

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Síntese e caracterização de sílicas híbridas modificadas com grupos amina e estudo da sua capacidade absorvente

Lenita Pessôa Altoé

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química, com opção ambiental.

São Carlos, junho de 2016

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pela capacidade de adquirir conhecimento.

Agradeço aos meus irmãos, Betina e Enzo, e meus pais pelo apoio e paciência. Agradeço também ao Professor Ubirajara pelo tempo de convivência e aprendizado e aos meus amigos do Grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos.

Agradeço aos meus amigos, em especial à Julia e à Taína que me ajudaram durante a elaboração desta monografia.

Agradeço aos membros da banca por aceitarem o convite e participarem de mais esta etapa de grande importância para a minha formação.

Resumo

Foram preparados ORMOSILs (silicatos organicamente modificados) na forma de sílicas mesoporosas modificadas com grupos aminas visando a sua aplicação futura como adsorvente de gases e cátions metálicos. Um dos ormosils preparados foi preparado a partir de alcoxissilano tetraetilrotossilicato ou tetra(etóxido) de silício(IV) (TEOS) misturado ao alcoxissilano 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES), enquanto, no outro o TEOS foi misturado com o alcoxissilano 4-triethoxisililbutironitrila (BuTS). O ORMOSIL sintetizado a partir de BuTS teve os grupos nitrila suportados na sílica reduzidos aos grupos aminas com boro-hidreto de sódio. O estudo de adsorção de gás foi feito com fisissorção de nitrogênio molecular. Além de se obter a capacidade de adsorção deste gás homonuclear diatômico, ele permite determinar a dimensão e a forma média dos poros, após o ajuste da curva de absorção com a isoterma de Brunnauer-Emmet-Teller (BET). Do registro destas curvas de absorção e desta modelagem com a isoterma BET se concluiu que a sílica sintetizada a partir do BuTS apresentou porosidade maior. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio em modo interferométrico (FTIR) confirmou a presença dos grupos amina no sólido sintetizado, pois, mostrou picos em torno de 1590 e 1650 cm^{-1} característicos dos modos vibracionais deste grupo funcional. A adsorção de íons hexa-aquacobre(II) a partir de solução aquosa foi usada para confirmar a presença dos grupos aminas, assim como, sua atividade como adsorvente de aquocomplexos metálicos. A capacidade de absorção destes aquocomplexos foi estudada por Fluorescência de raios X. Os resultados de FRX indicam a capacidade de adsorção de cobre e, conseqüentemente, CO_2 . Da mesma forma que os grupos amina são ativos na adsorção de ácidos de Lewis como aquocomplexos metálicos, estes podem ser ativos na adsorção de um ácido de Lewis gasoso como o CO_2 via formação de hidrogenocarbonato e/ou ânion carbamato.

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Representação estrutural da molécula de tetraetilortosilicato.....	10
Figura 1.2 - Representação estrutural das moléculas de APTES e BuTS.....	11
Figura 1.3 - Representação esquemática mostrando o padrão de ramificação do monômero polifuncional com $f > 2$ lembrando um sistema dendrimérico, portanto, fractal (simulação em computador de agregação bidimensional por P. Meakin [21]).....	13
Figura 1.4 – Esquema ilustrativo dos processos de geleificação [23].....	14
Figura 3.1 – Síntese do ORMOSIL de APTES e TEOS.....	17.
Figura 3.2 – Redução do grupo CN do BuTS pelo borohidreto.....	18
Figura 3.3 – Síntese do ORMOSIL de BuTS e TEOS.....	19
Figura 3.4 – Tipos de isoterma de adsorção de nitrogênio [28].....	21
Figura 3.5 – Classificação da geometria dos poros pela histerese na Isotherma de adsorção de N ₂ segundo a IUPAC [30].....	22
Figura 4.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho médio obtido em modo de absorbância da amostra APTES.....	27
Figura 4.2 – Espectro de absorção na região do infravermelho médio obtido em modo de absorbância da amostra BuTS.....	28

Figura 4.3 – Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ obtida a partir da amostra APTES.....	30
Figura 4.4 – Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ obtida a partir da amostra BuTS.....	31
Figura 4.5 – Comparação entre as isotermas de N ₂ das amostras APTES e BuTS.....	32
Figura 4.6 – Distribuição de tamanho de poros apresentada pela amostra APTES.....	33
Figura 4.7 – Distribuição de tamanho de poros apresentada pela amostra BuTS.....	34
Figura 4.8 – Representação esquemática do modo de coordenação do [Cu(OH ₂) ₆] ²⁺ com os grupos amina [46] do ORMOSIL introduzidos a partir de APTES.....	36
Figura 4.9. Difratoograma de raios X, método do pó, da amostra APTES.....	37
Figura 4.10. Difratoograma de raios X, método do pó, da amostra BuTS.....	38

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Parâmetros estruturais das amostras obtidos a partir dos dados da adsorção de N₂.....31

Tabela 2 – Concentração dos elementos encontrados através da análise de fluorescência de raios X em cada uma das amostras de sílica.....36

Lista de Abreviaturas e Siglas

APTES – 3-aminopropiletoxisilano

BuTS – 4-triethoxisililbutironitrila

DRX – Difração de raios X

FRX – Espectrometria de Fluorescência de raios X

FTIR – Fourier Transform Infrared spectroscopy

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

ORMOSIL – Organically Modified Silicate

TEOS – Tetraetoxisilano

Sumário

1. Introdução.....	9
1.1. Sílicas Mesoporosas.....	14
2. Objetivos.....	16
3. Procedimento Experimental.....	17
3.1. Síntese das Sílicas de APTES e BuTS.....	17
3.1.1. Síntese da Sílica de TEOS com APTES.....	17
3.1.2. Síntese da Sílica de TEOS com BuTS.....	18
3.2. Caracterização do Material.....	19
3.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio.....	19
3.2.2. Adsorção de Nitrogênio Molecular.....	19
3.2.2.1. Área superficial obtida pela isoterma de BET.....	22
3.2.2.2. Distribuição de tamanho de poros.....	23
3.2.3. Adsorção de Cobre.....	24
3.2.3.1. Adsorção de Hexaaquacobre(II) – análise qualitativa.....	24
3.2.3.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	25
3.2.4. Difração de Raios X (DRX).....	25
4. Resultados e Discussão.....	26
5. Conclusão.....	39
6. Referências.....	40

1. Introdução

A quantidade de CO₂ presente na atmosfera está aumentando ao longo dos anos em função da atividade industrial, com especial ênfase à queima de combustíveis fósseis, que está relacionado ao crescimento populacional. O CO₂ é considerado um gás potencializador do efeito estufa, aumentando a temperatura do planeta ao longo dos anos, preocupando a população e consequentemente a comunidade científica [1, 2].

Não há dúvida que a solução para este problema no longo prazo passa por políticas educacionais e legislações ambientalistas mais exigentes. Contudo, no curto e médio prazo, é necessário que medidas complementares possam ser implantadas com o objetivo de reduzir o impacto da emissão deste gás, ao mesmo tempo que minimize o impacto econômico no curto prazo numa sociedade dependente das atividades fortemente emissoras como a geração de energia termoelétrica e a Indústria do Cimento, por exemplo. Uma possível alternativa é a captura, armazenamento geológico [3] e uso do CO₂.

Tradicionalmente, a captura deste gás envolve líquidos orgânicos bifuncionais contendo funções álcool e funções amina. Várias alternativas para a captura desse gás são apresentadas, mas é necessário obter uma tecnologia capaz de retirar esse gás de forma limpa e eficiente das emissões industriais. Paralelamente, a retirada de íons de metais de transição de efluentes industriais e de águas naturais é um assunto de grande relevância para o Meio Ambiente [4,5]. Sílicas organofuncionalizadas são boas candidatas para adsorção de íons de metais de transição via reação de complexação interfacial [6-8].

Tendo como motivação estas duas temáticas ambientais e a possibilidade de trabalhar com materiais obtidos via rota sol-gel, especialidade do grupo de pesquisa onde este trabalho foi realizado foram sintetizadas e estudadas as propriedades de dois sorventes do tipo Ormosil contendo grupos amina obtidos via rotas sintéticas ligeiramente diferentes.

Tradicionalmente, os materiais organomodificados são cerâmicas ou polímeros que passam por modificações superficiais ou na cadeia lateral para se tornarem absorventes e/ou adsorventes [9-12].

Outra abordagem para obter materiais funcionalizados passa pelo processo sol-gel utilizando-se um tetraalcóxido de não-metal ou de metal e um tris-alcóxido contendo a funcionalidade desejada [13]. Esta rota permite obter um material híbrido com bom rendimento e reprodutibilidade e grande densidade de grupos funcionais dispersos em todo o material cerâmico.

A origem do processo sol-gel remonta à descoberta de Ebelman em 1846. Ele observou que o SiCl_4 em contato com o ar adquiria lentamente uma característica de gel vítreo [14] consequência da hidrólise do material. Posteriormente, Graham [15] observou que géis de sílica possuíam água e que essa água poderia ser substituída por solventes orgânicos e Hurd [16], em 1938, mostrou que a fase líquida dos géis de sílica era independente da fração polimérica.

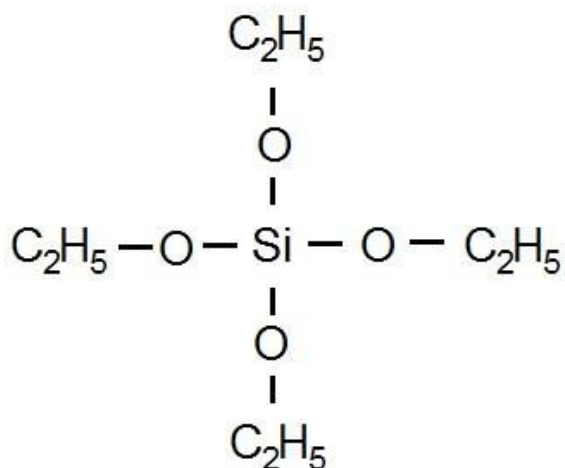


Figura 1.1. Representação estrutural da molécula de tetraetilortosilicato.

A indústria se mostrou interessada nesse procedimento em meados do século XX para a preparação de materiais vítreos [14].

