a isoterma de adsorção de tolueno em água para o sistema SG10A foi determinada.

A Figura 46 apresenta a curva de adsorção de tolueno em água para a sílica funcionalizada SG10A.

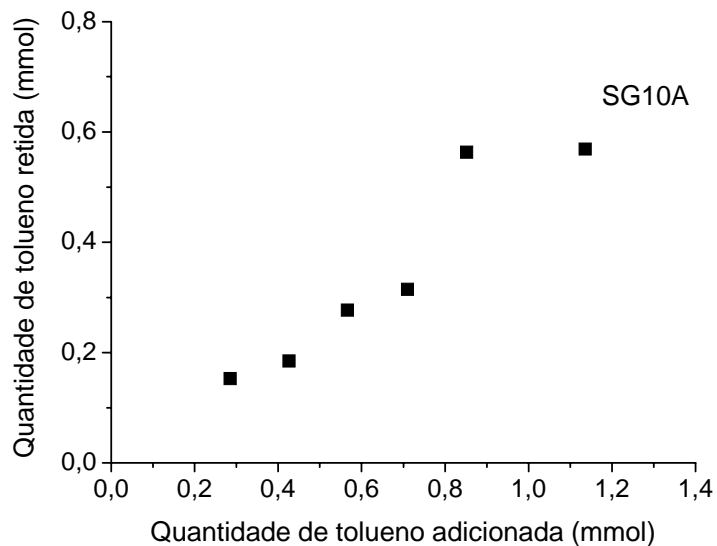


Figura 46. Isoterma de adsorção de tolueno em água para a sílica SG10A.

De acordo com a Figura 46, o nível de saturação de tolueno adsorvido pelo sistema SG10A é atingido em aproximadamente 0,55 mmol. Como a massa de sílica utilizada foi 150 mg, a capacidade máxima de retenção de tolueno em água foi de 3,7 mmol/g de sílica, ou seja, 0,38 g de tolueno/ g de sílica. Com base nesse resultado, escolheu-se uma quantidade de tolueno de trabalho de no máximo 0,2841 mmol.

Para a avaliação da influência do tempo de contato da sílica com a solução na adsorção do tolueno, determinou-se a quantidade de tolueno retida como função do tempo de contato. A curva é mostrada na Figura 47.

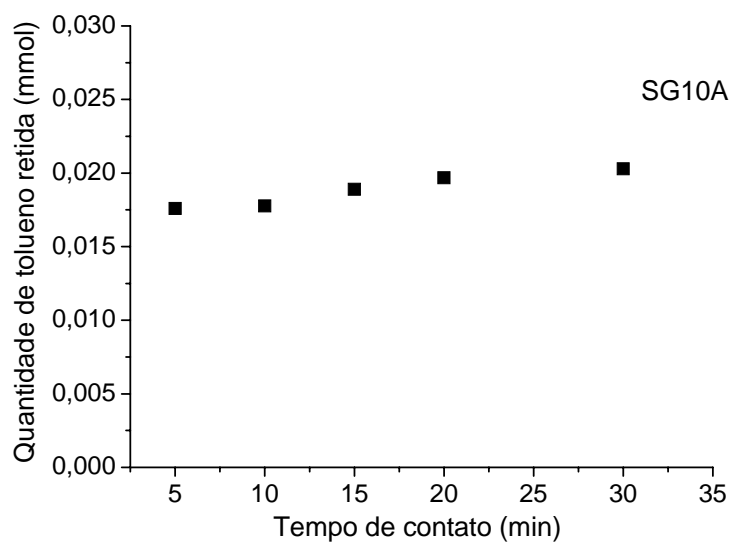


Figura 47. Efeito do tempo de contato na adsorção de tolueno em água para uma quantidade de 0,146 mmol de tolueno.

De acordo com a Figura 47, o tempo de contato não teve uma influência significativa na retenção do tolueno, o que significa que a interação entre o tolueno e a sílica é praticamente imediata. Estudos da literatura, envolvendo a adsorção de tolueno em blocos de polidimetilsiloxano (PDMS) mostraram que o tempo de contato influencia significativamente a adsorção de tolueno pelo PDMS [109], o que sugere, em termos de praticidade e economia de tempo, que as sílicas funcionalizadas com ODS no presente trabalho são mais vantajosas que os blocos de PDMS, para essa faixa de concentração.

A Tabela 25 apresenta os resultados de adsorção de tolueno pelas sílicas funcionalizadas.

Tabela 25. Valores relativos de adsorção de tolueno presente em água e hexano para os diferentes sistemas.

