



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO - UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E
FARMACÊUTICAS

LISTER PRONESTINO BIANCONI

PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA
MESOPOROSA FUNCIONALIZADAS PARA ADSORÇÃO DE METAIS
DO MEIO AQUOSO

Diadema, 2017

LISTER PRONESTINO BIANCONI

**PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA
MESOPOROSA FUNCIONALIZADAS PARA ADSORÇÃO DE METAIS
DO MEIO AQUOSO**

Trabalho de conclusão da unidade curricular Projetos Dirigidos em Química, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. MARCOS A. BIZETO
Orientador

Diadema, 2017

Bianconi, Lister

**Preparação De Nanopartículas De Sílica Mesoporosa
Funcionalizadas Para Adsorção De Metais Do Meio Aquoso / Lister
Pronestino Bianconi — Diadema, 2017.**

36 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) -
Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2017.

Orientador: Marcos Augusto Bizeto

1. Nanopartículas. 2. Sílica Mesoporosa. 3. Agentes Sililantes. 4.
Funcionalização. 5. Complexação. I. Título

CDD 620.5

Dedico este trabalho aos meus pais, Laerci e Tânia, que nunca desistiram de mim. Todo dia de luta enfrentado até aqui não seria bem-sucedido se não fosse pela sua crença no meu potencial e objetivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos familiares e amigos que de alguma forma contribuíram para minha formação pessoal e acadêmica.

Ao meu pai Laerci, por sua constante vontade de me ensinar valores, por lutar sempre pelo bom e o melhor para mim, pelo exemplo de resiliência e por acreditar nos meus sonhos, me acompanhando até onde pôde. De onde você está me vendo, sei que estará orgulhoso pai.

À minha mãe Tânia, que sempre esteve ao meu lado nas horas boas e ruins, me transmitindo seu amor, perseverança e esperança. Obrigado por todos sacrifícios e lutas ao meu lado.

À minha avó Deolinda, que com seu carinho infinito, nunca deixou de acreditar e orar pelos meus estudos.

Ao meu irmão Lucas, por me introduzir à Ciência, abrindo portas para um mundo do qual não quero mais sair, um mundo que quero descobrir e desvendar, um mundo onde sei que posso fazer a diferença.

Aos meus irmãos de criação, Pedro, Murilo, Tamae, Menon e Frizzo, por tantos anos de amizade, companheirismo e dedicação à nós. Grande parte do que sou hoje devo a vocês, e sei que não encontraria isso em qualquer outro lugar. Obrigado por me acompanharem nas jornadas que tive, inclusive nesta.

Ao meu primeiro professor de Química, Aldo Roggers de Oliveira Junior, por me apresentar a Química, esta ciência pela qual sinto extrema paixão.

Aos meus professores, colegas e amigos da Universidade Federal de São Paulo. Sei que aqui conheci grandes pessoas que me marcaram muito, e seria injusto não lembrar de todas, por isso, gratidão a todos por cada experiência. Um carinho especial aos queridos Luiz Gustavo, Thaís, Gabrielle, Bruna, Caroline, Flávia, Danilo, Hugo, Danielle, Willian, Adilson, Jade, Pedro, Brendo, Ariany, Kaio, Amanda, Caio Henrique, Marcos Paulo, Amon, Lucas e Letícia. Obrigado por cada semestre ao meu lado, nos estudos e também das celebrações. Desejo sucesso em tudo que fizerem de suas vidas e carreiras.

Ao meu orientador, prof. Dr. Marcos Augusto Bizeto, que acreditou no meu trabalho, atendeu minhas dúvidas mais do que frequentes e me proporcionou oportunidades para crescer não só como seu orientando, mas como químico. Obrigado por partilhar suas ideias, conhecimento vasto e experiências, sempre com muito respeito, profissionalismo e paciência. Expresso aqui minha admiração por sua competência, qualificação e dedicação ao seu trabalho e minha gratidão por todos esses anos comigo.

Aos meus colegas e amigos de trabalho: à equipe de professores e alunos do Laboratório de Materiais Híbridos, por cada momento. À Marcela, Arthur, Marconi, Mariana e Vinícius, pelas dicas, companhia e amizade até o fim deste trabalho.

À Universidade Federal de São Paulo e ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em conjunto com a FAPESP e CNPq, pela estrutura fornecida e o financiamento deste projeto.

Por tudo isso e todas essas pessoas, também agradeço a Deus e ao Universo, por colocar em minha vida oportunidades e pessoas tão importantes e determinantes para o que quero ser.

*“Sinta-se envergonhado de morrer
até que você tenha conseguido
alguma vitória para a humanidade.”*
— Horace Mann, educador.

Resumo

Sílicas mesoporosas são matrizes inorgânicas que apresentam uma mesoestrutura regular de poros com tamanhos e dimensões ajustáveis. Esses recursos conferem grande área superficial e volume livre ao material, que são propriedades muito úteis para o desenvolvimento de materiais funcionais. Sua superfície é rica em grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) que podem ser facilmente modificados quimicamente por reações com agentes sililantes do tipo $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiR}$. Esta funcionalização superficial permite o ajuste das interações desses sólidos com espécies de interesse. No presente estudo, essa reação foi utilizada para produzir nanopartículas com ligantes mono e polidentados capazes de atuar sobre a complexação de metais de transição presentes em meio aquoso. O propósito foi verificar a interação dos grupos amino ($-\text{NH}_2$), diamino ($-\text{NNH}_2$), triamino ($-\text{NNNH}_2$) e tióis ($-\text{SH}$) na complexação de Cu (II) a partir de soluções aquosas. As nanopartículas de sílica funcionalizadas contendo esses grupos funcionais foram preparadas pelo método de co-condensação e caracterizadas por espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX), análise elementar (C, H, N, S) e análise termogravimétrica (ATG). A complexação de metal pelas nanopartículas funcionalizadas foi monitorada por espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis (UV-Vis) das soluções e por espectroscopia de reflectância difusa dos sólidos (EERD). A reversibilidade da imobilização de Cu (II) nas nanopartículas de sílica foi avaliada redispersando os sólidos em uma solução de EDTA. A melhor eficiência de remoção de cobre foi apresentada pelos ligantes polidentados dos grupos $-\text{NNNH}_2$ e $-\text{NNH}_2$, seguidos pelos grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{SH}$. O EDTA foi capaz de extrair o Cu (II) de todas as nanopartículas funcionalizadas.

Palavras-chave: *nanopartículas – sílica mesoporosa – agentes sililantes – funcionalização – complexação*

Abstract

Mesoporous silicas are inorganic matrices that present a regular mesostructure of pores with tunable sizes and dimensionalities. These features confer large surface area and free volume to the material, which are very useful properties for the development of functional materials. Its surface is rich in silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) groups that can be easily chemically modified by reactions with silylating agents of the type $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiR}$. This surface functionalization permits the adjustment of the interactions of these solids with species of interest. In the present study, such reaction was used to produce nanoparticles with mono and polydentate ligands capable of acting on the complexation of transition metals present in aqueous medium. The purpose was to verify the interaction of amino ($-\text{NH}_2$), diamino ($-\text{NNH}_2$), triamino ($-\text{NNNH}_2$) and thiols ($-\text{SH}$) functional groups on the complexation of Cu (II) from aqueous solutions. Functionalized silicas nanoparticles containing these functional groups were prepared by the co-condensation method and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD), elemental analysis (C, H, N, S) and thermogravimetric analysis (TGA). Metal complexation by the functionalized nanoparticles was monitored by electronic absorption spectroscopy at UV-Vis region (UV-Vis) of the solutions and by reflectance diffuse spectroscopy of the solids (RD). The reversibility of the immobilization of Cu(II) in the silica nanoparticles was evaluated redispersing the solids in EDTA solution. Best copper removal efficiency was presented by the polydentate ligands $-\text{NNNH}_2$ and $-\text{NNH}_2$ of the groups, followed by the $-\text{NH}_2$ and $-\text{SH}$ groups. The EDTA was capable of extract the Cu(II) from all the functionalized nanoparticles.

Key-words: *nanoparticles – mesoporous silica – silylating agents – functionalization – complexation*

Lista de Abreviações

SMO – sílicas mesoporosas ordenadas

TEOS – tetraetilortosilicato

TEA – trietanolamina

CTAB – brometo de hexadeciltrimetilamônio

CTA⁺ – hexadeciltrimetilamônio dissociado

EtOH – etanol

EDTA – ácido etilenodiamino tetra-acético

(H₃CO)₃SiR – fórmula genérica para agentes sililantes utilizados

SM – sílica mesoporosa

GF – grupo funcional

‘-NH₂’ – sigla para identificação do grupo referente ao agente sililante 1-[3-(trimetoxisilil)propilamina]

‘-NNH₂’ – sigla para identificação do grupo referente ao agente sililante N-[3-(trimetoxisilil)propiletilenodiamina]

‘-NNNH₂’ – sigla para identificação do grupo referente ao agente sililante N-[3-(trimetoxisilil)propildietilenotriamina]

‘-SH’ – sigla para identificação do grupo referente ao agente sililante 3-(trimetoxisilil)-1-propanotiol

pH – potencial hidrogeniônico

DRX – difratometria de raios X

FTIR – espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (‘Fourier Transform Infrared Spectroscopy’)

ATG – análise termogravimétrica

UV-Vis – espectro eletrônico na região do Ultravioleta - Visível

A – absorvância

ϵ – coeficiente de absorvância molar (L/mol.cm)

C – concentração (mol.L)

d – caminho óptico (cm)

K_f – constante de formação

β – constante de formação global

λ – comprimento de onda (nm)

Sumário

1 - Introdução.....	1
2 - Objetivos.....	8
3 - Parte experimental	9
3.1 - Síntese das nanopartículas mesoporosas funcionalizadas	9
3.2 - Ensaios de extração de Cu(II) do meio aquoso por complexação	10
3.2.1. Preparação das curvas de calibração de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2+}$	10
3.2.2. Ensaios de remoção do Cu(II) do meio aquoso.....	10
3.2.3. Ensaios de lixiviação do Cu(II) imobilizado nas nanopartículas com solução de EDTA.	11
3.3 - Descrição dos Equipamentos	11
4 - Resultados e Discussões	12
4.1 - Espectroscopia vibracional no infravermelho	12
4.2 - Difractometria de raios X	15
4.3 - Análise elementar	16
4.4 - Análise Termogravimétrica	18
4.5 – Determinação da quantidade de Cu(II) adsorvido.....	20
5 - Conclusões	34
6 - Referências bibliográficas	35

1 - Introdução

Materiais inorgânicos porosos são interessantes quando comparados a outros sistemas inorgânicos densos devido as suas propriedades fundamentais únicas que envolvem adsorção, transporte de massa e confinamento espacial. Um sólido poroso apresenta ao mesmo tempo um esqueleto inorgânico responsável, como nos sólidos densos, pelas propriedades físicas, químicas, mecânicas e ópticas; espaços vazios que podem armazenar espécies de diferentes naturezas químicas e uma superfície interna de poros, com área infinitamente maior que a externa, que é responsável por propriedades catalíticas e de adsorção. Tais características combinadas resultam em inúmeras possibilidades de aplicações científicas e tecnológicas dentre as quais se destacam catálise heterogênea, separação, armazenamento, suportes para transporte e liberação controlada de substâncias¹.

O grande avanço nesse campo veio com a descoberta das sílicas mesoporosas ordenadas (SMO) da família M41S feita por pesquisadores da Mobil Oil Corporation². Desde então, o interesse nessas matrizes inorgânicas tem sido crescente³, em razão de características peculiares que esses sólidos inorgânicos possuem como: poros de tamanhos uniformes e sinteticamente moduláveis na faixa de 2 a 10 nm; grande área superficial ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e volume livre de poros ($1 \text{ cm}^3/\text{g}$); fácil modificação química superficial, o que permite alterar e ajustar a interação que se estabelece entre a matriz porosa e a espécie a ser imobilizada⁴.

As sílicas mesoporosas são tradicionalmente preparadas pela hidrólise, em meio básico, do tetraetilortossilicato (TEOS) ao redor de moldes constituídos de agregados micelares de surfactantes catiônicos direcionadores de estrutura como o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) ou não iônicos como o Brij e Pluronic⁵ (mecanismo de formação na Figura 1). A quantidade e o tipo de surfactante controlam o tamanho e a forma dos poros na mesoestrutura. Para obtenção da estrutura mesoporosa, é necessário que o molde seja posteriormente removido, o que pode ser feito por extração com solventes ou por calcinação em atmosfera e temperatura controladas.