No estágio inicial do processo sol-gel ocorre a hidrólise e em seguida a condensação, quer por olação ou oxalação dependendo da concentração hidrogeniônica no meio. Após a etapa de condensação se formam oligômeros e macromoléculas com diferentes graus de ramificação e ligações entrecruzadas [17,18].

Estas espécies químicas oriundas deste processo de hidrólise e condensação se aglomeram formando uma suspensão estável de partículas no solvente, ou seja, está formada a fase sol. O termo "SOL" é definido como qualquer dispersão de partículas de dimensão coloidal (entre 1 e 100 nm) contendo em média de 10^6 a 10^9 átomos por partícula dispersa. As interações predominantes nesse tipo de material são as de curto alcance, como força de van der Waals e interações elétricas devido às cargas presentes na superfície das partículas [14].

O TEOS é um precursor alcóxido de materiais de sílica sintetizados a partir do processo sol-gel, por sua facilidade para formar ligações Si-O-Si [19], em combinação com outros alcoxissilanos forma um material híbrido da classe dos ORMOSILs [19]. Como exemplo de grupo orgânico do ORMOSIL, a amina presente na sílica pode adsorver dióxido de carbono [20]. Essa amina pode ser incorporada diretamente com o APTES (3-aminopropiletoxisilano) ou pode ser formada posteriormente numa etapa de redução de um grupo funcional adequado, por exemplo o grupo nitrila (-CN).

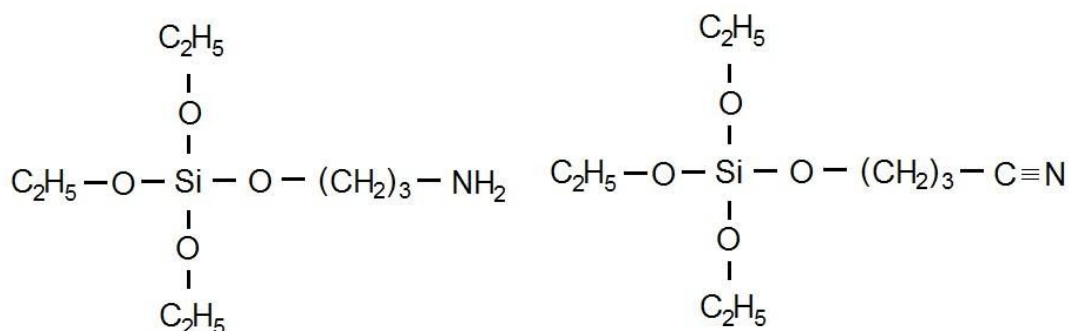
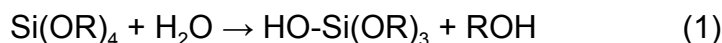


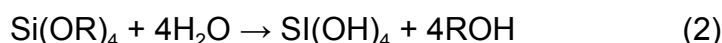
Figura 1.2. Representação estrutural das moléculas de APTES e BuTS.

A seguir são descritas as equações químicas globais envolvidas nas etapas de hidrólise e condensação [14]:

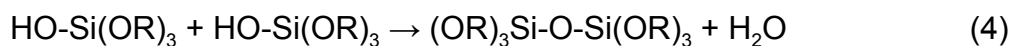
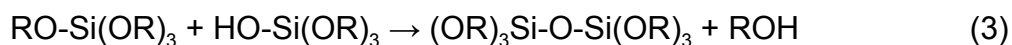
Hidrólise:



Dependendo da quantidade de água presente no meio reacional:



Condensação:



Dependendo das condições de reação como quantidade de água, acidez, quantidade de catalisador, a hidrólise (Reações 1 e 2) se completa antes de ocorrer a reação de condensação [19].

As moléculas do alcóxido podem participar de duas a quatro reações de condensação formando de duas até quatro ligação siloxano (Si-O-Si), não havendo restrição quanto ao tamanho da molécula formada, sendo possível a síntese de moléculas de dimensões macroscópicas [14], como a molécula representada na Figura 1.3.

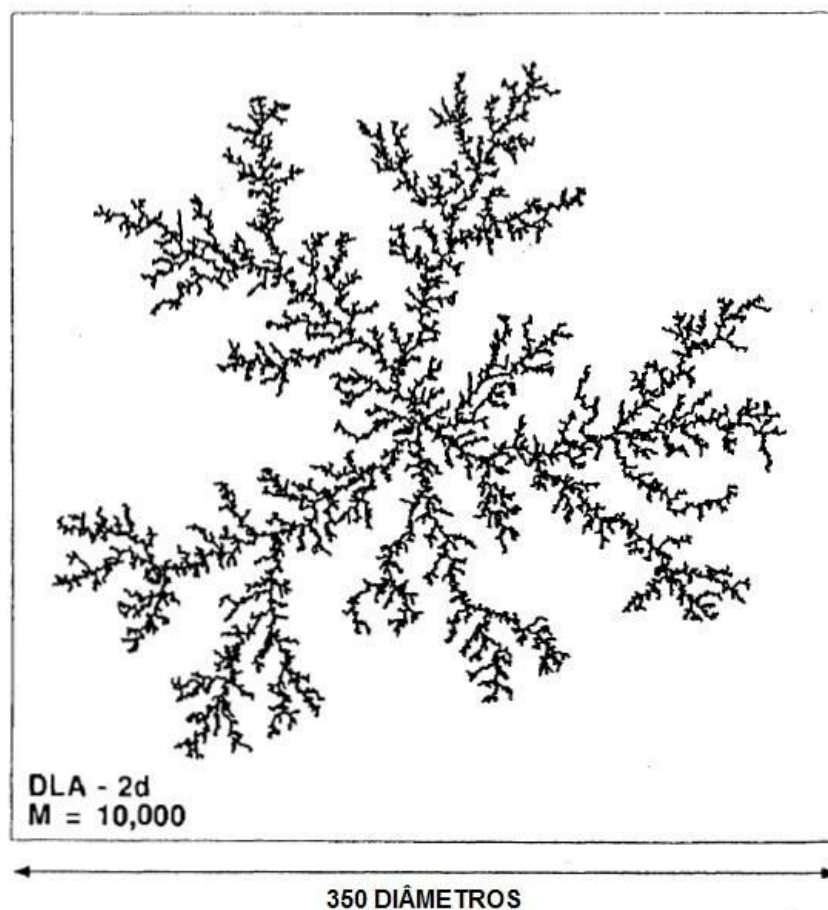


Figura 1.3. Representação esquemática mostrando o padrão de ramificação do monômero polifuncional com $f > 2$ lembrando um sistema dendrimérico, portanto, fractal (simulação em computador de agregação bidimensional por P. Meakin [21]).

Após a formação da fase sol, se houver maior interação entre as partículas da fase SOL ocorre a alomeração destas levando a um acréscimo de viscosidade. Este processo é chamado de transição sol-gel e leva à geleificação, resultando num material relativamente rígido.

O termo “gel” nomeia o sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) imerso em um líquido independente [22].

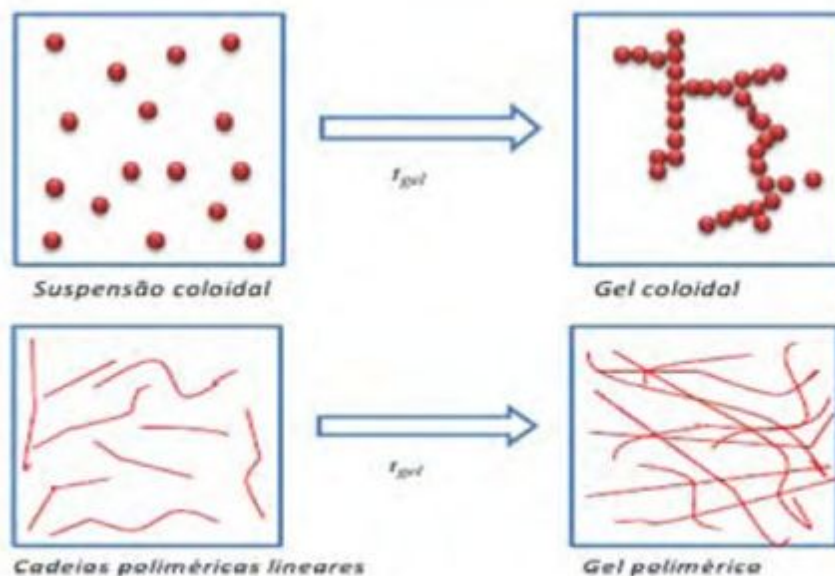


Figura 1.4. Esquema ilustrativo dos processos de geleificação [23].

A fase líquida pode abranger até 98% da fração volumétrica do gel. Dependendo da técnica utilizada para secar o gel, o produto final pode ser classificado em três categorias[19,23]:

- Xerogel: secagem ocorre por evaporação do solvente e consequente colapso dos poros.
- Aerogel: extração supercrítica do líquido ou secagem convencional após modificação na superfície do gel sem que haja colapso dos poros.
- Criogel: extração do solvente por congelamento e sublimação.

1.1. Sílicas mesoporosas

Pela definição da IUPAC, materiais mesoporosos são sólidos inorgânicos que apresentam poros entre 2 e 50 nm [19].

Esses materiais apresentam grande área superficial e o tamanho do poro pode ser ajustado dependendo das condições em que o material é

sintetizado. A porosidade desses materiais é responsável pela sua capacidade adsorvente devido à sua elevada área superficial [24].

Sílicas mesoporosas podem ser obtidas a partir do processo sol-gel utilizando-se o copolímero Poli(etileno glycol)-block-poli(propileno glicol)-block-poli(etileno glicol) (Pluronic P-123) [19,24]. Este tensoativo polimérico age como molde ou direcionador de estrutura para os oligo- e polisesquisiloxanos gerados por hidrólise e posterior condensação dos alcoxisilanos precursores como o TEOS. Estes sesquisiloxanos irão sofrer policondensação em torno das micelas de P-123 e desta forma gerando uma estrutura que após a eliminação do P-123 será porosa. Em meio ácido este processo pode levar à obtenção de géis de sílica com estrutura de poros ordenada [19]. Devido a essa característica, algumas aplicações como adsorção de gases como CO₂ podem ser estudadas para esse material [25,26,27].

