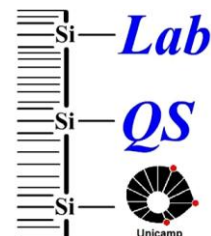




**Universidade Estadual de Campinas**

*Instituto de Química*

*Departamento de Química Inorgânica*



**Síntese, Caracterização e Aplicação de Novos  
Adsorventes Obtidos a Partir da Modificação de Sílicas  
Mesoporosas**

*Dissertação de Mestrado*

*Natália Fattori*

*Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem*

Campinas, 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

F269s      Fattori, Natália.  
Síntese, caracterização e aplicação de novos  
adsorventes obtidos a partir da modificação de sílicas  
mesoporosas / Natália Fattori. -- Campinas, SP: [s.n],  
2011.

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem.

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Sílicas mesoporosas. 2. Adsorção. 3. Purificação  
de etanol. 4. 4,4'-bipiridina. I. Gushikem, Yoshitaka.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de  
Química. III. Título.

**Título em inglês:** Synthesis, characterization and application of new adsorbents materials obtained from chemically modified mesoporous silicas

**Palavras-chaves em inglês:** Mesoporous silicas, Adsorption, 4,4'-bipyridine, Ethanol purification

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestrado em Química na área de Química Inorgânica

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem (orientador), Profa. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira (IQ-USP-SP), Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 21/07/2011

*Dedico este trabalho...*

*Aos meus pais, Margarete e Cláudio, e aos meus  
irmãos, Gabriela e Junior, por todos os momentos que  
passamos juntos. À minha tia Andréa e à Natália, por  
toda ajuda e paciência.*

# Agradecimentos

Ao *Professor Yoshitaka Gushikem*, pela orientação, carinho e amizade durante todos esses anos de convívio.

À *Camila M. Maroneze* por toda ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho e por toda experiência e conhecimento transmitido. Acima de tudo, obrigada pela amizade e as palhaçadas no laboratório, tornando nossa rotina de trabalho muito agradável.

À minha amiga e sempre “mãezinha” *Hérica A. Magosso*, pela ajuda, carinho e amizade, desde meus primeiros dias no laboratório. Por tudo que me ensinou, na vida profissional e pessoal.

À *Querida Mirian Paula* e à *Sônia*, pelas conversas reconfortantes e por toda ajuda durante tempos muito difíceis. Sem esquecer, claro, dos momentos alegres e das boas risadas que demos juntas.

Aos amigos do grupo, *Lucas, Abdur e Thiago*, e também a todos os colegas do laboratório.

Aos *Professores, Técnicos e Funcionários* do Instituto de Química da Unicamp, e em especial, à *Alice* pelo auxílio e colaboração.



Aos meus pais, *Margarete* e *Cláudio*, aos meus irmãos, *Gabriela* e *Junior*, ao *Sérgio*, à *Simone* e às minhas avós, *Teresa* e *Duília*, e a todos os familiares que de alguma forma contribuíram para a minha formação. Agradeço por toda ajuda, carinho, paciência e dedicação, em todos os momentos da minha vida.

À *Natália*, pela paciência e ajuda durante os últimos anos, pelo carinho e companhia, e os ótimos momentos que passamos juntas. À *Adélia* e à *Renata*, minha segunda família, sempre me apoiando e ajudando.

À *tia Andréa*, pelo incentivo e ajuda para que eu pudesse começar essa jornada, e por sempre estar pronta para me ajudar. Sempre uma pessoa muito especial.

Aos amigos que conheci durante de graduação, *Andréa*, *Vanessa* e *Thiago*, por todos os anos juntos durante essa etapa tão importante nas nossas vidas.

Aos meus filhotes *Tico* e *Nina*, pela companhia, carinho e amor.

À **FAPESP**, pelo financiamento deste trabalho.

# Curriculum Vitae

---

## **Dados pessoais**

**Nome:** Natália Fattori

**Data de Nascimento:** 25/10/1985

**Local de Nascimento:** Bragança Paulista, São Paulo – Brasil

---

## **Formação Acadêmica**

**03/2010 – 07/2011**

### **Mestrado em Química Inorgânica**

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP  
Campinas – SP/Brasil

Título: Síntese, caracterização e aplicação de novos adsorventes obtidos a partir da modificação de sílicas mesoporosas.

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Apoio: FAPESP

**03/2004 – 12/2009**

### **Bacharelado em Química**

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP  
Campinas – SP/Brasil

**09/2007 – 06/2009**

### **Intercâmbio Universitário**

École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) - Paris, França

Bolsa: CAPES/Brafitec

## **Experiência Profissional**

### **1. Estágios**

**03/2011** – Estágio financiado pela FAPESP, realizado junto ao Departamento de Físico-química da National Kharkiv University, Kharkiv, Ucrânia, e apresentação de seminário sobre o trabalho desenvolvido durante o mestrado.

**03/2008 – 06/2009** – Estágio industrial desenvolvido na empresa Agfa Gevaert (Graphics Division), Antuérpia, Bélgica. Título: Estudo de camadas de óxido de alumínio (nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em substratos de alumínio para aplicação em placas de impressão gráfica. Supervisores: Paola Campestri e Jens Lenaerts.

**10/2007** – Estágio vinculado ao programa de intercâmbio desenvolvido junto ao Grupo de Química de Materiais da Universidade René Diderot, Paris, França. Título: Síntese de nanopartículas de óxido de zinco e cobalto à forte anisotropia magnética-cristalina. Caracterização morfológica, estrutural e magnética.

**03/2005 – 07/2007** – Desenvolvimento de um projeto de Iniciação Científica no Laboratório de Química de Superfície, Instituto de Química, Unicamp. Título: Preparação e propriedades de novos polímeros ânion trocadores n-propil(3-metilpiridínio)silsesquioxano e n-propil(4-metilpiridínio)silsesquioxano. Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem. Bolsista CNPq.

## 2. Monitorias

**08/2010 – 12/2010** – Programa de Estágio Docente (PED) realizado junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, na disciplina QF-331 (Físico-Química Teórica).

**08/2009 – 12/2009** – Programa de Auxiliar Didático (PAD) realizado junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, nas disciplinas QG-100 e QG-109 (Química Geral Experimental).

---

## Produção científica

### 1. Artigos publicados e submetidos

Magosso, H. A.; Fattori, N.; Kholin Y. V.; Gushikem, Y.; “Adsorption of metal ions on novel 3-*n*-propyl (methylpyridinium) silsesquioxane chloride polymers surface. Study of heterogeneous equilibrium at the solid-solution interface”, *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 744

Fattori, N.; Maroneze, C. M.; Magosso, H. A.; Nakagaki, S.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y.; “Synthesis and characterization of SBA-15 chemically modified by post-grafting with 4,4'-bipyridine alkoxysilane derivatives and application as practical adsorbent for CuCl<sub>2</sub> from ethanol solution”, *Dalton Transactions* (Submetido).

## **2. Patente**

Autores: Hérica Aparecida Magosso, Natalia Fattori e Yoshitaka Gushikem

Titulo: “Polímero Adsorvente, Processo de Obtenção de Polímero Adsorvente e Uso de Polímero Adsorvente para Retirar Íons de Soluções Alcoólicas”

PI0703801-1A2

## **3. Trabalhos apresentados em congressos**

Fattori, N.; Maroneze C.M.; Gushikem, Y.; “The effect of the porous structure on the organofunctionalization and adsorbent properties of hybrid mesoporous silica supports based on 4,4'-bipyridine” Hybrid Materials 2011, 2011, Estrasburgo, França.

Magosso, H.A.; Fattori, N.; Kholin Y. V.; Gushikem, Y.; “Metal halides adsorption on the 3-n-propyl(methylpyridinium) silsesquioxane chloride polymers” XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry / I Latin American on Biological Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu, Brasil

Magosso, H.A.; Fattori, N.; Gushikem, Y.; Kholin Y. V.; “Aplicação do polieletrólito cloreto de 3-n-propil(3-metilpiridínio) silsesquioxano para adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de solução etanólica” 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, Brasil

Fattori, N.; Magosso, H.A.; Gushikem, Y.; “Estrutura e propriedades do polímero cloreto de n-propil(metilpiridínio) silsesquioxano obtido pelo método sol-gel” 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia, Brasil

Magosso, H.A.; Fattori, N.; Gushikem, Y.; “Synthesis and characterization of the new ion exchangers 3-n-propyl(3-methylpyridinium) and 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane polymers.” 7th International Congress of the Solid State Chemistry, 2006, Pardubice, Republica Tcheca

## RESUMO

### **Síntese, Caracterização e Aplicação de Novos adsorventes Obtidos a Partir da Modificação de Sílicas Mesoporosas**

O presente trabalho descreve a preparação e caracterização de novos materiais adsorventes obtidos a partir da modificação química de dois diferentes substratos mesoporosos: uma sílica mesoporosa constituída de uma estrutura porosa altamente ordenada e uniforme, composta de poros ou canais cilíndricos dispostos paralelamente e empacotados em arranjo hexagonal (SBA-15), e uma sílica mesoporosa caracterizada por uma rede desordenada de poros, de tamanho e forma variados, distribuídos e interconectados aleatoriamente ao longo da estrutura porosa (SMD).

Os dois substratos mesoporosos foram modificados com dois diferentes agentes funcionalizantes derivados da molécula 4,4'-bipiridina, imobilizados sobre a superfície da sílica tanto na forma monossubstituída ( $\text{Bipy}^+$ ), como na forma dissustituída ( $\text{Bipy}^{2+}$ ).

A eficiência dos materiais obtidos como adsorventes de íons cobre (II) em solução etanólica foi testada, visando à utilização destas matrizes na purificação de etanol combustível. Os valores de capacidade efetiva de adsorção e constantes de equilíbrio heterogêneo foram obtidos.

O processo de adsorção de  $\text{CuCl}_2$  ocorre na interface sólido-solução pela formação de complexos aniônicos de cobre ( $\text{CuCl}_4^{2-}$  e  $\text{CuCl}_3^-$ ), que agem como contra-íons dos cátions bipiridínio ( $\text{Bipy}^+$  e  $\text{Bipy}^{2+}$ ). Os valores das constantes de equilíbrio heterogêneo obtidos expressam a habilidade dos

materiais em reter os complexos aniônicos de cobre na superfície, pela interações com o grupo orgânico 4,4'-bipiridínio.



## ABSTRACT

### **Synthesis, Characterization and Application of New Adsorbents Materials Obtained from Chemically Modified Mesoporous Silicas**

This work describes the preparation and characterization of new adsorbent materials obtained from two different chemically modified substrates: i) a mesoporous silica constituted by a highly ordered and uniform porous framework, with parallel cylindrical pore channels packed in a hexagonal array (SBA-15), ii) a mesoporous silica characterized by a disordered porous framework, with non-uniform size and shape, distributed and interconnected randomly throughout the porous structure (Disordered Mesoporous Silica, DMS).

The two mesoporous substrates were chemically modified with two different silylating agents, derived from the organic molecule 4,4'-bipyridine, immobilized on the surface of the silica in the monosubstituted form ( $\text{Bipy}^+$ ), as well as in the disubstituted form ( $\text{Bipy}^{2+}$ ).

The materials obtained were tested as practical adsorbents for copper ions from ethanol solution, aiming their use in the purification of ethanol fuel. The effective sorption capacities and the heterogeneous equilibrium constants were obtained.

The adsorption process of  $\text{CuCl}_2$  occurs in the solid/solution interface, through the formation of anionic copper complexes ( $\text{CuCl}_4^{2-}$  and  $\text{CuCl}_3^-$ ), that act as counter-ions of the bipyridinium cations ( $\text{Bipy}^+$  e  $\text{Bipy}^{2+}$ ).

The heterogeneous equilibrium constants values obtained express the ability of the materials to retain the anionic copper complexes on the adsorbent surface, through electrostatic interactions with the organic molecule 4,4'-bipyridine.

# ÍNDICE

Lista de Tabelas .....	xviii
Lista de Figuras .....	xix
1. Introdução .....	1
1.1. Sólidos Inorgânicos .....	1
1.2. Sílicas Mesoporosas .....	2
1.3. Modificação química da superfície da sílica .....	4
1.4. 4,4'-bipiridina .....	7
1.5. Processo de adsorção de íons metálicos .....	9
1.6. Estudo de regeneração .....	10
2. Objetivos .....	12
3. Procedimento Experimental .....	13
3.1. Reagentes Utilizados .....	13
3.2. Síntese da SBA-15 .....	14
3.3. Síntese da Sílica Mesoporosa Desordenada (SMD) .....	14
3.4. Síntese dos Grupos Funcionalizantes .....	15
3.5. Funcionalização das sílicas mesoporosas .....	16
3.6. Troca do contra-íon dos materiais funcionalizados ....	16
3.7. Caracterização .....	17
3.7.1. Ressonância Magnética Nuclear .....	17
3.7.2. Análise Elementar .....	17

3.7.3. Imagens de MEV e MET .....	17
3.7.4. Área Superficial Específica .....	18
3.7.5. Espectroscopia eletrônica UV-Vis .....	18
3.7.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica .....	18
3.7.7. Espectrometria de Massas .....	18
3.7.8. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo .....	19
3.8. Isoterma de Adsorção .....	19
4. Resultados e Discussão .....	21
4.1. Síntese dos agentes funcionalizantes Bipy <sup>+</sup> e Bipy <sup>2+</sup> .....	21
4.2. Síntese das sílicas mesoporosas SBA-15 e SMD .....	26
4.3. Funcionalização das sílicas .....	31
4.4. Isotermas de adsorção de Cu (II) .....	40
4.5. Regeneração dos materiais .....	53
5. Conclusão .....	55
6. Referências Bibliográficas .....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Moléculas orgânicas utilizadas para a modificação química da superfície da sílica, e suas respectivas aplicações .....	6
Tabela 2. Reagentes utilizados .....	13
Tabela 3. Valores calculados e valores experimentais das porcentagens em massa de C, H e N da Bipy <sup>+</sup> e Bipy <sup>2+</sup> .....	22
Tabela 4. Atribuições dos sinais de RMN de <sup>13</sup> C da Bipy <sup>+</sup> e Bipy <sup>2+</sup> .....	23
Tabela 5. Grau de funcionalização dos materiais SBA-15/Bipy <sup>n+</sup> e SMD/Bipy <sup>n+</sup> , com I <sup>-</sup> e Cl <sup>-</sup> como contra-íons .....	33
Tabela 6. Valores de área superficial específica (S <sub>BET</sub> ) para os materiais funcionalizados SBA-15/Bipy <sup>n+</sup> e SMD/ Bipy <sup>n+</sup> .....	36
Tabela 7. Deslocamento Químico (CP/MAS RMN de <sup>29</sup> Si e <sup>13</sup> C) da SBA-15, SBA-15/Bipy <sup>n+</sup> , SMD e SMD/ Bipy <sup>n+</sup> .....	39
Tabela 8. Constantes de formação, β, das espécies complexas de cobre (II) em etanol.....	43
Tabela 9. Valores de capacidade efetiva de adsorção, t <sub>Q</sub> , constantes de equilíbrio heterogêneo, β, e as constantes de equilíbrio parciais, K, baseados no modelo de centros bidentados .....	45
Tabela 10. Parâmetros obtidos através da simulação dos espectros de EPR das amostras impregnadas com íons Cu <sup>2+</sup> .....	52

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura porosa com (a) arranjo hexagonal, (b) arranjo cúbico e (c) arranjo lamelar.....	4
Figura 2. Agentes funcionalizantes preparados a partir da molécula 4,4'-bipiridina, na forma mono e dissustituída .....	7
Figura 3. Representação da estrutura das moléculas Bipy <sup>+</sup> e Bipy <sup>2+</sup> .....	15
Figura 4. Reação entre IPTMS e 4,4'-bipiridina e formação dos produtos Bipy <sup>+</sup> e Bipy <sup>2+</sup> .....	21
Figura 5. Espectros de RMN de <sup>13</sup> C da (a) Bipy <sup>+</sup> e (b) Bipy <sup>2+</sup> .....	23
Figura 6. Espectros de RMN de <sup>29</sup> Si da (a) Bipy <sup>+</sup> e (b) Bipy <sup>2+</sup> .....	24
Figura 7. ESI(+)-MS de Bipy <sup>+</sup> em MeOH .....	25
Figura 8. ESI(+)-MS de Bipy <sup>2+</sup> em MeOH .....	25
Figura 9. Representação das etapas do processo sol-gel .....	26
Figura 10. Estrutura do polióxido de alquila PEO <sub>20</sub> PPO <sub>70</sub> PEO <sub>20</sub> .....	27
Figura 11. Mecanismo de formação da estrutura mesoporosa da SBA-15 ....	28

Figura 12. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo da SBA-15 (SAXS) ....	28
Figura 13. (a e b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura e (c e d) imagens de microscopia eletrônica de transmissão da SBA-15.....	29
Figura 14. (a e b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura e (c) imagem de microscopia eletrônica de transmissão da SMD .....	30
Figura 15. Esquema ilustrativo da reação de funcionalização da superfície da sílica .....	31
Figura 16. Espectro de absorção na região do UV-Vis da SBA-15 funcionalizada .....	32
Figura 17. Espectro de absorção na região do UV-Vis da SMD funcionalizada .....	32
Figura 18. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da SBA-15, antes e após a funcionalização da superfície .....	34
Figura 19. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da SMD, antes e após a funcionalização da superfície .....	35
Figura 20. Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si da SBA-15 antes e após a funcionalização .....	37

Figura 21. Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ da SMD antes e após a funcionalização .....	37
Figura 22. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ da SBA-15/Bipy $^{+}$ e SBA-15/Bipy $^{2+}$ .....	38
Figura 23. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ da SMD/Bipy $^{+}$ e SMD/Bipy $^{2+}$ .....	38
Figura 24. Adsorção de $\text{CuCl}_2$ pela formação da espécie $\text{CuCl}_4^{2-}$ na superfície do material funcionalizado com o grupo Bipy $^{2+}$ .....	41
Figura 25. Adsorção de $\text{CuCl}_2$ pela formação da espécie $\text{CuCl}_3^{-}$ na superfície do material funcionalizado com o grupo Bipy $^{2+}$ .....	41
Figura 26. Adsorção de $\text{CuCl}_2$ pela formação da espécie $\text{CuCl}_4^{2-}$ na superfície do material funcionalizado com o grupo Bipy $^{+}$ .....	42
Figura 27. Adsorção de $\text{CuCl}_2$ pela formação da espécie $\text{CuCl}_3^{-}$ na superfície do material funcionalizado com o grupo Bipy $^{+}$ .....	42
Figura 28. Isoterma de adsorção de $\text{CuCl}_2$ experimental (pontos) e simulada (linhas) para (a) a SBA-15/Bipy $^{+}$ (b) SBA-15/Bipy $^{2+}$ .....	44
Figura 29. Isoterma de adsorção de $\text{CuCl}_2$ experimental (pontos) e simulada (linhas) para (a) a SMD/Bipy $^{+}$ (b) SMD/Bipy $^{2+}$ .....	45



Figura 30. Representação esquemática da possível indisponibilidade de sítios ativos para adsorção na estrutura porosa desordenada da SMD .....	46
Figura 31. Coeficiente de distribuição, $\alpha_i$ , das espécies $\text{CuCl}_4^{2-}$ , $\text{CuCl}_3^-$ e $\text{Bipy}^{n+}\text{Cl}_n^-$ em função da concentração de $\text{CuCl}_2$ em solução etanólica para a (a) SBA-15/ $\text{Bipy}^+$ e (b) SBA-15/ $\text{Bipy}^{2+}$ .....	47
Figura 32. Coeficiente de distribuição, $\alpha_i$ , das espécies $\text{CuCl}_4^{2-}$ , $\text{CuCl}_3^-$ e $\text{Bipy}^{n+}\text{Cl}_n^-$ em função da concentração de $\text{CuCl}_2$ em solução etanólica para a (a) SMD/ $\text{Bipy}^+$ e (b) SMD/ $\text{Bipy}^{2+}$ .....	48
Figura 33. Representação da adsorção da espécie $\text{CuCl}_3^-$ sobre a superfície da $\text{SiO}_2/\text{Bipy}^{2+}$ .....	49
Figura 34. Processo de adsorção de $\text{CuCl}_2$ sobre a sílica funcionalizada com $\text{Bipy}^+$ (a) através de interação eletrostática entre o complexo aniônico de cobre e o nitrogênio carregado e (b) através da formação de um complexo coordenado .....	50
Figura 35. Espectro de EPR dos materiais SBA-15/ $\text{Bipy}^+$ e SBA-15/ $\text{Bipy}^{2+}$ , impregnadas com íons $\text{Cu}^{2+}$ .....	51
Figura 36. Espectro de EPR dos materiais SMD/ $\text{Bipy}^+$ e SMD/ $\text{Bipy}^{2+}$ , impregnadas com íons $\text{Cu}^{2+}$ .....	51

Figura 37. Representação do processo de adsorção de $\text{CuCl}_2$ sobre a superfície da sílica funcionalizada, e posterior regeneração dos materiais em água .....	54
--	----

# **1. Introdução**

## **1.1. Sólidos inorgânicos**

A utilização de sólidos inorgânicos nas mais distintas áreas da ciência pode ser facilmente associada com o alto nível de desenvolvimento científico e tecnológico observado atualmente. Os avanços significativos na habilidade de fabricação e manipulação de matrizes inorgânicas com as mais diversas características químicas e físicas resultaram na obtenção de materiais com propriedades significativamente diferenciadas, que além de impulsionar as tradicionais aplicações de sólidos inorgânicos como adsorventes ou catalisadores, expandiu a utilização dos mesmos em áreas que se estendem desde a microeletrônica à medicina.

