

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE SÓLIDOS E SUPERFÍCIES

*Dissertação de Mestrado*

**Síntese e caracterização do xerogel híbrido  
naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsílica**

*Daniel Ribeiro Azolin*

T  
546  
A 9965

**Orientador: Edilson V. Benvenutti**

**Porto Alegre, novembro de 2003**

*Daniel Ribeiro Azolin*

**Síntese e caracterização do xerogel híbrido  
naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsílica**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
para a obtenção do grau de Mestre em Química.

**Orientador: Edilson V. Benvenutti**

**Porto Alegre, novembro de 2003**

## DECLARAÇÃO

Este trabalho científico foi realizado por Daniel Ribeiro Azolin, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), no período entre outubro de 2001 e agosto de 2003,

sob orientação Dr. Edilson Valmir Benvenuti, e colaboração da Dra. Tania Maria Haas Costa e do Dr. Celso Camilo Moro, sendo que a parte prática foi realizada no Laboratório de Sólidos e Superfícies, na Central Analítica do Instituto de Química e no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

---

Daniel Ribeiro Azolin

---

Dr. Edilson V. Benvenuti

## DECLARAÇÃO

Esta dissertação de mestrado do programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul intitulada de “Síntese e caracterização do xerogel híbrido naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica” foi apresentada por Daniel Ribeiro Azolin no dia 29 de setembro de 2003 no Instituto de Química da UFRGS e foi aprovada pela banca examinadora formada pela Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim e pelas Dras. Kátia Bernardo Gusmão e Nádyá Pesce da Silveira do Instituto de Química da UFRGS.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha tia Maria Inês e a minha irmã Beatriz, por serem especiais e muito importantes para mim.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família, aos meus colegas de laboratório, aos servidores públicos, ao meu orientador, aos professores das disciplinas que cursei, aos professores colaboradores, aos membros da banca desta dissertação, à CAPES, aos meus colegas da SEP e da SAB e a todas as pessoas que me ajudaram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b><u>LISTA DE FIGURAS</u></b> .....	<b>IX</b>
<b><u>LISTA DE TABELAS</u></b> .....	<b>X</b>
<b><u>RESUMO</u></b> .....	<b>XI</b>
<b><u>RESUMO</u></b> .....	<b>XI</b>
<b><u>ABSTRACT</u></b> .....	<b>XII</b>
<b><u>1. INTRODUÇÃO</u></b> .....	<b>1</b>
1.1. OBJETIVOS .....	2
<b><u>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u></b> .....	<b>3</b>
2.1. SILÍCIO E SEUS COMPOSTOS .....	3
2.2. SÍNTESE SOL-GEL .....	4
2.3. MATERIAIS HÍBRIDOS .....	5
2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	6
2.4.1. Análise de composição .....	6
2.4.1.1. Espectroscopia no infravermelho .....	6
2.4.1.1.1. Bandas no infravermelho da sílica e de grupos orgânicos .....	7
2.4.1.2. Análise elementar CHN .....	7
2.4.2. Caracterização textural.....	8
2.4.2.1. Técnica de adsorção-dessorção de gás .....	8
2.4.2.1.1. Classificação das isotermas .....	9
2.4.2.1.2. Classificação das histereses .....	10
2.4.2.1.3. Isoterma BET .....	11
2.4.2.1.4. Porosidade por adsorção de nitrogênio .....	13
2.4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	14
<b><u>3. PARTE EXPERIMENTAL</u></b> .....	<b>16</b>
3.1. SÍNTESE DOS XEROGÉIS .....	16
3.1.1. Sol-gel com variação do conteúdo orgânico .....	16
3.1.1.1. Síntese do precursor orgânico .....	16
3.1.1.2. Síntese do xerogel naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsílica .....	16

3.1.2. Sol-gel com variação do conteúdo de água em cada solução .....	17
3.1.2.1. Síntese do precursor orgânico .....	17
3.1.2.2. Síntese do xerogel naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica .....	17
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE XEROGÉIS .....	18
3.2.1. Espectros no infravermelho .....	18
3.2.2. Análise elementar de CHN .....	19
3.2.3. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio .....	19
3.2.4. Análise por microscopia eletrônica de varredura .....	20
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>21</b>
4.1. EFEITO DA QUANTIDADE DE PRECURSOR ORGÂNICO ADICIONADO .....	21
4.2. EFEITO DA RAZÃO MOLAR ÁGUA/TEOS .....	27
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>31</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>32</b>
<b>7. GLOSSÁRIO .....</b>	<b>36</b>
<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>37</b>
8.1. PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS REAGENTES .....	37

## LISTA DE FIGURAS

<u>FIGURA 1. Reações básicas que caracterizam o processo sol-gel.....</u>	4
<u>FIGURA 2. Tipos de isotermas de adsorção-dessorção de gás.....</u>	9
<u>FIGURA 3. Tipos de histereses de materiais mesoporosos.....</u>	11
<u>FIGURA 4. Sistema reacional para a síntese do precursor orgânico.....</u>	16
<u>FIGURA 5. Polimerização com evaporação dos solventes.....</u>	16
<u>FIGURA 6. Cella de vácuo para as análises no infravermelho.....</u>	18
<u>FIGURA 7. Aparato volumétrico usado para obtenção das isotermas de nitrogênio.....</u>	20
<u>FIGURA 8. Esquema reacional da síntese do precursor orgânico.....</u>	21
<u>FIGURA 9. Reação de policondensação dos precursores orgânico e inorgânico.....</u>	22
<u>FIGURA 10. Espectros no infravermelho do xerogel naftaleno-<math>\alpha</math>-aminopropilsilica (amostras A-E) ..</u>	23
<u>FIGURA 11. Espectros no infravermelho do xerogel naftaleno-<math>\alpha</math>-aminopropilsilica (amostra E) .....</u>	24
<u>FIGURA 12. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do xerogel .....</u>	25
<u>FIGURA 13. Distribuição do tamanho dos mesoporos do xerogel (amostras A-E).....</u>	25
<u>FIGURA 14. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura .....</u>	26
<u>FIGURA 15. Espectros no infravermelho das amostras do xerogel naftaleno-<math>\alpha</math>-aminopropilsilica (amostras a-g), mostrando a região de estiramento <math>\nu</math>Si-OH.....</u>	28
<u>FIGURA 16. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do xerogel (amostras a-g).....</u>	29
<u>FIGURA 17. Distribuição do tamanho de poros do xerogel (amostras a-g) .....</u>	29

## LISTA DE TABELAS

<u>TABELA 1. Parâmetro de síntese dos xerogéis A-E.</u> .....	16
<u>TABELA 2. Parâmetros de síntese dos xerogéis a-g</u> .....	18
<u>TABELA 3. Parâmetros de síntese, de composição e morfológicos dos xerogéis A-E.</u> .....	27
<u>TABELA 4. Parâmetros de síntese, de composição e morfológicos dos xerogéis a-g</u> .....	30

## RESUMO

Neste trabalho, foi sintetizado o xerogel híbrido naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica, utilizando-se como precursor inorgânico o composto tetraetilortosilicato (TEOS) e como precursor orgânico o naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilano, este sintetizado no laboratório. Durante o processo de síntese sol-gel, variou-se a quantidade do precursor orgânico adicionado e a relação  $H_2O/TEOS$ , mantendo constantes os demais parâmetros experimentais de síntese. Foram estudadas as variações morfológicas resultantes da alteração nas condições de síntese. As amostras do xerogel foram caracterizadas usando-se a termoanálise no infravermelho, análise elementar CHN, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. Observou-se que o xerogel apresenta partículas primárias nanométricas e mesoporosidade. O aumento da incorporação orgânica produz fechamento dos poros com conseqüente diminuição da porosidade. Também foi observado que a razão molar  $H_2O/TEOS$  usada no processo de síntese influencia marcadamente na morfologia final. A maior porosidade foi encontrada nas razões molares  $H_2O/TEOS$  de 4 a 6.

## ABSTRACT

In this work, it was synthesized the hybrid xerogel naphthalene- $\alpha$ -aminepropylsilica by using tetraethylorthosilicate (TEOS) as inorganic precursor and naphthalene- $\alpha$ -aminepropyltrimethoxysilane as organic precursor, that was also synthesized in our laboratory. In the sol-gel process, the amount of organic precursor added and the H<sub>2</sub>O/TEOS ratio were varied, maintaining the other experimental conditions unchanged. The morphologic changes produced by the variations in the experimental conditions were studied. The xerogel samples were characterized by using infrared thermal analysis, CHN elemental analysis, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and scanning electron microscopy. It was observed that the xerogel presents nanometric primary particles and mesoporosity. The increase in the organic loading produces a closing of the pores that results in a decrease in the porosity. It was also observed that the H<sub>2</sub>O/TEOS relation, used in the synthesis, markedly influences the morphology. The higher porosity was achieved for H<sub>2</sub>O/TEOS relation between 4 and 6.

# 1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico, surgem demandas para novos materiais de composição e estruturas diferentes dos convencionais, que apresentam propriedades mais eficientes nas aplicações onde são utilizados, são exemplos os nanomateriais e os materiais híbridos.

A nanotecnologia, incluindo a nanobiotecnologia, tem sido divulgada pelas indústrias e pelos governos como a próxima revolução industrial, a maior e a mais rápida do mundo. Os nanomateriais possuem estruturas de ordem nanométrica, num bilionésimo de metro, são extensivamente utilizados na indústria eletrônica e têm produzido efeitos positivos como catalisadores no refino de petróleo, na remoção de contaminantes em água, como sensores de gases (*eg.* monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, etc.) e, ainda, em outras aplicações.

Através do método sol-gel de síntese, é possível sintetizar materiais nanoporosos a base de óxidos inorgânicos, sendo os mais conhecidos, a sílica e a alumina. O método sol-gel é um processo de polimerização em que os monômeros precursores são geralmente alcóxidos de metais e semimetais dissolvidos em meio líquido. Esses precursores sofrem hidrólise e condensação com liberação de solvente, até formar um sólido. Esse processo permite, em condição ambiente, a visualização de uma polimerização onde, no período de horas ou dias, o líquido vai se tornando mais viscoso até que se solidifica. No período de dias ou semanas, o sólido vai diminuindo de tamanho devido à volatilização dos solventes. O material resultante é denominado de xerogel. No caso de precursores de silício, os lentos processos de condensação e de evaporação de solventes permitem a formação de estruturas porosas e de aglomerados de sílica.

Muitos xerogéis híbridos a base de sílica são obtidos pelo método sol-gel a partir da condensação simultânea de um precursor inorgânico, geralmente  $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$  (TEOS) com um precursor orgânico do tipo  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-R}$  ou  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-R-Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ , sendo 'R' um grupo orgânico qualquer.

Relatos de híbridos onde R contém aminas aromáticas são bastante escassos na literatura. Em recentes trabalhos do grupo de Química do Estado Sólido e Superfícies, do Instituto de Química da UFRGS, foram obtidos nanomateriais através da síntese sol-gel.<sup>1-3</sup> São exemplos: a anilina-propilsilica, a *p*-anisidina-propilsilica e a difenilaminopropilsilica. O processo de síntese foi baseado em duas etapas. Na primeira, o precursor orgânico é modificado pela inserção de uma amina aromática, e na segunda etapa é obtido o híbrido

através da sua policondensação em presença de tetraetilortosilicato (TEOS). A fase orgânica desses materiais apresentou boa estabilidade térmica <sup>1,4</sup> e resistência à lixiviação por solventes.<sup>5</sup>

Os compostos desta família se diferenciam pelo grupo aromático ligado a amina. No caso da anilina, o aromático é apenas o benzeno, na *p*-anisidina, o aromático é o benzeno *p*-substituído com grupo metóxido e na difenilamina existem dois benzenos ligados à amina. Em trabalhos desenvolvidos no LSS observa-se que a morfologia e a quantidade orgânica dos xerogéis obtidos dependem da natureza e da quantidade de precursor orgânico adicionado à síntese.