A motivação deste trabalho é estudar a viabilidade de um método de síntese de sílicas organomoficadas com grupos amina que possuam alta área superficial e capacidade de adsorção de cátions de metais de transição e CO₂. A rota escolhida é um processo de poli-heterocondensação, ou seja, policondensação de organossilanos diferentes numa única etapa, *one pot synthesis*.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivos:

-Estudar a viabilidade de uma rota de síntese de sílicas organomodificadas com grupos amina de alta porosidade via poli-hetercondensação usando dois diferentes organossilanos, APTS vs BuTS.

-Estudar a capacidade de sorção de N_2 , $Cu(II)$ e CO_2 destas duas sílicas.

3. Procedimento Experimental

3.1. Síntese das sílicas de APTES e BuTS

3.1.1. Síntese da sílica de TEOS com APTES

Inicialmente, foram preparados 9,1mL de uma mistura pré-hidrolisada de TEOS/APTES (aproximadamente 8,1mL de TEOS e 1mL de APTES) em 15mL de H₂O e 60mL de HCl 2M. A solução é mantida sob agitação por 30min a temperatura ambiente. Na sequência, a sílica mesoporosa funcionalizada organicamente é preparada dissolvendo-se 4,0g de surfactante Pluronic P-123 em uma solução de 15,0mL de H₂O e 60,0mL de HCl 2M, sendo agitada mecanicamente a 35°C por 20 horas. Posteriormente, adiciona-se à solução homogênea a mistura pré-hidrolisada de TEOS e APTES.

Após a adição da mistura pré-hidrolisada à solução, a solução é agitada mecanicamente durante 20 horas a 35°C até o material ser dissolvido. A solução é mantida a 80°C por 16 horas para a separação de fases e envelhecimento do material.

A fase líquida é separada por centrifugação a 1000 rpm por 20 minutos e removida e o material sólido é lavado em etanol a cada 24h por três dias. O sólido é seco a temperatura ambiente [19].

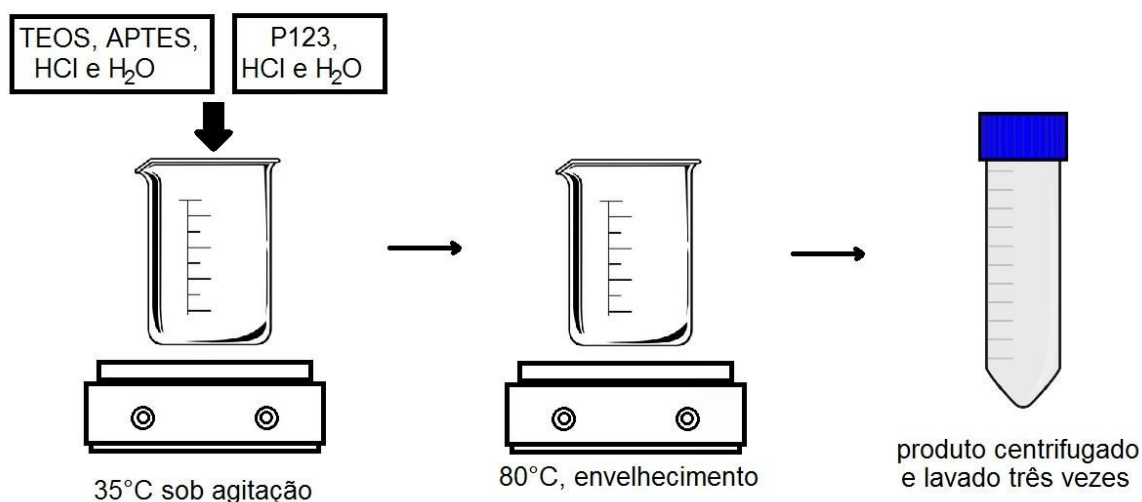


Figura 3.1. Síntese do ORMOSIL de APTES e TEOS.

3.1.2. Síntese da sílica de TEOS com BuTS

A diferença entre a sílica sintetizada a partir de APTES e BUTS é que na primeira temos o grupamento amina já formado, enquanto na segunda este será formado a partir da redução do grupo CN do BUTS pelo borohidreto de sódio.

Assim, 4,0g de Pluronic P-123 são dissolvidos em 15mL de água e 60mL de HCl 2M. A solução é agitada por 20h a 35°C. A essa solução é adicionada a mistura pré-hidrolisada [19].

A mistura pré-hidrolisada é sintetizada adicionando 8,9mL de TEOS e 0,5mL de BuTS em 15mL de H₂O e 60mL de HCl 2M, sendo agitada por 30min à temperatura ambiente.

Após a adição da mistura pré-hidrolisada, a solução é agitada a 35°C por 20 horas. Em seguida, é adicionado 10mL de solução de NaBH₄ (0,076g em 10mL de H₂O) por 30 minutos.

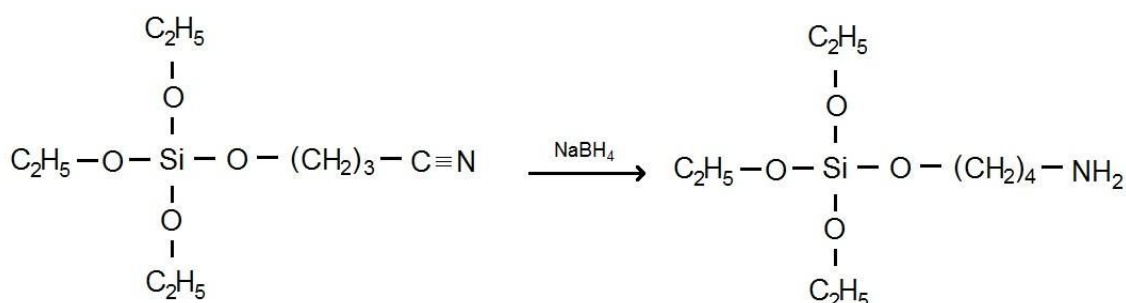


Figura 3.2. Redução do grupo CN do BuTS pelo borohidreto.

Sequencialmente, a solução é mantida a 80°C por 16 horas. A fase líquida é separada por centrifugação a 1000 rpm por 20 minutos e removida. O sólido é lavado em etanol a cada 24h por três dias e posteriormente seco a temperatura ambiente.

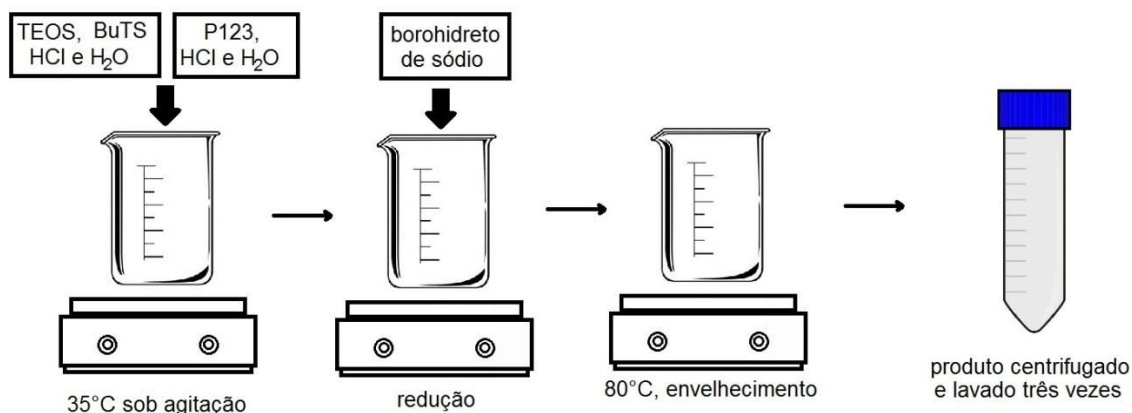


Figura 3.3. Síntese do ORMOSIL de BuTS e TEOS.

3.2. Caracterização do material

3.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio

A caracterização dos grupos funcionais orgânicos foi feita por espectroscopia de absorção no infravermelho. Elas foram realizadas em um espectrofotômetro infravermelho interferométrico com transformada de Fourier (FTIR), IRAffinity-1s (Shimadzu, Japão), situado na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP).

Os espectros das amostras foram obtidos em modo de transmissão usando-se pastilhas de KBr. As pastilhas foram preparadas com brometo de potássio seco previamente em estufa a 80°C por uma hora. As pastilhas de amostra de sílica foram analisadas a uma faixa de 250-4000 cm^{-1} e 64 scans.

3.2.2. Adsorção de de Nitrogênio Molecular

O processo de adsorção consiste na adesão de uma fase fluida (adsorbato) na superfície de uma fase sólida (adsorvente).

A técnica de adsorção de N_2 é utilizada para se determinar a área superficial de sólidos e classificar a estrutura dos poros apresentados pelo sólido submetido ao processo.

Para a determinação da porosidade e da área superficial do sólido é necessário avaliar a isoterma de adsorção obtida a partir da temperatura do nitrogênio líquido, 77 K.

Os sólidos são classificados a partir do tamanho de seus poros, podendo ser:

- ultramicroporosos**: poros menores que 0,7nm.
- microporosos**: poros menores que 2nm.
- mesoporosos**: poros entre 2 e 50nm.
- macroporosos**: poros maiores que 50nm.

A porosidade apresentada pelo sólido é influenciada pelo método utilizado para a síntese do sólido. A forma da isoterma de adsorção do nitrogênio depende da estrutura do sólido. A isoterma de adsorção expressa o volume de nitrogênio adsorvido (V_{ads}) em função da pressão relativa (p/p_0).

$$V_{ads} = f(p/p_0)_T, \text{ sendo } p_0 \text{ a pressão de saturação do gás a } 77 \text{ K.}$$

A obtenção da isoterma de adsorção é feita pela medida do volume de gás adsorvido na superfície do sólido em função da pressão relativa. O procedimento envolve a variação dessa pressão entre valores baixos até próximo da saturação, em que $p/p_0=1$. A partir da diminuição da pressão pode ser obtida a isoterma de desorção que não coincide com a isoterma de adsorção, gerando uma histerese.

