

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

***Síntese, caracterização e estudo das propriedades adsorventes
do xerogel p-anisidinapropilsílica.***

Dissertação de Mestrado

Leonardo Franken
Químico Industrial (UFRGS)

Porto Alegre (RS), 2003.

O presente trabalho foi realizado entre setembro de 2001 e setembro de 2003, no instituto de química da UFRGS, sob orientação do professor Doutor Edilson Valmir Benvenuti, inteiramente pelo autor, salvo eventuais colaborações devidamente referenciadas.

Leonardo Franken

Agradecimentos

Ao Professor **Edilson Valmir Benvenuti**, pelo incentivo, ensinamentos e amizade desde a época em que era seu aluno de iniciação científica.

Aos professores, **Tania Maria Haas Costa** e **Elina Bastos Caramão** pela colaboração no trabalho.

Aos colegas de laboratório, em especial ao aluno de iniciação científica **Cristiano Moreira** pela ajuda no laboratório.

As minhas amigas **Lisiane** e **Patrícia** pelo companheirismo e ajuda nas técnicas analíticas.

A **Engefiltros**, pelo tempo cedido para execução do curso de pós-graduação.

Aos meus **Pais, Irmãos e Avós** pelo incentivo aos estudos.

À minha esposa **Claucia** por todo o amor e carinho que me deram forças para vencer mais este passo da minha caminhada.

Trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na Dissertação

1. Apresentação de trabalho no VIII Encontro de Química da Região Sul - Sociedade Brasileira de Química.
Título do Trabalho: “ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA FASE ESTACIONÁRIA SÍLICA P-ANISIDINA SINTETIZADA PELA TÉCNICA DE SOL GEL”.
Período: 08 a 10 novembro de 2000
Instituição: SBQ Sociedade Brasileira de Química
Local: Unisc – Santa Cruz do Sul - RS
2. Apresentação de trabalho no XI Encontro de Química da Região Sul - Sociedade Brasileira de Química.
Título do Trabalho: “ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA FASE ESTACIONÁRIA SÍLICA P-ANISIDINA SINTETIZADA PELA TÉCNICA DE SOL GEL”.
Período: 07 a 09 novembro de 2001
Instituição: SBQ Sociedade Brasileira de Química
Local: Universidade Estadual de Londrina - Londrina/PR
3. F.A. Pavan, L. Franken, CA Moreira, Y Gushikem, TMH Costa, EV Benvenutti, **Synthesis of a Thermally Stable Silica/p-Anisidine Sol-Gel.** *Journal of Colloid and Interf. Sci.* **2001, 241, 413-416.**
4. L. Franken, L.S. Santos, E.B. Caramão, TMH Costa, EV Benvenutti **Xerogel p-Anisidinapropilsilica. Estudo da Estabilidade Térmica e Resistência a Lixiviação de solventes orgânicos.** *Química Nova.* **2002, 25 (4) 563-6.**

Síntese, caracterização e estudo das propriedades adsorventes do xerogel *p*-anisidinapropilsílica.**Autor: Leonardo Franken****Orientador: Doutor Edilson V. Benvenuti.****SINOPSE**

Neste trabalho foram estudadas a síntese, a caracterização, a estabilidade térmica e as propriedades adsorventes de um novo xerogel híbrido, *p*-anisidinapropilsílica. O material foi sintetizado a partir do método sol-gel utilizando como precursor orgânico a *p*-anisidinapropiltrimetoxissilano (AnPTMS), também sintetizado em nosso laboratório. O precursor orgânico foi gelatinizado simultaneamente com tetraetilortossilicato (TEOS). Foram sintetizadas cinco amostras de xerogéis contendo diferentes graus de incorporação orgânica. A incorporação orgânica foi monitorada a partir da variação da concentração de precursor orgânico adicionado, nos valores: 0,05; 0,15; 0,23; 0,35; e 0,46 mol.l⁻¹, sendo que os xerogéis resultantes foram designados como A, B, C, D e E, respectivamente. Os xerogéis foram tratados termicamente sob vácuo e analisados por espectroscopia no infravermelho (Termoanálise na região do Infravermelho). Os espectros mostraram que a área sob a banda em 1500 cm⁻¹, devida ao anel aromático da *p*-anisidina, diminui com o aumento da temperatura do tratamento térmico e esta diminuição é mais pronunciada nos materiais cuja incorporação orgânica foi menor. Entretanto, os xerogéis com maior incorporação orgânica (amostras D e E) apresentaram boa estabilidade térmica da fase orgânica até a temperatura de 300 °C. Foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras A, B, C e D, sendo que a partir delas foram obtidas a área superficial, volume e distribuição do tamanho de poros dos xerogéis. Todas as amostras mostraram porosidade na região de mesoporos (2-50 nm), entretanto, foi observado que o aumento da incorporação orgânica resultou em diminuição da área superficial bem como do tamanho dos mesoporos dos xerogéis. Entretanto, todas as amostras mostraram boa estabilidade térmica morfológica, visto que não foram observadas variações significativas na distribuição de poros com aquecimento até a temperatura de 350 °C. Os xerogéis foram lavados com hexano e diclorometano para a remoção de parafina e pequenas frações de oligômero altamente organofuncionalizado residuais. A amostra D foi utilizada como fase estacionária em coluna de pré-concentração de uma amostra padrão de ésteres ftálicos, mostrando um promissor desempenho.