Exemplos de materiais inorgânicos amplamente estudados e utilizados são as sílicas-gel, aluminas [1], zeólitas [2], vidros [3], argilas [4], silicatos [5] e uma grande variedade de óxidos inorgânicos [6].

Dentre os materiais acima citados, especial destaque é dado às sílicas obtidas pelo processo sol-gel [7]. Além das vantagens desse processo, como homogeneidade dos materiais obtidos, maior pureza e baixas temperaturas de síntese, as sílicas-gel podem ser facilmente funcionalizadas, com conseqüente modificação das propriedades químicas da superfície, ampliando ainda mais suas possibilidades de aplicação. Materiais a base de sílicas modificadas são amplamente utilizados como catalisadores [8-10], membranas de separação [11-13], suportes para a imobilização de enzimas e outras moléculas biológicas [14-15], biosensores [16-18], na construção de eletrodos modificados [19], em dispositivos ópticos e fotoquímicos [20-22], na

liberação controlada de fármacos [23-24], em processos de adsorção de corantes de solução aquosa [25-26] e em processos de pré-concentração e separação de íons metálicos em solução [27-29].

Segundo as definições da IUPAC, materiais porosos podem ser divididos em três categorias: microporosos (poros  $< 2\text{nm}$ ), mesoporosos ( $2\text{-}50\text{ nm}$ ) e macroporosos (poros  $> 50\text{ nm}$ ) [30]. No presente trabalho, especial enfoque foi dedicado às sílicas mesoporosas, cujas principais características estão detalhadas a seguir.

## **1.2. Sílicas Mesoporosas**

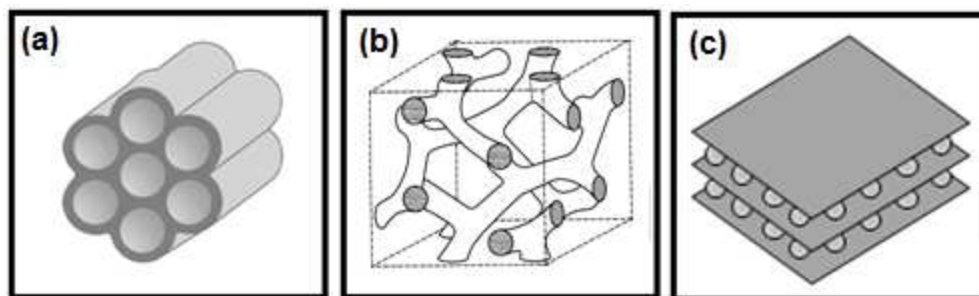
Sílicas mesoporosas constituem uma família de materiais extensivamente aplicada em processos de adsorção e catálise, cuja importância e ampla utilização estão relacionadas principalmente aos altos valores de área superficial específica e volume de poros apresentados pela sílica, que simultaneamente possibilitam a incorporação e acessibilidade de um grande número de grupos funcionais na superfície bem como asseguram uma rápida difusão das espécies de interesse até os sítios ativos dispersos na estrutura porosa [13]. Além disso, estas matrizes apresentam propriedades importantes como alta resistência mecânica, hidrotérmica e tendência a não intumescer quando imersos em solventes aquosos e não aquosos, tornando-as atrativas e muito utilizadas como fases estacionárias em colunas cromatográficas e em processos de separação.

Outro fator que torna a sílica um suporte extremamente atrativo e útil diz respeito a sua versatilidade [13, 31-32], diretamente atribuída às inúmeras possibilidades de manipulação de sua estrutura porosa e da variedade de

modificações químicas possíveis de serem realizadas em sua superfície, o que origina materiais com as mais diversas funcionalidades e propriedades.

Sílicas mesoporosas podem apresentar estrutura porosa não ordenada, assim como estrutura ordenada de poros, e estas foram preparadas pela primeira vez na década de 90, por pesquisadores do grupo Mobil [33-35]. Sua preparação geralmente se dá pela hidrólise e condensação de um precursor de alcoxissilano, normalmente tetraetilortossilicato (TEOS), na presença de um agente direcionador da estrutura (surfactante). Os agentes direcionadores da estrutura são normalmente chamados de *templates supramoleculares*, e funcionam como um molde para a formação de mesoporos. Primeiramente, as moléculas do direcionador se auto-organizam em solução aquosa formando micelas, que se empacotam espontaneamente. O precursor inorgânico é então adicionado e interage com as micelas previamente formadas, resultando em micelas de compostos híbridos orgânico-inorgânico. Numa terceira etapa há a condensação dos precursores de silício, e a estrutura inorgânica cresce ao redor do arranjo formado. Por fim, o direcionador é removido e a estrutura mesoporosa ordenada é obtida [36].

Alguns exemplos de sílicas mesoporosas ordenadas são a MCM-41 e SBA-15, que apresentam arranjo poroso hexagonal, a MCM-48 e SBA-16, com arranjo cúbico e a MCM-50, com arranjo lamelar (Figura 1).



**Figura 1.** Representação da estrutura porosa com (a) arranjo hexagonal, (b) arranjo cúbico e (c) arranjo lamelar.

A SBA-15, sílica mesoporosa constituída de uma rede porosa altamente ordenada e uniforme, composta de poros ou canais cilíndricos dispostos paralelamente e empacotados em arranjo hexagonal (Figura 1a), tem atraído muita atenção de pesquisadores, uma vez que, além de apresentar distribuição uniforme de diâmetro de poros e altos valores de área superficial específica, sua síntese é relativamente simples e reproduzível [37-38].

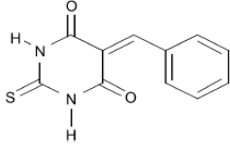
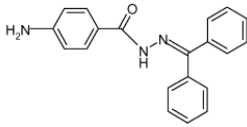
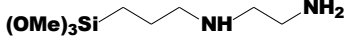

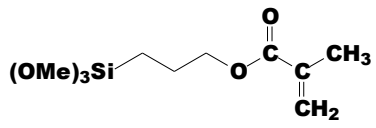
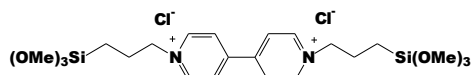
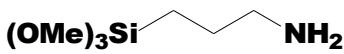
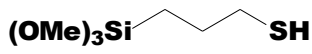
### 1.3. Modificação química da superfície da sílica

A superfície da sílica pode ser facilmente modificada através do ancoramento de moléculas orgânicas contendo grupos funcionais específicos. Dois diferentes processos de modificação de superfícies são conhecidos e apresentados na literatura. O primeiro método envolve a modificação pelas reações de co-condensação, onde a hidrólise e condensação do precursor inorgânico e de um organossilano ocorrem simultaneamente [32,39]. O segundo método é feito através de reações de pós-funcionalização (*post-grafting*), que envolvem a reação dos modificadores com os grupos silanóis da superfície da sílica previamente preparada [32].

Os materiais quimicamente modificados resultantes desses processos são altamente atrativos, pois combinam num único material as propriedades de uma rede tridimensional rígida de sílica altamente porosa com a reatividade/funcionalidade orgânica particular dos agentes funcionalizantes.

A Tabela 1 apresenta exemplos de moléculas orgânicas normalmente utilizadas para a modificação química da superfície da sílica, assim como exemplos de aplicações dos materiais modificados.

**Tabela 1:** Moléculas orgânicas utilizadas para a modificação química da superfície da sílica, e suas respectivas aplicações.

Grupo funcionalizante	Aplicação	Ref.
<p>Acido 5-benzilideno-2-tiobarbitúrico</p> 	Adsorção de Cu (II), Hg (II), Cd (II) e Pb (II)	[40]
<p>benzofenona 4-aminobenzoil-hidrazona</p> 	Adsorção de Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Co (II)	[41]
<p>Aminoetilaminopropiltrietoxissilano</p> 	Adsorção de Pb (II) e Cd (II)	[42]
<p>Metil(trietoxissilano) <b>(OEt)<sub>3</sub>Si-CH<sub>3</sub></b></p> <p>Fenil(trietoxissilano) <b>(SiOt)<sub>3</sub>Si-</b> </p>	Adsorção de compostos orgânicos voláteis (benzeno)	[43]
<p>3-(trimetoxissilil)-propil metacrilato</p> 	Liberação controlada de moléculas biológicas	[24]
<p>Dicloreto de N,N'-bis(trimetoxissililpropil)-4,4'-bipiridinium</p> 	Catálise: evolução de H <sub>2</sub>	[44]
<p>Aminopropil-trimetoxissilano</p> 	Adsorção de Cu (II)	[45]
	Construção de eletrodos modificados (determinação de dihidroxibenzeno)	[19]
	Catálise – degradação de rodamina B	[10]
<p>3-mercaptopropil-trimetoxissilano</p> 	Adsorção de Hg (II) de solvente aquoso e não aquoso	[27]
	Adsorção de Hg (II) e Ag (I) de solução aquosa	[28]



Para o uso de materiais a base de sílicas em processos de adsorção de íons metálicos, particular interesse é apresentado em relação a ligantes contendo centros básicos em suas estruturas, como nitrogênio ou enxofre devido à elevada afinidade destes centros pelos íons metálicos.

#### 1.4. 4,4'-bipiridina

O presente trabalho apresenta a preparação e caracterização de agentes funcionalizantes obtidos a partir da molécula 4,4'-bipiridina, na forma monossustituída ( $\text{Bipy}^+$ , com um átomo de nitrogênio positivamente carregado) ou dissustituída ( $\text{Bipy}^{2+}$ , com dois átomos de nitrogênio positivamente carregados) (Figura 2), onde  $\text{R} = (\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ , posteriormente utilizadas para a modificação da superfície de sílicas mesoporosas. Os materiais adsorventes desenvolvidos foram aplicados na remoção de íons metálicos presentes em solução etanólica.



**Figura 2.** Agentes funcionalizantes preparados a partir da molécula 4,4'-bipiridina, na forma mono e dissustituída,  $\text{R} = (\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ .

Sais quaternários de 4,4'-bipiridina são também conhecidos como *viologen* [47-48]. Esses compostos têm propriedades químicas interessantes, e são amplamente usados como grupos ânion-trocadores [49], termosensores [50] e sensores colorimétricos [51]. Produtos baseados em compostos *viologen* também são usados como herbicidas, tendo como exemplo o metil-viologen ( $\text{MV}^{2+}$ ), normalmente conhecido como paraquat.

Estes compostos apresentam três possíveis estados de oxidação: i) composto bi reduzido, cujas características e estrutura são pouco conhecidas; ii) cátion radical, que geralmente apresenta coloração azul intensa, e são bons agentes redutores; iii) dicátion, que é a forma mais estável do composto, com uma carga positiva em cada um dos dois átomos de nitrogênio presentes no anel, que são estabilizadas pelo sistema  $\pi$  de elétrons [48].

As propriedades desses compostos dependem fortemente do contra-íon. Compostos *viologen* apresentam coloração intensa quando há processos de transferência de carga (TC) entre o contra-íon e os anéis da 4,4'-bipiridina. Contra-íons como o iodeto apresentam transferência de carga com o anel, resultando em materiais de coloração intensa que absorvem fortemente na região do UV-Vis. Nesses casos, os anéis de piridina tendem a ser co-planares e centro-simétricos [48].

No presente trabalho, estes grupos funcionais foram escolhidos por atribuírem aos materiais características diferenciadas da maioria dos materiais adsorventes apresentados na literatura. Os grupos funcionais são constituídos de cátions orgânicos ( $R^+Cl^-$ ) ligados quimicamente a superfície das sílicas mesoporosas. Estes grupos permitem a retenção das espécies metálicas ( $M^{2+}$ ) através de interações eletrostáticas entre os respectivos cloretos metálicos ( $MCl_{2+n}^{n-}$ ), presentes na forma de complexos aniônicos (em etanol), e os sítios ativos (cátions orgânicos) na superfície. Esta abordagem, aparentemente simples, apresenta um diferencial bastante importante em relação à grande parte dos trabalhos desenvolvidos (Tabela 1), nos quais íons metálicos são imobilizados/adsorvidos na superfície dos mais diversos materiais através da coordenação (ligação química) dos mesmos com centros básicos do grupo funcional (reações ácido-base) [52].

## **1.5. Processo de adsorção de íons metálicos**

O desenvolvimento de novas tecnologias de separação, adsorção e remediação ambiental tem sido um grande desafio nos últimos anos, principalmente devido a altos índices de contaminação de efluentes, solos e combustíveis, que oferecem grandes riscos à saúde.

Frente a isso, grande interesse tem sido dado ao preparo de novos materiais adsorventes que apresentem alta capacidade de adsorção de compostos tóxicos (íons metálicos, corantes, pesticidas e compostos fenólicos), alta seletividade, durabilidade, estabilidade mecânica, fácil regeneração, baixo custo de obtenção e baixa toxicidade. O uso de materiais à base de sílicas mesoporosas para tais aplicações se mostra muito atrativo uma vez que esta matriz apresenta tais características [52-55].

A possibilidade de aplicação desses materiais na adsorção de íons metálicos presentes em solventes não aquosos, em particular íons cobre(II) em etanol, é objeto de grande interesse. A ANP (Agência Nacional do Petróleo) estabelece um limite máximo permitido de íons cobre(II) em etanol combustível (0,07 mg/Kg) [56]. A presença desses íons metálicos no etanol combustível representa um risco ao bom funcionamento dos automóveis, uma vez que podem acelerar processos de corrosão dos motores, além de serem liberados para a atmosfera durante a combustão, representando uma fonte de contaminação ambiental.

As principais fontes de íons metálicos em etanol estão associadas ao processo de produção, armazenamento e transporte da cana de açúcar, assim como aos fertilizantes usados para o plantio da cana, que contém quantidades significativas de diversos íons metálicos [57].

Dentro deste contexto, o presente trabalho descreve a preparação de novos materiais adsorventes a partir da modificação química de dois diferentes substratos: (i) uma sílica mesoporosa com estrutura desordenada de poros, denominada SMD; (ii) uma sílica com estrutura porosa ordenada, SBA-15. As matrizes foram modificadas com os agentes funcionalizantes Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup> e posteriormente testadas como materiais adsorventes de íons cobre(II) em solução etanólica, visando à utilização destas matrizes na purificação de combustível (etanol).

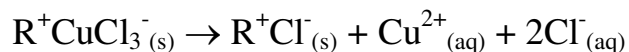
A principal motivação para a utilização das matrizes propostas em processos de separação de íons metálicos (Cu<sup>2+</sup>) em etanol reside no fato dos grupos funcionais de interesse apresentarem grande habilidade de retenção de cloretos metálicos nas suas superfícies através formação de complexos aniônicos CuCl<sub>2+n</sub><sup>n-</sup> [46,58], que atuam como contra-íons dos cátions orgânicos (R<sup>+</sup>), sendo desta maneira ligados por efetivas interações eletrostáticas. As constantes de estabilidade de tais complexos aniônicos em etanol garantem o favorecimento da formação destas espécies como contra-íons nas proximidades dos centros carregados na superfície (R<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) [59].

## **1.6. Estudo da regeneração**

Tão importante quanto à capacidade de remoção dos contaminantes é a capacidade de regeneração da superfície e reutilização do adsorvente.

Ao contrário do que acontece em etanol, o comportamento químico dos sistemas propostos neste trabalho em meio aquoso segue direção oposta, o que nos permite realizar a regeneração das matrizes apenas pela imersão em água dos sólidos com o complexo metálico adsorvido, que provoca a liberação

imediate de espécies  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_n^{2+}$  para a fase aquosa [46], conforme a reação abaixo:



A simplicidade de regeneração dos materiais propostos neste trabalho distingue os mesmos dos demais adsorventes descritos na literatura que retêm íons metálicos em suas superfícies devido às fortes ligações químicas (coordenação) dos mesmos com os grupos básicos funcionais (por exemplo,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ). Nestes casos, a regeneração envolve condições mais drásticas e demoradas para romper as ligações metal-ligante, que não só diminuem o tempo de vida dos adsorventes como elevam significativamente os custos operacionais.

## 2. Objetivos

Dentro do contexto exposto anteriormente e do papel determinante desempenhado por sólidos porosos, o presente trabalho teve como objetivo geral a obtenção de novos materiais adsorventes de íons metálicos presentes em solução etanólica, preparados a partir da modificação de sílicas mesoporosas.

Desta forma, o objetivo do trabalho foi, primeiramente, a síntese de dois substratos: (i) uma sílica mesoporosa constituída de uma rede porosa altamente ordenada e uniforme, composta de poros ou canais cilíndricos dispostos paralelamente e empacotados em arranjo hexagonal (SBA-15); (ii) uma sílica mesoporosa caracterizada por uma rede desordenada de poros, de tamanho e forma variados, distribuídos e interconectados aleatoriamente ao longo da estrutura porosa (SMD).

O preparo e caracterização de dois agentes funcionalizantes baseados no grupo 4,4'-bipiridina, nas formas mono ( $\text{Bipy}^+$ ) e dissubstituída ( $\text{Bipy}^{2+}$ ), são apresentados em detalhes. As duas matrizes preparadas foram funcionalizadas com os dois agentes funcionalizantes, dando origem a quatro materiais adsorventes:  $\text{SMD/Bipy}^+$ ,  $\text{SMD/Bipy}^{2+}$ ,  $\text{SBA-15/Bipy}^+$  e  $\text{SBA-15/Bipy}^{2+}$ .

O objetivo foi avaliar a eficiência dos materiais como adsorventes de íons cobre(II) em solução etanólica, assim como a obtenção dos valores de capacidade efetiva de adsorção e os valores de constante de equilíbrio heterogêneo.