Existem quatro tipos de isotermas encontradas para a caracterização de catalisadores, segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), mostradas na figura a seguir:

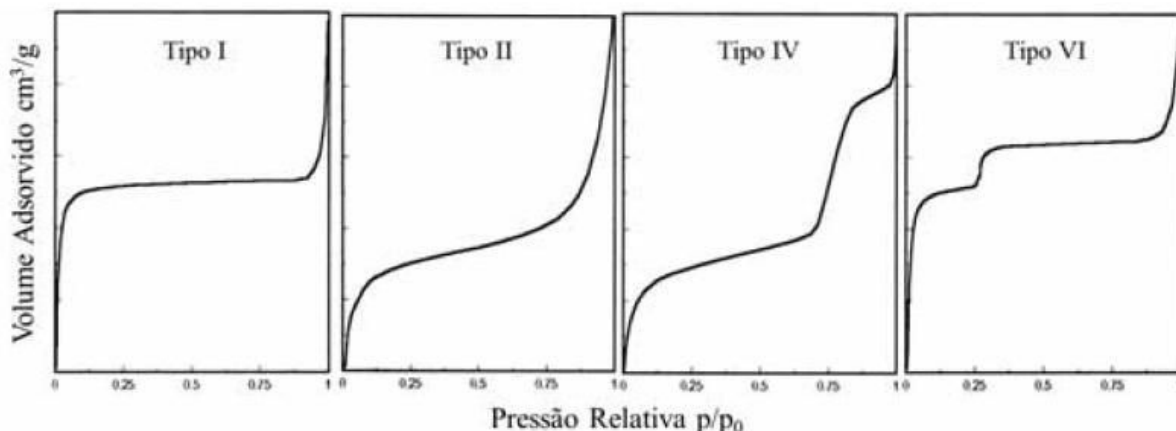


Figura 3.4. Tipos de isoterma de adsorção de N₂ [28].

- **Isoterma tipo I (sólidos microporosos):** a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Neste caso, os poros são um pouco maiores que o diâmetro da molécula do gás e a adsorção se dá a baixas pressões relativas devido à forte interação entre o adsorbato e a superfície dos poros.

- **Isoterma tipo II (sólidos macroporosos):** prevalece a formação de monocamadas de moléculas adsorvidas em baixas pressões e em altas pressões prevalece a adsorção de multicamadas. A espessura da camada adsorvida aumenta até atingir a pressão de saturação [28].

- **Isoterma tipo IV (sólidos mesoporosos):** o processo é análogo ao que ocorre em sólidos macroporosos a baixas pressões relativas. Em altas pressões relativas a adsorção se dá com a formação de multicamada até ocorrer condensação naquela classe de poros correspondente à pressão em questão. O volume adsorvido cresce a medida que ocorre o crescimento da classe de mesoporosos [29].

- **Isoterma tipo VI (sólidos ultramicroporosos):** a pressão depende da interação da superfície do sólido com o adsorbato. O processo ocorre a pressões bem definidas se o sólido é energeticamente uniforme, podendo ser esperada uma isoterma graduada [28].

A histerese encontrada determina a geometria dos poros do sólido.

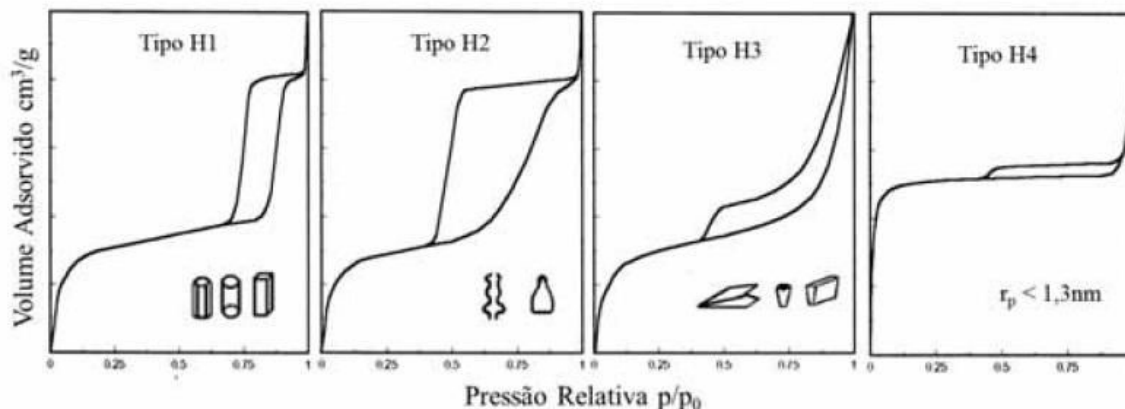


Figura 3.5. Histerese e geometria dos poros segundo a IUPAC [30].

Existem quatro tipos de histerese reconhecidas [19,30], são elas:

- **Tipo H1:** poros regulares de formato cilíndrico ou poliédrico que apresentam as extremidades abertas.
- **Tipo H2:** poros cilíndricos com estrangulações, abertos e fechados ou no formato de garrafa.
- **Tipo H3:** poros em formato de cunha, cones ou placas.
- **Tipo H4:** o raio dos poros é menor que a molécula do adsorbato, sem morfologia definida.

3.2.2.1. Área superficial obtida pela isoterma de BET

A isoterma de BET (Brunnauer, Emmet e Teller) foi desenvolvida em 1938 e é empregada no processo de adsorção para determinar a superfície específica de amostras de sólidos [31,32]. Ela permite a determinação do volume de monocamadas do adsorbato (V_m).

$S_{BET} = (V_m/22414) N_a \sigma$, em que S_{BET} é a área superficial do sólido, N_a o número de Avogadro e σ a área coberta por uma molécula de nitrogênio, $0,162\text{nm}^2$ [33-36].

O volume adsorvido V_{ads} em função da pressão relativa depende somente de três parâmetros:

- V_m , volume de monocamadas do adsorbato;

- c , parâmetro relacionado com calor de adsorção e condensação;
- n , número médio de camadas que podem ser formadas na sobre o sólido.

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}}$$

A partir dos valores obtidos no modelo de BET, é possível determinar o volume dos poros e o tamanho médio dos poros.

O volume acumulado de nitrogênio até o ponto próximo à pressão de saturação do nitrogênio a 77K pode ser utilizado para se determinar o volume dos poros V_p .

O tamanho médio dos poros, l_p , pode ser determinado a partir da equação (1):

$$l_p = 4V_p/S_{BET} \quad (1)$$

A densidade da amostra, ρ , pode ser estimada a partir do volume dos poros:

$1/\rho = 1/\rho_s + V_p$, sendo ρ_s a densidade da fase sólida estimada a 2,2g/cm³ (densidade da sílica fundida).

O tamanho médio das partículas sólidas é calculado de maneira análoga ao tamanho dos poros, sendo:

$$l_s = 4V_s/S_{BET}, \text{ em que } V_s = 1/\rho_s.$$

3.2.2.2. Distribuição de tamanho de poros

A partir da equação de Kelvin, é possível descrever o processo de condensação capilar na adsorção. Quando o espaço fica reduzido após a espessura da parede ser aumentada devido ao aumento de pressão, este espaço é denominado raio de Kelvin, podendo ser descrito a partir da equação abaixo:

$$r_k = 2\gamma v_L / RT \ln(p/p_0)$$

sendo v_L o volume molar e γ a tensão superficial do líquido condensado.

A espessura t da camada adsorvida é definida por um volume adsorvido cujo gráfico, quando plotado em função da pressão relativa, segue uma curva única que não depende do sólido.

A equação de Kelvin e a isoterma de referência para a espessura t da camada adsorvida (1) junto com um modelo para a geometria de poros são utilizados na determinação da curva de distribuição de tamanho de poros.

$$t = (13,99 / (0,034 - \log(p/p_0)))^{1/2} \quad [37] \quad (1)$$

A condensação ocorre dentro de um poro r_p dado pela equação abaixo:

$$r_p = r_k + t$$

Ao ser atingido o valor do raio de Kelvin, ocorre a condensação de nitrogênio naquela classe de poros e a partir do volume incremental de nitrogênio adsorvido pode-se obter o gráfico de distribuição de poros [23].

3.2.3. Adsorção de Cobre(II)

3.2.3.1. Adsorção de hexaaquacobre(II) – análise qualitativa

O ensaio de adsorção de cobre é realizado a partir da metodologia de adsorção de hexaaquacobre(II) em soluções aquosas da amostra de sílica [38].

Previamente prepara-se 25mL de solução de nitrato de cobre II trihidratado $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Coloca-se em seguida 100mg da sílica em um reator de teflon adicionando-se a solução de nitrato de cobre II. A solução é deixada sob agitação magnética por uma hora a temperatura ambiente.

Após uma hora, a sílica é centrifugada, o sobrenadante descartado e o sólido é levado para secagem, uma cor azulada intensa na sílica indica a quimissorção do aquocomplexo de cobre(II). A adsorção de cobre(II) pela amostra indica presença de grupos amina na sílica sintetizada.

Essa análise é realizada substituindo análises de adsorção de CO_2 . Amostras que apresentam resultado positivo para adsorção de cobre(II) são amostras que são potenciais absorvedoras de CO_2 , uma vez que o grupo amino

é o responsável pela quimissorção do aquocomplexo de cobre(II), assim como, do CO₂.

3.2.3.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Na análise de fluorescência de raios X foi analisado o teor de cobre em porcentagem na amostra com aquocomplexo de cobre(II) sorvido. O equipamento utilizado foi um espectrômetro PANalytical Minipal 4-DY1239. As medidas foram feitas em 840s por amostra a temperatura ambiente.

Foi analisado o sólido obtido após a adsorção de hexaaquacobre(II). O resultado foi calculado fechando-se o resultado final para 100% e não foram considerados apenas os elementos detectados.

3.2.4. Difração de Raios X (DRX)

Em sílicas mesoporosas, é esperada uma distribuição ordenada dos poros. A difração de raios X fornece informações a respeito da estrutura do material, determinando se este forma uma rede cristalina ou é um material amorfo. Foram realizadas análises com um passo de 0,025 graus e o tempo de irradiação foi de 0,5s entre 3 e 40 graus, 2 θ /graus, em um intervalo de 0,05° em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advance.

4. Resultados e Discussão

A hidrólise do TEOS, APTES e BuTS acontece a partir de catálise ácida ou básica, sendo mais lenta em meio neutro. O catalisador utilizado para a síntese das sílicas foi o ácido clorídrico (catálise ácida).

