

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALAN DOS SANTOS DA SILVA

**ZEÓLITAS HÍBRIDAS PRODUZIDAS POR MÉTODOS SEM
SOLVENTE A PARTIR DE SÍLICAS HÍBRIDAS PRODUZIDAS PELO
MÉTODO SOL-GEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. João H. Z. dos Santos
Orientador

Porto Alegre, Janeiro/2019

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Agosto/2017 e Janeiro/2019, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do(a) Professor(a) Doutor(a) **JOÃO HENRIQUE ZIMNOCH DOS SANTOS**. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Maria do Carmo Alves

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

Prof. Dr. Marcelo L. Mignoni

Prof. Dr. João H. Z. dos Santos

Alan dos Santos da Silva

AGRADECIMENTOS

Neste momento as palavras somem da minha mente... Faltam recursos para tentar, mesmo que superficialmente, expressar minha gratidão a todas as pessoas envolvidas nesta etapa, no entanto, eu quero agradecê-las.

Agradeço à professora Zenis Novais da Rocha do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia que, em toda sua plenitude, tornou possível a realização de parte deste estudo, com muito carinho e dedicação.

Agradeço ao professor Marcelo L. Mignoni do Departamento de Química da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI – Erechim), por possibilitar as análises de difração de raios X, sempre com muita presteza e cordialidade.

Agradeço à equipe do CNANO, Gabriela e Eduarda pela realização das análises de RMN com muito comprometimento e cuidado.

Agradeço imensamente aos meus colegas de trabalho, Juliano, Brenda, Nayara, Alex, Márcia e Gustavo, por tornarem esse processo mais leve, através de muitas risadas, piadas (quase sempre sem graça), “rolês” que nunca se concretizam e, principalmente através de muito carinho. Agradeço muito ao meu colega Jorge, por todo apoio sempre que necessário.

Agradeço aos meus colegas do laboratório K106 pelas conversas e discussões acerca de diversos temas (às vezes profundos, outras aleatórios, mas sempre muito gratificantes). Em especial, agradeço à Cristiane, pois desde minha chegada ao laboratório essa pessoa incrível me auxiliou em tudo que foi necessário, no âmbito profissional e pessoal, sempre disposta a compartilhar seu conhecimento e experiência, com muito carinho e amizade.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelos financiamentos e medidas de SAXS.

Agradeço infinitamente ao professor João Henrique, a uma das pessoas mais incríveis que conheço, com a qual tenho o privilégio de trabalhar desde minha graduação, por me mostrar quão belo pode ser o mundo da ciência e o quão longe podemos chegar, mantendo nossa essência, nossa verdade e nosso sorriso. Sou grato por todos os ensinamentos, pelas conversas e por toda confiança.

Sou grato à minha família, em especial à minha mãe Rosane, meu pai Darci, minhas irmãs Grazi e Bruna e à minha companheira Júlia, por constituírem um solo tão fértil e cheio de amor, confiança e carinho, no qual floresci e cresço a cada dia. Estar à luz de vocês me permite enxergar com mais amor e clareza a beleza dessa vida tão bonita.

Gratidão a tudo!

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. Revisão bibliográfica	3
1.1. Zeólitas: Origem, estrutura e síntese	5
1.2. Síntese de zeólitas por Métodos Sem Solvente	10
1.3. Materiais híbridos	14
1.4. Sílicas híbridas	16
1.5. Zeólitas híbridas	19
2. Objetivo	21
2.1. Objetivo geral	21
2.2. Objetivos específicos	21
3. Experimental	22
3.1. Materiais e reagentes	22
3.2. Síntese de sílicas híbridas	22
3.3. Síntese de zeólitas híbridas	25
3.4. Caracterização dos materiais híbridos	26
3.5. Experimentos de adsorção	28
4. Resultados e discussão	39
4.1. Estudos exploratórios	39
Influência da natureza da sílica híbrida na obtenção de zeólitas por	
método sem solvente.	39
4.2.1. <i>Caracterização estrutural das sílicas híbridas</i>	39
4.2.2. <i>Caracterização textural das sílicas híbridas.</i>	43
4.3. Síntese de zeólitas híbridas através de método sem solvente	45
4.3.1. <i>Caracterização estrutural das zeólitas híbridas</i>	48
4.3.2. <i>Caracterização textural das zeólitas híbridas</i>	53
4.4. Influência da hidrofobicidade sobre o tempo de formação da zeólita	55
4.5. Potencialidades e limitações de zeólitas híbridas à adsorção de mercúrio	62
5. Conclusão	66
REFERÊNCIAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Número de publicações envolvendo as palavras chaves “green chemistry” ou “sustainable” ou “eco-friendly” ou “environmental”.	4
Figura 2.	Estruturas de zeólitas reconhecidas pela IZA-SC. Imagem adaptada de	7
Figura 3.	Número de publicações envolvendo as palavras chaves “solvente-free” ou “dry synthesis” ou “solid-state reaction”. Pesquisa realizada na plataforma Scopus	11
Figura 4.	Espectros de infravermelho da sílica híbrida SGC8B nos modos (A) ATR e (B) Transmissão.	30
Figura 5.	Difratogramas de produtos obtidos através procedimento descrito no Esquema 3. (A) Zeólitas controle, sem adição de organoalcoxisilano; (B) Zeólitas híbridas. Os picos assinalados foram utilizados para cálculo de teor de cristalinidade.	33
Figura 6.	Difratogramas da zeólita ZC8 sintetizada após diferentes tempos de reação.	35
Figura 7.	Espectros de Infravermelho por modos Transmissão (A) e ATR (B) da zeólita e a respectiva sílica híbrida precursora.	36
Figura 8.	Difratograma dos materiais obtidos após reação empregando diferentes tipos de radiação.	37
Figura 9.	Espectros de Infravermelho por modos Transmissão (A) e ATR (B) da zeólita e a respectiva sílica híbrida precursora.	38
Figura 10.	Espectros de infravermelho por modo ATR das sílicas híbridas sintetizadas.	40
Figura 11.	Espectros de RMN de ²⁹ Si no estado sólido associados às sílicas híbridas sintetizadas com diferentes organoalcoxisilanos.	41
Figura 12.	Espectros ¹³ C-RMN no estado sólido, para as sílicas híbridas sintetizadas.	42
Figura 13.	Curvas experimentais de SAXS e respectivos ajustes estabelecidos por modelo UnifiedFit.	44
Figura 14.	Espectros de ²⁹ Si RMN em estado sólido, adquirido para cada sistema, após 72 horas de reação.	50
Figura 15.	Espectros ¹³ C-RMN no estado sólido, para as zeólitas híbridas sintetizadas.	51
Figura 16.	Voltamograma de pulso para (a) [3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoxisilano; Eletrodos modificados com (b) ZN 24h e (c) ZN 48h. pH= 1. V = 100 mV s ⁻¹ . Varredura anódica.	52

Figura 17.	Voltamograma de pulso para eletrodos modificados com (a) ZS 24h e (b) ZS 48h e (c) organoalcoxissilano 3-mercaptopropilmetoxissilano. pH= 1. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica.	52
Figura 18.	Curvas experimentais de SAXS e respectivos ajustes estabelecidos por modelo UnifiedFit.	53
Figura 19.	Espectros de infravermelho por modo ATR das sílicas híbridas sintetizadas.	56
Figura 20.	Deconvolução das regiões espectrais $700 - 850 \text{ cm}^{-1}$ e $850 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ para sílicas híbridas: (A) SG2B, (B) SGSB e (C) SGC18B.	57
Figura 21.	Representação de arranjos cíclicos das unidades estruturais de sílica: (A) anel de quatro membros (SiO_4) e (B) anel de seis membros (SiO_6). Detalhe: átomos de silício (roxo), átomos de oxigênio (vermelho) e átomos de hidrogênio (branco).	59
Figura 22.	Termogramas das zeólitas híbridas (A) ZC8 e (B) ZC18 e suas respectivas sílicas precursoras	64

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Representação das unidades envolvidas no crescimento de zeólitas, partindo da unidade primária. Detalhe: MFI = ZSM-5; FAU = Faujasita; SOD = Sodalita; LTA = Zeólita X e Y; BEA = Zeólita Beta; CAN = Cancrinita.	8
Esquema 2.	Síntese hidrotérmica de zeólitas.	9
Esquema 3.	Exemplificações de materiais híbridos desenvolvidos, de acordo com a literatura.	15
Esquema 4.	Etapas do processo sol-gel por rota catalisada por ácido, envolvendo alcóxidos de silício.	17
Esquema 5.	Etapas do processo sol-gel por rota catalisada por base, envolvendo alcóxidos de silício.	18
Esquema 6.	Etapas do processo sol-gel por rota two-steps, envolvendo alcóxidos de silício.	18
Esquema 7.	Etapas do processo sol-gel por rota silicato. Adaptado de [77].	19
Esquema 8.	Ilustração a respeito da lógica empregada à nomenclatura das sílicas híbridas sintetizadas.	23
Esquema 9.	Ilustração das diferentes rotas sintéticas aplicadas à obtenção das sílicas híbridas. O termo Tamb indica a condição de temperatura ambiente.	24
Esquema 10.	Ilustração rota sintética silicato aplicada à obtenção de sílica híbrida.	25
Esquema 11.	Ilustração da preparação de zeólitas híbridas por método sem solvente, aplicando diferentes tempos e fontes de energia.	25
Esquema 12.	Ilustração referente à verificação de funcionalização na superfície (A) e no interior e superfície (B) do material sintetizado.	32
Esquema 13.	Ilustração a respeito da lógica empregada à nomenclatura das zeólitas híbridas sintetizadas.	35
Esquema 14.	Conformações gauche e trans.	43
Esquema 15.	Sílicas híbridas sintetizadas com uso de organoalcóxidos silanos, com diferentes hidrofobicidade e hidrofobicidade.	55
Esquema 16.	Representação da reação de superfície associada à formação de zeólitas, de acordo com a natureza da sílica: (A) hidrofílica, (B) hidrofóbica.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Compilado de produções científicas acerca da temática: Síntese de zeólitas por método sem solvente.	12
Tabela 2.	Relação das sílicas controle e híbridas sintetizadas por diferentes rotas sol-gel e seus respectivos códigos.	24
Tabela 3.	Identificação das zeólitas de acordo com a matéria-prima utilizada.	26
Tabela 4.	Atribuição de bandas de infravermelho de acordo com o espectro da sílica SGC8B.	31
Tabela 5.	Cristalinidade percentual das zeólitas controle e híbridas.	34
Tabela 6.	Percentual de cristalinidade da zeólita ZC8 a diferentes tempos de reação.	34
Tabela 7.	Percentual de cristalinidade da zeólita ZC8 de acordo com a fonte de energia utilizada.	38
Tabela 8.	Parâmetros determinados através de aproximação por modelo UnifiedFit aplicado aos dados experimentais de SAXS.	43
Tabela 9.	Identificação das zeólitas de acordo com a sílica híbrida utilizada.	46
Tabela 10.	Difratogramas das diferentes zeólitas híbridas sintetizadas e suas respectivas condições reacionais.	47
Tabela 11.	Teores de cristalinidade das zeólitas híbridas sintetizadas.	48
Tabela 12.	Espectros de infravermelho nos modos ATR e Transmitância dos materiais sintetizados e as respectivas sílicas utilizadas como fonte de Si no método sem solvente.	49
Tabela 13.	Parâmetros determinados através de aproximação por modelo UnifiedFit aplicado aos dados experimentais de SAXS.	54
Tabela 14.	Deconvolução das regiões 850 – 1400 cm ⁻¹ e 750 – 850 cm ⁻¹ do espectro de infravermelho por modo ATR: Posição central das bandas (cm ⁻¹) e áreas integradas (A) dos componentes.	58
Tabela 15.	Dados de porcentagem de anéis de quatro e seis membros e Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HBL), para as sílicas híbridas sintetizadas.	60
Tabela 16.	Percentuais de remoção de mercúrio após contato com os materiais híbridos sintetizados.	63

RESUMO

Abordagens como *Green Chemistry*, aplicadas ao desenvolvimento de processos e materiais por meios mais sustentáveis, menos danosos ao meio ambiente e mais econômicos, têm despertado grande interesse no meio científico. Dentre tais abordagens, destacam-se os métodos de síntese sem solvente. No presente estudo, sílicas híbridas sintetizadas por processo sol-gel foram utilizadas como fonte de silício em síntese de zeólitas híbridas, por método sem solvente, empregando fontes de energia térmica, micro-ondas e ultravioleta, a fim de averiguar os efeitos destes fatores sobre a cristalinidade e capacidade de adsorção de mercúrio, apresentada pelas zeólitas híbridas. Inicialmente, sílica híbrida funcionalizada com o organoalcoxisilano Trimetoxi(octil)silano (SG_{C8}B), sintetizada por rota sol-gel catalisada por ácido ou base, rota *two-steps* e rota silicato, foram empregadas na síntese de zeólitas híbridas por método sem solvente, a fim de identificar possíveis influências da rota sol-gel sobre a cristalinidade da zeólitas formada, após 72 horas de reação a 100 °C. Os resultados de cristalinidade obtidos através de análises de Difração de Raios X, cujos valores resultantes foram 51%, 125%, 18% e 0%, respectivamente para rotas ácida, básica, *two-steps* e silicato, demonstraram a existência de influência da rota sol-gel sobre o produto formado. Nestas condições, a rota básica foi utilizada para a síntese de sílicas híbridas funcionalizadas com [3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoxissilano (SG₂B), (3-Mercaptopropil)trimetoxissilano (SG_SB), Metiltrimetoxissilano (SG_{C1}B) e Octadecilsilano (SG_{C18}B), sob tempos reacionais de 24, 48 e 72 horas. Zeólitas híbridas, sintetizadas a partir das sílicas SG₂B, SG_SB e SG_{C1}B, nomeadas Z_{N2}, Z_S, Z_{C1}, respectivamente, foram obtidas após 24, 48 e 72 horas de reação, enquanto aquelas baseadas nas sílicas SG_{C8}B e SG_{C18}B, nomeadas Z_{C8} e Z_{C18}, apresentaram estrutura cristalina apenas após 48 e 72 horas, respectivamente. Em condições térmicas, o aumento da hidrofobicidade da sílica híbrida, apresenta influência sobre o tempo de cristalização da zeólitas, sendo necessários tempos maiores para aquela baseada em SG_{C18}B, frente às demais. Além disso, a funcionalização da sílica precursora parece influir sobre a capacidade de adsorção de mercúrio da respectiva zeólita, sendo os percentuais de remoção iguais a 90%, 75%, 42% e 33%, para Z_{N2}, Z_S, Z_{C8} e Z_{C18}, respectivamente, de acordo com experimentos de remoção de mercúrio a concentração de 500 µg L⁻¹.

ABSTRACT

Green Chemistry approaches, applied to the development of more sustainable, more ecofriendly and more economic processes and materials have attracted the attention of the scientific community. Among such approaches, solvent-free methods have been highlighted. In the present study, hybrid silicas synthesized by sol-gel process were used as silicon source in hybrid zeolite synthesis, by solvent-free method, employing different energy sources, namely thermal, microwaves and ultraviolet, in order to investigate the effects of these factors on the crystallinity and mercury adsorption capacity, exhibited by the hybrid zeolites. Initially, hybrid silica functionalized with organoalkoxysilane Trimethoxy(octyl)silane (SG_{C8B}), synthesized by sol-gel acid- or basic-catalyzed route, two-steps route and silicate route, were employed in hybrid zeolite synthesis by solvent-free method, in order to identify possible sol-gel route influence on the produced zeolite crystallinity, after 72 hours of reaction time at 100°C. The crystallinity results obtained from X-ray Diffraction analysis, which resulting values were 51%, 125%, 18% and 0%, respectively for acid, basic, two-steps and silicate routes, showed that there is influence of sol-gel route over the synthesized product. Under thermal conditions, the hybrid silica hydrophobicity increases, having influence on the zeolite crystallization time, being necessary longer reaction times for that based on SG_{C18B} than for the others. Furthermore, the precursor silica functionalization seems to influence on the mercury adsorption capacity of respective hybrid zeolites, showing removal percentages corresponding to 90%, 75%, 42% and 33%, for Z_{N2}, Z_S, Z_{C8} e Z_{C18}, respectively, according to mercury removal experiments at concentration of 500 µg L⁻¹.

INTRODUÇÃO

“Unicidade entre o ser e o ambiente”, esta compreensão da relação entre o ser humano e o meio ambiente tem sido difundida com a valorização de uma consciência ambiental. Através desta, a sociedade tem se tornado apta a compreender o impacto de suas ações sobre o meio no qual vive, e buscar alternativas a fim de minimizá-las ou eliminá-las. Na comunidade científica, o comportamento se repete, como pode ser identificado pelos inúmeros estudos em busca de alternativas mais sustentáveis, menos poluentes, mais viáveis economicamente de realizar procedimentos já estabelecidos, assim como desenvolver novos processos e materiais. Tais alternativas constituem a área de pesquisa denominada *Green Chemistry*, caracterizada pelo desenvolvimento de processos e produtos químicos capazes de reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias perigosas. Dentre as diversas abordagens que contemplam a *Green Chemistry*, estão os métodos de síntese sem solvente.

Métodos de síntese sem solvente estabelecem meios alternativos para obtenção de uma vasta gama de materiais, eliminando fatores de risco associados ao uso de solvente e possibilitando que os processos ocorram sob condições mais controladas e brandas, garantindo maior segurança e eficiência energética para execução dos mesmos. Dentre os materiais sintetizados por métodos sem solvente destacam-se as zeólitas, cujas numerosas áreas de aplicação, tais como petroquímica, fotocatalise, síntese orgânica, nanomateriais, adsorventes, entre outras, agregam elevado valor e interesse científico a estes materiais. Este leque de possíveis aplicações para zeólitas se expande conforme o desenvolvimento e aprimoramento de métodos de modificação estrutural aplicados para produção de materiais híbridos. Métodos comumente aplicados à produção de zeólitas híbridas, ou seja, zeólitas que apresentem propriedades associadas à sua própria natureza, assim como àquelas relacionadas às modificações estabelecidas, são baseados em modificações pós-síntese, como por exemplo, *grafting*, deposições físicas e químicas, entre outras, proporcionando menor controle sobre a homogeneidade do material híbrido.

Como alternativa ao contexto apresentado, o presente estudo propõe o emprego de sílicas híbridas, sintetizadas por método sol-gel, como fonte de silício em método de síntese sem solvente para obtenção de zeólitas híbridas, sem a necessidade de modificações pós-síntese. Deparando-se com a principal característica do método sol-gel, a possibilidade de controlar a morfologia da sílica obtida, através da rota sintética aplicada (catalisada por base, ácido, *two-steps* ou silicato), além do controle sobre as características químicas da mesma, através do organoalcoxisilano aplicado na síntese, o presente estudo busca investigar possíveis influências da natureza física (morfologia) e química (funcionalizações) das sílicas híbridas sobre o processo de síntese de zeólitas híbridas. Complementarmente, como forma alternativa aos métodos comumente aplicados à síntese de zeólitas, foram investigadas as potencialidades e limitações de diferentes fontes energéticas aplicadas à síntese por método sem solvente.

1. Revisão bibliográfica

No contexto histórico-científico, um marco para a consolidação de uma consciência ambiental é referenciado à Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, no período de 3 a 14 de junho de 1992, na cidade do Rio de Janeiro. A Cúpula da Terra, como ficou conhecida, levou à implementação de uma agenda pública, cujas diretrizes baseavam-se na proteção do planeta e no desenvolvimento sustentável, reconhecida mundialmente como Agenda 21 [1]. Dentre inúmeras questões abordadas pela Agenda 21, está o incentivo para que empresas e indústrias desenvolvam e apliquem tecnologias capazes de reduzir os danos ambientais, através de processos e materiais que gerem substâncias menos perigosas, recuperem tais substâncias antes de possíveis emissões ao meio ambiente e, ou promovam a reciclagem dos resíduos [1].

Ainda na década de 90, surgiram diversos termos trazendo a interface entre consciência ambiental e ciência [2], tais como “*green chemistry*”, “*eco-friendly*”, “sustentável”, etc. Com a difusão da Agenda 21 no ano de 1997, através do Programa de Implementação [1] evidenciou-se o crescimento de estudos envolvendo estas temáticas, conforme Figura 1.

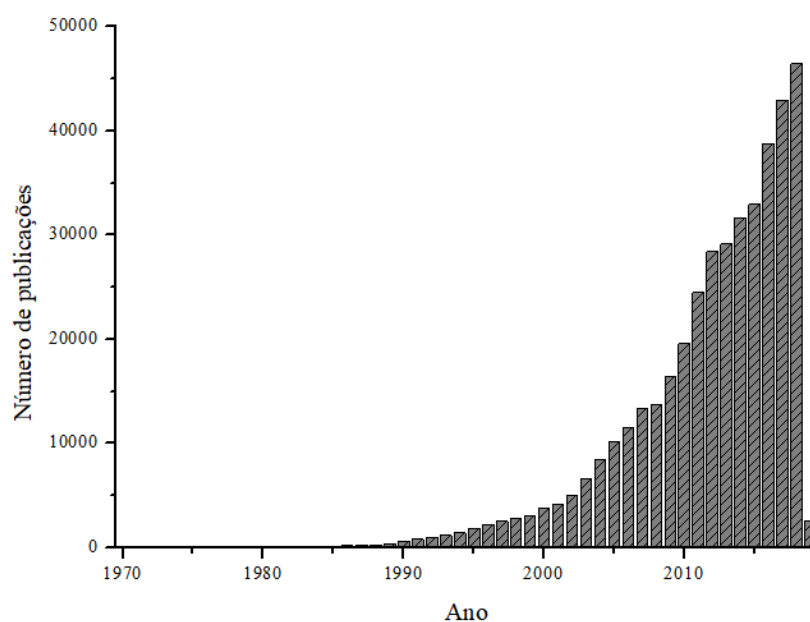


Figura 1. Número de publicações envolvendo as palavras chaves “green chemistry” ou “sustainable” ou “eco-friendly” ou “environmental”. Pesquisa realizada na plataforma Scopus (<https://www.scopus.com/search/form.uri?zone=TopNavBar&origin=searchbasic>). Acessado em 28/12/2018.

De acordo com a Figura 1, o expressivo aumento de estudos envolvendo abordagens denominadas como *green chemistry*, *eco-friendly*, etc., dá-se a partir do início desse século. Essas pesquisas têm contribuído para que as mesmas sejam constantemente desenvolvidas e ressignificadas, juntamente à consciência acerca de temas ambientais, em diferentes área do conhecimento humano.

A definição para o termo “*green chemistry*” foi proposta em 1996 [3], como sendo o desenvolvimento de processos e produtos químicos capazes de reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias perigosas. Segundo Leitner [4], termos como “química limpa”, “*green chemistry*” e “química sustentável” são essencialmente o mesmo. Desde então, diversos pontos de vistas e interpretações acerca da temática têm sido disseminados, corroborando com a abrangência do tema, porém mantendo a essência do mesmo, proposta em 1996 [5–7].

A filosofia *green chemistry*, como é chamada pelos seus fundadores [3], é baseada em 12 princípios [6]:

1. Prevenção de resíduos;
2. Economia atômica;
3. Sínteses com reagente de menor toxicidade;
4. Desenvolvimento de produtos químicos mais seguros;
5. Diminuição de solventes e auxiliares;
6. Eficiência energética;
7. Uso de matéria-prima renovável;
8. Redução de derivados;
9. Catálise;
10. Degradabilidade;
11. Prevenção de poluição por monitoramento em tempo real;
12. Química segura para prevenção de acidentes.

Dentre aos 12 princípios, o pilar desta abordagem, segundo seus fundadores, é compreendido como sendo a catálise [3,8], uma vez que o desenvolvimento e aplicação de novos catalisadores e sistemas catalíticos alcançam simultaneamente os objetivos de proteção ambiental, além de proporcionar benefícios econômicos [8].

Diante aos diversos catalisadores e sistemas catalíticos desenvolvidos, destacam-se as zeólitas.

1.1. Zeólitas: Origem, estrutura e síntese

Aplicadas como catalisador em processos industriais desde o início da década de 1960 [9], em áreas extremamente valiosas como refinamento de petróleo e petroquímica básica [10], zeólitas tiveram sua definição proposta em 1963 como aluminossilicato com uma estrutura composta por cavidades ocupadas por íons e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e a desidratação reversível [11]. No entanto, em decorrência da descoberta de zeólitas minerais com características distintas, em 1997 houve a expansão de sua definição, segundo Coombs et al. [12]:

Uma zeólita mineral é uma substância cristalina de estrutura caracterizada por uma rede de tetraedros ligados, cada um consistindo de quatro átomos oxigênio ao redor de um cátion. Esta rede contém cavidades abertas formando canais ou gaiolas. Essas são normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions que são comumente passíveis de troca. Os canais são largos o suficiente para permitir a passagem de algumas espécies. A rede pode ser interrompida por grupos funcionais (OH, F) que ocupam posições do tetraedro que não são compartilhadas com o tetraedro adjacente [12].