### 3. Procedimento experimental

#### 3.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados neste trabalho são apresentados na tabela 2:

**Tabela 2.** Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Tetraetilortossilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	Acros	> 98%
Pluronic <sup>®</sup> P123	$\text{M}_{\text{av}}=5800, \text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$	Aldrich	-
Ácido clorídrico	HCl	Chemco	> 37%
Ácido fluorídrico	HF	Vetec	48%
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Synth	> 98%
4,4'-bipiridina	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	Aldrich	98%
Iodopropiltrimetoxissilano	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{IO}_3\text{Si}$	Aldrich	> 95%
Acetonitrila	$\text{CH}_3\text{CN}$	Tedia	99,97%
Tolueno	$\text{C}_7\text{H}_8$	Synth	99,5%
Hidróxido de amônia	$\text{NH}_4\text{OH}$	Synth	> 30%
Cloreto de cobre(II)	$\text{CuCl}_2$	Aldrich	> 99,9 %
Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Synth	> 99,9 %
1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN)	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	Qeel	-

### ***3.2. Síntese da SBA-15***

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada a partir de um procedimento previamente descrito na literatura [37,38]. Tetraetilortossilicato (TEOS) foi usado como fonte de silício e Pluronic<sup>®</sup> P123 ( $M_{av} = 5800$ ,  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ) foi usado como direcionador da estrutura mesoporosa ordenada. 4,0 g do surfactante Pluronic<sup>®</sup> P123 foram dissolvidos em 30,0 g de água e 120,0 g de uma solução aquosa de HCl ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ). A solução foi aquecida até  $40^{\circ}\text{C}$ , e em seguida, adicionou-se 8,5 g de TEOS. O sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 5 min e na seqüência por 20 h ( $40^{\circ}\text{C}$ ) em condição estática. O material foi submetido a um tratamento hidrotérmico a  $100^{\circ}\text{C}$  por 24h. O produto obtido foi calcinado sob fluxo de ar a  $550^{\circ}\text{C}$  durante 6 h (com rampa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).

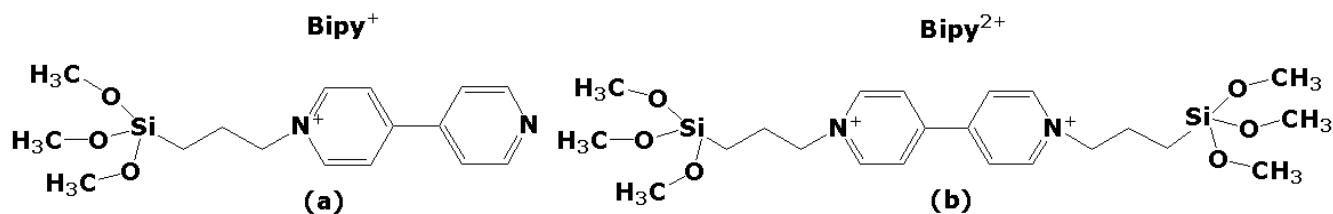
### ***3.3. Síntese da Sílica Mesoporosa Desordenada (SMD)***

A sílica mesoporosa de estrutura não ordenada (SMD) foi sintetizada pelo processo sol-gel, conforme descrito a seguir: Em uma solução contendo 76,0 mL de TEOS (0,33 mol), 76,0 mL de etanol e 25,0 mL de água foram adicionados 0,91 mL de HF 48%. O sistema foi mantido sob agitação por 30 min. A agitação foi então suspensa e o gel formado foi mantido por 10 dias em temperatura ambiente. O sólido obtido foi triturado, lavado com etanol em extrator Soxhlet e seco sob vácuo a  $60^{\circ}\text{C}$  [7].



### 3.4. Síntese dos grupos funcionalizantes

Dois diferentes agentes funcionalizantes foram sintetizados para posterior imobilização nas superfícies das sílicas mesoporosas. Esses grupos funcionalizantes foram obtidos em duas diferentes configurações, pela reação da molécula 4,4'-bipiridina com o grupo iodopropiltrimetoxissilano (IPTMS), tanto na forma monossubstituída, originando o produto iodeto de N-(trimetoxisililpropil)-4,4'-bipiridínio ( $\text{Bipy}^+$ ), quanto na forma dissubstituída, originando o produto diiodeto de N'-N-bis-(trimetoxisililpropil)-4,4'-bipiridínio ( $\text{Bipy}^{2+}$ ) (Figura 3).



**Figura 3.** Representação da estrutura das moléculas (a)  $\text{Bipy}^+$  e (b)  $\text{Bipy}^{2+}$ .

Em 60,0 mL de acetonitrila foram adicionados 30 mmol de 4,4'-bipiridina e 30 mmol de iodopropiltrimetoxissilano (IPTMS) para obtenção do composto monossubstituído, enquanto que para o composto dissubstituído foram adicionados 60 mmol de IPTMS [44,60]. O sistema permaneceu sob agitação durante 48 h, à temperatura ambiente. Em seguida, o sistema reacional foi aquecido a 85°C, durante 24 h. Os sólidos obtidos (cor laranja) foram lavados com tolueno e secos sob vácuo.

Para estas reações, utilizou-se iodopropiltrimetoxissilano (IPTMS) ao invés de cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) devido a sua maior reatividade frente a reações com a 4,4'-bipiridina.

### ***3.5. Funcionalização das sílicas mesoporosas com os grupos Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup>***

A funcionalização das sílicas mesoporosas SBA-15 e SMD com os dois grupos funcionais foi feita pela suspensão de 3,0 g de sílica em 300 mL de uma solução aquosa do funcionalizante Bipy<sup>n+</sup> na concentração de  $2,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> (previamente dissolvido).

A mistura permaneceu sob agitação durante 24 h, à temperatura ambiente. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água bidestilada. Os materiais modificados serão denominados por SBA-15/Bipy<sup>+</sup>, SBA-15/Bipy<sup>2+</sup>, SMD/Bipy<sup>+</sup> e SMD/Bipy<sup>2+</sup>.

### ***3.6. Troca do contra-íon dos materiais funcionalizados***

Conforme descrito anteriormente, IPTMS foi usado para a síntese dos grupos funcionais Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup> devido a sua maior reatividade frente a 4,4'-bipiridina quando comparado com o CPTMS, tendo como resultado cátions orgânicos com o iodeto como contra-íon.

As sílicas modificadas com esses grupos funcionais serão aplicadas na adsorção de CuCl<sub>2</sub>, portanto, é preciso trocar os contra-íons I<sup>-</sup> por íons Cl<sup>-</sup>, uma vez que a adsorção de Cu(II) ocorre através da formação de complexos aniônicos de cloreto de cobre (CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup> e CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Além disso, a presença de iodeto leva à precipitação de iodeto cuproso (CuI).

As sílicas modificadas com os grupos funcionais Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup> foram então imersas em solução aquosa de HCl com concentração 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Após

a troca iônica, os materiais foram lavados com solução levemente básica ( $\text{NH}_4\text{OH}$  aquoso,  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) e em seguida com água bidestilada.

### ***3.7. Caracterização***

#### *3.7.1. Ressonância Magnética Nuclear*

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  foram obtidos em um Espectrômetro Bruker AC300/P utilizando a técnica de CP-MAS. Para obtenção dos espectros de  $^{13}\text{C}$  foram aplicadas seqüência de pulsos, com tempo de contato de 4ms, intervalo de pulso 1s e tempo de aquisição de 41ms. Para a obtenção dos espectros de  $^{29}\text{Si}$ , foram aplicadas seqüência de pulsos, com tempo de contato de 3ms, intervalo de pulso 2s e tempo de aquisição de 41ms.

#### *3.7.2. Análise Elementar*

A determinação das quantidades de carbono, hidrogênio e de nitrogênio nos materiais sintetizados foi realizada em um analisador elementar Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN.

#### *3.7.3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)*

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6360LV, operando a 20kV. As amostras foram fixadas em fita de carbono, e

metalizadas em um instrumento Bal-Tec MD20. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 2100 HTP, operando a 200 kV.

#### *3.7.4. Área Superficial Específica*

Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> foram obtidas a -196°C em um instrumento Quantachrome Autosorb 1. As amostras foram previamente secas sob vácuo, a 80°C por 6 h. O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi empregado para calcular as áreas superficiais específicas dos materiais (S<sub>BET</sub>).

#### *3.7.5. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis*

Espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em um Espectrômetro Cary-5, na região de 200-800 nm.

#### *3.7.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica*

Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) foram obtidas em um Espectrômetro Bruker EMX EPR, com 9,5 GHz de frequência da banda-X, a -196°C (através do uso de N<sub>2</sub> líquido).

#### *3.7.7. Espectrometria de Massas*

Espectros de Massas das moléculas Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup> foram obtidos utilizando-se electrospray como fonte de ionização (ESI), em modo positivo, uma vez que ambos os analitos já se encontram na forma catiônica. Utilizou-

se um analisador híbrido (quadrupolo (Q) e tempo de voo (TOF – *time-of-flight*)) de alta resolução (Q-TOF, Micromass, Manchester). Os sais de Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup> foram diluídos apropriadamente em metanol grau HPLC. A voltagem do capilar foi de 3500V, a temperatura dos gases de nebulização e dessolvatação foi de 100°C e a voltagem do cone foi de 30V.

#### *3.7.7. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)*

Medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo foram obtidas na linha de luz D11A-SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando um comprimento de onda de 1,5417 Å.

### ***3.8. Isotermas de Adsorção***

A capacidade de adsorção específica dos materiais mesoporosos funcionalizados com os ligantes Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup> foi testada para o íon metálico Cu (II), em solução etanólica.

Para obtenção das isotermas de adsorção, 50,0 mg do material foram colocadas em frascos contendo 50,0 mL de solução de CuCl<sub>2</sub> em etanol em diferentes concentrações. Os frascos foram mantidos sob agitação por 24 h, tempo suficiente para que o equilíbrio fosse alcançado. Após esse período o sólido foi separado da solução por centrifugação, e a quantidade de íons cobre restante em solução foi determinada através de titulação direta com solução padrão de EDTA, utilizando-se PAN como indicador colorimétrico em pH 5.

A quantidade de íons Cu (II) adsorvidos ( $N_f$ ) pode ser calculada a partir da equação abaixo:

$$N_f = \frac{N_i - [\text{CuCl}_2] \cdot V}{m}, \quad (\text{eq. 1})$$

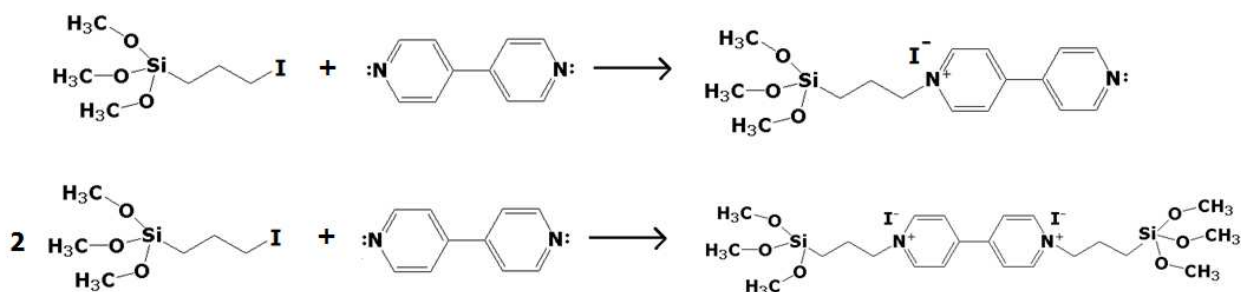
onde  $N_i$  é a quantidade inicial de cobre em solução (mol),  $[\text{CuCl}_2]$  é a concentração de equilíbrio de cloreto de cobre ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume de solução (L) e  $m$  é a massa de material adsorvente (g). A partir destes dados, a isoterma de adsorção é traçada plotando-se os valores de  $N_f$  em função de  $[\text{CuCl}_2]$ .

O modelo de centros bidentados foi utilizado para descrever quantitativamente o equilíbrio de adsorção, com o auxílio do programa CLINP 2.1, desenvolvido pelo Prof. Yuriy V. Kholin, do Departamento de Físico-Química da Kharkiv National University, Ucrânia. Esse modelo ajusta de maneira satisfatória as isotermas de adsorção, permitindo a obtenção de parâmetros como capacidade efetiva de adsorção e constantes de equilíbrio heterogêneo, além de estimar o coeficiente de distribuição das diferentes espécies formadas na superfície do adsorvente.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Síntese dos agentes funcionalizantes $Bipy^+$ (iodeto de *N*-(trimetoxisililpropil)4,4'-bipiridínio) e $Bipy^{2+}$ (diiodeto de *N*'-*N*-(trimetoxisililpropil)4,4'-bipiridínio).

Os agentes funcionalizantes foram preparados com base em um procedimento previamente descrito na literatura [44, 60], a partir da reação da molécula 4,4'-bipiridina com o iodopropiltrimetoxissilano (IPTMS), na razão molar 1:1 para a obtenção da  $Bipy^+$  e na razão molar 1:2 para a obtenção da  $Bipy^{2+}$  (Figura 4).



**Figura 4.** Reação entre IPTMS e 4,4'-bipiridina e formação dos produtos  $Bipy^+$  e  $Bipy^{2+}$ .

A Tabela 3 apresenta dados obtidos experimentalmente das porcentagens em massa de C, H e N (análise elementar) para as moléculas  $Bipy^+$  e  $Bipy^{2+}$  [60], assim como as porcentagens calculadas a partir de suas estruturas moleculares.

**Tabela 3.** Valores calculados e valores experimentais das porcentagens em massa de C, H e N da Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup>.

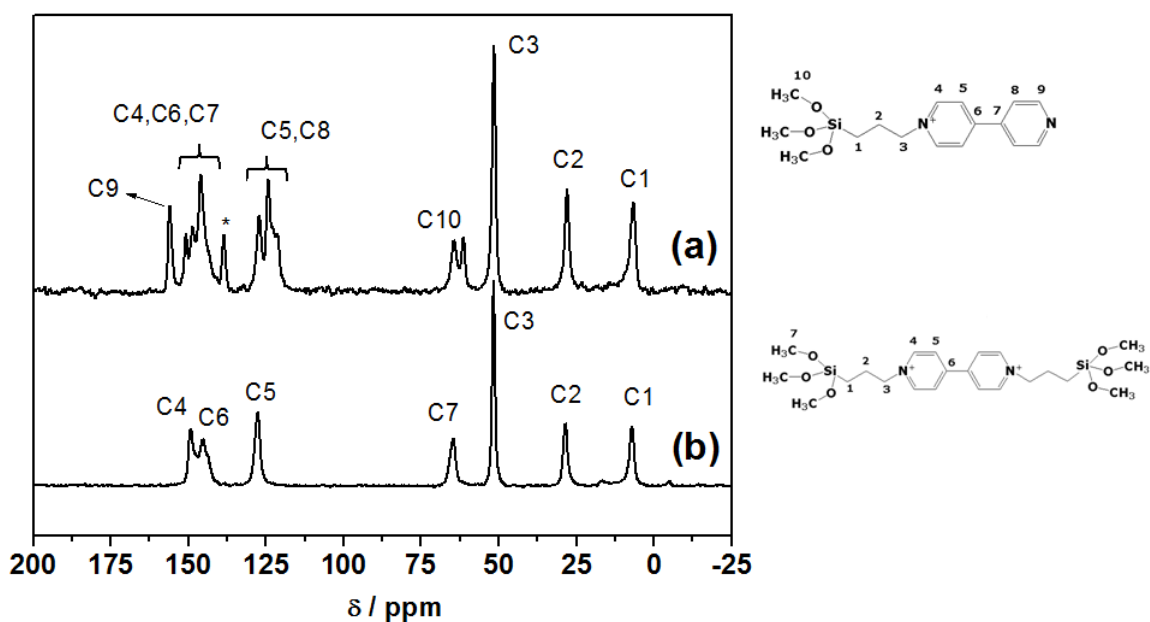
<b>Bipy<sup>+</sup> (C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>I)</b>			<b>Bipy<sup>2+</sup> (C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>I<sub>2</sub>)</b>	
	Valores calculados (% massa)	Valores experimentais (% massa)	Valores calculados (% massa)	Valores experimentais (% massa)
<b>C</b>	43,1	41,6	36,4	35,9
<b>H</b>	5,2	5,0	5,2	4,8
<b>N</b>	6,3	5,8	3,8	4,0

Observou-se boa concordância entre os valores experimentais e os calculados, evidenciando que as formas mono e dissubstituída derivadas da molécula 4,4'-bipiridina foram de fato obtidas.

Os espectros de RMN de <sup>13</sup>C (Figura 5) confirmam a obtenção das conformações esperadas para os grupos Bipy<sup>2+</sup> e Bipy<sup>+</sup>. O sinal marcado C\* está relacionado com solvente residual na amostra (tolueno). Os respectivos deslocamentos químicos e suas atribuições podem ser vistos na Tabela 4 [60].



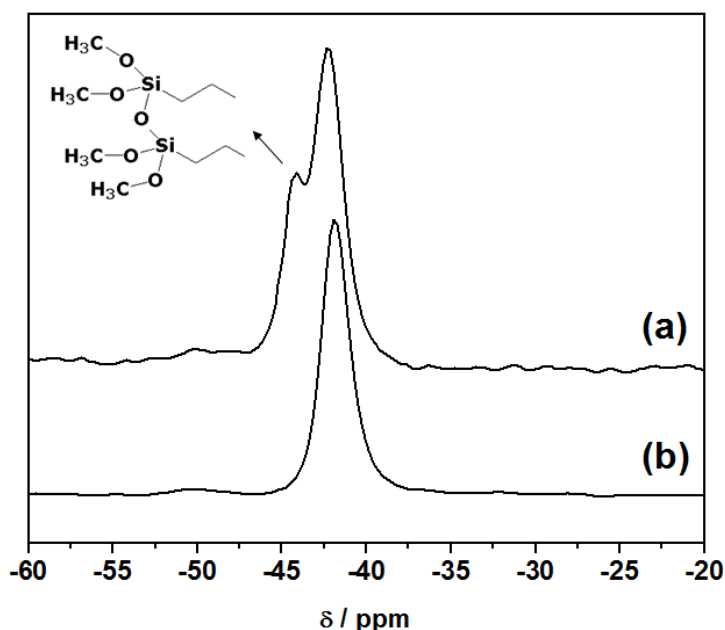
<b>Tabela 4.</b> Atribuições dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ da Bipy $^+$ e Bipy $^{2+}$			
<b>Bipy<math>^+</math></b>		<b>Bipy<math>^{2+}</math></b>	
$\delta$ / ppm	Atribuições	$\delta$ / ppm	Atribuições
6,8	C1	7,1	C1
27,7	C2	28,8	C2
51,5	C3	51,5	C3
150	C4	149	C4
156	C9	128	C5
124	C5	145	C6
127	C8	65,1	C7
146 – 149	C7, C6	--	--
61,0	C10	--	--



**Figura 5.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  da (a) Bipy $^+$  e (b) Bipy $^{2+}$ .

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da molécula Bipy $^{2+}$  (Fig. 6 (b)) apresenta apenas um sinal em -42 ppm, indicando a presença do átomo de silício em um

único tipo de ambiente químico. Essa informação confirma que os grupos metoxi (Si-OCH<sub>3</sub>) mantiveram-se preservados na molécula de Bipy<sup>2+</sup>. No entanto, dois sinais em -42 e -44 ppm são observados no espectro da molécula Bipy<sup>+</sup> (Fig. 6 (a)), evidenciando uma possível hidrólise e condensação parcial dos grupos metoxi [61].