## 1.1. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar um novo xerogel híbrido, o naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica, usando-se o método sol-gel de síntese. Também tem como propósito o estudo das alterações morfológicas e estruturais do xerogel produzidas pela variação da quantidade de precursor orgânico adicionado ou pela variação da relação água/TEOS.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. SILÍCIO E SEUS COMPOSTOS

Na Terra, depois do oxigênio, o silício é o elemento mais abundante da crosta (28,2% em peso). É encontrado na forma de óxidos, como sílica, quartzo, ágata, calcadônea, cristobalita, opala, e de silicatos ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ), que são os mais abundantes minerais da Terra. Os silicatos possuem um ou mais cátions metálicos (alcalinos, alcalino-terrosos e/ou de transição) ligados ionicamente, alguns exemplos são os feldspatos, as micas, os piroxênios, os anfibólios e as argilas.<sup>6,7</sup> Diferentemente do carbono, o silício tem o subnível 'd' no seu nível de valência, o que permite a expansão do seu nível eletrônico de valência, além do octeto, como é o caso do  $\text{SiF}_6^{2-}$ .<sup>8</sup>

O silício foi isolado ainda no século XIX e é um elemento importante atualmente, sendo usado na forma elementar, como semicondutor em transistores e células solares, ou na forma oxidada, como silicatos, na fabricação de vidros, tijolos e cerâmicas. Os óxidos de silício são duros, refratários e quimicamente muito estáveis. Por ser transparente à radiação na faixa do ultravioleta de alto comprimento de onda, é empregado em prismas, cubetas de espectroscopia e lentes especiais de instrumentos óticos que trabalham nessa faixa. Outros compostos importantes de silício são os carbetos, com dureza similar a do diamante e, portanto, empregados como abrasivos, e os silicones, que são cadeias ou anéis -O-Si-O- com alguns oxigênios substituídos por grupos orgânicos (-CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, etc.).<sup>9</sup>

Estima-se que, depois da água, a sílica seja a substância mais empregada em trabalhos científicos no mundo atual. A principal aplicação da sílica é como suporte para espécies químicas que podem ser usadas como catalisadores, adsorventes, membranas, filmes, etc.

Das sílicas naturais, a *Kieselguhr* é a única de valor comercial.<sup>10</sup> Ela é macroporosa e possui área superficial relativamente pequena (da ordem de 20 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Já, as sílicas sintéticas são bastante utilizadas comercialmente, pois podem apresentar grande área superficial e porosidade. Essas características são obtidas a partir do controle das condições de preparação como, por exemplo, o *pH* e a velocidade de precipitação.

Existem duas categorias comerciais de sílicas sintéticas: a sílica gel e a sílica pirogênica, classificadas de acordo com a sua preparação.<sup>10</sup>

i) Sílica gel; consiste em uma rede tridimensional de contínuas partículas coloidais de sílica. É preparada por polimerização de ácido silícico ou por agregação da sílica coloidal,

formando o hidrogel. A desidratação do hidrogel gera a forma xerogel acompanhada da troca estrutural. No entanto, se a desidratação for realizada a temperaturas acima do ponto crítico, é formado um aerogel. Xerogéis e aerogéis são comumente avaliados com áreas superficiais de 100 a 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e médias de diâmetro dos poros na faixa de 2 a 10 nm.

ii) Sílica pirogênica; gerada pela condensação da fase vapor de sílica em elevadas temperaturas. Os produtos mais conhecidos são os Aerosils e Carbosils, que são obtidos pelo vapor incandescente de tetracloreto de silício com chama hidrogênio-oxigênio. As sílicas pirogênicas tem dimensões micro e nanométricas de partículas e, portanto, grande área superficial (200-400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), entretanto, não apresentam porosidade.

## 2.2. SÍNTESE SOL-GEL

Uma maneira simples de se obter xerogéis é pelo método sol-gel. O sol-gel é um processo de polimerização de uma suspensão coloidal de precursores dispersos numa solução de solventes orgânicos. Os precursores mais utilizados são óxidos e alcóxidos metálicos.<sup>11</sup> As três reações que caracterizam o processo sol-gel, usando-se como exemplos alcóxidos de silício, estão demonstradas na FIGURA 1.

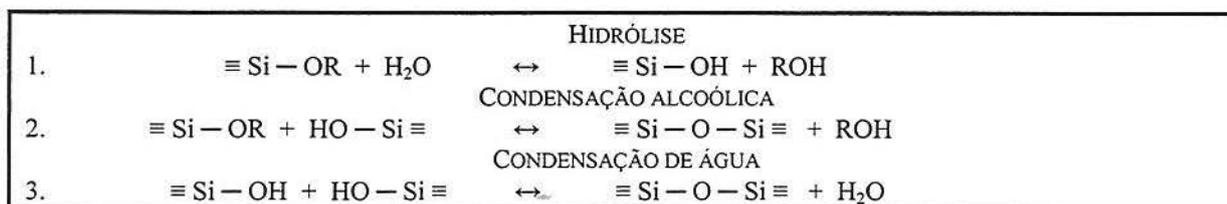


FIGURA 1. Reações básicas que caracterizam o processo sol-gel

Na reação de hidrólise (FIGURA 1, REAÇÃO 1), ocorre a troca dos grupos alcóxidos silanos (Si-OR) por grupos silanóis (Si-OH) que, posteriormente, resultam na condensação alcoólica ou de água (FIGURA 1, REAÇÕES 2 e 3, respectivamente), envolvendo a formação de grupos siloxanos (Si-O-Si). Na condensação, inicialmente são formadas partículas coloidais dispersas na solução (sol) que, na continuidade do processo geram agregados

de partículas cada vez maiores (gel). Após a secagem, o material é chamado de xerogel.<sup>12</sup> A síntese de materiais pelo processo sol-gel é atrativa, pois pode ser realizada em temperatura e pressão ambiente e com baixos custos.

Pela síntese sol-gel, é possível preparar xerogéis híbridos a base de sílica com fase orgânica covalentemente ligada, com grande área superficial e porosidade, alta pureza e homogeneidade.<sup>12-16</sup> A obtenção desses xerogéis híbridos pode ser feita utilizando-se organosilanos do tipo R-Si-(OR')<sub>3</sub> como precursores da fase orgânica. Vários organosilanos têm sido utilizados para sintetizar novos materiais híbridos através do método sol-gel e esses materiais apresentam características distintas.<sup>17-20</sup> Adicionalmente, já foi demonstrado que através da variação das condições experimentais de síntese, como concentração de precursor orgânico, temperatura de policondensação, tipo de catalisador usado, etc., pode-se alterar significativamente as propriedades morfológicas do xerogel.<sup>20-22</sup> Assim, há possibilidade de monitorar, além da composição, a morfologia desses materiais híbridos, direcionando-se a síntese às propriedades desejadas.

### 2.3. MATERIAIS HÍBRIDOS

O adjetivo “híbrido” se refere à mescla de duas espécies ou fases diferentes. Materiais que possuem frações orgânicas e inorgânicas podem ser denominados híbridos, sendo que a fração majoritária é chamada de matriz ou suporte. As frações podem estar ligadas quimicamente ou apenas misturadas fisicamente, onde atuam as forças intermoleculares.

Nos materiais híbridos, o suporte pode ser inorgânico, como a sílica e outros óxidos metálicos, ou orgânico, como a celulose, resinas e polímeros orgânicos. A fusão das propriedades orgânicas e inorgânicas gera materiais com propriedades novas e diferentes das fases puras individuais.

O processo sol-gel tem sido muito utilizado para sintetizar híbridos, pois as condições brandas de síntese não degradam a matéria orgânica, podendo-se até obter híbridos com enzimas e proteínas. Além disso, a polimerização permite a acomodação da fase orgânica na estrutura do sólido, às vezes poroso, sendo que a matéria orgânica, atuando com efeito estérico e com forças intermoleculares, também é responsável pela textura final do sólido.

Apesar dos materiais híbridos apresentarem grande versatilidade no que diz respeito às propriedades e terem demonstrado grande potencialidade de aplicação em diferentes áreas tecnológicas, como sensores, adsorventes, dispositivos ópticos, etc.,<sup>23-28</sup> ainda não são usados

em escala industrial. Isso se deve ao fato desses materiais apresentarem elevado custo e baixa reprodutibilidade nas sínteses.

## 2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste tópico são abordadas as técnicas utilizadas neste trabalho para caracterizar os xerogéis sintetizados. São elas: espectroscopia no infravermelho, adsorção-dessorção do gás nitrogênio (método volumétrico), análise elementar CHN e microscopia eletrônica de varredura.

### 2.4.1. Análise de composição

#### 2.4.1.1. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é um método que se baseia na propriedade que determinadas moléculas têm de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho, que compreende as radiações com comprimentos de onda na faixa de 0,8  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ .<sup>8</sup>

Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética e é excitada de um estado de menor energia a um estado de maior energia, a frequência de absorção é dada pela relação  $E = h\nu$ , onde  $E$  é a energia absorvida,  $\nu$  é a frequência da radiação eletromagnética e  $h$  é a constante de Planck ( $6,624 \times 10^{-27}$ ). Como a frequência e o comprimento de onda da radiação absorvida são relacionados na fórmula  $\bar{\nu} = c / \lambda$ , onde  $c$  é a velocidade da luz ( $2,998 \times 10^{10}$ ), então a energia pode ser expressa em termos de comprimento de onda ( $E = \lambda\nu = hc / \lambda$ ). O inverso do comprimento de onda é definido como número de onda ( $n$ ), que é normalmente usado por apresentar valores numéricos de magnitude conveniente e é medido em  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>8</sup>

Se a amostra absorve radiação no infravermelho, o espectro apresenta bandas devidas aos modos de vibrações de estiramentos e de deformações das ligações moleculares resultantes da excitação causada pela radiação incidente.

A análise no infravermelho por transmissão consiste na passagem de um feixe infravermelho através da amostra, a absorção pela amostra é registrada em um espectro contendo como coordenadas a absorbância e número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Existem dois sistemas

principais de espectrofotômetros no infravermelho: o dispersivo e o interferométrico. Nesse último, a obtenção dos espectros é mais rápida que no sistema dispersivo.<sup>29</sup>

#### 2.4.1.1.1. Bandas no infravermelho da sílica e de grupos orgânicos

A análise no infravermelho é uma técnica conveniente para o estudo de materiais híbridos a base de sílica, pois a maioria das bandas da sílica não se sobrepõe a dos grupos orgânicos. As principais absorções da sílica<sup>30-32</sup> são as vibrações de estiramento Si-O-Si com máximo em  $1100\text{ cm}^{-1}$ , bandas overtones<sup>33</sup> em torno de  $1870\text{ cm}^{-1}$ , deformação angular Si-O-Si em  $450\text{ cm}^{-1}$ , estiramento Si-OH em  $950\text{ cm}^{-1}$  e SiO-H entre  $3750$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Já, as absorções devidas à fase orgânica,<sup>34,35</sup> apresentam como principais bandas o estiramento C-H alifático em torno de  $2.950\text{ cm}^{-1}$  e aromático em  $3050\text{ cm}^{-1}$ , modos de deformações de anéis aromáticos entre  $1.600$  e  $1.500\text{ cm}^{-1}$  e modos de deformações alquilas ( $\text{CH}_x$ ) entre  $1.500$  e  $1.400\text{ cm}^{-1}$ . Estiramento N-H de grupos amins originam bandas geralmente entre  $3100$  até  $3430\text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.4.1.1.2. Análise elementar CHN

Na análise elementar CHN, a amostra é pesada com precisão em um milionésimo de grama dentro de uma pequena cápsula de estanho que é introduzida no forno analisador elementar CHN que se encontra na temperatura de  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura, a cápsula de estanho queima em ambiente com alta concentração de oxigênio para formar óxido de estanho. Esta combustão eleva a temperatura bem acima de  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura, a amostra é vaporizada e então se submete a uma combustão completa, para formar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_x\text{O}_y$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Após a combustão, os gases da amostra fluem por um tubo de redução, conduzidos por um gás de arraste, geralmente He, que remove todo o oxigênio não utilizado e converte óxidos de nitrogênio em  $\text{N}_2$ . estes gases são, então, homogeneizados em determinada temperatura, pressão e volume na área de mistura. Uma pequena porção dessa mistura flui por uma série de células de condutividade térmica (detector), onde a quantidade de cada gás ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  e He) é registrada. A partir dessas leituras e do peso da amostra, é possível calcular as porcentagens de C, H, N. De posse desses valores e conhecendo a estrutura molecular da fase orgânica, é possível calcular a concentração dessa fase no híbrido ( $\text{mmol g}^{-1}$ ). Normalmente, a quantidade de amostra utilizada na análise CHN é aproximadamente  $2\text{ mg}$ .<sup>36</sup>

## 2.4.2. Caracterização textural

Pode-se definir a textura de um sólido como sendo o conjunto de suas características superficiais e morfológicas, numa escala microscópica, ou como a geometria detalhada dos espaços vazios numa partícula do sólido, desde os espaços intergranulares dos aglomerados até a distribuição do tamanho dos poros no seu último nível de resolução. Ou seja, a textura pode ser considerada em vários níveis de detalhamento estrutural, desde a forma das partículas e sua superfície externa até a forma dos poros e a fração de sua superfície interna acessível (IUPAC).