Sistema	Adsorção de tolueno da água (%)	Adsorção de tolueno do hexano (%)
SG100	27	71
SG10A	28	90
SiO ₂ (Wacker)	13	41
GR200	25	67
SC16 (Degussa)	65	--

De acordo com a Tabela 25, pode-se observar adsorções relativas superiores de tolueno em água para os sistemas híbridos à base de ODS, SG10A e GR200, em relação à sílica SiO₂ (Wacker). Esses resultados sugerem que para o tolueno, a presença de grupos silanóis na superfície da sílica não é suficiente para garantir uma interação suficientemente forte, capaz de reter esse composto aromático.

A Figura 48 apresenta uma correlação entre a capacidade de adsorção de tolueno e o teor de carbono das sílicas.

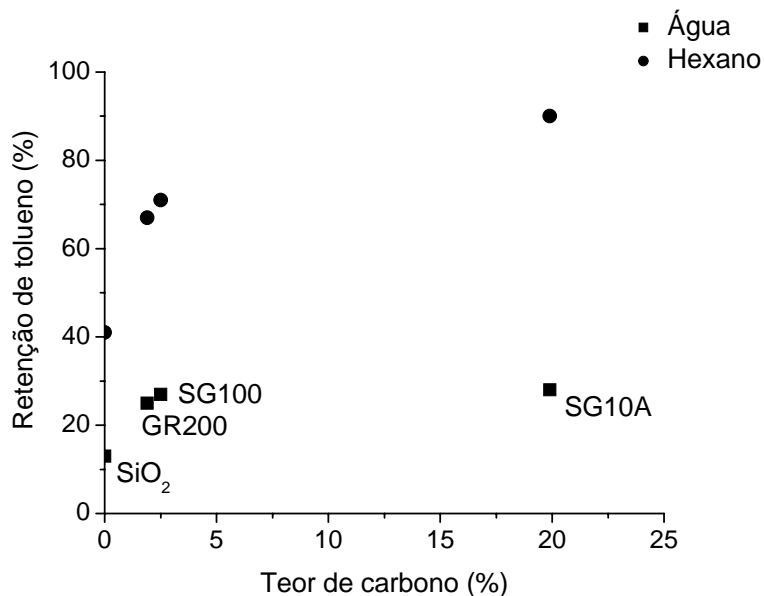


Figura 48. Capacidade de adsorção de tolueno em função do teor de carbono da sílica.

De acordo com a Figura 48, o teor de carbono influencia a capacidade de adsorção das sílicas. Sílicas com maiores teores de carbono obtiveram as melhores capacidades de adsorção de tolueno. O sistema SG100 possui carbono proveniente dos grupamentos etóxido, o que resultou em uma adsorção superior à da sílica comercial SiO₂ (Wacker).

De acordo com a Tabela 25, pode-se observar também, que a adsorção de tolueno para o sistema GR200, funcionalizado pelo método *grafting*, dobrou em relação ao sistema SiO₂ (Wacker), o que evidencia o efeito das cadeias de ODS na adsorção de tolueno. Para os sistemas SG10A e GR200, as adsorções foram de 28 e 25 %, respectivamente. No entanto, esses valores foram inferiores àquele obtido pela sílica comercial, funcionalizada com grupos hexadecilsilano.

A Figura 49 apresenta uma correlação entre a capacidade de adsorção de tolueno e a área específica das sílicas.

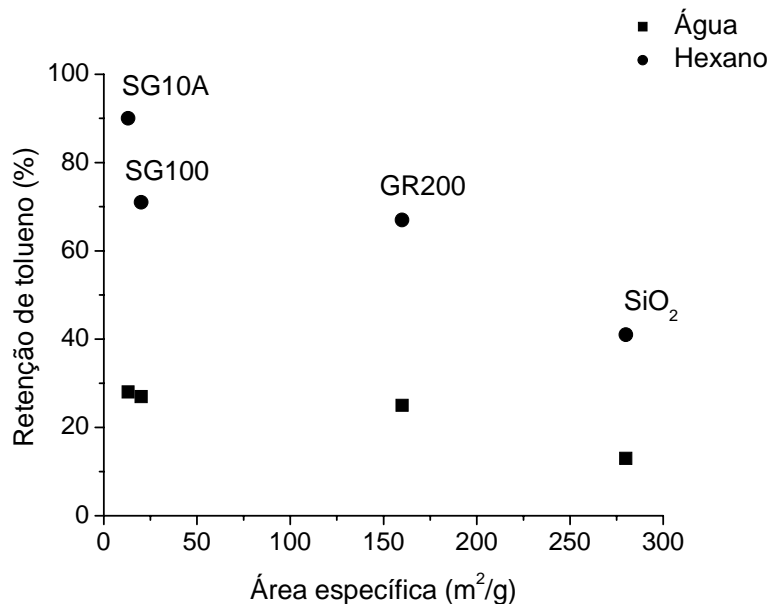


Figura 49. Capacidade de adsorção de tolueno em função da área específica da sílica.

