UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MARÍLIA VILELA SALVADOR

Impacto da razão entre alcóxissilanos contendo grupo amina e grupo nitrila nas propriedades físico-químicas das partículas submicrométricas de ormosil obtidas via Processo Sol-Gel com poli-heterocondensação.

São Carlos
2016

MARÍLIA VILELA SALVADOR

Impacto da razão entre alcóxissilanos contendo grupo amina e grupo nitrila nas propriedades físico-químicas das partículas submicrométricas de ormosil obtidas via Processo Sol-Gel com poli-heterocondensação.

Versão Corrigida
Original na Unidade

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S182i Salvador, Marília Vilela
Impacto da razão entre alcóxissilanos contendo grupo amina e grupo nitrila nas propriedades físico-químicas das partículas submicrométricas de ormosil obtidas via Processo Sol-Gel com poli-heterocondensação. / Marília Vilela Salvador; orientador Ubirajara Pereira Rodrigues Filho Pereira Rodrigues Filho. São Carlos, 2016.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Sílica Organomodificada. 2. RPE. 3. Processo Sol-Gel. 4. Materiais Híbridos. 5. Ormosil. 6. Partículas Cerâmicas. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: **MARÍLIA VILELA SALVADOR**

Título da dissertação: "Impacto da razão entre alcóxissilanos contendo grupo amina e grupo nitrila nas propriedades físico-químicas das partículas submicrométricas de ormosil obtidas via Processo Sol-Gel com poli-heterocondensação"

Data da defesa: 31.01.2017

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Ubirajara Pereira Rodrigues Filho**
(Orientador)
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Prof. Dr. **Sidney José Lima Ribeiro**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/
UNESP – Araraquara)

Prof. Associado **Éder Tadeu Gomes Cavalheiro**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Resultado:

UBR Aprovada

APROVADA SR

Aprovado Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

Dedico este trabalho:

A minha querida Avó, irmão, familiares e aos amigos irmãos de São Carlos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família: minha querida e amada Vó, meu irmão (Marcos), minha querida sobrinha (Ana Júlia) que ressignificou a palavra amor, meu pai (Valtuir) pela ajuda financeira.

Ao meu padrinho (Antônio), madrinha (Alice) pelo exemplo de empenho e dedicação e principalmente por acreditarem e me instigarem a estudar e correr atrás dos meus sonhos.

Meu agradecimento em especial ao Professor Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, pela orientação, por transmitir um pouco do seu vasto conhecimento e por sempre demonstrar e instigar nos seus alunos a importância da pesquisa. Ao professor Hidetake Imasato pelas longas conversas e ajuda na interpretação dos dados de RPE.

Agradeço aos colegas do grupo de Química de Matérias Híbridos e Inorgânicos, Elias (patrão), Sajjad (paquista), Victor (piloto), Mateus (polícia), Carlos, Jean, Julia, Lidiane, Átila, Amanda, Mari Miura pela convivência divertida e todo o conhecimento compartilhado. Ao querido técnico José Augusto (parça).

Agradeço à Taína por toda ajuda dentro e fora do laboratório, quase um “mãe”. As minhas queridas amigas de casa Marília e Mariana minhas amigas irmãs. Ao querido Samuel Reghim Silva por me apoiar e tolerar nos momentos difíceis e entender a distância. Aos meus amigos de graduação em especial Rayane e Murilo. Aos amigos de Ceres, Goiânia que mesmo ausentes se fizeram presentes.

Agradeço à CAQI/IQSC/USP pela disponibilidade de utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (Márcio). Agradeço também ao professor Otaciro Rangel Nascimento e seu aluno Vinícius, pela enorme ajuda nas medidas de RPE.

À Universidade de São Paulo e em especial a Escola de Engenharia de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela oportunidade que me foi dada de realizar este projeto. A CNPQ pela ajuda financeira.

Ao Instituto Federal Goiano- Campus Ceres por compreender a minha ausência durante a escrita da dissertação.

Enfim, termino os agradecimentos com os olhos marejados de felicidade por ter encontrado pessoas que tornaram esse período longe de casa uma experiência excepcional.

Meu sincero MUITO OBRIGADA A TODOS.

"O nascimento do pensamento é igual ao nascimento de uma criança: tudo começa com um ato de amor. Uma semente há de ser depositada no ventre vazio. E a semente do pensamento é o sonho. Por isso os educadores, antes de serem especialistas em ferramentas do saber, deveriam ser especialistas em amor: intérpretes de sonhos."

Rubem Alves

RESUMO

SALVADOR, M.V. **Impacto da razão entre alcóxissilanos contendo grupo amina e grupo nitrila nas propriedades físico-químicas das partículas submicrométricas de ormosil obtidas via Processo Sol-Gel por poli-heterocondensação.** 109p. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Partículas submicrométricas esféricas de sílica são tradicionalmente obtidas via processo sol-gel, em meio básico, levando a materiais com morfologia e área superficial bem definida. Contudo, poucos são os trabalhos reportados na literatura, que demonstram se esta mesma rota pode ser usada para se obter partículas organicamente modificadas em uma única etapa com o mesmo controle de morfologia e área superficial via reações de poli-heterocondensação de organo-alcóxissilanos contendo diferentes funcionalidades. Tais materiais são comumente chamados de materiais híbridos de classe II do tipo Silicatos Organicamente Modificados (Ormosils). Funcionalidade orgânicas do tipo nitrogenadas foram escolhidas para verificar a viabilidade desta rota sintética devido ao grande potencial destas como suportes catalíticos, adsorção de CO₂, fases cromatográficas estacionárias polares e para cromatografia de afinidade, suportes para partículas fotocrômicas, e uso em eletrodos quimicamente modificados. Tendo em vista que ormosils nitrogenados com grupos amino podem ser obtidos via utilização de aminopropiltrietoxissilano e para o espaçamento destes grupos uma escolha comum é a utilização de silanos contendo grupos nitrila, foram estudadas diversas formulações com diferente razão molar de 3-aminopropiltrietoxissilano (APTS) e 4-(trietóxisilil)butironitrila (BUTS). Os resultados mostraram que a premissa inicial de que o método de poli-heterocondensação em meio básico não pode ser utilizado indiscriminadamente para a obtenção de partículas submicrométricas esféricas é parcialmente correto, de fato apenas uma estreita faixa de concentração permite obter esta morfologia e desde que não esteja presente o BUTS. Este silano parece influenciar decisivamente na morfologia e na área superficial dos ormosils obtidos. Assim, a rota de poli-heterocondensação ou *one-pot* foi efetiva para obter partículas modificadas com grupos amino, mas não pode ser usada para obter estas mesmas partículas modificadas com qualquer proporção de grupos nitrila. Todos os materiais híbridos sintetizados demonstraram capacidade de adsorção de hexaaquocobre(II) a partir de soluções aquosas podendo ser utilizados para aplicações que envolvem a sorção destes metais, por exemplo em

hidrometalurgia ou remediação ambiental. Os estudos de RPE dos ormosils com Cu(II) mostraram que estes íons se adsorveram nos grupos amina, ou seja, estes estão acessíveis para reação com adsorbatos. Desta forma estes ormosils podem em trabalhos futuros ser explorados para imobilização de enzimas via ligação peptídica, adsorção de CO₂ ou agente de reforço mecânico em compósitos com biopolímeros como quitosana, quitina, pectina, ácido algínico para uso em cosmetologia ou liberação controlada de nutrientes.

Palavra chave:ormosil;sílica organomodificada;sol-gel.

ABSTRACT

SALVADOR, V.M. **Aminosilane-to-nitrilesilane molar ratio influence on the physico-chemical properties of sub-micrometric particles of ormosils bearing nitrogenated groups by poly-heterocondensation and sol-gel processing.** 109p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Silica Spherical sub-micrometric particles are often obtained by sol-gel processing in basic media. Nevertheless, a few works in the literature deals with the synthesis of particles bearing different functionalities by poly-heterocondensation of silanes with different organic moieties. These materials are commonly called class II hybrid materials belonging to the Organically Modified Silicate (ormosil) type. Nitrogenated Ormosil particles were chosen to be prepared since they can be used as support for heterogeneous catalysis, CO₂adsorption, polar chromatographic stationary phases, support for photochromic dyes, and support for modified electrodes. Considering the use of aminopropyltriethoxysilane to obtain amino-modified silicas and the use nitrile bearing silanes as spacers on these materials, we have chosen 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) and 4-(triethoxysilil)buthyronitrile (BUTS) as nitrogenated silanes. Different molar ratio of these silanes to tetraethylorthosilicate (TEOS) were tested to study its impact on the morphology and physico-chemical properties of these materials. Only a narrow range of APTS/TEOS molar ratio resulted on spherical submicrometric particles, and no formulation with BUTS leads to spherical morphology. All formulations resulted on efficient hexaaquacopper(II) ions from aqueous solutions, therefore can be used for hydrometallurgy, environmental remediation. The Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy showed chemisorption of the copper ions in the amino groups, thus proving the amino groups are accessible. Therefore, they are also accessible for CO₂adsorption, enzyme immobilization, or reinforcement agent in composites with biopolymers such as chitosan, chitin, pectin and alginic acid for cosmetology, or controlled nutrient release.

Keywords:ormosil; silica organo-modified;sol-gel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema ilustrativo de gelatinização de sistemas coloidais a) de partículas formadas por dendrímeros b) cadeias poliméricas pouco ramificadas ⁹ .	27
Figura 2- Esquema ilustrativo das rotas possíveis no processo sol-gel ¹⁰ .	28
Figura 3- Estrutura da sílica e os grupos presentes.	31
Figura 4- Esquema genérico da obtenção do Ormosil.	32
Figura 5- Reação da superfície da sílica com um organossilano genérico.	33
Figura 6- Formas de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica gel: a) monodentada, b) bidentada c) tridentada. O mesmo grupo funcional responsável pela adsorção.	34
Figura 7- Metodologia distintas de obtenção sílica organicamente modificada.	35
Figura 8- Esquema silicato organomodificado (ORMOSIL) obtido por poli-heterocondensação (TEOS:APTS).	36
Figura 9- Esquema silicato organomodificado (ORMOSIL) obtido por poli-heterocondensação (TEOS:APTS:BUTS).	36
Figura 10- Diagrama de orbitais 3d para um íon Cu(II) em simetria octaédrica perfeita, O_h , (a) e simetria K_h (esférica), O_h (b), (c) D_{4h} (d) com quebra de simetria ortorrômbica. ³⁸	39
Figura 11- Reação química e a constante de equilíbrio.	39
Figura 12- Tempo médio de permanência da molécula H_2O na primeira camada de hidratação/s a 298 K ⁴³ .	40
Figura 13- Desdobramento de Zeeman ⁴⁶ .	41
Figura 14- Desdobramento do estado fundamental do íon Cu^{2+} pela ação de um campo magnético externo, desdobramento Zeeman ³⁸ .	42
Figura 15- Desdobramento dos níveis de energia de spin em função da a) interação Zeeman b) e com interação Zeeman e interação Hiperfina com um núcleo de spin nuclear (I) $3/2$ ⁴⁹ .	43
Figura 16- Esquema mostrando o desdobramento dos estados de energia de spin, quebra de degenerescência em função do efeito Zeeman, de um sistema $S=1/2$ na ausência de acoplamento hiperfino e o respectivo espectro de RPE em modo de absorção (b) e diferencial (c).	45
Figura 17- Esquema ilustrativo da preparação das partículas modificadas com grupos aminopropiltrimetoxissilano.	47
Figura 18- Esquema ilustrativo das condições de reação.	48
Figura 19- Esquema ilustrativo da preparação das partículas modificadas com grupos aminopropiltrimetoxissilano na presença do diluidor BUTS.	49
Figura 20- Esquema ilustrativo das condições de reação.	50
Figura 21- Esquema representando adsorção do hexaaquacobre (II) na superfície da sílica.	51
Figura 22- Esquema modo de coordenação do Cu^{2+} grupamentos amina.	51
Figura 23- Simulações numéricas (linha pontilhada) espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP2 produzida com os parâmetros exibidos na primeira linha da Tabela 5.	52
Figura 24- Simulações numéricas (linha pontilhada) espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP2 produzida com os parâmetros exibidos na segunda linha da Tabela 5.	53
Figura 25- Os quatro tipos de isotermas de adsorção geralmente encontradas por adsorção de nitrogênio ⁶¹ .	57
Figura 26- Histereses de adsorção e dessorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC.	58

Figura 27- Micrografias de MEV de partículas de diferentes amostras de Sílica modificada preparadas concentração a) TA1 (TEOS 7mmol/APTS 3 mmol) b)TA2 (5mmol/5 mmol) c) TA3 (4mmol/6 mmol)	64
Figura 28- Micrografias de MEV de partículas de diferentes amostras de Sílica modificada preparadas concentração d) TAB1 (7 mmol/3 mmol/0,03 mmol) e)TAB2 (5 mmol/5mmol/0,05 mmol) f)TAB3 (4 mmol/6 mmol/0,06 mmol).	67
Figura 29- Resultados da análise semi-quantitativa da concentração de[Cu ⁺²] por micro EDX.	69
Figura 30- Função resposta percentagem de nitrogênio.	70
Figura 31- Função resposta da morfologia	72
Figura 32- Espectro de FTIR Ormosils contendo apenas dois silanos TEOS e APTS em diferentes concentrações, TAP1 (6 mmol TEOS/ 4 mmol APTS), TAP2 (9,5 mmol/0,5 mmol), TAP4 (6,75 mmol/ 3,25 mmol)	74
Figura 33- Espectros de FTIR dos Ormosils contendo obtidos a partir de dois silanos TEOS APTS e BUTS em diferentes concentrações.....	75
Figura 34- Espectros de FTIR dos Ormosils na região entre 2000 e 1300 cm ⁻¹ paratodas as amostras.	76
Figura 35- Ilustração esquemática proposta para o deslocamento de bandas entre as amostras região entre 1580 e 1650 cm ⁻¹	76
Figura 36- Gráfico fração molar de APTS na formulação × Percentagem de Nitrogênio determinado por análise elementar. Em azul as barras indicam as amostras TAP1,TAP2 e TAP4, enquanto em vermelho elas indicam as amostras TABP3,TABP5,TABP6,TABP7.	77
Figura 37- Micrografias eletrônicas obtidas por MEV dos ormosils com razão molar g) TAP1 (4 mmol TEOS: 6 mmol APTS), h) TAP2 (9,5 mmol:0,5 mmol) i) TAP4 (6,75 mmol:3,25 mmol).	80
Figura 38- Micrografias eletrônicas obtidas por MEV dos ormosils com razão molar j) TABP3 TEOS:APTS:BUTS (4 mmol: 0,5 mmol:5,5 mmol), k) TABP5 (6,75 mmol:0,5 mmol:2,75 mmol), l) TABP6 (4 mmol,3,25 mmol:2,75 mmol), m) TABP7 (5,83 mmol:2,33mmol:1,83 mmol).	82
Figura 39- Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura de nitrogênio líquido para as amostras, para as amostras contendo TEOS e APTS em diferentes faixas de concentração.....	83
Figura 40- Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura de nitrogênio líquido para as amostras, para as amostras contendo TEOS, APTS e BUTS em diferentes faixas de concentração.	84
Figura 41- Curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras com TEOS e APTS... 86	
Figura 42- Curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras com TEOS, APTS e BUTS.	87
Figura 43- Espectros de EPR em 9,5 GHz de Cu ²⁺ . Amostras contendo TEOS e APTS, a)TAP1, b)TAP2 , c) TAP4	89
Figura 44- Área total relativa dos espectros em 9,5 GHz de Cu ²⁺ em função da proporção de	90
Figura 45- Espectros normalizados em 9,5 GHz de Cu ²⁺ . Amostras contendo TEOS e APTS,a)TAP1 b)TAP2 C) TAP4.	91
Figura 46- Derivadas dos espectros normalizados de EPR em 9,5 GHz de Cu ²⁺ . Amostras com TEOS e APTS: a)TAP1 b)TAP2 C) TAP4. Inserto: expansão entre 3040 a 3355 Gauss.	92
Figura 47- Espectros de EPR em 9,5 GHz de Cu ²⁺ .Amostras contendo TEOS, APTS e BUTS: a) TABP3, b) TABP6 e c) TABP7.	92