### 2.4.2.1. Técnica de adsorção-dessorção de gás

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento adsorvente do sólido e exige a determinação de parâmetros como: área específica, volume de poros e diâmetro médio dos poros. O valor deste último é utilizado para classificar sólidos em: macroporosos ( $\varnothing > 50$  nm), mesoporosos ( $\varnothing = 2 - 50$  nm) e microporosos ( $\varnothing < 2$  nm).<sup>37,38</sup>

Estes parâmetros podem ser determinados a partir de isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor.

A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, em temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa.

As isotermas originam-se devido ao fenômeno de fisissorção de gases, que ocorre quando o gás é colocado em contato com a superfície do sólido. A interação se dá por forças intermoleculares do tipo van der Waals.

A determinação experimental de isotermas de adsorção pode ser efetuada por métodos estáticos ou dinâmicos. Em ambos os casos, é necessário desgaseificar previamente o sólido, por aquecimento em vácuo. Nos métodos estáticos, como empregado neste trabalho, após a desgaseificação da amostra, admitem-se quantidades sucessivas da substância a adsorver num volume previamente calibrado e determina-se a quantidade adsorvida pela aplicação da equação dos gases ideais.<sup>38</sup>

As isotermas são apresentadas sob forma gráfica, representando o volume adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ), onde  $P_0$  é a pressão de saturação da substância adsorvida na temperatura do ensaio.

Quando atinge o valor de  $(P/P_0) = 1$ , procede-se a obtenção da isoterma de dessorção, que consiste em eliminar, através do vácuo, uma certa quantidade do gás do sistema e aguardar que ocorra o novo equilíbrio. Isso é feito até o ponto de equilíbrio baixar para cerca de  $0,3 P_0$ .

#### 2.4.2.1.1. Classificação das isotermas

O exame de numerosos resultados experimentais permitiu a classificação das isotermas de adsorção-dessorção em seis tipos característicos, representados na FIGURA 2.<sup>37,38</sup>

A isoterma do tipo I é obtida em sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (ex: carvão ativado ou peneiras moleculares) e quando ocorre adsorção química ou quimissorção. Materiais com pequenas frações de microporos podem também apresentar isotermas do tipo II e IV. As isotermas do tipo II e III, onde a quantidade adsorvida tende para o infinito quando  $P/P_0$  tende a 1, correspondem à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e são obtidas com materiais não-porosos e macroporos.

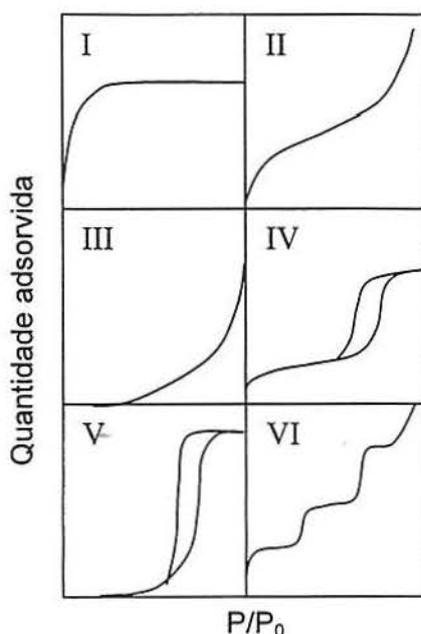


FIGURA 2. Tipos de isotermas de adsorção-dessorção de gás

As isotermas dos tipos IV e V são obtidas a partir de materiais mesoporosos. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondendo ao enchimento completo dos capilares. Elas apresentam histerese, pois a curva de dessorção corre paralela à curva de adsorção, indicando que, na mesma pressão relativa, o sólido dessorve uma menor

quantidade de gás que ele adsorveu. Este fenômeno pode ser explicado pela existência de poros em forma de garrafa, onde a abertura do poro é mais estreita que o seu corpo. Esta forma de poro possibilita a condensação capilar do gás sonda que, liquefeito, se adere às paredes dos poros e desorve menos.

A isoterma do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não-porosas e apresenta degraus que representam adsorções do gás por múltiplas camadas, onde a altura de cada degrau corresponde à capacidade da monocamada adsorvida.

Pode-se obter isotermas com formas diferentes das representadas na FIGURA 2, que derivam de um ou mais tipos.

#### **2.4.2.1.2. Classificação das histereses**

O fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se, então, que a curva de adsorção não coincide com a curva de desorção.

Materiais mesoporosos podem apresentar formas diferentes de histereses (FIGURA 3), devido a ocorrência de estruturas (poros e tamanho de partículas) de diferentes dimensões. Por esse motivo, existe uma nomenclatura específica para isotermas histerésicas.<sup>38</sup>

Histerese tipo H1, caracterizada por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos, durante uma extensa faixa de valores da ordenada.

Histerese tipo H2, onde só o ramo de desorção é praticamente vertical. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese.

Histerese tipo H3, caracterizada pelo fato da isoterma apresentar dois ramos assintóticos e verticais à abscissa ( $P/P_0$ ) quando esta tende a 1.

Histerese tipo H4, caracterizada por dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa faixa da abscissa, onde o caráter tipo I da isoterma, é indicativo de microporos.

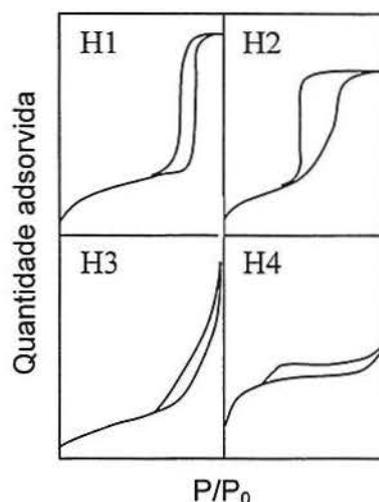


FIGURA 3. Tipos de histereses de materiais mesoporosos

### 2.4.2.1.3. Isoterma BET

A área específica, ou seja, a área de superfície total do sólido por unidade de massa, é geralmente obtida usando-se a equação BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller.<sup>39,40</sup> Esta equação traduz a adsorção física de vapor e foi originalmente apresentada para descrever as isotermas tipo II, contudo, com valores apropriados dos parâmetros, ela pode representar outros tipos de isotermas.

Admite-se um equilíbrio dinâmico de adsorção-dessorção, mas inclui-se a possibilidade da formação de múltiplas camadas adsorvidas. A dedução da equação baseia-se nas seguintes hipóteses:

- em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
- o calor de adsorção, a partir da segunda camada, é constante e igual ao calor de condensação;
- quando  $P = P_0$ , o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Obtém-se assim a equação BET

EQUAÇÃO 1

$$\frac{P}{n^a (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left( \frac{C-1}{n_m^a C} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

Onde:

$P$  = pressão de equilíbrio

$P_0$  = pressão de saturação

$n^a$  = nº de moles do gás adsorvido

$n_m^a$  = nº de moles do gás adsorvido numa monocamada

$C = \exp [(E_L - E_1) / RT]$

$E_L$  = energia de adsorção a partir da 2ª camada

$E_1$  = energia de adsorção da 1ª camada

$R$  = constante dos gases

$T$  = temperatura absoluta

O método de cálculo da área superficial pela equação BET consiste em obter o valor de  $n_m^a$  a partir de uma isoterma determinada experimentalmente. A adsorção de nitrogênio a 77K é recomendada, embora seja possível a utilização de outros gases ou vapores.

Representando-se  $P / n_m^a (P_0 - P)$  em função de  $P / P_0$ , obtém-se uma reta de declividade  $\alpha = (C - 1) / n_m^a C$  e a ordenada na origem  $i = 1 / n_m^a C$ . Assim,  $n_m^a = 1 / (\alpha + i)$ .

Uma vez que  $n_m^a$  representa a quantidade de gás adsorvido necessário para cobrir a superfície com uma monocamada monomolecular, a área específica do sólido será:

$$\text{EQUAÇÃO 2} \quad S = n_m^a N a_m \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

Onde:

$N$  = nº de Avogrado

$a_m$  = área ocupada por uma molécula do adsorvido ( $\text{m}^2$ )

$n_m^a$  = capacidade da monocamada (mol/g)

Para o nitrogênio a 77 K, tem-se  $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ .

A zona de validade da equação BET é restrita a uma parte da isoterma que vai de  $P/P_0$  entre 0,05 a 0,30.

#### 2.4.2.1.4. Porosidade por adsorção de nitrogênio

As medidas de diâmetro e de volume de poros por adsorção de nitrogênio são feitas na faixa de pressão relativa correspondente ao ciclo de histereses e correspondem, respectivamente, à condensação e à evaporação de adsorvato líquido nos poros.<sup>40,41</sup>

Considerando que os poros são capilares, utiliza-se a equação de Kelvin (EQUAÇÃO 3), que é a equação básica que governa o fenômeno da condensação capilar.

EQUAÇÃO 3

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_M \cos \theta}{r_K RT}$$

Para poros cilíndricos, tem-se::

P = pressão de vapor do líquido à temperatura T num capilar de raio  $r_K$

$P_0$  = pressão de vapor do líquido à temperatura T para raio =  $\infty$ .

$\gamma$  = tensão superficial do líquido

$V_M$  = volume molar do nitrogênio líquido

$\theta$  = ângulo de contato sólido-líquido

R = constante universal dos gases perfeitos

T = temperatura absoluta

$r_K$  = raio do capilar

Tomando a equação de Kelvin na sua forma mais geral, em que a curvatura da película líquida fica definida por dois raios principais, e considerando o poro cilíndrico, tem-se:

EQUAÇÃO 4

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\gamma V_M \cos \theta}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Durante a condensação, um dos raios é o próprio raio do poro e o outro é infinito, assim,  $r_1 = r_K$  e  $r_2 = \infty$ . Portanto, a EQUAÇÃO 4 toma a forma:

EQUAÇÃO 5

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\gamma V_M \cos \theta}{r_K RT}$$

Para a evaporação, a superfície é esférica ( $r_1 = r_2 = r_K$ ) e a EQUAÇÃO 4 se reduz à forma da EQUAÇÃO 3.

Analisando as EQUAÇÕES 3 e 5, verificamos que o decréscimo da pressão de equilíbrio (P) é maior na evaporação (EQUAÇÃO 3). A evaporação ocorre a uma pressão mais baixa que a condensação, sendo, portanto, representativa do verdadeiro equilíbrio (energia livre mais baixa). Por esta razão, é escolhido o ramo descendente (evaporação) do ciclo de histerese para se efetuar as medidas de tamanho dos poros.

Um aspecto a considerar é o fato de que o raio real do poro ( $r_p$ ) não coincide com o determinado pela equação de Kelvin ( $r_K$ ), sendo ligeiramente maior devido a uma camada adsorvente que fica aderida a superfície durante todo o processo de condensação e evaporação e que varia com a pressão relativa ( $P/P_0$ ). Esta camada, de espessura  $t = f(P/P_0)$ , deve ser acrescida ao valor do raio de Kelvin, para se obter o raio real do poro.

EQUAÇÃO 6

$$r_p = r_K + t$$

Existem funções empíricas que fornecem a relação entre  $P/P_0$ , uma delas é a equação de Halsey:

EQUAÇÃO 7

$$T(nm) = 0,354 \cdot \left( \frac{5}{2,303 \cdot \log \frac{P_0}{P}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Os valores a serem tomados vão de  $P/P_0 = 1$  até  $P/P_0 = 0,35$ , que correspondem à faixa onde ocorre o ciclo de histerese.

Através de um processo iterativo, que pode ser realizado com uma planilha eletrônica, determinam-se os pontos que permitem traçar o gráfico de variação do volume adsorvido/dessorvido em função da variação do raio do poro.

#### 2.4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

A principal característica de um instrumento de sonda eletrônica, como o microscópio eletrônico de varredura,<sup>42</sup> é que existe uma correspondência, ponto a ponto no tempo, entre o objeto ou amostra e a imagem obtida. Neste sentido, objeto e imagem são divididos em

unidades elementares. Tal correspondência ponto a ponto ocorre entre objeto e imagem por meio da sonda de elétrons que varre a amostra e de um feixe de elétrons que, simultaneamente e em sincronia, varre um tubo de raios catódicos (monitor de vídeo). A função fundamental do instrumento é medir os vários sinais produzidos na interação da amostra com a sonda de elétrons, obtendo, assim, informações sobre a própria amostra.