Pela análise da Figura 49, pode-se verificar que a capacidade de retenção de tolueno é reduzida à medida que aumenta a área específica da sílica. Sabe-se que o aumento do teor de ODS reduziu a área específica das sílicas. A sílica SiO₂ (Wacker), por exemplo, com área específica de 280 m²/g, sofreu diminuição de área para 160 m²/g quando funcionalizada com o grupo ODS (sistema GR200). Isso significa que a redução na capacidade de adsorção de tolueno das sílicas com o aumento da área específica está relacionada com a redução da área específica com o aumento do teor de ODS, ou seja, a interação entre o tolueno e as sílicas é mais influenciada pela polaridade do que pela textura das sílicas.

Comparando os valores de adsorção de tolueno em água das sílicas obtidas por *grafting* e sol-gel, pode-se notar que são bastante próximos, o que é intrigante considerando as diferenças de polaridade e estruturais das sílicas. Segundo a literatura, o uso de fases móveis com 100 % de água em colunas de ODS tendem a colapsar as moléculas de ODS, prejudicando as separações cromatográficas.[120] Em outras palavras, as moléculas de ODS ficam com conformações mais próximas ao estado líquido (*gauche*). Então, é possível que a água cause o colapso das moléculas de ODS no sistema SG10A que possui conformação próxima ao estado cristalino (*trans*) dificultando a adsorção de tolueno. Para comprovar a existência do colapso da fase de ODS, o espectro de FTIR da sílica SG10A, após a percolação de água, foi realizado.

A Figura 50 apresenta os espectros de FTIR na região de 3000-2800 cm^{-1} da sílica SG10A antes e após a percolação de 100 mL de água.

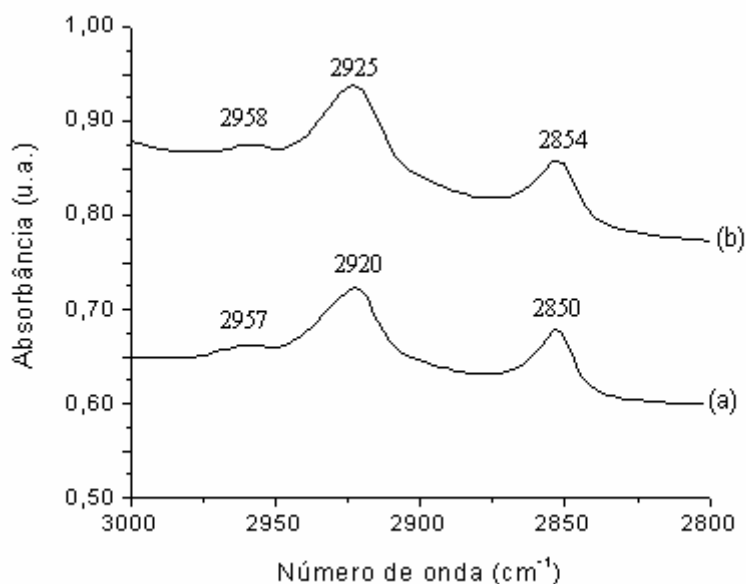


Figura 50. Espectros de FTIR na região de 3000-2800 cm^{-1} da sílica híbrida: (a) SG10A e (b) SG10A percolada com água. Resolução: 2 cm^{-1} .

Pela análise dos espectros da Figura 50, pode-se observar um deslocamento das bandas associadas aos estiramentos $\nu_{(\text{C-H})}$ do ODS. Por exemplo, a banda em 2920 cm^{-1} foi deslocada para 2925 cm^{-1} , o que significa uma mudança na conformação das cadeias de ODS de *trans* para *gauche*. Esses resultados mostram que ocorreu um colapso das cadeias

de ODS no sistema SG10A após a passagem de água. Logo, a água não é um solvente apropriado para a realização das adsorções.

A Tabela 25 apresenta, também, os resultados das adsorções utilizando-se hexano como solvente. Pode-se observar uma melhora significativa na adsorção para o sistema SG10A. A adsorção relativa passou de 28 % para 90%, o que mostra que a rigidez das cadeias de ODS é um fator muito importante para a interação do tolueno com a sílica. Os outros sistemas também apresentaram melhoras nas capacidades adsortivas, o que corrobora que o efeito da polaridade está desempenhando um papel importante nas interações.