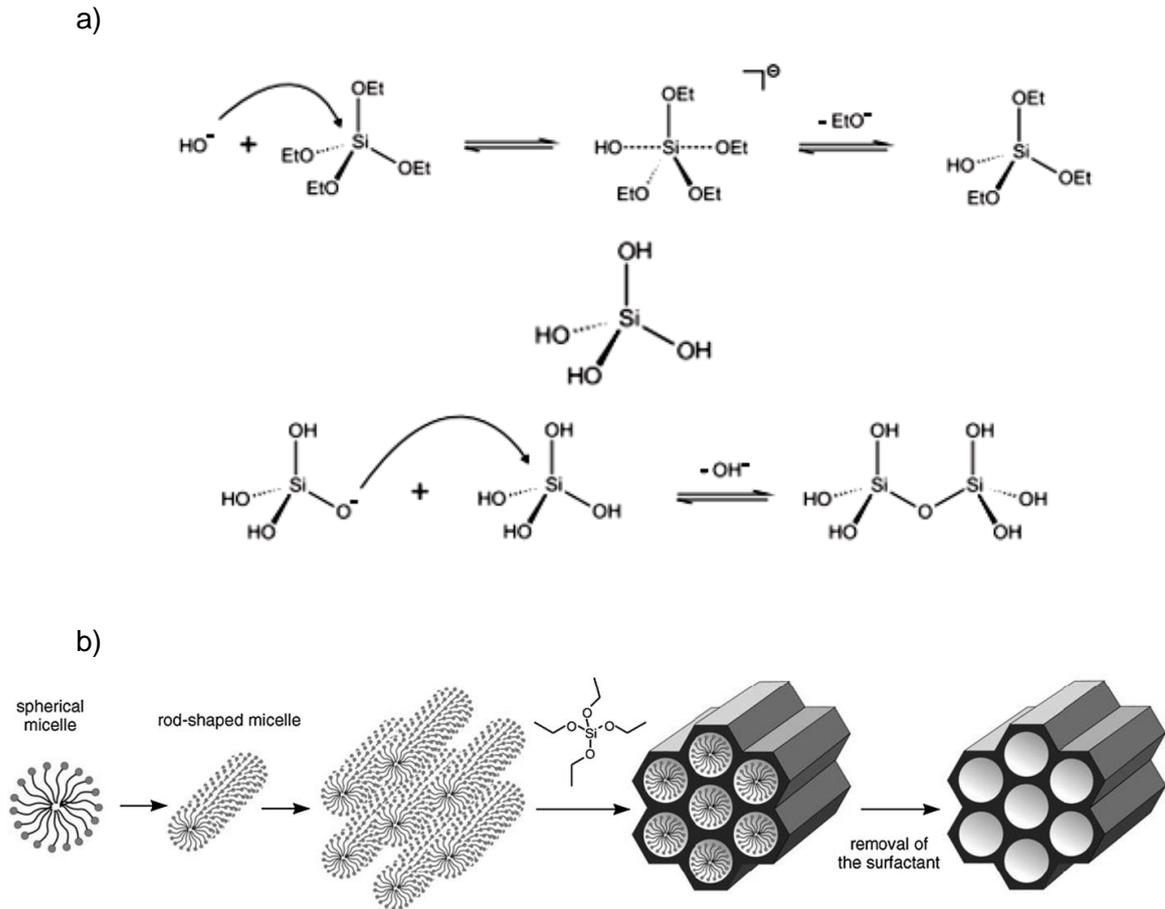


Figura 1: a) Mecanismo de hidrólise do tetraetilortosilicato em meio básico e b) etapas envolvidas na formação de sílica mesoporosa do tipo MCM-41⁶.

Em razão da superfície dos poros ser recoberta por grupos silanóis terminais ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) é possível modificá-la quimicamente através de reações de pós-funcionalização com agentes sililantes do tipo $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiR}$. Dessa forma, grupos funcionais são ancorados às paredes inorgânicas por meio de ligações covalentes. Outra maneira de produzir sílicas mesoporosas funcionalizadas é por meio de uma síntese direta através do processo de co-condensação, que foi o método de síntese para este estudo. Esses dois métodos são esquematicamente mostrados na Figura 2.

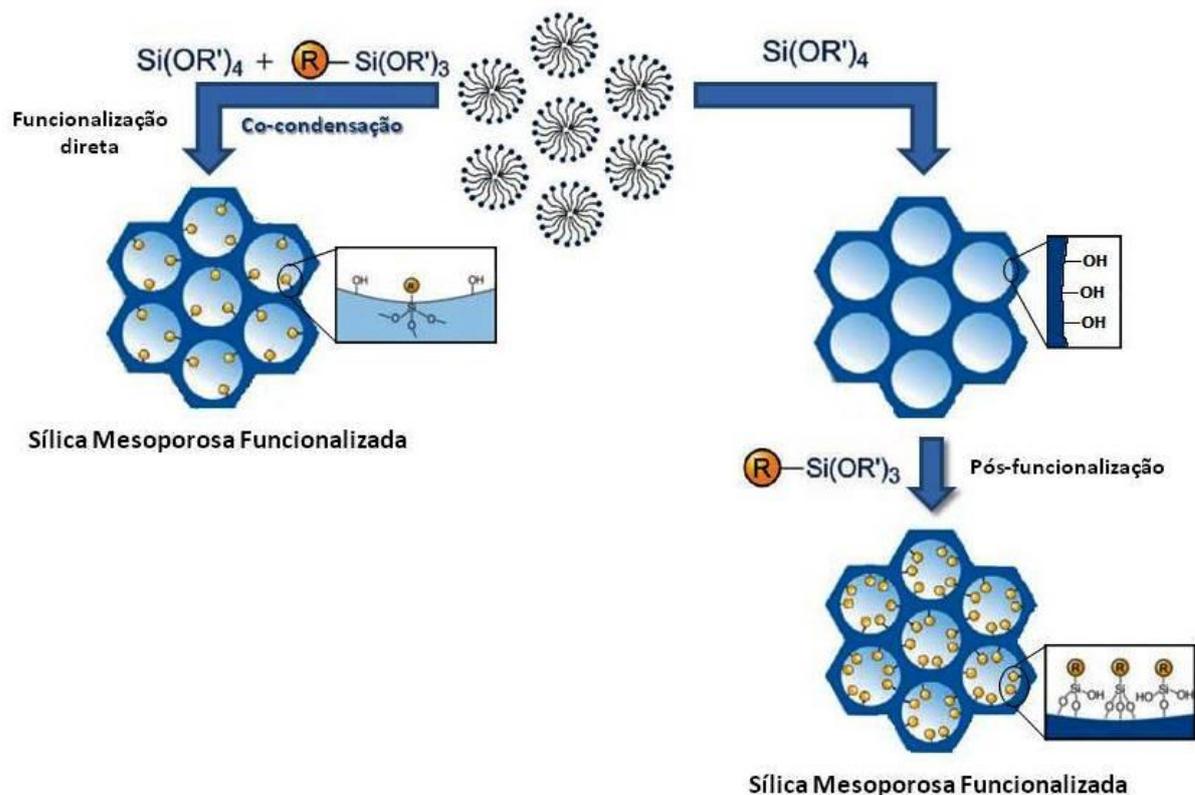


Figura 2: Esquema das rotas de obtenção das sílicas mesoporosas modificadas por grupos funcionais covalentemente ligados à estrutura⁶.

Os grupos funcionais covalentemente ligados à superfície da sílica conferem novas propriedades ao material mesoporoso. Agentes sililantes que contenham grupos tiol e amino, apresentam alto poder coordenante para metais de transição, o que confere ao material alta capacidade de complexação de metais do meio aquoso. Essa é uma propriedade que pode ser explorada em aplicações catalíticas, analíticas e em remediação ambiental. A utilização de sílicas mesoporosas funcionalizadas para remoção de metais do meio aquoso começou com os trabalhos seminais publicados por Pinnavaia e Mercier^{7,8}, nos quais sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos tíóis foram eficientemente utilizadas na remoção de Hg(II) do meio aquoso. Dentre o universo de grupos funcionais que podem ser utilizados neste tipo de aplicação, observa-se que os grupos tíóis ($-\text{SH}$) são mais utilizados para a remoção de metais de características mais moles (como Hg e Cd) e nobres (como Ag e Au)^{9,10}, enquanto que grupos amino ($-\text{NH}_2$) são mais eficientes para complexação de metais de transição mais duros como os do terceiro período¹¹, inclusive apresentando diferentes graus de seletividade quando uma mistura de metais (tais como Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) está presente¹². Outro aspecto interessante é a possibilidade de se criar sítios

específicos para reconhecimento¹³ de um metal, conforme mostrado na Figura 3. Esses sítios são criados de tal forma (molecular imprinting) que apresentam dimensões e posições de coordenação precisamente ajustadas para um dado metal, o que abre a possibilidade, por exemplo, de produzir sensores de grande seletividade e especificidade.

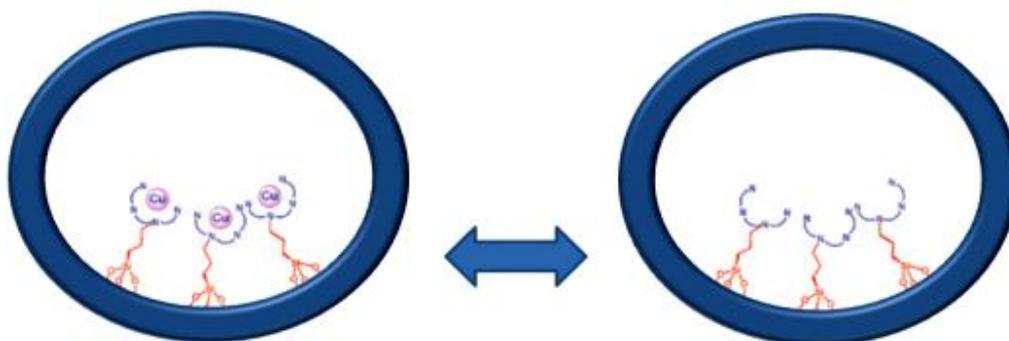


Figura 3: Esquema da produção de sítios de reconhecimento para íons de cobre(II) no interior dos poros de sílicas mesoporosas funcionalizadas¹³.

Com o crescente interesse nas aplicações de sílicas mesoporosas funcionalizadas, pesquisadores começaram a reduzir esses materiais a várias dezenas de nanômetros em comprimento. As nanopartículas de sílica mesoporosa surgem assim como um material útil em diversos campos, incluindo aplicações biomédicas por elas terem características únicas como dispersibilidade e transparência. Desde então, os métodos de síntese de partículas nessa escala foram se desenvolvendo, desde métodos para suprimir o crescimento das partículas até síntese em sistemas com concentrações diluídas de surfactantes. Além das nanopartículas em si, estudos sobre sua estabilidade coloidal tornaram-se muito importantes, pois diferentemente das nanopartículas agregadas, as nanopartículas coloidais apresentam alta capacidade de absorção *in vivo*, mobilidade e processabilidade, além de serem materiais promissores para métodos de *drug delivery*. Dentre os princípios de preparação das nanopartículas, deve haver um modelo apropriado de remoção dos surfactantes utilizados como moldes e forças de repulsão suficientes entre os grupos presentes na superfície do material para mantê-lo disperso. Alguns estudos envolvendo a preparação de nanopartículas por co-condensação começaram a ser feitos, e quando funcionalizadas com grupos funcionais orgânicos, a dispersibilidade das partículas foi reduzida devido à sua forte

hidrofobicidade, portanto sendo necessário avaliar os tipos e quantidades de grupos funcionais utilizados¹⁴.

Na produção de suspensões coloidais de nanopartículas mesoporosas de sílica, utiliza-se trietanolamina (TEA) como meio básico para formar partículas esféricas com diâmetros de 100 nm ou menos. Não só é possível controlar o tamanho da partícula na nanoescala pela alteração da concentração da trietanolamina, mas também para estabelecer esses materiais como soluções coloidais muito estáveis¹⁵.

Os grupos funcionais amino e tióis comumente utilizados em aplicações para remoção de metais de transição, estando presentes nas superfícies de nanopartículas de sílica mesoporosa, apresentam-se como bases de Lewis poderosas quando ligadas a estes metais, despertando interesse para os grupos na complexação com metais como o Cu(II), por exemplo, a fim de removê-lo de meios aquosos. A Química de Coordenação enuncia algumas propriedades desse metal e dos ligantes para descrever e explicar as interações entre as duas espécies, as geometrias dos complexos formados, sua estabilidade e as colorações possíveis de serem obtidas.