A partes essenciais do microscópio eletrônico de varredura são: a) um sistema para vácuo; b) uma unidade eletro-óptica para a formação da sonda de elétrons; c) um sistema de geração de varredura; d) a sede da amostra; e) os amplificadores e reveladores de sinais; f) uma unidade para visualização e registro da imagem e dos sinais; e g) um sistema de controle.

Na unidade eletro-óptica, os elétrons emitidos de um filamento são acelerados até algumas dezenas de kV e focalizados em um pequeno feixe por uma lente condensadora e uma lente objetiva e, então, golpeiam a superfície da amostra. O feixe de elétrons atinge a amostra provocando a emissão simultânea de vários tipos de sinais, que são convertidos em sinais elétricos através de transdutores adequados. Para elétrons secundários, isto é, elétrons emitidos pela amostra durante o processo de interação com o feixe de elétrons incidentes, estes últimos conhecidos por elétrons primários, a detecção é feita por cintiladores que convertem a energia do elétron em sinal elétrico e a amplificação é feita por um tubo fotomultiplicador. Esse sinal é aplicado na tela do tubo de raios catódicos. Quanto maior este sinal, mais intensa (luminosa) é a imagem.

Na preparação da amostra para a microscopia eletrônica de varredura, ela é colada num porta-amostras com adesivo a base de grafita ou de prata. Nos materiais não-condutores ou semicondutores, que são a grande maioria das amostras, é depositado um filme fino de ouro ou grafita por evaporação a vácuo para evitar o acúmulo de cargas elétricas, que passam a repelir o feixe eletrônico, impossibilitando a visualização da imagem da superfície. Essa camada deve ser delgada o bastante para não interferir com as características da amostra. A espessura recomendada é da ordem de 100 Å e é obtida mediante equipamento especial de recobrimento de superfícies. Essa camada condutora de recobrimento deve estar ligada ao material metálico do porta-amostras para possibilitar passagem da corrente elétrica.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Estão descritas, neste procedimento experimental, duas séries de síntese sol-gel. Na primeira série, foram obtidas cinco amostras de xerogéis pela variação de conteúdo orgânico adicionado em cada solução e, na segunda série, foram obtidas seis amostras de xerogéis pela variação de conteúdo de água adicionado em cada solução. Esses onze xerogéis foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e por adsorção-dessorção de nitrogênio, e os cinco xerogéis da primeira série foram também caracterizados por microscopia eletrônica de varredura.

#### 3.1. SÍNTESE DOS XEROGÉIS

##### 3.1.1. Sol-gel com variação do conteúdo orgânico

##### 3.1.1.1. Síntese do precursor orgânico

Em um sistema reacional (FIGURA 4), 0,5 mmol de  $\alpha$ -aminonaftaleno<sub>(s)</sub> foi ativado com 0,5 mmol de hidreto de sódio (NaH<sub>(s)</sub>) por 30 minutos a 90 °C em 10 ml de uma mistura dos solventes tolueno e tetrahydrofurano (1:1). Depois, 0,5 mmol de 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS<sub>(l)</sub>) foi adicionado. A mistura foi agitada sob argônio à temperatura de 75 °C por 5 horas.

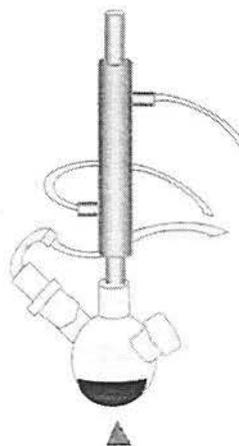


FIGURA 4.  
Sistema reacional para a síntese do precursor  
← fluxo de argônio orgânico

A solução resultante foi centrifugada a 5000 rpm por 20 minutos e o sobrenadante, contendo o naftaleno- $\alpha$ -aminopropiltrimetoxisilano (NPTMS<sub>(l)</sub>), foi utilizado como precursor orgânico no processo sol-gel. O processo descrito acima corresponde a síntese do precursor orgânico utilizado na síntese do xerogel A.

Outras soluções com diferentes concentrações foram obtidas usando-se as seguintes quantidades estequiométricas de  $\alpha$ -aminonaftaleno, NaH e CPTMS: 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 mmol para as sínteses das amostras B, C, D e E, respectivamente, como demonstrado na TABELA 1.

TABELA 1. Parâmetro de síntese dos xerogéis A-E.

AMOSTRAS	NPTMS ADICIONADO (mmol)
A	0,5
B	1,0
C	2,5
D	5,0
E	10,0

### 3.1.1.2. Síntese do xerogel naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica

A cada solução, com conteúdos diferentes de NPTMS, foram adicionados 5 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) e 5 ml de álcool etílico sob 0,1 ml de HF e 1,6 ml de água destilada e deionizada, o que corresponde a uma razão molar  $H_2O/TEOS = 4$ . A mistura foi agitada por 5 minutos e estocada por duas semanas.

O processo sol-gel ocorre em temperatura e pressão ambiente e a catálise nucleofílica do ácido fluorídrico otimiza o processo.<sup>11,30</sup> Nas primeiras 24 horas, a solução torna-se viscosa e gradualmente se solidifica. Esse sólido começa, então, a diminuir de volume, o que ocorre no período de uma semana. O processo está demonstrado na FIGURA 5.

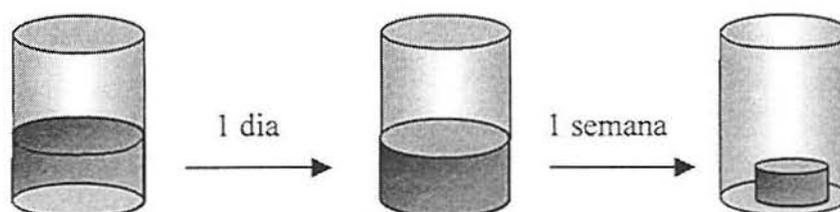


FIGURA 5. Polimerização com evaporação dos solventes.

O sólido resultante (ca. 2g) foi moído e lavado com hexano, tolueno, álcool etílico, água destilada e deionizada, álcool etílico, tetrahidrofurano e éter etílico. A lavagem foi realizada colocando-se aproximadamente 5 ml do solvente. A solução foi, então, agitada com um bastão e, depois, deixada para decantar por 5 minutos. O sobrenadante foi retirado através de um pipeta de Pasteur. Esta lavagem foi repetida várias vezes com o mesmo solvente até que ele estivesse visualmente límpido. O mesmo procedimento foi realizado com todos solventes.

O pó obtido foi colocado em uma estufa a 80 °C por 1 hora. Após esse procedimento, apresentou tom avermelhado, evidenciando a incorporação da fase orgânica à estrutura da sílica. Os cinco xerogéis foram nomeados pela ordem crescente de precursor orgânico adicionado à etapa de síntese, com as letras maiúsculas A, B, C, D e E, como mostra a TABELA 1.

### 3.1.2. Sol-gel com variação do conteúdo de água em cada solução

#### 3.1.2.1. Síntese do precursor orgânico

Em um sistema reacional (FIGURA 4), o  $\alpha$ -aminonaftaleno<sub>(s)</sub> foi ativado com hidreto de sódio (NaH<sub>(s)</sub>) por 30 minutos a 90 °C em 10 ml de uma mistura dos solventes apróticos tolueno e tetrahidrofurano (1:1). O composto 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS<sub>(l)</sub>) foi, então, adicionado. Foi utilizada a quantidade estequiométrica de 1,0 mmol de  $\alpha$ -aminonaftaleno, de CPTMS e de NaH, para seis sínteses. Pela análise do primeiro grupo de síntese, os parâmetros da amostra B foram escolhidos como base para a síntese do segundo grupo, sendo que esta corresponde agora à amostra d. Cada mistura foi agitada sob argônio, à temperatura de 75 °C, pelo período de 5 horas. As soluções resultantes foram centrifugadas a 5000 rpm por 20 minutos e os sobrenadantes, contendo 1 mmol de naftaleno- $\alpha$ -aminopropiltrimetoxissilano (NPTMS), foram utilizados como precursores orgânicos no processo sol-gel.

#### 3.1.2.2. Síntese do xerogel naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica

A cada solução com o precursor orgânico NPTMS, foram adicionados 5 ml de tetraetilortosilicato (TEOS), 5 ml de álcool etílico, 0,1 ml de HF. A quantidade de água adicionada a cada solução foi diferente, e corresponde a 0; 0,3; 0,8; 2,4; 3,2 e 5,0 ml, sendo as razões molares H<sub>2</sub>O/TEOS de 0; 0,8; 2; 6; 8 e 12,5 para as amostras a, b, c, e, f e g,

respectivamente (TABELA 2). Cada mistura foi agitada por 5 minutos e estocada por duas semanas. O processo sol-gel ocorreu em temperatura e pressão ambientes.

TABELA 2. Parâmetros de síntese dos xerogéis a-g

AMOSTRAS	NPTMS ADICIONADO (mmol)	ÁGUA ADICIONADA (ml)	RAZÃO MOLAR (H <sub>2</sub> O/TEOS)
a	1,0	0	0
b	1,0	0,3	0,8
c	1,0	0,8	2,0
d	1,0	1,6	4,0
e	1,0	2,4	6,0
f	1,0	3,2	8,0
g	1,0	5,0	12,5

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE XEROGÉIS

#### 3.2.1. Espectros no infravermelho

Com um pastilhador, dois discos de mica e uma prensa hidráulica manual, preparou-se discos dos xerogéis pulverizados, com área e peso aproximados de 5 cm<sup>2</sup> e 100 mg, respectivamente. Estes discos foram colocados numa cela de vácuo (FIGURA 6) constituída por um forno elétrico e duas janelas paralelas de brometo de potássio (KBr), por onde passa o feixe de infravermelho.<sup>29</sup>

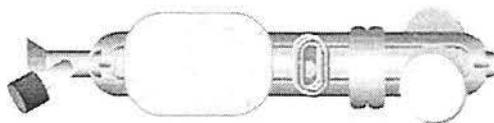


FIGURA 6. Cela de vácuo para as análises no infravermelho

Essa cela foi conectada a uma linha de vácuo (10<sup>-2</sup> Torr). Os discos foram aquecidos à temperatura de 200 °C durante 1 hora e analisados em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu, modelo 8300. Os espectros foram obtidos com 100 varreduras e com 4 cm<sup>-1</sup> de resolução.

Com outro pastilhador foram preparadas pastilhas com as amostras da segunda bateria de síntese com aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. Foi usado KBr como suporte, diluição 1%. O KBr foi seco durante 1 hora a 70 °C, em estufa.

### 3.2.2. Análise elementar de CHN

Os grupos orgânicos foram quantificados usando-se um analisador Perkin Elmer M CHNS/O, modelo 2400. As análises foram feitas em triplicata, após as amostras serem aquecidas a 100 °C, sob vácuo, por 1 hora. Pelos valores de porcentagem de C da amostra e considerando que a estrutura molecular orgânica é o naftaleno- $\alpha$ -aminopropil, calculou-se a concentração ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) de C para cada amostra.