3.2.3 Adsorção de tolueno no ar

A Figura 51 apresenta a quantidade de tolueno adsorvida pelo sistema SG10A como função do tempo de exposição em atmosfera contaminada com 0,2841 mmol de tolueno.

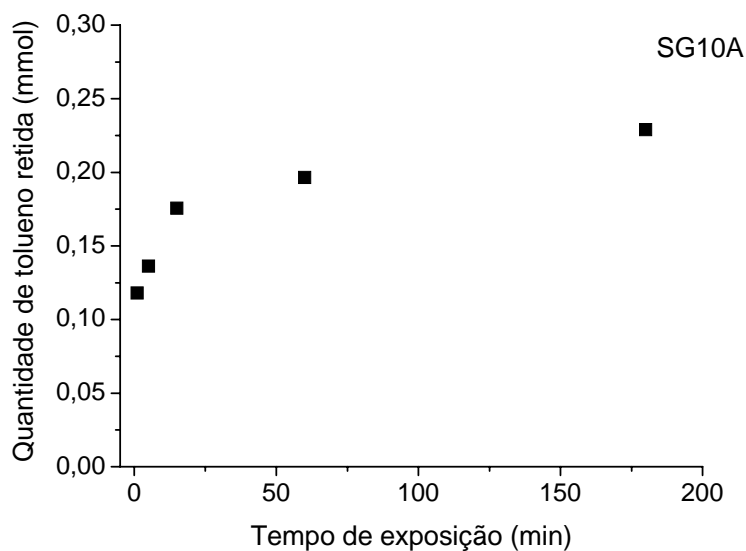


Figura 51. Efeito do tempo de exposição da sílica SG10 à atmosfera contaminada com 0,2841 mmol de tolueno.

De acordo com a Figura 51, o tempo de exposição ao ar contaminado com tolueno influencia significativamente a quantidade de tolueno adsorvida até aproximadamente 180

mim. Após esse período, o equilíbrio é atingido e uma quantidade máxima de 0,22 mmol é adsorvida. Isso significa uma capacidade de retenção de tolueno no ar de 77%. Estudos da adsorção de tolueno em fibras de PDMS mostraram retenções de tolueno da ordem de 10%. [109]

3.2.4 Determinação de compostos aromáticos em amostras reais

A Tabela 26 apresenta as concentrações de compostos aromáticos determinadas para as amostras reais, considerando o tolueno como composto padrão.

Tabela 26. Concentrações de compostos orgânicos aromáticos, determinadas para as amostras ambientais.

Amostras aquosas	Concentração (mg/g)
Água da chuva	12,5
Água de rio	6,2
Água da torneira	<LOD
Amostras de ar	Concentração (mg/g)*
Laboratório de Pesquisa	24,4
Via pública	36,7

* Acumulada após um tempo de exposição de 24 h.

Comparando os resultados para amostras aquosas apresentados na Tabela 26, a água da chuva foi a que apresentou maior concentração de aromáticos (12,5 mg/g). Isso se deve provavelmente, ao fato de haver grande tráfego de veículos na região de coleta. A água de rio também apresentou uma concentração elevada de compostos aromáticos. Essa concentração elevada pode ser atribuída à matéria orgânica proveniente dos organismos vivos e do esgoto doméstico. Não foi detectado composto aromático na água de torneira. Dentre as amostras ar, o ar coletado na rua, na mesma região de coleta da água da chuva,

apresentou teor superior de aromáticos que ar em ambiente interno (Laboratório), no qual utiliza diariamente tolueno.

Os resultados em amostra real, pelo próprio princípio da técnica utilizada, não garante à atribuição inequívoca de compostos aromáticos adsorvidos. Métodos cromatográficos e técnicas mais seletivas seriam necessários para assegurar uma atribuição dos compostos adsorvidos. Contudo, esse estudo preliminar demonstrou a potencialidade dessas fases a virem a ser utilizadas como meios de pré-concentração.

CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES

4.1 CONCLUSÕES

O teor de grupos ODS imobilizados e a natureza desses grupos na superfície das sílicas funcionalizadas foram extremamente influenciados pela rota de preparação. As sílicas funcionalizadas pela rota *grafting* apresentaram baixos teores de grupos ODS, sendo esses, uma função da disponibilidade e acessibilidade dos grupos silanóis da superfície. Em termos de estruturais, a conformação dessas cadeias encontra-se próxima ao estado líquido (*gauche*). As sílicas funcionalizadas pela rota sol-gel, no entanto, permitiram obter elevados teores de grupos ODS, sendo esses resultantes da proporção TEOS/ODS empregada nas sínteses. Para esses sistemas, a conformação das cadeias encontra-se próxima ao estado cristalino (*trans*). Em ambas as rotas de preparação, os grupos ODS imobilizados apresentaram estabilidade térmica até 200 °C.