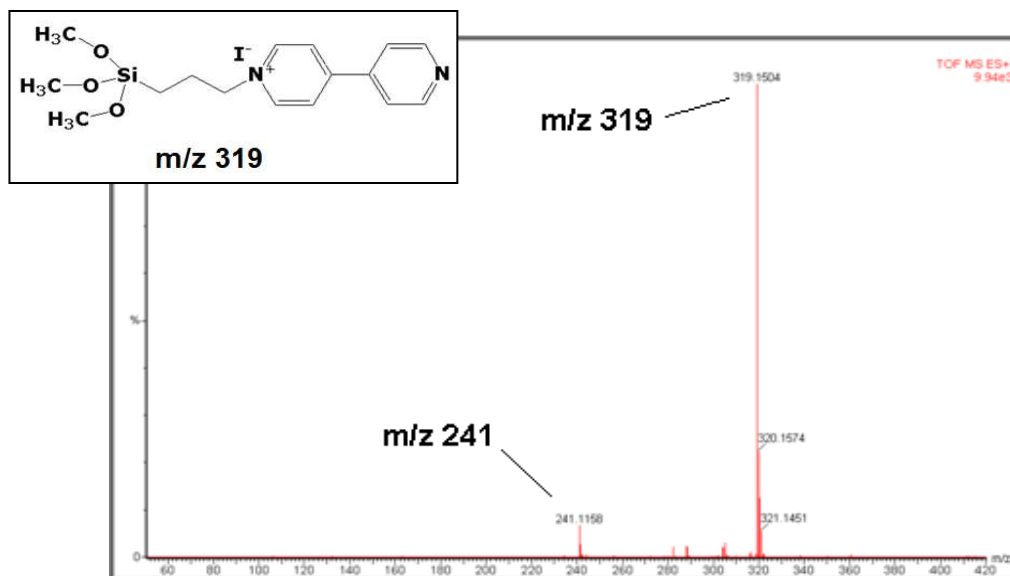


**Figura 6.** Espectros de RMN de <sup>29</sup>Si da (a) Bipy<sup>+</sup> e (b) Bipy<sup>2+</sup>.

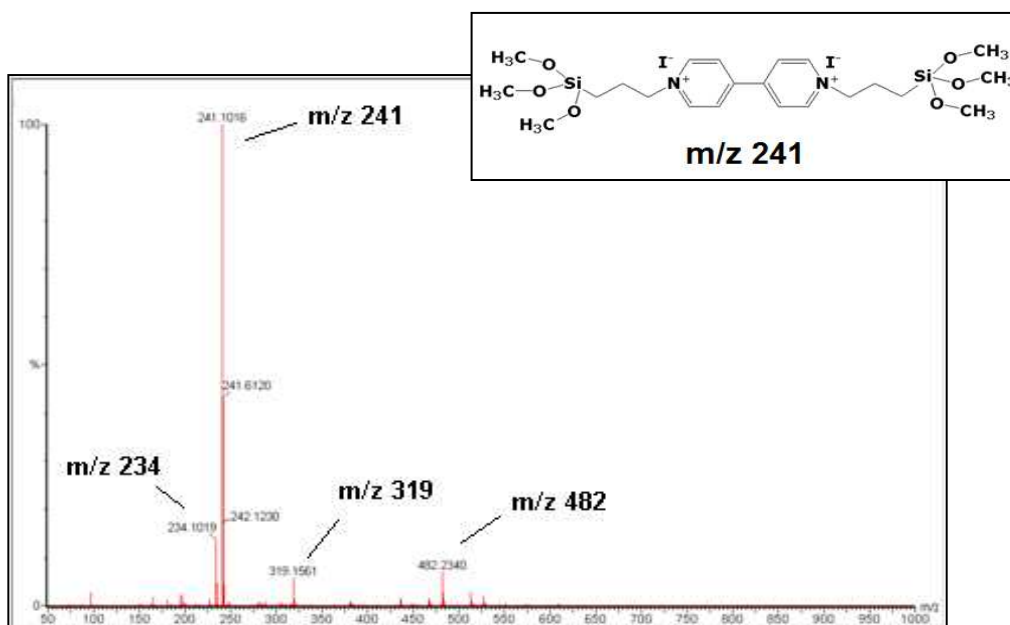
Espectros de ESI(+)-MS das moléculas sintetizadas Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup> estão apresentados nas Figuras 7 e 8. A Figura 7 apresenta o íon molecular (Bipy<sup>+</sup>) em *m/z* 319. Observa-se também, com menor intensidade, o íon de *m/z* 241 referente à Bipy<sup>2+</sup>, revelando que o composto dissubstituído está presente minoritariamente.

O espectro de ESI(+)-MS para a Bipy<sup>2+</sup>, mostrado na Figura 8, apresenta o íon molecular bicarregado com *m/z* 241 e seu cátion radicalar (composto com apenas um dos nitrogênios positivamente carregados) com *m/z*

482. Observa-se ainda o íon de  $m/z$  319 ( $\text{Bipy}^+$ ) em menor intensidade, indicando que o produto majoritário é a  $\text{Bipy}^{2+}$ .



**Figura 7.** ESI(+)-MS de  $\text{Bipy}^+$  em  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

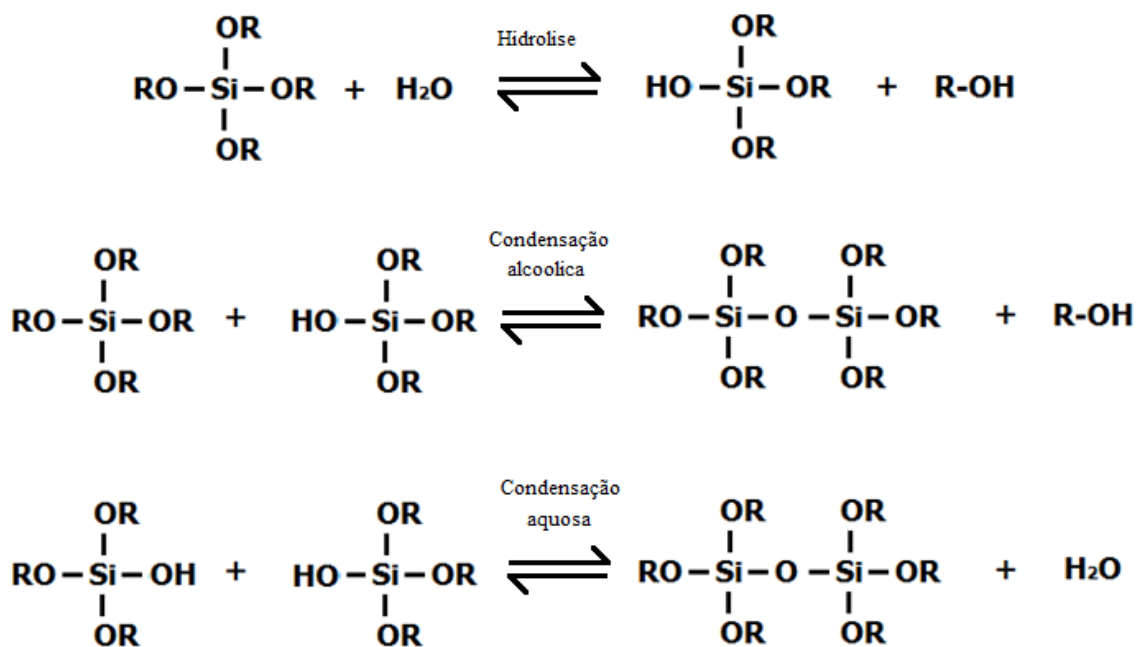


**Figura 8.** ESI(+)-MS de  $\text{Bipy}^{2+}$  em  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Os espectros de massas apresentados indicam que o produto obtido em cada caso é composto de misturas das formas mono e dissustituídas, com composição majoritária (~90%) do produto desejado em cada reação.

#### 4.2. Síntese das sílicas mesoporosas SBA-15 e SMD

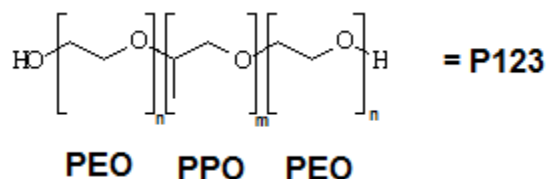
A sílica mesoporosa com estrutura porosa desordenada (SMD) foi obtida a partir do processo sol-gel, utilizando-se TEOS como precursor inorgânico, etanol como solvente e ácido fluorídrico como catalisador para formação da estrutura mesoporosa [7]. A Figura 9 mostra uma representação esquemática das etapas do processo sol-gel.



**Figura 9.** Representação das etapas do processo sol-gel.

A sílica mesoporosa com estrutura ordenada de poros, SBA-15, foi preparada com base em um procedimento previamente descrito na literatura

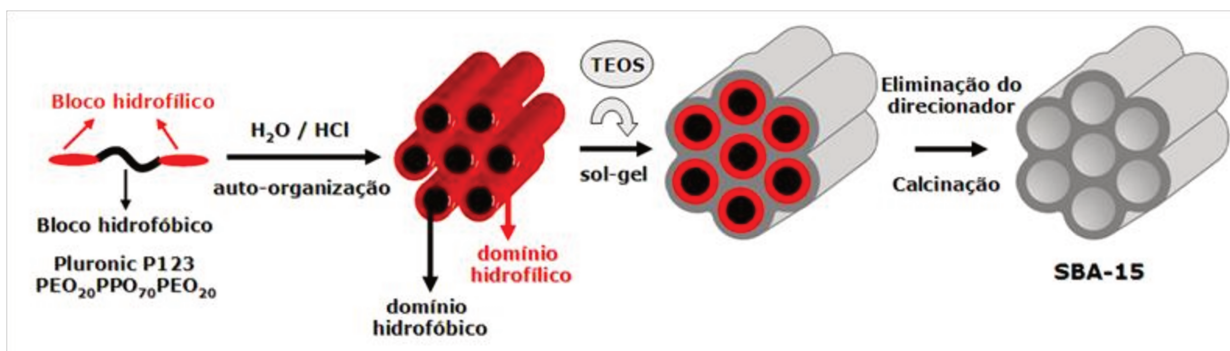
[37,38], utilizando-se TEOS como fonte de silício e o copolímero bloco Pluronic<sup>®</sup> P123 ( $M_{av} = 5800$ ,  $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$ ) como agente direcionador da estrutura (Figura 10).



**Figura 10.** Estrutura do polióxido de alquila ( $M_{av} = 5800$ ,  $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$ ).

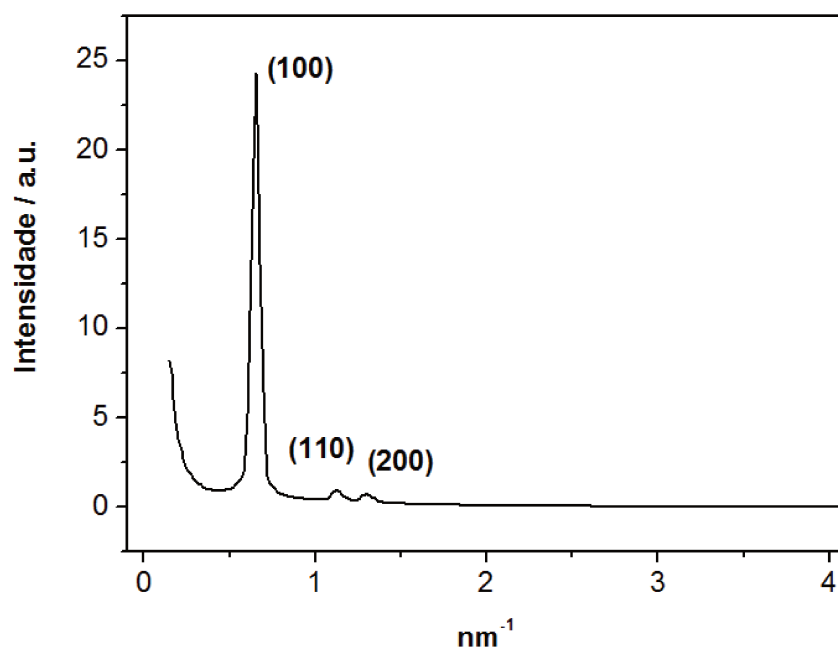
A Figura 11 ilustra o mecanismo de formação da SBA-15. Primeiramente, as moléculas do polímero direcionador da estrutura se auto-organizam em solução aquosa formando micelas cilíndricas, que se empacotam espontaneamente em um arranjo hexagonal.

Em seguida, o precursor inorgânico (TEOS) é adicionado e interage com as micelas previamente formadas, resultando em micelas cilíndricas de compostos híbridos orgânico-inorgânico. Numa terceira etapa há a condensação dos precursores do siloxano, e a estrutura inorgânica se forma ao redor do arranjo hexagonal. Por fim, o agente direcionador da estrutura é removido através da calcinação do material e a estrutura mesoporosa ordenada da SBA-15 é obtida [36].



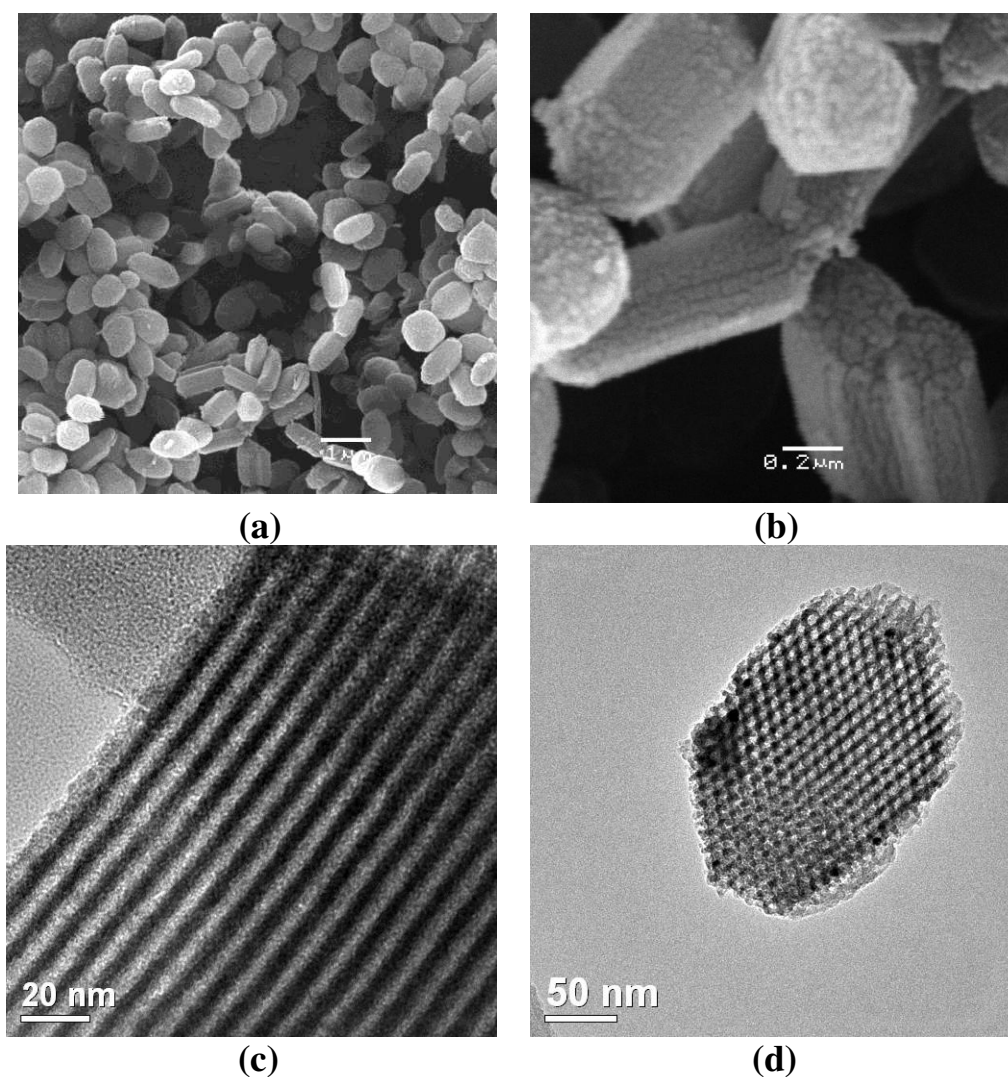
**Figura 11.** Mecanismo de formação da estrutura mesoporosa da SBA-15.

Medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) indicam o ordenamento à longa distância da estrutura porosa da matriz SBA-15 sintetizada (Figura 12). Três picos referentes aos planos de reflexão (100), (110) e (200) foram observados. Os sinais são típicos da estrutura da SBA-15 e confirmam o arranjo hexagonal de canais cilíndricos (grupo espacial  $p6mm$ ) [37,38].



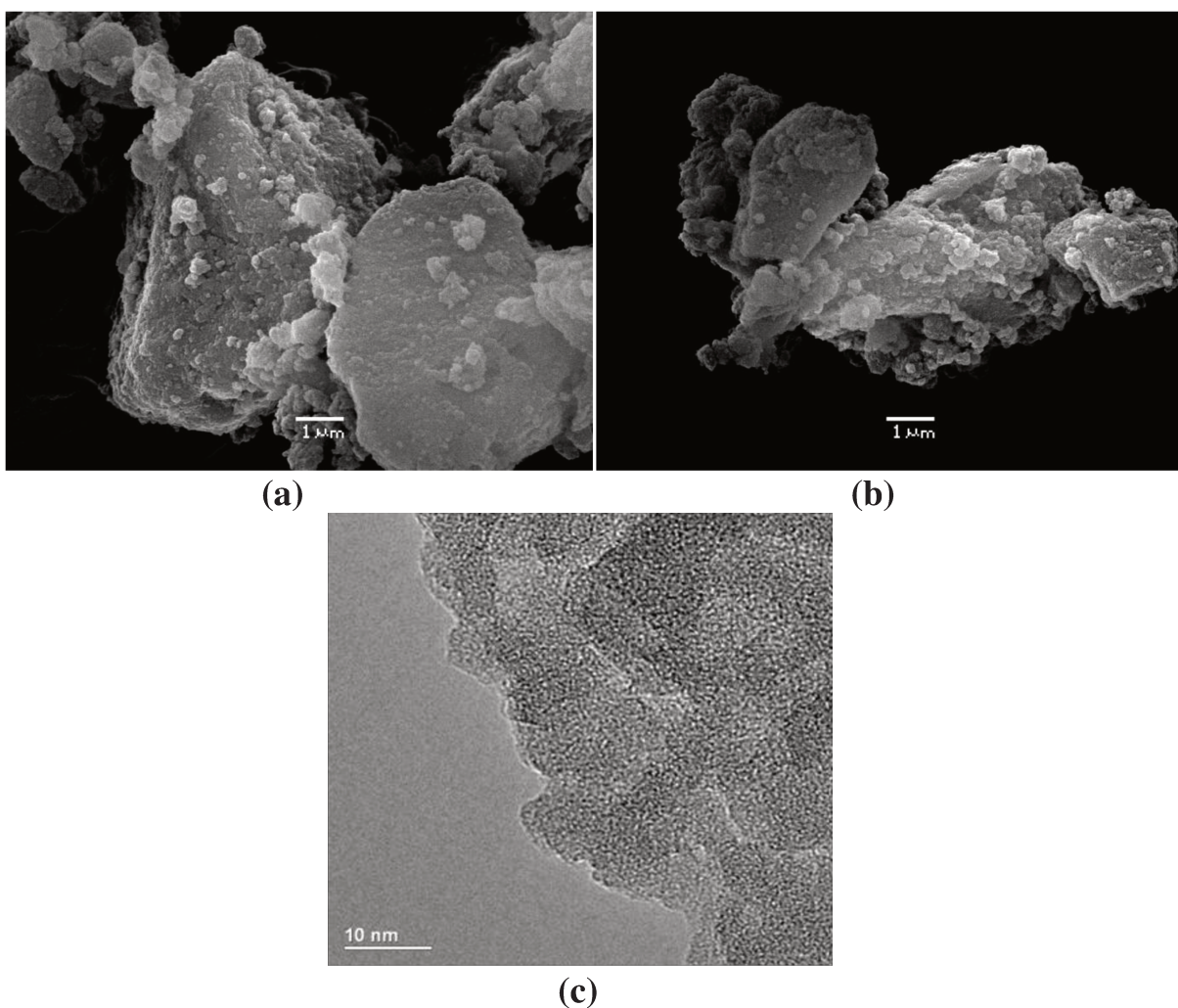
**Figura 12.** Espalhamento de raios-X a baixo ângulo da SBA-15 (SAXS).

As Figuras 13 (a) e (b) apresentam imagens da sílica mesoporosa SBA-15 obtidas por microscopia eletrônica de varredura, onde é possível notar que o material obtido é constituído por partículas micrométricas de forma regular ( $1\ \mu\text{m} \times 0,5\ \mu\text{m}$ ). A estrutura porosa altamente ordenada foi confirmada por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 13 (c) e (d)), onde é possível observar claramente que esta matriz é composta de canais porosos cilíndricos e uniformes, orientados paralelamente.



**Figura 13.** (a e b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura e (c e d) imagens de microscopia eletrônica de transmissão da SBA-15.

A Figura 14 apresenta imagens de microscopia eletrônica (MEV e MET) obtidas para a sílica mesoporosa SMD. Ao contrário do observado para a SBA-15, esta matriz é caracterizada por agregados irregulares de partículas, sem morfologia definida e com uma ampla distribuição de tamanho (Figura 14 (a) e (b)). O caráter não ordenado da estrutura porosa pode ser observado na Figura 14 (c).