Synthesis, characterization and sorbent properties of p-anisidinepropylsilica xerogel.

Author: Leonardo Franken

Advisor: Doutor Edilson V. Benvenuto.

ABSTRACT

In this work it was studied synthesis, characterization, thermal stability and adsorption properties of a new hybrid xerogel, *p*-anisidinepropylsilica. The material was synthesized from the sol-gel method by using the *p*-anisidinepropyltrimethoxysilane (AnPTMS) as organic precursor, also synthesized in our laboratory. The organic precursor was gelatinized simultaneously with tetraethylorthosilicate (TEOS). It was synthesized five xerogels samples with different organic contents. The organic content was monitored by the concentration of the AnPTMS added. The AnPTMS concentration values were 0.05, 0.15, 0.23, 0.35, 0.46 mol.l⁻¹, and the resulting xerogels were designated as A, B, C, D and E, respectively. The xerogels were thermal treated under in vacuum and analyzed by infrared spectroscopy (Infrared Thermal Analysis). The spectra showed that the band area at 1500 cm⁻¹, due to the aromatic ring modes, decreases with the temperature increasing. This behavior was enhanced in the materials with lower organic content. However, the xerogels with higher organic loading (samples D and E) present good thermal stability up to 300°C. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for the samples A, B, C and D, from them, it was possible to obtain the surface area, pore volume and the pore size distribution. All samples presented mesopores (pore diameters between 2 and 50 nm), nevertheless the increase in the organic content produces a decrease in the surface area as well as in the pore size. However, all samples showed good morphological thermal stability, since it was not observed significant pore size differences with the thermal treatment up to 350 °C. The xerogels present some residual paraffin and also a fraction of oligomers highly organic functionalized, but it can be purified by washing with hexane and dichloromethane solvents. The sample D was used as stationary phase in pre-concentration column with a standard sample for phthalic esters and the results were very promising.

Sumário

1. Introdução	01
2. Revisão Bibliográfica	04
2.1 Processo de sol-gel	05
2.2 Hidrólise e policondensação	06
2.2.1 Hidrólise	06
2.2.1.1 Hidrólise catalisada por ácido	06
2.2.1.2 Hidrólise catalisada por base	08
2.2.1.3 Hidrólise catalisada por fluoreto	08
2.2.2 Condensação	09
2.2.2.1 Condensação por catálise básica	10
2.2.2.2 Condensação por catálise ácida	11
2.3 Trabalhos sobre xerogéis híbridos	11
2.4 Uso da <i>p</i> -anisidinapropilsílica como sorvente em extração em fase sólida	12
2.5 O analito utilizado para teste de adsorção – ésteres ftálicos	13
3. Materiais e Métodos	16
3.1 Síntese do Xerogel	17
3.2 Estudo da estabilidade térmica	18
3.2.1 Análise na região do infravermelho	18
3.2.2 Análise termogravimétrica	19
3.3 Caracterização da <i>p</i> -Anisidinapropilsílica	19
3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	19
3.3.2 Medida da área superficial	19
3.3.3 Isotermas de Adsorção e Dessorção de nitrogênio	19
3.4 Resistência à lixiviação com solventes	20
3.5 Estudo das propriedades adsorventes da <i>p</i> -Anisidinapropilsílica	20
3.5.1 Reagentes e amostras	20
3.5.2 Procedimento analítico	22
3.5.3 Aquisição de dados GC/MSD	22
4. Resultados e Discussão	24
4.1 Síntese da <i>p</i> -anisidinapropilsílica	25
4.2 Estudo da estabilidade térmica da <i>p</i> -anisidinapropilsílica	27
4.3 Discussão das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio	33
4.4 Estudo da utilização da <i>p</i> -anisidinapropilsílica como sorbente em extração em fase sólida (SPE)	41
5. Conclusões	50
6. Bibliografia	52