A morfologia e a textura das sílicas obtidas pelas duas rotas sintéticas foram bastante distintas. As sílicas funcionalizadas pela rota *grafting* apresentaram morfologia irregular, semelhante à sílica de partida, e áreas específicas relativamente elevadas. Já as sílicas funcionalizadas pela rota sol-gel, apresentaram uma combinação de morfologia esférica com lamelar e áreas específicas baixas, dependentes do teor de ODS incorporado. Técnicas mais avançadas de análise instrumental, como SAXS e AFM, permitiram revelar detalhes estruturais para essas sílicas (estrutura fractal e rugosidade). O aumento da proporção de ODS em relação ao TEOS resultou na formação de partículas de sílica com estruturas mais densas e uniformes de baixa rugosidade. Já o aumento do tempo de adição do ODS, resultou na formação de partículas com estruturas fractais menos uniformes com estruturas do tipo caule-folha, portanto, mais rugosas.

O desempenho das sílicas funcionalizadas obtidas pelas duas rotas sintéticas demonstrou a potencialidade das mesmas como fases para pré-concentração de aromáticos em amostras ambientais. Diferenças nas capacidades de adsorção entre as sílica obtidas por *grafting* e por sol-gel foram observadas principalmente em hexano, onde a rota sol-gel foi mais eficiente e a sílica apresentou uma adsorção superior de aromáticos. Em água, contudo, as cadeias de ODS da sílica obtida por sol-gel colapsaram e a adsorção ficou próxima àquela obtida pela rota *grafting*.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- [1] Kickelbick, G.; *Intoduction to hybrid materials. In: Hybrid materials synthesis, characterization and applications*. Kickelbick, G. (Ed). Wiley: Weinheim, 2007, 1p.
- [2] Schubert, U.; Hüsing, N.; *Synthesis of inorganic materials*. Wiley: Weinheim, 2005.
- [3] Kulkarni, S.A.; Kakade, B.A.; Mulla, I.S.; Pillai, V.K.; *J. Colloid Interf. Sci*, **2006**, 299, 777.
- [4] Suzuki, S.; Nakajima, A.; Sakai, M.; Song, J.-H.; Yoshida, N.; Kameshima, Y.; Okada K.; *Surf. Sci.*, **2006**, 600, 2214.
- [5] Zanjanchi, M.A.; Noei, H.; Moghimi, M.; *Talanta*, **2006**, 70, 933.
- [6] Iler, R.K.; *The chemistry of silica*. Wiley: New York, 1979.
- [7] Otmer, K.; *Encyclopedia of Chemical Technology. Silica 21*. Wiley: New York, 1997.
- [8] Disponível em: <http://nash.cbs.umn.edu/bs101/notes/lecture17.html>, acessado em 23/12/2006.
- [9] Ríordáin, C.Ó.; Gillespie, E.; Connolly, D.; Nesterenko, P.; Paull, B.; *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1142, 185.
- [10] Ngeontae, W.; Aeungmaitrepirom, W.; Tuntulani, T.; *Talanta*, **2007**, 71,1075.
- [11] Faria, A.M.; Maldaner, L.; Santana, C.C.; Jardim, I.C.S.F.; Collins, C.H.; *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 582, 34.
- [12] Silveira, F.; Pires, G.P.; Petry, C.F.; Pozebon, D.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; Rigacci, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 265, 167.
- [13] Vansant, E.F.; Van Der Voort, P.; Vrancken, K.C.; *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Elsevier: Amsterdam, 1995.
- [14] Zhuravlev, L.T.; *Colloids Surf. A: Physicochemi. Engi. Aspects* , **2000**, 173 , 1.
- [15] Bergna, H.E.; Roberts, W.O.; *Colloidal silica: fundamentals and applications*. CRC Press: Boca Raton, 2006.
- [16] Hench, L.L.; West, J.K.; *Chem. Rev.*, **1990**, 90 , 33.
- [17] Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; *Sol-gel science*. Academic Press : San Diego:, 1990.
- [18] Sacks, M.D.; Sheu, R.S.; *Science of ceramic chemical processing*. Wiley: New York, 1986.
- [19] Zallen, R.; *The physics of amorphous solids*. Wiley: New York, 1983.