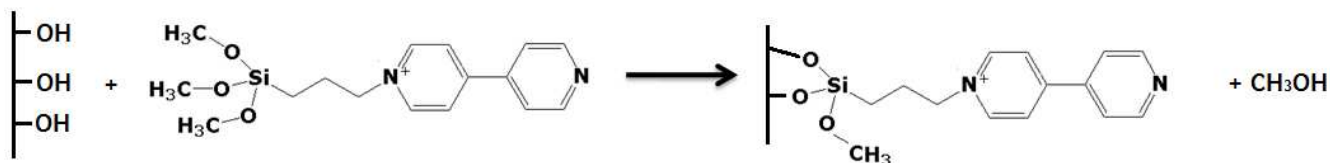


**Figura 14.** (a e b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura e (c) imagem de microscopia eletrônica de transmissão da SMD.



### 4.3. Funcionalização das sílicas mesoporosas com os agentes funcionalizantes $Bipy^+$ e $Bipy^{2+}$

As sílicas mesoporosas SBA-15 e SMD foram funcionalizadas com os dois grupos funcionalizantes previamente preparados. A funcionalização ocorre pela condensação entre os grupos metóxissilano das moléculas funcionalizantes e os grupos silanóis da superfície da sílica, conforme ilustrado na Figura 15.

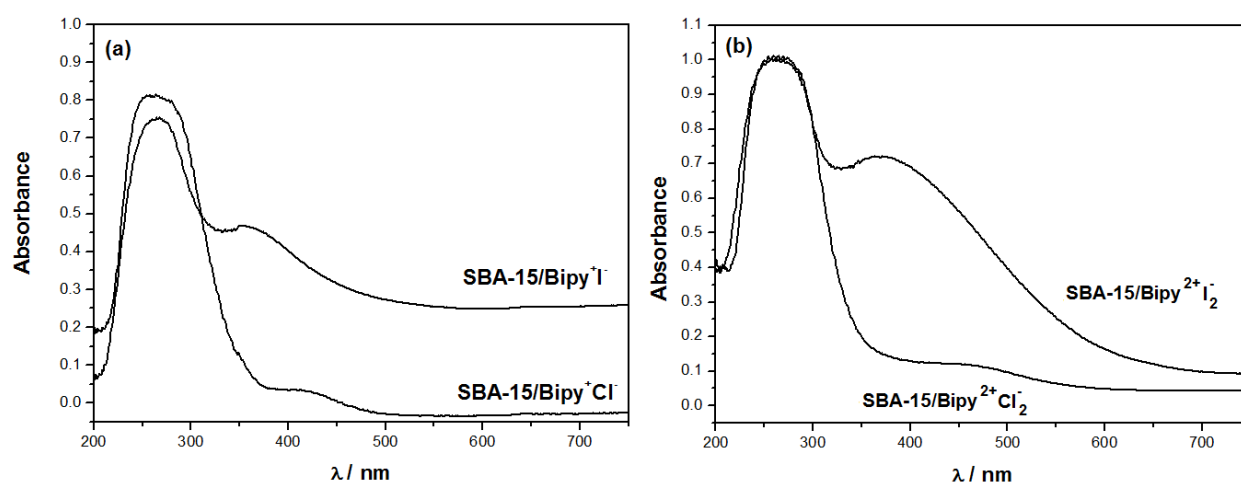


**Figura 15.** Esquema ilustrativo da reação de funcionalização da superfície da sílica.

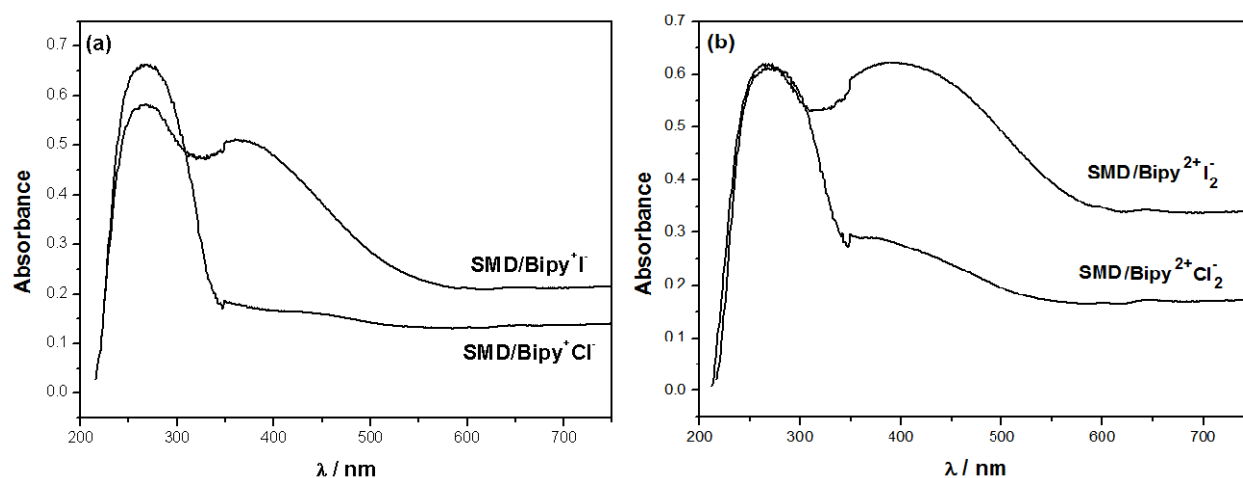
Conforme descrito no procedimento experimental, IPTMS foi usado para a síntese dos grupos funcionais  $Bipy^+$  e  $Bipy^{2+}$  devido a sua maior reatividade frente a 4,4'-bipiridina quando comparado ao CPTMS, resultando em cátions orgânicos que apresentam o iodeto como contra-íon. Como as sílicas modificadas com esses grupos funcionais serão aplicadas na adsorção de  $CuCl_2$ , a troca dos íons  $I^-$  por íons  $Cl^-$  é necessária uma vez que a adsorção de  $Cu(II)$  ocorre pela formação de complexos aniônicos de cobre ( $CuCl_3^-$  e  $CuCl_4^{2-}$ ). Além disso, a presença de iodeto leva à precipitação de iodeto cuproso ( $CuI$ ).

Espectros de absorção na região do UV-Vis (Figuras 16 e 17) comprovam que a troca dos íons iodeto pelos íons cloreto foi de fato realizada. A banda de absorção em torno de 263 nm é atribuída à transição  $\pi-\pi^*$  dos

anéis aromáticos da 4,4'-bipiridina. Na presença de contra-íons que interagem fracamente como o ânion, sais de 4,4'-bipiridina são incolores, mas na presença de contra-íons que interagem fortemente, como o iodeto, uma intensa transferência de carga pode ser observada (370 nm) entre os grupos bipiridínio e os íons iodeto ( $I^-$ ), que atuam como doadores de elétrons [48,62,63]. A redução da intensidade desta banda confirma a grande maioria dos contra-íons na superfície foi de fato trocada por íons cloretos.



**Figura 16.** Espectro de absorção na região do UV-Vis da SBA-15 funcionalizada.



**Figura 17.** Espectro de absorção na região do UV-Vis da SMD funcionalizada.

Dados de análise elementar dos materiais, antes e após a realização da troca iônica citada, foram obtidos com o intuito de verificar se os grupos funcionais imobilizados sobre a sílica não foram removidos da superfície durante o tratamento com HCl. A Tabela 5 apresenta o grau de funcionalização dos materiais antes e após a troca iônica, obtidos pela porcentagem em massa de nitrogênio na amostra (análise elementar).

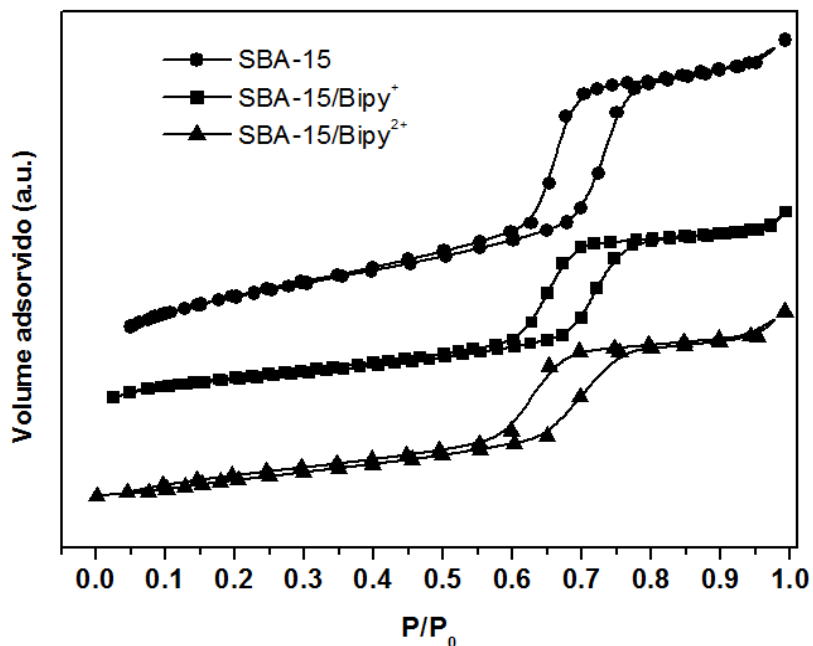
**Tabela 5.** Grau de funcionalização dos materiais SBA-15/Bipy<sup>n+</sup> e SMD/Bipy<sup>n+</sup>, com I<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> como contra-íons.

Material	Grau de funcionalização	
	SiO <sub>2</sub> /Bipy <sup>n+</sup> I <sup>-</sup> <sub>n</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> /Bipy <sup>n+</sup> Cl <sup>-</sup> <sub>n</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )
SBA-15/Bipy <sup>+</sup>	0,67	0,72
SBA-15/Bipy <sup>2+</sup>	0,59	0,56
SMD/Bipy <sup>+</sup>	0,51	0,61
SMD/Bipy <sup>2+</sup>	0,74	0,78

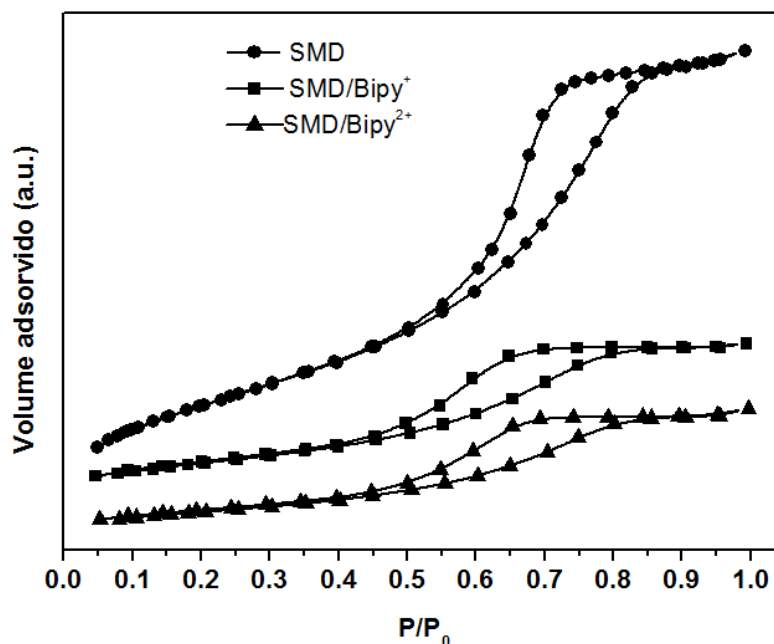
Observou-se que a troca iônica não promoveu grande alteração no grau de funcionalização dos materiais. Os materiais que apresentaram maior número de grupos funcionalizantes imobilizados sobre a superfície foram a SBA-15/Bipy<sup>+</sup> e a SMD/Bipy<sup>2+</sup>.

Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> foram obtidas para a caracterização da estrutura porosa da SBA-15 e da SMD, antes e após a funcionalização. Ambas as matrizes apresentam isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos [64,65]. No caso da SBA-15 (Figura 18), observa-se uma histerese do tipo H1, associada a materiais porosos com poros cilíndricos bem definidos e uniformes, típicos de materiais ordenados

como a SBA-15 [64,65]. No caso da sílica SMD (Figura 19), a histerese apresenta perfil intermediário entre os tipos H1 e H2, observado para muitos óxidos inorgânicos com uma rede interconectada de poros de diferentes tamanhos e formas. Os valores de área superficial específica para todos os materiais estão apresentados na Tabela 6.



**Figura 18.** Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> da SBA-15, antes e após a funcionalização da superfície.



**Figura 19.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> da SMD, antes e após a funcionalização da superfície.

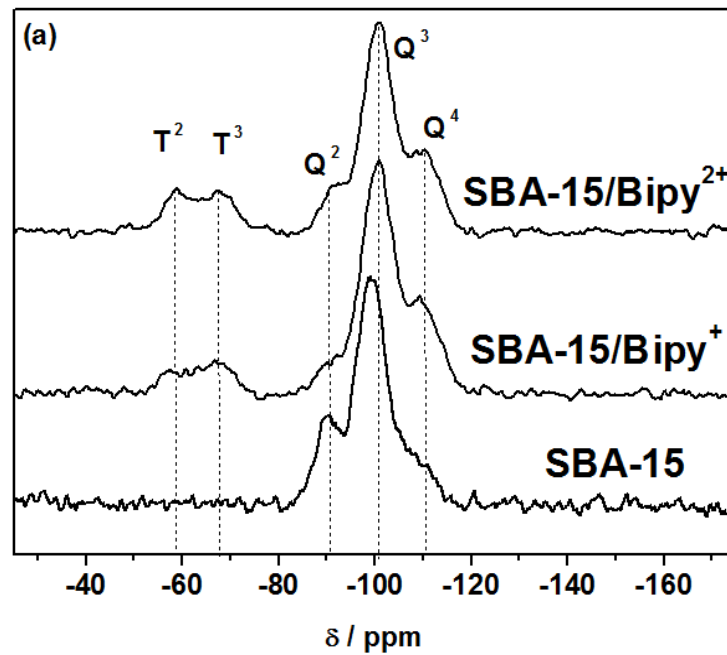
Observou-se que a área superficial específica dos materiais diminuiu consideravelmente após a incorporação dos grupos orgânicos. Essa diminuição é condizente com a inserção dos grupos orgânicos funcionais por toda a estrutura porosa, ligados quimicamente à superfície das silicas. Mudanças na área superficial específica geralmente acompanham a modificação de superfícies com grupos orgânicos diversos [66,67].

**Tabela 6.** Valores de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) para os materiais funcionalizados SBA-15/Bipy<sup>n+</sup> e SMD/ Bipy<sup>n+</sup>.

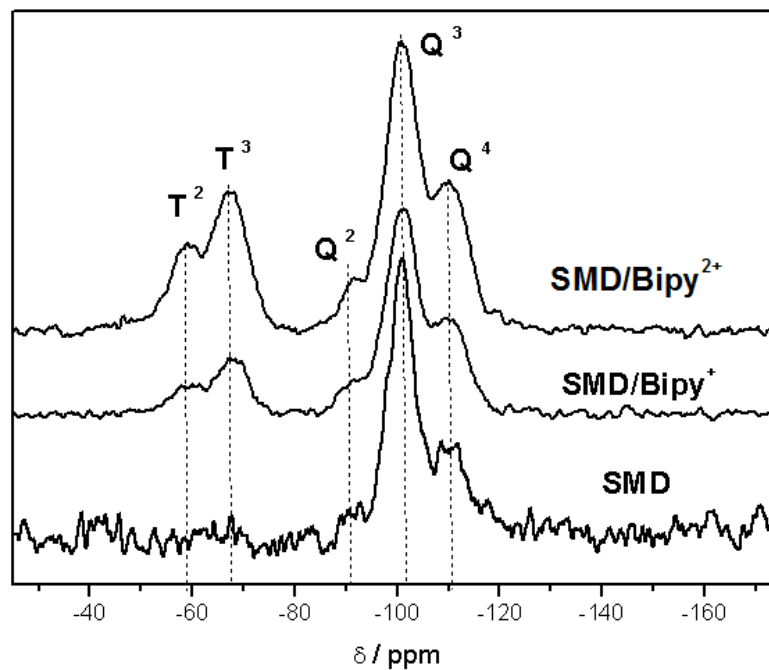
<b>Material</b>	<b><math>S_{\text{BET}}</math> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
<b>SBA-15</b>	926
<b>SBA-15/Bipy<sup>+</sup></b>	409
<b>SBA-15/Bipy<sup>2+</sup></b>	501
<b>SMD</b>	896
<b>SMD/Bipy<sup>+</sup></b>	420
<b>SMD/Bipy<sup>2+</sup></b>	305

Para se ter informações estruturais sobre os grupos funcionais ligados na superfície das matrizes, espectros de RMN de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si foram obtidos para os materiais antes e após a funcionalização (Figuras 20 - 23).

Nos espectros de RMN de <sup>29</sup>Si observam-se a presença de 3 picos em torno de -90, -99 e -109 ppm, característicos da estrutura inorgânica da sílica, designados como  $Q^2 = \text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ ,  $Q^3 = \text{Si}(\text{OSi})_3 \text{OH}$  e  $Q^4 = \text{Si}(\text{OSi})_4$ , respectivamente [68]. Após a funcionalização da superfície da SBA-15 e SMD, há o surgimento de dois novos sinais em torno de -58 e -67 ppm, atribuídos a espécies do tipo  $T^2$  (C-Si(OR)(OSi)<sub>2</sub>) e  $T^3$  (C-Si(OSi)<sub>3</sub>), característicos de átomos de silício ligados ao carbono do grupo funcionalizante. Estes dois sinais sugerem que os grupos orgânicos estão ligados covalentemente à superfície da sílica [69,70]. Os valores de deslocamento químico e as respectivas atribuições podem ser vistas nas Figuras 20 e 21, e na Tabela 7.