O Cu apresenta configuração eletrônica de camada de valência $[Ar]4s^13d^{10}$, e quando encontrado sob a forma de Cu^{2+} apresenta configuração $3d^9$, passando a ser classificado como um ácido de Lewis de dureza intermediária-dura (fronteira), tendo assim preferência por geometrias octaédricas quando está na forma de complexos hexacoordenados. Cu(II) é rico em elétrons d, sendo um bom metal para ser analisado por espectros de absorção com relação aos seus vizinhos 3d da série de transição, visto que apresenta uma única possibilidade de preenchimento por um elétron em seus orbitais enquanto que os demais metais apresentam mais de um elétron, gerando repulsão elétron-elétron com diferentes possibilidades de ocupação dos orbitais. Na espectroscopia eletrônica dos complexos de Cu(II), podem ser observadas transições de campo ligante (ou transições d-d), com bandas de baixa intensidade, permitidas por spin mas proibidas por Laporte, que ocorrem na região do espectro visível. Pela série de Irving-Williams, ainda, Cu(II) é apresentado como um dos metais com maior estabilidade nos seus compostos, relacionada ao seu raio iônico pequeno e decorrente das energias de estabilização de seu campo ligante. Além disso, a estabilidade de complexos de Cu(II) é maior em consequência da

influência estabilizante da distorção tetragonal por Efeito Jahn-Teller, que faz com que sua configuração eletrônica fundamental orbitalmente degenerada e assimetricamente preenchida leve a uma distorção a fim de remover a degenerescência e resultar em energias menores; no caso, com a redução da energia do orbital $e_g(d_{z^2})$ e aumento da energia do orbital $e_g(d_{x^2-y^2})$ (Figura 4). Isto leva à quatro fortes ligações no plano do complexo de cobre distorcido e um alongamento das ligações axiais, aumentando suas constantes de formação (K_f). Com relação aos ligantes utilizados em ensaios de remoção de metais, mais a água que se encontra livre no meio aquoso, pela série espectroquímica H_2O e $-NH_2$ são ligantes de campo intermediário a forte e classificados como bases duras, sendo o $-NH_2$ o mais duro, podendo se ligar com certa facilidade $Cu(II)$; enquanto que o ligante $-SH$ é de campo mais fraco e uma base mole, sendo menos provável sua coordenação com o metal¹⁶.

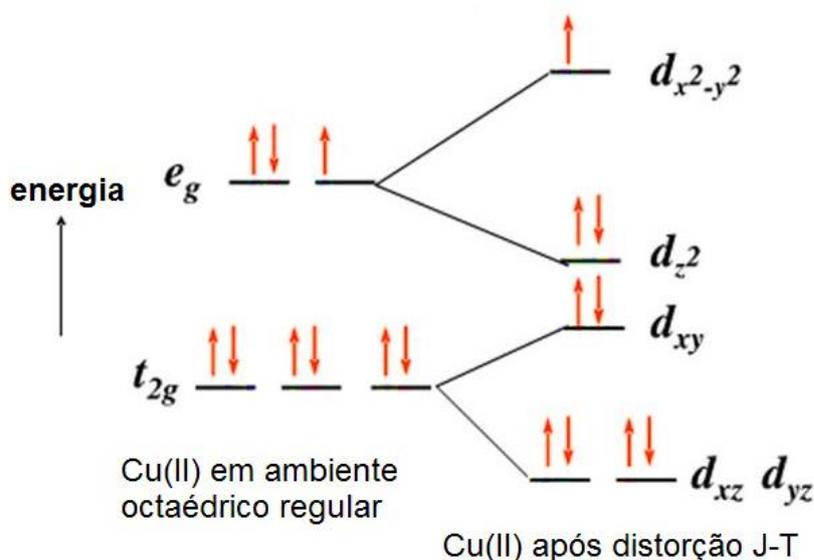


Figura 4: Efeito Jahn-Teller de distorção tetragonal sobre as energias dos orbitais d em um complexo de configuração d^9 . O diagrama de níveis de energia ilustra compressões ao longo dos eixos x e y e extensões ao longo de z das ligações entre $Cu(II)$ e seus ligantes.

Ensaio de remoção de $Cu(II)$ podem ser feitos utilizando nanopartículas funcionalizadas, a fim de estudar a capacidade coordenante dos grupos funcionais com o metal de transição, estudando comparativamente os diversos grupos e suas estabilidades.

Para verificar se o metal ficará imobilizado nas matrizes e se estas podem ser reaproveitadas em novos processos de remoção, por exemplo, pode-se utilizar

ligantes livres em solução, tais como o EDTA, que apresentem capacidade de lixiviar o Cu(II) das estruturas por meio da formação de complexos estáveis com esse ligante.

As nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas deste trabalho foram utilizadas em sistemas de remoção do metal de transição Cu(II) quando dispersas em soluções aquosas.

2 - Objetivos

O objetivo principal do presente estudo foi sintetizar nanopartículas de sílica mesoporosa com diferentes grupos funcionais ancorados na superfície e avaliar a capacidade desses materiais em remover Cu(II) do meio aquoso por complexação.

Os objetivos específicos do estudo foram: (i) avaliar a influência do grupo funcional no processo de síntese direta das nanopartículas funcionalizadas por co-condensação; (ii) estudar o tipo de interação e coordenação estabelecida entre os grupos funcionais e o metal Cu(II) por espectroscopia eletrônica de absorção; (iii) estudar a reversibilidade do processo e a força dos sítios de complexação pelo uso de ligantes livres em solução.

3 - Parte experimental

3.1 - Síntese das nanopartículas mesoporosas funcionalizadas

A síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa foi feita a partir da hidrólise do precursor de sílica tetraetilortosilicato (TEOS) em meio básico mediada por trietanolamina (TEA), ao redor de moldes formados por agregados micelares do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB). No processo de co-condensação, 10% em mol do TEOS necessário para a formação das nanopartículas foi substituído pelos agentes sililantes mostrados na Figura 5. A proporção molar final entre os reagentes utilizada foi de 0,9(TEOS) : 0,1((H₃CO)₃SiR) : 0,3(CTAB) : 1(TEA) : 137,3(H₂O) : 6,2(EtOH)

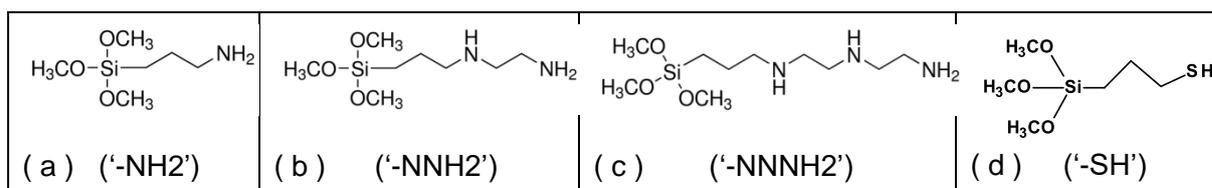


Figura 5: Estruturas químicas e siglas para identificar os grupos correspondentes aos agentes sililantes (a) 1-[3-(trimetoxisilil)propil]amina, (b) N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilenodiamina, (c) N-[3-(trimetoxisilil)propil]dietilenotriamina e (d) 3-(trimetoxisilil)-1-propanotiol; utilizados na síntese direta por co-condensação das nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas.

O procedimento geral da síntese foi feito em um balão no qual foram adicionados 0,802 g de CTAB (pesados em balança analítica Shimadzu) e adicionando-se 20,52 mL de água deionizada mais 2,98 mL de etanol, agitando o sistema (chapa de agitação Radleys Standard) por cerca de 10 minutos. Em seguida foram adicionados 1,71 mL de TEA até sua total dissolução, o que resultou em uma solução com pH \approx 11,4. Depois, sob agitação e aquecimento a 60°C foi adicionada gota a gota uma mistura de 1,67 mL de TEOS com o agente sililante, respectivamente 0,14 mL do 1-[3-(trimetoxisilil)propil]amina, 0,179 mL do N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilenodiamina, 0,214 mL do N-[3-(trimetoxisilil)propil]dietilenotriamina e 0,15 mL do 3-(trimetoxisilil)-1-propanotiol. Após 10 minutos foi observada a formação de um precipitado branco e após 2 horas de agitação e aquecimento, a chapa foi desligada e o sólido foi isolado do meio reacional, cujo pH final era de 9,3, por centrifugação e sistema de filtração à vácuo com membrana de 0,22 μ m, que foi acompanhada de 1 a 3 lavagens com água deionizada.

A remoção do molde presente no interior dos poros foi feita por sucessivas extrações utilizando uma mistura de 15 mL de HCl com 120 mL de etanol¹⁵. O processo foi realizado 4 vezes com porções de 25 mL da solução de extração em

cada, onde a amostra era separada do dispersante através de sistema de filtração à vácuo, redispersas neste meio com um sonificador (Ciencor modelo USC-1400) e depois mantidas sob constante agitação por 2 horas à 60°C.

Finalmente, os sólidos foram filtrados e lavados com água deionizada até o pH da água de lavagem atingir 6, foram secos em estufa à vácuo (Tecnal modelo TE-395) a 45°C por 3 horas, macerados e caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) e análise termogravimétrica (ATG).

3.2 - Ensaios de extração de Cu(II) do meio aquoso por complexação

Inicialmente foram produzidas duas curvas de calibração para aferir a quantidade de Cu(II) imobilizado nas nanopartículas funcionalizadas a partir de soluções aquosas do metal e outra para determinar a quantidade de Cu(II) lixiviado das nanopartículas por uma solução aquosa de EDTA. Depois foram feitos os ensaios com as nanopartículas conforme procedimentos descritos a seguir.

3.2.1. Preparação das curvas de calibração de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$

A curva de calibração para o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi feita dissolvendo-se 1,4365 g de CuSO_4 anidro em 100 ml de água deionizada, preparando uma solução estoque de concentração 0,09 mol/L. Essa solução foi diluída nas concentrações de 0,07 mol/L, 0,06 mol/L, 0,05 mol/L, 0,03 mol/L e 0,01 mol/L e a absorbância máxima em 810 nm foi determinada por espectroscopia eletrônica para todas as soluções preparadas. A curva de calibração foi construída a partir da reta de ajuste dos pontos experimentais de um gráfico de absorbância máxima por concentração. O mesmo procedimento foi adotado para o complexo $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ em solução utilizando soluções de concentrações 0,015 mol/L, 0,0125 mol/L, 0,01 mol/L, 0,0075 mol/L, 0,005 mol/L e 0,0025 mol/L produzidas por diluições sucessivas de uma solução estoque preparada pela solubilização de 0,2183 g de EDTA em 50 mL de água deionizada com pH 8 (ajustado com uma solução 1 mol/L de NaOH), na qual foram dissolvidos 0,1192 g de CuSO_4 anidro.

3.2.2. Ensaios de remoção do Cu(II) do meio aquoso

Os ensaios de remoção do cobre foram executados dispersando 150 mg de cada nanopartícula de sílica funcionalizada em 5 mL de uma solução aquosa 0,0428

mol/L de CuSO_4 . Os frascos foram deixados sob agitação a temperatura ambiente por 48 horas.

Em seguida, o sólido presente em cada frasco foi isolado por centrifugação e a quantidade de Cu remanescente na solução aquosa foi determinada espectrofotometricamente utilizando a curva de calibração. Por diferença foi determinada a quantidade de Cu imobilizada nas nanopartículas funcionalizadas. Os sólidos depois de secos em dessecador e macerados foram analisados por Espectrofotometria Eletrônica de Reflectância Difusa.

3.2.3. Ensaios de lixiviação do Cu(II) imobilizado nas nanopartículas com solução de EDTA.

Os ensaios de lixiviação foram realizados redispersando as nanopartículas funcionalizadas com cobre coordenado em 5 mL de uma solução 0,0428 mol/L de EDTA, que atua como sequestrante do cobre adsorvido na sílica. As dispersões foram deixadas sob agitação constante em temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período os sólidos foram separados por centrifugação e o sobrenadante foi usado para determinação da quantidade de Cu(II) complexado pelo EDTA por Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do UV-Vis utilizando a curva de calibração previamente determinada.

3.3 - Descrição dos Equipamentos

Os espectros vibracionais no infravermelho de amostras na forma de pó foram registrados em um equipamento Shimadzu modelo IR-Prestige 21 utilizando o acessório de reflectância difusa (DRIFT) no modo transmitância e o registro com 256 scans na faixa de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ com resolução de $4,0 \text{ cm}^{-1}$ (localizado em *LMH-UNIFESP Diadema*). Os difratogramas de raios X foram registrados de amostras na forma de pó em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, usando a radiação k_α do Cu (localizado em *IQ-USP*). As análises elementares (C, H, N, S) foram realizadas em um equipamento Thermo Electron Corporation modelo Flash EA 1112 Series (localizado em *NATEP - UNIFESP Diadema*). As análises termogravimétricas foram feitas em equipamento Netzsch modelo STA 409 PC/PG (*IQ-USP*). Por fim, as análises de UV-Vis foram feitas em um equipamento Ocean Optics modelo USB4000 nos modos Absorbância e Reflectância Difusa (*LMH-UNIFESP Diadema*).

4 - Resultados e Discussões

4.1 - Espectroscopia vibracional no infravermelho

A atribuição das bandas vibracionais observadas na análise por FTIR foi feita baseando-se nas estruturas químicas da sílica e dos agentes sililantes utilizados em cada amostra, identificando as bandas características dos principais grupos funcionais presentes nas moléculas. Também foi observado o comportamento das bandas de uma mesma amostra ao longo do procedimento de extração do molde (CTA⁺), considerando a análise pré-extração, as quatro extrações e o pós-extração, com o intuito de verificar se houve mudança na estrutura do espectro, desaparecimento ou aparecimento de bandas, e concluir se o processo de extração foi eficiente. Sendo assim, foram feitos espectros vibracionais que acompanharam a evolução do processo, podendo-se observar as bandas vibracionais no início e no fim da extração.