- [20] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **1968**, 26, 62.
- [21] Schubert, U; Hüsing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2010.
- [22] Ogasawara, S.; *Shokubai*, **1976**, 18, 124.
- [23] Smith, R.M.; *Gas and liquid chromatography in analytical chemistry*. Wiley: Suffolk, 1998, 263p.
- [24] Pesek, J.J; *Conversion of oxide surfaces to hydride surface. In: Chemically modified surfaces*. Pesek, J.J.; Leigh, I.E. (Eds). Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1993, 1p.
- [25] Wyndham, K.D.; O’Gara, J.E.; Walter, T.H.; Glose, K.H.; Lawrence, N.L.; Alden, B.A.; Izzo, G.S.; Hudalla, C.J.; Iraneta, P.C; *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 6781.
- [26] Karch, K.; Sebestian, I.; Halász, I.; *J. Chromatogr.*, **1976**, 122, 3.
- [27] Haag, M.C.; Dupont, J.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**, 197, 223.
- [28] Greco, P.P.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**, 197, 233.
- [29] Yang, D.-Q; Meunier, M.; Sacher, E.; *Appl. Surf. Sci.*, 2005, (no prelo).
- [30] Kallury, K.M.R.; Krull, U.J.; Thompson, M.; *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 169.
- [31] Pleul, D.; Frenzel, R.; Eschner, M.; Simon, F.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 375, 1276.
- [32] dos Santos, J.H.Z.; Ban, H.T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *Appl. Catal A: General*, **2001**, 220, 287.
- [33] dos Santos, J.H.Z.; Ban, H.T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *J.Mol. Catal. A: Chemical*, **2000**, 158, 541.
- [34] Miller, M.L.; Linton, R.W.; Bush, S.G.; Jorgenson, J.W.; *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 2204.
- [35] Schwertfeger, F.; Glaubitt, W.; Schubert, U.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 147/148, 141.
- [36] Grushka, E.; Kitka Jr., E.J.; *Anal. Chem.*, **1977**, 49, 1004.
- [37] Unger, K.K.; Becker, N.; Roumeliotis, P.; *J. Chromatogr.*, **1976**, 125, 115.
- [38] Amati, D.; Kováts, E.; *Langmuir*, **1987**, 3, 687.
- [39] Unger, K.K.; Becker, N.; Roumeliotis, P.; *J. Chromatogr.*, **1976**, 125, 115.
- [40] Iler, R.K.; *The chemistry of silica*. Wiley: New York, 1979.
- [41] Hair, M.L.; *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*. Marcel Dekker: New York., 1967.

- [42] Kiselev, A.V.; Lygin, V.I.; *Infrared Spectra of Surface Compounds*. Wiley: New York, 1975.
- [43] Morrow, B.A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1990**, 57 A, A161.
- [44] Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 2 ed.* Academic Press: New York, 1975.
- [45] Gardella, D.A.; Jiang, D.Z.; Eyring, E.M.; *Appl. Catal.*, **1983**, 37, 131.
- [46] Kulkarni, S.A.; Miriji, S.A.; Mandale, A.B.; Vijayamohanam, K.P.; *Thin Solid Films*, **2006**, 496, 422.
- [47] Yinng, J.Y.; Beinziger, J.B.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, 76, 2576.
- [48] Schwertfeger, F.; Glaubitt, W.; Schubert, U.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 147/148, 141.
- [49] Pursch, M.; Brindle, R.; Ellvanger, A.; Sander, L.C.; Bell, C.M.; Handel, H.; Albert, K.; *Solid State Nuc. Mag. Res.*, **1997**, 9, 191.
- [50] Bereznitski, Y.; Jaroniec, M.; *J. Chromatogr. A*, **1998**, 828, 51.
- [51] Legrand, A.P.; Hommel, H.; d'Espinose de la Caillerie, J.B.; *Colloids Surf. A: Physicochemi. Engi. Aspects*, **1999**, 158, 157.
- [52] Pesec, J.J.; Matyska, M.T.; Yu, R.J.; *J. Chromatogr. A*, **2002**, 947, 195.
- [53] Bruch, M.D.; Fatunmbi, H.O.; *J. Chromatogr. A*, **2003**, 1021, 61.
- [54] Capel-Sanchez, M.C.; Barrio, L.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G.; *J. Coll. Interf. Sci.*, **2004**, 277, 146.
- [55] Siouffi, A.-M.; Ziarelli, F.; Caldarelli, S.; *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1109, 26.
- [56] Vinogradova, E.; Estrada, M.; Moreno, A.; *J. Coll. Interf. Sci.*, **2006**, 298, 209.
- [57] Macial, G.E.; Chuang, I.; *Multinuclear NMR Studies of Silica Surfaces. In: Colloidal Silica. Fundamentals and applications*. Berna, H.E.; Roberts, W.O. (Eds). CRC press: Boca Raton, 2006, 425p.
- [58] Ban, K.; Saito, Y.; Jinno, K.; *Analytical Sciences October*, **2004**, 20.
- [59] Cheng, J.; Fone, M.; Ellsoworth, M.W.; *Solid State Nuc. Mag. Res.*, **1996**, 7, 135.
- [60] Srinivasan, G.; Meyer, C.; Welsch, N.; Albert, K.; Müller, K.; *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1113, 45.
- [61] Porter, M.C.; Bright, T.B.; Allara, D.L.; Chidsey, C.E.D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3559.