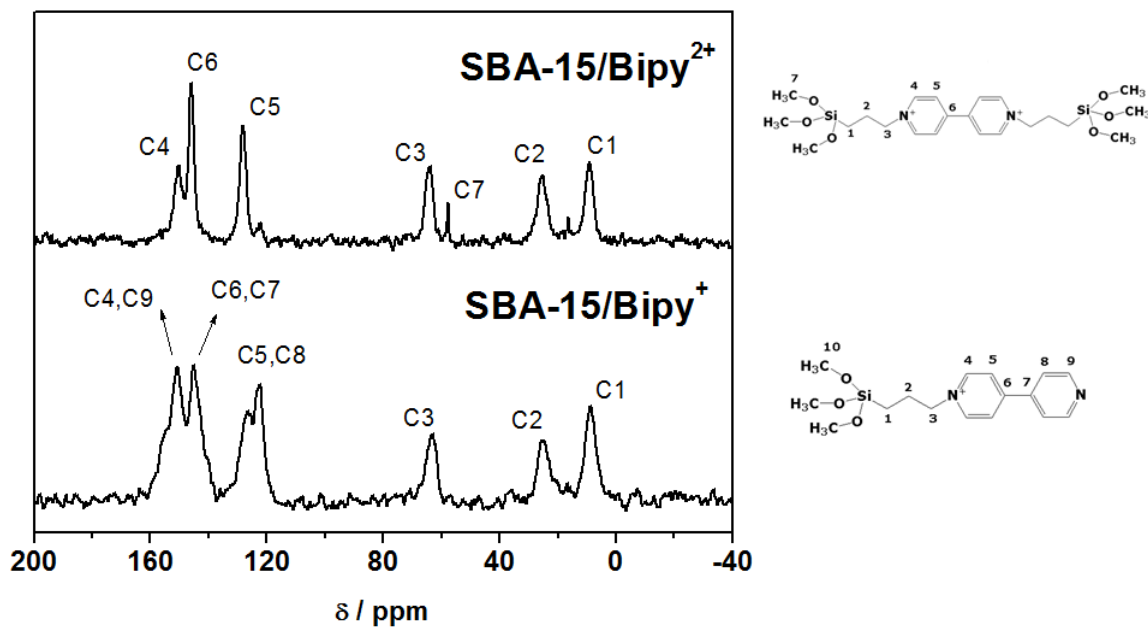


**Figura 20.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da SBA-15 antes e após a funcionalização.

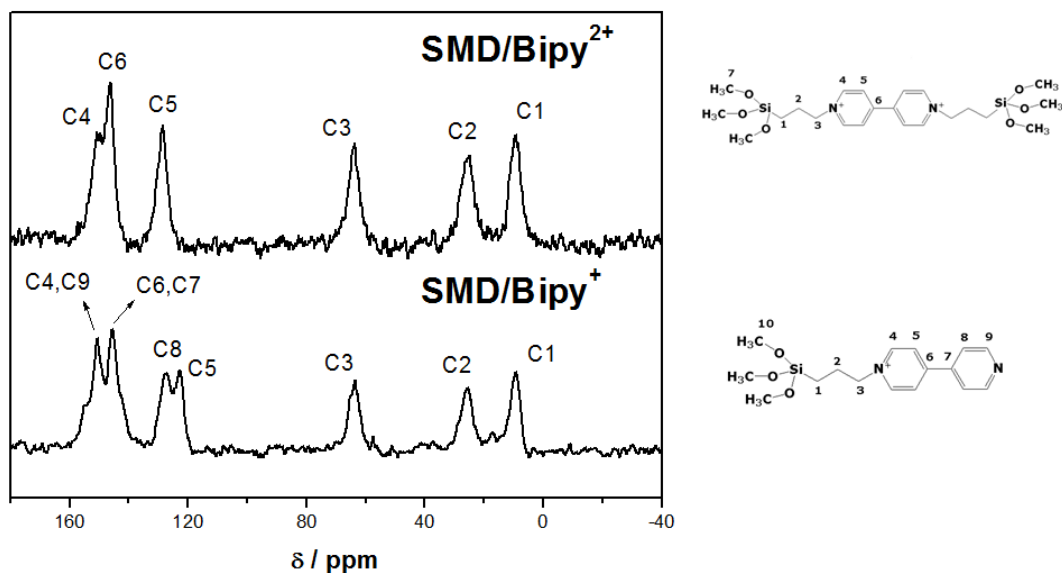


**Figura 21.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da SMD antes e após a funcionalização.

As Figuras 22 e 23 mostram os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para as quatro matrizes funcionalizadas, com os valores de deslocamentos químicos e respectivas atribuições apresentados na Tabela 7 [60].



**Figura 22.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da SBA-15/Bipy $^{+}$  e SBA-15/Bipy $^{2+}$ .



**Figura 23.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da SMD/Bipy $^{+}$  e SMD/Bipy $^{2+}$ .



**Tabela 7.** Deslocamento Químico (CP/MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ ) da SBA-15, SBA-15/Bipy $^{n+}$ , SMD e SMD/ Bipy $^{n+}$  (\*R = H ou CH $_3$ ).

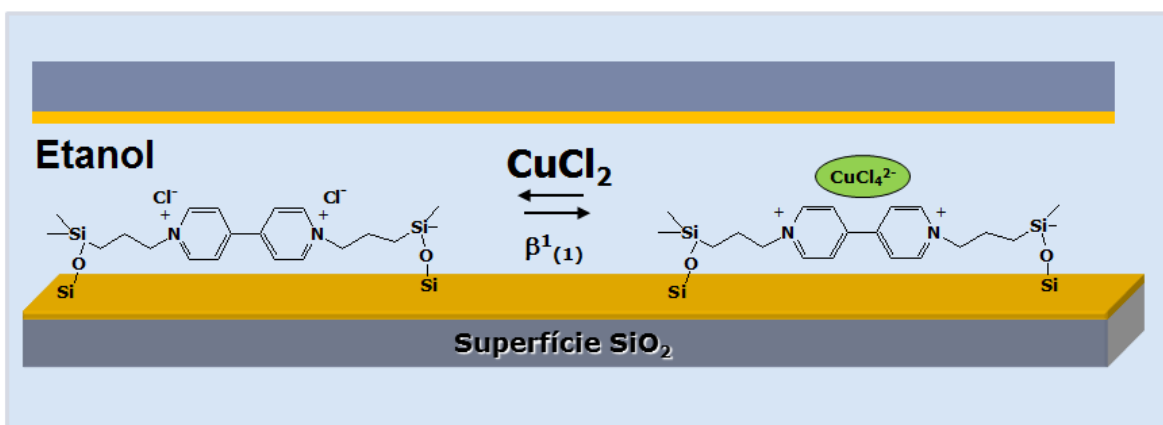
Matrix	$^{29}\text{Si}$ (ppm)	Atribuição	$^{13}\text{C}$ (ppm)	Atribuição
SBA-15	-90,1	Q $^2$ Si(OSi) $_2$ (OH) $_2$	--	--
	-99,5	Q $^3$ Si(OSi) $_3$ OH	--	--
	-109,0	Q $^4$ Si(OSi) $_4$	--	--
SBA-15/Bipy $^+$	-58,9	T $^2$ CSi(OR)(OSi) $_2$ *	8,9	C1
	-66,4	T $^3$ CSi(OSi) $_3$	25,2	C2
	-90,2	Q $^2$ Si(OSi) $_2$ (OH) $_2$	63,0	C3
	-100,6	Q $^3$ Si(OSi) $_3$ OH	150	C4, C9
	-109,0	Q $^4$ Si(OSi) $_4$	122 – 127	C5, C8
			145	C6, C7
SBA-15/Bipy $^{2+}$	-58,7	T $^2$ CSi(OR)(OSi) $_2$ *	9,2	C1
	-67,7	T $^3$ CSi(OSi) $_3$	25,2	C2
	-90,6	Q $^2$ Si(OSi) $_2$ (OH) $_2$	63,8	C3
	-100,0	Q $^3$ Si(OSi) $_3$ OH	150	C4
	-110,0	Q $^4$ Si(OSi) $_4$	128	C5
			146	C6
SMD	-92,5	Q $^2$ Si(OSi) $_2$ (OH) $_2$	--	--
	-100,9	Q $^3$ Si(OSi) $_3$ OH	--	--
	-109,9	Q $^4$ Si(OSi) $_4$	--	--
SMD/Bipy $^+$	-59,3	T $^2$ CSi(OR)(OSi) $_2$ *	9,4	C1
	-67,9	T $^3$ CSi(OSi) $_3$	25,5	C2
	-90,9	Q $^2$ Si(OSi) $_2$ (OH) $_2$	63,3	C3
	-101,3	Q $^3$ Si(OSi) $_3$ OH	150	C4, C9
	-109,5	Q $^4$ Si(OSi) $_4$	122	C5
			127	C8
SMD/Bipy $^{2+}$			145	C6, C7
	-58,8	T $^2$ CSi(OR)(OSi) $_2$ *	9,4	C1
	-67,2	T $^3$ CSi(OSi) $_3$	24,8	C2
	-91,4	Q $^2$ Si(OSi) $_2$ (OH) $_2$	63,7	C3
	-100,7	Q $^3$ Si(OSi) $_3$ OH	150	C4
	-110,1	Q $^4$ Si(OSi) $_4$	128	C5
			146	C6

#### 4.4. Isotermas de adsorção de Cu (II)

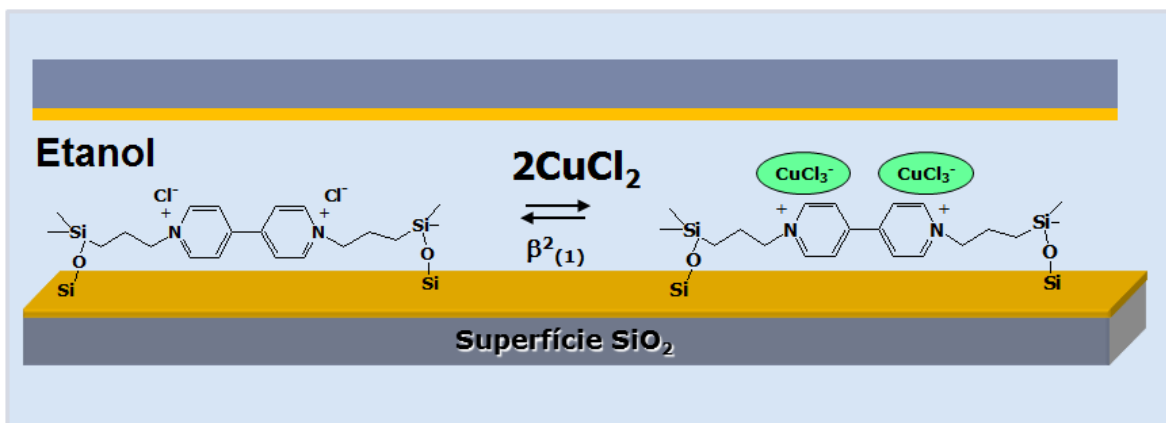
A capacidade de adsorção específica das sílicas mesoporosas SBA-15 e SMD, funcionalizadas com os ligantes Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup>, foi testada para o íon metálico Cu (II), em solução etanólica, pela obtenção de isotermas de adsorção a 25°C.

Uma vez que a equação de Langmuir não ajustou adequadamente os dados experimentais das isotermas, o modelo de centros bidentados foi utilizado para descrever quantitativamente o equilíbrio de adsorção. De acordo com esse modelo [71,72], a superfície do adsorvente é considerada um conjunto de centros independentes contendo diversos cátions R<sup>+</sup>, tendo como contra-íon o Cl<sup>-</sup>.

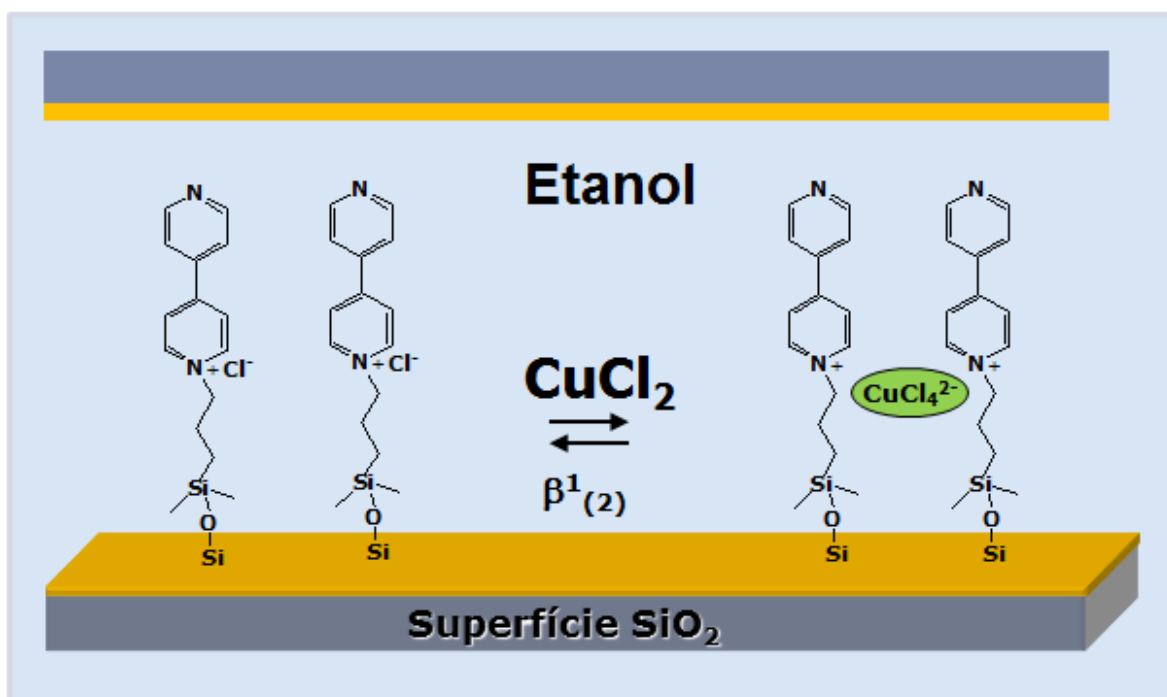
Desta maneira, o processo de adsorção de CuCl<sub>2</sub> ocorre na interface sólido-solução pela formação de complexos aniônicos de cobre (CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup>), que agem como contra-íons do cátion bipyridínio (Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup>). As reações que descrevem os processos de adsorção e as respectivas constantes de equilíbrio heterogêneo são mostradas a seguir. Essas constantes são representadas por  $\beta_{(j)}^i$ , onde o subscrito “*j*” corresponde ao número de grupos funcionais (R<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) incluídos dentro de um centro de adsorção e o sobrescrito “*i*” representa o número de entidades MCl<sub>2</sub> fixadas em um centro de adsorção.



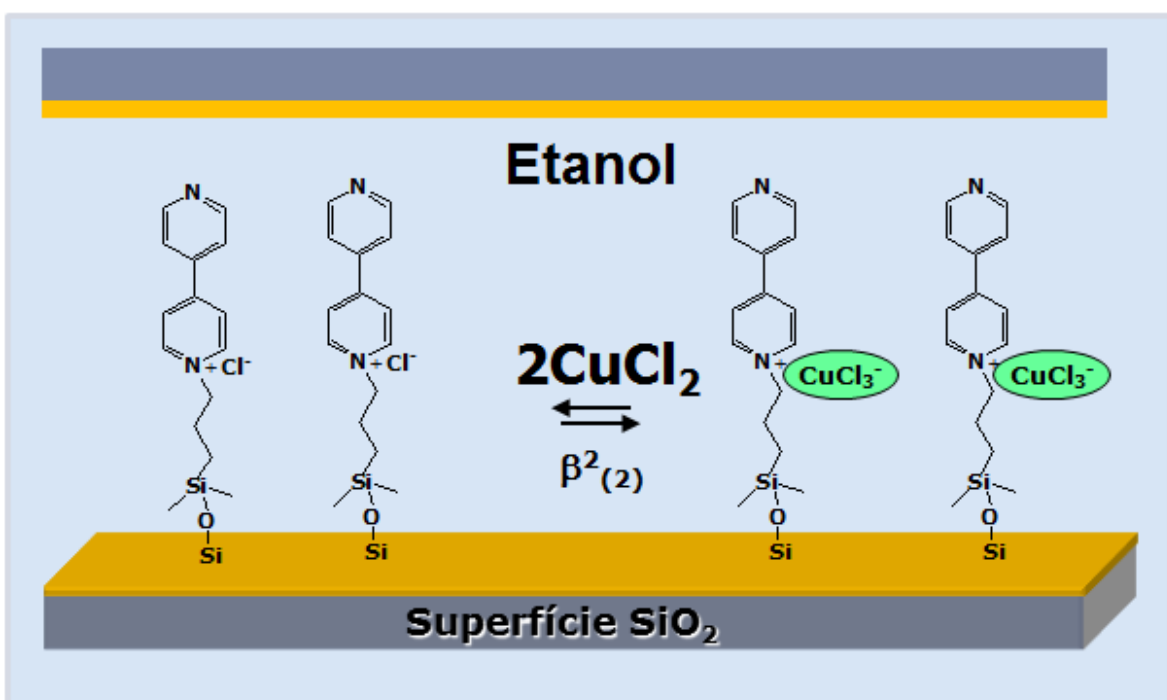
**Figura 24.** Adsorção de  $\text{CuCl}_2$  pela formação da espécie  $\text{CuCl}_4^{2-}$  na superfície do material funcionalizado com o grupo  $\text{Bipy}^{2+}$ .



**Figura 25.** Adsorção de  $\text{CuCl}_2$  pela formação da espécie  $\text{CuCl}_3^-$  na superfície do material funcionalizado com o grupo  $\text{Bipy}^{2+}$ .



**Figura 26.** Adsorção de  $\text{CuCl}_2$  pela formação da espécie  $\text{CuCl}_4^{2-}$  na superfície do material funcionalizado com o grupo Bipy $^+$ .



**Figura 27.** Adsorção de  $\text{CuCl}_2$  pela formação da espécie  $\text{CuCl}_3^-$  na superfície do material funcionalizado com o grupo Bipy $^+$ .

Os materiais funcionalizados com o ligante Bipy<sup>2+</sup> possuem dois sítios ativos para a adsorção em cada molécula do agente funcionalizante, ou seja, cada nitrogênio positivamente carregado constitui um sítio ativo de adsorção. Deste modo, para a adsorção das espécies CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup> é necessário apenas um grupo funcional (Figuras 24 e 25).

Já para os materiais funcionalizados com o ligante Bipy<sup>+</sup>, cada molécula contém apenas um nitrogênio com carga positiva e, portanto apenas um sítio ativo para adsorção. Desta maneira, são necessários duas moléculas do agente funcionalizante para a adsorção da espécie CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, conforme ilustrado na Figura 26.

O processo de adsorção de cloreto aniônicos de cobre(II) é favorecido devido ao fato dos complexos aniônicos de cobre (CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup>) serem muito estáveis em etanol absoluto. As constantes de formação destas espécies em etanol são apresentadas na Tabela 8 [59].

**Tabela 8:** Constantes de formação,  $\beta$ , das espécies complexas de cobre(II) em etanol.

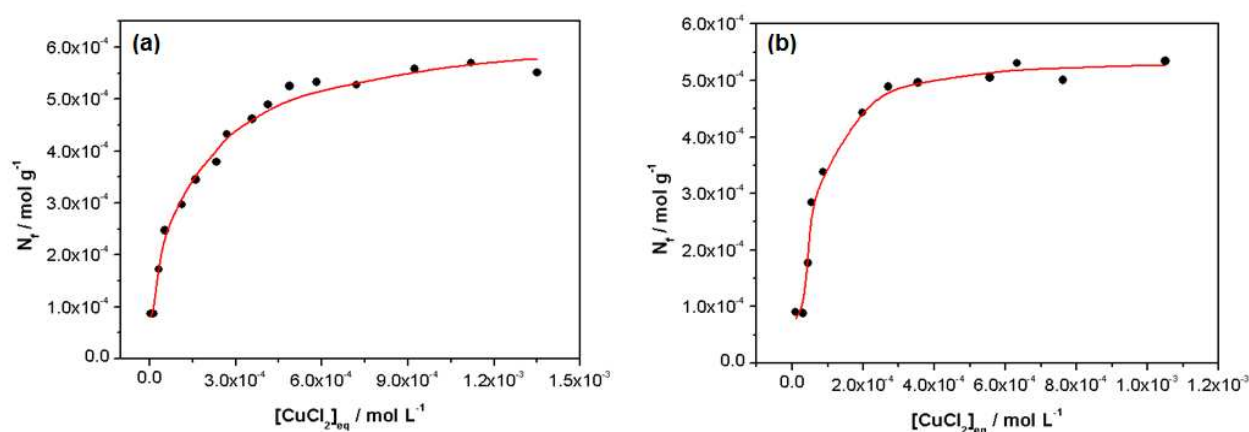
Complexo de cobre(II)	$\log \beta$
CuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8,3
CuCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,8

A alta estabilidade das espécies formadas garantem a transferência de um contra-íon (Cl<sup>-</sup>) do cátion 4,4'-bipiridínio para a esfera de coordenação do íon Cu(II), com conseqüente formação das espécies aniônicas adsorvidas na superfície do material.