A amina presente no APTES interage com a água levando à hidrólise da água sendo liberado OH^- . Isto ocorre porque o pKa da amina é maior que o da água [39]. Contudo, como o meio usado é ácido, pela adição do HCl, é esperado que a amina esteja na forma protonada, ou seja na forma de cátion alquilamônio. A carga positiva deste cátion orgânico pode afetar o processo de formação dos poros atuando como um agente direcionador de formação da estrutura em competição com o tensoativo P123 e portanto pode levar a uma alteração da estrutura de poros do material final.

Esse processo foi evitado ao ser utilizado o BuTS na síntese do ORMOSIL. O BuTS não apresenta amina em sua estrutura, sendo a nitrila seu grupo funcional. A nitrila não sofre hidrólise ou protonação nas condições usadas. O grupo amina pode ser obtido facilmente pela redução do grupo nitrila com boro-hidreto de sódio.

Foram sintetizadas amostras de TEOS com APTES e de TEOS com BuTS reduzida por NaBH_4 . As amostras foram nomeadas como:

- **APTES**: sintetizada a partir de TEOS e APTES.
- **BuTS**: sintetizada a partir de TEOS e BuTS, sendo reduzida por NaBH_4 .

4.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio

Esperava-se encontrar bandas referentes à amina presente no APTES e na redução do grupo nitrila do BuTS. Quanto às amostras sintetizadas a partir de BuTS, também esperava-se encontrar uma banda a aproximadamente 2250 cm^{-1} , banda esta característica do modo vibracional dito de deformação axial do grupo nitrila presente no BuTS. Os espectros das amostras estão apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2.

APTES

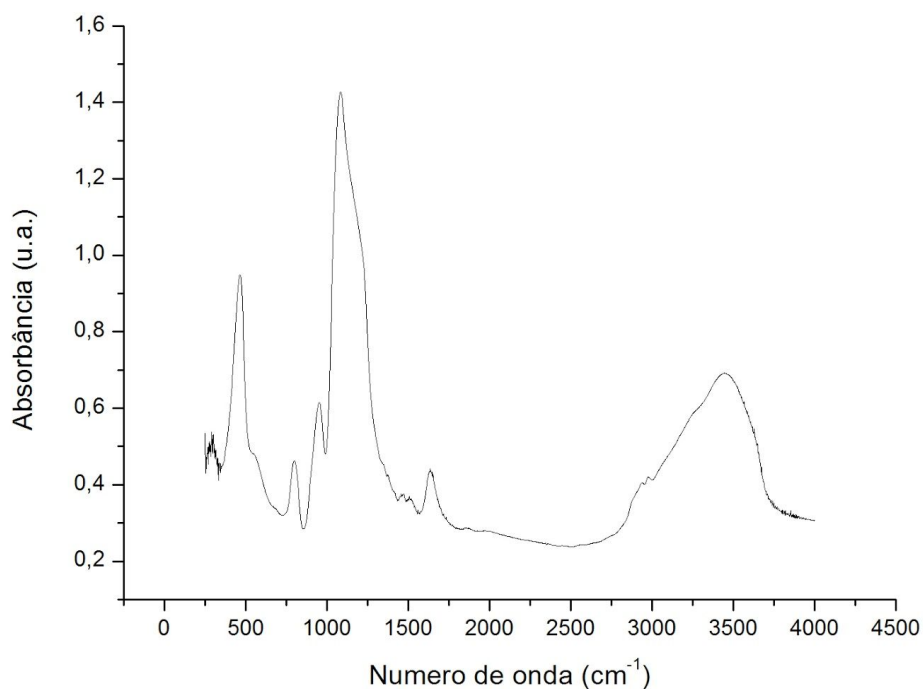


Figura 4.1. Espectro de absorção na região do infravermelho médio obtido em modo de absorbância da amostra APTES.

BuTS

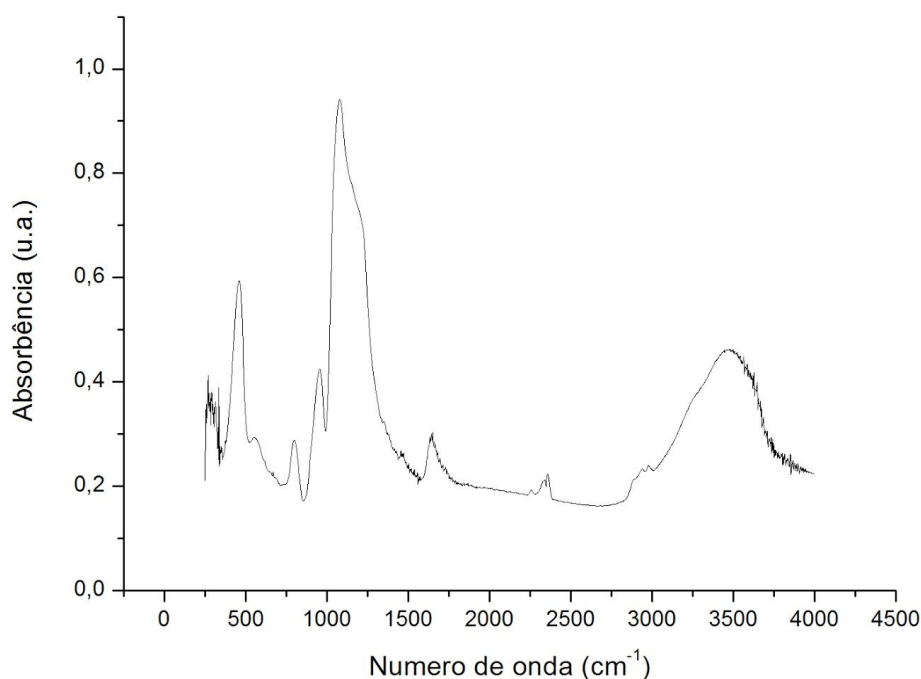


Figura 4.2. Espectro de absorção na região do infravermelho médio obtido em modo de absorbância da amostra BuTS.

Como pode ser observado nos espectros, a banda entre 3000 e 3500 cm^{-1} é larga e assimétrica, o que indica que existem mais de uma espécie química responsável por esta banda. Baseado na comparação com a literatura pode-se atribuir de maneira tentativa esta banda à água fisissorvida no sólido, aos grupos Si-OH (silanol) nos poros da sílica e possivelmente aos grupos R-NH₂ ou R-NH₃⁺ em função do ombro em menor número de onda. A largura da banda é um forte indício da formação de uma rede de ligações de hidrogênio envolvendo estas espécies químicas [40,41].

A banda assimétrica na região entre 1590 a 1650 cm^{-1} é referente às deformações angulares envolvendo os grupos hidroxila e amina presentes nas duas amostras. Essa banda é pequena devido à pequena quantidade de amina e alquilamônio e água encontrada nas sílicas [42].

No espectro de transmitância das amostras, é possível observar uma deformação na banda a 3500 cm^{-1} que começa a aproximadamente 3000 cm^{-1} . Essa banda menor formada indica a presença de ligações C-H na amostra sintetizada.

A região entre 1000 e 1200 cm^{-1} apresenta bandas referentes ao Si presentes na sílica [43].

Nos espectros de transmitância das amostras de TEOS com BuTS, foi observado uma banda que foi atribuída à deformação a 2250 cm^{-1} , indicando a presença do grupo nitrila nas amostras [44]. Esse grupo é encontrado no BuTS, o que evidencia que não houve a redução completa desse grupo na amostra a partir do NaBH_4 .

4.2. Adsorção de Nitrogênio

4.2.1. Área superficial de BET

As análises foram realizadas em um equipamento de adsorção de nitrogênio Micromeritics ASAP 2010. As medidas foram realizadas à temperatura do nitrogênio líquido (77K) onde foram obtidas as isotermas e histereses apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.4.

Ambas as isotermas obtidas a partir da análise da amostra APTES e BuTS podem ser classificadas como uma isoterma tipo II, caracterizando as amostras como macroporosas, segundo a IUPAC.

Quando comparadas as duas isotermas, pode-se observar que a amostra BuTS adsorveu uma quantidade considerável maior de N_2 , indicando assim um maior volume de poros.

As histereses apresentadas nas figuras foram do tipo H2, classificando os poros das amostras como cilíndricos abertos e fechados ou do tipo garrafa.

Nos gráficos apresentados, as curvas que apresentam círculos fechados (●) representam as isotermas de adsorção e as curvas que apresentam círculos abertos (○) representam as curvas de dessorção.

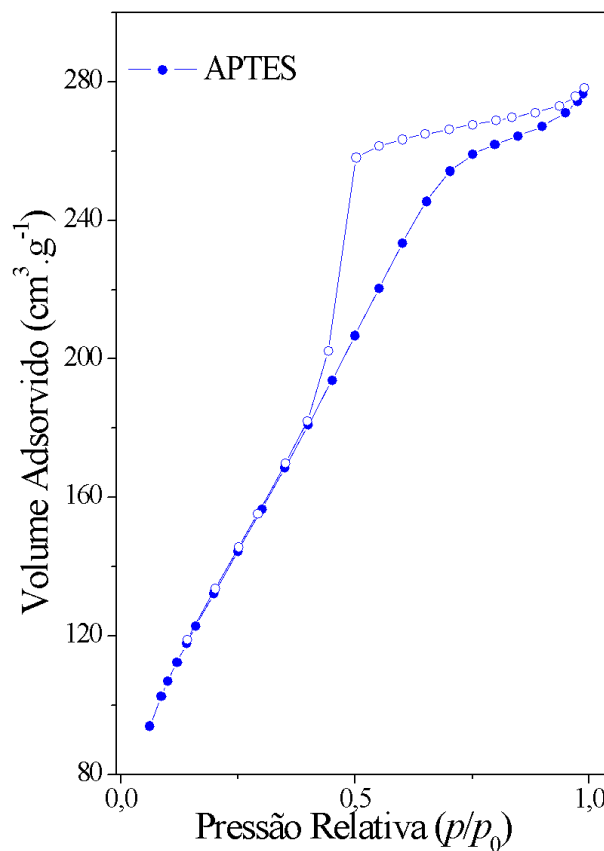


Figura 4.3. Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ obtida a partir da amostra APTES.