- [62] (a) Snyder, R.G.; Strauss, H.L.; Elliger, C.A.; *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 5145;
(b) Snyder, R.G., Maroncelli, M.; Strauss, H.L.; Hallmark, V.M.; *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 5623.
- [63] Shimojima, A.; Umeda, N.; Kuroda, K.; *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3610.
- [64] Ansarian, H.R.; Derakhshan, M.; Rahman, M.; Sakurai, T.; Takafuji, M.; Taniguchi, I.; Ihara, H.; *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 547, 179.
- [65] Macan, J.; Brnardic, I.; Orlic, S.; Ivankovic, H.; Ivankovic, M.; *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 122.
- [66] Wu, C.; Xu, T.; Yang, W.; *European Polymer Journal*, **2005**, 41, 1901.
- [67] Zhang, S.; Wu, C.; Xu, T.; Gong, M.; Xu, X.; *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 2292.
- [68] Sengupta, R.; Bandyopadhyay, A.; Sabharwal, S.; Chaki, T.K.; Bhowmick, A.K.; *Polymer*, **2005**, 46, 3343.
- [69] McElwee, J.; Helmy, R.; Fadeev, A.Y.; *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2005**, 285, 551.
- [70] Holleman-Wiberg. *Inorganic Chemistry*, 34 ed. Academic Press: New York, 2001.
- [71] Green, D.L.; Lin, J.S.; Lam, Yui-Fai; Hu, M.Z-C.; Schaefer, D.W.; Harris, M.T.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **2003**, 266, 346.
- [72] Craievich, A.F.; *Materials Reserch*, **2002**, 5, 1.
- [73] Guinier, A.; Fournet G.; *Small-angle scattering of X-rays*, Wiley: New York, 1955.
- [74] Bale, H.D.; Schmidt, P.W.; *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, 596.
- [75] Schaefer, D.W.; Keefer, K.D.; *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, 1383.
- [76] Schmidt, P.W.; *The fractal approach to heterogeneous chemistry: surface, colloids, polymers*. Wiley: London, 1989.
- [77] Schmidt, P.W.; *J. Appl. Crystallogr.*, **1991**, 24, 414.
- [78] Schmidt, P.W.; in: H. Brumberger (Ed.), *Modern Aspects of Small- Angle X-Ray Scattering*, Kluwer Academic: Dordrecht, 1995, 1p.
- [79] Schaefer, D.W.; Brow, R.K.; Oliver, B.J.; Rieker, T.; Beaucage, G.; Hrubesh, L.; Lin, J.S.; In: H. Brumberger (Ed.), *Modern Aspects of Small-Angle X-Ray Scattering*, Kluwer Academic: Dordrecht, 1995, 299p.
- [80] Texiera, J., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 21, 781.