Esta definição passou a ser aplicada a zeólitas de ocorrência natural e sintética [13].

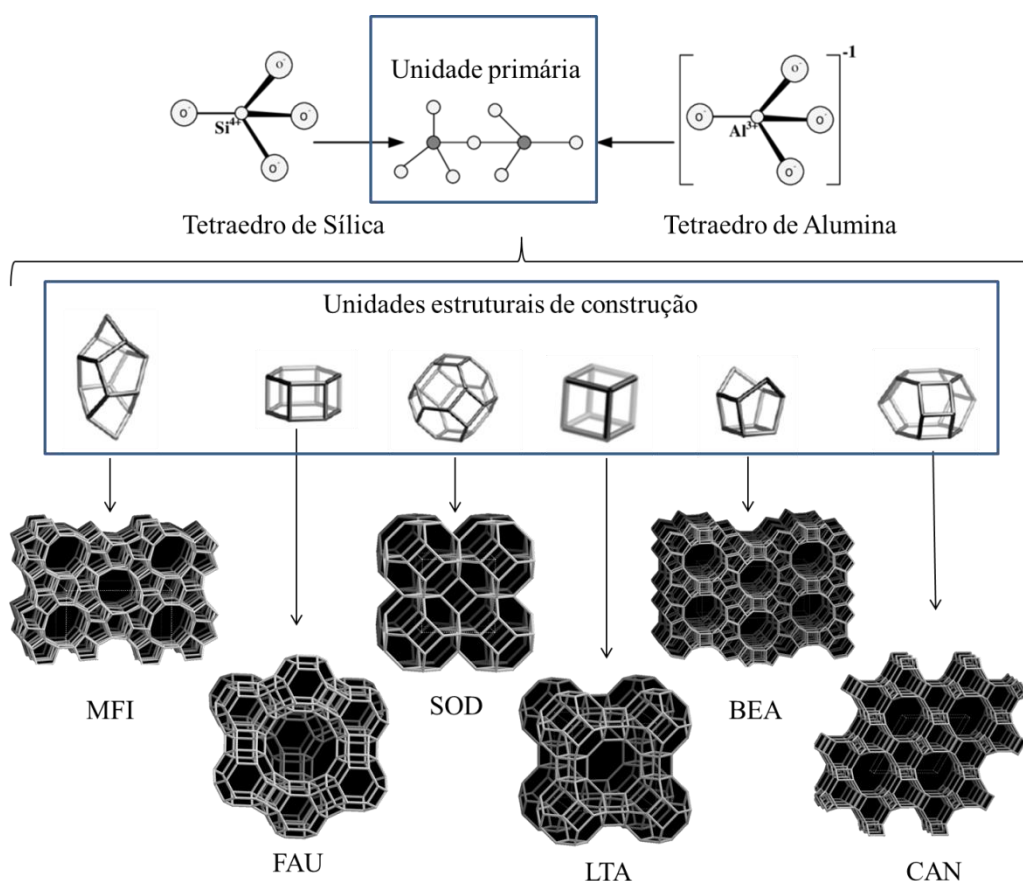
A ampliação da definição de zeólitas trouxe ao conhecimento científico diversos materiais com diferentes estruturas de rede. A cada estrutura de rede é atribuído um código especificado pela Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (IZA-SC). A Figura 2, a seguir apresenta os códigos atribuídos às diferentes estruturas de rede existentes.

Materiais completamente ordenados																	Materiais parcialmente desordenados
ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX		*BEA	
AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVL	AWO	AWW		*CTH	
BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF	CGS		*-EWT	
CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI	EEL		*-ITN	
EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	EUO	EWS	EZT	FAR	FAU	FER	FRA	GIS		*MRE	
GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFT	-IFU	IFW	IFY	IHW	IMF	IRN	IRR		*PCS	
-JRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW	JBW	JNT		*SFV	
JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA	LTF		*-SSO	
LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ	MRT		*STO	
MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO	NPT		*-SVY	
NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	POR	POS	PSI		*UOE	
PUN	PWO	PWW	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF	SAO	SAS			
SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SFS	SFW			
SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	SSF	SSY	STF	STI	STT	STW	-SVR	SVV	SWY			
SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ	USI	UTL	UWY			
VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	ZON									

O sinal “-” antes do código de três letras indica que a rede estrutural é interrompida. Isto, é, nem todos os átomos T estão tetracoordenados.

Figura 2. Estruturas de zeólitas reconhecidas pela IZA-SC. Imagem adaptada de http://america.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php. Acessado em 29/12/2018.

A fim de ilustrar a variedade de estruturas existentes, o Esquema 1 apresenta a representação estrutural de seis importantes zeólitas, partindo da unidade primária de formação, que consiste em unidades tetraédricas conectadas através de átomo de oxigênio compartilhado, e algumas das unidades de construção, conhecidas também como unidades terciárias, responsáveis pelo crescimento da estrutura da zeólitas.

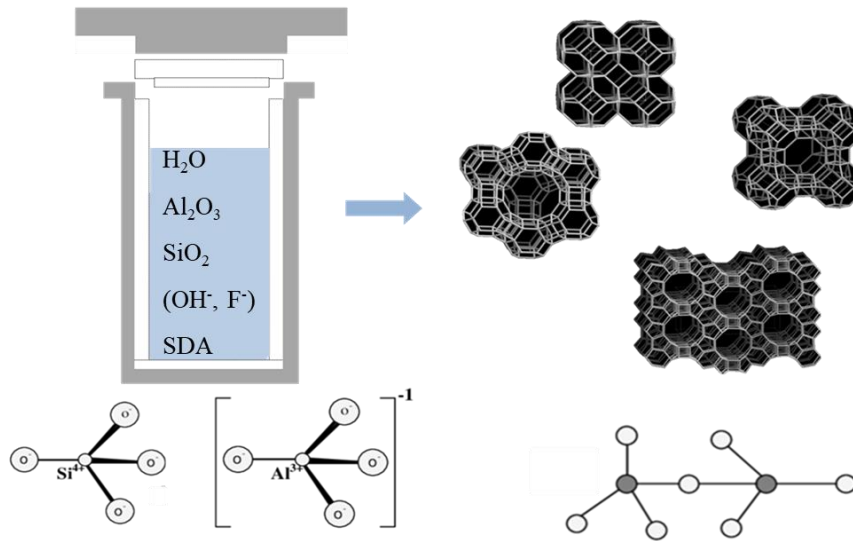


Esquema 1. Representação das unidades envolvidas no crescimento de zeólitas, partindo da unidade primária. Detalhe: MFI = ZSM-5; FAU = Faujasita; SOD = Sodalita; LTA = Zeólita X e Y; BEA = Zeólita Beta; CAN = Cancrinita.

Conforme Figura 2 e Esquema 1, atualmente existem inúmeras estruturas de materiais zeolíticos capazes de serem obtidas, cada uma com distintas características químicas (como por exemplo, razão Si/Al), e físicas (tais como diferentes diâmetros dos canais), proporcionando um vasto campo de aplicação para este tipo de material, desde utilização como adsorventes para uso em controle de desastres radioativos [14,15]; catalisadores para redução seletiva de NO_x [16]; catalisadores para fotodegradação de compostos altamente tóxicos, como cromo (VI) [16]; até a aplicação na biotecnologia e medicina, como por exemplo, em estudo visando a liberação controlada de fármacos (anti-inflamatórios) [17,18]. Frente às inúmeras estruturas existentes e as distintas aplicações das mesmas, a síntese de zeólitas tem despertando grande interesse no âmbito científico. Os métodos sintéticos comumente aplicados são:

(i) Síntese hidrotérmica

Estabelecido como o método básico para obtenção de zeólitas, a síntese hidrotérmica é caracterizada por reações sob alta temperatura (superior a 100 °C) e alta pressão (superior à pressão atmosférica) em solução aquosa em um sistema fechado, de acordo com definição da literatura [19], conforme Esquema 2.



Esquema 2. Síntese hidrotérmica de zeólitas.

(ii) Síntese solvotérmica

Como uma extensão à síntese hidrotérmica, a síntese solvotérmica é baseada nos mesmos princípios e reagentes, porém o meio reacional é constituído por solventes não-aquosos [19], comumente álcoois. A utilização deste método possibilita ajustes sobre a pressão do sistema, de acordo com a escolha do solvente utilizado, sem a necessidade de alteração da temperatura aplicada, como ocorre na síntese hidrotérmica.

(iii) Síntese ionotérmica

Este método se apresenta como alternativa ao uso de solventes, necessários às sínteses hidrotérmica e solvotérmica, empregando líquido iônico, no qual a reação é realizada [19]. Ao mesmo tempo em que atua como solvente, o líquido iônico executa o papel de agente direcionador [20], responsável por induzir à determinada estrutura cristalina, frente à outra [21]. Assim como a síntese solvotérmica, esta é baseada na síntese hidrotérmica, utilizando condições reacionais similares.

No entanto, o crescimento de uma consciência ambiental e a necessidade de obtenção de zeólitas, aliado às inúmeras possibilidades de aplicações das mesmas, têm sido os pilares para a construção de métodos sintéticos menos perigosos ao meio ambiente e mais baratos [22, 23], incorporando as diretrizes da Agenda 21 e da filosofia *Green Chemistry*. Dentre estes métodos revelam-se com grande destaque aqueles denominados como Métodos Sem Solvente.

1.2. Síntese de zeólitas por Métodos Sem Solvente

Reações em estado sólido têm se mostrado excelentes abordagens sintéticas, proporcionando em muitos casos, processos com maior eficiência quando comparado àquelas realizadas em solução, além de apresentar diversas vantagens, tais como redução de agentes poluentes, diminuição de custo, aumento da eficiência energética, simplicidade de processo e manipulação [24–26]. A Figura 3 apresenta o aumento da frequência de publicação de estudos acerca de temas envolvendo métodos sem solvente aplicados à síntese de compostos, materiais ou desenvolvimento/aprimoramento de processos. Observa-se também aqui um crescimento significativo a partir do início desse século.

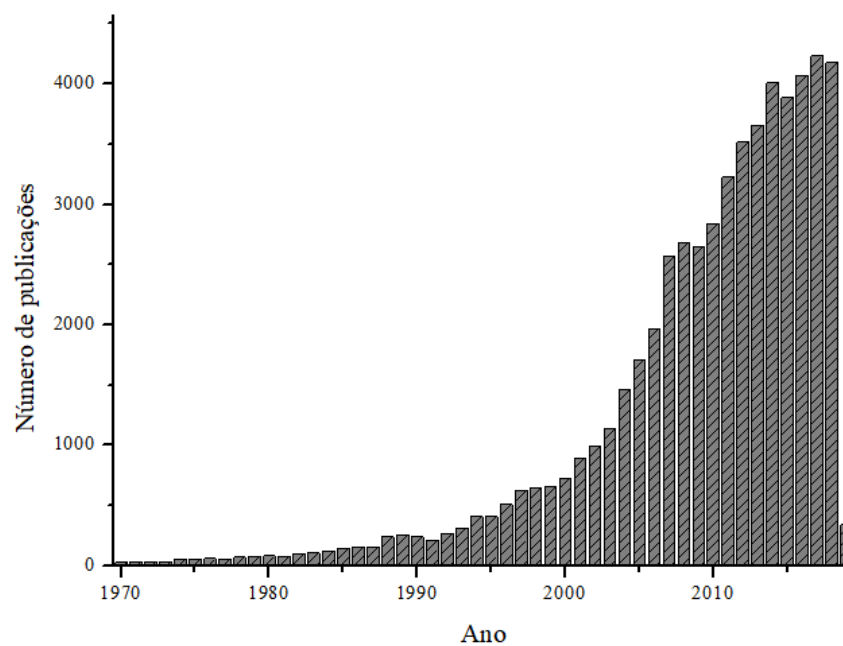


Figura 3. Número de publicações envolvendo as palavras chaves “solvente-free” ou “dry synthesis” ou “solid-state reaction”. Pesquisa realizada na plataforma Scopus (<https://www.scopus.com/search/form.uri?zone=TopNavBar&origin=searchbasic>). Acessado em 28/12/2018.

Especificamente no escopo de zeólitas, algumas produções de cunho científico a respeito do tema abordado estão ilustradas na Tabela 1.

Tabela 1. Compilado de produções científicas acerca da temática: Síntese de zeólitas por método sem solvente.

Identificação	Estrutura*	Aplicação	Referência
ZSM-5	MFI	Catalisador - Craqueamento de polietileno de baixa densidade	[27]
SAPO-5	AFI	-	[28]
Chabazita	CHA	Catalisador - Redução de NO _x Catalisador - Conversão metanol em olefinas	[29]
Beta	BEA	Catalisador - Oxidação seletiva de hexano	[30]
ZSM-5	MFI	-	
ZSM-39	MTN	-	
Sodalita	SOD	-	[31]
Beta	BEA	-	
Mordenita	MOR	-	
Faujasita	FAU	-	
SAPO-11	AEL	-	[32]
SAPO-34	CHA	-	
SAPO-11	AEL	-	
S-MnAPO-11	AEL	-	
S-CoAPO11	AEL	Catalisador - Oxidação de etilbenzeno a acetofenona	[33]
SAPO-5	AFI	-	
S-CoAPO-5	AFI	-	
Cancrinita	CAN	Catalisador - Obtenção de gasolina	[34]
Beta	BEA	Catalisador - Craqueamento de Isopropilbenzeno	[35, 36 e
ZSM-5	MFI	Catalisador - Craqueamento de m-Xileno	37]
Silicalita-1	MFI	-	
-	EUO	-	[37]
-	TON	-	
ITQ-12	ITW	-	
ITQ-13	ITH	-	[38]
ITQ-17	BEC	-	
FeAPO-5	AFI	Catalisador - hidroxilação de composto fenólico	[39]
AlPO-5	AFI	-	[40]
S-1	MFI	Catalisador - Oxidação aeróbica de bioetanol	[41, 42]
Mordenita/ ZSM-5	MOR/ ZSM-5	Catalisador - Obtenção de gasolina	[43]
SAPO-11	AEL	Catalisador - hidroisomerização de n-hexadecano	[44]
ZSM-5	MFI	Catalisador - Obtenção de gasolina a partir de gás de síntese	[45, 46]
SAPO-34	CHA	Catalisador - Conversão metanol em olefinas	[47]
Zeólitas P1	-	Adsorvente - Remoção de amônia em água	[48]

* As estruturas são identificadas por códigos de acordo com a Base de Dados de Estruturas de Zeólitas (IZA. Endereço de acesso: <http://www.iza-structure.org/databases/>)

De acordo com a Tabela 1, diversos estudos têm proporcionado síntese de diferentes estruturas zeolíticas por método sem solvente, utilizando abordagens distintas, assim como, em alguns casos, proporcionado também a investigação sobre a aplicabilidade das mesmas em processos químicos. Por exemplo, Luo et al. [27] obtiveram nanocristais de zeólitas ZSM-5, utilizando-se da reação entre brometo de tetrapropilamônio como agente direcionador de estrutura, sílica pirogênica como fonte de Si, aluminato de sódio como fonte de Al, e $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ que atua como agente mineralizador. A síntese foi desenvolvida a 150°C durante 48 horas. O produto apresentou maior atividade catalítica no processo de craqueamento de polietileno de baixa densidade, frente às zeólitas ZSM-5 sintetizada por método hidrotérmico; Wang et al. [29] sintetizaram zeólita Chabazita (CHA) com elevada razão Si/Al (S-CHA) na presença brometo de N,N,N-dimetiletilciclohexilamônio como agente direcionador de estrutura, via método sem solvente e aplicaram a mesma como catalisador para redução de NO_x e conversão de metanol a olefinas. A zeólita apresentou propriedades catalíticas comparáveis àquelas sintetizadas por rotas convencionais; Aluminofosfatos com estruturas AFI e AEL, identificados como zeólitas SAPO-11 e AIPO-5 respectivamente, foram obtidas por Jin et al. [33], após reação entre fosfato de di-n-propilamina e bromita (fonte de Al) durante 24 horas a 200°C . A zeólita SAPO-11 foi funcionalizada com cobalto e aplicada como catalisador à oxidação de etilbenzeno, mostrando maior atividade e seletividade quando comparada à correspondente, sintetizada por método hidrotérmico. Em estudo recente, Cheng et al. [34] sintetizaram zeólitas do tipo Cancrinita (CAN) sob 100°C , via método sem solvente. Esta apresentou atividade catalítica na obtenção de gasolina a partir de gás de síntese. Zeólitas ZSM-5 (MFI) e Beta (BEA) foram sintetizadas por Wu et al. [36], através de reação empregando $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fontes de Si, além de sementes de zeólitas ZSM-5 e Beta, respectivamente. Após 13 e 9 dias a 180°C e 120°C , as zeólitas ZSM-5 e Beta foram obtidas. Estes, dentre tantos outros exemplos de síntese de zeólitas por método sem solvente, expostos na Tabela 1, demonstram a variabilidade de abordagens exequíveis para obtenção de distintas estruturas zeolíticas, de acordo com a fonte de silício aplicada, o emprego ou não de agentes direcionadores¹, uso de reagentes hidratados, utilização de sementes de cristalização², entre outras, instigando a

¹ Agentes direcionadores de estrutura são moléculas utilizadas para induzir a cristalização em determinada organização [49];

investigação por aquela mais interessante, eficiente e aplicável, conforme o objetivo almejado. Desta forma, o crescente aumento de estudos acerca do tema justifica-se devido às inúmeras estruturas cristalinas de zeólitas obtidas através de métodos de síntese sem solvente, conforme Tabela 1, aliado à possibilidade de desenvolvimento e aprimoramento de processos sintéticos baseados na não utilização de solventes tóxicos, reações em condições brandas e em reatores de menor volume.

A diversidade de estruturas sintetizadas por métodos sem solvente proporciona materiais com distintas propriedades físicas e químicas e, conseqüentemente, possibilita inúmeras aplicações, tais como suporte em distintos processos catalíticos para oxidação de compostos orgânicos [30, 33], obtenção de gasolina [34], assim como remoção de poluentes [48] (vide Tabela 1), cujas eficiências são comparáveis aos equivalentes sintetizados por métodos tradicionais, como o método hidrotérmico, no qual se faz uso de solvente.

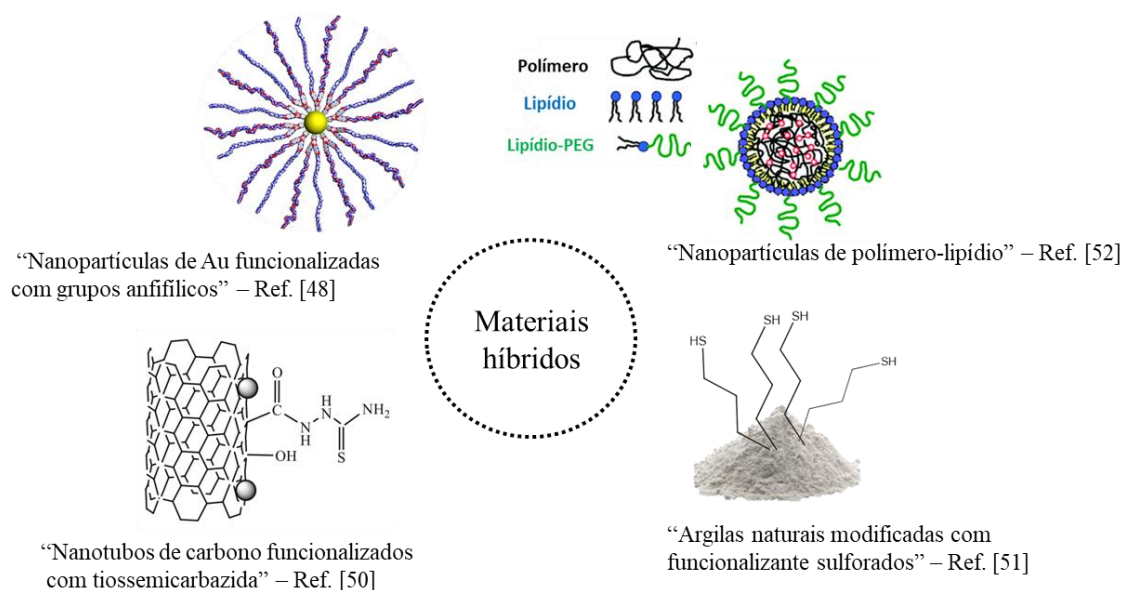
Diante dos constantes estudos envolvendo zeólitas, as mesmas são alvo de abordagens visando o aprimoramento de determinadas propriedades dos materiais, comumente baseadas em procedimentos de modificação química ou física, dando origem a novos materiais, denominados materiais híbridos.

1.3. Materiais híbridos

Definidos pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como uma combinação de compostos inorgânicos, orgânicos, ou ambos os tipos de compostos [51], os materiais híbridos têm sido tema de inúmeros estudos. Materiais híbridos como perovskita [52], nanopartículas de ouro funcionalizadas com grupamentos anfifílicos, baseados na a proporção das cadeias de polibutadieno-polietilenoglicol [53], componentes inorgânicos dispersos em polímeros orgânicos [54], nanotubos de carbono funcionalizados com tiossemicarbazida [55], argilas funcionalizadas com ligantes orgânicos contendo grupos -SH [56], nanopartículas de polímero-lipídio, constituídas de núcleo polimérico altamente hidrofóbico, camada

² Sementes de cristalização são cristais do material de interesse, adicionados ao meio reacional a fim de induzir a cristalização da estrutura zeolítica mais rapidamente [50].

externa polimérica hidrofílica e uma monocamada lipídica, responsável pela interface entre as camadas [57], entre tantos outros, conforme ilustrado no Esquema 3.



Esquema 3. Exemplificações de materiais híbridos desenvolvidos, de acordo com a literatura.

Aplicações de materiais híbridos abrangem as mais variadas áreas do conhecimento humano, como por exemplo, aditivos para ferramentas abrasivas, proporcionando maior estabilidade térmica e mecânica [58], incorporação em filmes finos, garantindo aprimoramento de propriedades auto-limpante e antimicrobiana [59], desenvolvimento de biossorbentes e aplicação na remoção de vanádio [60], incorporação em matriz polimérica, a fim de aprimorar propriedades termoelétricas [61], desenvolvimento de sistemas auto-organizados aplicados a abordagens *drug-delivery* [62], entre tantas outras aplicações. Diante da versatilidade apresentada pelos materiais híbridos, inúmeros sistemas são desenvolvidos, dentre eles destacam-se as sílicas híbridas.

1.4. Sílicas híbridas

Sílicas híbridas são obtidas por diferentes métodos, tais como recobrimento por adsorção física usando surfactantes [63], por deposição física de vapor [64], por adsorção química [65, 66] e *grafting* [67–69], método baseado na ligação covalente de composto sobre um substrato [70].

No entanto, uma limitação das abordagens citadas é a modificação predominantemente estabelecida na superfície dos materiais. Como uma alternativa a estas abordagens, o método sol-gel apresenta vantagens no desenvolvimento de materiais híbridos, proporcionando o aprimoramento de propriedades devido ao maior controle sobre estrutura, pureza e homogeneidade do material [71], além de ser executado em condições brandas, como por exemplo, a temperatura ambiente [72].

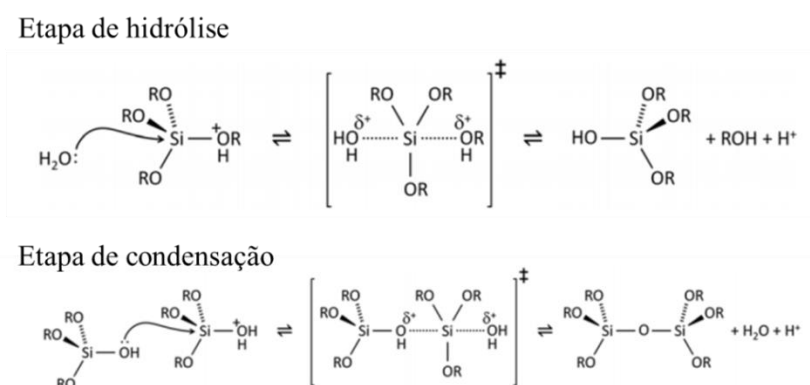
Baseado em reações de hidrólise e condensação entre alcóxidos metálicos ou espécies metálicas hidratadas, comumente envolvendo elementos iniciais do bloco p, como alumínio e silício ou metais de transição, o processo sol-gel pode ser compreendido através das seguintes etapas [73]:

- (i) Síntese do “sol” a partir de reações de hidrólise e condensação parcial de alcóxidos;
- (ii) Formação do “gel” por reações de policondensação das ligações Metal-Oxigênio-Metal;
- (iii) Envelhecimento onde as reações de condensação continuam no interior da rede de gel, tornando-a mais compacta e, conseqüentemente expulsando o solvente presente no interior;
- (iv) Secagem do gel para formar um denso “xerogel”, via colapso da rede de poros ou “aerogel”, através de secagem supercrítica;

O método sol-gel possibilita elevado controle sobre as características físicas do material sintetizado [72, 73] de acordo as rotas sintéticas aplicadas, podendo ocorrer via rotas hidrolíticas, tais como:

(i) Catalisada por ácida

Através da rota catalisada por ácido, a espécie alcóxido é protonada em uma rápida primeira etapa. Assim, o átomo de silício assume maior caráter eletrofílico, devido à diminuição de densidade eletrônica sobre o mesmo, tornando-o mais suscetível ao ataque pela molécula de água, promovendo a hidrólise do precursor, conforme Esquema 4. Nesta etapa, a condensação segue padrão similar, sendo responsável pela formação da ligação Si-O-Si.