Lista de Figuras

Figura 1:	Esquema da síntese do Xerogel	17
Figura 2:	Aparato experimental. 1- Manômetro de mercúrio, 2- balão com N ₂ (g), 3- forno, 4- suporte da amostra e 5 termômetro.	20
Figura 3:	Espectro no infravermelho do xerogel (amostra D), obtido após tratamento térmico, sob vácuo, a 100 °C.	25
Figura 4:	Espectros no Infravermelho da <i>p</i> -anisidinapropilsilica sintetizada com o precursor AnPTMS nas concentrações de 0,05, 0,15, 0,23, 0,35 e 0,46 mol/l para os espectros A, B, C, D e E respectivamente, obtidos em uma cela após aquecimento sob vácuo. (I) 100°C; (II) 200 °C; (III) 300 °C; (IV) 400 °C; (V) 450 °C. A barra tem seus valores de 0,08; 2,00; 1,50; 2,00; e 1,00 para os espectros A, B, C, D e E respectivamente.	28
Figura 5:	Declive relativo de matéria orgânica obtida pela área da banda do espectro no infravermelho em relação ao tratamento dos materiais das sínteses A-E.	30
Figura 6:	Gráfico de perda de massa em função da temperatura de aquecimento, obtido a partir da análise termogravimétrica do xerogel (amostra D).	31
Figura 7:	Isotermas de adsorção e dessorção para <i>p</i> -anisidinapropilsilica (amostra A)	34
Figura 8:	Isotermas de adsorção e dessorção para <i>p</i> -anisidinapropilsilica (amostra B)	34
Figura 9:	Isotermas de adsorção e dessorção para <i>p</i> -anisidinapropilsilica (amostra C)	35
Figura 10:	Isotermas de adsorção e dessorção para <i>p</i> -anisidinapropilsilica (amostra D)	35
Figura 11:	Gráfico do diâmetro de poro para <i>p</i> -anisidinapropilsilica com concentração de matéria orgânica de 0,05 mol/l (amostra A) tratado a temperatura de 150°C, 250°C e 350°C.	37
Figura 12:	Gráfico do diâmetro de poro para <i>p</i> -anisidinapropilsilica com concentração de matéria orgânica de 0,15 mol/l (amostra B) tratado a temperatura de 150°C, 250°C e 350°C.	37
Figura 13:	Gráfico do diâmetro de poro para <i>p</i> -anisidinapropilsilica com concentração de matéria orgânica de 0,23 mol/l (amostra C) tratado a temperatura de 150°C, 250°C e 350°C.	38
Figura 14:	Gráfico do diâmetro de poro para <i>p</i> -anisidinapropilsilica com concentração de matéria orgânica de 0,35 mol/l (amostra D) tratado a temperatura de 150°C, 250°C e 350°C.	38
Figura 15:	Comparação das curvas de diâmetro de poro para a temperatura de 150 °C.	39
Figura 16:	Comparação das curvas de diâmetro de poro para a temperatura de 250 °C.	40
Figura 17:	Comparação das curvas de diâmetro de poro para a temperatura de 350 °C.	40
Figura 18:	Imagem obtida por MEV ampliada 60000 vezes.	42
Figura 19:	Cromatogramas do hexano de lavagem do xerogel <i>p</i> -anisidinapropilsilica. a) primeira lavagem; b) segunda lavagem; c)terceira lavagem; d) hexano puro.	42
Figura 20:	Espectros de absorção no infravermelho obtidos a temperatura ambiente. a) resíduo de lavagem com diclorometano; b) xerogel <i>p</i> -anisidinapropilsilica). O valor da barra é 0,1 e 1,3 para os espectros respectivamente.	44
Figura 21:	Cromatogramas referentes às análises realizadas da (a) solução padrão e das amostras percoladas nas colunas, (b) Coluna 1, (c) coluna 2 e (d) coluna 3.	46

Lista de Tabelas

Tabela I:	Análise elementar orgânica da <i>p</i> -anisidina/sílica, área superficial, S_{BET} , e Média das distâncias Intermoleculares, <i>l</i> .	26
Tabela II:	Área sob a banda de deformação do anel aromático da <i>p</i> -anisidina (1511 cm^{-1}).	29
Tabela III:	Comparação da área superficial e volume de poros para as amostras A, B, C e D nas temperaturas de 150°C , 250°C e 350°C , respectivamente.	41
Tabela IV:	Cálculo da média e desvio padrão do tempo de retenção de cada analito.	47
Tabela V:	Cálculo da recuperação dos analitos da coluna 1.	48
Tabela VI:	Cálculo da recuperação dos analitos da coluna 2.	48
Tabela VII:	Cálculo da recuperação dos analitos da coluna 3.	48

Lista de Equações

Equação 1: Reação do CPTMS com a base orgânica.	17
Equação 2: Normalização das áreas das bandas.	29
Equação 3: Densidade de grupos orgânicos na superfície.	32
Equação 4: Distância Intermolecular.	32
Equação 5: Equação de Kelvin.	36
Equação 6: Equação de Kelvin.	36

1. Introdução

Particulados de sílica são um material inorgânico constituído de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície¹. A sílica é um dos materiais inorgânicos mais utilizados como suporte em diversas aplicações, isto se deve ao fato da mesma apresentar uma grande área superficial que proporcionam ótimas propriedades de adsorção².

Entretanto, nas últimas décadas tem-se pesquisado a utilização de sílica modificada com grupos orgânicos imobilizados em sua superfície. O grande interesse nesses materiais deve-se basicamente as suas propriedades físicas e químicas diferenciadas da sílica comum^{3,4,5}. A sílica organofuncionalizada apresenta propriedades mecânicas e morfológicas do suporte inorgânico SiO₂, no entanto seu comportamento químico é devido ao grupo orgânico presente na superfície. Assim, podemos mudar as propriedades químicas do material escolhendo a matéria orgânica imobilizada na sílica.