As principais bandas a serem observadas para verificar o processo de extração do (CTA⁺) encontram-se nos números de onda de 2920 cm⁻¹ e 2848 cm⁻¹, referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos metileno ($\nu_{as}(\text{CH}_2)$, ($\nu_s(\text{CH}_2)$) respectivamente, e sua diminuição de intensidade pode ser confirmada em detalhe nos espectros da amostra de SM-NH₂ dados pela Figura 6 onde as bandas C–H mostram-se menos intensas na amostra de nanopartículas final do que quando tinham molde inserido nos seus poros, apresentando bandas mais intensas e até ombros de bandas nas suas vizinhanças. Deve-se ressaltar que estas mesmas bandas não desapareceram por completo pois ocorrem em todas as amostras durante o processo de co-condensação, no qual os agentes sililantes também apresentam ligações C–H e C–C. Bandas em 1472 cm⁻¹ e 1462 cm⁻¹ são relacionadas ao dobramento $\delta(\text{CH}_2)$, e quando a primeira é observada, trata-se de um indicativo de que ocorre alta organização de uma cadeia carbônica, no caso, do molde (CTA⁺). Algumas bandas bastante sutis encontram-se em 1370 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹ ou 1340 cm⁻¹, e descrevem deformações $\delta(\text{CH}_2)$. Pequenas bandas podem aparecer ainda como ombros nas regiões de 2959 cm⁻¹ e 2949 cm⁻¹ associadas à vibrações $\nu_s(\text{N-CH}_3)$ do surfactante e também em 921 cm⁻¹ da ligação $\nu(\text{C-N})$ ¹⁷.

A sílica pura apresenta algumas bandas características que foram encontradas em todas as amostras, não sofrendo praticamente nenhuma variação entre elas. Dentre as principais bandas, destaca-se uma banda bastante estreita na região de 3745 cm⁻¹ referente ao estiramento das ligações O–H de hidroxilas superficiais de

grupos silanóis, que por sua vez pode ser encoberta por uma outra banda, larga, entre 3750-3350 cm^{-1} também de estiramento O–H, para hidroxilas internas. Ocorre ainda uma banda intensa na região de 1635 cm^{-1} da deformação angular por dobramento da ligação O–H, $\delta(\text{O-H})$. Todas essas bandas podem ser alargadas em decorrência de corresponderem às regiões de estiramento e deformação de resquícios de H_2O que podem se encontrar na amostra. Nas regiões de menor número de onda, encontram-se mais algumas bandas da sílica, tais como as bandas intensas de 1246 e 1092 cm^{-1} , dois picos próximos associados ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si ($\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$) em grupos siloxanos. Observa-se também estiramento silanol Si–OH em 966 cm^{-1} , deformação angular por dobramento de Si–O–Si em 806 cm^{-1} e uma banda pequena em 450 cm^{-1} da deformação angular por rotação do Si–O–Si. Uma observação importante a se fazer é que a banda de 3745 cm^{-1} da sílica aparece pouco ou nem mesmo aparece de acordo com a amostra devido presença dos agentes sililantes, que cobrem esta banda¹⁸.

Os grupos funcionais apresentam bandas de 1460-1420 cm^{-1} de deformação angular por dobramento C–H pouco aparentes, e também bandas C–H de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos metileno anteriormente descritas em 2920 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} .

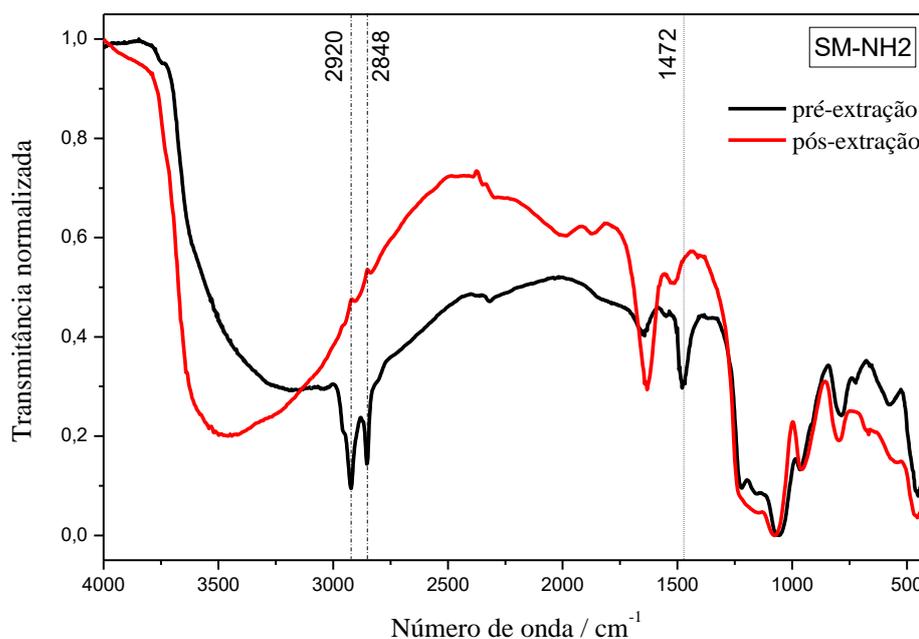


Figura 6: Espectros vibracionais no infravermelho (FTIR) da SM-NH2 registrados antes e após a etapa de extração do molde (CTA⁺).

Por fim, deve-se observar as bandas de cada grupo funcional específico, (conforme Figura 7) restando ligações S-H e N-H. Para os grupos que contém nitrogênio, ocorrem nas aminas primárias (RNH_2) duas vibrações fracas de estiramento da ligação N-H nas regiões aproximadas de 3500 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} e uma banda entre $3330\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$. As aminas secundárias (R_2NH) mostram uma banda fraca entre $3350\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$. Apesar de não serem muito perceptíveis devido ao recobrimento por parte das bandas da sílica, estas bandas podem ser percebidas quando comparamos os grupos que apresentam diferentes quantidades de grupos com nitrogênio, observadas nas SM-NH₂, SM-NNH₂ e SM-NNNH₂: à medida que se aumentam as aminas presentes nos grupos, ocorre um alargamento das bandas presentes nessa região. Ocorre também uma outra banda, menos intensa, porém visível, referente à deformação angular $\delta(\text{N-H})$ da ligação N-H em $1490\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ ¹⁹.

Já para a amostra SM-SH, seu grupo apresenta ligação S-H com banda pouquíssimo intensa de estiramento $\nu(\text{S-H})$ em torno de $2600\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$, porém ela é determinante para identificação da ligação já que poucos grupos absorvem nessa região¹⁹.

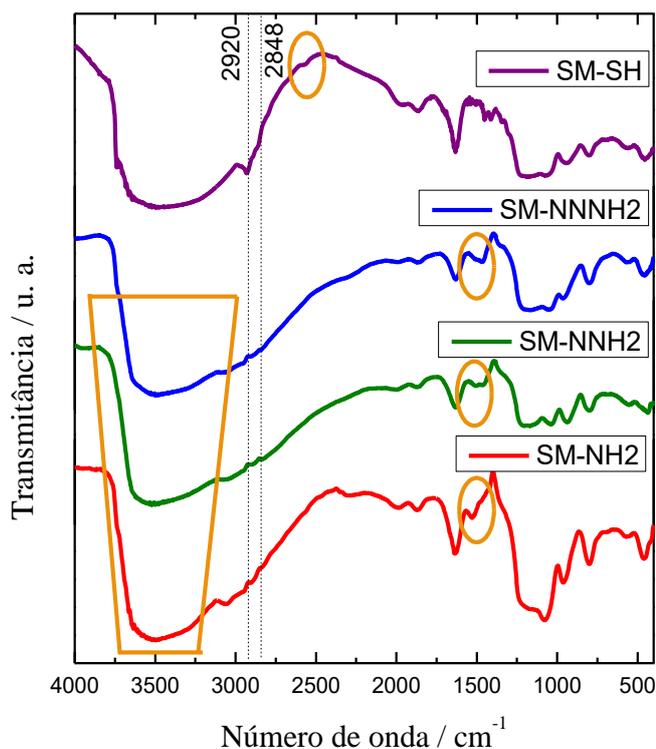


Figura 7: Espectros Vibracionais de Infravermelho das nanopartículas com diferentes grupos funcionais com destaque das vibrações de ligações características de cada grupo em 1490 e 2569 cm^{-1} . Alargamento em $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ com o aumento da quantidade de grupos amino.

4.2 - Difractometria de raios X

A difratometria de raios X é de grande importância na determinação da organização estrutural de materiais sólidos como as nanopartículas em questão.

Na Figura 8 é possível verificar as diferenças quanto à estrutura na matriz de sílica entre os diferentes grupos utilizados e a matriz não-funcionalizada. Pela comparação dos difratogramas, pode-se notar um pico de difração principal característico de material poroso na sílica mesoporosa pura, em $2\theta = \sim 2^\circ$, e devido a sua baixa intensidade, a amostra apresenta paredes amorfas e poros radiais e esféricos com arranjo pouco organizado. O grupo tiol apresenta um padrão semelhante, podendo ter arranjos mais organizados que as demais amostras, sendo que os grupos amino tornam as amostras muito mais amorfas²⁰.

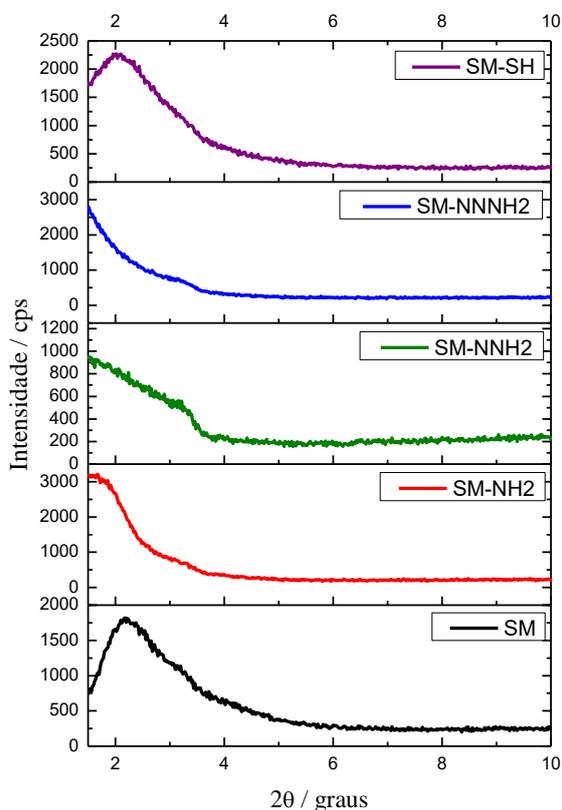


Figura 8: Difractogramas de raios X comparando nanopartículas não funcionalizadas (SM) com as amostras funcionalizadas com cada grupo utilizado: -NH₂, -NNH₂, -NNNH₂, -SH.

Nas amostras funcionalizadas, a presença de grupos funcionais nos poros é algo que altera a intensidade das reflexões de acordo com o grupo e geram ruído, que não necessariamente está associado à uma ruptura da estrutura, apenas a um espalhamento aleatório dos raios X²¹. Ainda, com relação à extração realizada nas

amostras, pode-se dizer que extrações mais efetivas acarretam em uma intensificação dos picos. Portanto, a diferença nas intensidades pode ser relacionada a uma possível presença de resquícios de molde ou o progresso da extração até sua total remoção²².

Os poros desorganizados das matrizes com grupos funcionais é decorrente do processo de síntese, no qual a polaridade dos agentes sililantes influencia no arranjo dos poros; para os agentes sililantes que contém grupos amina, se tratando de grupos mais polares, estes apresentam interações mais fracas com o interior das misturas de (CTA⁺) que é bastante apolar, dificultando que os grupos se mantenham organizados no interior dos poros após extração dos moldes; já os grupos –SH são menos polares, e portanto interagem fortemente com o interior das micelas, mantendo o poros um pouco mais organizados. O fato de que grupos amino funcionalizados na sílica formam um material amorfo e de poros desorganizados com relação à matriz que apresenta grupos tiol leva a outra discussão importante: os grupos amino e grupos silanóis da matriz de sílica podem formar ligações de hidrogênio entre si. Estes grupos formam interações moleculares fortes do tipo –SiO–H⁺ (...) NH₂– que ocasionam estruturas cíclicas, levando à uma maior ocupação da estrutura porosa. Já os grupos amino de cadeias mais longas (–NNH e –NNNH₂), essas estruturas cíclicas podem ser menos favoráveis, apesar deles ainda ocuparem espaço dos poros. Na matriz funcionalizada com –SH, além de pequenos, não ocorre ligação de hidrogênio e, portanto, a organização estrutural da sílica é mantida²⁰.