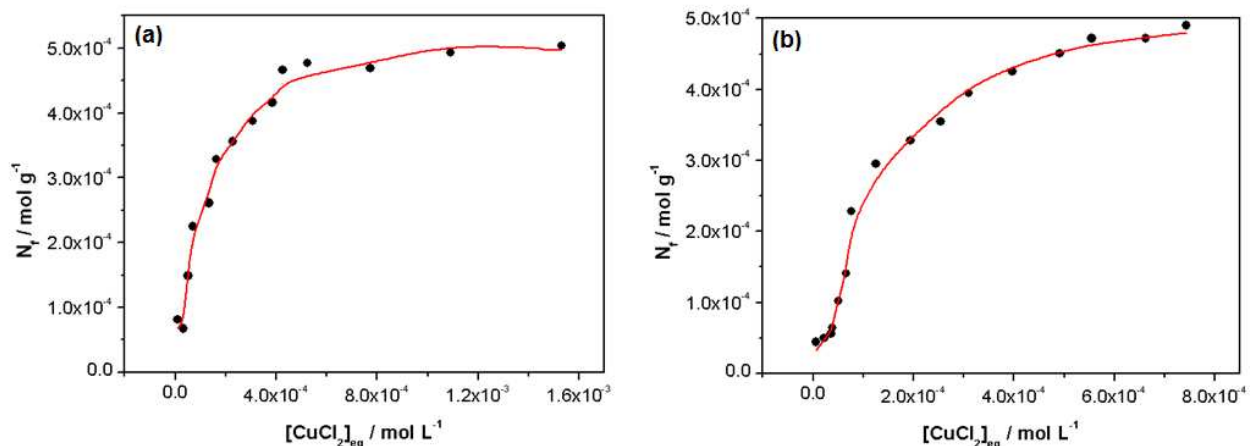
Uma vez que a equação de Langmuir não ajustou adequadamente os dados experimentais das isotermas, o modelo de centros bidentados foi

utilizado para descrever quantitativamente o equilíbrio de adsorção. Esse modelo considera as equações descritas pelas Figuras 24, 25, 26 e 27, e ajusta de maneira satisfatória as isotermas de adsorção obtidas. Todos os cálculos envolvidos no ajuste foram realizados utilizando-se o programa CLINP 2.1, desenvolvido pelo Prof. Yuriy V. Kholin, do Departamento de Físico-Química da Kharkiv National University, Ucrânia [71,72]. A grande vantagem na utilização deste programa é a possibilidade de estimar o coeficiente de distribuição das diferentes espécies formadas na superfície do adsorvente [71-74], além de permitir o cálculo de parâmetros como capacidade efetiva de adsorção e constantes de equilíbrio heterogêneo.

As Figuras 28 e 29 mostram as isotermas de  $\text{CuCl}_2$  em solução etanólica para cada um dos materiais estudados.



**Figura 28.** Isoterma de adsorção de  $\text{CuCl}_2$  experimental (pontos) e simulada (linhas) para (a) a SBA-15/Bipy<sup>+</sup> (b) SBA-15/Bipy<sup>2+</sup>.



**Figura 29.** Isotherma de adsorção de  $\text{CuCl}_2$  experimental (pontos) e simulada (linhas) para (a) a SMD/Bipy<sup>+</sup> (b) SMD/Bipy<sup>2+</sup>.

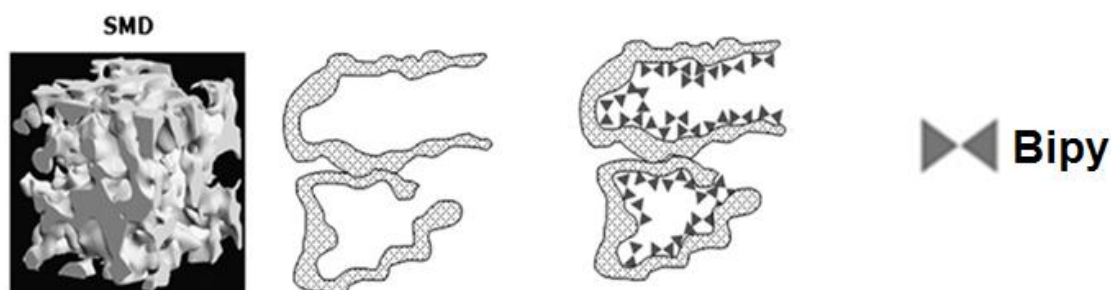
Os parâmetros obtidos pelo ajuste das isothermas são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Valores de capacidade efetiva de adsorção,  $t_Q$ , constantes de equilíbrio heterogêneo,  $\beta_{(i)}^i$ , baseados no modelo de centros bidentados

	SBA-15/Bipy <sup>+</sup>	SBA-15/Bipy <sup>2+</sup>	SMD/Bipy <sup>+</sup>	SMD/Bipy <sup>2+</sup>
<b>Grau de Funcionalização</b>	0,72 mmol g <sup>-1</sup>	0,56 mmol g <sup>-1</sup>	0,61 mmol g <sup>-1</sup>	0,78 mmol g <sup>-1</sup>
<b><math>t_Q</math></b>	0,67 mmol g <sup>-1</sup>	0,53 mmol g <sup>-1</sup>	0,51 mmol g <sup>-1</sup>	0,54 mmol g <sup>-1</sup>
<b><math>\log \beta^1</math></b>	4,42 (±0,07)	3,75 (±0,10)	4,02 (±0,13)	3,77 (±0,07)
<b><math>\log \beta^2</math></b>	7,79 (±0,06)	8,37 (±0,08)	7,95 (±0,08)	7,67 (±0,05)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, é possível observar que o material que apresentou o maior valor de capacidade efetiva de adsorção de Cu(II) em solução etanólica foi a SBA-15/Bipy<sup>+</sup>. Embora o material SMD/Bipy<sup>2+</sup> tenha apresentado o maior grau de funcionalização em relação às outras matrizes, este não foi o material que apresentou maior capacidade

efetiva de adsorção. Este fato indica que, provavelmente, nesta matriz os grupos funcionais não estão totalmente disponíveis para a adsorção dos íons metálicos, ou seja, parte dos grupos Bipy<sup>2+</sup> pode estar bloqueada ou aglomerada dentro da estrutura porosa desordenada da matriz, conforme ilustrado no esquema da Figura 30.



**Figura 30.** Representação esquemática da possível indisponibilidade de sítios ativos para adsorção na estrutura porosa desordenada da SMD.

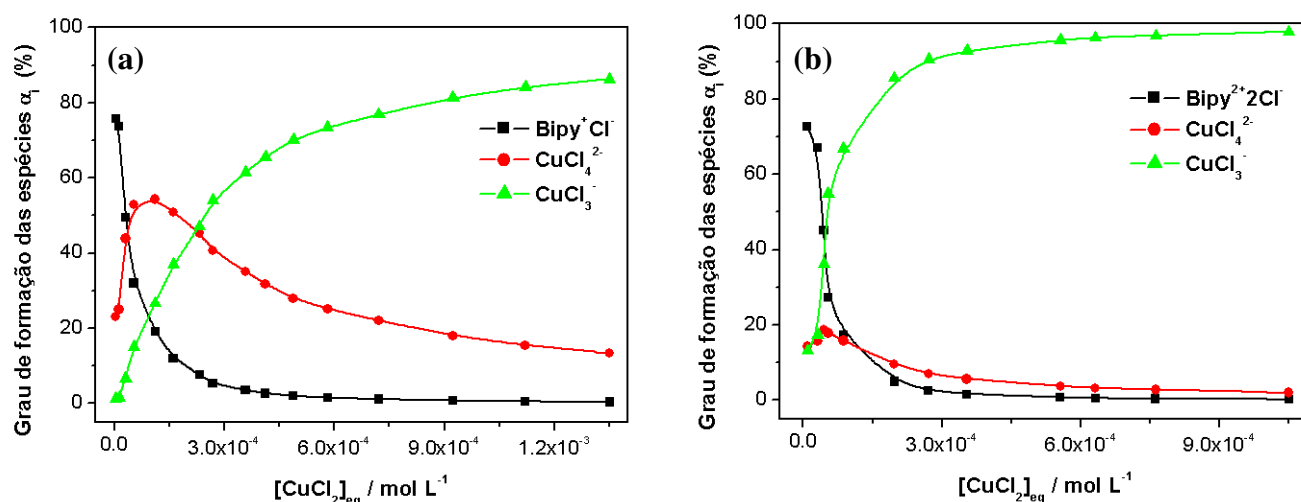
Na Tabela 9 também estão apresentados os valores obtidos de constante de equilíbrio heterogêneo ( $\beta^1$  e  $\beta^2$ ) para cada um dos adsorventes. Os altos valores das constantes obtidas para os materiais estudados expressam a habilidade dos materiais em reter os complexos aniônicos de cobre na superfície dos adsorventes. Em todos os casos, os valores de  $\log \beta^2$  são maiores que os valores de  $\log \beta^1$ , indicando que a formação da espécie  $\text{CuCl}_3^-$  é mais favorável do que a formação de  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

Utilizando o modelo de centros bidentados foi possível estimar a distribuição das espécies formadas na superfície do adsorvente. Os coeficientes de distribuição,  $\alpha_i$ , das diferentes espécies presentes em equilíbrio são calculados a partir da equação 2.

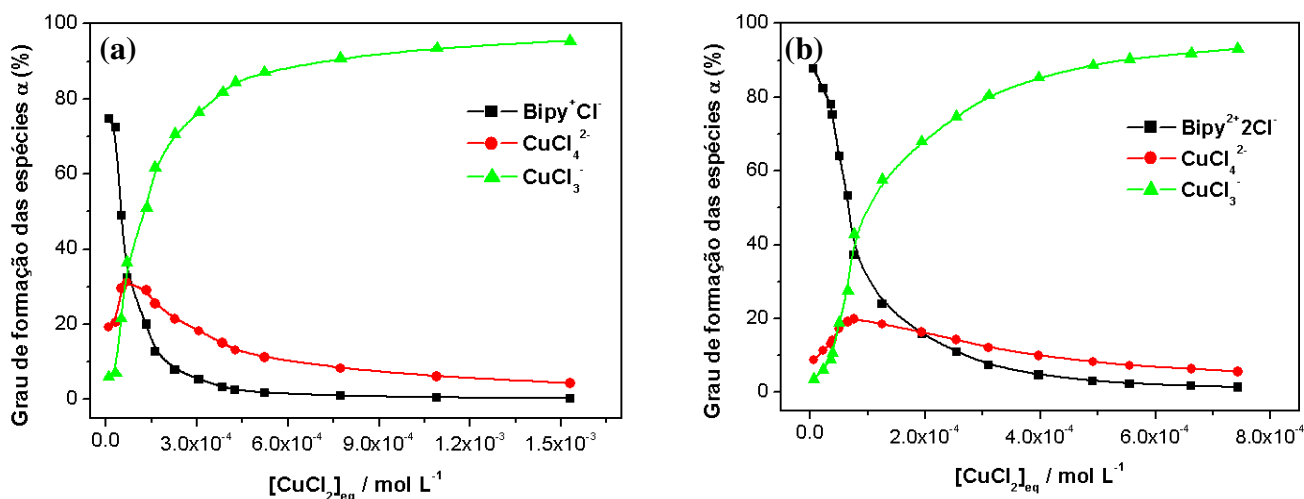


$$\alpha = \frac{\{i\}}{\{CuCl_4^{2-}\} + \{CuCl_3^{-}\} + \{Bipy^{n+}Cl_n^{-}\}} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde  $\{i\}$  é a concentração das espécies  $\{CuCl_4^{2-}\}$ ,  $\{CuCl_3^{-}\}$  ou  $\{Bipy^{n+}Cl_n^{-}\}$  na superfície da sílica modificada, e  $\{Bipy^{n+}Cl_n^{-}\}$  representa os sítios ativos que não estão sendo ocupados por  $CuCl_2$ . As Figuras 31 e 32 mostram a correlação entre os coeficientes de distribuição e a concentração de  $CuCl_2$  em solução no equilíbrio.



**Figura 31.** Coeficiente de distribuição,  $\alpha_i$ , das espécies  $CuCl_4^{2-}$ ,  $CuCl_3^{-}$  e  $Bipy^{n+}Cl_n^{-}$  em função da concentração de  $CuCl_2$  em solução etanólica para a (a) SBA-15/ $Bipy^{+}$  e (b) SBA-15/ $Bipy^{2+}$ .

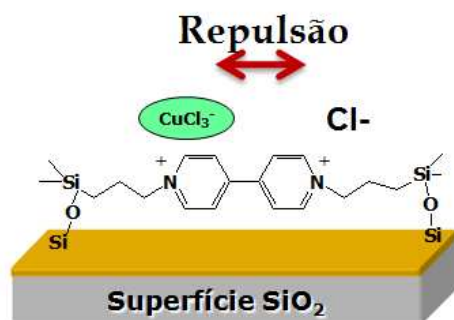


**Figura 32.** Coeficiente de distribuição,  $\alpha_i$ , das espécies  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CuCl}_3^-$  e  $\text{Bipy}^{n+}\text{Cl}_n^-$  em função da concentração de  $\text{CuCl}_2$  em solução etanólica para a (a) SMD/Bipy<sup>+</sup> e (b) SMD/Bipy<sup>2+</sup>

Os valores calculados de  $\alpha_i$  indicam que a formação da espécie  $\text{CuCl}_3^-$  é predominante para todos os materiais estudados. No caso da SBA-15/Bipy<sup>2+</sup> e SMD/Bipy<sup>2+</sup>, a espécie  $\text{CuCl}_4^{2-}$  é praticamente inexistente. Esse resultado está de acordo com o esperado para esses sistemas, pois os dois nitrogênios positivamente carregados na mesma molécula de 4,4'-bipiridina estão afastados o suficiente para impossibilitar a formação e retenção da espécie complexa  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . Portanto, a formação da espécie  $\text{CuCl}_3^-$  é favorecida. Para a SBA-15/Bipy<sup>+</sup>, em pequenas concentrações de  $\text{CuCl}_2$ , a formação de espécies do tipo  $\text{CuCl}_4^{2-}$  pode ocorrer, pois neste caso, os dois sítios adsorventes não estão localizados na mesma molécula de 4,4'-bipiridina.

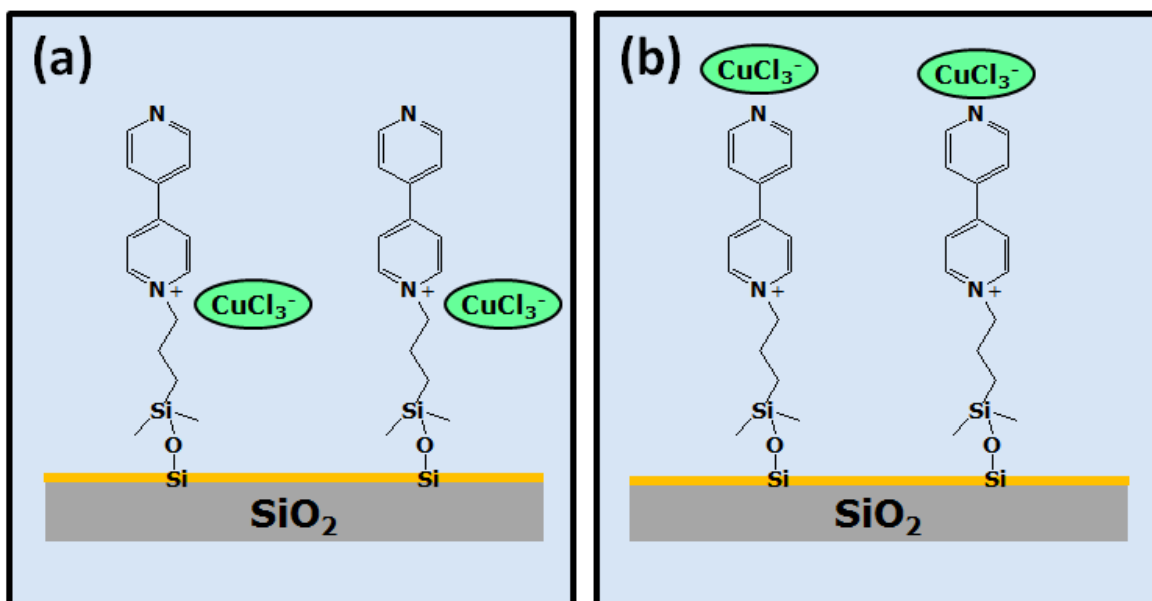
A partir dos resultados de grau de funcionalização e capacidade efetiva de adsorção é possível observar que para os três materiais adsorventes, SBA-15/Bipy<sup>+</sup>, SBA-15/Bipy<sup>2+</sup> e SMD Bipy<sup>+</sup>, a proporção entre grupos funcionais e íons cobre adsorvidos é aproximadamente 1:1. Para a SBA-15/Bipy<sup>2+</sup>, esse resultado indica que apenas metade dos centros adsorvedores disponíveis

(nitrogênio positivamente carregado) estão ocupados por íons cobre. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se o fato dos dois nitrogênios positivos na mesma molécula de 4,4'-bipiridina estarem muito próximos, levando possivelmente a interações eletrostáticas repulsivas no ambiente confinado [29], impedindo desta forma a adsorção de um segundo complexo aniônico de cobre (Figura 33).



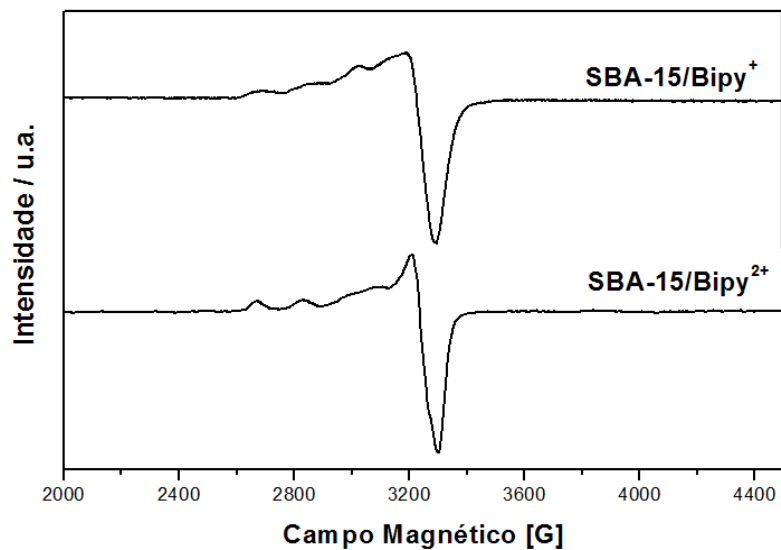
**Figura 33.** Representação da adsorção da espécie  $\text{CuCl}_3^-$  sobre a superfície da  $\text{SiO}_2/\text{Bipy}^{2+}$ .

Durante o processo de adsorção, no caso das matrizes funcionalizadas com a molécula dissustituída ( $\text{Bipy}^{2+}$ ), apenas um tipo de sitio ativo está disponível para a interação com o complexo metálico, constituído pelos átomos de nitrogênio positivamente carregados. No entanto, no caso das matrizes funcionalizadas com os ligantes monossustituídos ( $\text{Bipy}^+$ ), a interação pode ocorrer puramente através de interações eletrostáticas entre o complexo aniônico de cobre e o nitrogênio carregado (Figura 34 (a)) [75], ou através da formação de um complexo de cobre coordenado pelo nitrogênio não carregado presente no grupo funcional (Figura 34 (b)) [76].

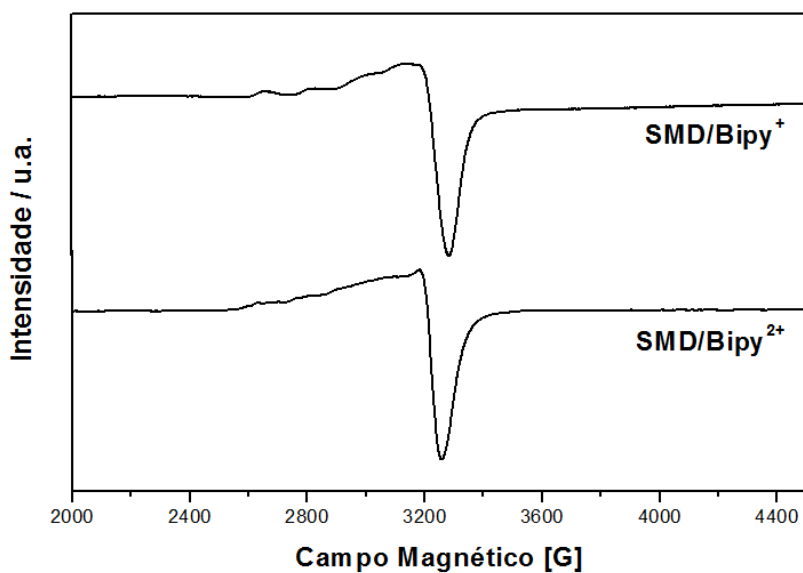


**Figura 34.** Processo de adsorção de  $\text{CuCl}_2$  sobre a sílica funcionalizada com Bipy+ (a) através de interação eletrostática entre o complexo aniônico de cobre e o nitrogênio carregado e (b) através da formação de um complexo coordenado

Para se obter mais informações a respeito do ambiente de coordenação dos complexos de cobre adsorvidos, análises de EPR foram realizadas. As medidas de ressonância paramagnética eletrônica das amostras sólidas, assim como as simulações dos espectros e interpretação dos resultados, foram gentilmente feitas pela Prof. Shirley Nakagaki, da Universidade Federal do Paraná. As Figuras 35 e 36 mostram os espectros de EPR obtidos a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  para os materiais com íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvidos.