### 3.2.3. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (armadilha criogênica), após prévia degaseificação do xerogel (*ca.* 100 mg) na temperatura de 150 °C (forno de cimento), durante 1 hora, utilizando-se um aparato volumétrico desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfícies da UFRGS, ilustrado na FIGURA 7. Este sistema é constituído por uma bomba de alto-vácuo do tipo turbomolecular, um monômetro capilar de mercúrio, um porta-amostras de quartzo, um medidor de pressão Pirani, utilizado para registrar as baixas pressões, um êmbolo para o gás sonda, neste caso o nitrogênio, um forno de cimento e duas armadilhas criogênicas, uma para evitar que partículas afetem as hélices da bomba de alto-vácuo e a outra para aprisionar o nitrogênio gasoso na amostra durante a técnica. A área superficial do xerogel foi determinada a partir dos dados de adsorção, usando-se o método BET multi-pontos<sup>39,40</sup> e a distribuição do tamanho de poros foi obtida a partir dos dados de dessorção, usando-se o método de cálculos BJH.<sup>40,41</sup>

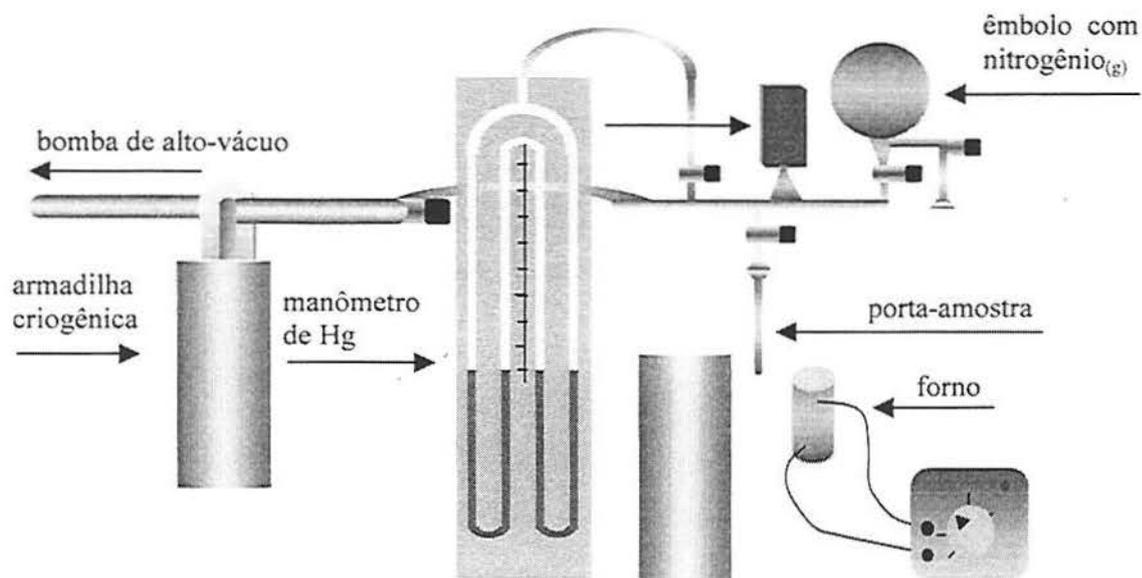


FIGURA 7. Aparato volumétrico usado para obtenção das isotermas de nitrogênio.

### 3.2.4. Análise por microscopia eletrônica de varredura

Imagens do xerogel foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura no equipamento Jeol, modelo LSM 5800, com 20 kV e aumento de 60.000 vezes. As amostras são previamente fixadas em um suporte metálico, com auxílio de esmalte e, posteriormente, metalizadas com ouro pulverizado. O valor médio dos agregados de partículas foi determinado a partir da escolha manual aleatória de aproximadamente 100 agregados contidos em cada imagem, usando-se o programa Quantikov.<sup>43</sup>

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. EFEITO DA QUANTIDADE DE PRECURSOR ORGÂNICO ADICIONADO

Na síntese do precursor orgânico naftaleno- $\alpha$ -aminopropiltrimetoxissilano (NPTMS), a ativação básica com hidreto de sódio é rápida e proporciona uma drástica redução do tempo da reação entre o  $\alpha$ -aminonaftaleno e o CPTMS.<sup>23</sup> O NaH aumenta o caráter nucleofílico da amina aromática, favorecendo a reação de substituição nucleofílica (S<sub>N</sub>2) com o carbono ligado ao halogênio do CPTMS, como ilustrado na FIGURA 8. O período utilizado de cinco horas para a reação S<sub>N</sub>2 foi baseado em trabalho anterior, onde foi obtida uma série de sínteses do xerogel anilina-propilsilica variando o tempo da reação S<sub>N</sub>2. Por espectros no infravermelho, observou-se o crescimento das bandas aromáticas (1600-1500 cm<sup>-1</sup>) com o crescente tempo de reação, sendo que, acima de cinco horas de tempo reacional, as bandas permaneceram constantes.

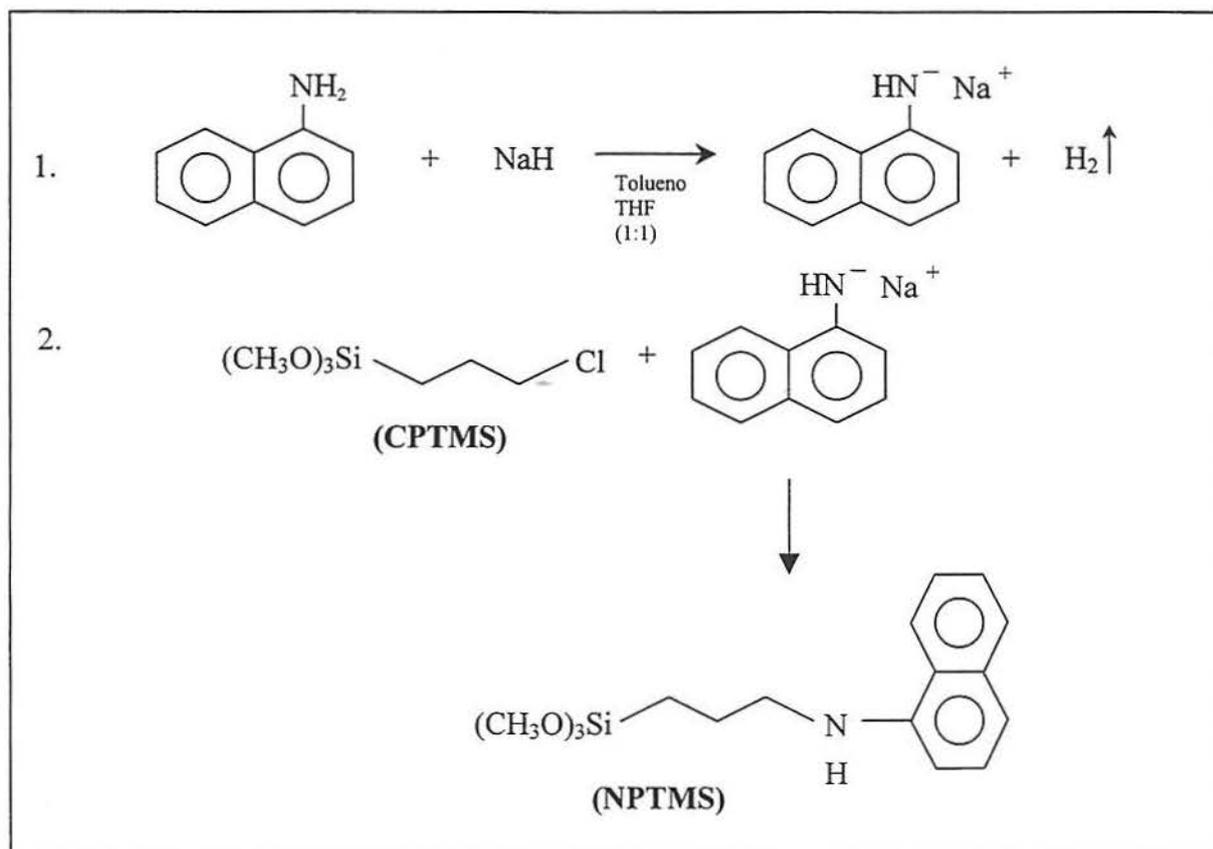


FIGURA 8. Esquema reacional da síntese do precursor orgânico

Outra vantagem do uso de NaH é a formação do subproduto NaCl insolúvel em solventes orgânicos e, portanto, separável do meio reacional por centrifugação.<sup>17</sup>

A etapa de policondensação do xerogel, que se inicia após a adição de TEOS, água e ácido fluorídrico, está representada na FIGURA 9.

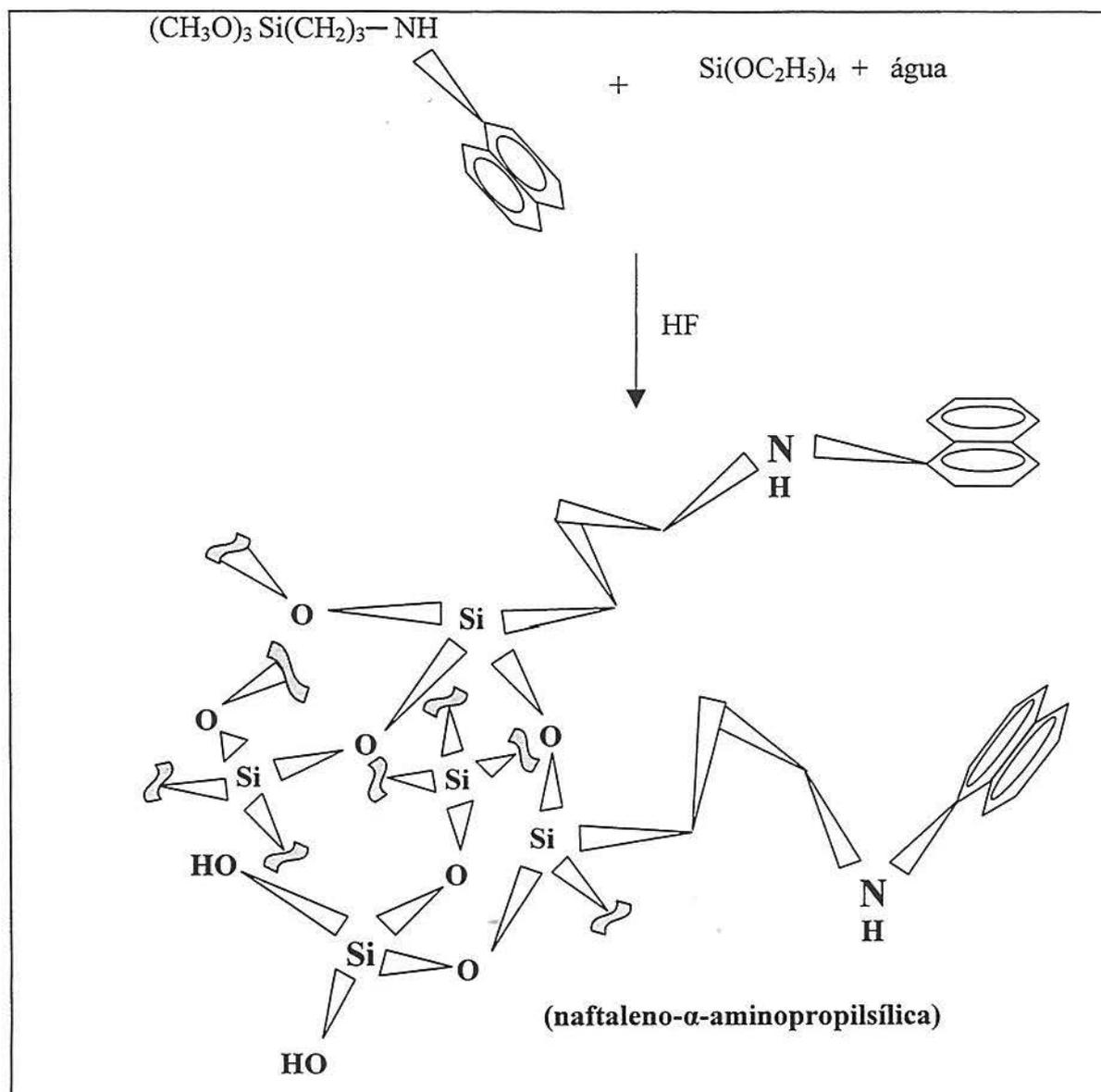


FIGURA 9. Reação de policondensação dos precursores orgânico e inorgânico.

Os espectros no infravermelho do xerogel obtidos para as amostras A-E previamente aquecidas, sob vácuo, a 200 °C, são mostrados na FIGURA 10. As amostras A e B, que contêm baixo conteúdo orgânico, possuem um espectro típico de sílica, apresentam uma banda larga acima de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , devido aos grupos silanóis, com um máximo em 3740  $\text{cm}^{-1}$ , e as bandas overtone da sílica,<sup>33</sup> com máximos em 1870 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Com o crescimento do conteúdo

orgânico, as bandas típicas da sílica decrescem de intensidade. Para as amostras D e E, que possuem maior conteúdo orgânico, uma nova banda aparece em  $3060\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C-H aromático do naftaleno. Na amostra E, esta banda é mais evidente, confirmando o alto conteúdo orgânico. O crescimento da carga orgânica também pode ser evidenciado pelas bandas entre  $1600$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  que surgem devido aos modos de vibração dos anéis aromáticos, bastante pronunciados no espectro da amostra E. As bandas abaixo de  $1500\text{ cm}^{-1}$  são devidas aos modos de deformação  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  alifáticos do grupo propil. A banda em  $3420\text{ cm}^{-1}$  corresponde a estiramento N-H do grupo amina.