4.3 - Análise elementar

Para verificar a composição química e as fórmulas moleculares das quatro amostras sintetizadas, foi realizada análise elementar (C, H, N, S), que determina, em uma determinada massa de amostra, a porcentagem em massa de cada elemento componente daquele sistema. Tais valores obtidos são descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Dados obtidos por análise elementar para cada amostra.

Amostra	massa(mg)	Nitrogênio(%)	Carbono(%)	Hidrogênio(%)	Enxofre(%)
NH ₂	2,038	0,354	2,387	1,642	0
NNH ₂	3,092	1,794	4,335	2,977	0
NNNH ₂	2,012	2,282	6,419	3,448	0
SH	2,073	0	6,899	3,299	2,977

Os dados descritos permitem que sejam feitos cálculos para obtenção da proporção de grupo funcional presente na matriz com relação à sílica (SiO₂), partindo-

se da fórmula molecular que se deseja obter, $(C_xH_yN_z)_nSiO_2$ ou $(C_xH_yS_z)_nSiO_2$. No caso de diferentes valores de grupo funcional encontrados a partir do cálculo pelo C, N ou S (H não entra nos cálculos devido à sua massa pequena que causa maior erro), se não forem muito diferentes, faz-se a média e esta é acrescentada à fórmula molecular final.

As fórmulas obtidas para cada grupo são descritas a seguir:

- SM-NH2 apresentou 0,015 unidades de grupo funcional para 1 de sílica a partir do cálculo por N, enquanto que para o cálculo por C apresentou 0,041 unidades de grupo para 1 de sílica. Tirando-se a média desses valores obtém-se 0,028 e assim a fórmula molecular obtida é **$(C_3H_8N)_{0,028} SiO_2$** .
- SM-NNH2 apresentou 0,041 unidades de grupo funcional para 1 de sílica a partir do cálculo por N, enquanto que para o cálculo por C apresentou 0,047 unidades de grupo para 1 de sílica. Tirando-se a média desses valores obtém-se 0,044 e assim a fórmula molecular obtida é **$(C_5H_{13}N_2)_{0,044} SiO_2$** .
- SM-NNNH2 apresentou 0,035 unidades de grupo funcional para 1 de sílica a partir do cálculo por N, enquanto que para o cálculo por C apresentou 0,051 unidades de grupo para 1 de sílica. Tirando-se a média desses valores obtém-se 0,043 e assim a fórmula molecular obtida é **$(C_7H_{18}N_3)_{0,043} SiO_2$** .
- SM-SH apresentou 0,060 unidades de grupo funcional para 1 de sílica a partir do cálculo por S, enquanto que para o cálculo por C apresentou 0,134 unidades de grupo para 1 de sílica. Tirando-se a média desses valores obtém-se 0,097 e assim a fórmula molecular obtida é **$(C_3H_7S)_{0,097} SiO_2$** .

A partir da análise elementar foi determinada a quantidade média em mol de grupos funcionais presentes em cada 1 g de amostra é: **$4,58 \times 10^{-4}$ mol** de grupos -NH2; **$6,82 \times 10^{-4}$ mol** de grupos -NNH2; **$6,54 \times 10^{-4}$ mol** de grupos -NNNH2; **$1,42 \times 10^{-3}$ mol** de grupos -SH. Deve-se considerar que as amostras apresentam umidade decorrente de água adsorvida nas nanopartículas e que esta pode ter interferido na estimativa da quantidade de matéria de grupos funcionais.

O fato de o grupo -SH estar enxertado ao esqueleto inorgânico em maior quantidade do que os demais grupos pode ser explicado pela sua menor polaridade, que favorece a inserção do agente sililante no interior apolar das micelas de (CTA⁺), e funcionalização pelo mesmo na matriz.

4.4 - Análise Termogravimétrica

A determinação da quantidade de grupos funcionais, junto à quantificação de umidade e outras possíveis substâncias no interior dos mesoporos pode ser feita por meio da análise termogravimétrica das amostras de cada grupo funcional e investigação da sua estabilidade térmica. Com base nas curvas termogravimétricas da Figura 9 pode-se acompanhar os eventos de perda de massa referentes à cada grupo.

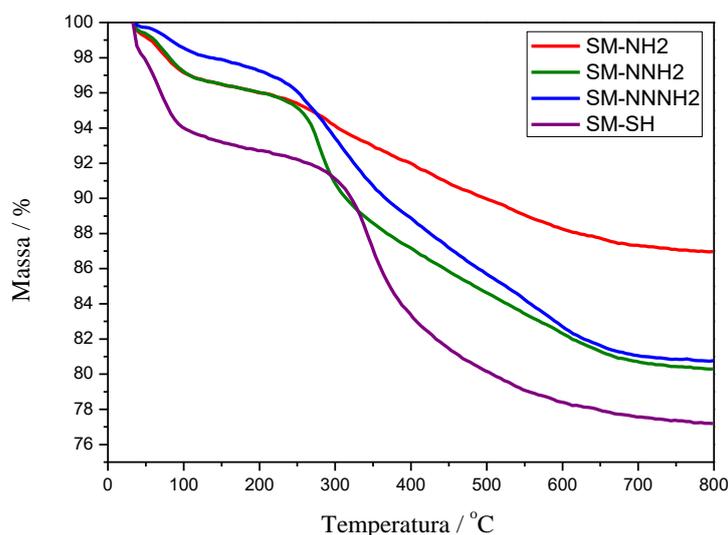


Figura 9: Curvas termogravimétricas das nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas.

O primeiro evento de perda de massa notado é atribuído à água residual adsorvida na sílica, e pode ser observado em todas as amostras analisadas ocorrendo na faixa de temperatura de 30°C à 150 °C, sendo mais intenso à 100 °C. Para os grupos –NH₂, –NNH₂ e –NNNH₂, a perda de massa é de 4%, enquanto que para o –SH a perda de massa correspondente à água adsorvida equivale a 7% da massa degradada. Outro evento de evaporação de água não muito evidente nesta análise, mas que ocorre em temperaturas de 400 °C aproximadamente, corresponde à pequenas perdas de massa proveniente de moléculas de água formadas pela reação de condensação entre os grupos silanóis da estrutura inorgânica^{15,20}.

O segundo evento corresponde à decomposição térmica dos grupos orgânicos funcionalizados nas amostras. Para o grupo –NH₂, a degradação ocorre na faixa de temperatura de 200 °C à 800 °C, com uma perda de massa equivalente a 10% da massa total. Já os grupos –NNH₂ e –NNNH₂ apresentam o evento de degradação na

mesma faixa de temperatura, entretanto com perda de massa de 16% em ambos. O grupo –SH, por outro lado, apresenta o início da decomposição térmica em uma temperatura um pouco superior: 240 °C, até o fim desta em 800 °C com perda de massa de 15%. Nota-se que a estabilidade térmica do grupo tiol é maior do que a dos grupos amino²⁰.

A partir das porcentagens em massa degradadas em cada evento, foi calculada a quantidade em mol de grupo funcional por grama de sílica. Os valores obtidos foram: $1,72 \times 10^{-3}$ mol de grupos –NH₂; $1,58 \times 10^{-3}$ mol de grupos –NNH₂; $1,11 \times 10^{-3}$ mol de grupos –NNNH₂; 2×10^{-3} mol de grupos –SH. Comparando-se estes valores com os estimados pelos cálculos da análise elementar, nota-se que a quantidade em mol de grupos pela termogravimetria é um pouco maior; entretanto, deve-se considerar que esta análise é menos precisa já que podem haver resquícios de água dos grupos silanóis e CO₂ atmosférico que foram descontados juntamente com a perda de massa do segundo evento de degradação térmica. Portanto, para os ensaios de remoção, manteve-se como referência o número de mol de grupos obtidos pela análise elementar. A Tabela 2 relaciona a quantidade de matéria de grupos funcionais presentes em cada matriz de acordo com cada análise.

Tabela 2: Comparação entre a quantidade de matéria de grupos funcionais obtidos por análise elementar (CHNS) e por análise termogravimétrica.

Grupo	Quantidade de grupos (mol) medida pela análise elementar	Quantidade de grupos (mol) medida pela ATG
-NH ₂	$4,58 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-3}$
-NNH ₂	$6,81 \times 10^{-4}$	$1,58 \times 10^{-3}$
-NNNH ₂	$6,54 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-3}$
-SH	$1,42 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}

4.5 – Determinação da quantidade de Cu(II) adsorvido

A capacidade de remover o metal de transição Cu(II) por complexação através dos grupos funcionais utilizados em cada matriz foi avaliada por meio de ensaios de remoção. A Figura 10 mostra os 150 mg de cada amostra antes da execução dos ensaios.

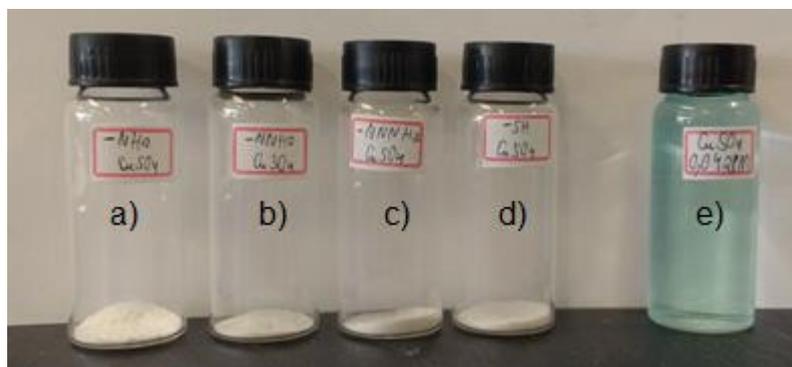


Figura 10: Fotografias das nanopartículas de sílica funcionalizada com os grupos a) –NH₂, b) –NNH₂, c) –NNNH₂, d) –SH e da e) solução estoque de CuSO₄ (0,0428 mol/L).

Considerando a quantidade de grupos funcionais nas nanopartículas, a quantidade molar de Cu(II) a ser utilizada foi determinada com base na matriz com a maior quantidade de grupos funcionais, no caso a funcionalizada com 3-(trimetoxisilil)-1-propanotiol (‘–SH’), que apresentou $1,42 \times 10^{-3}$ mol de grupos –SH para cada 1 g de amostra. Com exceção do grupo –SH que teve a mesma quantidade de cobre em solução com relação aos seus grupos, houve um excesso de metal para os demais grupos funcionais. Para uma massa de 150 mg de sílica funcionalizada, foram utilizados $2,14 \times 10^{-4}$ mol de espécies cobre por 5 mL em cada solução. Assim, a proporção molar de Cu(II) e grupos funcionais nos ensaios foi $2,14 \times 10^{-4}$ mol de Cu²⁺ : $6,87 \times 10^{-5}$ mol –NH₂ : $1,02 \times 10^{-4}$ mol –NNH₂ : $9,81 \times 10^{-5}$ mol –NNNH₂ : $2,14 \times 10^{-4}$ mol –SH.

O procedimento de remoção do Cu²⁺ das soluções de CuSO₄ pelas nanopartículas funcionalizadas foi ilustrado dos ensaios de remoção até a separação de sobrenadantes e precipitados, dados pelas Figuras 11, 12 e 13 a seguir:

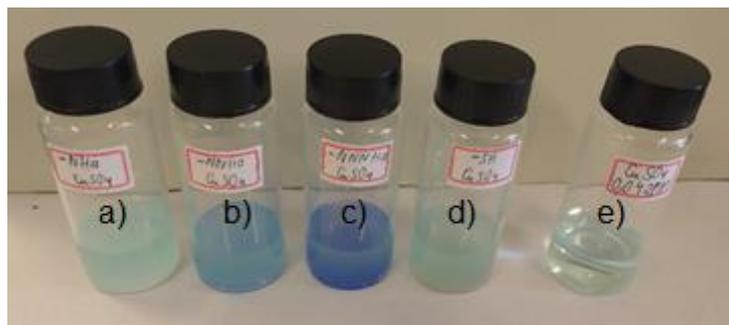


Figura 11: Ensaio de remoção de Cu(II) pelas nanopartículas funcionalizadas com solução aquosa de CuSO_4 . Fotografia dos sistemas com grupos a) $-\text{NH}_2$, b) $-\text{NNH}_2$, c) $-\text{NNNH}_2$, d) $-\text{SH}$ e e) solução de CuSO_4 .

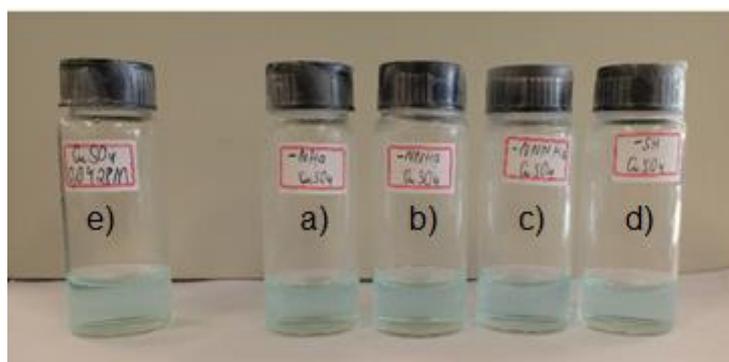


Figura 12: Sobrenadantes obtidos após ensaios de remoção de Cu(II). Fotografia dos sobrenadantes dos grupos a) $-\text{NH}_2$, b) $-\text{NNH}_2$, c) $-\text{NNNH}_2$, d) $-\text{SH}$ e e) solução de CuSO_4 .