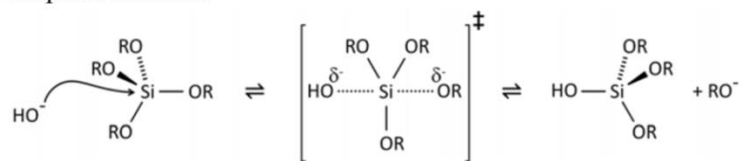


Esquema 4. Etapas do processo sol-gel por rota catalisada por ácido, envolvendo alcóxidos de silício.

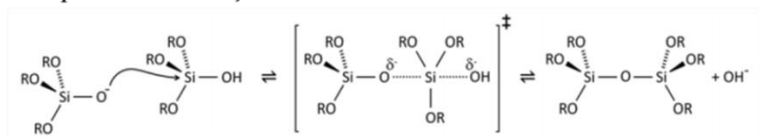
(ii) Catalisada por base

Através da rota catalisada por base, o átomo de Si é submetido ao ataque pela espécie OH^- , assumindo caráter negativo, devido ao estado pentacoordenado [74], tornando as taxas de reações de hidrólise menores, quando comparado à rota catalisada por ácida, devido à desestabilização do estado de transição, gerada pela indução de densidade eletrônica, promovida pelos grupos OR (R = cadeia carbônica). Entretanto, a etapa de condensação ocorre mais rapidamente, devido à presença de grupos $\equiv\text{Si-O}^-$, que atuam no processo de formação das ligações Si-O-Si (Esquema 5).

Etapa de hidrólise



Etapa de condensação

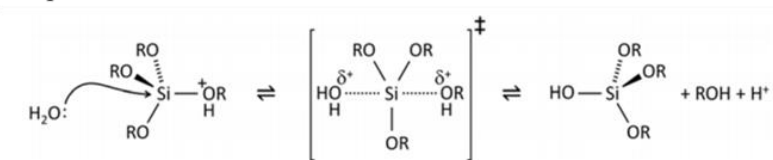


Esquema 5. Etapas do processo sol-gel por rota catalisada por base, envolvendo alcóxidos de silício.

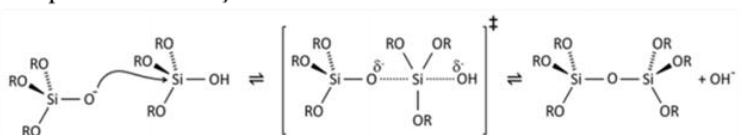
(iii) Rota *Two-steps*

Nesta rota utilizam-se das propriedades das rotas anteriores, ou seja, a etapa de hidrólise é catalisada pelo uso de ácido, enquanto a etapa seguinte, de condensação é catalisada pelo emprego de base, conforme Esquema 6.

Etapa de hidrólise



Etapa de condensação

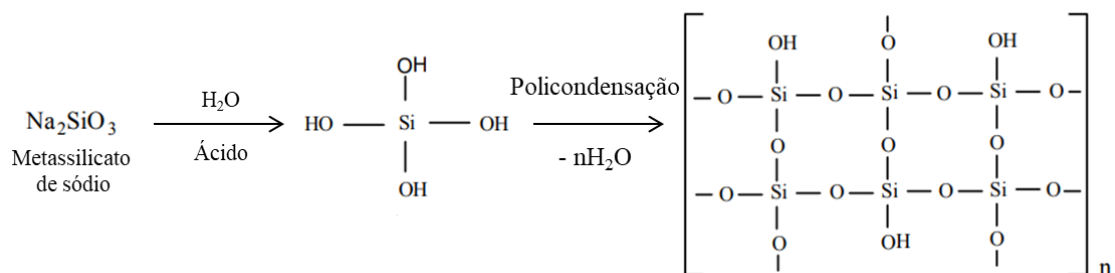


Esquema 6. Etapas do processo sol-gel por rota *two-steps*, envolvendo alcóxidos de silício.

(iv) Rota Silicato

Nesta rota, o precursor de Si é uma solução aquosa de metassilicato de sódio. Através da hidrólise ácida, forma-se ácido silícico[75] em solução, responsável pela formação da sílica após reações de policondensação, conforme Esquema 7. Durante o

processo de envelhecimento a rede continua crescendo e se torna mais rígida, expelindo as moléculas do interior do material [76].



Esquema 7. Etapas do processo sol-gel por rota silicato. Adaptado de [77].

As inúmeras possibilidades apresentadas pelo método sol-gel tornam o mesmo um dos métodos mais amplamente empregados na produção de materiais híbridos à base de sílica [72]. Dentre os materiais híbridos à base de sílica destaca-se a possibilidade de obtenção de zeólitas híbridas.

1.5. Zeólitas híbridas

As zeólitas híbridas surgem frente ao desenvolvimento de técnicas de modificação estruturais, tais como incorporação de diferentes heteroátomos com atividade catalítica, possibilitando aplicação em diversos processos químicos [27, 30, 33]; imobilização de enzimas, possibilitando aplicação na síntese de inúmeros derivados de óleos naturais [78]; funcionalização com amidoximas, aprimorando o material como adsorvente para remoção de chumbo em solução [79], entre inúmeros outros exemplos que evidenciam o aumento das potencialidades dos materiais zeolíticos, através da incorporação de propriedades advindas de agentes funcionalizantes.

Por outro lado, diversos estudos que propõem modificações em zeólitas a fim de produzir materiais híbridos, garantindo as propriedades de interesse da zeólitas como suporte, além daquelas associadas à funcionalização, o fazem por processos pós-síntese [33, 36], 39], envolvendo abordagens não-triviais, desde a utilização de refluxo empregando solventes tóxicos [80, 81], até a exposição à radiação ionizante [79].

Petkowicz et al. [82] propuseram a síntese térmica de zeólitas híbridas por método sem solvente, utilizando como fonte de silício, sílica precipitada comercial e como agentes de funcionalização, responsáveis pelas modificações químicas e, conseqüentemente a síntese dos materiais híbridos, foram empregados os organoalcoxisilanos Octiltriatoxisilano (C8), 3-Cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS), Triatoximetilsilano (TEMS), Hexametildissiloxano (HMDS), Clorotrimetilsilano (CTMS) e C18M Octadeciltrimetoxisilano (C18), juntamente aos demais reagentes, ao início de cada reação. Neste estudo obtiveram-se estruturas cristalinas do tipo Sodalita (SOD) como produto de todas as sínteses de material híbrido, independentemente do organoalcoxisilano aplicado.

Ao analisar a abordagem por esses autores, surgiram alguns questionamentos quanto à existência de influência da natureza do material precursor empregado como fonte de sílica, sobre a estrutura de zeólitas produzida: o tipo de rota sol-gel empregado na obtenção da sílica híbrida afeta as propriedades cristalinas das zeólitas/alumino-silicatos híbridos gerados? Especificamente no tocante às condições de síntese, seria viável empregar fontes de energia alternativas à energia térmica? Considerando uma potencial aplicação dessas zeólitas híbridas resultantes como adsorventes, a natureza do organosilano afetaria a capacidade adsorptiva/seletiva desses materiais? Dessa forma, a questão de pesquisa que norteou a presente dissertação foi: Qual a viabilidade de utilização do método sol-gel como abordagem *one-pot* à obtenção de zeólitas híbridas sob distintas fontes de energias visando a obtenção de zeólitas híbridas com capacidade adsorptiva?

2. Objetivo

2.1. Objetivo geral

Perquirir sobre potencialidades e limitações no emprego de sílicas híbridas sintetizadas por método sol-gel, como fonte de silício para sínteses de zeólitas por método sem solvente, como alternativa a processos de modificação física e química pós-síntese, visando à obtenção de zeólitas híbridas para aplicações em processo adsorptivos.

2.2. Objetivos específicos:

- Avaliar a influência da rota sol-gel, e conseqüentemente da natureza das sílicas híbridas, sobre a cristalinidade dos aluminosilicatos resultantes;
- Estudar o efeito de diferentes fontes de energia no processo de síntese de zeólitas por método sem solvente;
- Mapear a capacidade adsorptiva das zeólitas híbridas na adsorção de poluentes.

3. Experimental

3.1. Materiais e reagentes

Tetraetilortosilicato (TEOS, 99%) e os organoalcoxissilanos [3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoxissilano (AEAPTMS \geq 80%), (3-Mercaptopropil)trimetoxissilano (MPTMS, \geq 95%), Metiltrimetoxissilano (C1 \geq 95%), Trimetoxi(octil)silano (C8 \geq 96%), Octadecilsilano (C18 \geq 97%), Metassilicato de sódio e Aluminato de sódio anidro foram adquiridos de Sigma-Aldrich. Hidróxido de amônio (NH₄OH, 26%) e Hidróxido de sódio (NaOH) foram obtido de Vetec. Ácido clorídrico (HCl) 37 % e Borohidreto de Sódio (NaBH₄) foram adquiridos de Merck. Soluções padrão de mercúrio (II) foram adquiridas de Sigma-Aldrich e Merck, sendo aplicadas às calibrações dos equipamentos e a testes de adsorção, respectivamente. O padrão de MeHgCl foi adquirido como sal, com a empresa Sigma-Aldrich.

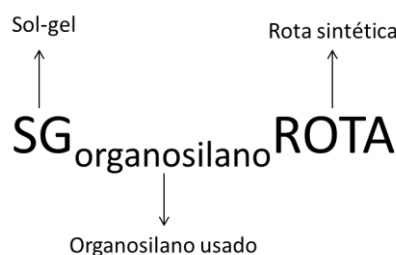
3.2. Síntese de sílicas híbridas

As sílicas híbridas utilizadas como reagentes de partida à síntese de zeólitas foram obtidas através de método sol-gel empregando diferentes rotas sintéticas. Tais rotas são classificadas de acordo com a natureza do catalisador e/ou precursor utilizado, sendo comumente conhecidas como rota sol-gel catalisada por ácido ou base, rota *two-steps*, na qual se faz uso de ambos catalisadores e, por fim, rota silicato, na qual se faz uso de silicato de sódio como precursor de silício.

Em uma preparação típica, na rota catalisada por base, 9 mL de TEOS foram colocados em um Béquer, seguido da adição de 5 mL de solução de NH₄OH (0,4 mol.L⁻¹) sob agitação. Após 1h30min de agitação, 1 mL do organoalcoxissilano foi adicionado gota-a-gota. Manteve-se a solução sob agitação, a temperatura ambiente, até a gelificação. A rota catalisada por ácido é similar àquela catalisada por base, porém nessa adicionaram-se 5 mL de HCl (1,0 mol.L⁻¹) ao invés de solução básica. Na rota

two-steps, 9 mL de TEOS foram colocados em um Béquer, seguido pela adição 3,5 mL de HCl 1,0 mol.L⁻¹, sob agitação. Após 1h30min, 1 mL de organoalcoxisilano foi adicionado gota-a-gota e a solução agitada por mais 1h30min. Então, 3,5 mL de NH₄OH (0,4 mol.L⁻¹) foram adicionados. Manteve-se a solução sob agitação, a temperatura ambiente, até a gelificação. Na rota Silicato, 18 mL de silicato de sódio foram colocados em um Béquer, seguido pela adição de 5 mL de HCl (0,05 mol L⁻¹), sob agitação. Após 1h30min de agitação, 1 mL do organoalcoxisilano foi adicionado gota-a-gota. Manteve-se a solução sob agitação, a temperatura ambiente, até a gelificação. Uma vez completo o processo de gelificação, os materiais foram submetidos a aquecimento a 60 °C, durante 6 h. Após secos, foram macerados, a fim de se obter os mesmos em forma de pó. Para cada rota, fez-se um material controle, uma sílica sem adição de organoalcoxisilano (Branco).

Os organoalcoxisilanos empregados foram AEAPTMS, MPTMS, C1, C8 e C18 para produzir as respectivas sílicas híbridas, identificadas de acordo com a seguinte lógica, demonstrada pelo Esquema 8.



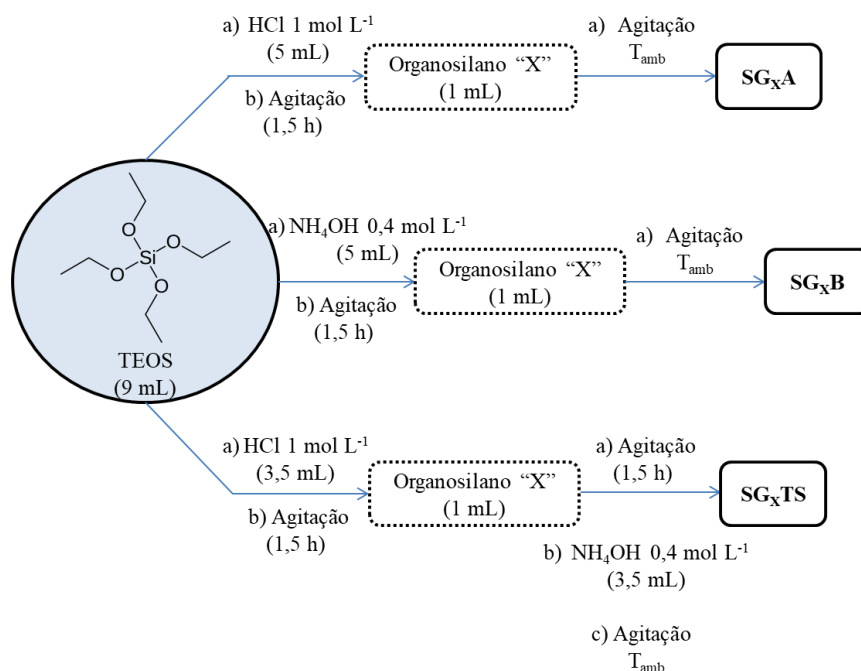
Esquema 8. Ilustração a respeito da lógica empregada à nomenclatura das sílicas híbridas sintetizadas.

A Tabela 2 apresenta os materiais híbridos sintetizados e seus respectivos códigos, de acordo com a lógica de nomenclatura exposta pelo Esquema 8.

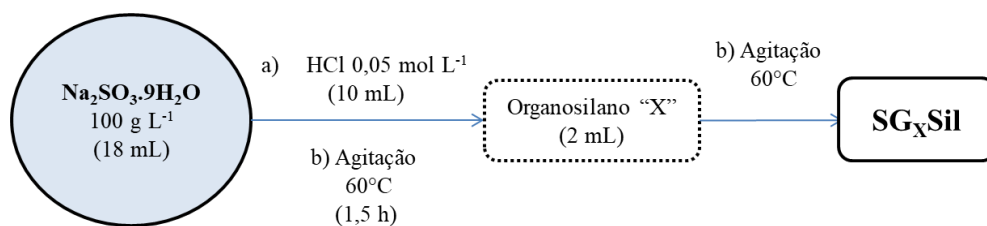
Tabela 2. Relação das sílicas controle e híbridas sintetizadas por diferentes rotas sol-gel e seus respectivos códigos.

Rota	Sigla	Silica Controle	Organoalcoxissilanos				
			AEAPTMS	MPTMS	C1	C8	C18
Catálise ácida	A	BrA	-	-	-	SG _{C8} A	-
Catálise básica	B	BrB	S _{G2} B	S _{GS} B	SG _{C1} B	SG _{C8} B	SG _{C8} B
<i>Two-steps</i>	TS	BrTS	-	-	-	SG _{C8} TS	-
Silicato	Sil	BrSil	-	-	-	SG _{C8} Sil	-

As diferentes rotas sintéticas foram estabelecidas de acordo com o exposto pelos Esquemas 9 e 10, a seguir.



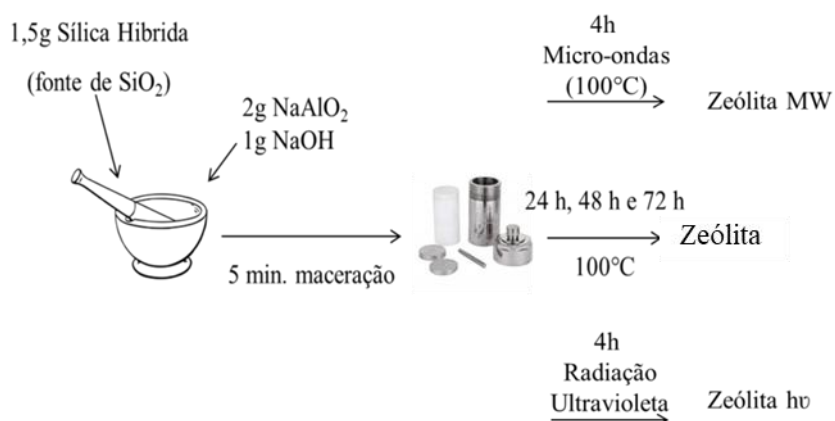
Esquema 9. Ilustração das diferentes rotas sintéticas aplicadas à obtenção das sílicas híbridas. O termo T_{amb} indica a condição de temperatura ambiente.



Esquema 10. Ilustração rota sintética silicato aplicada à obtenção de sílica híbrida.

3.3. Síntese de zeólitas híbridas

As sínteses das zeólitas híbridas foram estabelecidas através de método sem solvente, utilizando condições e proporções de reagentes previamente estudadas por Petkowicz et al.[83]. Em uma típica preparação, sílica, aluminato de sódio e hidróxido de sódio foram adicionados a um almofariz, nas proporções 3:4,1:2. Os materiais foram macerados durante 5 minutos, a fim de garantir a homogeneidade do sistema. Após, as misturas foram transferidas para um reator de Teflon® e mantidas em estufa, sob aquecimento a 100°C, durante 4, 24, 48 e 72 horas. Diferentes fontes de energias foram avaliadas na síntese de zeólitas híbridas, seguindo o mesmo procedimento de preparação descrito anteriormente. As outras fontes estudadas foram radiação micro-ondas e ultravioleta.



Esquema 11. Ilustração da preparação de zeólitas híbridas por método sem solvente, aplicando diferentes tempos e fontes de energia.

Os materiais sintetizados foram identificados de acordo com a sílica empregada, conforme Tabela 3.

Tabela 3. Identificação das zeólitas de acordo com a matéria-prima utilizada.

Sílica Híbrida	Zeólitas
BrA	Z _{Br} A
BrB	Z _{Br} B
BrTS	Z _{Br} TS
BrSil	Z _{Br} Sil
SG _{C8} A	Z _{C8} A
SG _{C8} B	Z _{C8} B
SG _{C8} TS	Z _{C8} TS
SG _{C8} Sil	Z _{C8} Sil

3.4. Caracterização dos materiais híbridos

Diferentes técnicas instrumentais foram empregadas de forma complementar buscando a obtenção de informações associadas a propriedades estruturais, além de possíveis aplicabilidades.

Os padrões de difração de raios X foram obtidos através de difratômetro Siemens D-500 dispondo de goniômetro. O instrumento utiliza um tubo emissor de cobre que emite partículas K-alfa ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). O equipamento foi operado sob tensão de 40 kV e corrente de 5 mA. As medidas de XRD foram estabelecidas por varredura da região $5^\circ > 2\theta > 70^\circ$ usando uma taxa de $0,05^\circ / 2 \text{ s}$.

As análises por espectroscopia de infravermelho em modo Transmissão foram efetuadas em Espectrofotômetro no Infravermelho (FTIR) Shimadzu Prestige-21. As amostras foram prensadas com KBr. As análises por espectroscopia de infravermelho em modo Refletância Total Atenuada (ATR) foram efetuadas em Espectrofotômetro Bruker Alpha FTIR-ATR. As amostras foram depositadas sobre um cristal de ZnSe.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear em estado sólido foram executadas em equipamento Agilent DD2 narrow bore, a frequências de 99,3 MHz para o ^{29}Si , 125 MHz para ^{13}C .

As determinações por Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) foram estabelecidas em potenciostato/galvanostato PARC, modelo 273. Todos os experimentos foram executados em célula de três eletrodos convencional. Os eletrodos com sílica e zeólita ($S=0,152 \text{ cm}^2$) e carbono vítreo ($0,082 \text{ cm}^2$) foram utilizados como eletrodos de trabalho. Os eletrodos de trabalho de sílica e zeólita consistem em um corpo de PVC contendo um disco de grafite, na qual é suportada a pasta de carbono. A pasta de carbono foi preparada misturando grafite de alta pureza (Fisher Scientific) e sílicas ou zeólitas modificadas com organoalcoxissilanos a uma razão de 6:1 (m/m) com algumas gotas de óleo. Ag/AgCl foi usado como eletrodo de referência e fio de platina como eletrodo auxiliar. Todas as medidas foram efetuadas sob atmosfera de argônio. Os experimentos de DPV foram estabelecidos usando dois meios para eletrodos suporte. A solução tampão foi preparada a partir da mistura de ácido acético ($pK_a=4,75$), ácido fosfórico (pK_a 2,14, 7,20 e 12,15) e ácido bórico ($pK_a=9,24, 12,74, 13,80$) 0.1 mol L^{-1} .

As determinações de molhabilidade foram efetuadas em equipamento analisador da forma de gota (Drop Shape Analyser) DSA 100 (Krüss GmbH) equipado com uma câmera de vídeo. Uma gota (3-6 μL) de água deionizada foi depositada sobre as amostras usando uma microseringa e sua imagem foi fotografada. Os valores de WCA (Water Contact Angle) são médias de cinco medidas realizadas em diferentes áreas de cada superfície.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em equipamento TGA Discovery (TA Instruments). Aproximadamente 5,0 mg de amostra foram aquecidos de 25 a 800 °C, sob taxa de aquecimento igual a 10°C/min.

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha D11A no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), usando um comprimento de onda $\lambda = 1,488 \text{ nm}$. O feixe de raios X foi selecionado por um monocromador de silício e colimado por um conjunto de fendas. Amostras secas foram dispostas entre duas fitas Kapton[®] e o feixe de raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo porta-amostras de aço inoxidável. Todas as medidas foram executadas a temperatura ambiente e pó de behenato de prata foi utilizado como padrão de calibração para a distância detector-amostra, inclinação e posição do feixe direto. A transmissão e

correções da radiação de fundo e para as fitas Kapton[®] foram realizadas na imagem 2D antes do processamento seguinte dos dados. A análise dos dados de SAXS foi efetuada utilizando a rotina de avaliação Irena [84] implementada no software Igor Pro (WaveMetrics, Portland, USA) [85]. O ajuste unificado de múltiplos níveis foi utilizado para descrever um ou dois níveis de organização estruturais evidentes nos dados de espalhamentos [86]. Neste método, o espalhamento resultante de cada nível é a soma de uma forma de Guinier exponencial e uma cauda descrita pela Lei das Potências estruturalmente limitada. A equação geral representando qualquer número de níveis pode ser escrita como:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g(i+1)}^2}{3}\right) \left[\frac{(\text{erf}(qR_{gi} / \sqrt{6}))^3}{q} \right]^{Pi} \quad (1)$$

Onde:

n = número de níveis estruturais observados

G_i = pré-fator de Guinier

R_{gi} = raio de giro

B_i = pré-fator específico para o espalhamento correspondente a Lei das Potências, o qual é especificado como decaimento exponencial P.

3.5. Experimentos de adsorção

Em um experimento típico de adsorção, cerca de 25 mg de material foram introduzidos em frascos de polipropileno de 15 mL, contendo 10 mL de soluções aquosas de Hg(II), cujas concentrações iniciais ficaram na faixa de 5 a 500 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. A mistura foi agitada durante 1 h em *shaker* a 350 rpm, sob temperatura ambiente. Concluída esta etapa, a mistura foi centrifugada durante 5 minutos a 2000 rpm, a fim de garantir que todo sólido permanecesse sedimentado. Então, o sobrenadante foi alocado

em outro frasco com a finalidade de que a concentração de mercúrio residual fosse determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS) por meio do equipamento *Flow Injection for Atomic Spectroscopy System* (FIAS 100 – PerkinElmer). Neste sistema, a fonte de radiação empregada é uma lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL). O comprimento de onda foi ajustado para 253,65 nm. Durante as determinações de mercúrio, utilizou-se soluções de HCl 1,0 mol.L⁻¹ e NaBH₄ 0,1 % (m/v), como solução carreadora e solução redutora, respectivamente. Argônio (Ar) foi empregado como gás de arraste, sob fluxo de 60 mL.min⁻¹. Todas as determinações foram efetuadas em absorbância integrada (área do pico).