Figura 48- Derivadas dos Espectros de EPR em 9,7 GHz de Cu^{2+} . Amostras com TEOS, APTS e BUTS: TABP3, TABP6 e TABP7.	93
Figura 49- Espectro de RPE em 9,5 GHz. Amostra TAP1. Simulação numérica empregando EasySpin.	94
Figura 50- Gráfico isoterma de adsorção amostra TA2.	97
Figura 51- Componentes Gaussianos obtidos pelo ajuste de curvas dos espectros de absorção na região do infravermelho da amostra TABP3 na região de 2200-2320 cm^{-1}	104
Figura 52- Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP1.	104
Figura 53- Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP3.	105
Figura 54- Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP4.	105
Figura 55- Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP6.	106
Figura 56- Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP7.	106
Figura 57- Espectro de EPR amostra de sílica apenas com TEOS.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Concentração em mol dos silanos.....	48
Tabela 2- Concentração em mol dos silanos, planejamento fatorial.....	48
Tabela 3- Concentração em mmol dos silanos.....	49
Tabela 4- Concentração em mols dos silanos, planejamento fatorial.	49
Tabela 5- Parâmetros utilizados na confecção das simulações nas Figuras 24 e 25.....	53
Tabela 6- Diâmetro médio das partículas e desvio padrão de acordo com a razão molar entre os silanos.	63
Tabela 7- Teste de normalidade	65
Tabela 8- Diâmetro médio das partículas e desvio padrão de acordo com a razão molar.	65
Tabela 9- Teste de normalidade	66
Tabela 10- Resultados de CHN.....	68
Tabela 11- Resultados de CHN.....	68
Tabela 12- Resultados da análise semi-quantitativa da concentração de[Cu ⁺²] por micro EDX, das amostras contendo apenas dois silanos TEOS e APTS.	69
Tabela 13- Resultados da análise semi-quantitativa da concentração de[Cu ⁺²] por micro EDX, das amostras contendo TEOS, APTS e BUTS.	69
Tabela 14- Porcentagem mássica de C,H,N obtida pela análise dos gases emitidos na combustão dos ormosils.	77
Tabela 15- Porcentagem de Cu nas amostras de Ormosil determinadas por EDX.	78
Tabela 16 - Valor da razão de forma obtido com a medida dos eixos das partículas na micrografia.....	79
Tabela 17- Diâmetro médio das partículas e desvio padrão de acordo com a razão molar.	79
Tabela 18- Teste de normalidade	80
Tabela 19- Parâmetros texturais das amostras obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.....	85
Tabela 20- Simulação numérica empregando EasySpin. Parâmetros do Hamiltoniano de spin. RPE de cobre em 95 GHz.....	95

LISTA DE ABREVIACÕES

a - raio de poro (micrometros)

A - 145×10^{-3} (constante para a conversão para psi)

$A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$ - constantes hiperfinas do íon Cu (II) paralela e perpendicular, respectivamente

APTS - 3 Aminopropiltriethoxysilano

BET- Brunauer, Emmet, Teller

BUTS -4- (triethoxysilil)butyronitrila

C_p -pressão capilar (psi)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Nitrato de Cobre II Trihidratado

EDX/EDS- Espectroscopia de Emissão de raios X com Detecção Dispersiva de Energia

FTIR- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio em modo Interferométrico

$g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ - fatores g paralelo e perpendicular, respectivamente, ao eixo de simetria axial.

H_x , H_y e - componentes do campo magnético

I_i - componente do spin nuclear

I_x , I_y e I_z - componentes dos spins nucleares do Cu (II)

K - grau Kelvin

MEV- Microscopia eletrônica de Varredura

NH_4OH - Hidróxido de Amônio

$^{\circ}\text{C}$ - grau Celsius

RPE- Ressonância Paramagnética eletrônica

S_i - componente do spin eletrônico

S_x , S_y e S_z - componentes do spin eletrônico

TEOS - Tetraetilortossilicato

Y_l - razão giromagnética do ligante

β_0 - magneton de Bohr

β_L - magneton nuclear do ligantes

γ - tensão superficial (dyn/cm)

θ - ângulo de contato

ρ_l - valor da função 2s do ligante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	<i>Objetivo da Dissertação.....</i>	26
1.1.1	Objetivos específicos	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	<i>Processo Sol-Gel.....</i>	27
2.2	<i>Preparação das partículas de sílica amino-funcionalizadas</i>	31
2.2.1	Partículas de sílica amino-funcionalizadas com o método de Stöber modificado.	31
2.2.2	Reatividade da superfície de Silicatos e Sílicas Organicamente Modificadas com Grupos Nitrogenados.....	36
2.2.3	Ressonância Paramagnética Eletrônica de Compostos de íons Cu(II).....	37
2.2.3.1	Química do Hexaaquo Cobre(II) e sua Quimissorção em Superfícies Organicamente Modificadas.....	38
2.2.3.2	Sondando Sítios de Sorção por Ressonância Paramagnética Eletrônica	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	<i>Materiais.....</i>	46
3.2	<i>Preparação dos Ormosils.....</i>	47
3.2.1	Preparação de partículas via método de uma única etapa (<i>one pot</i>)	47
3.2.2	Preparação das partículas modificadas com grupos aminopropiltrimetoxissilano na presença do diluidor BUTS.....	49
3.3	<i>Ensaio de Caracterização de Sítios Absorvedores</i>	50
3.3.1	Ensaio de adsorção hexaaquocobre(II) a partir de solução aquosa nas Partículas de Ormosil	51
3.3.2	Análise dos espectros de RPE.....	52
3.4	<i>Caracterização dos Materiais.....</i>	53
3.4.1	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio em modo Interferométrico (FTIR).....	53
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
3.4.2.1	Utilização do teste estatístico de Shapiro-Wilk para verificar a normalidade da distribuição de tamanho das partículas.	54
3.4.3	Análise semi-quantitativa da concentração de Cu por Microsonda de Elétrons com detector dispersivo em energia (EDS)	55
3.4.4	Análise Elementar (CHN).....	56
3.4.5	Fisissorção de N ₂ e determinação da Área Superficial Específica.....	56
3.4.5.1	Área Superficial Específica.....	58
3.4.5.2	Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros	60
3.4.6	Espectroscopia de ressonância paramagnética (RPE).....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
A.	<i>Resultados de testes preliminares para preparação das partículas nitrogenadas via método one-pot... 63</i>	
4.1	<i>Descreve os resultados de testes preliminares para preparação das partículas nitrogenadas via método one-pot.....</i>	63
4.1.1	Caracterização morfológica das partículas one-pot	63
4.1.2	Estudo Morfológico por MEV	63
4.1.3	Caracterização das partículas modificadas com grupos aminopropiltrimetoxissilano.....	68
4.1.3.1	Análise Elementar	68
4.1.3.2	Acessibilidade dos Grupos Amino	68

<i>B. Resultados para preparação das partículas nitrogenadas via método one-pot obtidos a partir de planejamento fatorial realizado com as diferentes faixas de concentração dos organossilanos.</i>	70
4.2 Percentagem de Grupos Nitrogenados	70
4.3 Razão esférica	71
4.4 Caracterização dos Ormosils	73
4.4.1 Análise elementar- C,H,N	77
4.4.2 Estudo da acessibilidade dos grupos nitrogenados nas partículas modificadas com grupos amina	78
4.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura	79
4.4.4 Fisissorção de Nitrogênio Molecular	83
4.4.5 Estudo da distribuição de Íons Cu ²⁺ por RPE	88
4.4.6 Análise dos espectros de RPE	94
5 CONCLUSÃO	96
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	97
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1 INTRODUÇÃO

Para este projeto optou-se por utilizar partículas submicrométricas de silicato organicamente modificado (Ormosil). A sílica é o adsorvente inorgânico mais utilizado, como suporte, em virtude de suas características químicas favoráveis. Sua superfície contém grupos silanóis que podem ser utilizados no processo de organomodificação de sua superfície¹⁻⁴. Tal modificação permite várias aplicações, tais como adsorção, catalisadores, biológica e ambientais¹.

Partículas de sílica são preparadas por hidrólise e condensação de alcóxidos de silício obtendo ao final uma suspensão estável, denominada sol. O método mais conhecido de síntese foi desenvolvido por Stöber o crescimento das partículas ocorre em soluções alcoólicas com hidróxido de amônio como catalisador⁵.

Os silicatos organicamente modificados (ORMOSIL) são materiais híbridos contendo uma rede de silicato com grupos orgânicos distribuídos na sua superfície, no seu interior e ligados quimicamente à rede. Várias rotas de síntese têm sido desenvolvidas^{6,7}, para a síntese do material optou-se por utilizar três precursores, a saber: Tetraetilortossilicato (TEOS), 3-Aminopropiltrietoxissilano (APTS), 4-(trietóxisilil)butironitrila (BUTS). A síntese ocorre por meio da hidrólise dos grupos alcóxido, a condensação e a poli-heterocondensação.

No intuito de sondar a acessibilidade/reatividade dos grupos amina no Ormosil, o íon Cu^{2+} foi utilizado como espécie sonda. Em água este íon forma o hexaaquocobre(II) que ao difundir pelo ormosil deve trocar uma ou mais moléculas de água da sua esfera de coordenação pelo grupos amina na superfície externa ou interna do ormosil. A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE, foi utilizada para comprovar a coordenação do íon cobre(II), $S=1/2$ e $I=3/2$, aos grupos amina. Complementarmente, a caracterização dos grupos amina e nitrila ancorados na superfície da sílica foi realizada por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio. A morfologia e textura dos ormosils foram caracterizadas por fisissorção de nitrogênio molecular e microscopia eletrônica de varredura.

1.1 Objetivo da Dissertação

Este projeto tem como objetivo, preparar partículas de Silicatos Organicamente Modificados contendo grupos nitrogenados com morfologia esférica por meio de poli-heterocondensação em meio básico em uma única etapa.

1.1.1 Objetivos específicos

- ✓ Preparar partículas de Silicatos Organicamente Modificados com grupos nitrogenados.
- ✓ Estudar o impacto da fração molar entre o tetraetilortossilicato e os silanos nitrogenados sobre a morfologia das partículas de ormosil.
- ✓ Caracterizar a morfologia e área superficial dos ormosils por Microscopia Eletrônica de Varredura e Fisissorção de Nitrogênio Molecular.
- ✓ Avaliar a acessibilidade dos grupos aminas na superfície da sílica por meio de quimissorção de íons cobre(II) e Ressonância Paramagnética Eletrônica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo Sol-Gel

O termo sol gel é uma técnica bastante utilizada para descrever a obtenção de novos materiais por meio da formação de uma suspensão coloidal de partículas ou uma suspensão de cadeias poliméricas dispersas em um líquido, denominados sol. Na sequência, estas partículas ou cadeias ligam-se entre si formando redes e constituindo o gel pelo encapsulamento da fase líquida em seus interstícios⁸. A figura 1 representa esquematicamente o processo sol gel.

Figura 1- Esquema ilustrativo de gelatinização de sistemas coloidais a) de partículas formadas por dendrímeros b) cadeias poliméricas pouco ramificadas⁹.

Quando o solvente é removido do gel tem-se a formação do xerogel. Na secagem do material, por evaporação, ocorre um aumento da pressão capilar o que leva a um colapso dos poros. A Equação 1 é dada a relação entre a pressão capilar (C_p), a tensão superficial na interface líquido vapor (γ), o ângulo do contato estático (θ) e o raio do poro (a). Esta equação permite prever uma relação inversa entre a pressão capilar e o raio médio dos poros, assim, na medida que o gel é seco por evaporação tradicional ocorre um aumento na C_p favorecendo assim o colapso dos poros resultando em uma queda da área superficial. O gel seco é chamado de xerogel e consiste em uma rede de ligações covalentes tridimensionais¹⁰.

$$C_p = A \cdot \frac{2 \gamma \cos \theta}{a} \text{Equação 1}$$

C_p = pressão capilar (psi)

$A = 145 \times 10^{-3}$ (constante para a conversão para psi)

γ = tensão superficial (dyn/cm)

θ = ângulo de contato

a = raio de poro (micrometros)

Apartir da metodologia de secagem há formação de diferentes estruturas de poros. A metodologia utilizada para retirada do líquido influencia diretamente na porosidade do material. Essa é uma das grandes vantagens do processo sol-gel, pois, permite a obtenção de monólitos, filmes, fibras, membranas e partículas uniformes com relativa facilidade¹⁰ (Figura 2).

Se a remoção da fase líquida for realizada com fluidos supercríticos é possível remover o líquido de dentro dos poros abertos do material sem causar o colapso dos poros. Os materiais obtidos desta forma são pouco densos e altamente porosos, tendo sido denominados aérogéis. Para obter cerâmicas densas o xerogel pode ser submetido a um tratamento térmico¹¹.

Figura 2-Esquema ilustrativo das rotas possíveis no processo sol-gel¹⁰.

Para essas reações os precursores dos colóides na fase sol podem ser quaisquer compostos factíveis de participar de reações de hidrólise ou solvólise, entretanto, os mais utilizados em estudos envolvendo o processo sol-gel são os alcóxidos de metais e semi-metais, de fórmula $M(OR)_n$. Essas espécies de alcóxidos são solubilizadas em solventes orgânicos, principalmente nos álcoois. Com a adição da água em meio ácido ou básico ocorre o processo de hidrólise posteriormente as espécies total ou parcialmente hidrolisadas sofrem poli-condensação ou poli-heterocondensação. A escolha do pH da hidrólise e/ou da policondensação depende da morfologia do material que se deseja obter o meio básico favorece a formação de cadeias poliméricas altamente ramificadas, se assemelhando aos dendrímeros, levando à formação de fases sol ricas em partículas esféricas, enquanto, o meio ácido favorece a formação de cadeias poliméricas pouco ramificadas, os alcóxidos são hidrolisados e condensam¹². As reações químicas que envolvem no processo podem ser descritas da seguinte maneira:

1. Hidrólise:

A hidrólise do precursor que leva a formação de ligação M-OH. A hidroxilação é dependente do pH da solução aquosa, resultando em um cátion metálico ligado a três tipos de ligantes diferentes $M-(OH_2)(Aquo)$, $M-OH$ (Hidroxo), $M=O$ (Oxo)

-Protonação de oxo-íons aniônicos:

-Desprotonação de aquo-íons catiônicos

A hidrólise é favorecida pelo aumento da densidade de carga no átomo central do precursor, pelo número de átomos centrais ligados por ligante hidroxo ou oxo, e o número de hidrogênios contidos no ligante. Conquanto, a hidrólise é inibida quando se aumenta o número de ligantes hidroxo coordenados ao metal.

2. Condensação:

A etapa de condensação envolve os grupos silanol (Si-OH) que reagem entre si ou com alcóxidos levando à formação ligações siloxanos (Si-O-Si) mais os produtos água ou etanol (ROH).

3. A etapa de condensação pode ocorrer via dois mecanismos nucleofílicos, o mecanismo que ocorrerá depende do modo de coordenação do metal.

Substituição nucleofílica (S_N)

Quando a coordenação via S_N não é favorável pode ocorrerá condensação via

Adição Nucleofílica (A_N)

A condensação pode se processar por Olação ou Oxalação:

-Olação:

A condensação via olação envolve a reação de hidroxio- ou aquo- íons do tipo $[M(OH)_x(OH_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$, correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual M-OH é o nucleófilo e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo, a cinética da reação depende da labilidade da ligação M-OH₂, que consiste em etapa lenta do processo¹¹.

-Oxolação:

A condensação via oxolação é observada quando há ausência de ligantes aquo- na esfera

de coordenação do metal, envolvendo frequentemente a reação de íons oxo-hidroxo $[(MO_x(OH)_{n-x})^{(n+x-z)}]$. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, a reação ocorre por adição nucleofílica. Quando os grupos ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente. No caso da esfera de coordenação estar completamente saturada, pode ocorrer a substituição nucleofílica, em uma primeira etapa, a formação de pontes de OH e a eliminação do grupo H_2O . A cinética de oxalação é fortemente dependente do pH ¹¹⁻¹³.

O aprimoramento do processo sol-gel e a compreensão de seus fundamentos possibilitaram o controle molecular na preparação de materiais cerâmicos numa típica abordagem top-down muito antes de se falar nesta abordagem no contexto da Nanotecnologia. A incorporação de vários compostos na matriz sólida ¹⁴⁻¹⁷. A utilização dos precursores funcionalizados a imobilização covalente de espécies orgânicas ou biológicas a uma matrix inorgânica, dando origem a materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, cuja a versatilidade a multifuncionalidade têm atraído grande interesse do meio científico.

2.2 Preparação das partículas de sílica amino-funcionalizadas

2.2.1 Partículas de sílica amino-funcionalizadas com o método de Stöbermodificado.

A superfície das sílicas contém grupos siloxanos, Si-O-Si e grupos silanóis, Si-OH, além de água fisicamente adsorvida. A remoção da água adsorvida pode ser realizada empregando vácuo e aquecimento sem que ocorram danos nos grupos silanol até temperaturas inferiores entre 400 e 500°C. Os grupos silanol estão dispostos na superfície da sílica em três formas distintas, como representado na Figura 3 os grupos silanol vicinal e silanol geminal.

Figura 3- Estrutura da sílica e os grupos presentes.

O fator determinante da reatividade da sílica é a disponibilidade dos grupos silanol distribuídos na superfície da sílica, como observado na Figura 3 esses grupos estão dispostos na superfície da sílica em diferentes disposições.