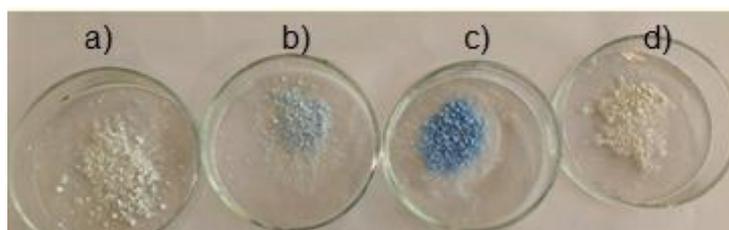


Figura 13: Precipitados obtidos após ensaios de remoção de Cu(II) por complexação. Fotografia das amostras sólidas dos grupos a) $-\text{NH}_2$, b) $-\text{NNH}_2$, c) $-\text{NNNH}_2$, d) $-\text{SH}$.

Conforme visto na Figura 13, ao final dos ensaios os sólidos precipitados apresentaram colorações diferentes entre si quando complexaram o cobre. As variações de intensidade e tonalidade das colorações dos complexos formados entre os grupos funcionais presentes nas matrizes e o Cu(II) foram explicadas pela Química de Coordenação.

Por meio da Espectroscopia Eletrônica de Reflectância Difusa pôde-se comparar os complexos formados após a remoção do cobre em meio aquoso comprovando-se suas diferenças de cor pelos espectros. Na Figura 14 são

apresentados os espectros de cada grupo, apresentando bandas de larguras e regiões variadas de acordo com o complexo formado, podendo ser vistas na região do espectro visível, entre 450 nm e 750 nm. A banda referente ao grupo –NNNH₂ é a mais alargada, com diminuição deste alargamento para os grupos –NNH₂, –NH e –SH, sucessivamente. Os comprimentos de onda nos quais cada complexo absorve foram 675 nm para o grupo –NH₂, 630 nm para –NNH₂, 605 nm para –NNNH₂, e 720 nm para –SH, explicando assim porque os complexos obtidos que absorvem nas regiões de comprimentos de onda maiores (vermelho) tiveram suas cores complementares observadas na região do ciano-verde, enquanto que complexos de comprimentos de onda um pouco menores (laranja-amarelo) tiveram suas cores complementares observadas na região do azul.

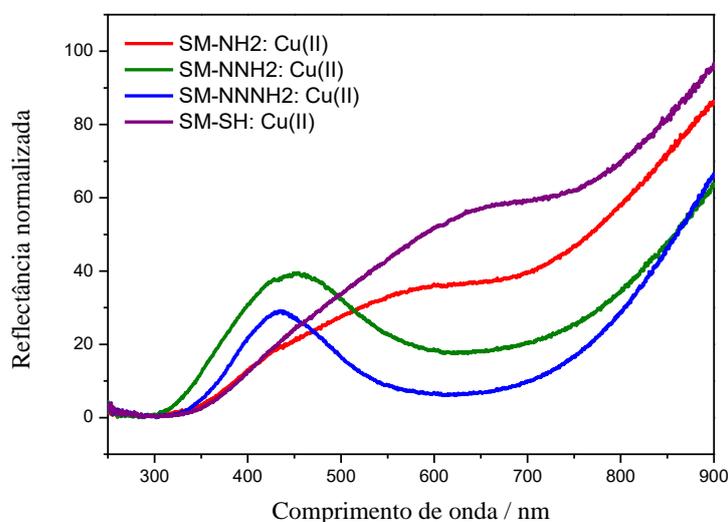


Figura 14: Espectros de reflectância difusa das nanopartículas de sílica funcionalizadas após complexação do Cu(II).

As diferentes cores observadas nos complexos formados são resultado dos diferentes ligantes presentes em cada complexo, que causam alterações na cor pelo deslocamento de transições eletrônicas d-d em um espectro eletrônico, de acordo com o valor do desdobramento energético do campo. Tratam-se de transições eletrônicas de baixa intensidade que variam com a natureza do ligante. Esse desdobramento (Δ) ocorre com o aumento da força do campo de cada ligante, seguindo a série espectroquímica, como observado na Figura 15 (lembrando que compostos octaédricos de Cu(II) devem sofrer distorções tetragonais a fim de remover a degenerescência entre seus orbitais). Quanto maior Δ , maior a energia (E) necessária

para promover o elétron dos orbitais menos energéticos para os mais energéticos, e assim menor o comprimento de onda (λ) no qual o complexo absorve. Esta variação de comprimentos de onda pode ser observada nos grupos funcionais entre si que atuam como ligantes individualmente e entre estes e o ligante H_2O , que apresenta campo mais fraco que os demais, tendo menor desdobramento energético.

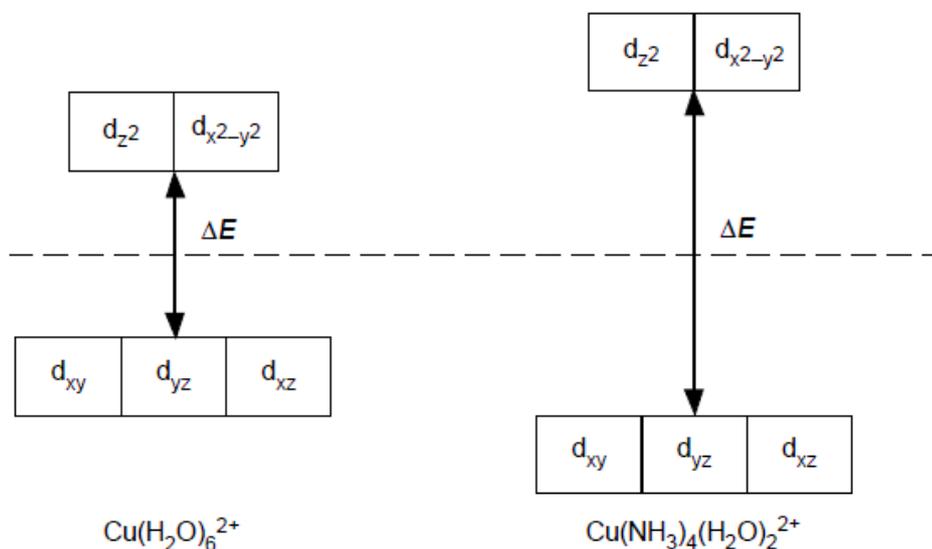


Figura 15: Desdobramento energético entre orbitais t_{2g} e e_g decorrente da troca de ligantes de campo mais fraco (H_2O) para ligantes de campo mais forte (NH_3) em complexo de $\text{Cu}(\text{II})$.

A quantificação de espécies $\text{Cu}(\text{II})$ imobilizadas nas nanopartículas foi feita por meio da curva de calibração do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ilustrada na Figura 16. Sua equação da reta ($R^2=0,999$) é $y = 0,00886 + 11,80574x$, e assim foi possível comparar a equação com a lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon \cdot C \cdot d$), que mostra a relação entre absorbância (A), coeficiente de absorvidade molar (ϵ), a concentração (C) e o caminho ótico (d). O valor do ϵ obtido foi $11,806 \text{ L} / \text{mol} \cdot \text{cm}$. Na equação, x corresponde à concentração e y à absorbância.

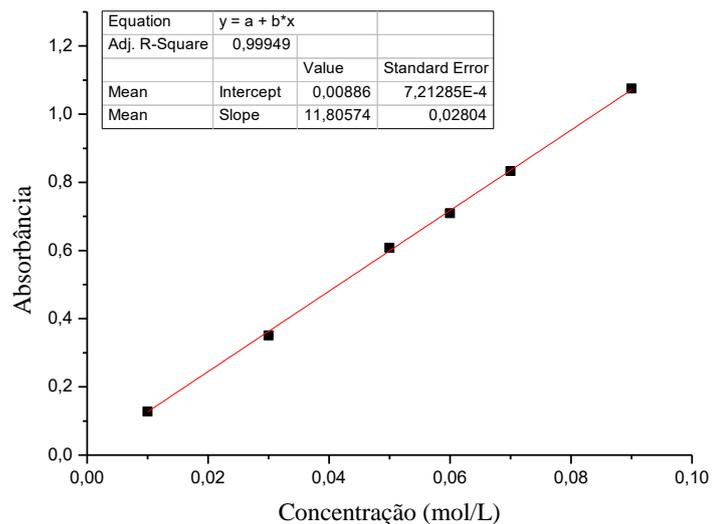


Figura 16: Curva de calibração para soluções aquosas do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

As soluções obtidas após centrifugação da Figura 12 tiveram suas absorbâncias mensuradas. Pelos seus espectros, o valor de absorbância máxima determinado para o $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ encontra-se em comprimento de onda 810 nm. Aplicando os valores de (A) máxima na equação da reta obtida, obteve-se os valores correspondentes da concentração de cobre remanescente em solução. Os espectros de absorção das soluções estão na Figura 17.

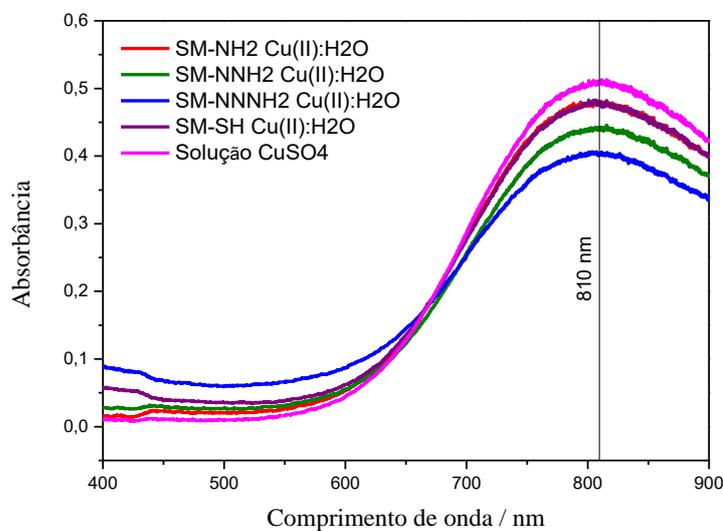


Figura 17: Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis das soluções sobrenadantes de Cu(II) após a remoção das nanopartículas.

Com todos os valores de absorvâncias máximas e o auxílio da curva de calibração, foi possível determinar indiretamente a quantidade de cobre imobilizado pela sílica, relacionando a concentração de Cu(II) na solução estoque com a concentração de cada sobrenadante após os ensaios. Pela diferença desses números, calculou-se o número de mol de Cu(II) que foi adsorvido nos 150 mg de cada amostra de nanopartículas. Na Tabela 3 são relacionadas as concentrações das soluções com os respectivos números de mol de cobre que foram imobilizados.

Tabela 3: Quantidades de Cu(II) nos sobrenadantes e imobilizadas nas nanopartículas.

Amostra	Sol. Estoque	SM-NH2	SM -NNH2	SM -NNNH2	SM-SH
Concentração de Cu(II) em solução (mol/L)	0,042308	0,039964	0,037028	0,033216	0,039654
Quantidade de Cu(II) na sílica (mol)	-----	$1,172 \times 10^{-5}$	$2,64 \times 10^{-5}$	$4,546 \times 10^{-5}$	$1,327 \times 10^{-5}$

Sabendo a quantidade de grupos funcionais presentes em cada matriz de nanopartículas de sílica através da análise elementar e quanto de Cu^{2+} foi imobilizado no material, foi calculada a razão entre grupos e metal. A Tabela 4 a seguir descreve essa razão, baseando-se em uma proporção de grupos e cobre coordenados em um grama de nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizada.

Tabela 4: Relação da quantidade de grupos funcionais e Cu por grama de nanopartículas.

Grupo	-NH2	-NNH2	-NNNH2	-SH
Quantidade de Grupos Funcionais (mol/g)	$4,58 \times 10^{-4}$	$6,81 \times 10^{-4}$	$6,54 \times 10^{-4}$	$1,42 \times 10^{-3}$
Quantidade de Cu imobilizado (mol/g)	$7,81 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-4}$	$3,03 \times 10^{-4}$	$8,85 \times 10^{-5}$
Razão molar (GF : Cu^{2+})	6:1	4:1	2:1	16:1

Com base na razão obtida, foram propostas as possíveis estruturas dos complexos formados, para compreender como ocorre a coordenação entre os ligantes presentes nos grupos e o metal. Os ligantes em questão são amina, etilenodiamina, dietilenotriamina e tiol e estão representados nos compostos de coordenação da Figura 18.