4. Resultados e discussão

4.1. Estudos exploratórios

Como estudo exploratório, a fim de verificar a viabilidade e aplicabilidade do método, sílicas funcionalizadas com organoalcoxisilano trimetoxi(octil)silano (SG_{C8}) sob diferentes rotas sintéticas (ácida – A; básica – B; *two-steps* – TS; silicato –Sil), foram empregadas como matéria-prima para síntese de zeólitas híbridas, através de método sem qualquer solvente. Inicialmente, sob o tempo reacional de 72 horas, avaliou-se a influência da rota sol-gel sobre a formação da zeólita. A Figura 4 ilustra espectros típicos das amostras de sílicas híbridas em modos de refletância e de transmissão.

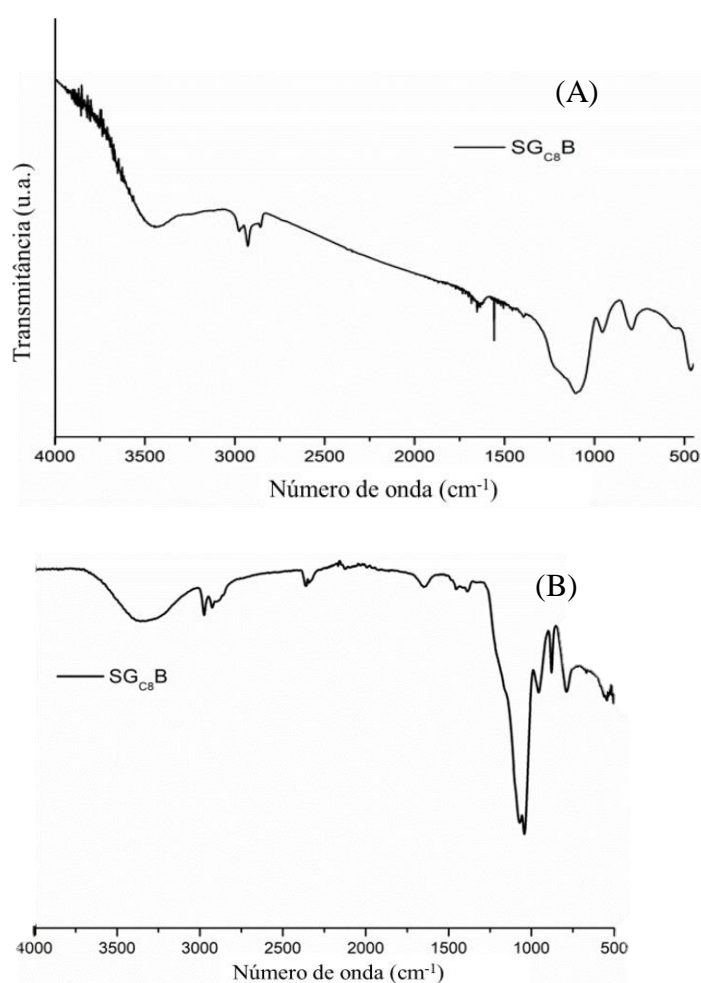


Figura 4. Espectros de infravermelho da sílica híbrida SG_{C8B} nos modos (A) ATR e (B) Transmissão.

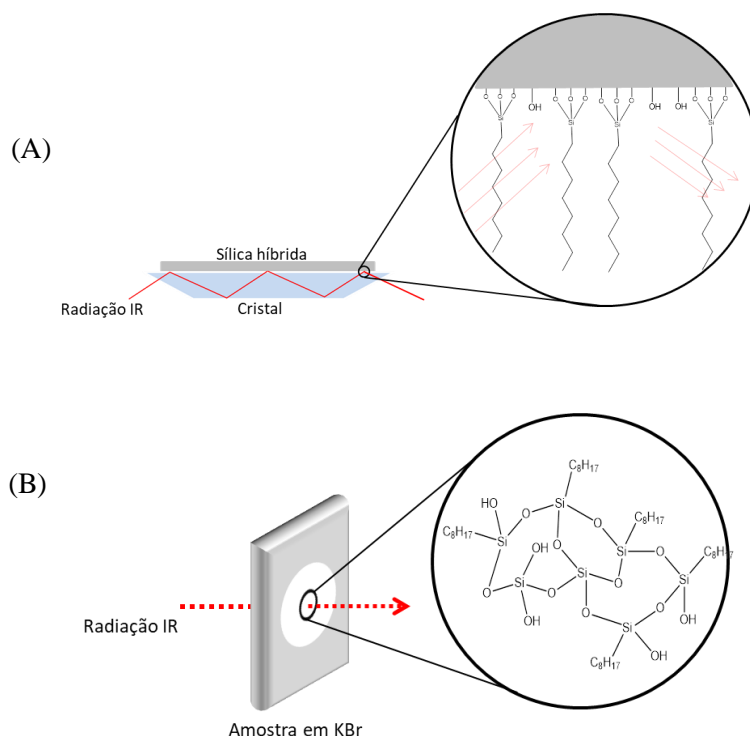
Através de análises por FTIR no modo Transmissão verifica-se a formação de sílica, devido ao surgimento de banda característica a 1080 cm^{-1} , associada ao estiramento assimétrico O-Si(-O) [87], o que é ratificado através de análises de ATR, cuja presença de banda característica a 1080 cm^{-1} é salientada.

As análises de FTIR em ambos os modos possibilitam a verificação de funcionalização, através da identificação de bandas características, conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4. Atribuição de bandas de infravermelho de acordo com o espectro da sílica SG_{C8}B.

Transmissão		Refletância Total Atenuada (ATR)	
Número de onda (cm^{-1})	Atribuição [88,89]	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição [88,89]
3446	Estiramento OH	3359	Estiramento OH
2976	CH ₃ v _{as} (C-H)	2974	CH ₃ v _{as} (C-H)
2927	CH ₂ v _{as} (C-H)	2926	CH ₂ v _{as} (C-H)
2858	CH ₂ v _s (C-H)s	2860	CH ₂ v _s (C-H)
1641	H ₂ O δ(H-O-H)	1652	H ₂ O δ(H-O-H)
1080	Si O Si v _{as} (Si-O)	1455	CH ₂ δ(H-C-H)
		1072	Si O Si v _{as} (Si-O)

Cabe salientar que as informações obtidas pelos modos de transmissão e ATR diferem e complementam-se, conforme ilustra o Esquema 12.



Esquema 12. Ilustração referente à verificação de funcionalização na superfície (A) e no interior e superfície (B) do material sintetizado.

De acordo com as análises por espectroscopia de infravermelho, é possível inferir sobre a funcionalização superficial e interna do material, visto que conforme representado pelo Esquema 12 (A) há a análise química de superfície, com profundidade de penetração de alguns micrometros, enquanto em (B) a radiação trespassa a amostra, proporcionando análise química do *bulk* e da superfície.

Uma vez verificada a formação de sílicas híbridas, pelas diferentes rotas, as mesmas foram utilizadas como matéria-prima para síntese de zeólita pelo método sem de solvente, conforme Esquema 11 (Item 4.3).

A fim de verificar possíveis influências da rota sol-gel sobre a formação das zeólitas, foram efetuadas análises de Difração de Raios X, conforme Figura 5. Escolheu-se a cristalinidade do material formado como a propriedade de avaliação entre os sistemas estudados, a fim de identificar possíveis efeitos da natureza da rota sol-gel sobre o produto formado.

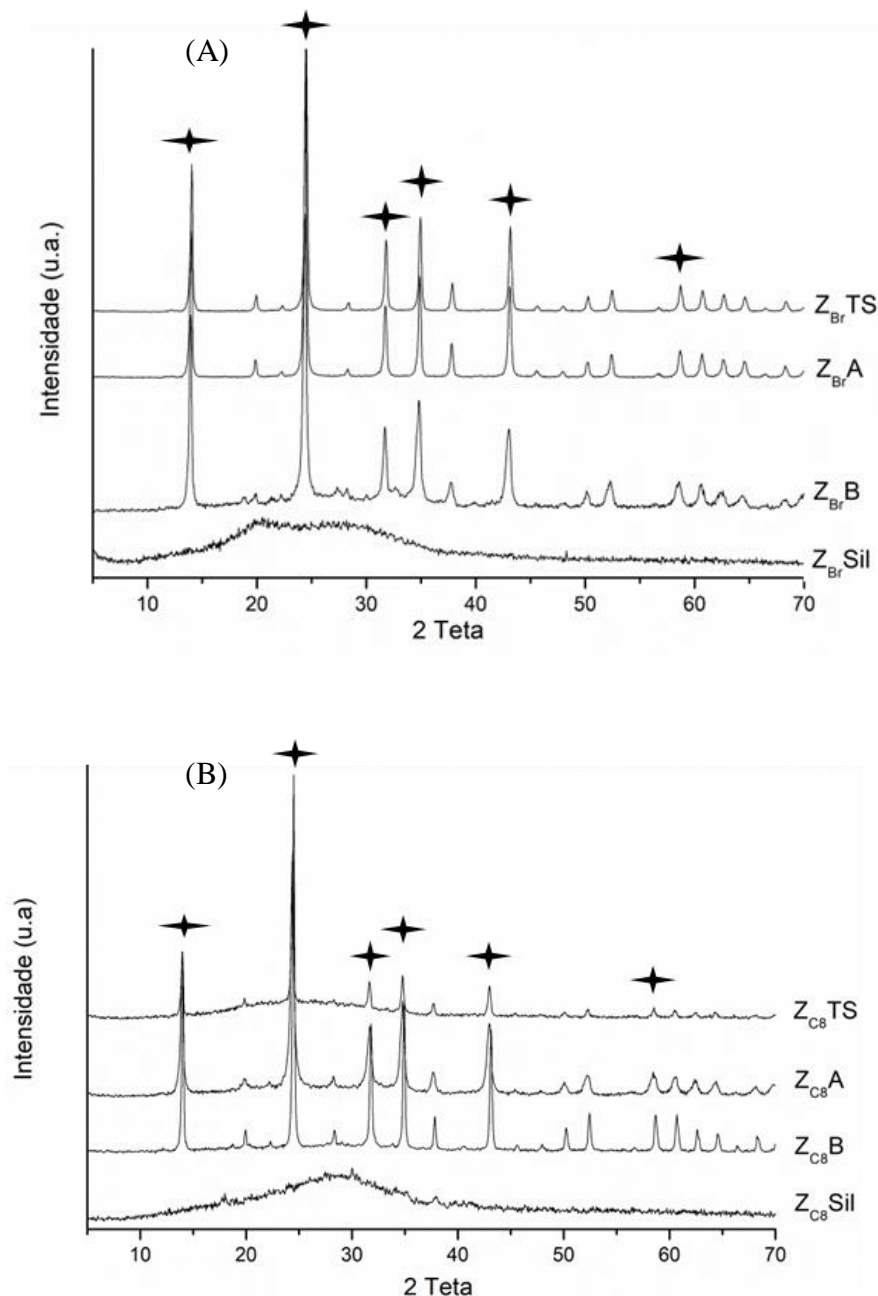


Figura 5. Difratomogramas de produtos obtidos através procedimento descrito no Esquema 3. (A) Zeólitas controle, sem adição de organoalcóxissilano; (B) Zeólitas híbridas. Os picos assinalados foram utilizados para cálculo de teor de cristalinidade.

De acordo com a Figura 5, evidencia-se a possível existência de influência da rota sol-gel sobre o processo de formação de zeólita. Através de análise dos difratogramas identifica-se a formação de zeólitas a partir de sílicas controle e híbridas, sintetizadas através das rotas sol-gel catalisada por ácido, base e rota *two-steps*. Todavia, não há formação zeólita a partir da rota silicato, uma vez que a presença de metasilicato de

sódio, reagente aplicado na síntese da sílica híbrida, tende a formar sílica quartzo[90], inviabilizando a organização.

De acordo com a Figura 5, não se identificam mudanças estruturais nas zeólitas formadas, sendo todas especificadas como Hidroxi-Sodalita. A cristalinidade da zeólita formada é determinada através da soma das áreas dos picos assinalados na Figura 4 em relação à cristalinidade da respectiva zeólita controle, considerada como 100%. Os valores resultantes são apresentados na Tabela 5.

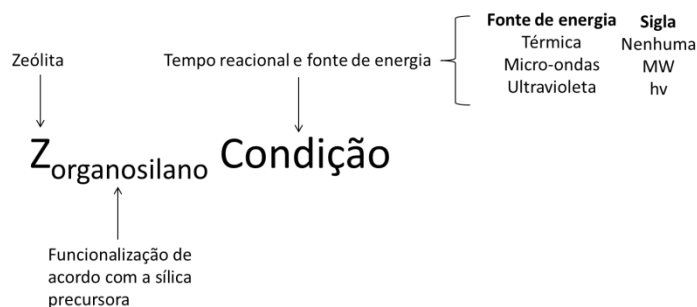
Tabela 5. Cristalinidade percentual das zeólitas controle e híbridas.

2 Teta	Área Integrada							
	Z _{Br} B	Z _{C8} B	Z _{Br} A	Z _{C8} A	Z _{Br} TS	Z _{C8} TS	Z _{Br} Sil	Z _{C8} Sil
14	849	1020	1524	820	1591	348	-	-
24	1661	2022	3505	1788	3440	710	-	-
32	468	795	1000	578	1029	156	-	-
35	683	863	1278	762	1319	244	-	-
43	685	755	1407	664	1387	175	-	-
59	226	287	635	167	640	70	-	-
Soma	4572	5742	9351	4779	9406	1703	0	0
Cristal. (%)	100	125,6	100	51,1	100	18,1	-	-

Dentre as rotas que apresentaram formação de zeólitas, aquela catalisada por base apresentou produto com maior cristalinidade, conforme Tabela 5. Uma possível causa da diminuição da cristalinidade apresentadas pelas zeólitas, cujas respectivas sílicas híbridas foram preparadas por rota ácida e *two-steps* é a estrutura do material de partida. Enquanto sílicas obtidas por rota catalisada por base apresentam-se como grandes partículas esféricas; aquelas sintetizadas por rota catalisada por ácido e/ou rota *two-steps* apresentam-se na forma de placas [91]. Desta forma, poder-se-ia inferir que os possíveis sítios reacionais estejam menos acessíveis nas sílicas funcionalizadas com C8 (SG_{C8}A e SG_{C8}TS), quando comparadas as suas respectivas sílicas sem funcionalização.

Desta forma identificou-se o processo sol-gel por rota catalisada por base como sendo o mais adequado à síntese de zeólitas híbridas. A partir deste momento, todas as

zeólitas provêm de processo sol-gel catalisado por base, logo, a nomenclatura será simplificada de acordo com o Esquema 13.



Esquema 13. Ilustração a respeito da lógica empregada à nomenclatura das zeólitas híbridas sintetizadas.

Uma vez definida a rota empregada em termos de fonte de sílica, diferentes tempos de reação foram investigados a fim de estabelecer aquele no qual a zeólita híbrida sintetizado apresentasse maior teor de cristalinidade. A Figura 6 apresenta os padrões de difratogramas para a zeólita Z_{C8} após diferentes tempos de reação.

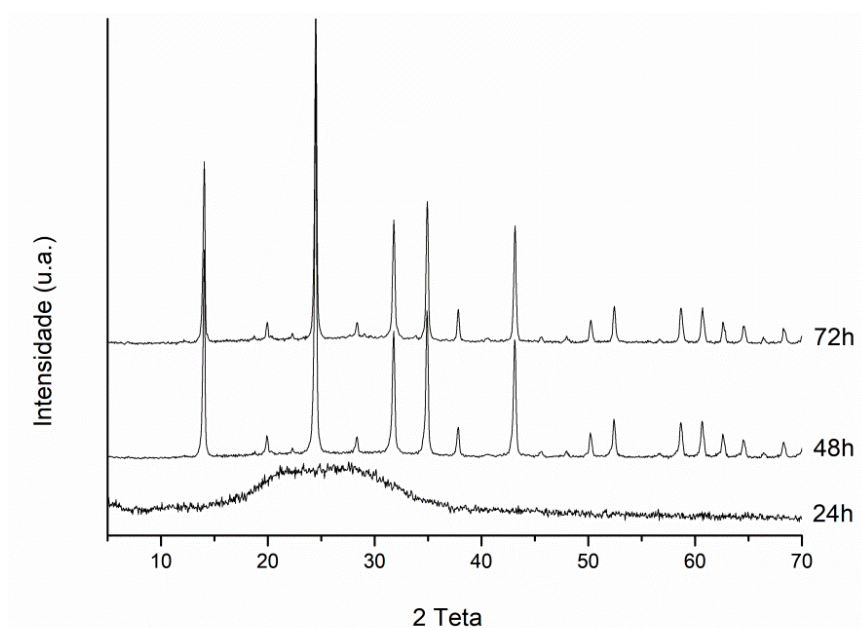


Figura 6. Difratogramas da zeólita Z_{C8} sintetizada após diferentes tempos de reação.

De acordo com a Figura 6, observa-se que a formação da zeólita Z_{C8} apresenta dependência do tempo reacional, sendo inviável, nestas condições, a obtenção do produto em tempos menores do que 24 horas. Através do cálculo de cristalinidade dos

materiais formados, não se observam diferenças significativas entre tempo de 48 e 72 horas, conforme Tabela 6.

Tabela 6. Percentual de cristalinidade da zeólita Z_{C8} a diferentes tempos de reação.

2 Teta	Área Integrada			
	Z_{BrB}	72 (h)	48 (h)	24 (h)
14	849	1020	1133	-
24	1661	2022	2270	-
32	468	795	872	-
35	683	863	941	-
43	685	755	879	-
59	226	287	293	-
Soma	4572	5742	6388	-
Cristalinidade (%)	100	126	140	-

Análises por Espectroscopia de Infravermelho foram estabelecidas a fim de ratificar a formação de zeólita.

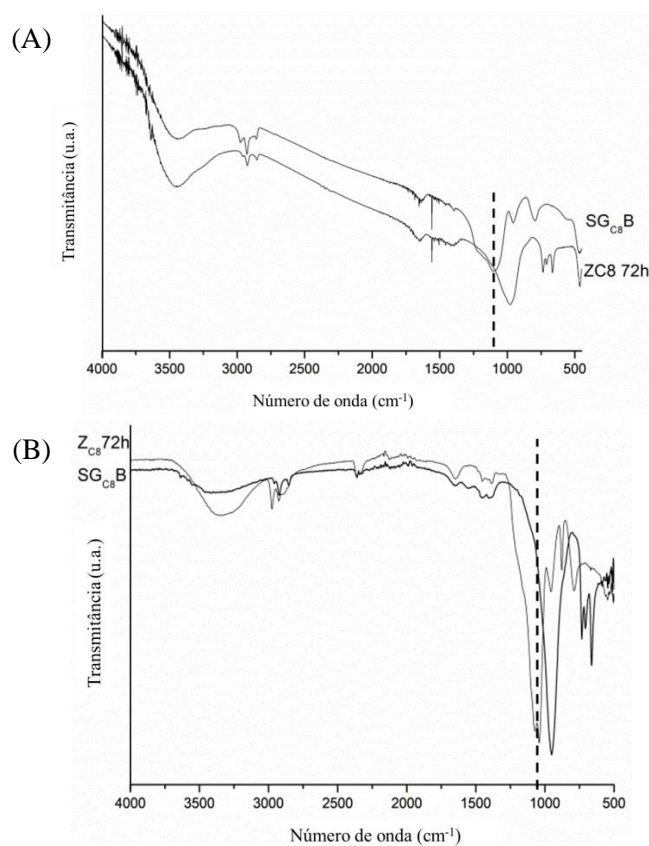


Figura 7. Espectros de Infravermelho por modos Transmissão (A) e ATR (B) da zeólita e a respectiva sílica híbrida precursora.

De acordo com a Figura 5, é possível identificar a formação da zeólita devido ao deslocamento da banda em 1100 cm^{-1} característica da ligação Si-O-Si, para 950 cm^{-1} [1].

A fim de estabelecer as condições reacionais mais adequadas à obtenção da zeólita Z_{C8} , foram empregadas diferentes fontes de energia, como alternativas ao método de aquecimento por condução. As fontes de radiação micro-ondas e ultravioleta foram aplicadas de acordo com as limitações dos equipamentos utilizados, isto é, limitação de tempo de produção de micro-ondas, a fim de garantir o bom funcionamento do magnetron (responsável pela produção de radiação eletromagnética na frequência de micro-ondas), assim como a limitação de energia disponibilizada pela fonte de radiação ultravioleta. A síntese assistida por radiação micro-ondas foi desenvolvida em forno de micro-ondas MARS 6™, utilizando frascos EasyPrep™. O programa de aquecimento utilizado baseou-se em controle por temperatura, sendo especificada como $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, na qual permaneceu durante 4 horas. No que tange à síntese assistida por radiação ultravioleta, a mesma foi estabelecida no interior de caixa preta, dentro da qual a mistura reacional, disposta em frasco de vidro, foi submetida a incidência de radiação ultravioleta emitida por três lâmpadas de vapor de mercúrio (OSRAM Puritec HNS 8W, $\lambda = 254\text{ nm}$)

O tempo de exposição às diferentes fontes foi de 4 horas. A Figura 8 apresenta os difratogramas obtidos para ambas as fontes de energia.

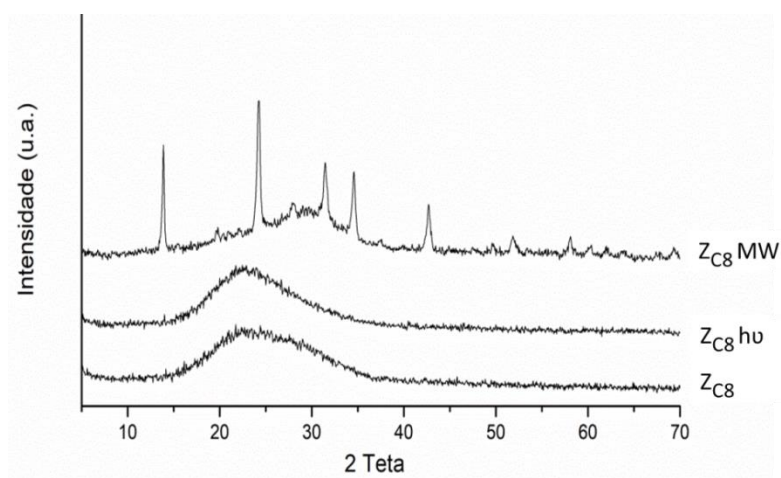


Figura 8. Difratoograma dos materiais obtidos após reação empregando diferentes tipos de radiação.

De acordo com a Figura 8, não há formação de zeólita ao empregarmos radiação ultravioleta (hv). O material formado por síntese empregando radiação micro-ondas (MW) apresenta o mesmo padrão de hidróxi-sodalita, porém com baixa cristalinidade, conforme demonstra Tabela 7.

Tabela 7. Percentual de cristalinidade da zeólita Z_{C8} de acordo com a fonte de energia utilizada.

2 Teta	Área Integrada			
	$Z_{Br}B$	$Z_{C8}B$ MW	$Z_{C8}B$ hv	$Z_{C8}B$
14	849	342	-	-
24	1661	544	-	-
32	468	295	-	-
35	683	239	-	-
43	685	273	-	-
59	226	116	-	-
Soma	4572	1808	-	-
Cristalinidade (%)	100	40	-	-

Entretanto, mesmo com baixa cristalinidade, o emprego de radiação micro-ondas durante 4 horas demonstrou maior eficiência, quando comparado ao análogo condutivo.

Novamente, conforme Figura 9, as análises por Espectroscopia de Infravermelho corroboram com a verificação da formação de zeólita, através do deslocamento da banda em 1080 cm^{-1} para 1000 cm^{-1} [83].