Vários estudos para se determinar quantitativamente o número e a distribuição destes grupos foram realizados^{18,19,20}. As duas espectroscopias mais usadas para este fim foram FTIR e RMN de ^{29}Si em estado sólido, sendo em alguns casos complementadas com estudos por análise térmica. Vimón e colaboradores quantificaram o número total de grupos silanol em sílicas com área superficial específica entre 220 e 765 m^2g^{-1} como sendo entre 3,6 e 7 mmol g^{-1} , em concordância com os dados obtidos por Van der Voort e colaboradores. Valores entre 4 e 5 OH/nm^2 . Na mesma direção Airoidi e Farias obtiveram valores em torno de 5 grupos por nm^2 . A acessibilidade dos grupos silanol já é um assunto mais complexo, estudos realizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, usando moléculas de álcoois de diferentes tamanhos como sonda, mostraram pouca correlação com parâmetros como área superficial específica e volume de poros^{21,22}.

A superfície da sílica pode ser modificada de duas formas distintas: via método enxerto (Grafting) ou via processo sol gel. Funcionalização sílica Figura 4.

Figura 4- Esquema genérico da obtenção do Ormosil.

Método de enxerto (Grafting) consiste da imobilização de grupos orgânicos ou de compostos organometálicos através da reação entre o hidrogênio (ácido de Brønsted) dos grupos silanóis (Si-OH) da sílica, com grupos lábeis do reagente de interesse. As reações de organofuncionalização envolvem em geral organossilanos polimerizáveis do tipo $R'_4-xSi(OR)_x$ como precursores do componente orgânico, em que um grupo orgânico está ligado ao átomo de silício formando uma ligação Si-C hidroliticamente estável, devido à baixa acidez de Lewis do silício²³.

Desse modo, moléculas do tipo $R'_{4-x}Si(OR)_x$ ou $YR'_{4-x}Si(OR)_x$ em que x pode ser um grupo metoxi ou etoxi e R' apresenta uma cadeia orgânica contendo ou não um grupo funcional Y (-NH₂, -CN, Cl, I, epóxi), que podem ser incorporadas na matriz inorgânica, formando uma classe chamada de Ormosil, cujo componente orgânico é covalentemente ancorado à superfície da fase inorgânica²³.

Figura 5- Reação da superfície da sílica com um organossilano genérico.

O sucesso da organomodificação depende dos grupos silanóis formarem ligações covalentes com o silano organomodificado, podendo estas ligações ocorrer de forma monodentada, bidentada ou tridentada. Entretanto, as formas mais comuns destas ligações são do tipo monodentada e bidentada²⁴⁻²⁷. Para o método convencional de modificação da sílica, a Figura 6 está representando as formas de ancoramento na modificação da sílica.

Figura 6-Formas de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica gel: a) monodentada, b) bidentada c) tridentada. O mesmo grupo funcional responsável pela adsorção.

A outra metodologia de se preparar tais materiais à base de sílica, funcionalizados via processo sol gel, envolve a reação de tetraetilortosilicato (TEOS) com organossilanos do tipo $YR'_{4-x}Si(OR)_x$ ²⁸. Para essa reação, TEOS é utilizado como precursor da rede inorgânica, enquanto organossilanos formam fases quimicamente ligadas na superfície da sílica. Frequentemente esse tipo de reação é realizada em meio alcoólico, na presença de um catalisador ácido ou básico em que os processos de hidrólise e policondensação acontecem simultaneamente. As características finais do material híbrido são influenciadas diretamente pelas condições do meio, ácido ou básico, em meio ácido resultará em cadeias que se unem para formargéis poliméricos com pequeno tamanho de poro, em meio básico, a reação apresenta um mecanismo diferenciado com a formação de oligômeros, resultado em cadeias caracterizadas por partículas esféricas: Neste trabalho, optou-se por realizar a reação em meio básico, no qual se obtém um material com morfologia esférica e o tipo de catalisador utilizado, temperatura de gelatinização, principalmente a razão entre a quantidade do componente inorgânico e orgânico utilizado na síntese, a razão molar entre esses componentes é um dos principais objetos de estudo do presente trabalho¹⁴.

O método convencional para a síntese de partículas de sílica organomodificada é o do enxerto (Grafting) ou sililação. Nesta metodologia, primeiro é obtida a partícula de sílica via processo Sol-gel tradicional⁵, e na sequência ocorre a modificação da superfície interna e externa por enxerto ou sililação²⁹⁻³¹. Alternativamente, o método por poli-heterocondensação permite a obtenção numa única etapa a partir de tetra-alcoxissilanos, $(\text{RO})_4\text{Si}$, trialcoxissilanos, $(\text{RO})_3\text{SiR}$ onde R é um radical alquila com grupo funcional Y³².

Os esquemas das duas metodologias de síntese são apresentados em Figura 7.

Figura 7- Metodologia distintas de obtenção sílica organicamente modificada.

O esquema da Figura 8 e 9 representa os modelos propostos para o método por hetero-policondensação TEOS:APTS e TEOS:APTS:BUTS, respectivamente.

Figura 8- Esquema silicato organomodificado (ORMOSIL) obtido por poli-heterocondensação (TEOS:APTS). **Figura 9-** Esquema silicato organomodificado (ORMOSIL) obtido por poli-heterocondensação (TEOS:APTS:BUTS).

2.2.2 Reatividade da superfície de Silicatos e Sílicas Organicamente Modificadas com Grupos Nitrogenados

Uma vez quimicamente ligados à superfície interna ou externa das sílicas ou Ormosils estes grupos orgânicos “enxertados” podem apresentar elevada mobilidade como evidenciado pelos estudos de Maciel e colaboradores. Um detalhe importante revelado no artigo de Maciel e colaboradores é a interação dos grupos -NH_3^+ , formados pela reação ácido-base de Brönsted-Lowry entre os grupos silanóis residuais e os grupos amino do APTS, com os grupos silanóxido, Si-O^- na superfície da sílica organicamente modificada. Tal interação, pode influenciar a cinética e a termodinâmica da reação com gases como o CO_2 , por exemplo. A reatividade da superfície da sílica ou silicato organomodificado, é fortemente dependente a natureza, distribuição e acessibilidade dos grupos amins e nitrilas superficiais. Uma vez que

a estrutura da sílica gel amorfa é altamente desordenada, então é de se esperar uma distribuição irregular no arranjo dos grupos hidroxilas, amins e nitrilas, sendo assim, a superfície apresenta grupos com diferentes orientações²⁵. Um estudo sistemático conduzido recentemente por Ploux e colaboradores mostrou que o controle da conformação das cadeias de silano na superfície modificada é essencial não apenas na interação com íons e moléculas, quanto na interação com microorganismos bacterianos³³.

Nas sílicas ou silicatos organomodificados os grupos básicos de Lewis podem atuar como centro básico de Lewis, portanto, centros reativos para reação com ácidos de Lewis. A reatividade destes grupos nitrogenados pode ser sondada por adsorção de aquocomplexos, tais como o $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Este aqua-complexo apresenta um centro ácido de Lewis, o íon Cu^{2+} , e pode sofrer reações de substituição na sua esfera de coordenação. Este aspecto será explorado na seção subsequente.

2.2.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica de Compostos de íons Cu(II)

O grau de dispersão dos íons Cu(II), $S = \frac{1}{2}$, pode ser qualitativamente acessado pela distância pico-a-pico nos espectros de RPE. Quanto mais larga é a linha, mais intensa é a interação dipolar magnética entre os spins. A interação dipolar entre um par de spins pode ser representada pelo Hamiltoniano (H_{dip}) dado a seguir³⁴.

$$H_{\text{dip}} = (g\beta)^2 r_{ij}^{-3} [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 3r_{ij}^{-2} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})] \text{Equação 14}$$

Onde g é o tensor g ou fator g de Landé, r_{ij} é a distância entre o par de spins, S_i e S_j são os valores dos spins eletrônicos. Já o alargamento da linha de ressonância no RPE devido à interação entre dois spins é dada por³⁵.

$$\Delta B = \pm \frac{3g\beta_e(3\cos^2\theta - 1)}{4r^6} \text{Equação 15}$$

Onde θ é o ângulo entre o campo magnético externo aplicado e o vetor distância entre os spins acoplados e r é o vetor distância entre estes vetores. Portanto, o alargamento da linha é inversamente proporcional à sexta potência da distância entre os spins. Com uma distribuição de grupos amina na forma de ilhas há uma maior probabilidade de que a distância r seja mais curta do que se tivermos uma distribuição intercalada de grupos amina no Ormosil.

Assim, o espectro de RPE do Cu(II) quimissorvido nos Ormosils contendo uma distribuição intercalada e dispersa de grupos amina tende a se aproximar do de uma solução diluída do compostos de coordenação mais próximo em estrutura ao do compostos de coordenação da superfície. Desta forma o RPE pode permitir inferir de maneira qualitativa e rápida a distribuição local os grupos amina.

2.2.3.1 Química do HexaaquoCobre(II) e sua Quimissorção em Superfícies Organicamente Modificadas

Nos íons Cu(II) livres, ou seja, na ausência de ligantes os 5 orbitais 3d de valência estão degenerados. Até recentemente, acreditava-se que a solução de íons Cu(II) em água era composta por aquocomplexos de cobre(II) apresentando uma geometria octaédrica distorcida tetragonalmente configurando uma simetria D_{4h} ³⁶. O diagrama de energia dos orbitais de valência 3d em um campo cristalino ou ligante com esta simetria é dado na Figura 10. Esta geometria distorcida é favorecida por um efeito eletrônico conhecido como Efeito Jahn-Teller³⁷. O efeito Jahn-Teller ocorre em compostos com estado fundamental eletrônico degenerado, por exemplo, aqueles com símbolo-termo E_g ou T_{2g} . Nestes casos, ocorre um acoplamento com modos vibracionais de igual simetria permitindo uma distorção na geometria responsável pelo estado eletrônico degenerado. A distorção geométrica ou quebra de simetria resulta na remoção da degenerescência e leva a estados eletrônicos com menor degenerescência, por exemplo um estado E_g pode gerar um estado A_{1g} e um B_{1g} . Nesta nova geometria a energia eletrônica total da molécula é menor do que na geometria de maior simetria, justificando assim a distorção do ponto de vista termodinâmico, pois, a distorção leva a um estado menos energético.

Figura 10- Diagrama de orbitais 3d para um íon Cu(II) em simetria octaédrica perfeita, O_h , (a) e simetria K_h (esférica), O_h (b), (c) D_{4h} (d) com quebra de simetria ortorrômbica.³⁸

A substituição dos ligantes águas por ligantes básicos de Lewis neutros nos aquocomplexos de cobre(II) segue um mecanismo do tipo Eigen-Wilkins³⁹ com a constante de velocidade de reação sendo governada pela energia de dissociação do ligante de saída, neste caso a água, no mecanismo do tipo Eigen-Wilkins, o nucleófilo (Y) se associa ao centro metálico através de um pré-equilíbrio e, em seguida, o produto é formado, sendo esta segunda etapa determinante da reação.

Figura 11- Reação química e a constante de equilíbrio.

Fonte: Autoria própria

A constante de velocidade de substituição de uma molécula de água na primeira esfera de coordenação, k_{H_2O} , por uma água de solvatação é da ordem de 10^9 s^{-1} ¹⁴⁰. Já a termodinâmica das reações de substituição é governada pela diferença de estabilidade entre a ligação química com a água e aquela formada como o ligante que substitui a água. Como em todos os metais de transição ocorre o efeito quelato que estabiliza os ligantes polidentados em relação aos ligantes monodentados, assim moléculas que podem se ligar ao íon metálico por mais de um

átomo apresentam ΔG_f° mais negativo quando comparado às moléculas que se ligam por um único átomo⁴¹. Contudo, em 2015 um estudo de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) realizado por Frank, Benfatto e colaboradores trouxe evidências da presença de um espécie pentacoordenada $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ nestas soluções⁴².

A capacidade de auto-troca de moléculas de água em íons metálicos varia amplamente partindo da ordem de nanossegundos (ns) (Cu^{2+} , Hg^{2+} e Cs^+), afirmação que pode ser comprovada com os valores descritos na figura abaixo.

Figura 12- Tempo médio de permanência da molécula H_2O na primeira camada de hidratação/s a 298 K⁴³.

Sílicas organomodificadas ou Silicatos Organicamente Modificados podem ser encarados como ligantes polidentados na medida que a densidade dos grupos básicos coordenantes aumenta no material.

Aquimissorção de cobre(II) mostrou uma dependência com o número de centros básicos existentes na sílica que no presente trabalho são os grupamentos $-\text{NH}_3$ oriundos do APTS, cadeias ligadas covalentemente à sílica. A afinidade deste aquocomplexo depende do contra ânion do sal usado para preparar a solução de sorção. A sequência confirmou que o aumento do número de átomos básicos de nitrogênio causou um significativo aumento na adsorção e o consequente aumento da capacidade em formar complexo na superfície modificada, enquanto, a constante de equilíbrio de adsorção apresentou a seguinte ordem de afinidade $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ ^{2-32,33,36}. Rodrigues Filho, estudou a reatividade de grupos nitrogenados na superfície de sílica-gel organomodificada com APTS e organomodificada com 3-imidazolilpropiltrietóxisilano (IPTS)⁴⁴. O penatcianoferrato(II) é um grupo ácido de Lewis

que se coordena por um único sítio de coordenação e a Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe é uma espectroscopia de absorção de raios- γ útil para medir a capacidade de uma base de Lewis de doar densidade eletrônica para o ferro, os estudos mostraram que os grupos nitrogenados na superfície interna e externa da sílica organomodificada são acessíveis e quimissorvem os pentacianoferratos(II) por meio de coordenação.⁴⁵

2.2.3.2 Sondando Sítios de Sorção por Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma espectroscopia que se baseia no efeito Zeeman, ou seja, desdobramento dos estados de energia de spin (S) de um átomo (neutro ou carregado) ou molécula (neutra ou carregada) em função da aplicação de um campo magnético externo (H).

O número de estados de energia de spin (S) gerados pela aplicação de H é dado pela multiplicidade de spin, $2S+1$. Assim, para um átomo ou molécula com um único elétron desemparelhado $S=1/2$ obtemos $2 \cdot 1/2 + 1 = 2$ estados de energia, ou seja, $m_s = 1/2$ e $m_s = -1/2$. A energia de um estado de spin é dada pela equação:

$$E_{+1/2} = 1/2 g \beta H \text{ e } E_{-1/2} = -1/2 g \beta H$$

Equação 16

Figura 13-Desdobramento de Zeeman⁴⁶

diferença de energia entre os dois níveis é $\Delta E = g\beta H$. Assim para induzir as transições entre estes dois níveis, é necessária uma radiação cuja frequência ν satisfaz a seguinte equação⁴⁶⁻⁴⁸:

$$h\nu = \Delta E = g\beta H \text{ Equação 17}$$

h =constante de Plank;

ν =frequência da radiação eletromagnética aplicada;

β =Magnéton de Bohr

H =valor do campo magnético no qual vai ocorrer a transição

A interação de Zeeman nos informa o comportamento do spin eletrônico na presença de um campo magnético. A função dessa interação é quebrar a degenerescência dos estados de spin, tornando possíveis transições entre eles. O efeito da interação Zeeman para o átomo de Cu^{2+} está representado na figura 14.

Figura 14- Desdobramento do estado fundamental do íon Cu^{2+} pela ação de um campo magnético externo, desdobramento Zeeman³⁸.

Além da interação Zeeman, outra perturbação é chamada de interação hiperfina. A interação hiperfina descreve o acoplamento do momento magnético orbital e de spin eletrônico com o spin nuclear, produzindo desdobramentos dos níveis de energia. A interação hiperfina, é outro tipo de interação magnética tipo dipolar-dipolar entre o spin eletrônico do íon paramagnético e o spin nuclear I . O Hamiltoniano que descreve a interação hiperfina é dado por:

$$H_{hip} = \vec{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I} \text{ Equação 18}$$

Sendo $\mathbf{A}$ o tensor de acoplamento hiperfino.

O efeito da interação hiperfina num espectro de ressonância paramagnética eletrônica é o desdobramento de uma linha em $2I+1$, chamadas de linhas hiperfinas. Para o átomo de Cu^{2+} , átomo utilizado como sonda temos um spin nuclear $I=3/2$ para ambos os isótopos, ^{63}Cu e ^{65}Cu . Assim o espectro desse íon, são esperado 4 linhas hiperfinas para cada linha de ressonância. A Figura 15 representa os desdobramentos hiperfino do Cobre.

Figura 15- Desdobramento dos níveis de energia de spin em função da a) interação Zeeman b) e com interação Zeeman e interação Hiperfina com um núcleo de spin nuclear (I) $3/2$ ⁴⁹.