Diferentes rotas e estratégias de síntese para funcionalização da sílica já foram utilizadas. O método mais tradicional para a funcionalização da superfície da sílica tem sido através da técnica de enxerto com diferentes alcóxissilanos como intermediários de reação^{1,3,6,7}. Nesse processo a modificação química é obtida da reação entre o modificador e os grupos silanóis presentes na superfície da sílica mediante uma ligação covalente.

Outro método utilizado para a organofuncionalização da sílica é a técnica de sol-gel. Nesta técnica de síntese tem-se a formação de uma suspensão coloidal (sol) que através do processo de policondensação forma uma matriz sólida (gel). Após sua secagem total, sob condições brandas, esse gel é chamado de xerogel⁷⁻¹².

A importância do estudo das propriedades adsorventes deste material está relacionada com a possibilidade de sua utilização como fase estacionária na pré-concentração de compostos orgânicos de interesse ambiental. A determinação destes compostos orgânicos em água é atualmente uma importante medida para a investigação de poluentes, devido à maior exigência nos cuidados com o meio ambiente. A detecção de poluentes em quantidades cada vez menores faz-se necessária para evitar grandes prejuízos a este.

Entre os poluentes orgânicos de grande importância se encontram os ésteres ftálicos (ftalatos). Esses compostos são utilizados como plastificantes em diversos produtos derivados de petróleo. Os ftalatos são contaminantes ambientais já encontrados na água, solo e atmosfera¹³.

Neste trabalho é apresentado um procedimento otimizado de síntese da *p*-anisidinapropilsílica (sílica/*p*-anisidina) através da técnica de sol-gel, onde é discutido o grau de funcionalização da *p*-anisidina, sua estabilidade térmica, sua resistência à lixiviação com solventes orgânicos e sua capacidade adsorvente frente a compostos orgânicos de interesse ambiental.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 PROCESSO DE SOL-GEL

A sílica forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes ramos de aplicação. Sua principal propriedade está na grande área superficial e sua possível aplicação como material adsorvente.

A sílica amorfa pode ser preparada pelo método de sol-gel a partir de precursores alcóxidos. A possibilidade da utilização deste método para modificação da superfície da sílica pode proporcionar uma variação nas suas propriedades químicas e físicas, ampliando as aplicações do uso desse¹.

Assim, o método de sol-gel é uma importante rota para a preparação de materiais organofuncionalizados.

Um colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena (~1 – 1000 nm) que as forças gravitacionais são negligenciáveis e as interações são dominadas por forças de curta distância, tais como van der Waals e cargas de superfície. Podemos denominar como sol uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. Já o gel é um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico)¹⁴⁻¹⁷.

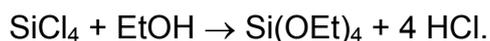
A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva à formação de uma rede sólida tridimensional. Inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas resultantes de polimerização de monômeros, dependendo das condições do meio (temperatura, pH) estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais denominadas microgéis. Essa estrutura cresce até atingir o ponto de gel onde sua viscosidade tende ao infinito e passa a se comportar como um sólido elástico. Com o aumento do comprimento da cadeia, pelas conexões laterais das partículas, há formação de cadeias ramificadas fazendo com que partículas dispersas livres se agreguem rapidamente a essas estruturas formando a fase gel. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem formando uma rede contínua por todo o sistema¹⁷.

Após a evaporação do solvente o material é chamado de xerogel.

2.2 HIDRÓLISE E POLICONDENSAÇÃO

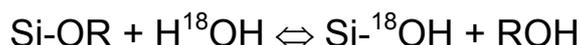
O processo de sol-gel consiste na hidrólise e policondensação de um precursor como, tetraetilortosilicato (TEOS), tetrametilortosilicato (TMOS), dentre outros.

O mais comum dos precursores é o tetraetilortosilicato (TEOS). O método mais tradicional de obtenção do TEOS é a partir da reação de tetraclorosilano com álcool, conforme a reação abaixo:



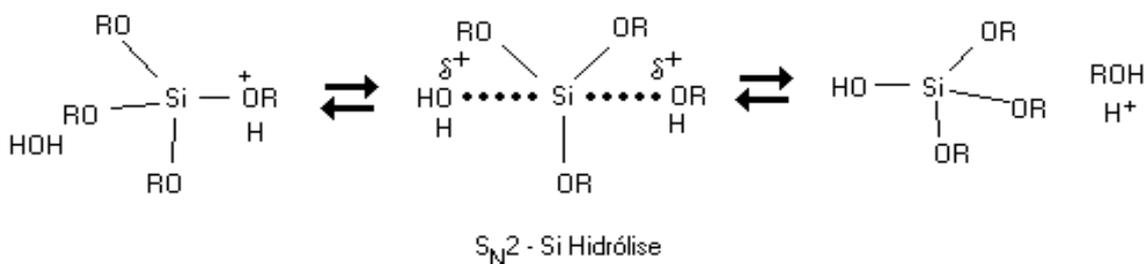
2.2.1 Hidrólise

A hidrólise do silicato ocorre pelo mecanismo de substituição nucleofílica ($\text{S}_{\text{N}}2$) envolvendo um intermediário pentacoordenado ou um estado de transição como analogia à química do carbono. Isto pode ser comprovado usando oxigênio marcado¹⁵.