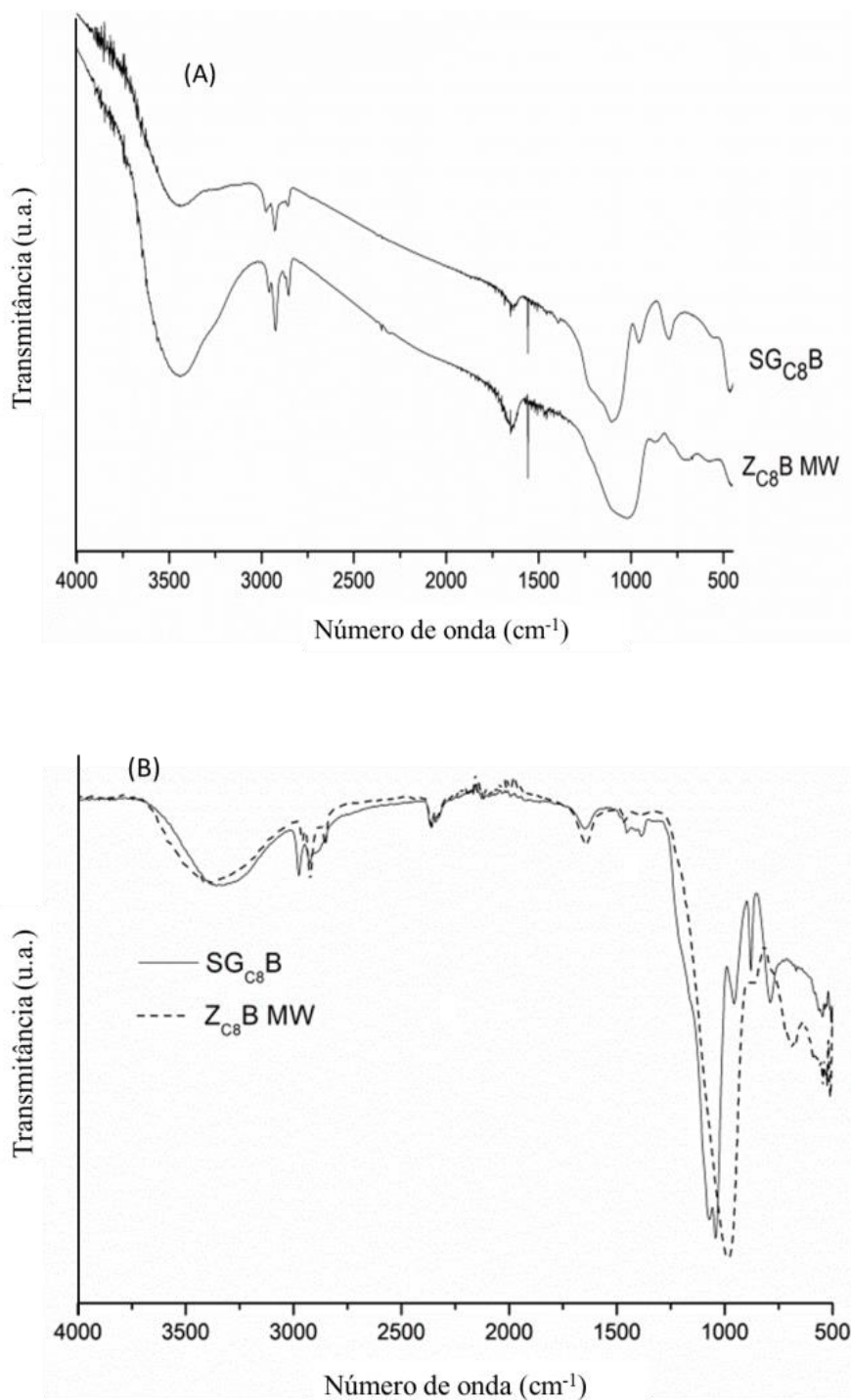


Figura 9. Espectros de Infravermelho por modos Transmissão (A) e ATR (B) da zeólita e a respectiva sílica híbrida precursora.

Ao comparar as Figuras 7 e 9, verifica-se que na última, o deslocamento é ligeiramente menos pronunciado, uma vez que a zeólita produzida apresenta maior teor do material precursor, conforme identificado por análises de Difração de Raios X e cálculos de cristalinidade. Desta forma, para os estudos subsequentes, a síntese

empregando energia térmica foi escolhida como mais adequada para as condições exploradas.

4.2. Influência da natureza da sílica híbrida na obtenção de zeólitas por método sem solvente.

4.2.1. Caracterização estrutural das sílicas híbridas

De acordo com análises por espectroscopia de infravermelho por modos Transmissão e ATR, a síntese das diferentes sílicas híbridas é confirmada pela existência da banda característica de estiramento assimétrico Si–O, a 1100 cm^{-1} . Além desta, as demais bandas associadas estão contempladas na Tabela 3.

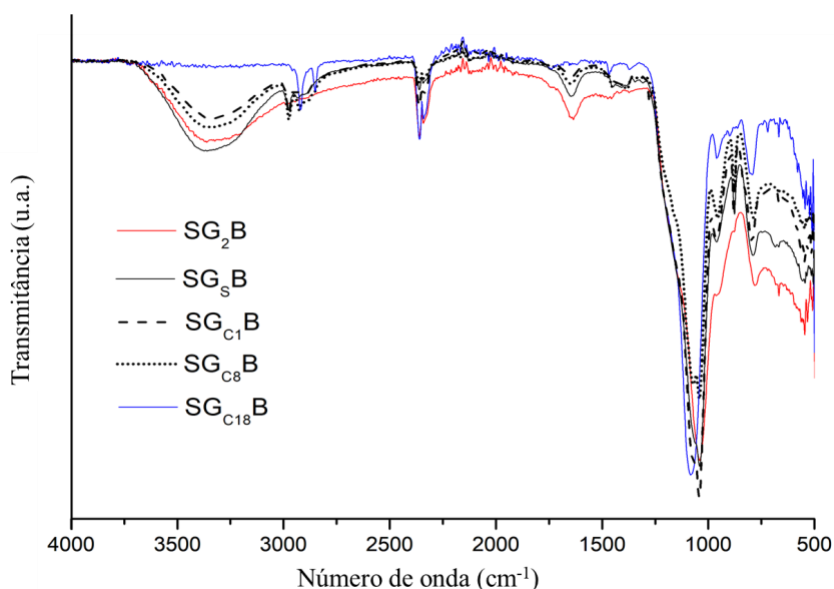


Figura 10. Espectros de infravermelho por modo ATR das sílicas híbridas sintetizadas.

Segundo as análises de ^{29}Si RMN, pode-se identificar, em todas os materiais sintetizados, as estruturas características Q^3 e Q^4 , associados a silanóis isolados e pontes siloxano [92] além das estruturas T^2 e T^3 . De acordo com a Figura 10, evidencia-se o aumento da relação Q^4/Q^3 em sílicas funcionalizadas com C8 e C18, possibilitando inferir sobre a diminuição de sítios silanóis (Q^3). Além disso, para sílicas com maior hidrofobicidade é possível identificar comportamentos distintos das demais, em relação às estruturas T^2 e T^3 , evidenciando a tendência no aumento da contribuição T^2 . Este

comportamento é comumente verificado na presença de funcionalizantes de cadeia extensa [93], sendo associado à capacidade limitada de condensação, devido efeitos estéricos e indutivos.

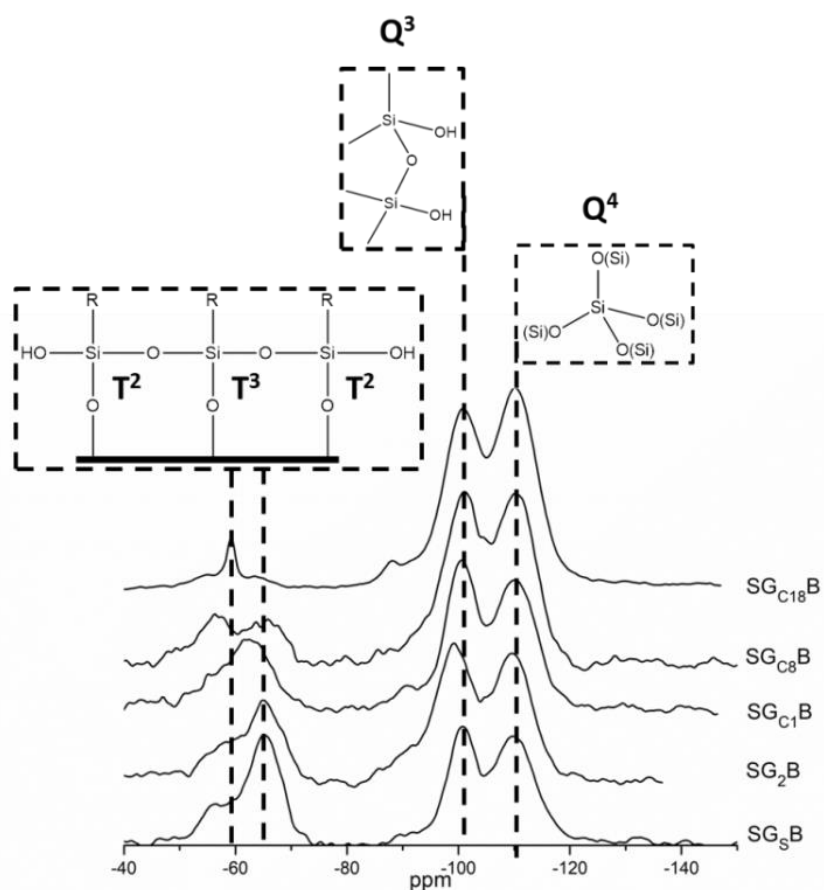


Figura 11. Espectros de RMN de ^{29}Si no estado sólido associados às sílicas híbridas sintetizadas com diferentes organoalcoxissilanos.

De acordo com dados das análises de ^{13}C -RMN no estado sólido, é possível estabelecer as associações dos picos conforme o produto sintetizado (Figura 12).

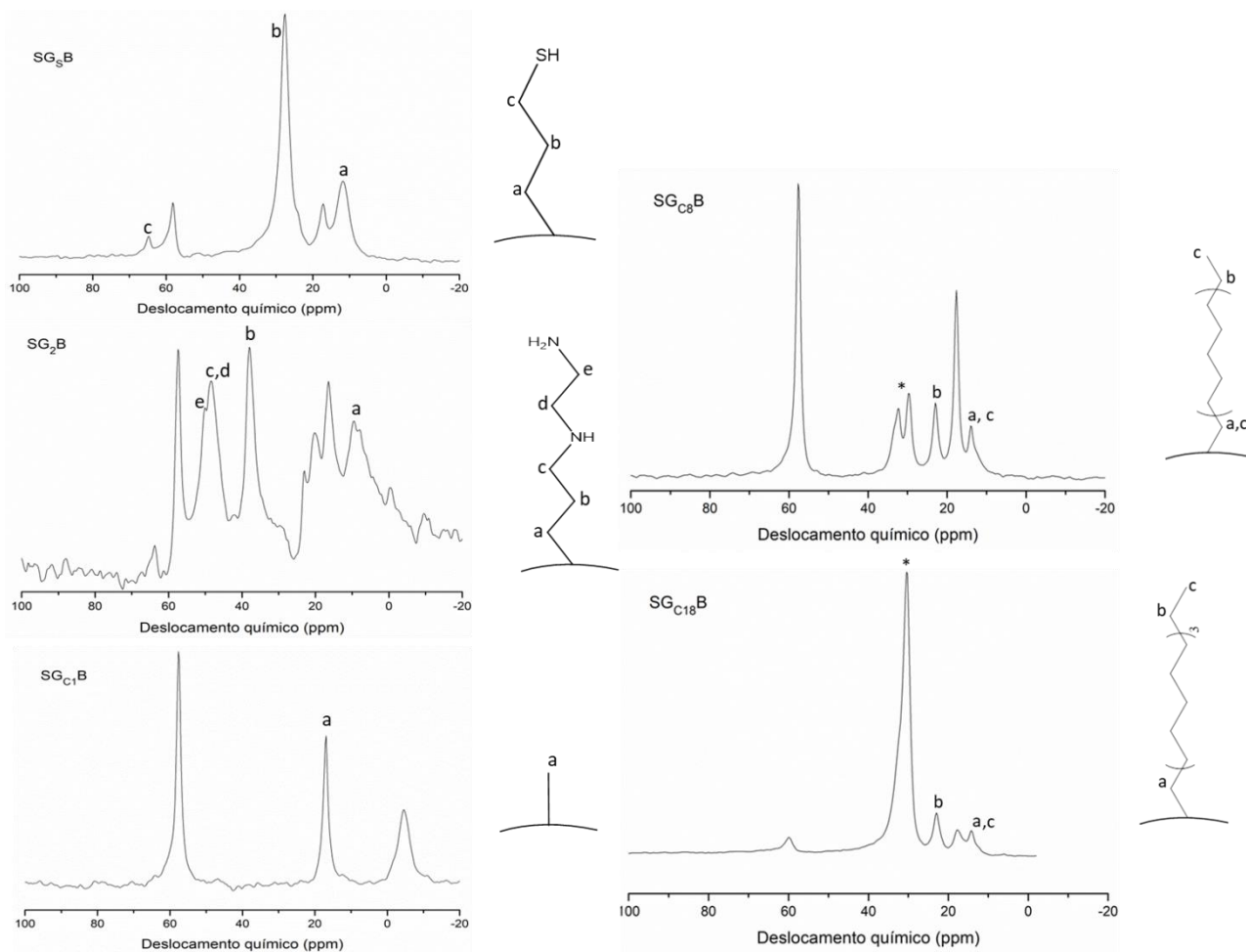


Figura 12. Espectros ^{13}C -RMN no estado sólido, para as sílicas híbridas sintetizadas.

Além dos picos associados às funcionalizações, encontram-se aqueles associados a grupos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ($\delta(\text{CH}_3) = 17$ ppm e $\delta(\text{CH}_2) = 58$ ppm) [94], provenientes da hidrólise incompleta das moléculas de TEOS, precursores de silício.

Além disso, tratando-se dos espectros de ^{13}C -RMN, é possível estabelecer maior compreensão quanto à organização das cadeias C8 e C18 nas sílicas $\text{SG}_{\text{C}8}\text{B}$ e $\text{SG}_{\text{C}18}\text{B}$, respectivamente. A relação existente entre os picos a 32 e 30 ppm, conhecida como conformação *trans-gauche* [10, 11], torna possível determinar se as cadeias alquila apresentam maior ou menor organização, nas conformações *Trans* ou *Gauche*, respectivamente.



Esquema 14. Conformações *gauche* e *trans*.

De acordo com a Figura 12, a ausência de pico a 32 ppm (*Trans*) aliada à elevada intensidade do pico a 30 ppm (*Gauche-Trans*), estabelecem que a cadeia alquila encontra-se extremamente desordenada na sílica híbrida SG_{C18}B, enquanto que para a sílica SG_{C8}B há presença da conformação *Trans*, mas ainda sendo predominante a conformação *Gauche*. Tais observações experimentais corroboram com o método de síntese aplicado, no qual não há uso direcionadores capazes de induzir à conformação cristalina (*Trans*).

4.2.2. Caracterização textural das sílicas híbridas.

Aspectos texturais das sílicas híbridas foram investigados através de análise de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS).

Para cada sílica sintetizada, a organização das partículas em múltiplos níveis, o raio de giro (R_g), estado de organização dos fractais das partículas (P) e a forma destas partículas foram investigados através de aproximações por ajuste unificado, aplicado às regiões de Guinier e da Lei das Potências. A Figura 13 apresenta as curvas experimentais de SAXS e seus melhores ajustes (linhas sólidas).

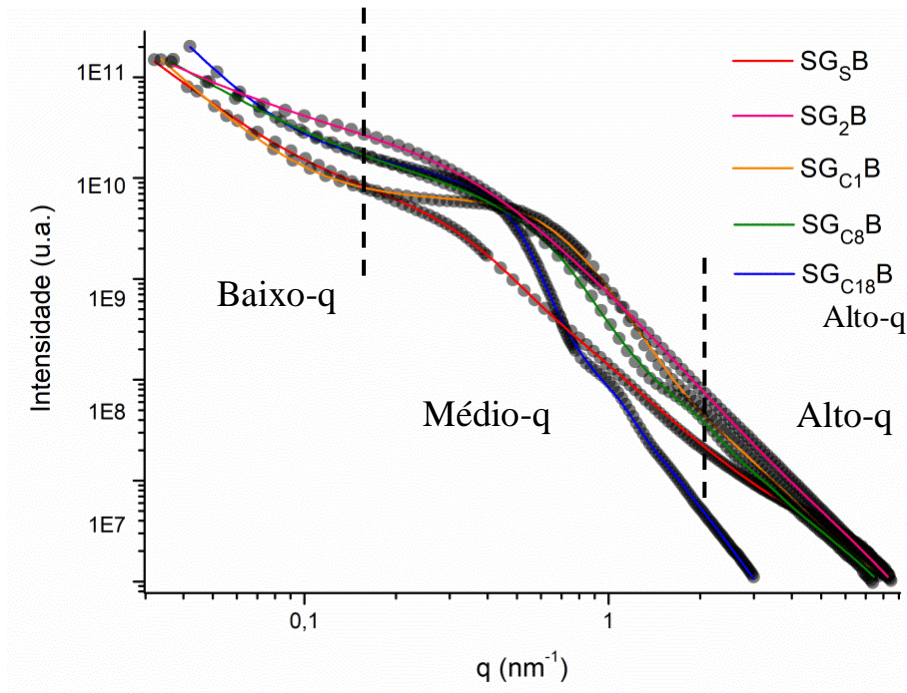


Figura 13. Curvas experimentais de SAXS e respectivos ajustes estabelecidos por modelo UnifiedFit.

De acordo com a Figura 13, os dados de SAXS revelam que as amostras estão arrançadas em múltiplos níveis, de forma polidispersa. Utilizando o modelo de Beaucage [86] é possível estabelecer os múltiplos níveis estruturais das partículas através da Eq. 1 (Sessão 4.3) para ajustar os dados de cada região estrutural. Os resultados das aproximações unificadas aplicadas às curvas de SAXS estão representados pela Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros determinados através de aproximação por modelo UnifiedFit aplicado aos dados experimentais de SAXS.

Amostra	Região Alto-q		Região Médio-q			Região Baixo-q
	Rg_A^3	Rp_A^4	P_M^5	Rg_M	Rp_M	P_B
SG ₅ B	0,6	0,7	3,6	7,5	10	3,1
SG ₂ B	1	1,3	3,7	8,9	11	2,9
SG _{C1} B	0,7	0,9	3	4,7	6	3,2
SG _{C8} B	0,8	1	3,9	8,1	10	2,4
SG _{C18} B	1,3	1,7	4	7	9	3

De acordo com a análise da Região de Alto-q, identifica-se o aumento do tamanho de partícula, conforme o aumento do grupo funcionalizante empregado no processo de síntese. Utilizando a Região de Médio-q para investigar sobre as estruturas organizacionais dos materiais sintetizados, evidencia-se que todas as sílicas híbridas apresentam-se organizadas como fractais de superfície ($3 \leq P_M < 4$), com exceção da sílica SG_{C18}B que apresenta estrutura esférica ($P=4$), caracterizando uma superfície com menor rugosidade, quando comparada às demais.

4.3. Síntese de zeólitas híbridas através de método sem solvente

Após o estabelecimento das condições mais adequadas dentre aquelas estudadas previamente, as sínteses de zeólitas híbridas foram realizadas através de reação em estado sólido envolvendo as sílicas híbridas previamente especificadas. Para cada sílica sintetizada obteve-se a respectiva zeólita híbrida, conforme Tabela 9.

³ Rg é o raio de giro das partículas em cada região: Rg_A na região de alto-q e Rg_M na região de médio-q.

⁴ Rp é o raio da partícula (em nm)

⁵ P é o expoente de decaimento da Lei das Potências, cujo valor é definido como $P_A = 4$ para região de alto-q.

Tabela 9. Identificação das zeólitas de acordo com a sílica híbrida utilizada.

Sílica Híbrida	Zeólitas
SG ₅ B	Z _S
SG ₂ B	Z _{N2}
SG _{C1} B	Z _{C1}
SG _{C8} B	Z _{C8}
SG _{C18} B	Z _{C18}

As sínteses foram estabelecidas aos tempos reacionais de 24, 48 e 72 horas, a fim de investigar a existência de possíveis efeitos dos grupamentos funcionais sobre a formação das zeólitas. A Tabela 10, a seguir, apresenta os resultados de análises de Difração de Raios X para os diferentes sistemas sintetizados.

De acordo com os difratogramas apresentados na Tabela 10, todos os materiais que apresentaram cristalinidade indicaram perfis de difração associados à Sodalita, independente da sílica híbrida utilizada, segundo comparação com padrão de estrutura sodalítica – 948, indicando não haver influência dos organoalcoxissilanos empregados sobre o tipo de estrutura cristalina formada, com exceção das zeólitas sintetizadas a partir de sílica funcionalizada com 3-(Mercaptopropil)trimetoxissilano, cuja estrutura cristalina apresenta uma mudança de organização conforme o tempo de síntese, sendo atribuída a estrutura de zeólita Cancrinita (CAN) às 24 horas de reação e passando à organização de zeólitas Hidroxi-Sodalita, conforme o aumento do tempo de reação, chegando a contribuição majoritária da fase cristalina sodalítica às 72 horas de reação. Ainda, baseado nos resultados exploratórios a respeito de reação sob radiação micro-ondas, previamente obtidos com o sistema SG_{C8}B, tentou-se diminuir o tempo reacional envolvendo a sílica SG_{C18}B, uma vez que dentre os tempos investigados a formação de produto ocorrera apenas às 72 horas de reação.

Através dos difratogramas apresentados na Tabela 10, foram determinados os teores de cristalinidade das zeólitas obtidas, aplicando o procedimento estabelecido na Seção 4.1, por meio da integração dos picos assinalados na Figura 5. A Tabela 11 apresenta os teores de cristalinidade determinados para cada sistema.

Tabela 10. Difratomogramas das diferentes zeólitas híbridas sintetizadas e suas respectivas condições reacionais.

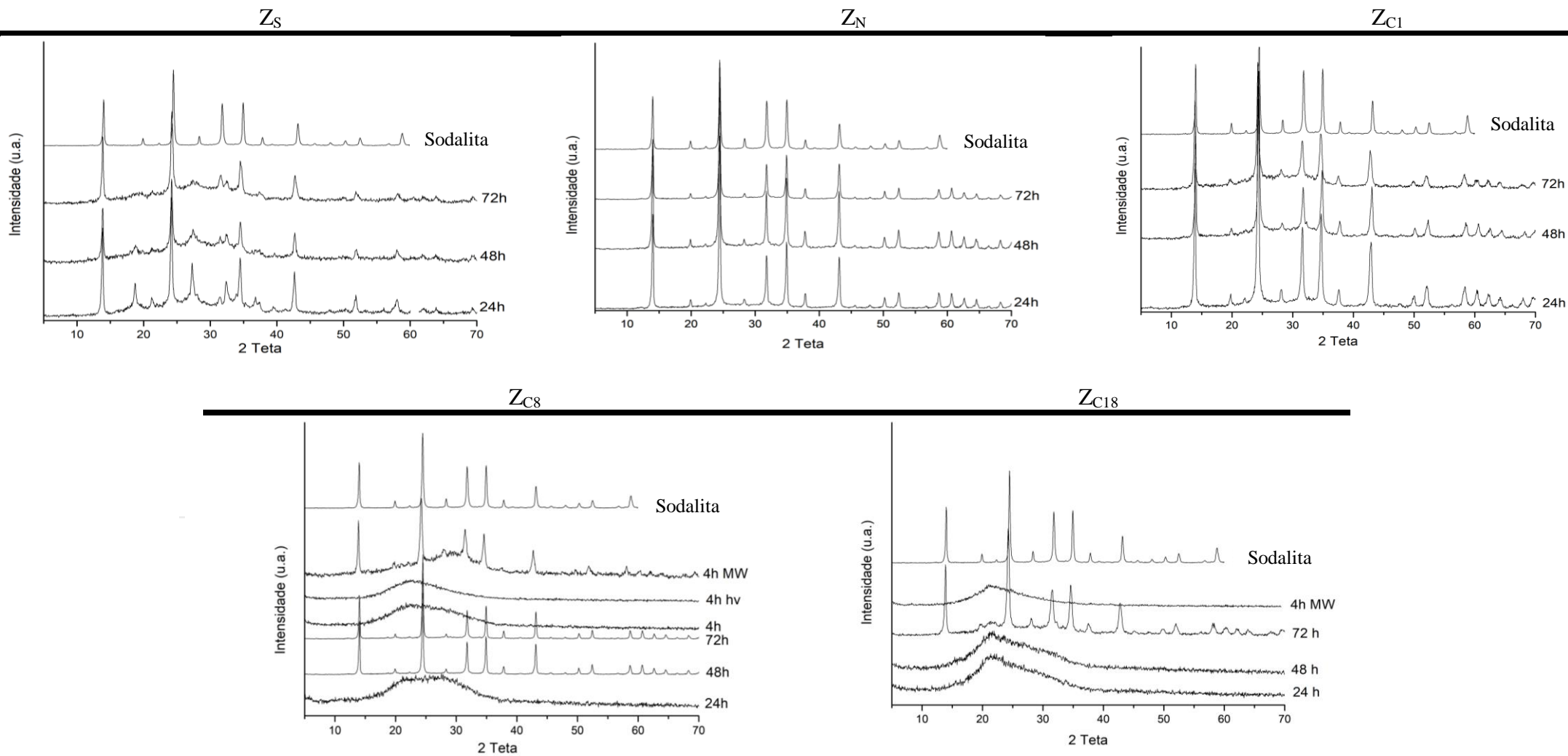


Tabela 11. Teores de cristalinidade das zeólitas híbridas sintetizadas.