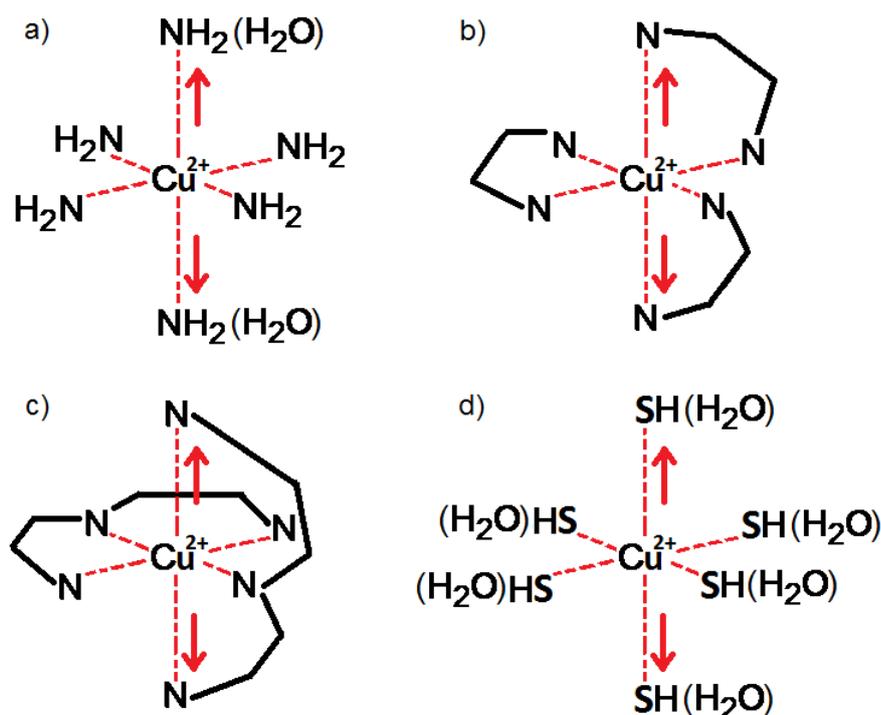


Figura 18: Possíveis arranjos dos complexos formados entre o Cu^{2+} e os ligantes dos grupos a) $-\text{NH}_2$, b) $-\text{NNH}_2$, c) $-\text{NNNH}_2$ e d) $-\text{SH}$. Com exceção de H_2O , que pode substituir os ligantes aos quais foi representada entre parênteses, os demais ligantes não estão livres em solução; o restante dos grupos funcionais apenas não foi representado para facilitar visualização.

Os três primeiros complexos assumem um arranjo predominantemente octaédrico, enquanto que o último deve ser encontrado com números de coordenação mais baixos, podendo haver coordenação de ligantes H_2O livres em alguns casos. Pela proporção GF : Cu(II) , houve um excesso de grupos funcionais $-\text{NNH}_2$ e $-\text{SH}$ que não deve se ligar ao metal. Então, foram explicadas as devidas estruturas seguindo as propriedades dos ligantes com o cobre e seus devidos valores de constantes de formação (ou constantes de estabilidade).

A entrada dos ligantes $-\text{NH}_2$ no arranjo do primeiro complexo obedece as seguintes constantes de formação K_f tabeladas, seguindo a sequência: $\log K_{f1} = 4,25$, $\log K_{f2} = 3,61$, $\log K_{f3} = 2,98$, $\log K_{f4} = 2,24$. Os valores diminuem gradativamente à cada adição de uma amina e sua constante global é $\log \beta_4 = 13,08$. Após o preenchimento do quarto ponto de coordenação, ao adicionar mais dois grupos amina à estrutura deve haver uma diminuição ainda maior dessa constante, e no caso do Cu^{2+} , ocorre o Efeito Jahn-Teller de distorção tetragonal, fazendo com que os próximos dois ligantes sofram um alongamento axial no complexo, podendo ser até

dissociados e trocados por moléculas de água do solvente. Como consequência, ocorre uma maior estabilidade para os ligantes contidos no plano²³.

No caso do complexo formado com os ligantes etilenodiamina, por serem ligantes polidentados, ocorre Efeito Quelato que resulta numa maior estabilidade do complexo com relação à mesma quantidade de sítios de coordenação se fossem ocupados somente por grupos amino. Os efeitos estéricos desses quelantes mostram que os anéis quelatos de cinco membros formados apresentam ângulos de formação próximos do ideal no sentido de que não existe tensão no anel. Tal estabilidade proporcionada se reflete nas constantes de estabilidade deste complexo: $\log K_{f1} = 10,6$, $\log K_{f2} = 19,9$. A adição do terceiro ligante bidentado acarreta numa queda abrupta da constante de estabilidade, entretanto neste complexo também ocorre uma distorção tetragonal por Jahn-Teller bastante importante para estabilização da estrutura²³, e que dificilmente romperá as ligações axiais, em vista da estabilidade também por Efeito Quelato e pelos grupos estarem fixados na estrutura da matriz. Para estes complexos, houve um excesso de grupos funcionais para a quantidade de Cu^{2+} presente que não deve se coordenar.

O complexo formado pelo ligante dietilenotriamina apresenta a constante de estabilidade mais elevada, $\log K_f = 16$. Apesar da diminuição acentuada da constante de estabilidade na adição de dois ligantes tridentados, a distorção tetragonal deste complexo estabiliza a estrutura. O Efeito Quelato é bastante acentuado, com dois anéis por grupo, e o acréscimo dos dois ligantes deste aos sítios de coordenação leva, assim, à uma estrutura extremamente estável²³.

Já o complexo entre Cu(II) e os ligantes tiol deve apresentar estrutura linear ou alguns poucos arranjos octaédricos variando entre ligantes H_2O e $-\text{SH}$; isto quando o cobre for complexado, dada a característica de base mole do ligante $-\text{SH}$, mais difícil de coordenar e formar complexos estáveis com o cobre. Para estes complexos, houve um excesso de grupos funcionais para a quantidade de Cu^{2+} presente que não deve se coordenar.

Vistas as possíveis estruturas e quanto de Cu^{2+} foi complexado por elas tomando como referência os valores da Tabela 4, foram feitas interpretações quanto à capacidade coordenante dos grupos e o quanto foi efetivamente adsorvido pela matriz. Considerando os grupos utilizados e suas constantes de formação, a maior capacidade coordenante segue a seguinte ordem: $-\text{NNNH}_2 > -\text{NNH}_2 > -\text{NH}_2 > -\text{SH}$.

O Grupo $-NNH_2$ foi o que mais coordenou espécies Cu^{2+} , vista sua poderosa capacidade coordenante pelos ligantes polidentados. O $-NNH_2$ veio em segundo lugar, pois também apresenta quelatos, que apesar de menos eficientes, por estarem em quantidades elevadas na matriz, fez o grupo ter uma remoção de metal muito próxima à do $-NNH_2$. Por último, apesar do grupo $-NH_2$ ser capaz de formar complexos mais estáveis e assim remover mais Cu^{2+} do meio aquoso, o grupo foi pouco funcionalizado na sua matriz, deixando poucos ligantes disponíveis para ligar nos sítios de coordenação do metal, e por isso, mesmo sendo o grupo $-SH$ o de menor capacidade coordenante com Cu^{2+} , esse compensou a ineficiência de seus ligantes como sendo o grupo com maior quantidade de matéria por grama de sílica, removendo mais metal do que o grupo $-NH_2$.

Feitas as determinações de $Cu(II)$ adsorvido pelos grupos funcionais nas nanopartículas, a segunda etapa do experimento consistiu em retirar esta espécie do sólido, por meio de descomplexação das matrizes utilizando um agente coordenante com constante de formação relativamente maior do que as constantes entre o metal e os grupos funcionais utilizados em cada matriz. O agente utilizado foi o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), reconhecido como um complexante universal, por formar complexos com praticamente todos os íons metálicos conhecidos, associando seus sítios carboxilatos duros com sítios aminas de comportamento intermediário²³. Quando completamente dissociado, como ilustrado na Figura 19, pode coordenar com o Cu^{2+} em todos os seus sítios de coordenação. O valor de sua constante de estabilidade no complexo formado com o cobre é $\log K_f = 18,80$, considerado bastante alto.

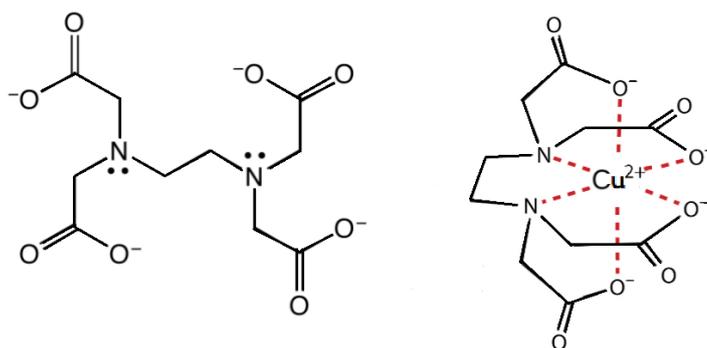


Figura 19: Estrutura representativa do EDTA dissociado e seu complexo com Cu^{2+} .

Após a realização dos ensaios de lixiviação de Cu^{2+} das matrizes, notou-se que houve uma descoloração dos precipitados, e quando não, estes ficaram bem mais claros, enquanto que as soluções sobrenadantes escureceram levemente com a formação do complexo $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$. O procedimento dessa etapa foi ilustrado dos ensaios de lixiviação até a separação de sobrenadantes e precipitados, ilustrados pelas Figuras 20, 21 e 22 a seguir:

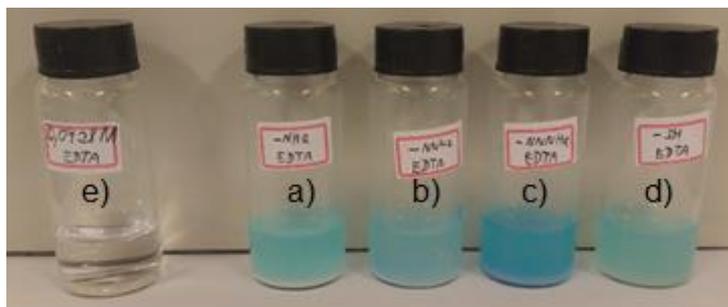


Figura 20: Ensaios de lixiviação do $\text{Cu}(\text{II})$ imobilizado nas nanopartículas por redispersão em solução de EDTA. Fotografia dos sistemas com grupos a) $-\text{NH}_2$, b) $-\text{NNH}_2$, c) $-\text{NNNH}_2$, d) $-\text{SH}$ e e) solução de EDTA.

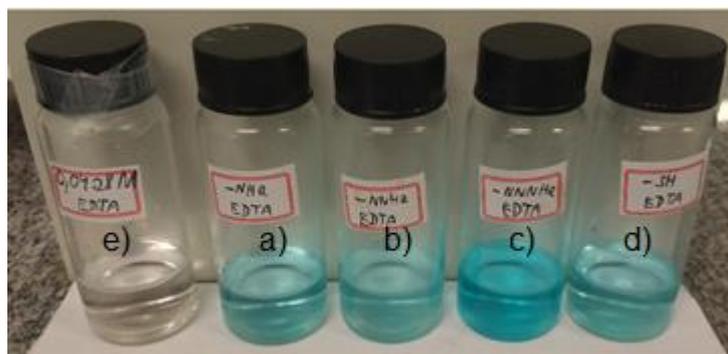


Figura 21: Sobrenadantes obtidos após ensaios de lixiviação do $\text{Cu}(\text{II})$ com solução de EDTA. Fotografia dos sobrenadantes dos grupos a) $-\text{NH}_2$, b) $-\text{NNH}_2$, c) $-\text{NNNH}_2$, d) $-\text{SH}$ e e) solução de EDTA.

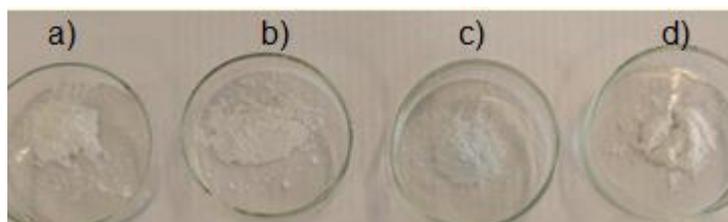


Figura 22: Precipitados obtidos após ensaios de lixiviação do $\text{Cu}(\text{II})$ com solução de EDTA. Fotografia das amostras sólidas dos grupos a) $-\text{NH}_2$, b) $-\text{NNH}_2$, c) $-\text{NNNH}_2$, d) $-\text{SH}$.

O EDTA coordena com os íons cobre com uma estabilidade muito maior que a maioria dos complexos entre grupos funcionais e o metal, promovendo uma

competição para a remoção deste das matrizes. Apesar das colorações dos sólidos após os ensaios de lixiviação com EDTA terem diminuído e algumas amostras até terem ficado brancas por completo como mostra a Figura 22, para se afirmar a eficiência da extração do Cu^{2+} das matrizes, foram feitas análises por Espectroscopia Eletrônica por Reflectância Difusa nos sólidos precipitados e por Absorção na região do UV-Vis nas soluções sobrenadantes e seus espectros foram discutidos com base nas Figuras 23, 24 e 25.