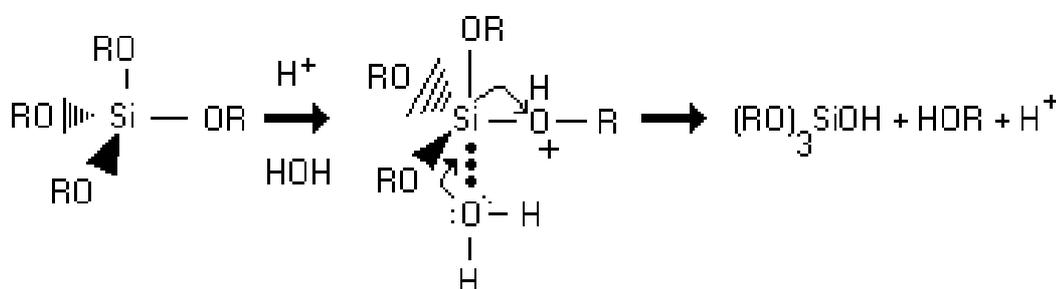
2.2.1.1 Hidrólise catalisada por ácido

Sob condições ácidas, o grupo alcóxido é protonado em uma primeira etapa. A diminuição da densidade eletrônica do silicato torna-o mais suscetível ao ataque da água. Pohl e Osterholz¹⁸ posicionam-se a favor de um estado de transição com um caráter significativo tipo $\text{S}_{\text{N}}2$. O ataque molecular da água em posição diametralmente oposta faz adquirir uma carga parcialmente positiva. O álcool formado se torna o melhor grupo de saída. O estado de transição diminui pelo deslocamento do álcool acompanhado pela inversão de configuração do tetraedro.



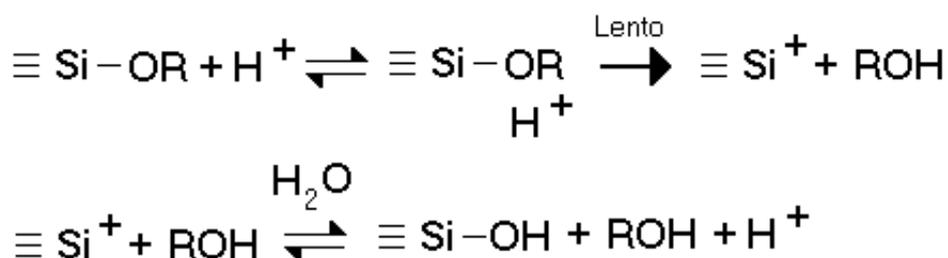
Em concordância com esse mecanismo, observa-se uma diminuição da hidrólise com o aumento do impedimento estérico em torno do silício. Os substituintes doadores de elétrons, como os grupos alcóxidos, ajudam a estabilizar a carga positiva do estado de transição podendo aumentar a taxa de hidrólise. Sommer e colaboradores^{19,20} mostram que a inversão ocorre durante a hidrólise de diversos monômeros inclusive $R_3Si^*OCH_3$.

Outros investigadores têm proposto que o mecanismo de hidrólise envolve um ataque lateral sem inversão do tetraedro^{21,22}. Esse possível mecanismo de catálise ácida é mostrado abaixo.



Este mecanismo é sujeito a fatores estéricos e indutivos. Comparado com o mecanismo de S_N2 , o substituinte doador de elétron poderia ter um grande efeito, porque o silício adquire uma maior carga no estado de transição.

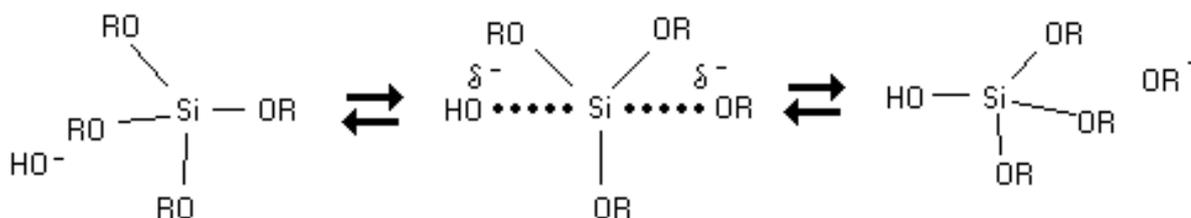
Timm²³ propôs um mecanismo de hidrólise com catálise ácida envolvendo um íon silício ($\equiv Si^+$). Um grupo alcóxido é rapidamente protonado seguido por um passo lento na qual o íon silício é formado pela remoção do álcool.