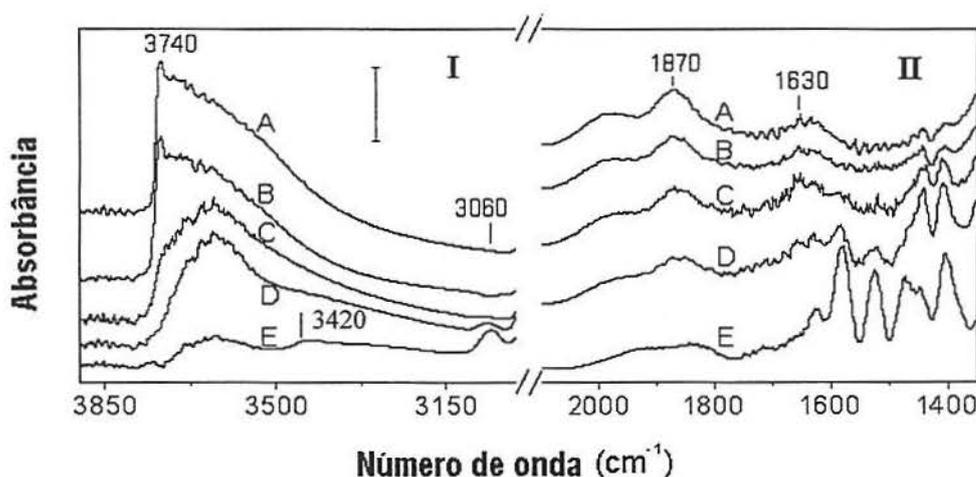


FIGURA 10. Espectros no infravermelho do xerogel naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica (amostras A-E) previamente aquecido à temperatura de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O valor da barra é 0,20 e 0,15 para I e II, respectivamente.

Na FIGURA 11, são apresentados os espectros da amostra E previamente aquecida durante 1 hora, sob vácuo, em temperaturas de  $100$  até  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pode-se observar que as bandas devidas aos modos de vibração dos anéis aromáticos e da amina permanecem no espectro mesmo após aquecimento à temperatura de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A elevada estabilidade térmica da fase orgânica é uma evidência de que a interface orgânica-inorgânica é de natureza covalente.<sup>44</sup>

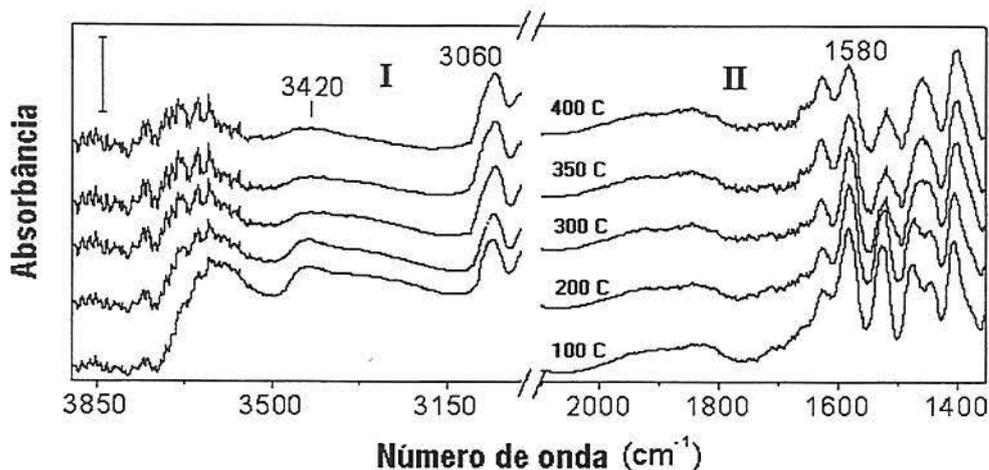


FIGURA 11. Espectros no infravermelho do xerogel naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica (amostra E) previamente aquecida sob vácuo em diferentes temperaturas. O valor da barra é 0,07 e 0,05 para I e II, respectivamente.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras são apresentadas na FIGURA 12. Pode-se observar que as isotermas obtidas para as amostras A e B são típicas do tipo IV, características de materiais predominantemente mesoporosos,<sup>38,45</sup> sendo que o platô de saturação foi alcançado, indicando o completo preenchimento dos poros.<sup>37,46</sup> Todas as isotermas mostram histereses em pressões relativamente altas ( $P/P_0 > 0,4$ ). Esse comportamento foi interpretado considerando-se a desordem na estrutura porosa dos xerogéis, além da possibilidade de condensação capilar.<sup>37,47</sup>

Para as amostras C, D e, principalmente, E, ocorrem histereses também em pressões relativamente mais baixas. Vários argumentos podem ser usados para interpretar esses resultados: a) amostras com alto conteúdo orgânico interagem com o nitrogênio por forças atrativas intermoleculares do tipo van der Waals, não deixando as moléculas de nitrogênio dessorverem totalmente;<sup>37,47</sup> b) pela intercalação das moléculas do adsorvente nos microporos, ocorrendo um inchamento irreversível da estrutura do adsorvente.<sup>37</sup> Esse efeito já foi observado em materiais com pouca rigidez estrutural, onde a adsorção de nitrogênio produz um inchamento inelástico do xerogel e algumas frações de nitrogênio permanecem presas no adsorvente, conseqüentemente as curvas de adsorção e dessorção correm paralelas.<sup>37</sup> Nas amostras C, D e E, a pouca rigidez estrutural pode ser conseqüência do relativo alto grau de incorporação orgânica.

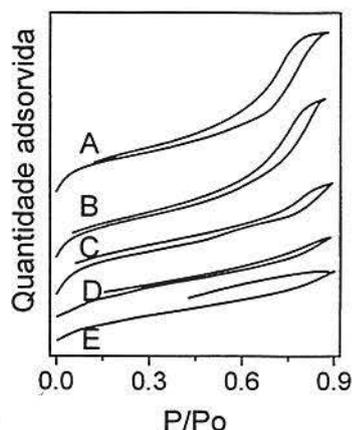


FIGURA 12. Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do xerogel naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica (amostras A-E)

Na FIGURA 13 estão apresentadas as análises de distribuição do tamanho dos poros das cinco amostras obtidas a partir de isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio usando-se o método BJH.<sup>40,41</sup> É possível observar que o aumento do conteúdo orgânico proporciona alterações drásticas na distribuição do tamanho dos poros do xerogel. As amostras sintetizadas com 0,5 e 1,0 mmol de NPTMS, amostras A e B, respectivamente, mostram duas regiões de tamanhos de poros diferentes, uma com diâmetros menores que 2 nm e outra com um máximo em 7 nm. As amostras com maior conteúdo orgânico, C, D e E, sintetizadas usando 2,5, 5,0 e 10,0 mmol de precursor orgânico NPTMS, apresentam, predominantemente, apenas poros menores que 2 nm. O desaparecimento dos poros maiores nas amostras C, D e E, foi atribuído ao preenchimento dos poros pela matéria orgânica. Resultados parecidos já foram descritos na literatura onde foi observado que o fechamento dos poros, produzido pelo aumento da carga orgânica, ocorre preferencialmente nos poros maiores.<sup>4,48</sup>

Portanto, pode-se afirmar que a porosidade está inversamente relacionada com a carga orgânica, sendo que as amostras A e B são as que apresentam a maior porosidade.

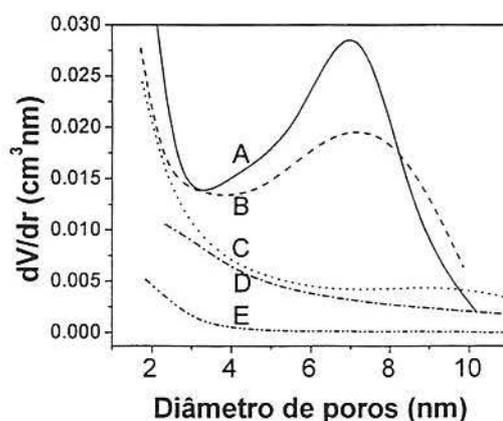


FIGURA 13. Distribuição do tamanho dos mesoporos do xerogel (amostras A-E).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura são bastante similares para todas as amostras, revelando agregados de partículas esferóides. A imagem obtida para a amostra B está apresentada na FIGURA 14. Foi observado que, quanto maior o conteúdo orgânico, maior é o tamanho médio dos agregados de partículas. A média do tamanho das partículas cresce de 81 nm (amostra A) até 150 nm (amostra E) (TABELA 3). Além disso, foi possível observar que o desvio padrão também cresce da amostra A (15 nm) para a amostra E (66 nm). Assim, o aumento do conteúdo orgânico resulta em aumento no tamanho das partículas agregadas e também em maior distribuição de tamanho dessas partículas. Os valores obtidos são apresentados na TABELA 3. Efeito semelhante já foi observado no xerogel anilina-propilsilica.<sup>4</sup>

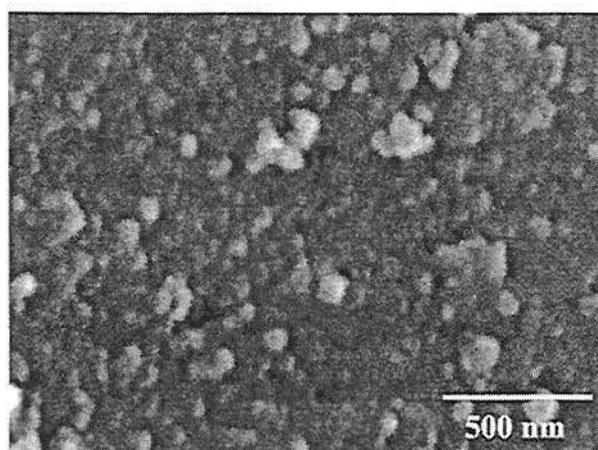


FIGURA 14. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do xerogel naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica (amostra B) com ampliação de 60.000 vezes e 20 kV.

Na TABELA 3 são apresentados parâmetros de síntese e de composição, este obtido pela análise elementar, e dados morfológicos obtidos a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção e por imagens de microscopia eletrônica de varredura. Observou-se que a elevação na quantidade de precursor orgânico adicionado na etapa de síntese resulta em aumento na incorporação orgânica. Concomitantemente, observa-se um decréscimo na área superficial e no volume dos poros dos xerogéis, a partir da amostra B (TABELA 3). Esse fato já foi observado para xerogéis híbridos similares<sup>4</sup> e foi interpretado como resultado do fechamento parcial dos poros produzido pelo recobrimento de matéria orgânica na superfície, reduzindo, assim, o acesso do nitrogênio usado como sonda.

TABELA 3. Parâmetros de síntese, de composição e morfológicos dos xerogéis A-E.

AMOSTRAS	NPTMS ADICIONADO (mmol)	ANÁLISE CHN (mmol/g)	ÁREA SUPERFICIAL (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	VOLUME DE PORO (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	DIÂMETRO DE PARTÍCULA (nm <sup>a</sup> )
A	0,5	0,15	335	0,71	81 (15)
B	1,0	0,26	449	0,89	91 (15)
C	2,5	0,38	262	0,40	116 (21)
D	5,0	0,76	157	0,20	122 (27)
E	10,0	1,29	10	0,10	150 (66)

<sup>a</sup> = entre os parênteses estão presentes os valores de desvio padrão.

#### 4.2. EFEITO DA RAZÃO MOLAR ÁGUA/TEOS

Dando continuidade ao estudo das variações morfológicas do xerogel produzidas pela variação nas condições experimentais de síntese, também foi estudada a influência da razão molar H<sub>2</sub>O/TEOS. Já foi relatado que a quantidade de água adicionada à etapa de hidrólise pode influenciar na porosidade de géis de sílica puros.<sup>11,31,49</sup> Entretanto, não foram encontrados trabalhos na literatura em que esse aspecto tenha sido investigado para materiais híbridos. Na primeira etapa do presente trabalho, onde as propriedades morfológicas foram estudadas em função da quantidade de orgânicos adicionados, a razão molar H<sub>2</sub>O/TEOS foi constante em 4, para todas as amostras (A-E). Entretanto, nessa segunda etapa, onde se variou a razão molar H<sub>2</sub>O/TEOS e a quantidade de orgânicos adicionados é que foi mantida constante em 1 mmol de precursor NPTMS, visto que a amostra B, apresentou alta porosidade em relação àquelas contendo maior quantidade de orgânicos. Como mostrado na FIGURA 13, a amostra B apresentou duas regiões de tamanhos de poros distintos: a) com diâmetros menores que 2 nm e b) com diâmetros em torno 7 nm.