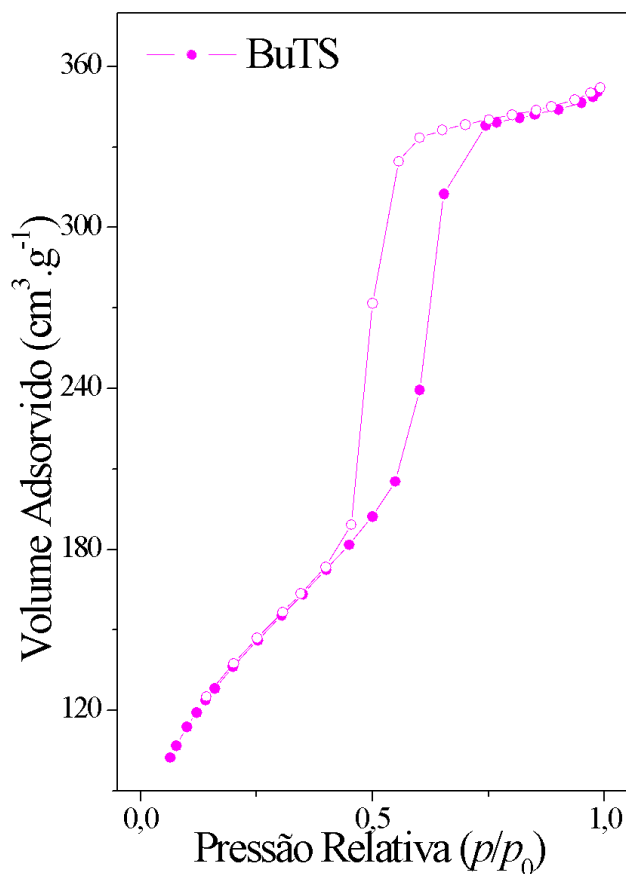


Figura 4.4. Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ obtida a partir da amostra BuTS.

A partir dos dados obtidos na adsorção de nitrogênio, podem ser determinados parâmetros estruturais das amostras de sílica. A fração de volume de poros (Φ) pode ser obtida a partir da equação abaixo:

$$\Phi = (\rho_s - \rho) / \rho_s$$

Tabela 1. Parâmetros estruturais das amostras obtidos a partir dos dados da adsorção de nitrogênio molecular.

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	I_p (nm)	I_s (nm)	ρ (gcm ⁻¹)	Φ (%)
APTES	499	0.43	3,42	3,65	1,13	48,6
BuTS	503	0.54	4,32	3,62	1,01	54,1

A partir dos dados da Tabela 1, pode-se observar que o volume e o tamanho médio dos poros da amostra BuTS é ligeiramente maior. Por esse motivo, a amostra BuTS adsorveu mais nitrogênio que a amostra APTES. Como pode ser visto na figura 4.5, essa informação é confirmada.

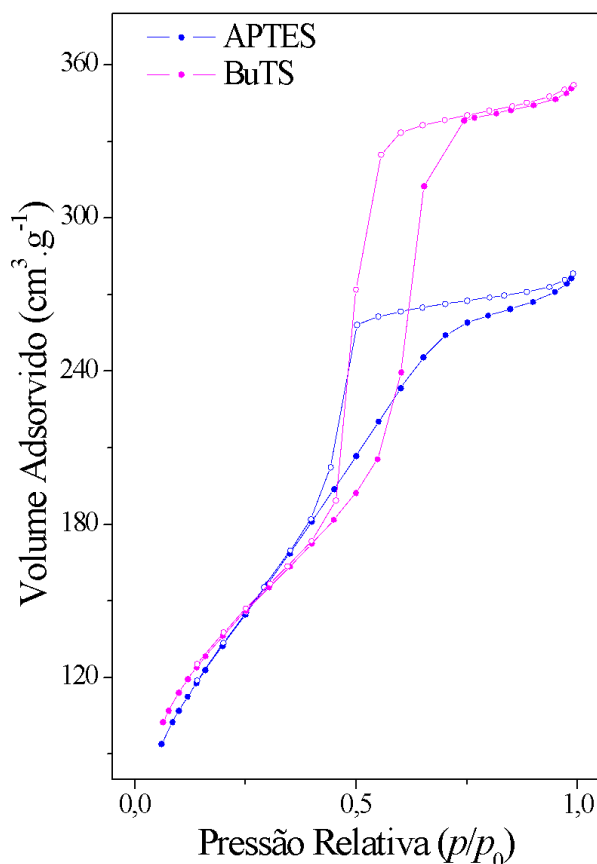


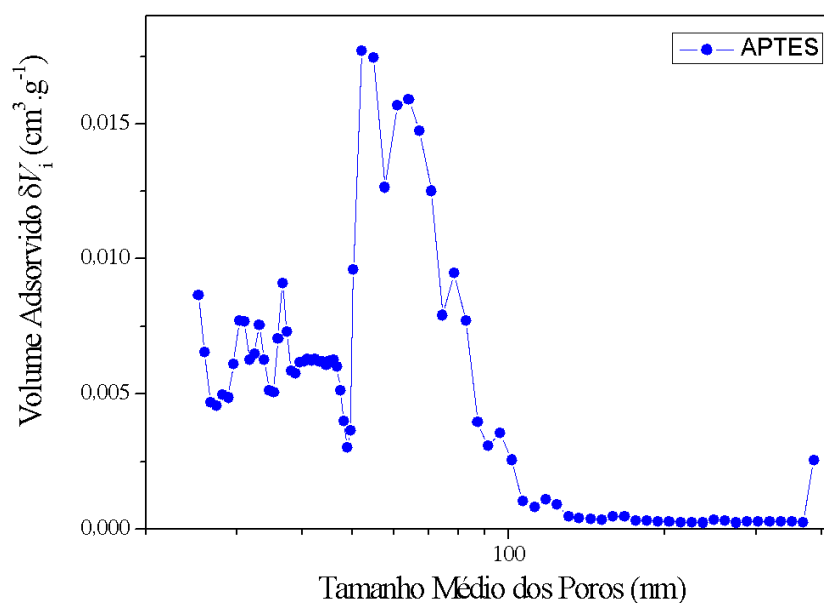
Figura 4.5. Isotermas de adsorção de nitrogênio a fim de comparação entre as amostras APTES e BuTS.

4.2.2. Distribuição de tamanho de poros

As curvas de distribuição de poros apresentadas pelas amostras APTES e BuTS podem ser observadas nas Figuras 4.6 e 4.7.

A distribuição de poros da amostra APTES mostra-se menos ordenada, significando assim que o material não possui uma classe de poros muito bem definida. Através da Figura 4.6 podemos observar que a maior classe de poros desse material se encontra entre 50 e 100 nm, sendo classificadas como macroporosas.

A amostra BuTS apresentou uma classe de poros muito bem definida, sendo essa em 75 nm, como pode ser observado na Figura 4.7.



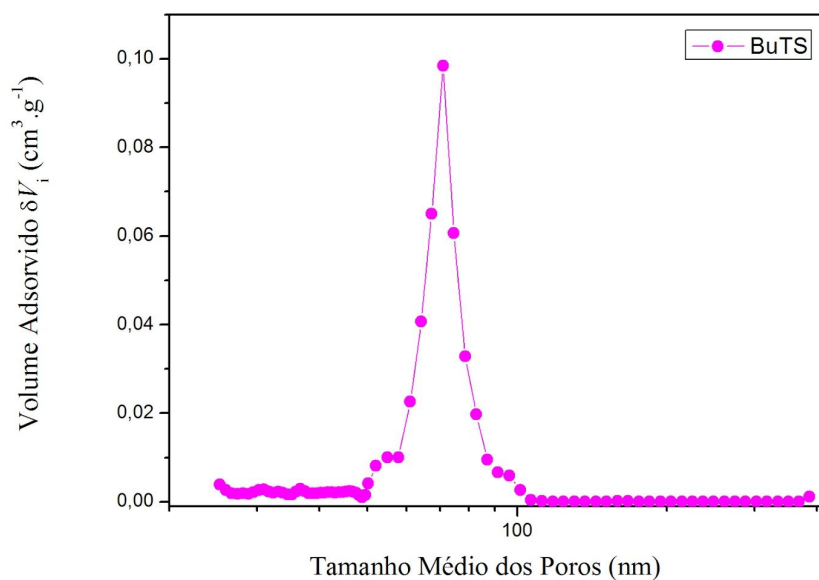


Figura 4.7. Distribuição de tamanho de poros apresentada pela amostra BuTS.

Esta diferença estrutural parece confirmar a hipótese inicial de que o APTES altera negativamente a formação da estrutura de poros da sílica, enquanto o BUTS não interfere neste processo. Possivelmente, como foi dito anteriormente pela formação de espécies carregadas como alquilamônios que diminuem a acidez do meio ou atuam de maneira caotrópica aumentando a entropia local. De fato, sais de alquilamônio de cadeia carbônica curta como o APTES podem formar fases isotrópicas em uma grande extensão de fração molar [45], tais fases isotrópicas apresentam elevada entropia dificultando a organização das partículas coloidais de sílica organomodificada e levando a uma estrutura de poros com maior heterogeneidade como denotado pela Figura 4.6.

4.3. Adsorção de Cobre(II)

4.3.1. Adsorção de Hexaaquacobre(II) – análise qualitativa

Como resultado qualitativo, após a adição de cobre nas amostras, as quatro apresentaram coloração azulada.

A adsorção de cobre(II) pelas amostras ocorre por meio do grupo amina que se encontra no ORMOSIL. Essas aminas presentes na superfície e nos poros formam ligações covalentes com o Cu(II) numa típica reação de complexação. Esta quimissorção possivelmente segue o padrão das reações de substituição de ligante em complexos octaédricos do tipo mecanismo intermediário dissociativo (I_d) à exemplo das reações homogêneas de substituição da água no aquocomplexo em solução aquosa [46] em com extrema velocidade, $k_{-H_2O}^{298} = 4,4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ para a reação em meio homogêneo. Contudo, a sílica mesoporosa pode funcionar como um ligante mono- ou poli-dentado (quelato) dependendo da densidade superficial local de grupos amina na superfície ou nos poros. Na Figura 4.8. São mostradas algumas das possibilidade de coordenação dos aquocomplexos de cobre(II) à superfície via os grupos amina. Uma alta densidade local, quer seja pela alta concentração dos grupos amina, quer seja pela formação de domínios de grupos $-NH_2$ na superfície da sílica tenderiam a favorecer o processo de quelação, enquanto, a diluição destes grupos quer pelos grupos nitrila (não-reduzidos) ou pelo grupos silanóis (Si-OH) favoreceria o modo de quimissorção monodentado.