Diversos são os íons paramagnéticos que podem ser usados como íons moleculares sonda, dentre eles os íons Cu^{2+} apresentam grande destaque. O íon Cu^{2+} é um dos cátions metálicos mais utilizados como sonda paramagnética, tanto em função do seu estado de spin eletrônico, $S=1/2$, quanto em função da sua habilidade de formar complexos metálicos com bases de Lewis e em especial nitrogenadas⁴⁸. Os complexos de cobre podem ser compostos de Werner ou Organometálicos. Estes podem ser separados em dois grandes grupos, complexos mononucleares e polinucleares. Os mononucleares são caracterizados pela presença de um único centro metálico, ou seja, ausência de interação entre os íons metálicos. Portanto, pode-se dizer que os íons estão suficientemente afastados no sólido ou numa superfície a ponto de não ocorrer nenhum tipo de interação entre os dipolos magnéticos dos complexos. Diferentemente, nos complexos polinucleares essa interação dipolar magnética existe entre os íons de paramagnéticos no composto⁴⁹. Outra característica extremamente importante é a sua elevada sensibilidade, quando inserido num complexo, a alterações no campo cristalino de seus ligantes neste complexo. Esses motivos fazem do íon cobre uma boa opção como sonda

paramagnética em experimentos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma espectroscopia amplamente utilizada para identificar (análise qualitativa) e quantificar íons paramagnéticos. Ela possui alta sensibilidade para a quantificação e caracterização do ambiente de coordenação de centros paramagnéticos em compostos de coordenação, biomoléculas, e materiais, pois, nos fornece informações locais detalhadas sobre o centro paramagnético⁴⁷. Os espectros de RPE dos íons Cu^{2+} são fortemente influenciados pela simetria do campo cristalino no qual o íon se encontra. Com essas duas variáveis é possível obter vários tipos de espectros de RPE: isotrópico, axial (normal e invertido) e os espectros rômnicos. Dentre esses espectros axiais normais são os mais comuns de se observar para os íons Cu^{2+} e são descritos por um Hamiltoniano de spin que contemple as interações Zeeman e hiperfina como descrito na equação:

$$H = \beta_0 g_{\parallel} H_z S_z + \beta_0 g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z^{\text{Cu}} + \text{Equação 19} \\ + A_{\perp} (S_x I_x^{\text{Cu}} + S_y I_y^{\text{Cu}}) + \frac{4\pi}{9} Y_L \beta_0 \beta_L (\alpha^1)^2 (\rho_l(\mathbf{o}))^2 S_i I_i$$

β_0 = magneton de Bohr

β_L = magneton nuclear do ligantes

$g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ = fatores g paralelo e perpendicular, respectivamente, ao eixo de simetria axial.

H_x , H_y e H_z = componentes do campo magnético

S_x , S_y e S_z = componentes do spin eletrônico

$A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$ = constantes hiperfinas do íon Cu (II) paralela e perpendicular, respectivamente

I_x , I_y e I_z = componentes dos spins nucleares do Cu (II)

Y_L = razão giromagnética do ligante

ρ_l = valor da função 2s do ligante

S_i = componente do spin eletrônico

I_i = componente do spin nuclear

Desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético e sinais registrados com a transição eletrônica.

Figura 16-Esquema mostrando o desdobramento dos estados de energia de spin, quebra de degenerescência em função do efeito Zeeman, de um sistema $S=1/2$ na ausência de acoplamento hiperfino e o respectivo espectro de RPE em modo de absorção (b) e diferencial (c).

Fonte: Adaptado³⁸

Um exemplo de espectro de RPE é mostrado na Figura 10 nele podemos ver alguns dos parâmetros característicos do espectro e que são listados a seguir:

- Aposição de ressonância H_0 ;
- Alargura de linha ΔH , medida entre os dois pontos de inflexão da linha de ressonância, ou seja, a largura pico-a-pico da derivada da curva de absorção em relação ao campo
- Área de absorção (intensidade) que é proporcional ao número de spins da amostra (concentração da espécie paramagnética).
- A forma da linha (ex. Gaussiana, Lorentziana)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foram utilizados como adquiridos dos fornecedores os seguintes reagentes:

- Etanol Absoluto grau HPLC (ALDRICH)
- Tetraetilortossilicato (TEOS) (ALDRICH)
- 3 aminopropiltriétoxisilano (APTS) (ALDRICH)
- 4-(triétoxisilil)butironitrila(BUTS) (ALDRICH)
- Hidróxido de Amônio 30 % (NH₄OH) (QHEMIS)
- Nitrato de Cobre II TrihiidratadoCu(NO₃)₂.3H₂O (VETEC)
- Solvente: Etanol Absoluto PA (QHEMIS)

3.2 Preparação dos Ormosils

3.2.1 Preparação de partículas via método de uma única etapa (*onepot*)

As partículas foram preparadas via rota sol gel, sendo que se optou como metodologia de síntese a modificação e obtenção das partículas em uma única etapa, usando a hidrólise e co-condensação dos precursores alcóxidos de silício TEOS e APTS. Etanol foi usado como solvente e hidróxido de amônio como catalisador. Foram fixados os volumes do etanol, água e hidróxido de amônio, enquanto variou-se a concentração dos alcóxissilanos. Na figura 17 apresenta esquema ilustrativo do Ormosil obtido. Foram escolhidas três faixas de concentrações iniciais dos silanos, concentrações descritas na Tabela 1.

Figura 17- Esquema ilustrativo da preparação das partículas modificadas com grupos aminopropiltrimetoxissilano

Inicialmente adicionou-se 30 mL de etanol 1,8 mL de água e 2 mL de NH₄OH deixou em agitação magnética por 10 minutos à temperatura ambiente em um reator de teflon. Após corrido o tempo adicionou-se TEOS e APTS e esta mistura foi mantida sob agitação constante por 4 horas. Ao termino da reação obteve-se uma suspensão coloidal das partículas e verificou-se o pH 10.5. Transferiu-se a suspensão para um tubo tipo Falcon e a suspensão foi centrifugada por 20 minutos a 3500 rpm, Figura 18 representa o esquema das etapas de síntese. Em seguida, o sobrenadante foi descartado. Fez-se a lavagem das partículas para retirar o excesso de amônia. As amostras foram secas em estufa à 80 °C por doze

horas. Posteriormente, do material seco obteve-se o ormosil na forma depó fino, que foram posteriormente caracterizados por FTIR, MEV, EDX, BET e RPE.

As primeiras sínteses foram feitas nas concentrações descritas na Tabela 1 e 2 abaixo com o intuito de acompanhar a morfologia das partículas e a disponibilidade dos grupos amins nos Ormolis.

Tabela 1-Concentração em mol dos silanos.

Código das amostras	TEOS (mmol)	APTS (mmol)
TA1	7	3
TA2	5	5
TA3	4	6

Tabela 2- Concentração em mol dos silanos, planejamento fatorial.

Código das amostras	TEOS (mmol)	APTS (mmol)
TAP1	6	4
TAP2	9,5	0,5
TAP4	6,75	3,25

Figura 18-Esquema ilustrativo das condições de reação.

3.2.2 Preparação das partículas modificadas com grupos aminopropiltrimetoxissilano na presença do diluidor BUTS.

O mesmo procedimento descrito acima foi também realizado adicionando-seo precursor BUTS (4-(trietóxisilil)butironitrila), que foi adicionado simultaneamente com o APTS. Três sínteses foram testadas em três faixas de concentração de APTS e BUTS, a figura 19 mostra esquema ilustrativo da reação e o possível produto.

Figura 19- Esquema ilustrativo da preparação das partículas modificadas com grupos aminopropiltrimetoxissilano na presença do diluidor BUTS.

Tabela 3- Concentração em mmol dos silanos.

Código das amostras	TEOS (mmol)	APTS (mmol)	BUTS (mmol)
TAB1	5	5	0,05
TAB2	4	6	0,06
TAB3	7	3	0,03

Tabela 4-Concentração em mols dos silanos, planejamento fatorial.

Código das amostras	TEOS (mmol)	APTS (mmol)	BUTS (mmol)
TABP3	4	0,5	5,5
TABP5	6,75	0,5	2,75
TABP6	4	3,25	2,75
TABP7	5,83	2,33	1,83

Figura 20-Esquema ilustrativo das condições de reação.

3.3 Ensaios de Caracterização de Sítios Absorvedores

Grupos amina são bons grupos coordenantes para metais de transição intermediários na escala de ácidos e bases duros e moles de Pearson. Sendo assim utilizou-se a adsorção do hexaaquocobre (II) como sonda da distribuição média dos grupos amina. Os íons hexaaquocobre(II) ao se quimissorverem nos grupos amina sofrem uma reação de substituição de ligante com a saída da água da esfera de coordenação e a entrada dos grupos amina. Assim, se forma uma ligação covalente entre o Cu(II) e o N da amina na superfície ou nos poros da partícula de Ormosil^{39,50-51}. Dependendo da densidade grupos amina pode-se ter um ou mais grupos amina formando ligação com um único Cu(II). Assim, se for possível sondar o número de grupos amina ligados ao Cu(II) pode-se ter uma ideia da densidade local média de grupos amina nos Ormosils. A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é a técnica de escolha para esta tarefa, pois permite através do valor do parâmetro g de Landé e da constante de acoplamento hiperfino A , bem como da forma da linha, estimar os vários modos de coordenação das aminas ao Cu(II)⁵². Para complementar a modelagem dos dados de RPE serão obtidos a concentração de grupos amina na superfície por combustão e análise dos óxidos de nitrogênio liberados (CHNOS Elemental Analysis), análise por Microsonda de Elétrons (EDS) para determinar a percentagem de Cu(II), e análise de área superficial específica (ASE), por isoterma de adsorção de nitrogênio com o modelo de Brunnauer-Emmet e Teller (BET).

Figura 21-Esquema representando adsorção do hexaaquacobre (II) na superfície da sílica.

A Figura 22 apresenta esquema representativo dos modos de coordenação do cobre com os ligantes na superfície da esfera.

Figura 22- Esquema modo de coordenação do Cu^{2+} grupamentos amina.

O protocolo usado nos experimentos de quimissorção de hexaaquocobre(II) é dado na sequência.

3.3.1 Ensaio de adsorção hexaaquocobre(II) a partir de solução aquosa nas Partículas de Ormosil

Para este ensaio, primeiramente preparou-se 50 mL de solução de nitrato de cobre II trihidratado em duas faixas de concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (pH da solução 5,32) e em frasco separado pesou-se 50 mg da Sílica, a solução e a massa de sílica foram colocados em um reator de teflon e deixado sobre agitação magnética à temperatura ambiente por uma hora. Após uma hora a sílica foi centrifugada. O sobrenadante foi descartado, posteriormente a sílica foi lavada com 25 mL de água, centrifugou e descartou o sobrenadante posteriormente lavou com 25 mL de etanol, centrifugou e descartou o sobrenadante novamente esse

procedimento foi repetido por mais uma vez sendo a última etapa a secagem da sílica por 12 horas a temperatura de 60 °C.

O primeiro indicativo de sorção de Cu(II) levou a mudança de coloração das partículas do branco para o azul intenso caracterizando a sorção do cobre. Portanto, a presença de grupos aminas disponíveis nos Ormosils. Para análise semi-quantitativa de cobre na superfície utilizamos a análise por Microsonda de Elétrons com detector dispersivo em energia (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS).

3.3.2 Análise dos espectros de RPE

As análises dos espectros para a obtenção dos parâmetros Hamiltoniano de spin foram realizadas por simulações numéricas. Dentre as várias possibilidades de programas e pacotes existentes, optou pela sub-rotina Easy-Spin⁵³⁻⁵⁴, o qual se destaca por ser gratuito e necessitar de uma versão compatível do software Matlab. Este pacote está disponibilizado para *download* no site *easyspin.org* e é atualizado periodicamente. Como exemplo, tomemos a simulação feita para a amostra TAP1 (detalhes da composição da amostra estão descritos na Tabela 2). As Figuras 23 e 24 exibem duas simulações numéricas (linhas pontilhadas) para o espectro de RPE da amostra tomada como exemplo. Os parâmetros utilizados para cada uma das simulações estão contidos na Tabela 5.

Figura 23- Simulações numéricas (linha pontilhada) espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP2 produzida com os parâmetros exibidos na primeira linha da Tabela 5.

Figura 24- Simulações numéricas (linha pontilhada) espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP2 produzida com os parâmetros exibidos na segunda linha da Tabela 5.

Tabela 5-Parâmetros utilizados na confecção das simulações nas Figuras 24 e 25.

	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} (\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$
Simulação 1	2.0493	2.2623	173
Simulação 2	2.0296	2.2672	170

Como se observa pela Tabela 5 e as Figuras 24 e 25 apesar dos parâmetros utilizados nas duas simulações numéricas serem bastante próximos (a diferença entre os valores de $g_{\perp}$ é de 0,02, a diferença entre os valores de $g_{\parallel}$ é de 0,002 e a diferença entre os valores de $A_{\parallel}$ é de 3 cm^{-1}) apresentam uma grande diferença na qualidade das simulações geradas por cada linha da Tabela 5. A simulação Figura 24 pode ser considerada uma boa simulação, pois descreve melhor as linhas de ressonância do que a simulação exibida na Figura 24.

Contudo, podem ocorrer correlações entre os parâmetros, dificultando a simulação, pois mais de um conjunto de parâmetros podem gerar o mesmo *fitting*.

No momento do fitting pode-se considerar a formação de duas espécies e mencionar a porcentagem (contribuição) de cada uma das espécies.

3.4 Caracterização dos Materiais

3.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio em modo Interferométrico (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos empregando um espectrofotômetro infravermelho

interferométrico com transformada de Fourier, modelo IRAffinity-1S (Shimadzu, Japão), instaladona Central de Análises Químicas do IQSC/USP. As pastilhas foram preparadas a partir da mistura de 5 mg do material (pós do Ormosil) e 100 mg de KBr, previamente seco na estufa. Antes de colocar a pastilha no porta-amostradeixou-se passar por 10 minutos fluxo constante de N_2 na câmara de análise do equipamento. Todos os espectros foram obtidos com 64 varreduras acumuladas com resolução 4 cm^{-1} entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise de MEV consistiu em preparar uma suspensão aquosa rigorosamente diluída, as suspensões foram colocadas no ultrasson por 30 minutos e posteriormente depositadas sobre placa de silício previamente preparada. As placas de silício foram secas à temperatura ambiente, uma vezsecas foramrecobertascom uma camada de 6nm de ouro em um metalizador do tipo Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein). As micrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos (CAQI, IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, Inglaterra), equipado com um filamento de tungstênio e um detector de elétrons secundários (SE) (modelo 7060, Oxford), operando com feixe de elétrons de 15 kV. Os diâmetros médios das nanopartículas de silicatos modificadas foram determinados a partir das micrografias empregando o programa ImageJ[®] [Wayne RasbandResearch Services Branch, NationalInstituteof Mental Health, Bethesda, Maryland, USA].

3.4.2.1 Utilização do teste estatístico de Shapiro-Wilk para verificar a normalidade da distribuição de tamanho das partículas.

A distribuição Normal é uma das mais importantes distribuições de probabilidades da estatística, conhecida também como Distribuição de Gauss ou Gaussiana.

Existe uma grande quantidade de métodos estatísticos que supõe que seus dados provêm de uma distribuição Normal, permitindo que seja utilizada a maioria das técnicas de inferência estatística, por exemplo: a estimação e os testes de hipóteses. Há disponíveis alguns testes para avaliar se a distribuição de um conjunto de dados adere à distribuição Normal: *D'Agostino-Pearson*, *Kolmogorov-Smirnov*, e *Shapiro-Wilk*, além de recursos gráficos, como histograma e normal plot^{56,57}. Diversos trabalhos já foram feitos concluindo que há equivalência entre esses quatro testes para dados Normais, mas que o teste de

KolmogorovSmirnov é menos sensível à verificação da Normalidade, sendo considerado menos eficiente se comparado aos demais, portanto a escolha do teste de Shapiro-Wilk é, aparentemente, o melhor teste de aderência à Normalidade. Tal fato foi estudado pelos autores⁵⁷⁻⁵⁸. Shapiro e Wilk (1965) desenvolveram o teste de Shapiro-Wilk mostrando que esse teste é eficiente para diferentes distribuições e tamanhos de amostras quando comparado aos resultados de outros testes.

O teste de Shapiro-Wilk (S-W)⁵⁹, foi aplicado utilizando ferramenta disponível no programa OriginR 2017, o qual permitiu a análise, sem a necessidade de utilizar programas específicos de estatística.

O teste S-W fornece o parâmetro valor de prova (valor-p, p-value ou significância), que pode ser interpretado como a medida do grau de concordância entre os dados e a hipótese nula (H_0), sendo H_0 correspondente à distribuição Normal. Quanto menor for o valor-p, menor é a consistência entre os dados e a hipótese nula. Então, a regra de decisão adotada para saber se a distribuição é Normal ou não é rejeitar H_0 :

- i. se $\text{valor-p} \leq \alpha$, rejeita-se H_0 , ou seja, não se pode admitir que o conjunto de dados em questão tenha distribuição Normal;
- ii. (ii) se $\text{valor-p} > \alpha$, não se rejeita H_0 , ou seja, a distribuição Normal é uma distribuição possível para o conjunto de dados em questão.