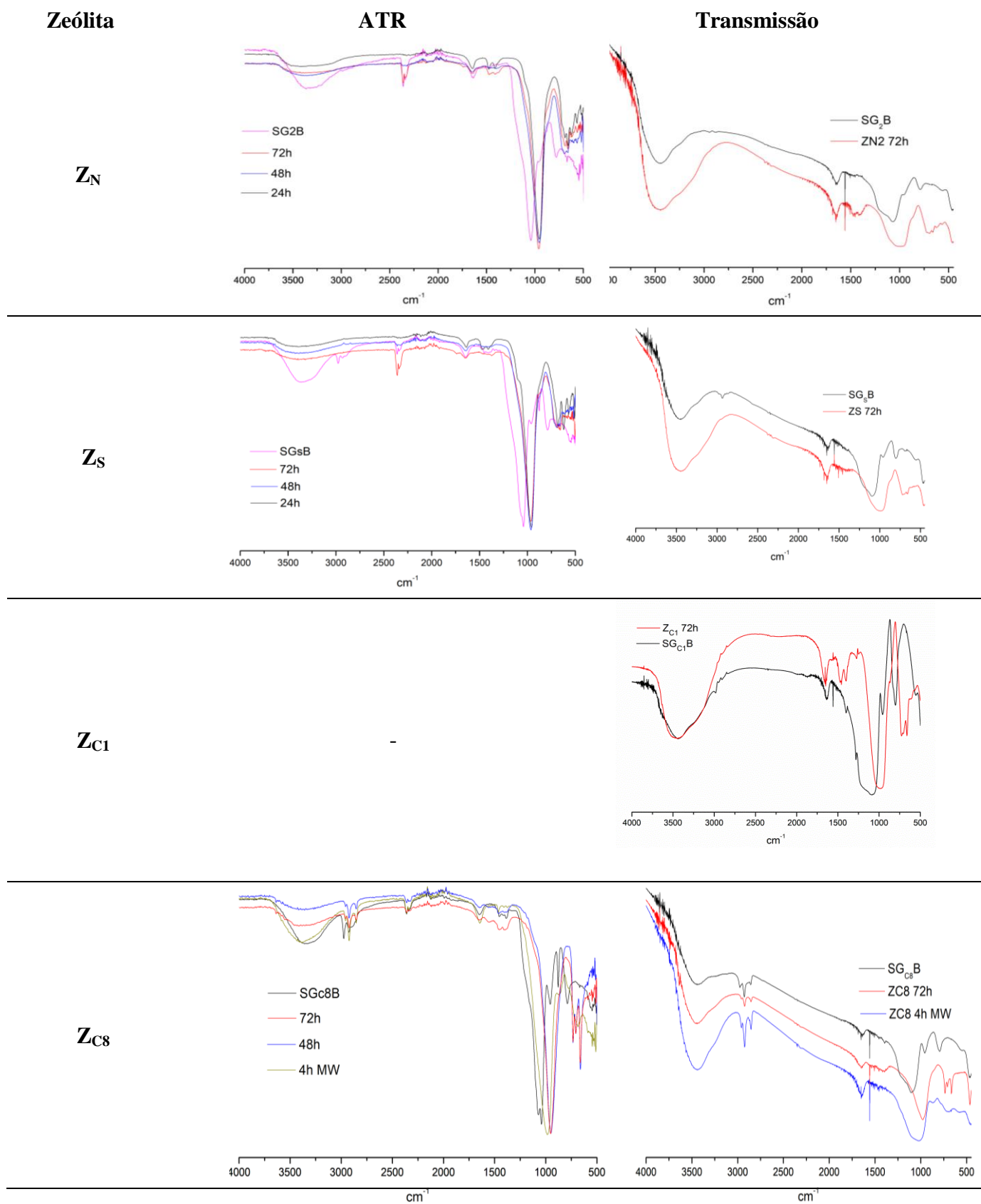
2 Teta	Z _N			Z _S			Z _{C1}			Z _{C8}				Z _{C18}		
	72h	48h	24h	72h	48h	24h	72h	48h	24h	72h	48h	24h	4h MW	72h	48h	24h
14	1133	1001	1139	461	283	-	592	787	991	1020	1133	-	342	342	-	-
24	2338	2130	2111	694	467	-	1155	1540	1949	2022	2270	-	544	544	-	-
32	744	656	728	235	165	-	430	457	695	795	872	-	295	295	-	-
35	886	809	841	313	184	-	526	575	841	863	941	-	239	239	-	-
43	874	794	825	301	205	-	476	543	812	755	879	-	273	273	-	-
59	278	251	270	127	95	-	162	181	256	287	293	-	116	116	-	-
Soma	6253	5641	5915	2131	1400	-	3341	4084	5544	5742	6388	-	1808	1808	-	-
Cristal. (%)	137	123	129	47	31	-	73	89	121	126	140	-	40	40	-	-

De acordo com a Tabela 11, pode-se identificar a ocorrência de produto com maior cristalinidade ao tempo reacional de 24 horas, com exceção das zeólitas Z_{C8} e Z_{C18}, cuja formação de produto cristalino ocorre apenas a 48 e 72 horas, respectivamente. Complementarmente, através das análises de Difração de Raios X, pode-se inferir sobre a existência de influência da funcionalização da sílica híbrida sobre o tempo de formação da zeólita.

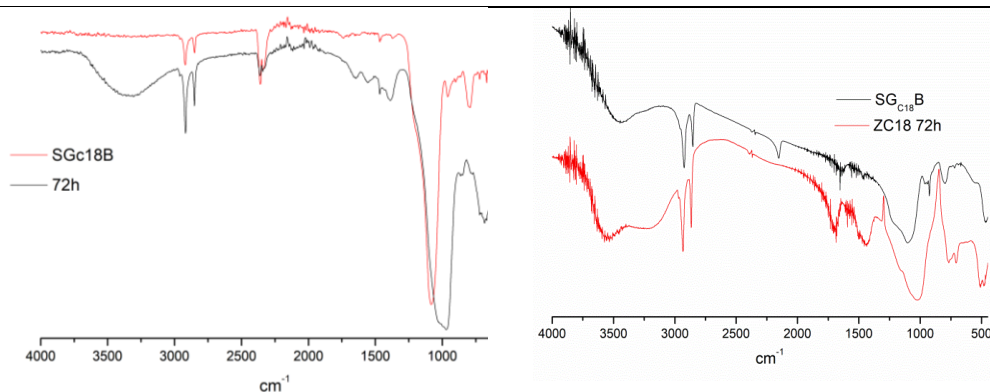
4.3.1. Caracterização estrutural das zeólitas híbridas

De acordo com os resultados de análises de Espectroscopia de Infravermelho por modos Transmissão e ATR, pode-se ratificar a formação das zeólitas híbridas através do deslocamento da banda em 1100 cm⁻¹ característica da ligação Si-O-Si, para 950 cm⁻¹.

Tabela 12. Espectros de infravermelho nos modos ATR e Transmissão dos materiais sintetizados e as respectivas sílicas utilizadas como fonte de Si no método sem solvente.



ZC₁₈



As atribuições de bandas foram estabelecidas de acordo com as frequências especificadas na Tabela 3 (Seção 5.1).

Corroborando com os dados obtidos através de Difração de Raios X e Espectroscopia de Infravermelho, as análises de ²⁹Si RMN em estado sólido possibilitam a verificação da formação do produto de interesse, para todos os sistemas estudados, conforme Figura 14.

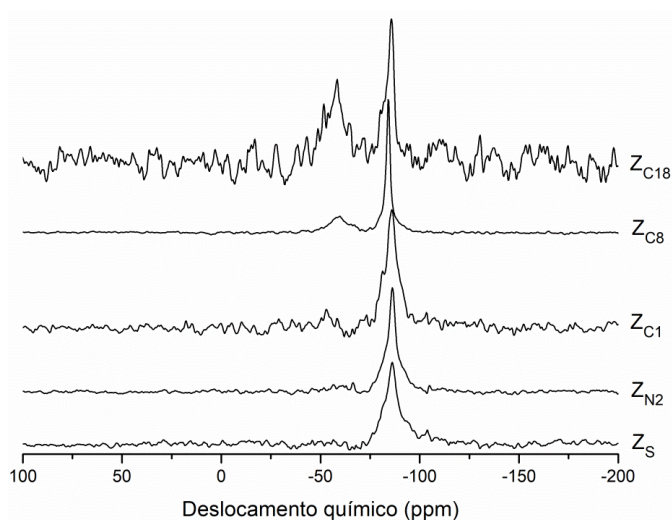


Figura 14. Espectros de ²⁹Si RMN em estado sólido, adquiridos para cada sistema, após 72 horas de reação.

Através da análise de ²⁹Si RMN em estado sólido é possível identificar o desaparecimento dos picos característicos das estruturas de sílica, conforme Figura 11 (Seção 5.2.1) e o surgimento de pico a -85 ppm, característico da unidade Si(4Al), que representa a conexão de SiO₄ com 4 moléculas de AlO₄ através de oxigênio

compartilhados [97]. Por meio dos espectros obtidos por análises de ^{13}C RMN no estado sólido, é possível estabelecer as associações dos picos conforme o produto sintetizado, conforme demonstrado pela Figura 15.

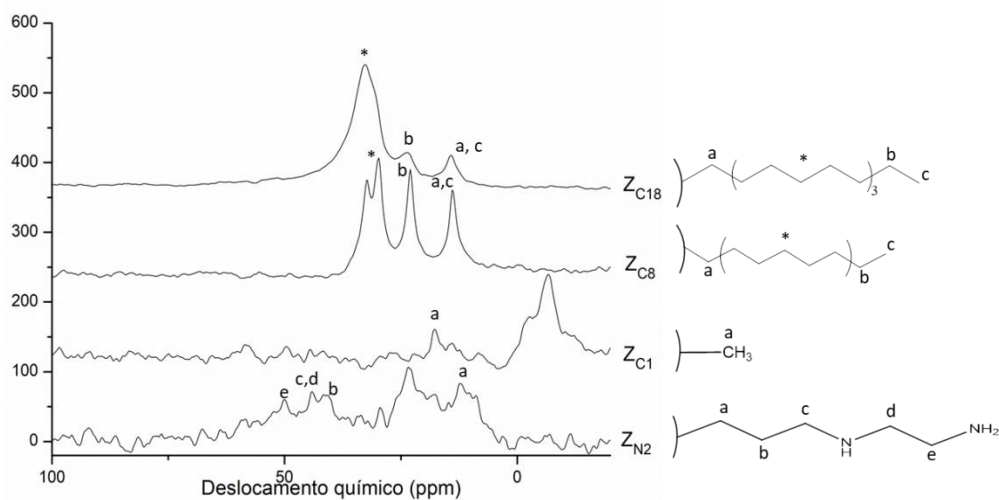


Figura 15. Espectros ^{13}C -RMN no estado sólido, para as zeólitas híbridas sintetizadas.

Segundo a Figura 15, é possível identificar a presença dos grupamentos funcionais conforme as respectivas sílicas híbridas empregadas. Entretanto, não foi possível obter o espectro ^{13}C -RMN relacionado à zeólita sintetizada a partir da sílica híbrida $\text{SG}_{\text{S}}\text{B}$, nas condições de aquisição aplicadas. Além disso, é possível notar que a conformação *Gauche-Trans* identificada na sílica $\text{SG}_{\text{C8}}\text{B}$ foi mantida na respectiva zeólita Z_{C8} , enquanto que no caso zeólita Z_{C18} , houve a organização dos ligantes, assumindo a conformação *Trans*, o que pode ser identificado pela ausência de pico a 30 ppm e surgimento de pico a 32 ppm.

Através de análises de Voltametria de Pulso Diferencial buscou-se verificar a existência das funcionalizações nas zeólitas Z_{S} e Z_{N} , conforme Figuras 16 e 17 a seguir.

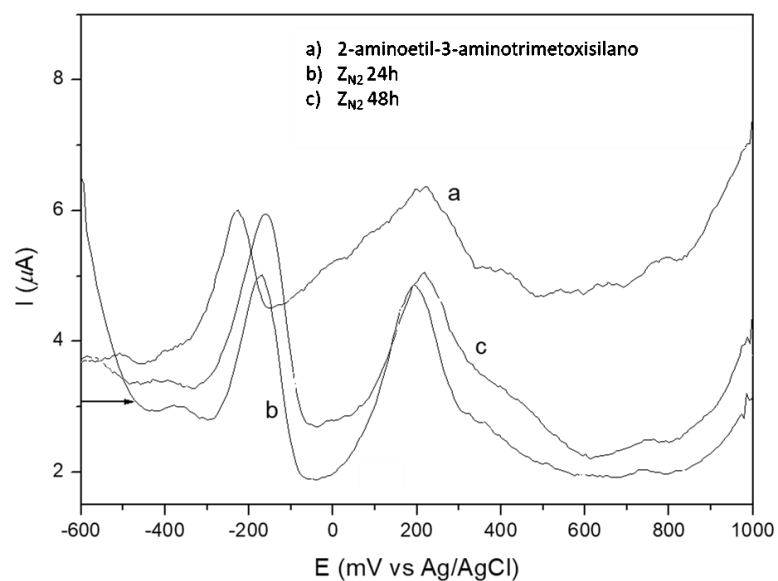


Figura 16. Voltamograma de pulso para (a) [3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoxissilano; Eletrodos modificados com (b) Z_{N_2} 24h e (c) Z_{N_2} 48h. pH- 1. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura anódica.

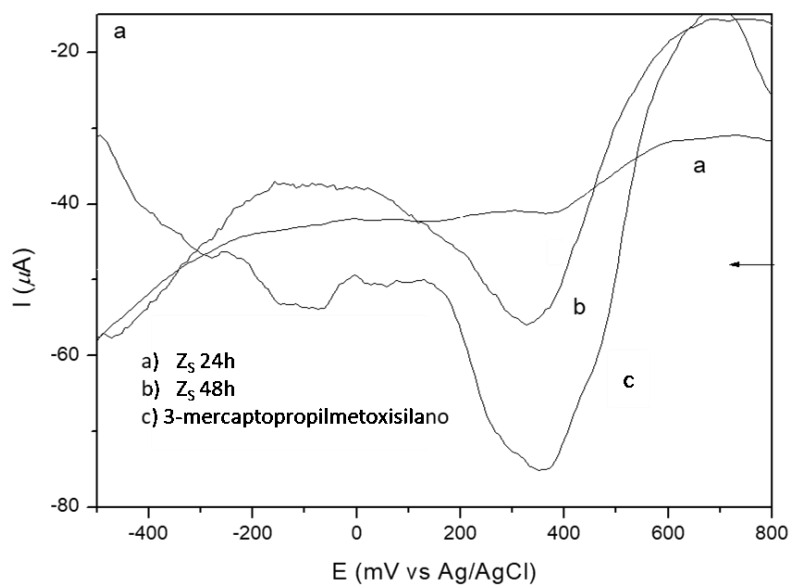


Figura 17. Voltamograma de pulso para eletrodos modificados com (a) Z_S 24h e (b) Z_S 48h e (c) organoalcoxisilano 3-mercapto-propilmetoxissilano. pH- 1. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica.

A Figura 16 ilustra curvas para Z_{N_2} que podem ser comparadas com o perfil da curva do [3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoxissilano em solução. As correntes dos sinais anódicos do organoalcoxisilano são menores em função da área do eletrodo de

trabalho também ser menor. Assim, um tratamento matemático para multiplicar os valores de corrente em cada potencial permitiu certificar que os sinais que aparecem na curva de Z_{N_2} são centrados no organoalcoxisilano, o que possibilita inferir a respeito da existência de funcionalização das zeólitas. De acordo com estudos comparativos entre as curvas corrente *versus* potencial, na varredura catódica, para 3-mercaptopropilmetoxisilano com as curvas dos sistemas para o eletrodo modificado com Z_S (Figura 17), verifica-se que o sinal largo posicionado na faixa de +200 a +400 mV *vs* Ag/AgCl, o que também ocorre no organoalcoxisilano. Desta forma, torna-se possível inferir que há interação entre organoalcoxisilano com o suporte.

4.3.2. Caracterização textural das zeólitas híbridas

Aspectos texturais das zeólitas híbridas foram investigados através de análise de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS). A Figura 16 apresenta as curvas experimentais de SAXS e seus melhores ajustes (linhas sólidas).

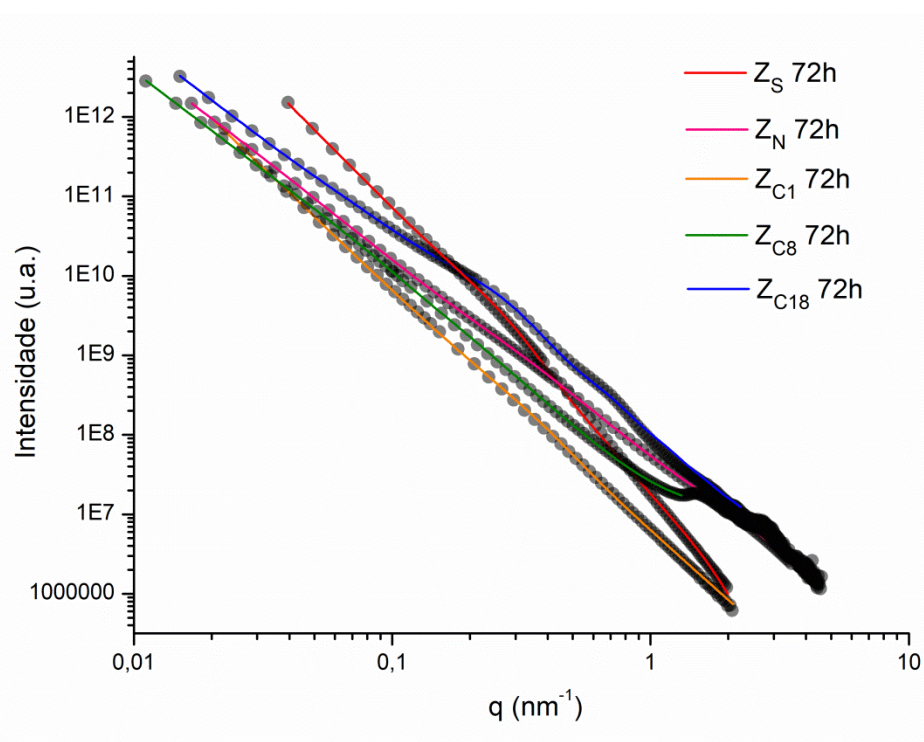


Figura 18. Curvas experimentais de SAXS e respectivos ajustes estabelecidos por modelo UnifiedFit.

Para cada zeólita sintetizada, a organização das partículas em múltiplos níveis, o raio de giro (Rg), estado de organização dos fractais das partículas (P) e a forma destas partículas foram investigados através de aproximações por ajuste unificado, aplicado às regiões de Guinier e da Lei das Potências, conforme Tabela 13.

Tabela 13. Parâmetros determinados através de aproximação por modelo UnifiedFit aplicado aos dados experimentais de SAXS.

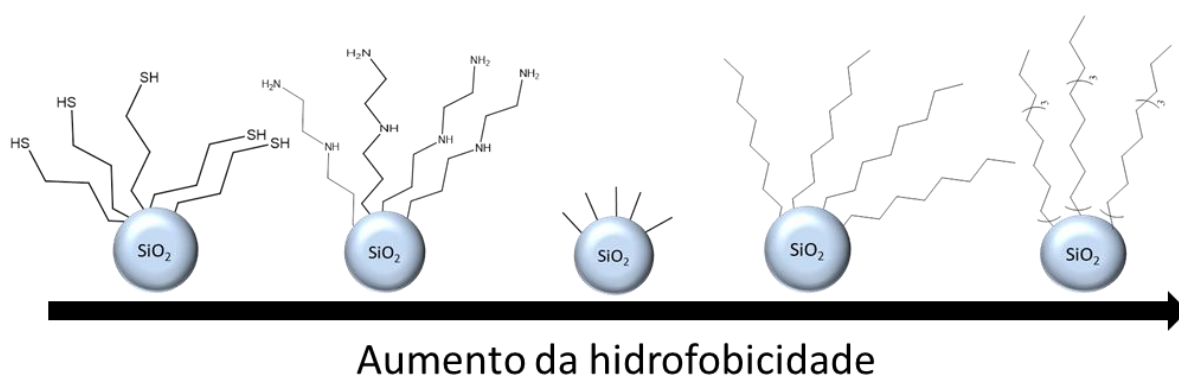
Amostra	Região Alto-q		Região Médio-q			Região Baixo-q
	Rg _A ^a	Rp _A ^b	P _M ^c	Rg _M	Rp _M	P _B
Z _S	1,5	1,9	3,6	8,9	11,4	3,2
Z _{N2}	1,6	2	3,9	12,9	16,6	3,6
Z _{C1}	-	-	3	5,4	7	3,9
Z _{C8}	-	-	4	12,6	16,3	3,3
Z _{C18}	-	-	3,8	13,9	18	3,2

^a Rg é o raio de giro das partículas em cada região: Rg_A na região de alto-q e Rg_M na região de médio-q. ^bRp é o raio da partícula. ^c P é o expoente de decaimento da Lei das Potências, cujo valor é definido como P_A = 4 para região de alto-q.

De acordo com a análise da Região de Médio-q, identifica-se o aumento do tamanho de partícula, conforme o aumento do grupo funcionalizante empregado no processo de síntese. Utilizando a Região de Médio-q para investigar sobre as estruturas organizacionais dos materiais sintetizados, evidencia-se que todas as zeólitas híbridas apresentam-se organizadas como fractais de superfície ($3 \leq P_M < 4$), com exceção da zeólita Z_{C8} que apresenta estrutura esférica (P=4), caracterizando uma superfície com menor rugosidade, quando comparada às demais. De acordo com os valores de Raio de Giro determinados através do modelo unificado aplicado sobre os dados experimentais, identifica-se o aumento do raio da partícula e, conseqüentemente do diâmetro da mesma, conforme o aumento do volume dos grupos empregados na funcionalização da estrutura.

4.4. Influência da hidrofobicidade sobre o tempo de formação da zeólita

A fim de compreender e investigar possíveis influências de características como hidrofobicidade e hidrofilicidade sobre a formação de zeólitas híbridas, sílicas híbridas foram preparadas com diferentes funcionalizações, cujas características variam desde alta hidrofilicidade a alta hidrofobicidade, conforme Esquema 15.



Esquema 15. Sílicas híbridas sintetizadas com uso de organoalcoxissilanos, com diferentes hidrofilicidade e hidrofobicidade.

A tentativa, bem sucedida, de sintetizar sílicas com diferentes afinidades por água, baseou-se na possibilidade de inibir/retardar a reação de formação de zeólitas, assumindo que a mesma ocorra na superfície no material, através da interação entre aluminato e água de hidratação. Portanto, após identificar a síntese de sílicas altamente hidrofílicas e hidrofóbicas, conforme determinado através de análises de ângulo de contato, demonstradas anteriormente, análises por espectroscopia de infravermelho em modo ATR foram estabelecidas a fim de proporcionar melhor entendimento sobre a presença de água e grupos silanois (SiOH) na superfície dos materiais híbridos, conforme a característica dos mesmos.

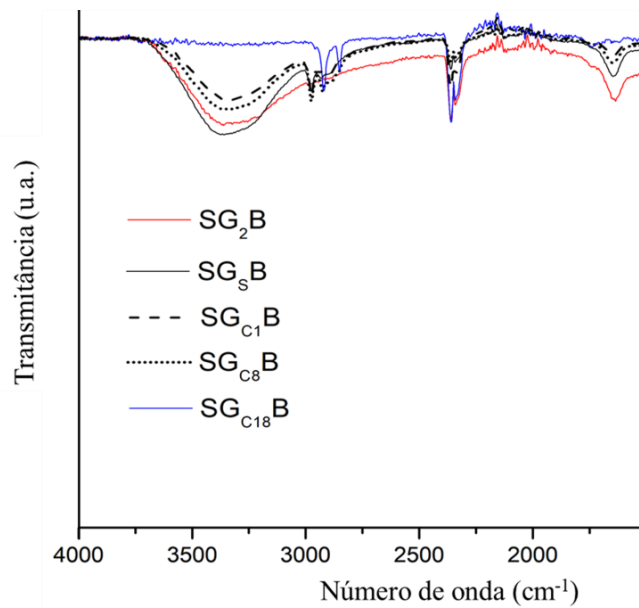


Figura 19. Espectros de infravermelho por modo ATR das sílicas híbridas sintetizadas.