Figura 4.8. Esquema do modo de coordenação do Cu(II) com os grupamentos amina [47] do ORMOSIL sintetizado a partir de APTES.

4.3.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Foi utilizada a Espectrometria de Fluorescência de raios X para analisar a composição elementar das amostras de sílica sintetizadas. Nessa análise, esperava-se obter uma quantidade pequena de cobre nas amostras devido à adsorção de hexaaquacobre(II) realizada.

A cor dos materiais estava um pouco azulada, indicando a presença de cobre nas amostras.

Através da análise realizada, os seguintes resultados foram obtidos:

Tabela 2. Concentração dos elementos encontrados através da análise de fluorescência de Raios X em cada uma das amostras de sílica.

Amostra	%Si	%Cu
APTES	5,5	0,37
BuTS	20	1,4

A Tabela 2 mostra os valores de porcentagem em massa da sílica e do cobre encontrados em cada uma das amostras. Observa-se que a quantidade de cobre(II) adsorvido é quase cinco vezes menor para a sílica APTES. Esta

baixa adsorção de cobre pode em função do volume de poros na sílica APTES ser menor que o volume da sílica BuTS. Na análise de adsorção de nitrogênio molecular foi possível observar que devido ao tamanho e volume menor dos poros desta sílica, a adsorção foi menor, podendo ser um indicativo de que a sílica APTES adsorveria menos cobre(II).

4.4. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X permite que a cristalinidade e fase cristalina dos materiais seja caracterizada pela área relativa dos picos de difração e pela posição e intensidade relativa dos picos de difração [48]. Nos difratogramas podem ser observados picos característicos da rede cristalina de cada material, porém caso o material seja amorfo, é encontrado um halo amorfo (banda larga e por vezes assimétrica) característica de uma material com ordem apenas na curta distância. Sílicas mesoporosas costumam apresentar picos de difração na região entre $0,6$ e 5° [49].

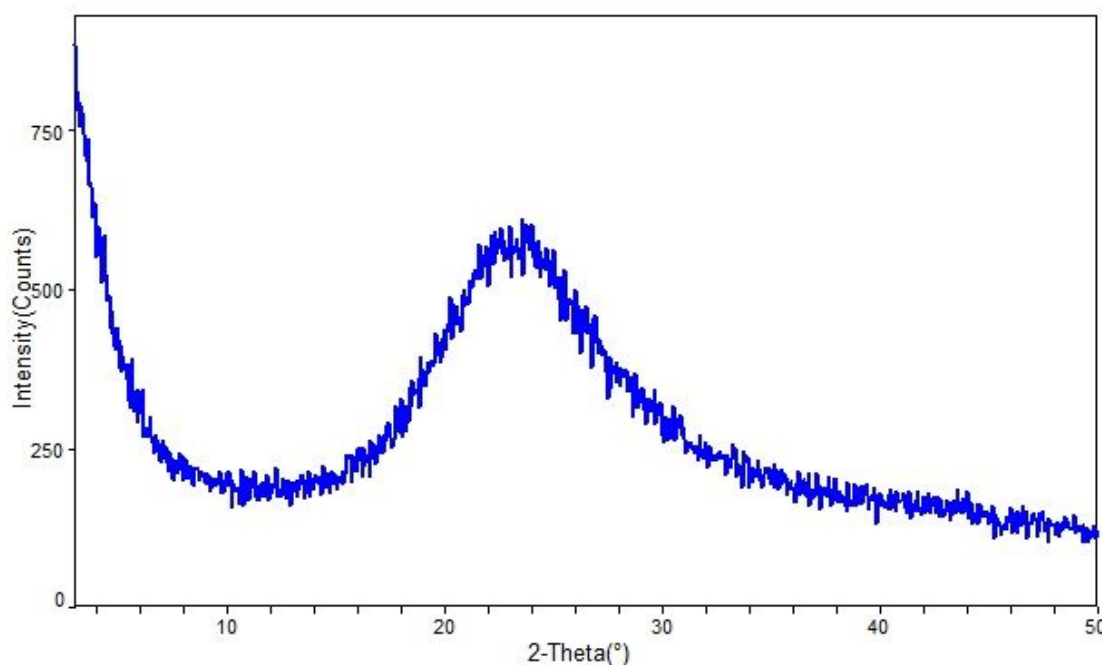


Figura 4.9. Difratograma de raios X, método do pó, da amostra APTES.

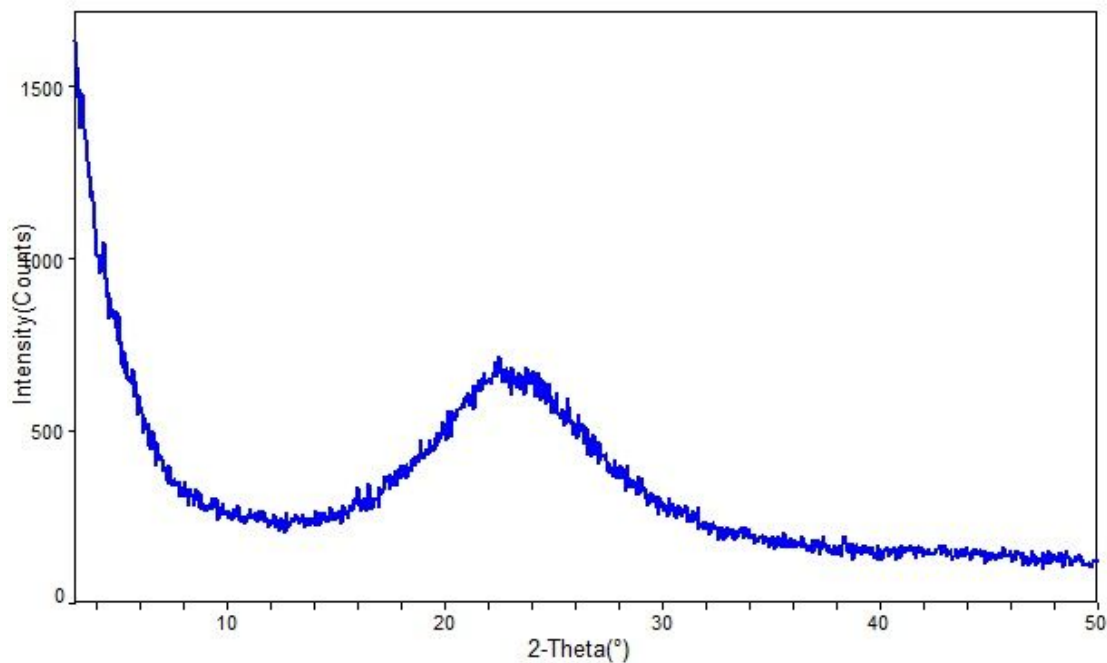


Figura 4.10. Difratoograma de raios X, método do pó, da amostra BuTS.

Como pode ser observado nos difratogramas, as amostras apresentaram um comportamento de material não-cristalino ou amorfo, pois, o halo amorfo com máximo em $2\theta = 23$ graus é encontrado em materiais de sílica não-cristalina [50].

Nenhuma das amostras apresenta um difratograma que permita dizer que há um conjunto de poros ordenados como aquele encontrado nas sílicas mesoporosas, portanto, as amostras são de sílica gel organomodificada tradicional.

5. Conclusão

As sílicas modificadas organicamente sintetizadas a partir do processo sol-gel de poli-heterocondensação foram sintetizadas como comprovaram os resultados de espectroscopia vibacional e fisissorção de N₂. Os dados de fisissorção mostraram que as sílicas possuem área superficial específica superior a 500 m²g⁻¹ e microporos com tamanho entre 50 e 100 nm. A análise da distribuição de tamanho de poros indica que o uso de APTES leva a um material com uma distribuição heterogênea, enquanto o uso de BuTS leva à um material com distribuição mais homogênea de tamanho de poros. Entretanto, a difração de raios X mostrou que ambos os materiais não possuem uma distribuição organizada dos poros como àquela encontrada nas sílicas mesoporosas. Desta forma, o tensoativo P-123 foi ineficiente como molde pra formação de redes de poros organizados na rota sintética escolhida.

A etapa de redução com boro-hidreto de sódio dos grupos nitrila superficiais na sílica organomodificada com BuTS e mostrou eficiente, uma vez que os resultados de FRX mostram uma maior capacidade de adsorção de íons hexaaquocobre(II) por esta sílica do que aquela com APTS. Essa adsorção de cobre se da através da disponibilidade de grupos amina na sílica.

6. Referências

[1] HERSLUND, P. J.; THOMSEN, K.; ABILDSKOV, J.; VON SOLMS, N.; Modelling of Cyclopentane Promoted Gas Hydrate Systems for Carbon Dioxide Capture Process, *Fluid Phase Equilibria*, v.375, p. 89–103, 2014.

[2] BELIN, T.; MVE MFOUMOU, C.; MIGNARD, S.; POUILLOUX, Y.; Study of Physisorbed Carbon Dioxide on Zeolites Modified by Addition of Oxides or Acetate Impregnation, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 182, p.109–116, 2013.

[3] CARRIGANA, C. R.; YANG, X., LABRECQUE, D. J.; LARSEN, D.; FREEMAN, D.; RAMIREZ, A. L.; DAILY, W.; AINES, R.; NEWMARK, R.; FRIEDMANN, J.; HOVORKA, S. Electrical resistance tomographic monitoring of CO₂ movement in deep geologic reservoirs, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 18, p. 401–408, 2013.

[4] PFEIFFER, W. C.; FISZMAN, M.; MALM, O.; AZCUE, J. M. Heavy metal pollution in the Paraíba do Sul River, Brazil, *The Science of the Total Environment*, v. 58, p. 73-79, 1986.

[5] Colin Baird, *Química Ambiental*, 2a edição, 2002, Artmed Editora SA, cap. 7, Porto Alegre, Brasil.