3.4.3 Análise semi-quantitativa da concentração de Cu por Microsonda de Elétrons com detector dispersivo em energia (EDS)

A técnica de Microsonda de Elétrons com detector dispersivo em energia (EDS) permite a determinação semi-quantitativa da composição dos materiais preparados. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas. Análise de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLiPentafet, janela ultrafina ATW II (AtmosphereThinWindow), de resolução de 133eV à 5,9keV e área de 10mm² quadrado, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, corrente de 2,82. A área da amostra

analisada foi de 1,25x1,25mm, sendo que três pontos de cada amostra foram analisados. Para as primeiras análises utilizou Nitrato de Cobre Tri-hidratado na concentração de 0,1 mol/L(100mmol). A análise de micro-EDX foi realizada com o objetivo de medir a proporção de Cobre na partícula modificada, com o resultado pode-se ter uma ideia dos grupos amins na superfície da partícula.

3.4.4 Análise Elementar (CHN)

A análise desses elementos podem ser feitas através do método de análise elementar C,H,N e com essas informações, faz se avaliação da quantidade de grupos pendentes por unidade de massa do material suporte o equipamento utilizado foi o Analisador Elementar marca ThermoFinnigan-CE Instruments, Itália, modelo Flash EA 1112 CHNS series na Central de Análises do Instituto de Química da USP em São Paulo.

3.4.5 Fisissorção de N₂ e determinação da Área Superficial Específica

A adsorção de N₂ é um processo físico-químico e o levantamento da isoterma de adsorção deste gás permite a caracterização volume médio dos poros e da área superficial dos materiais a partir de registros de variação de pressão do gás na adsorção e dessorção do mesmo. A investigação dos parâmetros texturais permite melhor compreensão da estrutura interna dos Ormosils de interesse nesta dissertação. De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os poros são classificados em classes dependendo do seu tamanho⁶⁰.

Microporos: <2 nm

Mesoporos: 2 nm até 50 nm

Macroporos: >50 nm

O experimento de adsorção e dessorção é realizado colocando-se o nitrogênio molecular gasoso em contato com uma superfície sólida limpa. A interação dipolar entre as moléculas do gás e os grupos funcionais da superfície resfriada resulta na adsorção, formando assim uma camada adsorvida. A fase fluida é chamada de adsorbato e o sólido é chamado de adsorvente. A isoterma de adsorção mostra o volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa do nitrogênio em equilíbrio com o sólido. O volume, V_{ads} , é o volume de

nitrogênio adsorvido. Este por sua vez é uma função de $\frac{p}{p_0}$ na temperatura T que caracteriza a isoterma podendo o fenômeno de adsorção de um gás ser modelado pela equação abaixo.

$$V_{ads} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_T \quad \text{Equação 20}$$

As isotermas de adsorção e dessorção não são coincidentes, resultando um efeito chamado histerese. A ausência desta histerese indica que a amostra possui um volume de poro menos que 2 caracterizando um material microporoso.

Existem seis perfis de isotermas que são classificadas pela IUPAC, mas somente quatro tipos de isotermas são usualmente encontrados na caracterização de sólidos^{61,62} conforme a Figura 25.

Figura 25- Os quatro tipos de isotermas de adsorção geralmente encontradas por adsorção de nitrogênio⁶¹.

a) **Isoterma tipo I (Sólidos Microporosos):** A adsorção é limitada e ocorre a poucas camadas moleculares. Isotherma característica de material microporoso, onde os poros excedem um pouco o diâmetro da molécula de nitrogênio⁶¹.

b) **Isoterma tipo II (Sólidos Macroporosos):** Em baixas pressões prevalece a formação de monocamadas das moléculas adsorvidas enquanto que a alta pressão prevalece a adsorção de multicamadas, aumentando a espessura da camada adsorvida até atingir a pressão de saturação⁶¹⁻⁶⁴.

c) **Isoterma tipo IV (Sólidos Mesoporosos):** Em baixas pressões relativa o processo se assemelha do descrito para Isotermas do tipo II. No entanto em altas pressões relativas, a adsorção em mesoporos se dá a formação de multicamadas até que ocorra a condensação naquela classe de poros, relativos à pressão em questão. O volume adsorvido cresce à medida que o volume da classe de mesoporos cresce⁶³.

d) **Isoterma tipo VI (Sólidos Ultramicroporosos):** A pressão na qual se dá a adsorção

depende da interação superfície-adsorbato. Então, se o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre a pressões bem definidas e uma isoterma graduada pode ser esperada. Cada degrau é correspondente à adsorção sobre um grupo de lugares⁶⁴.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido devido à diferença de raios entre a superfície do poro e o interior do poro. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros⁶³. Na classificação organizada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), existem quatro tipos de histerese que são reconhecidas:

Figura 26- Histereses de adsorção e dessorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC.

a) **Tipo H1:** poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas.

b) **Tipo H2:** poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo garrafa.

c) **Tipo H3:** poros em formato de cunha, cones e/ou placas paralelas.

d) **Tipo H4:** ocorre em sólidos cujo raio do poro é menor que as dimensões da molécula do adsorbato. A morfologia dos poros não é definida.

Em baixa pressão, o encerramento da curva de histerese se dá na pressão relativa de cerca de 0,42 de nitrogênio, independentemente do adsorvente e da distribuição do tamanho de poros e está relacionado com as propriedades líquidas do adsorbato⁶⁴. O aparelho utilizado para as análises do material foi o equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010, instalado UNESP Rio Claro.

3.4.5.1 Área Superficial Específica

A isoterma utilizada para estimar as propriedades texturais do material modelo é aquela chamada de BET que foi desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller^{65,66} em 1940.

A isoterma permite determinar o volume de monocamadas V_m do adsorbato e, daí, a

área superficial (S_{BET}) do sólido pela equação^{65,66}:

$$S_{\text{BET}} = (V_{\text{m}}/22414)N_{\text{a}}\sigma \text{Equação 21}$$

Onde:

N_{a} é o número de Avogadro,

σ área coberta por uma molécula de Nitrogênio. O valor de σ usado geralmente é $0,162\text{nm}^2$ ⁶⁶.

O volume do gás adsorvido em função da pressão relativa pode ser obtido a partir de três parâmetros na equação de BET, assumindo assim que

- a) O calor de adsorção da primeira monocamada é constante;
- b) A interação lateral das moléculas adsorvidas é desprezível;
- c) As moléculas adsorvidas podem agir como uma nova superfície de adsorção tornando possível a repetição do processo;
- d) O calor de adsorção de todas as monocamadas, com exceção a primeira, é igual ao calor de condensação.

Assumindo os itens citados acima, o volume adsorvido (V_{ads}) em função da pressão relativa (p/p_0) depende somente de três parâmetros: V_{m} (o volume para formar uma monocamada), c (um parâmetro relacionado com o calor de adsorção e condensação, de modo que valor alto de c significa forte interação adsorbato-adsorvente) e n (o número médio de camadas que podem se formar sobre o sólido). A equação BET de três parâmetros tem a seguinte forma:

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{m}} \frac{cp/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}} \text{Equação 22}$$

Se $n \rightarrow \infty$, a equação tende para a expressão conhecida como equação BET de 2 parâmetros com a seguinte forma:

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{m}} \frac{cp/p_0}{(1-p/p_0)(1+(c-1)p/p_0)} \text{Equação 23}$$

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão e as interações entre as moléculas adsorvidas modificam as isotermas em altas pressões. Isto torna a Equação 11 válida somente para pressões relativas (p/p_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. O volume da monocamada

V_m pode ser obtido a partir da isoterma de adsorção, através do ajuste linear do gráfico $(1/V_{ads})[(p/p_0)-1]$ versus p/p_0 , na região $p/p_0 < \sim 0,25$.

As medidas de adsorção de Nitrogênio a 77K foram feitas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010 mostrado na figura 27. O equipamento registra o volume adsorvido para um conjunto de valores (pré especificado) de pressões relativas (p/p_0) em equilíbrio termodinâmico com o material adsorvido⁶⁷.

3.4.5.2 Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros

A partir da determinação do volume total de poros V_P por unidade de massa é estabelecido segundo o volume acumulado de Nitrogênio adsorvido até um ponto próximo à pressão de saturação do nitrogênio. O tamanho médio dos poros l_P é calculado por:

$$l_P = 4V_P / S_{BET} \text{Equação 24}$$

Se o volume de poros V_P for conhecido, podemos estimar a densidade da amostra ρ determinada segundo a condensação total do nitrogênio dentro dos poros da amostra, segundo a equação:

$$1/\rho = 1/\rho_S + V_P \text{Equação 25}$$

Onde ρ_S é a massa específica da fase sólida, que pode ser considerada próxima ao valor da massa específica da sílica fundida (2,2 g/cm³). O tamanho médio das partículas sólidas l_S é definido em analogia com o tamanho médio de poro, tal que⁶⁸

$$l_S = 4V_S / S_{BET} \text{Equação 26}$$

Onde $V_S = 1/\rho_S$ corresponde ao volume específico da fase sólida.

3.4.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética (RPE)

Espectrômetro de RPE, Varian E109 equipado com cavidade retangular. As amostras foram pesadas e depois colocadas em uma cavidade retangular, operando a frequência de banda-X modulada (9,5GHz) modo onda contínua. A amplitude de modulação do campo magnético foi de 2G e o número varreduras foi de 4 scans. As amostras foram medidas em duplicatas, em tubo de quartzo à temperatura 298 K, adicionamos as amostras no tubo com o

auxílio de uma espátula, para cada nova medida, pesamos o tubo, demarcamos com a caneta a altura do empacotamento, e pesamos o tubo com a amostra, para cada amostra temos uma massa diferente por elas apresentaram densidades diferentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão dispostos em dois sub-capítulos e são descritos a seguir:

- A. Descreve os resultados de testes preliminares para preparação das partículas nitrogenadas via método *one-pot*.
- B. Resultados para preparação das partículas nitrogenadas via método *one-pot* obtidos a partir de planejamento fatorial realizado com as diferentes faixas de concentração dos organossilanos.

A. Resultados de testes preliminares para preparação das partículas nitrogenadas via método *one-pot*.

4.1 Descreve os resultados de testes preliminares para preparação das partículas nitrogenadas via método *one-pot*

4.1.1 Caracterização morfológica das partículas *one-pot*

Estudo de MEV foi realizado para obter informação sobre a morfologia e distribuição de tamanho das partículas.

4.1.2 Estudo Morfológico por MEV

A MEV foi empregada para estudar a morfologia e o tamanho das partículas em função das diferentes concentrações dos organosilanos. A Figura 28 ilustra as partículas obtidas em três faixas de concentração TEOS:APTS, pode-se observar que as partículas apresentam morfologia esférica sem aglomerados, razão de forma média das partículas. A Tabela 6 contém o diâmetro médio das partículas e o desvio padrão para as três amostras com diferentes proporções de TEOS e APTS.

Tabela 6- Diâmetro médio das partículas e desvio padrão de acordo com a razão molar entre os silanos.

Código das amostras	Razão molar TEOS:APTS	Diâmetro médio das partículas (nm)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
a-TA1	7:3	199	21,9	10,8
b-TA2	5:5	168	16,0	9,51
c-TA3	4:6	171	12,5	7,26

Ao lado das micrografias e representado os histogramas, para todas as amostras TA1 obtemos elevados valores de desvio padrão relativo, assim, podemos concluir que as partículas apresentam uma distribuição polidispersa de tamanhos se distanciando da distribuição monomodal desejada. De fato, uma análise mais detalhada dos histogramas, mostra que a amostra TA1 possui um histograma com duas faixas de distribuição de tamanho das partículas entre 180 e 190 e a outra faixa entre 200 e 220 nm. Similarmente, a amostra TA2 também mostra duas faixas de distribuição situadas entre 150 e 180 nm e uma segunda faixa entre 185 e 185 nm, indicando uma distribuição bimodal. Em oposição, a amostra TA3

apresenta distribuição monomodal, com predominância de tamanho de partículas entre 160 e 170 nm.

Fato interessante que se notou que o aumento da razão molar TEOS/APTS leva a formação de partículas menores, fato pode ser explicado porque quando usado o grupo APTS a velocidade de hidrólise é muito rápida.

Figura 27- Micrografias de MEV de partículas de diferentes amostras de Sílica modificada preparadas concentração a) TA1 (TEOS 7mmol/APTS 3 mmol) b)TA2 (5mmol/5 mmol) c) TA3 (4mmol/6 mmol).

Visando reforçar aquilo que inferimos pela observação visual do histograma na Figura 27, foram realizados testes estatísticos de Shapiro Wilk para determinar se o conjunto de dados de tamanho de partículas para cada amostra apresentou distribuição normal. Os resultados destes testes são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7-Teste de normalidade.

Shapiro-Wilk (S-W)				
	Df/(n° amostra)	Estatística	Significância (valor- p)	Conclusão (Sig<0,05)
TA1	111	0,975	0,03849	Rejeita a normalidade
TA2	103	0,966	0,00928	Rejeita a normalidade
TA3	102	0,982	0,2065	Não rejeita a normalidade

A Figura 28 apresenta a morfologia das partículas na presença do diluidor BUTS, acredita-se que a presença do diluidor irá espaçar os grupamentos amins da superfície da partícula irá diminuir o impedimento estérico que possa vir a dificultar na quimissorção do Cu^{2+} . A Tabela 8 contém o diâmetro médio das partículas e o desvio padrão para as três amostras com diferentes proporções de TEOS:APTS:BUTS.

Tabela 8- Diâmetro médio das partículas e desvio padrão de acordo com a razão molar.

Código das amostras	Razão molar TEOS:APTS:BUTS	Diâmetro médio das partículas (nm)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
d- TAB1	7:3:0,03	152	16	10,5
e- TAB2	5:5:0,05	238	55	25,4
f- TAB3	4:6:0,06	114	11	9,05

A amostra TAB2 que apresentou o maior desvio padrão relativo 25,4%, podemos concluir que as partículas apresentam tamanhos variados e, portanto, não apresentam distribuição monomodal. De fato, apresenta duas faixas de distribuição. Uma faixa com tamanhos inferiores a 200 nm, entre 130 e 170 nm e outra com valores superior a 200 nm, entre 230 e 270 nm.

Nas amostras TAB1 e TAB3, apresentam distribuição monomodal, para afirmações mais conclusivas aplicamos teste estatístico de normalidade, de Shapiro-Wilk (S-W), caracterizando histograma com distribuição normal e simétrica. Os resultados destes testes são mostrados na Tabela 9.

Não observamos a mesma tendência relatada com as amostras da Figura 28, amostra sem BUTS, as amostras d e f a presença do diluidor foi determinante para diminuir o tamanho das partículas, na amostra f observamos que as partículas estão mais agregadas, a agregação pode ter sido favorecida pela maior concentração de BUTS.

Na amostra f observamos agregação de partículas formando microporos, como indicado na Figura 28. Estes poros são formados pela união das partículas de maneira similar ao que ocorre no processo de gelatinização¹¹. Assim como na gelatinização, a agregação de partículas primárias é resultado das colisões ocasionadas pelo movimento Browniano. Ao se chocarem, estas partículas primárias podem iniciar um processo de agregação com outras partículas e devido à perda de coalescência se agregar na forma de “correntes” ou se manter unidos sem que ocorra fusão estando levemente unidos por uma interface gerando aglomerados. A menor concentração de APTS leva a diminuição na densidade de grupos -NH_2 na superfície da partícula primária, portanto, leva a uma menor densidade de carga na superfície. Isto porque os grupos amino funcionam como bases de Brønsted-Lowry e podem ser protonados pela água formando -NH_3^+ . Com menor densidade de carga temos uma barreira menor para aglomeração em sistemas aquosos ou com líquidos próticos. Já o menor tamanho das partículas primárias com o aumento da concentração de APTS como pode ser visto nas Figuras 27 e 28 e Tabela 6 e 8 poderia ser explicado pela maior velocidade de hidrólise e heterocondensação pela presença de íons hidroxila gerados pela hidrólise da água com o grupo amino. Aumentando estas velocidades aumentamos a velocidade de formação (nucleação) das partículas primárias sem, no entanto, levar a um aumento da velocidade de crescimento das mesmas. Assim, é favorecido o aparecimento de muitas partículas primárias pequenas.

Tabela 9-Teste de normalidade.

Shapiro-Wilk (S-W)				
	Df (n° amostra)	Estatística	Significância (valor- p)	Conclusão (Sig<0,05)
TAB1	110	0,979	0,088	Não rejeita a normalidade
TAB2	105	0,913	$3,8475 \times 10^{-6}$	Rejeita a normalidade
TAB3	110	0,990	0,679	Não rejeita a normalidade

Figura 28- Micrografias de MEV de partículas de diferentes amostras de Silica modificada preparadas concentração d) TAB1 (7 mmol/3 mmol/0,03 mmol) e)TAB2 (5 mmol/5mmol/0,05 mmol) f)TAB3 (4 mmol/6 mmol/0,06 mmol).