**Figura 35.** Espectro de EPR dos materiais SBA-15/Bipy<sup>+</sup> e SBA-15/Bipy<sup>2+</sup>, impregnados com íons Cu<sup>2+</sup>.



**Figura 36.** Espectro de EPR dos materiais SMD/Bipy<sup>+</sup> e SMD/Bipy<sup>2+</sup>, impregnados com íons Cu<sup>2+</sup>.

Para todas as amostras, os espectros obtidos apresentam os quatro sinais na região do espectro paralelo, referentes à interação hiperfina do elétron desemparelhado com o núcleo do cobre(II) (Cu,  $I = 3/2$ ,  $2I+1 = 4$  sinais).

Os espectros foram simulados utilizando-se o programa WinEPR Simfonia<sup>®</sup>, e os parâmetros obtidos (constantes hiperfinas de acoplamento,  $A_{//}$ , e valores de  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$ ) são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Parâmetros obtidos através da simulação dos espectros de EPR das amostras impregnadas com íons  $\text{Cu}^{2+}$

Amostra	Valor de $g_{\perp}$	Valor de $g_{//}$	Valor de $A_{//}$ ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )	$g_{//}/A_{//}$ (cm)
SBA-15/Bipy <sup>+</sup>	2,068	2,282	175	130
SBA-15/Bipy <sup>2+</sup>	2,062	2,299	172	134
SMD/Bipy <sup>+</sup>	2,071	2,300	178	129
SMD/Bipy <sup>2+</sup>	2,081	2,344	175	134

A constante hiperfina de acoplamento ( $A$ ) pôde ser calculada no espectro paralelo, mas não na região perpendicular do espectro, uma vez que nesta região a largura da linha é muito grande e, portanto, a constante muito pequena.

Observou-se uma tendência para os valores de  $g$  ( $g_{//} > g_{\perp} > 2,0023$ ) para todas as amostras com complexos aniônicos de cobre adsorvidos, o que sugere que o elétron desemparelhado do cobre ocupa um orbital do tipo  $(d_x^2 - y^2)^1$  [77-79], característico de complexos de cobre em ambientes com distorção tetragonal. A correlação empírica  $g_{//}/A_{//}$  é frequentemente utilizada para estimar a extensão da distorção tetragonal dos complexos [80-81]. Normalmente, valores entre 100 e 135 cm indicam que o ambiente de coordenação do cobre é aproximadamente quadrado planar, enquanto que valores perto de 200-250 indicam que o complexo tem simetria tetraédrica distorcida. Com base nos valores apresentados, observa-se que a simetria dos

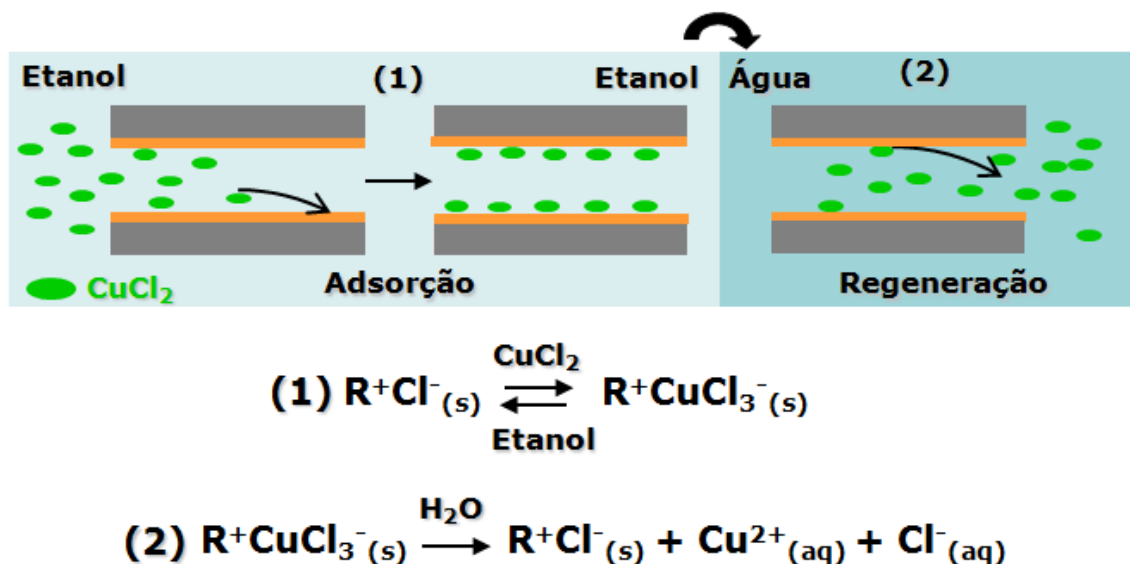
complexos de cobre formados na superfície do adsorvente é próxima de quadrado planar.

Nos espectros de EPR dos materiais funcionalizados com os ligantes monossustituídos ( $\text{Bipy}^+$ ) não foram observadas as interações superhiperfinas causadas pela interação do elétron paramagnético do cobre com o núcleo de nitrogênio ( $I=1$ ) presente na molécula. Isso pode ser uma evidência de que o ambiente de coordenação do íon  $\text{Cu(II)}$  é preferencialmente ocupado por ânions cloretos, pela formação das espécies  $\text{CuCl}_{2+n}^{n-}$ , e não pela coordenação com o nitrogênio não carregado presente na molécula  $\text{Bipy}^+$ .

No entanto, a observação de interações superhiperfinas em amostras sólidas é rara, e os resultados obtidos são usados, portanto, apenas para sugerir que nos materiais  $\text{SBA-15/Bipy}^+$  e  $\text{SMD/Bipy}^+$  o processo de adsorção ocorre por interações eletrostáticas entre o complexo aniônico de cobre e o nitrogênio positivamente carregado da  $\text{Bipy}^+$  (Figura 34 (a)). Além disso, a semelhança entre os valores de  $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$  e das constantes hiperfinas de acoplamento ( $A_{//}$ ) encontrados tanto para as amostras funcionalizadas com  $\text{Bipy}^+$  como para as amostras com  $\text{Bipy}^{2+}$  sugerem que as espécies de cobre estão em ambientes coordenativos semelhantes.

#### *4.5. Regeneração dos materiais*

O procedimento para recuperar a superfície do adsorvente saturado com complexos metálicos adsorvidos é bastante simples e consiste apenas na imersão do sólido em água, com imediata liberação dos íons cobre para a fase aquosa, que ocorre de acordo com as reações descritas na Figura 37. Isso é possível, pois, ao contrário do que acontece em etanol, os complexos aniônicos de cobre ( $\text{CuCl}_3^-$  e  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ) não são estáveis em meio aquoso.



**Figura 37.** Representação do processo de adsorção de  $\text{CuCl}_2$  sobre a superfície da sílica funcionalizada, e posterior regeneração dos materiais em água.

A simplicidade de regeneração distingue os materiais descritos neste trabalho dos adsorventes que retêm íons metálicos em suas superfícies devido às fortes ligações químicas (coordenação) dos mesmos com os grupos básicos funcionais (por exemplo,  $-\text{NH}_2$ ). Nestes casos, a regeneração envolve condições mais drásticas e demoradas para romper as ligações metal-ligante, que não só diminuem o tempo de vida dos adsorventes como elevam significativamente os custos operacionais.



## 5. Conclusão

De acordo com os resultados apresentados é possível concluir que os dois agentes funcionalizantes derivados da molécula 4,4'-bipiridina foram obtidos com sucesso, tanto na forma mono quanto dissubstituída. Esses grupos foram utilizados para a funcionalização de duas matrizes porosas: (i) SBA-15, com estrutura porosa altamente ordenada e (ii) SMD, com estrutura não ordenada de poros. Os materiais obtidos foram devidamente caracterizados através de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>, RMN de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si, análise elementar (C, H e N) e microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

Após a funcionalização das sílicas, a área superficial dos materiais diminuiu consideravelmente, e esta diminuição foi mais pronunciada para os materiais SMD/Bipy<sup>2+</sup> e SBA-15/Bipy<sup>+</sup>. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que estes materiais foram os que apresentaram maior grau de funcionalização.

A eficiência dos materiais adsorventes obtidos foi testada para a adsorção de Cu<sup>2+</sup> em etanol. O processo de adsorção de CuCl<sub>2</sub> ocorre na interface sólido-solução pela formação de complexos aniônicos de cobre (CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup>), que agem como contra-íons do cátion bipiridínio (Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup>).

A partir das isotermas de adsorção de íons cobre em etanol foram obtidos os valores de capacidade efetiva de adsorção para cada material, e o material que apresentou melhor desempenho frente à remoção de íons Cu<sup>2+</sup> em solução etanólica foi a SBA-15/Bipy<sup>+</sup>. Para os materiais SBA-15/Bipy<sup>+</sup>, SBA-15/Bipy<sup>2+</sup> e SMD/Bipy<sup>+</sup> a proporção entre a quantidade de grupos orgânicos na superfície da sílica e a quantidade de íons cobre adsorvidos é

aproximadamente 1:1. Isso significa que praticamente todos os grupos orgânicos estão disponíveis e participam do processo de adsorção. No entanto, o material SMD/Bipy<sup>2+</sup> não apresentou o maior valor de capacidade efetiva de adsorção, embora seu grau de funcionalização tenha sido o mais alto. Isso evidencia que parte dos grupos funcionais neste material está indisponível para a adsorção.

As constantes de equilíbrio heterogêneo que descrevem a adsorção das espécies  $\text{CuCl}_3^-$  e  $\text{CuCl}_4^{2-}$  na superfície,  $\log \beta^1$  e  $\log \beta^2$ , respectivamente, também foram obtidas a partir dos dados experimentais, e seus valores expressam a habilidade dos materiais em reter os complexos aniônicos de cobre na superfície, por interações com os grupos funcionais Bipy<sup>+</sup> e Bipy<sup>2+</sup>. Observou-se que a formação da espécie aniônica  $\text{CuCl}_3^-$  é predominante em relação a formação de  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , para todos os casos estudados.

No caso dos materiais funcionalizados com a Bipy<sup>+</sup>, de acordo com as análises de EPR, não há evidência de que a adsorção de cobre ocorre pela coordenação do metal ao átomo de nitrogênio não carregado do grupo funcional. É possível, então, sugerir que a retenção dos complexos aniônicos de cobre na superfície do adsorvente ocorre por interações eletrostáticas entre o complexo metálico e o nitrogênio positivamente carregado da molécula.

Levando-se em consideração a estabilidade das espécies complexas formadas, e também a facilidade de regeneração das matrizes pela simples imersão em água, pode-se concluir que os materiais estudados são atrativos para uma possível aplicação na purificação de etanol combustível, como adsorventes de íons metálicos.

## 6. Referências Bibliográficas

- [1] Ghaedi, M.; Niknam, K.; Shokrollahi, A.; Niknam, E.; Rajabi, H. R.; Soyulak, M. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 121
- [2] Chutia, P.; Kato, S.; Kojima, T.; Satokawa, S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 204
- [3] Mena, B.; Herrero, M.; Rives, V.; Lavrenko, M.; Eggers, D. K. *Biomater.* **2008**, *29*, 2710
- [4] Carvalho, W. A.; Vignado, C.; Fontana, J. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 1240
- [5] Chang, C. C.; Hou, S. S. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 1337
- [6] Canevari, T. C.; Arguello, J.; Francisco, M. S. P.; Gushikem, Y. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *609*, 61
- [7] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. “*Sol–Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol –Gel Processing*”, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [8] El Berrichi, F. Z.; Pham-Huu, C.; Cherif, L.; Louis, B.; Ledoux, M. J. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 790
- [9] Li, H.; Wang, R.; Hong, Q.; Chen, L.; Zhong, Z.; Koltypin, Y.; Calderon-Moreno, J.; Gedanken, A. *Langmuir* **2004**, *20*, 8352
- [10] Guo, Y.; Hu, C.; Jiang, C.; Yang, Y.; Jiang, S.; Li, X.; Wang, E. *J. Catal.* **2003**, *217*, 141
- [11] Yamaguchi, A.; Teramae, N. *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 25
- [12] Brady, R.; Woonton, B.; Gee M. L.; O’Connor, A. J. *Innovative Food Sci. Emerging Technol.* **2008**, *9*, 243
- [13] Walcarius A.; Collinson, M. M. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *2*, 121

- [14] Lei, C.; Shin, Y.; Liu, J.; Ackerman, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11242
- [15] Salis, A.; Meloni, D.; Ligas, S.; Casula, M. F.; Monduzzi, M.; Solinas, V.; Dumitriu, E. *Langmuir* **2005**, *21*, 5511
- [16] Ispas, C.; Sokolov I.; Andreescu, S. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *393*, 543
- [17] Trewyn, B. G.; Giri, S.; Slowing, I. I.; Lin, V. S. –Y. *Chem. Commun.* **2007**, 3236
- [18] Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. S. –Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1225
- [19] Zhang, X.; Duan, S.; Xu, X.; Xu, S.; Zhou, C. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1981
- [20] Ogawa, M. *J. Photochem. Photobiol.* **2002**, *3*, 129
- [21] Yamashita, H.; Mori, K. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 348
- [22] Scott, B. J.; Wirnsberger, G.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3140
- [23] Wang, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 1
- [24] Nieto, A.; Colilla, M.; Balas, F.; Vallet-Regi, M. *Langmuir* **2010**, *26*, 5038
- [25] Huang, C. H.; Chang, K. P. ; Ou, H. D. ; Chiang, Y. C. ; Wang, C. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 102
- [26] Dong, Y.; Lu, B.; Zang, S.; Zhao, J.; Wang, X.; Cai, Q. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 616
- [27] Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. *Science* **1997**, *276*, 923
- [28] Nooney, R. I.; Kalyanaraman, M.; Kennedy, G.; Maginn, E. J. *Langmuir* **2001**, *17*, 528
- [29] Yoshitake, H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4537

- [30] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 578
- [31] Wan, Y.; Zhao, D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821
- [32] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216
- [33] Kresge, C. T.; Leonovicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710
- [34] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonovicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834
- [35] Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 680
- [36] Zhao, D.; Chengzhong, Y.; Haifeng, Y.; “*Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*”, **2004**, *7*, 263
- [37] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024
- [38] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, *279*, 548
- [39] Burleigh, M. C.; Markowitz, M. A.; Spector, M. S.; Gaber, B. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9935
- [40] Mahmoud M. E.; Haggag, S. S.; Hegazi, A. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 94
- [41] Gübbük, I. H.; Güp, R.; Ersöz, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *320*, 376
- [42] Hajiaghababaei, L.; Badiei, A.; Ganjali, M. R.; Heydari, S.; Khaniani, Y.; Ziarani, G. M. *Desalination* **2011**, *266*, 182

- [43] Hu, Q.; Li, J. J.; Hao, Z. P.; Li, L. D.; Qiao S. Z. *Chem. Eng. J.* **2009**, *149*, 281
- [44] Ohashi, M.; Aoki, M.; Yamanaka, K.; Nakajima, K.; Ohsuna, T.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13041
- [45] Da'na, E.; Sayari, A. *Chem. Eng. J.* **2011**, *166*, 445
- [46] Maroneze, C. M.; Magosso, H. A.; Panteleimonov, A. V.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y. *J. Colloid Interface Sci* **2011**, *356*, 248
- [47] Clennan, E. L. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 477
- [48] Monk, P.M.S. *The Viologens, Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, Wiley, Chichester, UK, **1998**
- [49] Sata, T. *J. Membr. Sci.* **1996**, *118*, 121
- [50] Kinuta, T.; Sato, T.; Tajima, N.; Kuroda, R.; Matsubara, Y. *J. Mol. Struct.* **2010**, *982*, 45
- [51] Li, H.; Li, F.; Han, C.; Cui, Z.; Xie, G.; Zhang, A. *Sens. Actuators B*, **2010**, *145*, 194
- [52] Walcarius, A.; Mercier, L.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4478
- [53] Sayari, A.; Hamoudi, S.; Yang, Y. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 212
- [54] Muresanu, M.; Reiss, A.; Stefanescu, I.; David, E.; Parvulescu, V.; Renard, G.; Hulea, V.; *Chemosphere* **2008**, *73*, 1499
- [55] Aguado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A.; Lindo, M.; Gascón, V. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163*, 213
- [56] [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2011/fevereiro/ra\\_np%207%20-%202011.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ra_np%207%20-%202011.xml), acessado em 21/06/2011
- [57] Korn, M. G. A.; Dos Santos, D. S. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C. *Talanta* **2007**, *73*, 1
- [58] Gushikem, Y.; Benvenutti, E. V.; Kholin, Y. V. *Pure Appl. Chem* **2008**, *80*, 1593

- [59] Chafaa, S.; Douadi, T.; Khan, M.A.; Meullemestre, J.; Schwing, M. J.; Vierling, F. *New J. Chem.*, **1991**, *15*, 39
- [60] Álvaro, M.; Ferreira, B.; Fornés, V.; García, H. *Chem. Commun.* **2001**, 2546
- [61] Torry S. A.; Campbell, A.; Cunliffe, A. V.; Tod, D. A. *Intern. J. Adhesion Adhesives* **2006**, *26*, 40
- [62] Yoon, K. B. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 321
- [63] Yoon, K. B.; Huh, T. J.; Kochi, J. K. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 7042
- [64] Kruk, M.; Jaroniec, M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3169
- [65] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603
- [66] Zhao, X. S.; Lu, G. Q. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1556
- [67] Antochshuk, V.; Jaroniec, M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2496
- [68] Vansant, E. F.; Van der Voort, P.; Vrancken, K. C. “*Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*”, Vol. 93, Elsevier, **1995**
- [69] Arenas, L. T.; Pinheiro, A. C.; Ferreira, J. D.; Livotto, P. R.; Pereira, V. P.; Gallas, M. R.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 96
- [70] Rios, X.; Moriones, P.; Echeverria, J. C.; Luquin, A.; Laguna, M.; Garrido, J. *J. Chem. Mater. Sci.*, DOI 10.1007/s10450-011-9331-9
- [71] Merny, S. A.; Konyaev, D. S.; Kholin, Y. V. *Kharkov University Bulletin* **1998**, *420*, 112
- [72] <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>, acessado em 21/06/2011
- [73] Pissetti, F. L.; Magosso, H. A.; Yoshida, I. V.; Gushikem, Y.; Myernyi, S. O.; Kholin, Y. V. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 38

- [74] Lucho, A. M. S.; Panteleimonov, A. V.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y. J. *Colloid Interface Sci.* **2007**, 310, 47
- [75] Magosso, H. A.; Panteleimonov, A. V.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y. J. *Colloid Interface Sci.* **2006**, 303, 18
- [76] Moreira, W. C.; Gushikem, Y.; Nascimento, O. R. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 150, 115
- [77] Yokoi H.; Addison, A. W. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1341
- [78] Garribba, E.; Micera, G. *J. Chem. Educ.* **2006**, 83, 1229
- [79] Abry, S.; Thibon, A.; Albela, B.; Delichere, P.; Banse, F.; Bonneviot, L. *New J. Chem.* **2009**, 33, 484
- [80] Muller, J.; Felix, K.; Maichle, C.; Lengfelder, E.; Strähle, J.; Weser, U. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 233, 11
- [81] Sakaguchi, U.; Addison, A. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 600