Foram, portanto, sintetizadas seis novas amostras usando-se como razão molar H<sub>2</sub>O/TEOS os valores 0; 0,8; 2,0; 6,0; 8,0 e 12,5. Os xerogéis resultantes foram designados por **a**, **b**, **c**, **e**, **f** e **g** respectivamente, sendo que o xerogel B, com razão molar H<sub>2</sub>O/TEOS igual a 4, sintetizado anteriormente, corresponde, agora, a amostra **d**.

Foi primeiramente observado que a quantidade de água influencia fortemente no tempo de gelificação. Para registrar essa influência, foi definido como tempo de gelificação o período em que a solução atinge uma viscosidade suficiente para impedir seu escoamento

quando agitado. Os tempos de gelificação aproximados foram de: 50, 40, 26, 16, 12 e 3 horas, para as amostras **a**, **b**, **c**, **e**, **f** e **g**, respectivamente.

O decréscimo do tempo de gelificação com o aumento do conteúdo de água é um indicativo de que reação de hidrólise é uma etapa cineticamente importante no processo sol-gel.

Os espectros no infravermelho dessas amostras, na região de estiramento Si-O, são apresentados na FIGURA 15. A banda de estiramento Si-OH sofre um pequeno deslocamento para regiões de maior energia com o aumento da quantidade de água. Esse comportamento é um indicativo da contribuição de duas bandas Si-OH e Si-OR, sendo que a vibração do alcóxido, por envolver maior massa, apresenta menor energia. Portanto, pode-se inferir que as amostras sintetizadas com menor quantidade de água devem apresentar uma fração de espécies não hidrolisadas. Este fato explica os relativos altos valores de carga orgânica observados nas análises CHN (TABELA 4) para as amostras **a** e **b**.

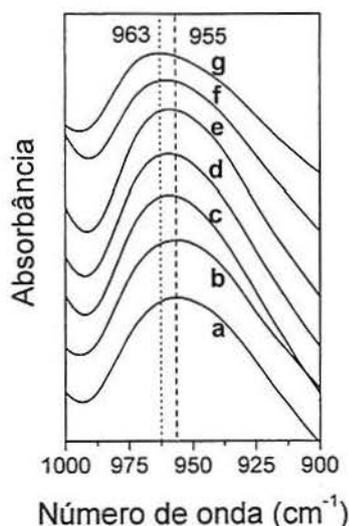


FIGURA 15. Espectros no infravermelho das amostras do xerogel naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica (amostras **a-g**), mostrando a região de estiramento  $\nu$ Si-OH. O valor da barra é 0,1.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio da seqüência de amostras **a-g**, onde variou-se a razão molar  $H_2O/TEOS$ , mantendo-se constante a quantidade de precursor orgânico NPTMS adicionado, estão apresentadas na FIGURA 16. Pode-se observar que as curvas das amostras **d**, **e**, **f** e **g** são do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, sendo que a amostra **g** apresenta histerese a uma pressão mais baixa, mostrando que possui estrutura menos rígida.<sup>37</sup> As curvas de distribuição do tamanho de poros dessas amostras e os

parâmetros morfológicos obtidos a partir das isotermas da FIGURA 16, são apresentados na FIGURA 17 e TABELA 4, respectivamente.

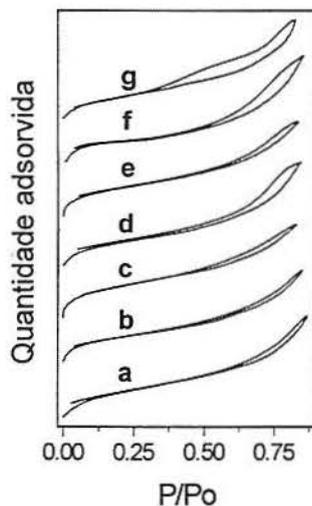


FIGURA 16. Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio do xerogel (amostras a-g).

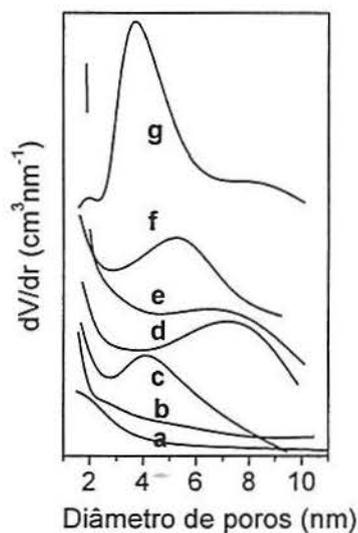


FIGURA 17. Distribuição do tamanho de poros do xerogel (amostras a-g) com os seguintes valores nas razões molares  $H_2O/TEOS$ : 0 (amostra a); 0,8 (amostra b); 2 (amostra c); 4 (amostra d); 6 (amostra e); 8 (amostra f); e 12,5 (amostra g). O valor da barra 0,01.

Pode-se observar na FIGURA 17 que a variação da razão molar  $H_2O/TEOS$  influencia drasticamente no diâmetro dos poros. As amostras a e b, com as menores razões molares  $H_2O/TEOS$ , não apresentam mesoporos, portanto as áreas superficiais observadas, 280 e 310  $m^2g^{-1}$ , respectivamente (TABELA 4), devem ser principalmente relacionadas a microporos ( $\varnothing$  poro < 2 nm). Os mesoporos surgem a partir da razão molar  $H_2O/TEOS$  igual a 2

(amostra **c**), atingindo um diâmetro máximo em *ca.* 7 nm nas amostras **d** e **e**, com H<sub>2</sub>O/TEOS igual a 4 e 6, respectivamente. Estas são as amostras que apresentam os maiores valores de área superficial e volume de poros (TABELA 4). A partir da razão molar H<sub>2</sub>O/TEOS igual a 8,0 (amostra **f**) há uma diminuição no diâmetro dos poros que é acompanhada da diminuição da área superficial e do volume de poros.

TABELA 4. Parâmetros de síntese, de composição e morfológicos dos xerogéis **a-g**

AMOSTRAS	NPTMS ADICIONADO (mmol)	ÁGUA ADICIONADA (ml)	RAZÃO MOLAR (H <sub>2</sub> O/TEOS)	ANÁLISE CHN (mmol/g)	ÁREA SUPERFICIAL (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	VOLUME DE PORO (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>a</b>	1,0	0	0	0,26	280	0,50
<b>b</b>	1,0	0,3	0,8	0,20	310	0,55
<b>c</b>	1,0	0,8	2,0	0,18	420	0,63
<b>d</b>	1,0	1,6	4,0	0,26	449	0,89
<b>e</b>	1,0	2,4	6,0	0,27	440	0,74
<b>f</b>	1,0	3,2	8,0	0,22	320	0,57
<b>g</b>	1,0	5,0	12,5	0,20	260	0,47

O aumento nos valores de área superficial e volume de poros verificados para as amostras **c**, **d** e **e** foi atribuído ao surgimento dos mesoporos. Nas amostras **c**, **d** e **e**, as partículas coloidais devem ser maiores que nas amostras **a** e **b**, pois, quanto mais água, mais grupos silanóis se formam, aumentando o número de centros ativos às reações de condensação (FIGURA 1, REAÇÕES 2 e 3). A partir da amostra **f**, tem-se uma diminuição na área superficial e no volume de poros, sem diminuição da quantidade de mesoporos. A amostra **g**, com os menores valores de área superficial e volume de poros, é essencialmente mesoporosa. Portanto, a utilização de uma elevada razão molar H<sub>2</sub>O/TEOS de 12,5 favoreceu a formação exclusiva de mesoporos.

## 5. CONCLUSÃO

O processo sol-gel é um método adequado para sintetizar o xerogel híbrido naftaleno- $\alpha$ -aminopropilsilica. O xerogel resultante é termicamente muito estável com interface orgânica-inorgânica de natureza covalente.

A quantidade de precursor orgânico adicionado na etapa de síntese está relacionada ao conteúdo orgânico final do xerogel, exercendo uma drástica influência nas suas propriedades morfológicas. O aumento da carga orgânica produz diminuição na área superficial e na porosidade, devido ao fechamento dos poros pelos grupos orgânicos.

A quantidade de água adicionada na etapa de síntese afeta a velocidade de policondensação no processo sol-gel. O aumento da razão molar  $H_2O/TEOS$  produz uma diminuição no tempo de gelificação. Foram usadas as razões molares de  $H_2O/TEOS$  de 0 até 12,5. Nos extremos desta variação, sintetizou-se xerogéis essencialmente microporosos ( $H_2O/TEOS = 0$  e 2) e um xerogel essencialmente mesoporoso ( $H_2O/TEOS = 12,5$ ). Para valores de  $H_2O/TEOS$  intermediários obteve-se xerogéis micro-mesoporosos. O aumento da quantidade de água adicionada à etapa de síntese, num primeiro momento, aumenta a área superficial, bem como o volume de poros do material, chegando a um máximo na razão molar  $H_2O/TEOS$  entre 4 e 6. Valores maiores resultam em diminuição da área superficial como também do volume de poros.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pavan, F. A.; Leal, S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; A sol-gel synthesis for thermally stable aniline/silica material; *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **2002**, *23*, 129-133.
2. Pavan, F. A.; Franken, L.; Moreira, C. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; Synthesis of a thermally stable silica/p-anisidine sol-gel powdered material; *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, *241*, 413-416.
3. Moraes, S. V. M. de; Passos, J. B.; Maus, V.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.*; no prelo.
4. Pavan, F. A.; Magalhães, W. F.; Luca, M. A. de; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; A characterization study of xerogel silicapropanilina powders; *J. Non-Cryst Solids*, **2002**, *311*, 54-60.
5. Franken, L.; Santos, L. S. dos; Camarão, E. B.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; p-anisidinepropylsilica xerogel: thermal stability and resistance to leaching by solvents; *Química Nova*, **2002**, *25*, 563-566.
6. Font-Altaba, M.; *Atlas de Mineralogia*; Livro Ibero-Americano Ltda.: Rio de Janeiro, 1969.
7. Ernst, W.G.; *Minerais e Rochas*; Editora Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1971.
8. Allinger, N. L.; Cava M. P.; Jongh D. C.; *Química Orgânica*; Guanabara Koogan S.A.: Rio de Janeiro, 1979.
9. Sistema Periódico de los Elementos – [www.adi.uam.es/docencia/elementos/spv21/sinmarcos/elementos/si.html/](http://www.adi.uam.es/docencia/elementos/spv21/sinmarcos/elementos/si.html/)
10. Fogar, K.; Dispersed Metal Catalysts; *Catalysis, Science and Technology*, **1984**, *6*, 227-294.
11. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, Inc.: San Diego, 1990.
12. Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes; *Angew. Int. End. Engl.*, **1996**, *35*, 1420-1436.
13. Loy, D. A.; Shea, K. J.; Bridged polysilsesquioxanes. Highly porous hybrid inorganic-organic materials; *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1431-1442.