4.1.3 Caracterização das partículas modificadas com grupos aminopropiltrimetoxissilano.

A caracterização química das partículas se fez por duas metodologias: análise elementar por combustão (CHN) e acessibilidade dos grupos nitrogenados por adsorção de íons hexaaquocobre(II).

4.1.3.1 Análise Elementar

Tabela 10-Resultados de CHN.

Amostras	χ_{APTS}	%C	%H	%N
TA1	0,3	7,785	2,56	2,81
TA2	0,5	10,61	2,98	4,36
TA3	0,6	10,21	2,92	4,52

Tabela 11-Resultados de CHN.

Amostras	χ_{APTS}	χ_{BUTS}	%C	%H	%N
TAB1	0,3	0,003	8,39	2,61	2,81
TAB2	0,5	0,005	10,33	2,94	4,26
TAB3	0,6	0,006	10	2,86	3,835

4.1.3.2 Acessibilidade dos Grupos Amino

Para as amostras com TEOS:APTS, observou-se uma relação quanto maior a porcentagem de N maior o número de Cu (II) adsorvido na superfície do material, no entanto a mesma tendência não é observado nas amostras com TEOS:APTS:BUTS.

Os ormosils contendo TEOS:APTS submetidos a um experimento de adsorção com solução 0,1 mol L⁻¹ de Cu²⁺ mostraram um aumento na concentração de cobre com o aumento da concentração de Nitrogênio, resultado obtido por análise elementar, Tabela 12.

Na Tabela 13 não foi observada a mesma tendência de adsorção de Cu²⁺ com a quantidade do organosilano contendo o grupo nitrila usado na formulação, a amostra TAB2 que possui a maior concentração de APTS não apresentou a mesma tendência, tal fato pode ser explicado, a amostra que possui menor fração molar de BUTS:APTS apresentou maior quantidade de nitrogênio e consequentemente mais Cu (II) adsorvido na sua superfície. Na Figura 29 onde é apresentado o gráfico em barras, observa-se claramente uma tendência na percentagem de nitrogênio com o aumento da concentração de APTS nas amostras com zero

de BUTS, fato que não é observado nas amostras contendo BUTS:APTS.

Tabela 12- Resultados da análise semi-quantitativa da concentração de $[Cu^{+2}]$ por micro EDX, das amostras contendo apenas dois silanos TEOS e APTS.

Amostras	χ_{APTS}	%N	Área		
			Área 1 %at Cu	Área 2 %at Cu	Área 3 %at Cu
TA1	0,3	2,81	2,06	2,11	2,06
TA2	0,5	4,36	3,84	3,86	3,79
TA3	0,6	4,52	5,18	5,22	5,00

Tabela 13- Resultados da análise semi-quantitativa da concentração de $[Cu^{+2}]$ por micro EDX, das amostras contendo TEOS, APTS e BUTS.

Amostras	χ_{APTS}	χ_{BUTS}	χ_{APTS+} χ_{BUTS}	%N	Área		
					Área 1 %at Cu	Área 2 %at Cu	Área 3 %at Cu
TAB1	0,3	0,003	0,303	2,81	2,16	2,03	2,17
TAB2	0,5	0,005	0,505	4,26	7,23	7,66	7,21
TAB3	0,6	0,006	0,606	3,835	5,12	3,25	4,28

Figura 29- Resultados da análise semi-quantitativa da concentração de $[Cu^{+2}]$ por micro EDX.

B. Resultados para preparação das partículas nitrogenadas via método *one-pot* obtidos a partir de planejamento fatorial realizado com as diferentes faixas de concentração dos organossilanos.

A partir dos parâmetros de formulação estimados a partir dos experimentos descritos no capítulo anterior foi decidido realizar um estudo de planejamento experimental visando obter a contribuição quantitativa da concentração relativa de cada silano, ditos parâmetros de formulação, sobre as funções resposta citadas a seguir: a) morfologia (razão de forma); b) percentagem de nitrogênio e c) área superficial específica. Para tanto, foi escolhido um modelo linear como explicado na parte experimental.

4.2 Percentagem de Grupos Nitrogenados

A Figura 30 mostra a curva de superfície obtida para a função resposta percentagem de nitrogênio. Inicialmente, esperava-se que tanto o APTS quanto o BUTS tivessem a mesma influência sobre esta função resposta, uma vez que ambos os silanos contém um único grupo nitrogenado, ver Figura 19.

Figura 30- Função resposta percentagem de nitrogênio.

A curva de superfície e resposta na Figura 31 mostra que afração molar inicial de BUTS apresenta maior influência na concentração final de nitrogênio no Ormosil obtido. Isto pode ser melhor visualizado a partir da modelagem dos dados considerando um modelo linear de resposta dado pela equação:

$$\% \text{ N(CHN)} = 1.31X_{\text{TEOS}} + 6.99X_{\text{APTS}} + 9.12 X_{\text{BuTS}}$$

X_i = fração molar do silano usado na formulação

Pode-se observar que o coeficiente linear para a X_{BuTS} é maior, em concordância com o que observou na curva de superfície da Figura 31. Contudo, a diferença entre os coeficientes lineares para X_{BuTS} e X_{APTS} não é superior a uma unidade, de fato considerando os desvios padrão o limite superior do intervalo de confiança da média para a X_{APTS} é quase igual ao limite inferior da X_{BuTS} . Assim, os valores são significativamente diferentes, mas muito próximos.

Uma possível explicação para esta ligeira maior influência do BUTS é que no momento da síntese, o silano APTS hidrólise e condensação mais rapidamente. Por sua vez, teríamos partículas ricas em APTS e outras ricas em BUTS. Se as partículas de APTS apresentarem maior velocidade de nucleação que as de BUTS, estas tenderiam a formar partículas menores e se obteria uma distribuição bimodal ou polimodal de partículas primárias como observado na Figura 29. Caso, as partículas ricas em APTS formem partículas de dimensão inferior a 20nm, estas seriam dificilmente separadas por centrifugação, permanecendo no sobrenadante e sendo descartada tal perda no processo de centrifugação poderia ser uma explicação para a menor % de N, contudo, os dados aqui apresentados não são suficientes para confirmar esta hipótese.

4.3 Razão esférica

O estudo da razão de forma permite inferir sobre a esfericidade das partículas, parâmetro este importante para o uso em sistemas cromatográficos ou de purificação de gases. A metodologia de cálculo já foi previamente descrita na parte experimental desta dissertação. A análise da Figura 31 mostra claramente que a presença de APTS leva à formação de partículas mais esféricas, razão de forma próxima a 1, enquanto a presença de BUTS induz a formação de partículas esféricas oblatas ou prolatas com razão de forma diferente de 1.

Figura 31-Função resposta da morfologia

A modelagem dos dados considerando um modelo linear de resposta dado pela equação:

$$\% \text{ Razão} = 0.954X_{\text{TEOS}} + 0.958X_{\text{APTS}} + 0.525X_{\text{BuTS}}$$

X_i = fração molar do silano usado na formulação

Portanto as amostras que apresentam X_{BuTS} maior leva a formação de partículas oblatas ou prolatas, em concordância com o que observamos nas micrografias das figuras 38 e 39.

4.4 Caracterização dos Ormosils

4.1.2 Espectroscopia vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio em modo Interferométrico (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi empregada para identificar a presença dos grupamentos amina NH_2 e nitrila CN presentes na síntese das partículas de Ormosil. Na Figura 32 estão às amostras sintetizadas na presença de TEOS e APTS e a Figura 34 as amostras com TEOS, APTS e BUTS. Nas duas figuras observa-se uma banda intensa em torno de 1200 e 1020 cm^{-1} característica da vibração de deformação axial (estiramento) da ligação Si-O envolvida em ponte siloxano em sílicas e siloxanos⁶⁹ e outro forte indício da formação de uma rede tridimensional de silicato é a banda em torno de 800 cm^{-1} , que foi atribuída por Fidalgo e Ilharco ao modo vibracional da ligação siloxano em anéis de 4 e 6 membros, contudo a pequena intensidade da banda em torno de 560 cm^{-1} pode ser um indício da baixa concentração destes anéis menores e termodinamicamente menos estáveis⁷⁰.

Os grupos metila e metileno bandas entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, observou em todos os espectros essas bandas são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos metilênicos dos organosilanos APTS covalentemente ligados a rede de sílica, a amostra TAP2 é possível ver essa banda com baixíssima intensidade porque a quantidade do silano contendo o grupamento orgânico é de apenas $0,5\text{ mmol}$ de APTS, enquanto a percentagem de carbono dada na Tabela 5 é de cerca de $3,47\%$.

A presença de grupos amina não pode ser inferida a partir da sua banda mais característica, pois a presença dos grupos silanol e de água absorvida com bandas na região entre $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ resulta numa superposição de bandas que mesmo com ajuste de curvas é difícil obter uma resposta unívoca. A formação de ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares com as moléculas de água leva ao aparecimento de bandas largas e pouco definidas. Contudo, é curioso notar que as diversas amostras têm bandas assimétricas, porém com assimetria bem diferente.

Figura 32- Espectro de FTIR Ormosils contendo apenas dois silanos TEOS e APTS em diferentes concentrações, TAP1 (6 mmol TEOS/ 4 mmol APTS), TAP2 (9,5 mmol/0,5 mmol), TAP4 (6,75 mmol/ 3,25 mmol)

Para os ormosils contendo BUTS, a presença do grupo nitrila é observada nos espectros da Figura 33 pela presença da banda de baixa intensidade em 2250 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação CN, no espectro é evidente a diminuição da intensidade do pico da amostra TABP3 e TABP7, fato que é explicado com a menor concentração de BUTS nas respectivas formulações, ver Tabela 4.

Figura 33- Espectros de FTIR dos Ormosils contendo obtidos a partir de dois silanos TEOS APTS e BUTS em diferentes concentrações.

A banda entre 1580 e 1650 cm^{-1} apresenta uma forma assimétrica, apresenta forma de linha distinta de acordo com os ormosils como pode ser visto com maior clareza na Figura 34, esta região do espectro é característica dos modos de deformação axial da água adsorvida e dos grupos amina o que torna difícil uma atribuição inequívoca. Contudo podemos especular sobre a assimetria mostrada pela banda em função da presença e ausência dos grupos nitrila nas proximidades dos grupos -NH₂ a interação o aumento da razão molar APTS:BUTS leva a um aumento da assimetria desta banda com o aparecimento claro de dois componentes nos ormosils TABP6 e TABP7, surpreendentemente o ormosil TABP3 que contém apenas APTS em grande quantidade mostra uma banda larga e assimétrica.

Nas amostras com BUTS conseguimos observar duas bandas na região de 1456 e 1425 cm^{-1} , a banda em 1425 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de deformação angular no plano do grupo funcional NC-CH_2 (1420 e 1430) e a banda em 1458 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de deformação angular no plano do grupo $-\text{O-CH}_2-$ (1435 e 1470) presente nos alcóxissilanos, indicando que nestes ormosils não ocorreu hidrólise total dos grupos alcóxi. Alternativamente, a presença da banda pode indicar a presença de etanol formado na hidrólise dos grupos etóxi dos alcóxissilanos e aprisionado no interior das partículas.

Figura 34-Espectros de FTIR dos Ormosils na região entre 2000 e 1300 cm^{-1} para todas as amostras.

Figura 35-Ilustração esquemática proposta para o deslocamento de bandas entre as amostras região entre 1580 e 1650 cm^{-1} .

4.4.1 Análise elementar- C,H,N

Na Tabela 14 são mostrados os valores de percentagem de nitrogênio de todos os ormosils. A partir da Figura 36 pode-se observar que para as amostras com maior fração molar de APTS apresentou maior valor na percentagem de nitrogênio.

Tabela 14- Percentagem mássica de C,H,N obtida pela análise dos gases emitidos na combustão dos ormosils.

Amostras	χ_{APTS}	χ_{BUTS}	$\chi_{\text{APTS}} + \chi_{\text{BUTS}}$	%C	%H	%N
TAP1	0,6	0	0,6	11,8	3,39	4,67
TAP2	0,05	0	0,05	3,48	1,54	1,12
TABP3	0,05	0,55	0,6	17,8	2,54	5,37
TAP4	0,32	0	0,32	8,86	3,59	3,15
TABP5	0,05	0,27	0,32	13,1	2,83	4,67
TABP6	0,32	0,27	0,6	14,9	3,14	5,38
TABP7	0,23	0,18	0,41	11,13	2,73	4,13

Figura 36- Gráfico fração molar de APTS na formulação $\times$ Percentagem de Nitrogênio determinado por análise elementar. Em azul as barras indicam as amostras TAP1, TAP2 e TAP4, enquanto em vermelho elas indicam as amostras TABP3, TABP5, TABP6, TABP7.

As barras em azul correspondem às amostras que contém na sua formulação apenas TEOS:APTS. Observou-se uma tendência à linearidade entre as amostras, com o aumento da fração molar de APTS também ocorre o aumento na percentagem de nitrogênio. As barras em

vermelho são apresentadas as amostras TEOS:APTS:BUTS, duas amostras estão sobrepostas na barra em vermelho, são TABP3 e TABP6, pois, a percentagem de nitrogênio e a fração molar são numericamente as mesmas. Para as barras em vermelho não foi observada a mesma tendência relatada nas amostras em azul. Quando foi comparado as amostras TAP4 e TABP5 que apresentam a mesma fração de grupos nitrogenados observou-se que a amostra que contém BUTS apresenta maior percentagem de Nitrogênio, a mesma tendência é observada ao compararmos as amostras TAP1, TABP3 e TABP6.

Uma possível explicação é que, no momento da síntese, a presença de APTS tenha levado à formação de partículas muito pequenas em suspensão tendo ficado no sobrenadante após centrifugação.

4.4.2 Estudo da acessibilidade dos grupos nitrogenados nas partículas modificadas com grupos amina.

A análise de adsorção de hexaaquocobre(II) a partir de solução mais diluída, $[Cu] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5,98, foi realizada para estimar a acessibilidade dos grupos amino. O íon hexaaquocobre(II) foi usado como íon sonda dos grupos amino acessíveis para quimissorção.

Na grande maioria das amostras imersas em solução diluída de cobre(II), não foi possível a detecção de cobre no material seco, indicando que o número de moles de cobre(II) adsorvido nas amostras foi inferior ao limite de detecção da espectroscopia de emissão de raios X (EDX). O limite inferior de detecção ordem para o Cu(II) foi estimado como sendo de 0,1% em massa. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15- Percentagem de Cu nas amostras de Ormosil determinadas por EDX.

Amostras	Área					
	Área 1 %wt	%at	Área 2 %wt	%at	Área 3 %wt	%at
TAP1	0,12*	0,04*	0,05*	0,02*	0,03*	0,01*
TAP2	0,54	0,17	0,30*	0,10*	0,34*	0,10*
TABP3	0,51	0,17	0,62	0,19	0,54	0,18
TAP4	0,02*	0,01*	0,01*	0,00*	0,30*	0,10*
TABP5	0,23*	0,08*	0,50	0,16	0,12*	0,04*
TABP6	0,04*	0,01*	0,12*	0,04*	0,17*	0,05*
TABP7	0,07*	0,02*	0,05*	0,01*	0,38*	0,13*

4.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura

A MEV foi empregada para estudar a morfologia e o tamanho das partículas em função das diferentes concentrações dos organosilanos. A Figura 37 ilustra as partículas obtidas em três faixas de concentração TEOS:APTS, obtidos no planejamento fatorial pode-se observar que as partículas apresentam morfologia esférica sem aglomerados, razão de forma média das partículas.

Tabela 16- Valor da razão de forma obtido com a medida dos eixos das partículas na micrografia.

Código das amostras	Razão entre eixo maior e menor das partículas
TAP1	1
TAP2	0,9
TABP3	0,63
TAP4	0,96
TABP5	0,89
TABP6	0,75
TABP7	0,92

A tabela 17 contém o diâmetro médio das partículas e o desvio padrão para as três amostras com diferentes proporções de TEOS e APTS.

Observando as micrografias e os dados das Tabelas 17 e 18, pode-se notar que a razão molar entre TEOS:APTS, TEOS:APTS:BUTS influenciou significativamente na morfologia dos Ormosils.

Tabela 17- Diâmetro médio das partículas e desvio padrão de acordo com a razão molar.