- [81] Dias, M.L.; Pedrosa, M.A.S.; Mothe, C.C.G.; Azuma, C.; *J. of Metastable Nanocrystal Mater.*, **2004**, 22, 83.
- [82] Curran, M.D.; Stiegman, A.E.; *J. Non-Crystal. Solids*, **1999**, 249, 62.
- [83] Paredes, J.I.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, 65, 93.
- [84] Li, Z.; Han, W.; Kozodaev, D.; Brokken-Zijp, J.C.M.; de With, G.; Thüne, P.C.; *Polymer*, **2006**, 47, 1150.
- [85] Sequeira, S.; Evtuguin, D.V.; Portugal, I.; Esculcas, A.P.; *Materials Science and Engineering C*, **2007**, 27, 172.
- [86] Pizzolatto, R.L.; Yang, Y.J.; Wolf, L.K; Messmer, M.C.; *Anal. Chem. Acta*, **1999**, 397, 81.
- [87] Kojio, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T.; *Colloids and Surfaces A*, **2000**, 169, 295.
- [88] Balgar, T.; Bautista, R.; Hartmann, N.; Hasselbrink, E.; *Surf. Science*, **2003**, 963, 532.
- [89] Kulkarni, S.A.; Mirji, S.A.; Mandale, A.B.; Gupta, R.P.; Vijayamohanan, K.P.; *Mat. Letters*, **2005**, 59, 3890.
- [90] Yang, R.T.; *Adsorbents: fundamentals and applications*; Wiley: Hoboken, 2003.
- [91] Castellan G.; *Fundamentos de Físico-Química*, LTC: Rio de Janeiro, 1996.
- [92] Gupta, V.K.; Ali, I.; *Adsorbents for water treatment: Low cost alternatives to carbon. In: Encyclopaedia of surface and colloid science.* Arthur Hubbard (Ed.). Marcel Dekker: New York, 2003, 136p.
- [93] Takei, T.; Eriguchi, E.; Fuji, M.; Watanabe, T.; Chikazawa, M.; *Thermochim. Acta*, **1998**, 308, 139.
- [94] Staszczuk, P.; *Thermochim. Acta*, **1998**, 308, 147.
- [95] Horr, T.J.; Ralston, J.; Smart, R.S.C.; *Colloids Surf. A*, **1992**, 63, 21.
- [96] Hamdani, K.; Cheng, K.L.; *Colloids Surf. A*, **1992**, 63, 29.
- [97] Ito, M.; Yamauchi, K.; Matsuzawa, K.; *Colloids Surf. A*, **1993**, 74, 107.
- [98] Goworek, J.; Nieradka, A.; *J. Thermal. Anal.*, **1996**, 46, 417.
- [99] Airoidi, C.; Santos Jr., L.S.; *Thermochim. Acta*, **1986**, 104, 111.
- [100] Ahmad, I.; Dines, T.J.; Anderson, J.A.; Rochester, C.H.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 195, 216.
- [101] Albero, B.; Sánchez-Brunete, C.; Tadeo, J.L.; *Talanta*, **2005**, 66, 917.

- [102] Miyazaki, S.; Morisato, K.; Ishizuka, N.; Minakuchi, H.; Shintani, Y.; Furuno, M.; Nakanishi, K.; *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1043, 19.
- [103] Safavi, A.; Iranpoor, N.; Saghir, N.; *Separation and Purification Technology*, **2004**, 40, 303.
- [104] Liu, W.; Wang, H.; Guan, Y.; *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1045, 15.
- [105] da Costa Silva, R.G.; Augusto, F.; *J. Chromatogr. A*, **2006**, 114, 216.
- [106] Jiang, X.; Tian, W.; Zhao, C.; Zhang, H.; Liu, M.; *Talanta*, **2006**, (no prelo).
- [107] Vigna, C.R.M.; Morais, L.S.R.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F.; *J. Chromatogr. A*, **2006** 1114, 211.
- [108] Faria, A.M.; Maldaner, L.; Santana, C.C.; Jardim, I.C.S.F.; Collins, C.H.; *Anal. Chem. Acta*, **2007**, 582, 34.
- [109] Lamotte, M.; de Violet, P.F.; Garrigues, P.; Hardy, M.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 372, 169.
- [110] Molins-Legua, C.; Campins-Falcó, P.; *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 546, 206.
- [111] Oleszczuk, P.; Baran, S.; *Journal of Hazardous Materials B*, **2004**, 113, 237.
- [112] Martinez, E.; Gros, M.; Lacorte, S.; Barceló, D.; *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1047, 181.
- [113] Cháfer-Pericás, C.; Herráez-Hernández, R.; Campins-Falcó, P.; *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1042, 219.
- [114] Van de Wiele, T.R.; Peru, K.M.; Verstraete, W.; Siciliano, S.D.; Headley, J.V.; *J. Chromatogr. B*, **2004**, 806, 245.
- [115] Radulescu, V.; Chiliment, S.; Oprea, E.; *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1027, 121.
- [116] Jorgensen, R.B.; *Building and environment*, **2007**, 42, 1913.
- [117] Serrano, D.P.; Calleja, G.; Botas, J.A.; Gutierrez, F.J.; *Separation and purification technology*, **2007**, 54, 1.
- [118] Demeestere, K.; Dewulf, J.; De Witte, B.; Van Langenhove, H.; *J. Chromatography A*, **2007**, (no prelo).
- [119] Silverstein, R.; Webster, F.X.; Kiemle, D.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley: New York, 2003.
- [120] Silva, C.R.; Jardim, I.C.S.F.; Collins, C.H.; Airoidi, C.; *Química Nova*, **2004**, 27, 1.