14. Schuber, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A.; Hibrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides; *Chem. Mater.*, **1996**, 7, 1420-1436.
15. Kao, C. P.; Lin, H. P.; Mou, C. Y.; Synthesis of elastic microspheres of silica-surfactant nanocomposites; *J. Phys. Chem. Sol.*, **2001**, 62, 1555-1559.
16. Schmid, H.; Jonschker, G.; Goedicke, S.; Menning, M.; The sol-gel process as a basic technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites; *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **2000**, 19, 39-51.
17. Arenas, L. T.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Benvenutti, E. V.; Costa, T. M. H.; 3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2,2,2]octanechloride silsesquioxane: a new water soluble polymer; *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **2003**, 28, 51-56.
18. Fu, L. S.; Meng, Q.G.; Zhang, H. J.; Wang, S. B.; Yang, K. Y.; Ni, J. Z.; In situ synthesis of terbium-benzoic acid complex in sol-gel derived silica by a two-step sol-gel method; *J. Phys. Chem. Sol.*, **2000**, 61, 1877-1881.
19. Kim, H. K.; Kang, S. J.; Choi, S. K.; Min, Y. H.; Yoon, C. S.; Highly efficient organic/inorganic hybrid nonlinear optic materials via sol-gel process: Synthesis, optical properties, and photobleaching for channel waveguides; *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 779-788.
20. Pavan, F. A.; Hoffman, H. S.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; The gelation temperature effects in the anilinepropylsilica xerogel properties; *Mater. Letters*, **2002**, 55, 378-382.
21. Caykara, T.; Guven, O.; Effect of preparation methods on thermal properties of poly (acrylic acid) silica composites; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 70, 891-895.
22. Pavan, F. A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; The influence of Na<sup>+</sup> on the anilinepropylsilica xerogel synthesis by using the fluoride nucleophilic catalyst; *Colloid Polym. Sci.*, **2002**, no prelo.
23. Collinson, M. M.; Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis, Critical Rev.; *Anal. Chem.*, **1999**, 29, 289-311.
24. Lev, O.; Wu, Z.; Bharathi, S.; Glezer, V.; Modestov, A.; Gun, J.; Rabinovich, L.; Sampath, S.; Sol-gel materials in electrochemistry; *Chem. Mater*, **1997**, 9, 2354-2375.
25. Seneviratne, J.; Cox, J. A.; Sol-gel materials for solid phase extraction of metal from aqueous solution; *Talanta*, **2000**, 52, 801-806.
26. Chong, S. L.; Wang, D.; Hayes, J. D.; Wilhite, B. W.; A. Malik, Sol-gel coating technology for the preparations of solid-phase microextraction fibers of enhanced thermal stability; *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 3889-3898.

27. Hayes, J. D.; Malik, A.; Sol-gel monolithic columns with reversed electroosmotic flow for capillary electrochromatography; *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 4090-4099.
28. Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T.; A utilização de materiais obtidos pelo método sol-gel na construção de biosensores; *Química Nova*, **2002**, 25, 835-841.
29. Polígrafo da disciplina Caracterização de Polímeros I ministrada pelos Drs. Ricardo Baumhardt Neto e Griselda Barrera Galland no curso de especialização em Petroquímica: Catálise e Polímeros; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 1998.
30. Hsu, Y. G.; Lin, K. H.; Chiang, I. L.; Organic-inorganic hybrid materials based on the incorporation of nanoparticles of polysilicic acid with organic polymers; *Mater. Sci. Engineer. B*, **2001**, 87, 31-39.
31. Fardad, M. A.; Yeatman, E. M.; Dawney, E. J. C.; Green, Mino; Horowitz, F.; Effects of H<sub>2</sub>O on structure of acid-catalysed SiO<sub>2</sub> sol-gel films; *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 183, 260-267.
32. Perry, C. C.; Li, X.; Waters, D. N.; Structural studies of gel phases-IV. An infrared reflectance and Fourier transform Raman study of silica and silica/titania gel glasses; *Spectrochim. Acta*, **1991**, 47A, No. 9/10, 1487-1494.
33. Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V.; FTIR thermal analysis on organofunctionalized silica gel; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, 12, 159-164.
34. Pachler, K. G. R.; Matlok, F.; Gremlich, H. U.; *Merk-FT-IR Atlas*; Darmstadt, **1988**.
35. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric identification of organic compounds*; John Wiley: New York, 1991.
36. School of Engineering & Physical Sciences – [www.hw.ac.uk/chewww/research/services/chn/](http://www.hw.ac.uk/chewww/research/services/chn/)
37. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press: London, 1982.
38. Figueiredo, J. C.; Ribeiro, F. R.; *Catálise Heterogênea*; Cauloste Gulbinkian: Lisboa, 1989.
39. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
40. Instituto Brasileiro de Petróleo; *Manual de Caracterização de Catalisadores*, ago.1995. p. 43-71.
41. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I Computations from nitrogen isotherms; *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373-380.

42. Polígrafo da disciplina Caracterização de Polímeros IV ministrada pelo Dr. Telmo Ojeda no curso de especialização em Petroquímica: Catálise e Polímeros; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 1998.
43. Pinto, L. C. M.; PhD Thesis, IPEN, Universidade de São Paulo, 1996.
44. Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; FTIR thermal analysis on anilinepropylsilica xerogel; *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2002**, 68, 199-206.
45. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S.; Teller, E.; On a theory of the van der Waals adsorption of gases; *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1723-1746.
46. Sing, K. S. W.; Adsorption methods for the characterization of porous materials; *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **1998**, 76-77, 3-11.
47. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T.; Reporting physisorption data for gas/solids systems; *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.
48. Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kruk, M.; Antoschshuk, V.; Jaroniec, M.; Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore-micropore network; *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 11465-11471.
49. Xi, Y.; Liangying, Z.; Sasa, W.; Pore size and pore-size distribution control of porous silica; *Sensors Actuators*, **1995**, 24-25, 347-352.

## 7. GLOSSÁRIO

**$\alpha$**  : nomenclatura para anéis aromáticos condensados (por ex. naftaleno), referente à substituição no carbono 1.

**$\mu\text{m}$** : abreviatura de micrometro, igual a  $10^{-6}$  metros.

**anilina**: nome comum do composto aminafenil.

***p*-anisidina**: nome comum do composto 1-amina-4-metil-fenil.

**armadilha criogênica**: garrafa térmica com nitrogênio líquido.

**assintóticos**: que dirige-se ao infinito.

**híbridos**: suporte inorgânico com fração orgânica adsorvida ou ligada covalentemente.

**macroporosos**: que contêm o diâmetro ( $\emptyset$ ) médio dos poros maior que 50 nm.

**mesoporosos**: que contêm o diâmetro ( $\emptyset$ ) médio dos poros de 2 a 50 nm.

**microporosos**: que contêm o diâmetro ( $\emptyset$ ) médio dos poros menor que 2 nm.

**mica**: mineral de textura laminar.

**nano**: prefixo métrico relativo à escala  $10^{-9}$  m.

**silano**: compostos de silício que contêm ligações Si-R, onde R é um radical orgânico.

**xero**: prefixo referente à seco, duro.

## 8. ANEXOS

### 8.1. PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS REAGENTES

#### 3-CLOROPROPILTRIMETOXISILANO (CPTMS)

**Marca:** Merck  
**Fórmula molecular:**  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
**Peso molecular:** 198,72 g  
**Ponto de fusão:** não avaliado  
**Ponto de ebulição:** não avaliado  
**Densidade:** 1,07 g/cm<sup>3</sup>  
**Pureza:** 98%  
**Estado físico:** líquido  
**Propriedades:** polimerizável, irritante  
**Cor:** incolor

#### $\alpha$ -AMINONAFTALENO

**Marca:** Merck  
**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$   
**Peso molecular:** 143,19 g  
**Ponto de fusão:** 48-50 °C  
**Ponto de ebulição:** 301 °C  
**Densidade:** 1,114 g/cm<sup>3</sup>  
**Propriedades:** moderadamente polar, irritante, alta toxicidade, agente cancerígeno  
**Cor:** vermelho

#### ÁCIDO FLUORÍDRICO

**Marca:** Synth  
**Fórmula molecular:** HF  
**Peso molecular:** 20,01 g  
**Ponto de fusão:** -71 °C  
**Ponto de ebulição:** 66,1 °C  
**Densidade:** 1,2 g/cm<sup>3</sup>  
**Diluição:** HF 40% dissolvido em água  
**Estado físico:** líquido  
**Propriedades:** ácido fraco, corrosivo, venenoso

## ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA

**Fórmula molecular:** H<sub>2</sub>O  
**Peso molecular:** 18 g  
**Ponto de fusão:** 0 °C  
**Ponto de ebulição:** 100 °C  
**Densidade:** 1,00 g/cm<sup>3</sup>

## ÁLCOOL ETÍLICO

**Marca:** Merck  
**Fórmula molecular:** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH  
**Peso molecular:** 46,04 g  
**Ponto de fusão:** -114,11 °C  
**Ponto de ebulição:** 78,5 °C  
**Densidade:** 0,8 g/cm<sup>3</sup>  
**Pureza:** 99,9 °C  
**Propriedades:** solvente orgânico, solúvel em água

## ÉTER ETÍLICO

**Marca:** Quimex  
**Fórmula molecular:** C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O  
**Peso molecular:** 74,12 g  
**Ponto de fusão:** -116,3 °C  
**Ponto de ebulição:** 34,6 °C  
**Densidade:** 0,710-0,715 g/cm<sup>3</sup>  
**Pureza:** 99,5%  
**Propriedades:** solvente orgânico, ligeiramente solúvel em água

## n-HEXANO

**Marca:** Merck  
**Fórmula Molecular:** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>  
**Peso molecular:** 86,18 g  
**Ponto de fusão:** -95 °C  
**Ponto de ebulição:** 69 °C  
**Densidade:** 0,65 g/cm<sup>3</sup>  
**Pureza:** 99,5%  
**Propriedades:** solvente orgânico apolar, insolúvel em água, nocivo

## HIDRETO DE SÓDIO

**Marca:** Acros Organics  
**Fórmula molecular:** NaH  
**Peso molecular:** 23,997 g  
**Ponto de fusão:** 800 °C  
**Ponto de ebulição:** não avaliado  
**Densidade:** 1,20 g/cm<sup>3</sup>  
**Diluição:** NaH 60% disperso em óleo mineral  
**Estado físico:** sólido  
**Propriedade:** facilmente inflamável  
**Cor:** branco para cinza

## TETRAETILORTOSILANO (TEOS)

**Marca:** Merck  
**Fórmula molecular:** C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si  
**Peso molecular:** 208,33 g  
**Ponto de fusão:** -77 °C  
**Ponto de ebulição:** 168 °C  
**Densidade:** 0,934 g/cm<sup>3</sup>  
**Pureza:** 99,99%  
**Propriedades:** insolúvel em água, polimerizável, irritante

## TETRAHIDROFURANO (THF)

**Marca:** Merck  
**Fórmula molecular:** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O  
**Peso molecular:** 72,11 g  
**Ponto de fusão:** -65 °C  
**Ponto de ebulição:** 65,4 °C  
**Densidade:** 0,89 g/cm<sup>3</sup>  
**Pureza:** 99,9 %  
**Propriedades:** solvente orgânico miscível em água

## TOLUENO

**Marca:** Merck  
**Fórmula molecular:** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>  
**Peso molecular:** 92,056 g  
**Ponto de fusão:** -95 °C  
**Ponto de ebulição:** 111 °C  
**Densidade:** 0,9 g/cm<sup>3</sup>  
**Pureza:** 99,9%  
**Propriedades:** solvente orgânico insolúvel em água

### 3. Informações de acesso ao documento no formato impresso

Este trabalho é documento confidencial? \*\*  
Sim  Não

Este trabalho ocasionará registro de patente?  
Sim  Não

Este trabalho pode ser liberado para:

Consulta na Biblioteca: Sim  Não   
Empréstimo: Sim  Não   
Reprodução: Sim  Não

Porto Alegre \_\_\_\_\_, 01/06/04  
Local Data

Amil Ribeiro Azolin  
Assinatura do(a) autor(a) ou seu representante legal

### 4. Informações de acesso ao documento no formato eletrônico

Este trabalho pode ser disponibilizado na internet? Sim  Não  Caso afirmativo preencha a autorização abaixo.

#### AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES

Autorizo a UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a disponibilizar gratuitamente, sem ressarcimento dos direitos autorais, o texto integral da publicação supracitada, de minha autoria, em seu site, em formato PDF, para fins de leitura e/ou impressão pela Internet, a título de divulgação da produção científica gerada pela Universidade a partir da data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

\_\_\_\_\_, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
Local Data Assinatura do(a) autor(a) ou seu representante legal

\* Encaminhar cópia deste formulário ao Escritório Interação e Transferência de Tecnologia/UFRGS

\*\* Esta classificação poderá ser mantida até um ano a partir da defesa ou conclusão do trabalho/relatório/projeto.  
A extensão deste prazo suscita justificativa.

OBS.: Preencher em duas vias. A primeira via deste formulário deve ser encaminhada à Biblioteca Setorial com o(s) documento(s); a segunda via permanece no Programa de Pós-Graduação para o registro do certificado de conclusão do Curso.

#### COMPROVANTE DE ENTREGA NA BIBLIOTECA SETORIAL

Deve ser datado e assinado pelo servidor da biblioteca que recebe o(s) exemplar(es)

Recebemos a tese/dissertação discriminada acima. Em: 01/06/2004

Amil Ribeiro Azolin

Carimbo e assinatura

INSTITUTO DE QUÍMICA UFRGS  
BIBLIOTECA

IMPRESSAO

  
UFRGS  
GRÁFICA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL  
DO RIO GRANDE DO SUL