Código das amostras	Razão molar TEOS:APTS	Diâmetr médio das partículas (nm)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
g-TAP1	4:6	158,33	11,63	7,35
h-TAP2	9,5:0,5	250,09	13,27	5,30
i-TAP4	6,75:3,25	182,05	24,2	16,18

Ao lado das micrografias está representado os histogramas, para todas as amostras TAP4 obteve-se elevados valores de desvio padrão relativo, assim, pode-se concluir que as partículas apresentam uma distribuição polidispersa de tamanhos se distanciando da distribuição monomodal desejada. Em oposição, amostra TAP2 foi obtida na forma de partículas com distribuição monomodal com diâmetro na faixa de 240 até 250 nm. Para a amostra TAP1 observa-se a predominância na faixa entre 150 e 170 nm, apresenta distribuição monomodal. A comprovação de uma distribuição normal de dados de diâmetro de partícula

foi feita pelo teste de normalidade de Shaphiro-Wilk ,e os resultados dos testes são listados na Tabela 18.

Tabela 18-Teste de normalidade

Shapiro-Wilk (S-W)				
	Df (n° amostra)	Estatística	Significância (valor- p)	Conclusão (Sig<0,05)
TAP1	110	0,987	0,456	Não rejeita a normalidade
TAP2	110	0,990	0,662	Não rejeita a normalidade
TAP4	121	0,955	$4,864 \times 10^{-4}$	Rejeita a normalidade

Figura 37- Micrografias eletrônicas obtidas por MEV dos ormosils com razão molar **g)**TAP1 (4 mmol TEOS: 6 mmol APTS), **h)** TAP2 (9,5 mmol:0,5 mmol) **i)**TAP4 (6,75 mmol:3,25 mmol).

Todas as outras formulações mostram um alto grau de aglomeração ou mesmo monólitos densos, como no caso do ormosil TABP3. A formação de monólitos é bastante incomum para sínteses realizadas em condições de catálise básica. As micrografias não deixam dúvida que com o aumento da fração molar de BUTS ocorre aglomeração e formação de monólitos. É importante salientar que até onde esta autora pode pesquisar na literatura, esta é a primeira vez que esta tendência é reportada. A seta ao lado das micrografias representa o aumento da concentração de BUTS de cima para baixo. Nas micrografias da Figura 39 é possível observar a predominância da morfologia lamelar, obtida pelo empilhamento de camadas, em relação aos esferoides.

As micrografias k e l correspondem as amostras TAPB5 (6,75:0,5:2,75) e TAPB6 (4:3,25:2,75), ambas apresentam a mesma concentração de BUTS, a fator determinante para a morfologia foi a razão molar do APTS:BUTS, na amostra TAPB5 a qual apresenta razão molar pequena entre os dois organosilanos, conseguimos observar interface entre as partículas fato que não é observado na amostra TAPB6, amostra que apresenta alta razão molar entre APTS:BUTS.

A micrografia m, corresponde à amostra m TAPB7 TEOS:APTS:BUTS (5,83 mmol:2,33mmol:1,83 mmol), observamos que a micrografia da amostra m representa um intermediário entre as micrografias das amostras k e l.

Na amostra TABP3 micrografia j observa-se a agregação de partículas formando microporos. Estes poros são formados pela união das partículas de maneira similar ao que ocorre no processo de gelatinização¹¹. Assim como na gelatinização, a agregação de partículas primárias é resultado das colisões ocasionadas pelo movimento Browniano. Ao se chocarem, estas partículas primárias podem iniciar um processo de agregação com outras partículas e devido a perda de coalescência se agregar na forma de “correntes” ou se manter unidos sem que ocorra fusão estando levemente unidos por uma interface gerando aglomerados. A menor concentração de APTS leva a uma queda na densidade de grupos $-NH_2$ na superfície da partícula primária, portanto, leva a uma menor densidade de carga na superfície. Isto porque os grupos amino funcionam como bases de Brønsted-Lowry e podem ser protonados pela água formando $-NH_3^+$. Com menor densidade de carga temos uma barreira menor para aglomeração em sistemas aquosos ou com líquidos próticos. Já o menor tamanho das partículas primárias com o aumento da concentração de APTS pode ser visto na figura 38 tabela 17 poderia ser explicado pela maior velocidade de hidrólise e heterocondensação pela presença de íons hidroxila gerados pela hidrólise da água pelo grupo amino. Aumentando

estas velocidades aumentamos a velocidade de formação (nucleação) das partículas primárias sem, no entanto, levar a um aumento da velocidade de crescimento das mesmas. Assim, é favorecido o aparecimento de muitas partículas primárias pequenas.

Figura 38- Micrografias eletrônicas obtidas por MEV dos ormosils com razão molar **j)**TABP3 TEOS:APTS:BUTS (4 mmol: 0,5 mmol:5,5 mmol), **k)** TABP5 (6,75 mmol:0,5 mmol:2,75 mmol), **l)**TABP6 (4 mmol,3,25 mmol:2,75 mmol), **m)** TABP7 (5,83 mmol:2,33mmol:1,83 mmol).

4.4.4 Fisissorção de Nitrogênio Molecular

A Figura 39 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K) para as amostras com TEOS e APTS. As amostras foram degaseificadas em vácuo a 120 °C por um período de aproximadamente 12 horas, usando o equipamento Micromeritics ASAP 2010.

Figura 39- Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura de nitrogênio líquido para as amostras, para as amostras contendo TEOS e APTS em diferentes faixas de concentração.

Figura 40- Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura de nitrogênio líquido para as amostras, para as amostras contendo TEOS, APTS e BUTS em diferentes faixas de concentração.

As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para todas as amostras como observado nas figuras 39 e 40 se assemelham com aquelas do tipo II, apresenta histerese do tipo I de acordo com a classificação da IUPAC significa que:

- a- Sólido Macroporoso;
- b- baixas pressões prevalece a formação de monocamadas das moléculas adsorvidas enquanto que a alta pressão prevalece a adsorção de multicamadas, aumentando a espessura da camada adsorvida até atingir a pressão de saturação⁶¹.
- c- Poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas.

A figura 40 exibe as isotermas de fisissorção de N₂ obtidas para os ormosils sem BuTS, amostras TAP1, TAP2 e TAP4. As isotermas são classificadas como isotermas do tipo II de acordo com a IUPAC⁶¹, o que caracteriza sólidos macroporosos e são muito semelhantes independente da razão molar de TEOS:APTS e TEOS:APTS:BUTS. Nesse tipo de isoterma ocorre a formação de histerese do tipo I no processo de dessorção de N₂, ou seja, as moléculas

do gás são adsorvidas na configuração de monocamadas em baixas pressões relativas ($< 0,3$). Tanto pelas isotermas quanto pelo valor de área superficial específica mostrado na Tabela 13 podemos ver que independente da razão molar entre o TEOS e o APTS obtém-se adsorventes com baixa capacidade de adsorção.

A adição do terceiro silano, BUTS, leva a um salto quantitativo na capacidade de sorção como mostram as isotermas na Figura 41. O ormosil TABP3 apresenta uma maior capacidade de adsorção de N_2 em função da sua maior área superficial específica, como pode ser observado na Tabela 19. Este ormosil apresenta a maior fração molar de BuTS de todos os ormosils testados neste trabalho. A respeito do aumento da capacidade de adsorção em função da maior área superficial, o perfil das isotermas não se altera. O motivo pelo qual a concentração de BUTS parece direcionar um aumento da porosidade do material foge do escopo deste trabalho e será motivo de estudos posteriores pelo grupo.

Tabela 19- Parâmetros texturais das amostras obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.

Amostras	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_P (cm^3/g)$
TAP1	9.7164	0.024299
TAP2	11.0181	0.021690
TABP3	196.1614	0.693426
TAP4	13.8094	0.030843
TABP5	69.6827	0.140689
TABP6	39.0671	0.094297
TABP7	34.8145	0.068355

As curvas de distribuição de tamanho de poros foram determinadas pela equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos⁶⁶. A Figura 41 mostra a distribuição de poros das amostras contendo apenas TEOS e APTS.

Figura 41-Curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras com TEOS e APTS.

As curvas de distribuição do tamanho de poros para as amostras TAP1 e TAP4 apresentam uma distribuição não completamente homogênea, porém segundo a figura a cima pode-se dizer que a classe de poros mais presente nessas amostras é a classe por volta de 100nm. Observa-se que essas amostras apresentam distribuição de tamanho de poros similares, dada a quase sobreposição de suas curvas as quais possuem quantidades próximas de TEOS. A amostra TAP2 apresenta uma distribuição de poros semelhante às amostras TAP1 e TAP4, porém, devido à maior quantidade de TEOS e uma possível aglomeração a quantidade de poros se mostrou menor que as apresentadas pelas amostras TAP1 e TAP4.

Estes comportamentos podem melhores estudados em trabalhos futuros através de análises de micro- e nanoestrutura por microscopia eletrônica de transmissão e/ou espalhamento de raios X em baixo ângulo.

Figura 42- Curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras com TEOS, APTS e BUTS.

Quando se compara os dois blocos de amostras com apenas dois organosilanos TEOS e APTS observamos que estas amostras apresentam área superficial e volume de poros inferior das amostras com os três organosilanos TEOS, APTS e BUTS. Todas as amostras contendo três organosilanos, apresentam variadas classes de poros. Analisando as amostras TABP3 e TABP6, podemos observar apresentam uma maior quantidade de poros em torno de 60nm. O limite do equipamento não nos permite observar se existem classes de poros maiores que 100nm. Ao que tudo indica pelo comportamento da curva, é possível que a amostra TABP3 possua classes de poros maiores que 100nm, o que também poderá ser averiguado em trabalhos futuros através de análises com porosímetro de mercúrio. Ao observarmos a curva da amostra TABP7 pode-se observar que a mesma também possui diferentes classes de poros e também que possui uma maior quantidade de poros em torno de 100nm. Para essa amostra também existe a possibilidade de encontrarmos classes de poros maiores que 100 nm. Analisando a curva da amostra TABP5, pode-se notar também um material com diferentes classes de poros, mas que por sua vez tem sua maior expressão em torno de 30 nm. Ainda analisando a curva obtida para amostra TABP5 podemos concluir também que além desse ser

um material com diferentes classes de poros, o mesmo apresenta grande quantidade de poros de diferentes tamanhos, o que nos leva a compreender o porquê do volume de poros ser elevado como mostrado na tabela a cima.

As amostras com maior razão APTS/BUTS apresentam maior área superficial quando comparadas as amostras que não possuem BUTS e consequentemente maior volume de poros. Destaca-se a amostra TABP3 que como observado na tabela possui a maior área superficial e maior volume de poros, endossando a discussão que fizemos a cima sobre conter classes de poros maiores que 100 nm.

4.4.5 Estudo da distribuição de Íons Cu^{2+} por RPE

Com o objetivo de caracterizar a distribuição de grupos aminas na superfície de partículas de ormosil modificados pela introdução de tais grupos, assumiu-se dois protocolos: 1) proporção variável de APTS (grupos aminas) em relação ao TEOS e 2) inclusão de grupos nitrilas, a fim de que desempenhem o papel de diluir os grupos aminas, ou seja, para que funcionem como espaçadores. Assumindo-se que os íons de cobre II apresentem maior afinidade pelos grupos aminas, as nitrilas teriam o papel de propiciar ligações individuais nos íons de cobre em oposição à formação de quelatos.

As medidas de RPE foram feitas à temperatura ambiente (300K). Através dessa medida, identificou-se o íon paramagnético de spin eletrônico $S=1/2$, Cu(II) , coordenado pelos átomos diamagnéticos de oxigênio e nitrogênio, sendo este último do grupo amina do organosilano APTS ancorado à superfície de sílica gel. Pode-se notar que os resultados se tratam de espectros de pontos de sistemas de spin eletrônico $S=1/2$ com simetria axial em que $g_x \sim g_y \neq g_z$. Nos espectros, observa-se ainda o desdobramento da ressonância na direção paralela correspondente a interação hiperfina com os núcleos de cobre, cujo spin nuclear é $I=3/2$. A ressonância correspondente à direção paralela possibilita medir os parâmetros magnéticos $g_{\parallel}$ e $A_{\parallel}$ com precisão. Na parte perpendicular, pode-se obter $g_{\perp}$ mas o desdobramento hiperfino nessa direção é muito pequeno de modo que observa-se apenas uma linha e não quatro como na direção paralela.

Figura 43- Espectros de EPR em 9,5 GHz de Cu^{2+} . Amostras contendo TEOS e APTS, a)TAP1, b)TAP2 , c) TAP4

As amostras contendo grupos funcionais aminas em concentrações crescentes definidas em termos das razões molares das formulações para a obtenção dos organo-ormosils foram TAP2 (APTS:TEOS = 0,5:9,5), TAP4 (APTS:TEOS = 3,25:6,75) e TAP1 (APTS:TEOS = 4:6), correspondendo a uma densidade de grupos amina crescente na superfície das partículas de ormosil. Os espectros de RPE de Cu^{2+} , Figura 43, indicam que houve um aumento da intensidade nos espectros de RPE em função da quantidade de aminas. A figura 45 estão representadas as áreas relativas obtidas pela dupla integração dos espectros de RPE ilustrando o aumento da concentração de cobre na superfície das partículas de ormosil em função da quantidade relativa de grupos aminas.

O perfil espectral indica que houve, de forma inequívoca (pois as amostras foram lavadas por 3x com o intuito de garantir que qualquer cobre adsorvido fracamente fosse lixiviado), a coordenação do cobre, observando-se a quebra da simetria octaédrica do íon $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Os espectros são caracterizados pela presença de componentes g_x , g_y e g_z . Identificamos as componentes $g_x \sim g_y$ como g paralelo ($g_x \sim g_y = g_{\parallel}$) e g_z como g perpendicular

(g_I). A componente de g paralelo desdobra-se em quatro componentes devido ao acoplamento hiperfino. Os valores das componentes de g e das constantes de acoplamento hiperfinas serão calculados por meio de ajustes com o modelo teórico apresentado no capítulo seguinte.

Figura 44- Área total relativa dos espectros em 9,5 GHz de Cu²⁺ em função da proporção de Razão molar entre o APTS e o TEOS. Amostras contendo TEOS e APTS, a) TAP1 b) TAP2 c) TAP4.

A fim de se comparar as possíveis formas de ligação, estão apresentados na figura 46 os respectivos espectros normalizados. Nota-se que os espectros são muito semelhantes, com algumas particularidades que podem ser melhor observadas na derivada dos espectros (figura 47). Na região correspondente às componentes perpendiculares dos tensores g os espectros de RPE de Cu²⁺ das amostras TAP2 e TAP4 apresentam inflexões em 3144 e 3211 G, respectivamente. A amostra TAP4 apresenta ligeiro deslocamento dos pontos de inflexões, respectivamente 3151 e 3214 G. Entretanto para a primeira componente nas amostras TAP1 (3144 G) e TAP4 (3151 G), as quais foram preparadas a partir de imersão em soluções com maior concentração de íons cobre há um desdobramento, sendo no espectro de TAP4 mais acentuado o referido desdobramento. Pode-se estabelecer duas hipóteses. Se ocorresse a coordenação do cobre(II) com uma única amina, a proposição seria que haveriam sítios distintos, assumindo-se uma simetria perfeitamente axial, ou seja, as duas componentes perpendiculares do tensor g seriam equivalentes. Se a coordenação ocorresse com o envolvimento de mais grupos aminas para cada íon de cobre, uma anisotropia seria observada

também nas duas contribuições perpendiculares.

A diferença no espectro para esta amostra é indicativa de que o cobre se coordenou de forma mais uniforme em sítios específicos quando usado em baixa concentração (0,24% de cobre) no preparo da amostra. A baixa concentração de cobre empregada favorece a coordenação do cobre a sítios de maior afinidade. Sítios com afinidades distintas, podem ser os grupos silanóis. Os resultados da Figura 45 indicam que os sítios importantes envolvem os grupos amins.

Figura 45- Espectros normalizados em 9,5 GHz de Cu^{2+} . Amostras contendo TEOS e APTS, a) TAP1 b) TAP2 c) TAP4.

Figura 46-Derivadas dos espectros normalizados de EPR em 9,5 GHz de Cu^{2+} . Amostras com TEOS e APTS: a)TAP1 b)TAP2 C) TAP4. Inserto: expansão entre 3040 a 3355 Gauss.

Figura 47-Espectros de EPR em 9,5 GHz de Cu^{2+} . Amostras contendo TEOS, APTS e BUTS: a) TABP3, b) TABP6 e c) TABP7.

Na Figura 48 estão apresentados os espectros das amostras preparadas pela combinação de TEOS, APTS e BUTS identificadas pelas designações TABP3, TABP6 e TABP7. Os espectros seguem o mesmo padrão observado para as amostras de ormosil contendo apenas APTS. A figura 49 apresenta as derivadas dos respectivos espectros das amostras TABP3, TABP6 e TABP7. Os gráficos corroboram a ausência de diferenças significativas nos espectros, excetuando-se as diferenças nas intensidades nos espectros. Não se estabeleceu nenhuma correlação com as quantidades relativas de APTS e BUTS.

Novamente pode-se assumir ou uma simetria cilíndrica (axial) (equivalências entre as componentes perpendiculares do tensor g , considerando-se a contribuição de ligações em sítios distintos ou a formação de quelatos, assumindo-se então a anisotropia nas componentes principais do tensor g .