De acordo com os espectros de infravermelho por modo ATR (Figura 19) evidencia-se a existência das bandas em 3360 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , associadas ao estiramento da (Si-)O-H [87], além de moléculas de água adsorvidas [92] e à deformação angular da molécula de $\text{H}_2\text{O}(\delta_{\text{H-O-H}})$ [92], respectivamente. A banda de fraca intensidade em 970 cm^{-1} é associada à deformação angular da ligação O-H dos grupos silanóis. Conforme inferido através de análises por ângulo de contato, o caráter altamente hidrofóbico da sílica híbrida $\text{SG}_{\text{C18}}\text{B}$ é confirmado pela ausência das bandas descritas anteriormente.

Tratamento por deconvolução [88] das bandas presentes nas regiões $700 - 850\text{ cm}^{-1}$ e $850 - 1300\text{ cm}^{-1}$, a partir dos espectros de infravermelho por modo Transmissão (Figura 20), foi estabelecido a fim de auxiliar no entendimento das características dos materiais híbridos.

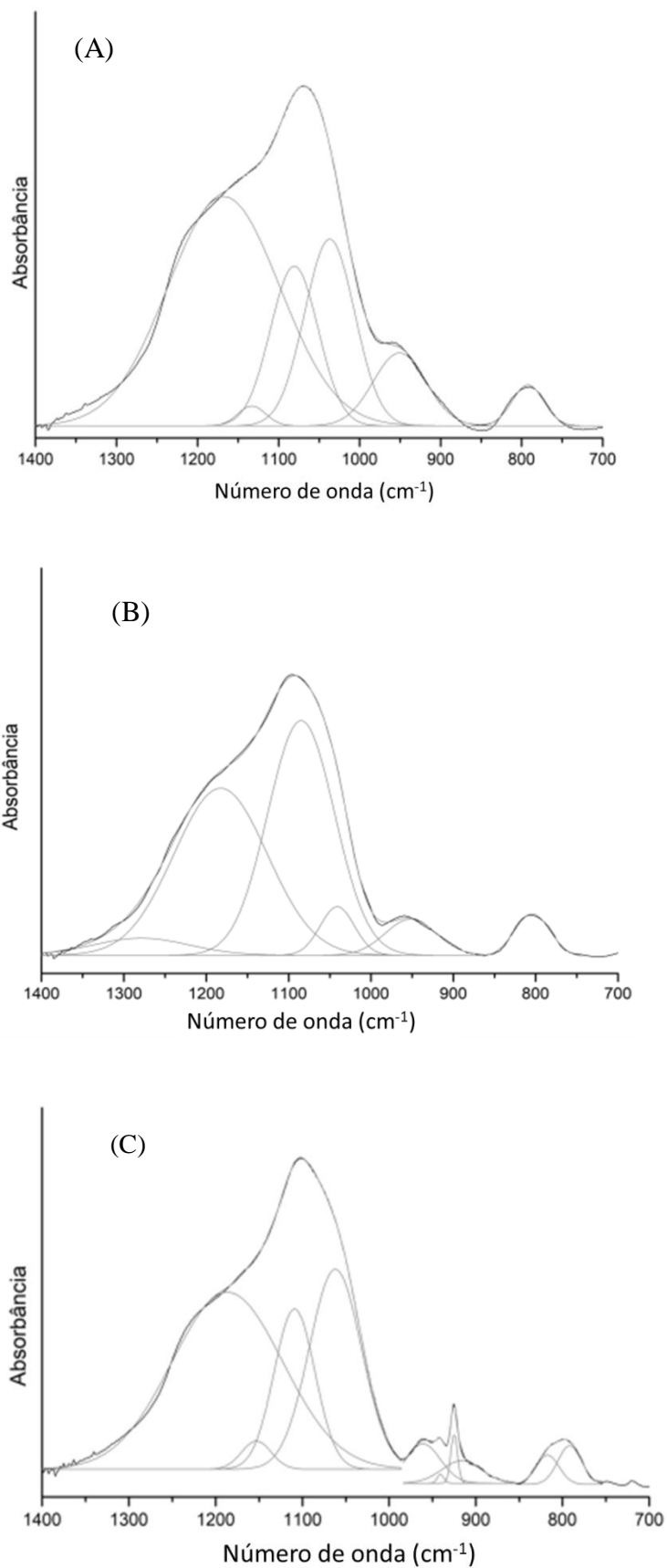


Figura 20. Deconvolução das regiões espectrais $700 - 850 \text{ cm}^{-1}$ e $850 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ para sílicas híbridas: (A) SG_2B , (B) SG_5B e (C) SG_{18}B .

Tabela 14. Deconvolução das regiões 850 – 1400 cm^{-1} e 750 – 850 cm^{-1} do espectro de infravermelho por modo ATR: Posição central das bandas (cm^{-1}) e áreas integradas (A) dos componentes.

	SG ₂ B	SG _S B	SG _{C1} B	SG _{C8} B	SG _{C18} B
Região 850 - 1400 cm^{-1} [7]					
$\nu(\text{Si-O-})$	-	-	-	-	916
Área	-	-	-	-	2,8
$\nu(\text{Si-OH})$	945	952	948	954	941
Área	7,29	7,57	21,3	6,92	0,18
TO6	1060	1041	1042	1048	1062
Área	55,6	6,87	45,3	6,77	33,2
TO4	1138	1085	1085	1092	1109
Área	1,21	64,6	58,2	62,4	20,8
LO4	1178	1183	1146	1108	1153
Área	55,1	64,2	253	1,02	2,65
LO6	1210	1279	1220	1189	1186
Área	11,8	6,69	4,24	60,5	62,3
Região 750 - 850 cm^{-1} [7]					
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	792	804	795	796	792
Área	4,85	6,37	12,1	5,92	2,91
F((O)CH3)	-	-	831	823	817
Área	-	-	5,17	-	2,12

A partir dos dados expostos na Tabela 14, tornou-se possível inferir sobre características das sílicas sintetizadas, tais como porcentagem de anéis de seis ($\%(\text{SiO})_6$) e quatro ($\%(\text{SiO})_4$) membros e hidrofobicidade dos materiais [88]

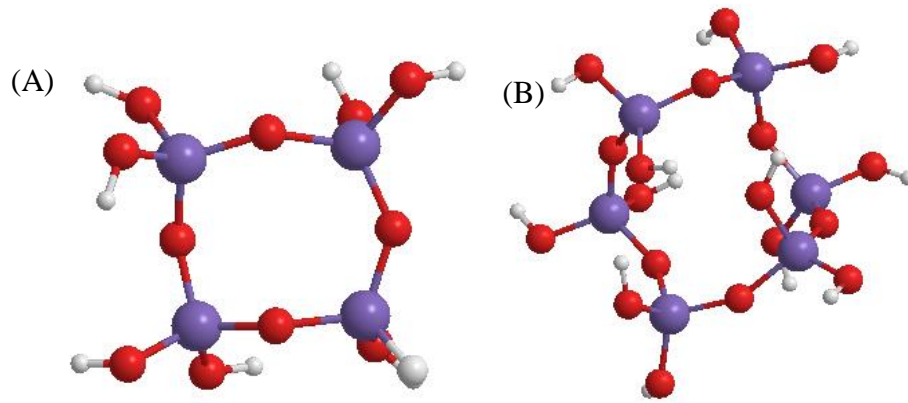


Figura 21. Representação de arranjos cíclicos das unidades estruturais de sílica: (A) anel de quatro membros $(\text{SiO})_4$ e (B) anel de seis membros $(\text{SiO})_6$. Detalhe: átomos de silício (roxo), átomos de oxigênio (vermelho) e átomos de hidrogênio (branco).

As porcentagens das unidades representadas pela Figura 21 são estabelecidas a partir das seguintes equações [88]:

$$\%(\text{SiO})_4 = 100 \times \frac{A(\text{LO4}) + A(\text{TO4})}{A(\text{TO6}) + A(\text{LO6}) + A(\text{TO4}) + A(\text{LO4})} \quad (2)$$

$$\%(\text{SiO})_6 = 100 \times \frac{A(\text{LO6}) + A(\text{TO6})}{A(\text{TO6}) + A(\text{LO6}) + A(\text{TO4}) + A(\text{LO4})} \quad (3)$$

O grau de hidrofobicidade das sílicas SG_{C1B} , SG_{C8B} e SG_{C18B} pode ser inferido através da Equação 4 [88], relacionada ao Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB). As demais sílicas não foram submetidas ao tratamento, devido à baixa intensidade das bandas necessárias para tal.

$$\text{HLB} = \frac{A(\text{Si} - \text{O}^-) + A(\text{Si} - \text{OH})}{A((\text{O})\text{CH}_3) + A((\text{Si})\text{CH}_3)} \quad (4)$$

A Tabela 15 contempla os resultados obtidos através do emprego das Equações 2, 3 e 4.

Tabela 15. Dados de porcentagem de anéis de quatro e seis membros e Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB), para as sílicas híbridas sintetizadas.

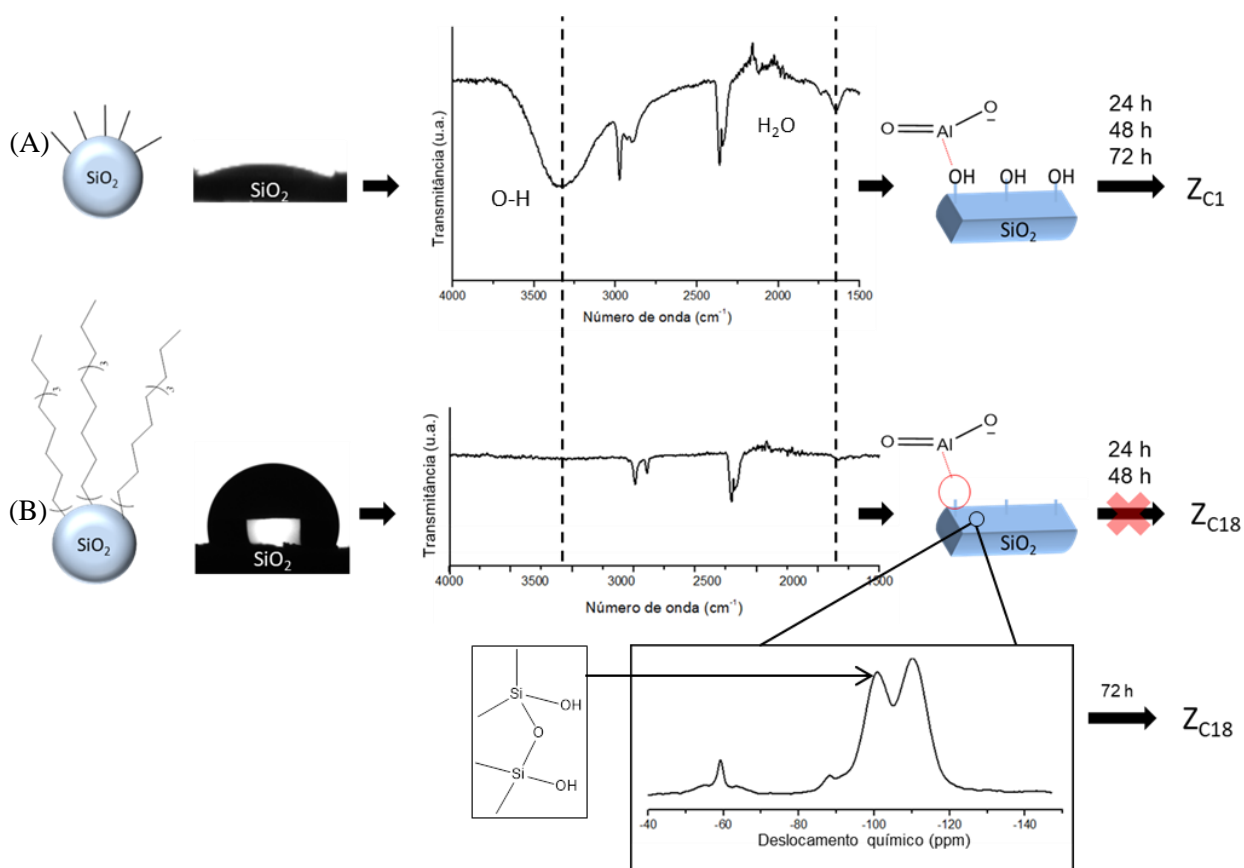
	SG₂B	SG₅B	SG_{C1}B	SG_{C8}B	SG_{C18}B
%SiO ₆	54,5	9,52	13,7	51,5	80,3
%SiO ₄	45,5	90,5	86,3	48,5	19,7
HLB	-	-	4,1	-	1,49

De acordo com a Tabela 15, é possível identificar a tendência dos sistemas assumirem unidades estruturais baseadas em anéis 6 membros, conforme há aumento dos grupos empregados na funcionalização da sílica. Conforme identificado através de análises de Infravermelho por modos Transmissão e ATR (Figura 4), há a ocorrência dos grupos funcionalizantes no interior e na superfície dos materiais. Logo, torna-se plausível a compreensão de que sílicas funcionalizadas com grupos mais volumosos apresentem a tendência em adotar unidades baseadas em anéis de 6 membros, como no caso da sílica híbrida SG_{C18}B, uma vez que seria, possivelmente, espacialmente mais favorável de estabelecer as estruturas básicas. Corroborando com este raciocínio, sílicas funcionalizadas com grupos menos volumosos, como no caso da sílica híbrida SG_{C1}B, apresentam-se majoritariamente organizadas em unidade de anéis de 4 membros. Além do aspecto organizacional, os dados da Tabela 15 corroboram com as observações experimentais a cerca da hidrofobicidade dos materiais, estabelecidas por análises de Ângulo de Contato, indicando o aumento a hidrofobicidade das sílicas híbridas conforme o aumento da cadeia alquil dos grupos funcionalizantes, apontado pela diminuição dos valores de HLB, sendo então verificado que a sílica SG_{C18}B apresenta maior hidrofobicidade do que a sílica SG_{C1}B. O valor de HLB não foi determinado para o sistema SG_{C8}B devido à dificuldade de integração da área da banda a 823 cm⁻¹.

Além das análises de Espectroscopia de Infravermelho (Figura 20), as análises de ²⁹Si-RMN (Figura 11) evidenciam a diminuição da presença de silanóis livres, conforme o aumento da cadeia alquil pertencente ao grupamento funcional presente nas sílicas híbridas, através da aumento da razão Q⁴/Q³. A diminuição da presença de grupos silanóis pode ser associada ao aumento da hidrofobicidade do material [98]. Frente a estes resultados, obtidos por diferentes técnicas, pode-se inferir que há

influência da hidrofobicidade da sílica híbrida sobre a formação da respectiva zeólitas, visto que, com o aumento da hidrofobicidade, há o aumento no tempo de formação da zeólita, conforme Tabela 11. Esta característica, aliada às evidências experimentais, torna-se de extrema importância para a compreensão de possíveis mecanismos de formação de zeólita Sodalita por método sem solvente, uma vez que há modelo aplicado a outras espécies de zeólitas, como por exemplo, zeólita NaA [99], em condições semelhantes, que atribui como etapa fundamental à formação da zeólita, reações de superfície entre sílica e espécies de aluminato. Desta forma, inferindo que a formação de Sodalita ocorra por meio de reações de superfície, é possível propor que este processo é influenciado pela hidrofobicidade da sílica utilizada como precursor, necessitando de maior tempo para ocorrer conforme aumento desta propriedade. Esta influência pode ser melhor compreendida como uma dependência de uma superfície hidratada para que a reação ocorra. Ao comparamos as sílicas híbridas SG_{C1}B e SG_{C18}B, verificamos que o aumento da hidrofobicidade (Tabela 15) do material proporciona menor hidratação da superfície do mesmo, conforme identificado pelo desaparecimento das bandas a 3360 cm⁻¹ e 1630 cm⁻¹, previamente e devidamente atribuídas (Figura 19), e conseqüentemente maior tempo para formação da zeólita. A ocorrência da zeólita, mesmo para aqueles materiais superhidrofóbicos, como a sílica SG_{C18}B, pode ser explicada pela existência de silanóis de superfície, cujo baixo teor não pode ser detectado por Espectroscopia de Infravermelho em modo ATR, mas pode ser identificado por ²⁹Si-RMN, sendo atribuído ao pico de unidade Q³, conforme Esquema 16. Além disso, como forma de identificar se a ocorrência ou não da formação da zeólita nas condições estudadas não estaria sofrendo influência do volume dos grupos, fez-se a comparação entre as sílicas híbridas SG₂B e SG_{C8}B, cujas características estruturais, tais como Raio de Partícula (Tabela 8) iguais 11 nm e 10 nm, respectivamente, estruturas organizacionais (Tabela 15), além da própria extensão da cadeia alquil dos funcionais, proporcionam volumes muito semelhantes. Entretanto, evidenciou-se a necessidade de maior tempo de reação para formação das zeólitas, cuja sílica precursora foi SG_{C8}B (Tabela 11), tornando possível inferir que o volume do funcionalizante não desempenha influência sobre este processo. Além disso, uma característica que segrega as duas sílicas é a hidrofobicidade conforme pode ser verificado de forma simples através de análises de Ângulo de Contato, cujo ângulo θ determinado para SG_{C8}B foi de 108° característico de materiais hidrofóbicos ($\theta > 90^\circ$),

enquanto que para SG₂B o ângulo não pode ser determinado, visto a imediata permeação da gota pelo material, caracterizando-o como altamente hidrofílico.



Esquema 16. Representação da reação de superfície associada à formação de zeólitas, de acordo com a natureza da sílica: (A) hidrofílica, (B) hidrofóbica.

4.5. Potencialidades e limitações de zeólitas híbridas à adsorção de mercúrio

A fim de buscar aplicações aos materiais desenvolvidos, os mesmos foram submetidos a experimentos de adsorção de mercúrio inorgânico, com o intuito de estabelecer suas potencialidades e limitações, frente às sílicas híbridas utilizadas como precursoras. Cabe salientar que a presença de espécies de mercúrio é uma constante preocupação ambiental e de saúde pública, devido à persistência no meio ambiente, bioacumulação e biomagnificação [100]. Devido a este conjunto de propriedades, mercúrio apresenta potencial altamente tóxico a todos os níveis da cadeia trófica, acarretando em graves danos à saúde humana [101–103].

Os resultados comparativos entre zeólita híbrida e respectiva sílica precursora estão representadas na Tabela 16, a seguir.

Tabela 16. Percentuais de remoção de mercúrio após contato com os materiais híbridos sintetizados.

Concentração inicial de Mercúrio [$\mu\text{g L}^{-1}$]	Mercúrio removido (%)							
	SG ₂ B	Z _{N2}	SG _S B	Z _S	SG _{C8} B	Z _{C8}	SG _{C18} B	Z _{C18}
5	100*	85,7	100*	100*	100*	95,1	76,0	76,8
10	100*	84,8	100*	100*	100*	96,3	81,2	62,3
20	99,1	85,8	100*	80,5	99,5	88,2	79,0	60,7
50	95,4	86,9	97,1	76,7	98,6	90,2	75,8	66,7
100	94,8	86,4	99,3	73,2	96,4	68,0	73,4	51,4
500	96,6	90,2	97,3	74,8	98,2	42,7	93,5	33,2

* Foram considerados como 100% de remoção aqueles casos nos quais os valores determinados foram inferiores ao Limite de Detecção instrumental (LD = 0,035 $\mu\text{g L}^{-1}$)

Através dos experimentos de adsorção de mercúrio, pode-se verificar que as zeólitas híbridas apresentam menor eficiência frente suas respectivas sílicas precursoras. Uma possível explicação para este comportamento baseia-se no menor teor de grupos funcionais presentes nas zeólitas em comparação às sílicas. Entretanto, para os limites inferiores das concentrações investigados, as zeólitas apresentaram percentuais de remoção elevados, com exceção de Z_{C18}. Este comportamento pode estar associado à

organização estrutural *Trans* das cadeias alquila no material, segundo identificado por análises de ^{13}C -RMN (Figura 15), podendo ser responsáveis por causar a obstrução dos poros, dificultando a adsorção de mercúrio. Além disso, a hidrofobicidade do material parece apresentar influência direta sobre a eficiência de remoção de mercúrio no presente experimento, o que pode ser justificado à baixa dispersão do material no meio aquoso, revelando perspectivas de aplicações destes materiais em meio não-aquosos, assim como à adsorção de compostos orgânicos, tais como contaminantes emergentes e até mesmo espécies orgânicas de mercúrio, como metilmercúrio, etilmercúrio, entre outras.

Entretanto, mesmo diante da menor eficiência de adsorção de mercúrio, as zeólitas híbridas $Z_{\text{C}8}$ e $Z_{\text{C}18}$ apresentam aplicabilidades devido à possível estabilidade térmica dos grupamentos funcionais quando comparado às respectivas sílicas.

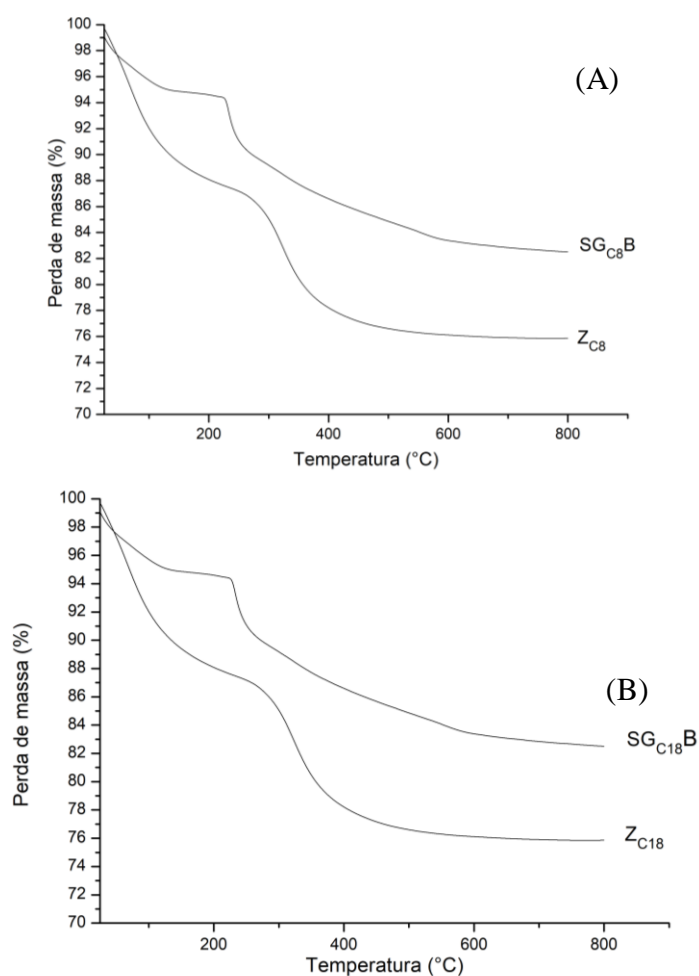


Figura 22. Termogramas das zeólitas híbridas (A) $Z_{\text{C}8}$ e (B) $Z_{\text{C}18}$ e suas respectivas sílicas precursoras.

De acordo com Análises Termogravimétricas (Figura 22), o pico de degradação associado aos grupamentos funcionais sofrem deslocamentos de 230 °C para 325°C e 220 °C para 360 °C, para as zeólitas Z_{C8} e Z_{C18} , respectivamente, expondo o aumento da estabilidade térmica dos grupos devido à incorporação dos mesmos às estruturas dos aluminossilicatos. A existência desta propriedade possibilita a utilização das zeólitas híbridas em condições mais extremas, quando comparado às sílicas precursoras, mantendo as funcionalidades do material. Um exemplo de aplicação pode ser o uso como aditivo em polímeros, através de processo de extrusão, no qual se aplicam altas temperaturas para garantir maior homogeneidade do material extrudado. Além disso, outra aplicação possível a estes materiais híbridos é o desenvolvimento de filtros aplicados à adsorção de mercúrio, para torres de queima de carvão, visto que esta atividade é um dos principais meios de contaminação antropogênica do meio ambiente por mercúrio [104].

5. Conclusão

A cristalinidade das zeólitas híbridas obtidas demonstrou sofrer influência direta da rota sol-gel utilizada para obtenção das sílicas precursoras, indicando a influência da natureza da sílica sobre a formação das respectivas zeólitas. Dentre as rotas sol-gel estudadas, a catalisada por base demonstrou maior aplicabilidade na obtenção das zeólitas híbridas. Ainda, estudos acerca de aspectos morfológicos das sílicas híbridas, como porosidade e área superficial são necessários para investigação da existência destes sobre a cristalinidade das zeólitas híbridas.