A reação da água com o íon para formação do silanol e a regeneração do próton mostrada acima.

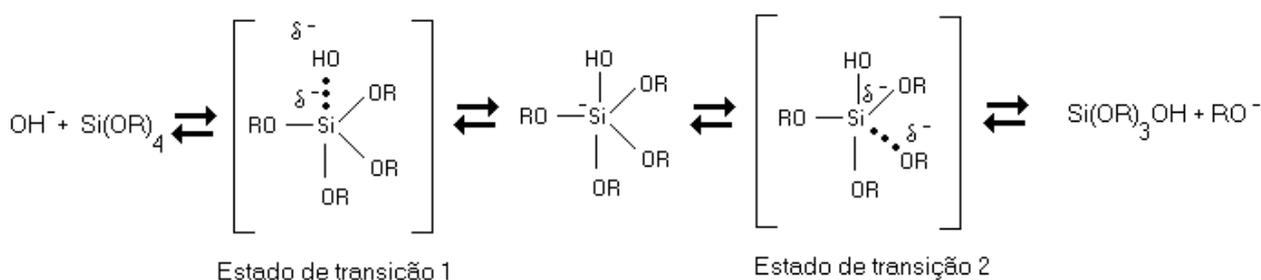
2.2.1.2 Hidrólise catalisada por base

Sob condições básicas tem-se, como primeiro passo, o ataque nucleofílico da hidroxila ao átomo de silício. Iler²⁴ e Keefer²¹ propuseram um mecanismo $S_N2 - Si$, no qual OH^- desloca OR^- com inversão do tetraedro de silício.



Igualmente à hidrólise por catálise ácida o mecanismo também é afetado pelos fatores estéricos e indutivos, entretanto o fator estérico é mais importante pelo fato do estado de transição ter pouca carga.

Pohl e Osterholts¹⁸ indicam que o mecanismo envolve um primeiro estado de transição, formando um estado pentacoordenado, e que este forma um segundo estado de transição, na qual um dos ligantes adquire a carga negativa.



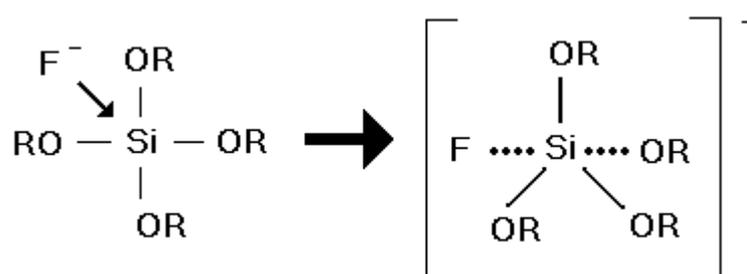
A hidrólise ocorre pelo afastamento do ânion alcóxi o qual pode ser ajudado por uma ligação com hidrogênio de um ânion alcóxido.

2.2.1.3 Hidrólise catalisada por fluoreto

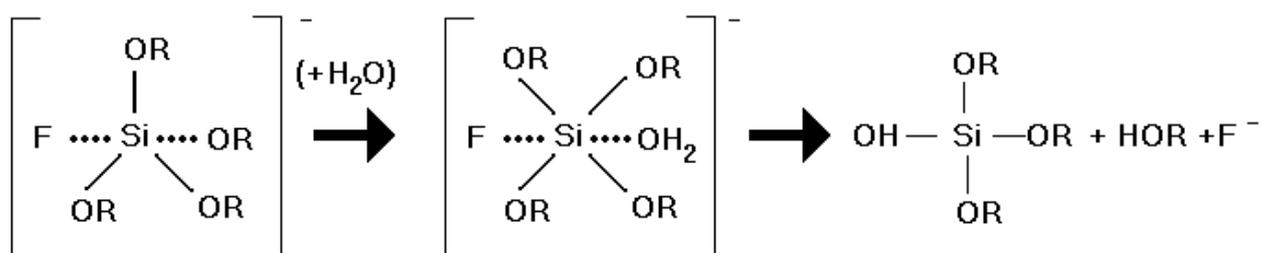
A catálise por fluoreto, também chamada de catálise nucleofílica é a mais eficiente de todas. Os materiais obtidos usando catalisador fluoreto gelatinizam mais rapidamente e apresentam estruturas de poros maiores^{25,26}. Esse efeito foi sumarizado por Pope e Mackenzi²⁷, que mostraram que dependendo do catalisador, o tempo de gelatinização pode ser até 100 vezes mais rápido do que quando se usa catálise ácida ou básica.

Muitas das propriedades da catálise com HF são similares à catálise básica do gel sugerindo que as regras para o íon fluoreto sejam similares ao íon hidroxila. Entretanto, admite-se que a maior eficiência do fluoreto pode ser devida ao seu reduzido tamanho que permite um ataque mais eficiente ao silício. Andrianov²⁸ propôs que o efeito do catalisador do F⁻ envolve a saída do grupo OR⁻ via substituição nucleofílica S_N2, mecanismo no qual o F⁻ ataca o átomo de Si e em seguida ocorre a hidrólise preferencial da ligação Si-F.