[6] CESARINO, I. Funcionalização de sílicas mesoporosas com benzotiazol-2-tiol e 3-mercaptopropiltrimetoxisilano para aplicações em eletroanalítica, Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

[7] MARONEZE, C. M.; MAGOSSO, H. A.; PANTELEIMONOV, A. V.; KHOLIN, Y. V.; GUNSHIKEM, Y. Surface functionalization of SBA-15 and a nonordered mesoporous silica with a 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivative: Study of

CuCl₂ adsorption from ethanol solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 356, p. 248–256, 2011.

[8] MURESEANU, M.; REISS, A.; STEFANESCU, I.; DAVID, E.; PARVULESCU, V.; RENARD, G.; HULE, V. Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation, *Chemosphere*, v. 73, p. 1499–1504, 2008.

[9] GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, W. C. Exchange Properties of Silica Gel Functionalized with Pyridinium Ion, *Colloids and Surfaces*, v. 25, p. 155-165, 1987.

[10] AIROLDI, C.; GUSHIKEM, Y.; ESPÍNOLA, J. G. P. Adsorption of divalent cations on the silica-gel surface modified with N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl) groups, *Colloids and Surfaces*, v. 17, p. 317-323, 1986.

[11] KOJIMA, T.; SOWA, T.; KODAMA, S.; SATO, M.; SHLGETOM, Y. Adsorption behaviour and separation of copper(H) ions on cellulose triacetate polymer containing o-hydroxy oxime compounds, *Analytica Chumca Acta*, v. 264, p. 59-64, 1992.

[12] RODEMANN, K.; STAUDE, E. Synthesis and characterization of affinity membranes made from polysulfone, *Journal of Membrane Science*, v. 88, p. 271-178, 1994.

[13] CESTARI, A. R. Imobilização de diaminas com cadeias longas pelo processo sol-gel e estudos de suas interações com cations metalicos. Tese de Doutorado, Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. 1996.

[14] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W., *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, San Diego : Academic Press, 1990.

- [15] GRAHAM, T., *Journal of the Chemical Society*, v. 17, p. 38-327, 1864.
- [16] HURD, C.B., *Chemical Review*, v. 22(3), p. 403- 422, 1938.
- [17] JOLIVET, J. P.; HENRY, M.; LIVAGES, J. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State*. John Wiley & Sons, NY, EUA, 2000.
- [18] SCWARTZ, R. W.; NARAYANAN, M. *Chemical solution Deposition- Basic Principles*. In *Solution Processing of Inorganic Materials*. Editor David B Mitzi. Wiley, NY, EUA, 2009.
- [19] AWANO, C. M. *Preparação e Caracterização de Sílicas Mesoporosas*. 2012. 94 f. *Dissertação de Mestrado em Física – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro – SP, 2012*.
- [20] MOREAU, M. M. L.; GRANJA, L. P.; FUERTES, M. C.; MARTÍNEZ, E. D.; FERRARI, V.; LEVY, P. E.; SOLER-ILLIA, G. J. A. A. Three-Dimensional Electrochemical Lithography in Mesoporous TiO₂ Thin Films, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 119, p. 28954-28960, 2015.
- [21] MACKENZIE, J. D., *Ultrastructure Processing of Glasses, Ceramics, and Composites*, eds. L.L. Hench and D. R. Ulrich (Wiley, New York, 1984) p. 15.
- [22] HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.C. *Química Nova*, 18, 171 – 180, 1995.
- [23] CHIAPPIN JUNIOR, W., *Síntese de Aerogéis e Xerogéis de Sílica com troca de solvente e secagem a pressão ambiente*. 2012. 86f. *Dissertação de Mestrado em Física - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro – SP, 2012*.

[24] LIMA, J. D. F. Obtenção de sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 com poros grandes, Trabalho final do curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, 2010.

[25] ELDER, K. J.; REYNOLDS, P. A.; BRANTON, P. J.; TROUW, F. R.; WHITE, J. W.; Journal of Chemical Society, Faraday Transactions, v.93, p.1667-1674, 1997.

[26] LEWLLYN, P. L.; SCHÜLTH, F.; GRILLET, Y.; ROUQUEROL, F.; UNGER, K. K., Langmuir, v. 11, p. 574-577, 1995.

[27] NASCIMENTO, A. R.; FIGUEREDO, G. P.; RODRIGUES, G.; MELO, M. A. F.; SOUZA, M. J. B.; MELO, M. A. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para captura de CO₂, Cerâmica, v. 60, p. 482-489, 2014.

[28] SING, K., Colloids and Surfaces A, v. 9, p. 187-188 (2001).

[29] GREGG, S. J. E., SING, K. S. W., Surface Area and Porosity, 2nd Edition, Academic Press, London, 1982.

[30] YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D. I.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., Nature, v. 396, p. 152-155, 1998.

[31] BRUNNAUER, S.; EMMET, P.H. J. Am. Chem. Soc.,60, 309, 1938.

[32] BRUNNAUER, S. The adsorption of gases and vapours, University Press, Oxford, 1945.

[33] GREGG, S.J.E.; SING, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Edition, Academic Press, London, 1982.

- [34] HARKINS, W.D.; JURA, G. J. Am. Chem. Soc.,66, 1362,1944.
- [35] DAVIS, R.T.; DEWITT, T.W. J. Phys. Chem.,51, 1232,1947.
- [36] PARTYKA, S.; ROQUEROL, F.; ROQUEROL, J. J. Colloid Interface Sci.,68, 21, 1979.
- [37] LEOFANTI, G., PANDOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B., Catalysis Today, v. 41, p. 207-217, 1998.
- [38] SANO, W.; OCHI, J.; DOMICIANO, J. Magnetic-dipolar- and isotropic-exchange-interaction study of Ni²⁺ pairs by EPR in Ni:Zn(BF₄)₂·6H₂O. Physical Review B, v. 53, n. 6, p. 3436–3439, 1996.
- [39] SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. Química Orgânica, v. 2, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. 474p.
- [40] RAO, C. N. R. Chemical Applications of *Infrared* Spectroscopy. Academic Press, New York, 1963;
- [41] MORROW, B. A.; CODY, I. A.; LEE, L. S. M. Infrared studies of reactions on oxide surfaces. cap. 7. Mechanism of the adsorption of water and ammonia on dehydroxylated silica. J. Phys. Chem., v. 80 (25), pp 2761–2767.1976.
- [42] COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Terceira Edição. San Diego. Academic Press, INC, 1990. 546 p.
- [43] Tetraethyl silicate, National Institute of Standards and Technology, Disponível em: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C78104&Mask=80>
Acessado em: 22/05/2016.

- [44] SOCRATES, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Terceira Edição. West Sussex. John Wiley & Sons, LTD, 2001. 349 p.
- [45] VARADE, D.; ARAMAKI, K.; STUBENRAUCH, C. Phase diagrams of water–alkyltrimethylammonium bromide systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 315, p. 205–209, 2008.
- [46] VAN ELDIK, R.; ASANO, T.; LE NOBLE, W. J. Activation and reaction volumes in solution. 2, *Chemical Review*, v. 89, p. 549-688, 1989.
- [47] SALVADOR, M. V., Nanocompósito de Hidroxiuretana de Poli(dimetilsiloxano) com Partículas Sub-micrométricas de Material Híbrido de Sílica via Processo Sol-Gel para Sequestro de CO₂. 24f. Monografia de Qualificação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.
- [48] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures. For Polycrystalline and Amorphous Materials. Wiley. NY, EUA. 1974.
- [49] COQUIL, T.; RICHMAN, E. K.; HUTCHINSON, N. J.; TOLBERT, S. H.; PILON, L. *Journal of Applied Physics*, v. 106, 034910, 2009.
- [50] GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, R. F.; NOGUEIRA, N. O. B.; PERES, R. C. D.; RIBEIRO, E. S.; MEDEIROS, M. E. Síntese de óxidos mistos SiO₂/Mn_xO_y para aplicação na reação de redução de O₂, *Matéria (Rio J.)* vol.18 no.2 Rio de Janeiro 2013.
- [51] NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; Separação de CO₂ por Meio da Tecnologia PSA, *Química Nova*, vol. 28, p. 622-628, 2005.

[52] ALKHABBAZ, M. A.; KHUNSUPAT, R.; JONES, C. W. Guanidinylated poly(allylamine) supported on mesoporous silica for CO₂ capture from flue gas, *Fuel*, v. 121, p. 79-85, 2014.

[53] ZHANG, X.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. Chemical fixation of carbon dioxide to propylene carbonate over amine-functionalized silica catalysts, *Catalysis Today*, v. 115, p. 102-106, 2006.

[54] HOFMANN, D. J.; BUTLER, J. H.; TANS, P. P. A new look at atmospheric carbon dioxide. *Atmospheric Environment*, v. 43, p.2084-2086, 2009.

[55] BARBARINI, A.; MAGGI, R.; MAZZACANI, A.; MORI, G.; SARTORI, G.; SARTORIO, R. Cycloaddition of CO₂ to epoxides over both homogeneous and silica-supported guanidine catalysts, *Tetrahedron Letters*, v. 44, p. 2931-2934, 2003.

[56] LÓPEZ-PUENTE, V.; ANGELOMÉ, P. C.; SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; LIZ-MARZÁN, L. M. Selective SERS Sensing Modulated by Functionalized Mesoporous Films, *ACS Applied Material & Interfaces*, v. 7, p. 25633-25640, 2015.

[57] ERTAN, A.; KODUMURI, P.; TALU, O.; TEMARI, S. N. Effect of Synthesis Time and Treatment on Porosity of Mesoporous Silica Materials, *Adsorption*, v. 15, p. 81-86, 2009.

[58] LI, J.; MIAO, X.; HAO, Y.; ZHAO, J.; SUN, X.; WANG, L. Synthesis, Amino-functionalization of Mesoporous Silica and its Adsorption of Cr(VI), *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 318, p. 309-3014, 2008.

[59] SCHERER, G. W., In: *Proceedings of the Winter School of Glasses and ceramics from Gels, Sol-Gel Science and Technology*, São Paulo, Brazil, p. 81-87, 1989.

[60] GRIGOROPOULOU, G. et al. Structure-Catalytic Function Relationship of SiO₂-Immobilized Mononuclear Cu Complexes : An EPR Study. *Society*, n. 5, p. 10407–10418, 2007.