As diferentes naturezas químicas das sílicas híbridas, de acordo com o organoalcoxissilano empregado como agente funcionalizante, apresentaram influência sobre o tempo necessário para formação das zeólitas híbridas. Inferiu-se, a partir deste estudo, que o controle da hidrofobicidade do material precursor desempenha efeito determinante sobre o tempo de formação da estrutura cristalina, sendo menor para materiais hidrofílicos e maior para hidrofóbicos. A partir de comparação entre as superfícies das sílicas precursoras, conforme o agente funcionalizante, infere-se sobre a necessidade de água de superfície para que a reação ocorra, sendo evidenciado, nas limitações das técnicas espectroscópicas que, quanto menor o conteúdo de água de superfície, maior o tempo necessário para formação da zeólitas, tornando possível inferir também que a reação de formação das unidades Si-O-Al ocorram, ao início, na superfície do material precursor.

Dentre as fontes de energia alternativas investigadas, apenas a radiação micro-ondas demonstrou aplicabilidade à síntese de zeólitas, reduzindo o tempo de síntese de 48 horas para 4 horas, porém com menor cristalinidade. Tempos maiores sob radiação micro-ondas não foram testados a fim de garantir a integridade do equipamento. No entanto, reações assistidas por micro-ondas por tempos mais longos são necessárias para melhor compreensão a respeito das potencialidades do método.

As diferentes naturezas químicas das sílicas híbridas, de acordo com o organoalcoxissilano empregado como agente funcionalizante, apresentaram influência sobre a capacidade de adsorção de mercúrio inorgânico, apresentada pelas zeólitas híbridas. De acordo com o estudo, o aumento da hidrofobicidade do material adsorvente acarretou na diminuição da eficiência de remoção de mercúrio em meio aquoso. Todavia, estudos em sistemas não aquosos, assim como envolvendo poluentes

orgânicos, tais como fármacos, hidrocarbonetos, compostos organometálicos, entre outros, podem estabelecer maiores aplicações aos sistemas sintetizados, em especial aqueles com alto caráter hidrofóbico.

Em suma, o emprego de sílicas híbridas sintetizadas por método sol-gel como fonte de silício em síntese de zeólitas por método sem solvente se mostrou uma excelente alternativa aos procedimentos de funcionalização pós-síntese, comumente aplicados para obtenção de materiais híbridos, para obtenção de zeólitas híbridas, cuja sinergia entre as propriedades químicas e físicas associadas à zeólita e àquelas inerentes às funcionalizações, propiciou um material híbrido aplicável à adsorção de mercúrio.

REFERÊNCIAS

- [1] United Nations, “RESOLUTION S-19/2”, *Programme Furth. Implement. Agenda 21*, 1997.
- [2] J. A. Linthorst, “An overview: origins and development of green chemistry”, *Found. Chem.*, vol. 12, n° 1, p. 55–68, abr. 2010.
- [3] P. T. Anastas e T. C. Williamson, “Green Chemistry: An Overview”, in *Green Chemistry*, vol. 626, P. T. Anastas e T. C. Williamson, Orgs. Washington, DC: American Chemical Society, 1996, p. 1–17.
- [4] W. Leitner, “Toward benign ends.”, *Science*, vol. 284, p. 1780–1781, 1999.
- [5] P. Tundo *et al.*, “Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, n° 7, p. 1207–1228, jan. 2000.
- [6] P. Anastas e N. Eghbali, “Green Chemistry: Principles and Practice”, *Chem Soc Rev*, vol. 39, n° 1, p. 301–312, 2010.
- [7] P. T. Anastas, “Introduction: Green Chemistry”, *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 6, p. 2167–2168, jun. 2007.
- [8] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, e T. C. Williamson, “Catalysis as a foundational pillar of green chemistry”, *Appl. Catal. Gen.*, vol. 221, n° 1–2, p. 3–13, nov. 2001.
- [9] H. Heinemann, “Technological Applications of Zeolites in Catalysis”, *Catal. Rev.*, vol. 23, n° 1–2, p. 315–328, jan. 1981.
- [10] J. Weitkamp, “Zeolites and catalysis”, *Solid State Ion.*, vol. 131, n° 1–2, p. 175–188, jun. 2000.
- [11] J. . SMITH, “Mineralogical Society Of America Special Paper”, *Struct. Classif. ZEOLITES*, vol. 1, p. 281–290, 1963.
- [12] D. S. Coombs *et al.*, “RECOMMENDED NOMENCLATURE FOR ZEOLITE MINERALS: REPORT OF THE SUBCOMMITTEE ON ZEOLITES OF THE INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION, COMMISSION ON NEW MINERALS AND MINERAL NAMES”, *Can. Mineral.*, p. 36.
- [13] J. Cejka, R. E. Morris, e P. Nachtigall, Orgs., “Front Matter”, in *Catalysis Series*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2017, p. P001–P006.
- [14] E. H. Borai, R. Harjula, L. malinen, e A. Paaanen, “Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, n° 1, p. 416–422, dez. 2009.
- [15] A. Malekpour, M. R. Millani, e M. Kheirkhah, “Synthesis and characterization of a NaA zeolite membrane and its applications for desalination of radioactive solutions”, *Desalination*, vol. 225, n° 1–3, p. 199–208, maio 2008.
- [16] S. C. Larsen, “Nanocrystalline Zeolites and Zeolite Structures: Synthesis, Characterization, and Applications”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 50, p. 18464–18474, dez. 2007.
- [17] C. Karavasili *et al.*, “Comparison of different zeolite framework types as carriers for the oral delivery of the poorly soluble drug indomethacin”, *Int. J. Pharm.*, vol. 528, n° 1–2, p. 76–87, ago. 2017.
- [18] E. Khodaverdi, H. A. Soleimani, F. Mohammadpour, e F. Hadizadeh, “Synthetic Zeolites as Controlled-Release Delivery Systems for Anti-Inflammatory Drugs”, *Chem. Biol. Drug Des.*, vol. 87, n° 6, p. 849–857, jun. 2016.
- [19] J. Yu, “Synthesis of Zeolites”, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 168, Elsevier, 2007, p. 39–103.
- [20] M. L. Mignoni, M. O. de Souza, S. B. C. Pergher, R. F. de Souza, e K. Bernardo-Gusmão, “Nickel oligomerization catalysts heterogenized on zeolites obtained using ionic liquids as templates”, *Appl. Catal. Gen.*, vol. 374, n° 1–2, p. 26–30, fev. 2010.
- [21] R. E. Morris, “Concepts in the ionothermal synthesis of zeolites and metal organic frameworks”, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 174, Elsevier, 2008, p. 33–42.
- [22] Y. Li, L. Li, e J. Yu, “Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry”, *Chem*, vol. 3, n° 6, p. 928–949, dez. 2017.

- [23] T. Abdullahi, Z. Harun, e M. H. D. Othman, “A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process”, *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, n° 8, p. 1827–1840, ago. 2017.
- [24] K. Tanaka e F. Toda, “Solvent-Free Organic Synthesis”, *Chem. Rev.*, vol. 100, n° 3, p. 1025–1074, mar. 2000.
- [25] P. J. Walsh, H. Li, e C. A. de Parrodi, “A Green Chemistry Approach to Asymmetric Catalysis: Solvent-Free and Highly Concentrated Reactions”, *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 6, p. 2503–2545, jun. 2007.
- [26] H. R. Hobbs, “Biocatalysis in Supercritical Fluids, in Fluorous Solvents, and under Solvent-Free Conditions”, p. 35.
- [27] W. Luo *et al.*, “Synthesis of ZSM-5 aggregates made of zeolite nanocrystals through a simple solvent-free method”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 243, p. 112–118, maio 2017.
- [28] X. Chen, X. Meng, e F. Xiao, “Solvent-free synthesis of SAPO-5 zeolite with plate-like morphology in the presence of surfactants”, *Chin. J. Catal.*, vol. 36, n° 6, p. 797–800, jun. 2015.
- [29] X. Wang *et al.*, “Atom-economical synthesis of a high silica CHA zeolite using a solvent-free route”, *Chem. Commun.*, vol. 51, n° 95, p. 16920–16923, 2015.
- [30] L. Zhu *et al.*, “Solvent-free synthesis of titanosilicate zeolites”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 27, p. 14093–14095, 2015.
- [31] L. Ren *et al.*, “Solvent-Free Synthesis of Zeolites from Solid Raw Materials”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 37, p. 15173–15176, set. 2012.
- [32] Y. Jin *et al.*, “Solvent-Free Synthesis of Silicoaluminophosphate Zeolites”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, n° 35, p. 9172–9175, ago. 2013.
- [33] Y. Jin *et al.*, “Solvent-Free Syntheses of Hierarchically Porous Aluminophosphate-Based Zeolites with AEL and AFI Structures”, *Chem. - Eur. J.*, vol. 20, n° 52, p. 17616–17623, dez. 2014.
- [34] S. Cheng *et al.*, “Solvent-Free Synthesis of 1D Cancrinite Zeolite for Unexpectedly Improved Gasoline Selectivity”, *ChemistrySelect*, vol. 3, n° 7, p. 2115–2119, fev. 2018.
- [35] Yucun Cui *et al.*, “Solvent-Free Synthesis of All Silica Beta Zeolite in the Presence of Tetraethylammonium Bromide”, *Crystals*, vol. 8, n° 2, p. 73, fev. 2018.
- [36] Q. Wu *et al.*, “Sustainable Synthesis of Zeolites without Addition of Both Organotemplates and Solvents”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 10, p. 4019–4025, mar. 2014.
- [37] Q. Wu *et al.*, “Solvent-Free Synthesis of Zeolites from Anhydrous Starting Raw Solids”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 3, p. 1052–1055, jan. 2015.
- [38] Q. Wu *et al.*, “Solvent-Free Synthesis of ITQ-12, ITQ-13, and ITQ-17 Zeolites”, *Chin. J. Chem.*, vol. 35, n° 5, p. 572–576, maio 2017.
- [39] X. Zhao, W. Duan, X. Zhang, D. Ji, Y. Zhao, e G. Li, “Insights into the effects of modifying factors on the solvent-free synthesis of FeAPO-5 catalysts towards phenol hydroxylation”, *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 125, n° 2, p. 1055–1070, dez. 2018.
- [40] N. Sheng *et al.*, “Insights of the Crystallization Process of Molecular Sieve AlPO₄-5 Prepared by Solvent-Free Synthesis”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 19, p. 6171–6176, maio 2016.
- [41] H. Li *et al.*, “Graphene Oxide Facilitates Solvent-Free Synthesis of Well-Dispersed, Faceted Zeolite Crystals”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, n° 45, p. 14090–14095, nov. 2017.
- [42] J. Zhang *et al.*, “Solvent-Free Synthesis of Zeolite Crystals Encapsulating Gold-Palladium Nanoparticles for the Selective Oxidation of Bioethanol”, *ChemSusChem*, vol. 8, n° 17, p. 2867–2871, set. 2015.
- [43] S. Cheng *et al.*, “Co-based MOR/ZSM-5 composite zeolites over a solvent-free synthesis strategy for improving gasoline selectivity”, *Fuel*, vol. 223, p. 354–359, jul. 2018.
- [44] Y. Du, B. Feng, Y. Jiang, L. Yuan, K. Huang, e J. Li, “Solvent-Free Synthesis and *n*-Hexadecane Hydroisomerization Performance of SAPO-11 Catalyst: Solvent-Free Synthesis and *n*-Hexadecane Hydroisomerization Performance of SAPO-11 Catalyst”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, n° 22, p. 2599–2606, jun. 2018.
- [45] C. Zhang, S. Li, e S. Bao, “Sustainable Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Rice Husk Ash Without Addition of Solvents”, *Waste Biomass Valorization*, maio 2018.
- [46] B. Mazonde *et al.*, “A solvent-free *in situ* synthesis of a hierarchical Co-based zeolite catalyst and its application to tuning Fischer–Tropsch product selectivity”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, n° 11, p. 2802–2808, 2018.

- [47] Z. Liu *et al.*, “Melting-assisted solvent-free synthesis of hierarchical SAPO-34 with enhanced methanol to olefins (MTO) performance”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, n° 2, p. 423–427, 2018.
- [48] Y. Liu *et al.*, “Synthesis of zeolite P1 from fly ash under solvent-free conditions for ammonium removal from water”, *J. Clean. Prod.*, vol. 202, p. 11–22, nov. 2018.
- [49] R. F. Lobo, S. I. Zones, e M. E. Davis, “Structure-direction in zeolite synthesis”, p. 32.
- [50] A. W. Burton e S. I. Zones, “Organic Molecules in Zeolite Synthesis: Their Preparation and Structure-Directing Effects”, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 168, Elsevier, 2007, p. 137–179.
- [51] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, e A. McNaught, Orgs., “hybrid material”, in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2.1.0., Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.
- [52] S. Han *et al.*, “Lead-Free Hybrid Material with an Exceptional Dielectric Phase Transition Induced by a Chair-to-Boat Conformation Change of the Organic Cation”, *Inorg. Chem.*, vol. 56, n° 21, p. 13078–13085, nov. 2017.
- [53] E. R. Zubarev, J. Xu, A. Sayyad, e J. D. Gibson, “Amphiphilic Gold Nanoparticles with V-Shaped Arms”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 15, p. 4958–4959, abr. 2006.
- [54] H. D. M. Follmann *et al.*, “Hybrid Materials and Nanocomposites as Multifunctional Biomaterials”, *Curr. Pharm. Des.*, vol. 23, n° 26, out. 2017.
- [55] F. Homayoon, H. Faghihian, e F. Torki, “Application of a novel magnetic carbon nanotube adsorbent for removal of mercury from aqueous solutions”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, n° 12, p. 11764–11778, abr. 2017.
- [56] R. Celis, M. C. Hermosín, e J. Cornejo, “Heavy Metal Adsorption by Functionalized Clays”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 21, p. 4593–4599, nov. 2000.
- [57] L. Zhang *et al.*, “Self-Assembled Lipid–Polymer Hybrid Nanoparticles: A Robust Drug Delivery Platform”, *ACS Nano*, vol. 2, n° 8, p. 1696–1702, ago. 2008.
- [58] Ł. Klapiszewski *et al.*, “Kraft lignin/cubic boron nitride hybrid materials as functional components for abrasive tools”, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 122, p. 88–94, fev. 2019.
- [59] T. Zhang, Z. Li, W. Wang, Y. Wang, B. Gao, e Z. Wang, “Enhanced antifouling and antimicrobial thin film nanocomposite membranes with incorporation of Palygorskite/titanium dioxide hybrid material”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 537, p. 1–10, mar. 2019.
- [60] R. Zhang, T. Leiviskä, J. Tanskanen, B. Gao, e Q. Yue, “Utilization of ferric groundwater treatment residuals for inorganic-organic hybrid biosorbent preparation and its use for vanadium removal”, *Chem. Eng. J.*, vol. 361, p. 680–689, abr. 2019.
- [61] K. H. Lim *et al.*, “Mechanistic study of energy dependent scattering and hole-phonon interaction at hybrid polymer composite interfaces for optimized thermoelectric performance”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 164, p. 54–60, maio 2019.
- [62] Y. Wang, X.-Y. Zhang, Y.-L. Luo, F. Xu, Y.-S. Chen, e Y.-Y. Su, “Dual stimuli-responsive Fe₃O₄ graft poly(acrylic acid)-block-poly(2-methacryloyloxyethyl ferrocenecarboxylate) copolymer micromicelles: surface RAFT synthesis, self-assembly and drug release applications”, *J. Nanobiotechnology*, vol. 15, n° 1, dez. 2017.
- [63] T.-M. Wu e M.-S. Chu, “Preparation and characterization of thermoplastic vulcanizate/silica nanocomposites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 98, n° 5, p. 2058–2063, dez. 2005.
- [64] T. Cakir-Omur, R. Gozneli, e Y. Ozkan, “Effects of Silica Coating by Physical Vapor Deposition and Repeated Firing on the Low-Temperature Degradation and Flexural Strength of a Zirconia Ceramic: Silica Coating and Repeated Firing Effects on LTD”, *J. Prosthodont.*, abr. 2017.
- [65] L. W. Jenneskens, H. E. C. Schuurs, D.-J. Simons, e L. Willems, “Molecular mechanisms of adhesion promotion by silane coupling agents in glass bead-reinforced polyamide-6 model composites”, *Composites*, vol. 25, n° 7, p. 504–511, jan. 1994.
- [66] O. H. Lin, H. M. Akil, e Z. A. Mohd Ishak, “Surface-activated nanosilica treated with silane coupling agents/polypropylene composites: Mechanical, morphological, and thermal studies”, *Polym. Compos.*, vol. 32, n° 10, p. 1568–1583, out. 2011.
- [67] F. Pardal, V. Lapinte, e J.-J. Robin, “Modification of silica nanoparticles by grafting of copolymers containing organosilane and fluorine moieties”, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 47, n° 18, p. 4617–4628, set. 2009.
- [68] B. Gao, D. Li, e Q. Lei, “Preparation of high PMMA grafted particle SiO₂ using surface initiated free radical polymerization”, *J. Polym. Res.*, vol. 18, n° 6, p. 1519–1526, nov. 2011.

- [69] S. Kim, E. Kim, S. Kim, e W. Kim, “Surface modification of silica nanoparticles by UV-induced graft polymerization of methyl methacrylate”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 292, n° 1, p. 93–98, dez. 2005.
- [70] A. Bhattacharya, “Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, n° 8, p. 767–814, ago. 2004.
- [71] L. L. Hench e J. K. West, “The sol-gel process”, *Chem. Rev.*, vol. 90, n° 1, p. 33–72, jan. 1990.
- [72] G. Kickelbick, “Hybrid Materials – Past, Present and Future.”, *Hybrid Mater.*, vol. 1, n° 1, jan. 2014.
- [73] A. E. Danks, S. R. Hall, e Z. Schnepp, “The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis”, *Mater. Horiz.*, vol. 3, n° 2, p. 91–112, 2016.
- [74] C. J. Brinker e G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, 1990.
- [75] H. Wang, W. Zhong, Q. Du, Y. Yang, H. Okamoto, e S. Inoue, “Novel Polyimide/Silica Nanohybrids from Water Glass”, *Polym. Bull.*, vol. 51, n° 1, p. 63–68, set. 2003.
- [76] S.-W. Hwang, T.-Y. Kim, e S.-H. Hyun, “Effect of surface modification conditions on the synthesis of mesoporous crack-free silica aerogel monoliths from waterglass via ambient-drying”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 130, n° 1–3, p. 295–302, maio 2010.
- [77] E. R. Essien, O. A. Olaniyi, L. A. Adams, e R. O. Shaibu, “Sol-Gel-Derived Porous Silica: Economic Synthesis and Characterization”, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 11, n° 10, p. 976–981, 2012.
- [78] C. A. Araki, S. M. P. Marcucci, L. S. da Silva, C. H. Maeda, P. A. Arroyo, e G. M. Zanin, “Effects of a combination of lipases immobilised on desilicated and thiol-modified ZSM-5 for the synthesis of ethyl esters from macauba pulp oil in a solvent-free system”, *Appl. Catal. Gen.*, vol. 562, p. 241–249, jul. 2018.
- [79] T. Puspitasari, G. T. M. Kadja, C. L. Radiman, D. Darwis, e R. R. Mukti, “Two-step preparation of amidoxime-functionalized natural zeolites hybrids for the removal of Pb²⁺ ions in aqueous environment”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 216, p. 197–205, set. 2018.
- [80] A. D. Hadigavabar, K. Tabatabaeian, M. A. Zanjanchi, e M. Mamaghani, “Molybdenum anchored onto zeolite beta: an efficient catalyst for the one-pot synthesis of octahydroquinazolinone derivatives under solvent-free conditions”, *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 124, n° 2, p. 857–871, ago. 2018.
- [81] O. Fardmousavi e H. Faghihian, “Thiol-functionalized hierarchical zeolite nanocomposite for adsorption of Hg²⁺ from aqueous solutions”, *Comptes Rendus Chim.*, vol. 17, n° 12, p. 1203–1211, dez. 2014.
- [82] D. I. Petkowicz, S. Canal, P. H. Finger, M. L. Mignoni, e J. H. Z. dos Santos, “Synthesis of hybrid zeolites using a solvent-free method in the presence of different organosilanes”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 241, p. 98–106, mar. 2017.
- [83] D. I. Petkowicz, “UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS”, p. 124.
- [84] J. Ilavsky e P. R. Jemian, “Irena : tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 42, n° 2, p. 347–353, abr. 2009.
- [85] S. R. Kline, “Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 39, n° 6, p. 895–900, dez. 2006.
- [86] G. Beaucage, “Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 28, n° 6, p. 717–728, dez. 1995.
- [87] F. Rubio, J. Rubio, e J. L. Oteo, “A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS).”, *Spectrosc. Lett.*, vol. 31, n° 1, p. 199–219, jan. 1998.
- [88] A. Fidalgo, R. Ciriminna, L. M. Ilharco, e M. Pagliaro, “Role of the Alkyl-Alkoxide Precursor on the Structure and Catalytic Properties of Hybrid Sol-Gel Catalysts”, *Chem. Mater.*, vol. 17, n° 26, p. 6686–6694, dez. 2005.
- [89] R. Brambilla, G. P. Pires, J. H. Z. dos Santos, M. S. L. Miranda, e B. Chornik, “Octadecylsilane-modified silicas prepared by grafting and sol-gel methods”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 156–158, p. 413–420, maio 2007.

- [90] R. M. Mohamed, H. M. Aly, M. F. El-Shahat, e I. A. Ibrahim, “Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 79, n° 1–3, p. 7–12, abr. 2005.
- [91] Jae Chul Ro e J. C. In, “Structures and properties of silica gels prepared by the sol—gel method”, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 130, n° 1, p. 8–17, jun. 1991.
- [92] *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, vol. 93. Elsevier, 1995.
- [93] E. Borovin, “University of Trento - Department of Industrial Engineering”, p. 254.
- [94] G. S. Caravajal, D. E. Leyden, G. R. Quinting, e G. E. Maciel, “Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance”, *Anal. Chem.*, vol. 60, n° 17, p. 1776–1786, set. 1988.
- [95] G. Srinivasan, C. Meyer, N. Welsch, K. Albert, e K. Müller, “Influence of synthetic routes on the conformational order and mobility of C18 and C30 stationary phases”, *J. Chromatogr. A*, vol. 1113, n° 1–2, p. 45–54, abr. 2006.
- [96] K. Kailasam, M. M. Natile, A. Glisenti, e K. Müller, “Fourier transform infrared spectroscopy and solid-state nuclear magnetic resonance studies of octadecyl modified metal oxides obtained from different silane precursors”, *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, n° 12, p. 2345–2354, mar. 2009.
- [97] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak, e G. Engelhardt, “Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution silicon-29 NMR spectroscopy”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, n° 17, p. 4992–4996, ago. 1981.
- [98] I. Protsak, E. Pakhlov, V. Tertykh, Z.-C. Le, e W. Dong, “A New Route for Preparation of Hydrophobic Silica Nanoparticles Using a Mixture of Poly(dimethylsiloxane) and Diethyl Carbonate”, *Polymers*, vol. 10, n° 2, p. 116, jan. 2018.
- [99] Y. Xiao *et al.*, “Mechanism on solvent-free crystallization of NaA zeolite”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 237, p. 201–209, jan. 2017.
- [100] M. S. Bank, E. Chesney, J. P. Shine, A. Maage, e D. B. Senn, “MERCURY BIOACCUMULATION AND TROPHIC TRANSFER IN SYMPATRIC SNAPPER SPECIES FROM THE GULF OF MEXICO”, *Ecol. Appl.*, vol. 17, n° 7, p. 2100–2110, out. 2007.
- [101] F. Zahir, S. J. Rizwi, S. K. Haq, e R. H. Khan, “Low dose mercury toxicity and human health”, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 20, n° 2, p. 351–360, set. 2005.
- [102] J.-D. Park e W. Zheng, “Human Exposure and Health Effects of Inorganic and Elemental Mercury”, *J. Prev. Med. Pub. Health*, vol. 45, n° 6, p. 344–352, nov. 2012.
- [103] B. Fernandes Azevedo *et al.*, “Toxic Effects of Mercury on the Cardiovascular and Central Nervous Systems”, *J. Biomed. Biotechnol.*, vol. 2012, p. 1–11, 2012.
- [104] A. Napier e J. P. Hart, “Voltammetric and amperometric studies of selected thiols and dimethyldisulfide using a screen-printed carbon electrode modified with cobalt phthalocyanine: Studies towards a gas sensor”, *Electroanalysis*, vol. 8, n° 11, p. 1006–1013, nov. 1996.