Os espectros de reflectância difusa após aplicação das soluções de EDTA indicados na Figura 23 comparam as matrizes que passaram por remoção de cobre. Novamente, os espectros de cada grupo apresentam um certo padrão no comportamento de suas bandas de reflectância, porém dessa vez pôde-se observar um desaparecimento quase que completo destas, aparecendo mais estreitas e menos intensas, limitadas à região entre 570 nm e 750 nm. As bandas referentes aos grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{NNH}_2$ e $-\text{NNNH}_2$ são as mais alargadas, com a banda do $-\text{SH}$ como mais estreita. Pode-se dizer que esta diminuição das bandas produzidas pelos complexos entre as matrizes com $\text{Cu}(\text{II})$ coordenado antes e após a extração com EDTA, indicam a eficiência do quelante EDTA em retirar o metal da matriz, o que era previsto pela diminuição da coloração dos sólidos.

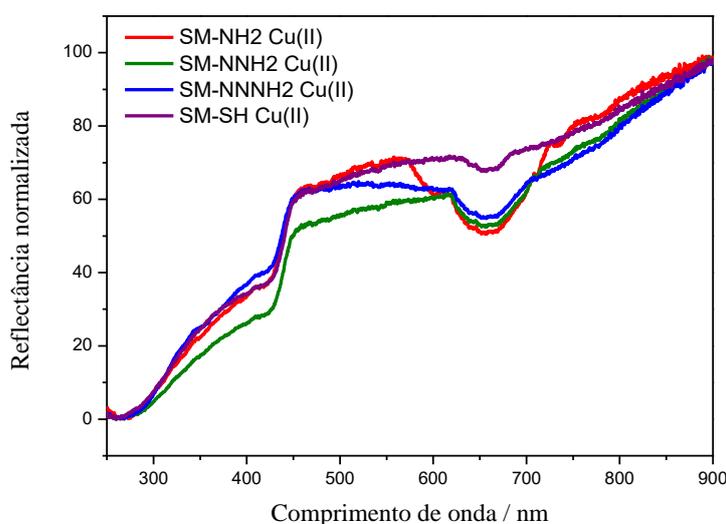


Figura 23: Espectros de reflectância difusa das nanopartículas de sílica funcionalizadas após remoção do $\text{Cu}(\text{II})$ complexado com solução de EDTA.

Da mesma forma que foi feita a quantificação de espécies $\text{Cu}(\text{II})$ imobilizadas nas nanopartículas pelos seus sobrenadantes, outra quantificação foi feita por meio

da curva de calibração do complexo $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2+}$, ilustrada na Figura 24. Sua equação da reta ($R^2=0,998$) obtida é $y = 0,02012 + 57,17323x$, e assim foi possível comparar a equação com a lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon.C.d$) e obter o valor do coeficiente de absorvidade molar ϵ como sendo $57,17323 \text{ L / mol.cm}$.

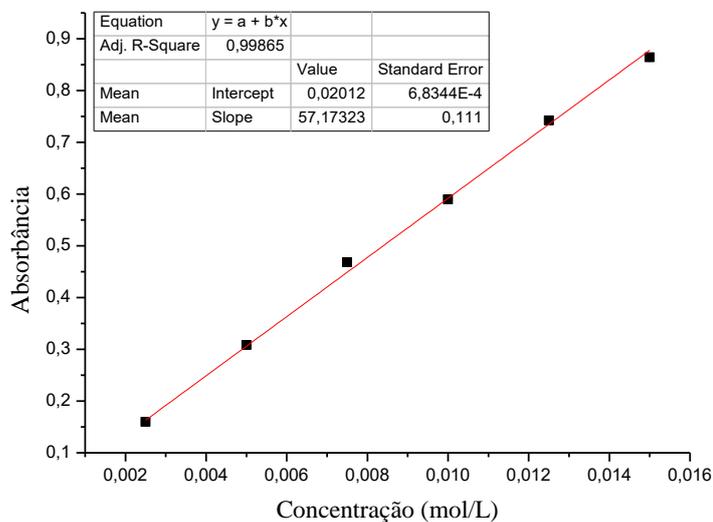


Figura 24: Curva de calibração para o complexo $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2+}$.

Após centrifugação, os sobrenadantes da Figura 21 tiveram suas absorbâncias mensuradas. Pelos seus espectros, o valor de absorbância máxima para o $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2+}$ foi determinado e encontra-se em comprimento de onda $732,8 \text{ nm}$. Aplicando esse valor na equação da reta obtida, encontraram-se os valores da concentração de complexo de cobre com EDTA. Os espectros de absorção das soluções estão na Figura 25.

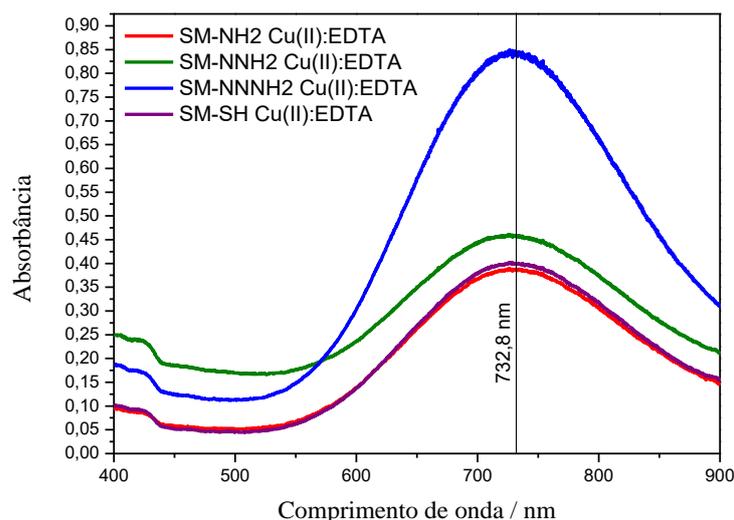


Figura 25: Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis das soluções sobrenadantes de após remoção do Cu(II) complexoado com solução de EDTA.

O deslocamento observado entre as absorbâncias máximas do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2+}$ nas Figuras 17 e 25 se dá pelo fato de o EDTA ser um ligante de campo muito mais forte, assim promovendo um desdobramento energético muito maior que a água, e portanto, colorações de azul mais intensas nos seus sobrenadantes com complexos $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2+}$.

Usando os valores das absorbâncias máximas do complexo $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2+}$ formado juntamente à equação da reta na curva de calibração, determina-se quanto de espécies Cu(II) foram complexadas pelo EDTA em uma proporção 1:1 na retirada do metal das matrizes. Na Tabela 5 são relacionadas as concentrações das soluções com os respectivos números de mol de cobre que foi removido.

Tabela 5: Quantidades de Cu(II) removidas pela solução de EDTA.

Amostra	SM-NH2	SM -NNH2	SM -NNNH2	SM-SH
Concentração de $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2+}$ em solução (mol/L)	0,00637	0,00798	0,01436	0,00637
Quantidade de Cu(II) no complexo com EDTA (mol)	$3,185 \times 10^{-5}$	$3,9925 \times 10^{-5}$	$7,179 \times 10^{-5}$	$3,357 \times 10^{-5}$

Ao fim do processo de quantificação utilizando EDTA, foi observado que os valores da quantidade de matéria para o cobre são aproximadamente semelhantes (mesma ordem de grandeza) aos obtidos na Tabela 3. Estes valores, no entanto,

foram maiores do que os que foram estimados de estar imobilizados nas matrizes, algo que pode estar associado à evaporação do solvente na solução de EDTA entre o fim dos ensaios e as medições de absorvância, o que tornou as soluções mais concentradas do que realmente estavam e um aparecimento de bandas mais intensas nos espectros.

De todos os grupos avaliados depois destes ensaios, o único que apresentou nanopartículas com uma certa coloração mesmo após a aplicação do EDTA foi o –NNNH₂. Isto mostra que os dois ligantes em questão competem entre si, dado que suas constantes de estabilidade são bastante próximas.

O EDTA mostrou complexar boa parte do Cu(II) presente nas nanopartículas, mostrando que de acordo com os grupos funcionais com que competiu pela coordenação com o cobre, foi um poderoso sequestrante e tornou o processo de remoção reversível, permitindo que as matrizes funcionalizadas possam ser utilizadas novamente.

5 - Conclusões

Através da análise por FTIR, foi possível identificar as bandas típicas de cada grupo notando as diferenças entre si, além das bandas da sílica presentes nas nanopartículas. Também se pôde usar as bandas características para acompanhar a extração do molde CTAB do interior dos poros da amostra.

As análises por DRX permitiram observar que as posições dos picos das amostras entre si não variaram, mantendo a estrutura principal amorfa próxima à da sílica não-funcionalizada apenas para o grupo tiol, enquanto que para os grupos amina a matriz mostrou-se com poros com arranjo mais desorganizado. Por outro lado, os picos apresentam diferentes intensidades, fato que pode estar relacionado à difração causada pelos grupos funcionais.

As análises elementares permitiram confirmar as composições e fórmulas químicas dos componentes da sílica funcionalizada de acordo com suas proporções entre grupos funcionais e sílica, e a quantidade média de grupos em mol foi estimada para realizar os ensaios. Complementarmente, as análises termogravimétricas apresentaram as composições dos diferentes grupos e permitiram também saber o número de grupos que funcionalizaram as matrizes.

As nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas foram sintetizadas com êxito, tendo sua estrutura e composição química determinadas, confirmando a presença dos grupos funcionais utilizados.

Os grupos amina, por serem mais polares, são enxertados ao esqueleto inorgânico em quantidades menores que a do grupo tiol.

Grupos amina são mais eficientes para complexar o Cu(II) que o grupo tiol, principalmente aqueles grupos com mais de um sítio de coordenação para o metal (ligantes polidentados).

Foi visto que o EDTA é de fato um bom agente complexante e que pode ser usado para tornar a imobilização de Cu(II) em nanopartículas de sílica funcionalizadas um processo praticamente completamente reversível de acordo com os grupos funcionais com que compete pela coordenação com o cobre, pois forma complexos mais estáveis.

Pôde-se concluir que nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizada são eficientes removedores do metal de transição proposto, e podem ser aplicadas em meios em que se deseja diminuir a concentração desse metal, podendo-se até reutilizá-las outras vezes.

6 - Referências bibliográficas

- (1) Van Der Voort, P.; Vercaemst, C.; Schaubroeck, D.; Verpoort, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (3), 347-360.
- (2) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenkert, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, No. 114, 10834.
- (3) Kresge, C. T.; Roth, W. J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 3663-3670.
- (4) Moller, K.; Bein, T. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (10), 2950-2963.
- (5) Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *125* (3), 170.
- (6) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (20), 3216-3251.
- (7) Mercier, L.; Pinnavaia, T. J. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (6), 500-503.
- (8) Mercier, L.; Pinnavaia, T. J. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (18), 2749-2754.
- (9) Park, J.; Kim, H.; Park, J. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* **2012**, *3* (2) 81-85.
- (10) Hakami, O.; Zhang, Y.; Banks, C. J. *Water Res.* **2012**, *46* (12), 3913-3922.
- (11) Yokoi, T.; Kubota, Y.; Tatsumi, T. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *14*, 421-422.
- (12) Mureseanu, M.; Cioatera, N.; Trandafir, I.; Georgescu, I.; Fajula, F.; Galarneau, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *146* (1-3), 141.
- (13) Abry, S.; Thibon, A.; Albela, B.; Delichère, P.; Banse, F.; Bonneviot, L. *New J. Chem.* **2009**, *33* (3), 484-496.
- (14) Eisuke, Y.; Kuroda K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* **2016**, (89), 501-539.
- (15) Möller, K.; Kobler, J.; Bein, T. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (4), 624-631.
- (16) Shriver, D. F.; Atkins, P.W. *Química Inorgânica, Quarta Edição.* Porto Alegre: Bookman. **2006**, 481-546.
- (17) Viana, R. B.; Da Silva, A. B. F., Pimentel, A. S. *Advances in Physical Chemistry.* **2012**, 2012, 1-14.
- (18) Prado, A. G. S.; Kobler, Faria, E. A.; Padilha, P. M. *Quím. Nova.* **2005**, *28* (3), 554-547.

- (19) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Sexta Edição*. Rio de Janeiro: LTC. **2000**.
- (20) Bois, L.; Bonhommé, A.; Ribes, A.; Pais, B.; Raffin, G; Tessier, F. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2003**, 221, 221-230.
- (21) Fonseca, L. C.; Faez, R.; Camilo, F. F.; Bizeto, M. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 159, 24-29.
- (22) Möller, K.; Kobler, J.; Bein, T. *J. Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (7), 605-612.
- (23) Toma, H. E. *Química de Coordenação, Organometálica e Catálise. (Coleção de Química Conceitual)*. São Paulo: Blucher. **2006**, 4, 512-518.