Corriu e colaboradores²⁹ mostraram que o primeiro passo (rápido e reversível) é a formação de um intermediário pentavalente.



O ataque nucleofílico da água leva à formação de um sistema hexavalente com a subsequente transferência de um próton para um dos grupos alcóxido e eliminação de ROH.



2.2.2 Condensação

A polimerização para a formação das ligações entre os siloxanos ocorre com a produção de álcool pela reação de condensação;

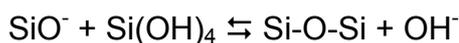


ou com a formação de água pela reação de condensação;



2.2.2.1 Condensação por catálise básica

O mecanismo mais aceito para condensação envolve o ataque de um silanol desprotonado e uma espécie neutra de silício²⁴.

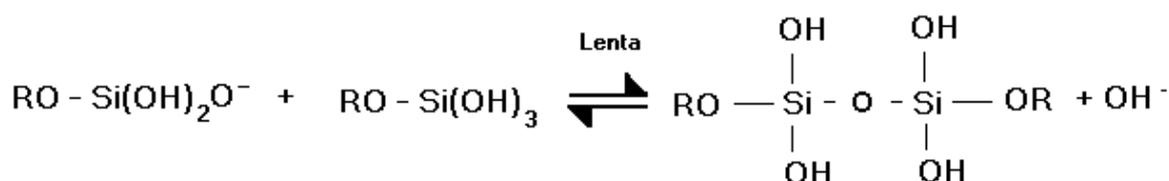


Essa reação ocorre acima do ponto isoelétrico da sílica (>pH 1,5 – 4,5) onde os silanóis da superfície podem ser desprotonados, dependendo de sua acidez, que é função dos outros substituintes ligados no átomo de silício.

A taxa de condensação será máxima próxima de um pH neutro, onde a concentração de silanóis protonados e desprotonados é parecida. Esta taxa é mínima perto do ponto isoelétrico³⁰.

Acredita-se que o mecanismo de condensação base-catalisada envolve um intermediário penta ou hexacoordenado ou estados de transição³¹.

Swain e colaboradores³¹ propuseram que a sílica formaria intermediários pentacoordenados através de um mecanismo S_N2.



A condensação ocorre preferencialmente no centro dos oligômeros, que são mais ácidos, visto que a acidez do silício segue a seguinte ordem crescente Si-OR <

Já os autores Airoldi e Farias descreveram a utilização da sílica organofuncionalizada para a adsorção de metais. Os autores afirmam que as utilizações destes materiais têm vantagens, pois apresentam estabilidade térmica, insolubilidade em solventes orgânicos e uma boa acessibilidade aos sítios ativos³³.

A técnica de sol-gel também foi o meio utilizado pelos autores San Vicente, Morales e Gutiérrez para obtenção de um filme anti-reflexo depositado em monocristais de óxido de titânio de células solares. A obtenção deste material pela técnica de sol-gel apresentou vantagens, pois utilizou equipamento simplificado e a possibilidade de trabalhar com pressões atmosféricas³⁴.

Seung-Chul, Jae-HO, Tae-Sung Oh e Young Hwan Kim descrevem as grandes vantagens da utilização da técnica de sol-gel na fabricação de um filme de óxido de prata para sistemas de células fotovoltaicas entre as vantagens citadas, estão os baixos custos e as baixas temperaturas do processo³⁵.

O método sol-gel foi usado pelos autores Kaneko, Pulcinelli, Teixeira, Santilli para sintetizar um suporte catalítico de Titânio-alumina para hidrotreamento do petróleo (HDT) em substituição aos suportes apenas de óxido de titânio. Isto se justifica, pois o óxido de titânio não apresenta uma grande área superficial e uma boa estabilidade térmica³⁶.

Podemos observar que diversos autores que utilizaram a técnica de sol-gel para as mais diversas aplicações afirmam que a técnica é um ótimo caminho para a síntese de materiais, pois utiliza equipamentos simplificados, por consequência apresenta baixos custos.

2.4 USO DA *p*-ANISIDINAPROPILSÍLICA COMO SORVENTE EM EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.

A extração em fase sólida (SPE) é uma das técnicas mais populares de preparação de amostra para isolamento e ou pré-concentração de compostos orgânicos em amostras aquosas. Ela constitui em um sistema barato e de reduzido tempo de operação. Sendo considerada uma ótima alternativa para a extração de compostos se comparada com a extração líquido/líquido que tem como inconveniente à utilização de grande quantidade de solvente^{37,38}.

Nesta técnica o material adsorvente, chamado de SORVENTE, retém seletivamente alguns dos componentes presente na amostra, que poderão ser extraídos posteriormente com solvente adequado³⁹.

A separação dos compostos pela SPE pode ser por adsorção ou partição dependendo da fase orgânica depositada ou ligada na superfície do suporte. Para que um material seja utilizado como adsorvente este deve ter uma grande área superficial.