Para estabelecer um modelo de interação do cobre com os diferentes tipo de ormosil, os parâmetros dos espectros de RPE serão discernidos por simulações de espectros, em princípio, assumindo-se a contribuição da presença de dois tipos de sítios de coordenação monodentado.

Figura 48- Derivadas dos Espectros de EPR em 9,7 GHz de Cu^{2+} . Amostras com TEOS, APTS e BUTS: TABP3, TABP6 e TABP7.

4.4.6 Análise dos espectros de RPE

A análise dos espectros para se determinar os parâmetros espectrais baseou-se no Hamiltoniano de Spin empregando-se o *Easyspin*.

$$\mathbf{H} = \beta g_{II} B_{0,z} S_z + \beta g_I (B_{0,x} S_x + B_{0,y} S_y) + A_{II} I_z S_z + A_I (I_x S_x + I_y S_y) \quad (27)$$

Hamiltoniano de Spin eletrônico.

Nem todas as simulações produziram resultados satisfatórios, contudo, as amostras que retornaram resultados confiáveis foram

TAP1, TAPB3, TAPB3, TABP4, TABP6 e TABP7. A principal limitação para se aplicar o método é a qualidade dos dados, que em geral para amostras com baixas concentrações da espécie paramagnética apresentaram uma baixa relação entre a intensidade do sinal e o nível de ruído dificultando a obtenção de um ajuste confiável.

Para exemplificar o resultado obtido no procedimento de simulação numérica a figura 48 contém o espectro experimental da amostra TAP1 e o espectro simulado. As demais simulações estão coletadas no anexo ao final da dissertação. A simulação e o espectro experimental apresentaram uma correlação 0,99795 de Pearson que realiza a comparação entre dois conjuntos de valores. Os dados espectrais, valores das componentes principais do tensor g e das respectivas constantes de acoplamento hiperfino, estão relacionados na Tabela 20.

Figura 49- Espectro de RPE em 9,5 GHz. Amostra TAP1. Simulação numérica empregando EasySpin.

5 CONCLUSÃO

- ✓ A concentração molar dos silanos interfere diretamente na morfologia do material. Pós esféricos de ormosils não podem ser obtidos para amostras contendo alto teor de BUTS e apenas numa faixa estreita de razão molar APTS:TEOS. Assim, muito embora, a metodologia one-pot seja de grande valia por reduzir o número de etapas, ela não pode ser usada em qualquer faixa de razão molar.
- ✓ Monolitos micrométricos de razoável área superficial específica com boa capacidade de adsorção de metais podem ser obtidos com razão molar APTS:BUTS baixa.
- ✓ Os materiais obtidos por esta metodologia one-pot apresentam uma distribuição hierárquica de poros privilegiando a região de poros acima de 50 nm.
- ✓ Para as amostras com APTS:TEOS, com o aumento da razão molar de APTS:TEOS, aumenta a adsorção de Cobre na superfície da sílica, fato que não é observado nas amostras com TEOS:APTS:BUTS.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Recuperação de cobre(II), os ormosils podem ser utilizados na hidrometalurgia, ressaltar que os mesmo sítios de adsorção utilizado para o Cobre podem ser utilizados também para adsorção de CO_2 .
- ✓ eletrodeposição em placas de plástico para confecção de placas-mãe de circuitos integrados, neste caso a remoção do cobre de águas residuais é interessante para poder re-aproveitar, e recuperação de cobre destas placas após o descarte (gestão de resíduos sólidos)
- ✓ eliminação de Cobre (II) de bebidas destiladas em alambiques, bem como de etanol hidratado produzido nas usinas de açúcar e álcool.
- ✓ processos hidrometalurgicos em minas com rochas contendo baixo teor de Cu.
- ✓ A Figura 50 apresenta resultado preliminar de adsorção de CO_2 do material.

Figura 50- Gráfico isoterma de adsorção amostra TA2.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ JUNG, C. Y. et al. One-pot synthesis and surface modifications of organically modified silica (ORMOSIL) particles having multiple functional groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, n. 1, p. 67–73, 2012.
- ² HAGHSERESHT, F. et al. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 42, p. 10935–10943, 2002.
- ³ SING, K. S. W. et al. International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis reportins prhysisoption data for gas/ solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.
- ⁴ AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. The use of organofuntionalized silica gel as sequestrating agent for metals. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496–503, 2000.
- ⁵ STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.
- ⁶ HEIN, J. E.; FOKIN, V. V. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides. **Chem Soc Rev**, v. 39, n. 4, p. 1302–1315, 2010.
- ⁷ YOSHITAKE, H. Design of functionalization and structural analysis of organically-modified siliceous oxides with periodic structures for the development of sorbents for hazardous substances. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 22, p. 4537, 2010.
- ⁸ WRIGHT, J. D. e. N.A. J. M. SOMMERDIJK. **Sol-gel materials:chemistry and applications**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers. 2001, 125p.
- ⁹ HIRATSUKA,T.S.;SANTILLI,C.V.;PULCINELLU,S.H.Processo sol-gel uma visão físico-química. **Química Nova**,v.18,n.2,p.171,1995.
- ¹⁰ RAMAHAM,M.N.**Sol-gel processing. In:Ceramic Processing and sintering**. 2^a edição. Boca Raton, E.U.A: Taylor & Francis.cap.5,p. 316-318,2003.
- ¹¹ BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing**. Boston; London:Academic Press. 1990. 908 p.
- ¹² GARDÊNIA, M.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânio-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organosilanos. **Química Nova**. v. 26, n. 5, p. 699–707, 2003.
- ¹³ LIVAGE, J. The Sol-Gel Route to Advanced Materials. **Materials Science Forum**, v. 152–153, p. 43–54, 1994.

- ¹⁴ José, N.M.; Sanchez De Almeida Prado, L.A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.
- ¹⁵ HENCH, L. L., VASCONCELOS, W. Gel–silica science. **Annual Review of Materials Science**, 20, p. 269–98, 1990.
- ¹⁶ Benvenuti, E. V.; Moro, C.C.; et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.
- ¹⁷ SANCHEZ, C.; SHEA, K. J.; KITAGAWA, S. Recent progress in hybrid materials science. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 2, p. 471–472, 2011.
- ¹⁸ BURNEAU, A.; CARTERET, C. Near infrared and abinitio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica. **Physical Chemical**, v. 2, p. 3217–3226, 2000.
- ¹⁹ KAMIYA, H.; MITSUI, M.; et al. Influence of particle diameter on surface silanol structure, hydration forces, and aggregation behavior of alkoxide-derived silica particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 2, p. 287–293, 2000.
- ²⁰ GALLAS, J.P.; GROUPEL, J.M.; VIMONT, A.; LAVALLEY, G.B.; GILSON, J.P.; MISERQUE, O. Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and in-Situ Thermogravimetry. **Langmuir**, 25(10), 5825–5834, 2009.
- ²¹ VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- ²² AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. The use of organofunctionalized silica gel as sequestering agent for metals. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496–503, 2000.
- ²³ YOSHITAKE, H. Design of functionalization and structural analysis of organically-modified siliceous oxides with periodic structures for the development of sorbents for hazardous substances. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 22, p. 4537, 2010.
- ²⁴ IAMAMOTO, M.S.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of metal ions from aqueous and ethanol solutions by silica gel functionalized with pyridinium ions. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 129, n. 1, p. 162–165, 1989.
- ²⁵ Polanyi OF Gases . a General Survey and Some. In: 1930. In: [s.l: s.n.].
- ²⁶ MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. Vogel: análise inorgânica quantitativa. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p.
- ²⁷ BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. Química analítica quantitativa. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1979. 250 p.
- ²⁸ SILVA, A. L. P. et al. Organofunctionalized silica gel as a support for lipase. **Journal of**

Non-Crystalline Solids, v. 376, p. 139–144, 2013.

²⁹RODRIGUES-FILHO, U.P.; GUSHIKEM, Y.; FUJIWARA, F.Y.; STADLER, E.; DRAGO, V. Pentacyanoferrates(II) on the surface of organomodified silica gel: the matrix effect. **Structural Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 129-133, 1994.

³⁰SINGH, R.S.K.; KASHYAP, B.; et al. Nicotinic acid functionalized organomodified silica as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of benzoyl fumarate. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 49, p. 6687–6690, 2013.

³¹SOARES, V.S.; VIEIRA, E.G.; DIAS, F.L.N.; SILVA, N.C.; ROSA, A.H. Study of adsorption and preconcentration by using a new silica organomodified with [3-(2,2'-dipyridylamine)propyl] groups. **J. Sep. Sci**, 36, 817–825, 2013.

³²CARAVAJAL, G. S.; LEYDEN, D. E.; QUINTING, G.R.; MACIEL, G.E. Structural Characterization of (3-Aminopropyl)triethoxysilane-Modified Silica by Silicon-29 and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Anal. **Chem**, v.60, p.1776-1786, 1988.

³³BOHMLER, J.; PONCHE, A.; ANSELME, K.; PLOUX, L. Self-Assembled Molecular Platforms for Bacteria/Material Biointerface Studies: Importance to Control Functional Group Accessibility. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 5, p. 10478–10488, 2013.

³⁴SANO, W.; OCHI, J.; DOMICIANO, J. Magnetic-dipolar- and isotropic-exchange-interaction study of Ni^{2+} pairs by EPR in $\text{Ni}:\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **Physical Review B**, v.53, n.6, p.3436-3439, 1996.

³⁵STEINHOFF, H. J. et al. Determination of interspin distances between spin labels attached to insulin: comparison of electron paramagnetic resonance data with the X-ray structure. **Biophysical Journal**, v.73, n. 6, p. 3287-3298, 1997.

³⁶GARCIA, J.; BENFATTO, M.; NATOLI, C.R.; BIANCONI, A.; FONTAINE, A.; TOLENTINO, H. The quantitative Jahn-Teller distortion of the Cu^{2+} site in aqueous solution by XANES spectroscopy. **Chemical Physics**, 132, 295-307, 1989.

³⁷S. F. A. Kettle. Molecular orbital theory of transition metal complexes IN **Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach**. Springer Berlin Heidelberg. p 95-120. 1996

³⁸MUNTE, Cláudia Elisabeth. **Caracterização molecular de espectros de EPR do composto monocristalino $[\text{CuBr}_2(\text{fdmp}2)]$** . 1995. Dissertação (Mestrado em Física); Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 1995.

³⁹ISTVÁN, F. Kinetics and mechanism of complex formation reactions of ammonia and

methylamine with copper(II) complexes in aqueous solution. **J. Chem. Soc., Dalton Trans**, p.1355-1358 .1994.

⁴⁰ BODIE, E, D.; DARL, H, M, D.; JOHN, J, A. **Concepts and Models of Inorganic Chemistry**, 3ed. Wiley: Nova Iorque, p.1024.1994.

⁴¹ GARCIA, J.; BENFATTO, M.; NATOLI, C, R .; BIANCONI, A.; FONTAINE, A .; TOLENTINO, H. The quantitative Jahn-Teller distortion of the Cu^{2+} site in aqueous solution by XANES spectroscopy. **Chemical Physics**, p. 295-307.1989.

⁴² FRANK, P.; BENFATTO, M.; QAYYAM, M.; HEDMAN, B.; HODGSON, K, O. A high-resolution XAS study of aqueous Cu(II) in liquid and frozen solutions: Pyramidal, polymorphic, and non-centrosymmetric. **Journal Chemistry Physical**, p.142.2015.

⁴³ PILBROW, J. R. **Transition ion electron paramagnetic resonance**. Oxford: Oxford University Press, 1990

⁴⁴ RODRIGUES FILHO, U. P.; GUSHIKEM, Y. ; FUJIWARA, F. Y. ; STADLER, E. ; DRAGO, V. Pentacyanoferrates(II) on the surface of organo-modified silica gel: the matrix effect. **Structural Chemistry**, v.5, n.2, p.129-133, 1994.

⁴⁵ MACARTNET, D, H. Progress in Inorganic Chemistry, p. 11-151, 1988.

⁴⁶ ORTON, J. W. **Electron paramagnetic resonance: an introduction to transition group ions in crystals**. New York: Gordon and Breach, 1969.

⁴⁷ MORIN, G.; BONNIN, D. Modeling EPR powder spectra using numerical diagonalization of the spin hamiltonian. **J. Magn. Resonance.**, v. 136, n. 2, p. 176–199, 1999.

⁴⁸ DRAGO, R. R. Physical methods for chemists. 2. ed. Ft. Worth: Saunders College Publishing, 750 p.1992.

⁴⁹ WELL, J, A, BOLTON, J, R.; Electron paramagnetic resonance. 2007.

⁵⁰ ELZA, I.; ANDROTTI, S.; GUSHIKEN, Y. Adsorption and Structure of Metal Ion Complexes with Piperazine Groups Grafted on Silica Gel Surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 142, No. 1, March 1, 97-102, 1991.

⁵¹ DIAS F, N, L.; GUSHIKEN, Y.; FRANCO, D, W.; SCHUTZ, M, S.; VASCONSELLOS, C, G. Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 141, 181–187, 1998.

⁵² GRIGOROPOULOU, G. et al. Structure-Catalytic Function Relationship of SiO_2 - Immobilized Mononuclear Cu Complexes : An EPR Study. **Society**, n. 5, p. 10407–10418, 2007.

- ⁵³ STOLL, S.; SCHWEIGER, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **J Magn Reson**, p. 178:42–55, 2006.
- ⁵⁴ STOLL, S.; SCHWEIGER, A.. An adaptive method for computing resonance fields for continuous-wave EPR spectra. **Chem Phys Lett**, p.380:464–470, 2003.
- ⁵⁵ WEIL, J, A. The analysis of large hyperfine splittings in paramagnetic resonance spectroscopy. **J Magn Reson**. v.4, p.394–399., 1971.
- ⁵⁶ LEOTTI, V. B; BIRCK, A., R; RIBOLDI, J. Comparação dos Testes de Aderência à Normalidade Kolmogorov-smirnov, Anderson-Darling, Cramer-Von Mises e Shapiro-Wilk por Simulação. In: SIMPÓSIO DE ESTATÍSTICA APLICADA À EXPERIMENTAÇÃO AGRONÔMICA, 11.; REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 50., 2005, Londrina. Anais..Londrina: editora, 2005. p. x-y.
- ⁵⁷ ÖZTUNA, D.; ELHAN, A, H.; TÜCCAR, E. Investigation of Four Different Normality Tests in Terms of Type 1 Error Rate and Power under Different Distributions. **Journal of Medicine Cincinnati**. v. 36, n. 3, p. 171–176, 2006.
- ⁵⁸ CIRILO, M. A.; FERREIRA, D, F. Extensão do Teste para Normalidade Univariado Baseado no Coeficiente de Correlação Quantil- Quantil para o Caso Multivariado. **Revista de Matemática e Estatística**, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 67–84, 2003.
- ⁵⁹ SHAPIRO, S, S.; WILK, M, B. Wilk . An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). Biometrika Trust, London, v. 52, p. 591–609. 1965.
- ⁶⁰ SCHMAL, M. Catálise heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, p.358. 2011.
- ⁶¹ LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B., **Catalysis Today**, v.41, p. 207-219, 1998.
- ⁶² SHAW, D. J. **Introduction to Colloid & Surface Chemistry**. 4. ed. Oxford: Butterworth Heinemann. p. 320. 1996.
- ⁶³ GREGG, S. J. E.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. London: Academic Press, p.303. 1982.
- ⁶⁴ SING, K., Colloids and Surfaces, v. 9, p. 187-188. 2001.
- ⁶⁵ BRUNNAUER, S., EMMET, P. H., **Journal American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- ⁶⁶ BRUNNAUER, S., **The adsorption of gases and vapors**, University press, 1945.
- ⁶⁶ HARKINS, W.D., JURA, G., **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1362 - 1366, 1944.
- ⁶⁷ PERISSINOTTO, A, P. Características Estruturais de Aerogéis Hidrofílicos e Hidrofóbicos de

Sílica Modificados com Dodecil Sulfato de Sódio.2016.Dissertação (mestrado) Universidade Estadual Paulista-Júlio de Mesquita Filho.Rio Claro.2016

⁶⁸CRAIEVICH, A., In: Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Ed. SAKKA, S., v. 2, capítulo 8, p. 178, Kluwer: Dordrech, 2005.

Apêndices

Figura 51-Componentes Gaussianos obtidos pelo ajuste de curvas dos espectros de absorção na região do infravermelho da amostra TABP3 na região de $2200\text{-}2320\text{ cm}^{-1}$.

Figura 52-Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP1.

Figura 53-Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP3.

Figura 54- Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP4.

Figura 55- Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP6.

Figura 56- Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra TAP7.

Branco Somente sílica (SiO₂)**Figura 57-** Espectro de EPR amostra de sílica apenas com TEOS.