Quando a fase orgânica é um líquido, o princípio de separação é pela partição. A separação se baseia na capacidade de dissolução, ou melhor, dizendo, depende do coeficiente de partição dos líquidos baseando-se na distribuição dos compostos entre as fases. Já na extração por adsorção os compostos são atraídos pelos sítios ativos, assim quanto maior a quantidade destes, maior será sua capacidade da adsorção. A adsorção é um fenômeno de superfície que pode ser definido como um aumento da concentração de um componente na superfície ou na interface de duas fases.

Numa fase estacionária há vários sítios ativos onde o soluto pode interagir fisicamente (adsorção – forças coulombianas) e posteriormente desorver, devido aos diversos equilíbrios gerados pela interação do soluto/fase móvel – soluto/fase estacionária, ocorrendo assim à separação e/ou pré-concentração dos compostos. Esta interação pode ser apenas física ou química. A interação química, isto é com formação de ligação entre o sítio ativo e o soluto, não é interessante, pois o mesmo não poderá ser facilmente extraído posteriormente.

A SPE é uma técnica ideal para concentrar analitos de uma matriz líquida (em nível de traços), devido à utilização de pequenas quantidades de solvente e por apresentar boa recuperação. A separação dos compostos pode ser mais seletiva dependendo da fase orgânica utilizada no suporte. Como já citado anteriormente as propriedades químicas do material dependem da fase orgânica incorporada no suporte.

2.5 O ANALITO UTILIZADO PARA O TESTE DE ADSORÇÃO – ÉSTERES FTÁLICOS

Os ftalatos, ésteres derivados do ácido ftálico, são aditivos dos plásticos, especialmente PVC, que lhes conferem uma variedade de características que vão desde a flexibilidade até a retardação de chamas^{13,40,41}. Os principais ftalatos utilizados como plastificantes são o Di-etil-hexil-ftalato(DEHP), Di-iso-nonil-ftalato(DINP), Di-butil-ftalato(DBP), Di-octil-ftalato(DOP), Di-iso-decil-ftalato(DIDP) e Butil-benzil-ftalato(BBP)⁴¹. Por não estarem quimicamente ligados ao plástico, os

ftalatos podem lixiviar para o meio-ambiente. Estes contaminantes ambientais são atualmente encontrados na água, solo e atmosfera¹³.

Numerosas substâncias químicas, entre elas os ftalatos podem afetar nossa fecundidade. Em animais silvestres e de laboratórios, foram relacionados efeitos na saúde reprodutiva, inclusive redução de fertilidade, aborto, defeitos congênitos, contagem anormal de espermatozoides e dano testicular, como também câncer do fígado e dos rins⁴¹. Há uma preocupação crescente com a ação perturbadora que estas substâncias afetam o sistema endócrino dos animais (disruptor endócrino). O sistema endócrino é uma complexa rede de sinais e mensagens químicas que controlam as funções e reações corporais em quase todos os animais vertebrados mamíferos, peixes, anfíbios (répteis e aves) e invertebrados (moluscos e insetos), interagindo diretamente no sistema nervoso⁴².

Os disruptores endócrinos interferem no funcionamento hormonal, mediante a três mecanismos:

1. Substituindo os hormônios naturais
2. Bloqueando a ação hormonal
3. Diminuindo os níveis de hormônios naturais

As substâncias que imitam a ação dos hormônios naturais levam o organismo a desencadear de um modo exagerado ou em tempo inapropriado a um estímulo falso, sendo o fenômeno designado por efeito antagonista. Outras substâncias podem bloquear os receptores específicos a determinado hormônio endógeno, reduzindo ou anulando os estímulos em certas partes do organismo que normalmente lhe são sensíveis, sendo esse fenômeno denominado efeito antagonista^{42, 43}.

A espécie humana carece de experiências evolutivas com esses compostos sintéticos. Esses imitadores artificiais dos estrogênios diferem em aspectos fundamentais dos estrogênios vegetais, como, por exemplo, o encontrado na soja. Nosso organismo é capaz de decompor ou excretar os imitadores naturais dos estrogênios, mas muitos dos compostos artificiais podem resistir ao processo de decomposição e se acumulam no organismo⁴².

O descarte de águas residuais provenientes das indústrias que utilizam estes compostos são fontes potenciais de contaminação ambiental. Outra forma de

contaminação seria a de alimentos e água potável em contato com embalagens plásticas cuja manufatura inclui os ésteres ftálicos⁴¹.

Devido à baixa concentração desses poluentes em amostras ambientais, a determinação analítica dos ftalatos deve incluir uma etapa de pré-concentração.

Jará e Lysebo utilizaram como método de pré-concentração dos ftalatos técnica de SPE (extração em fase sólida) com coluna de poliestireno, percolada com diclorometano, metanol e água que depois de evaporado foi analisada por cromatografia líquida⁴³.

Toshinari e demais autores utilizaram cartuchos de SPE PS-2 e C₁₈ (Water Milford, MA), para pré-concentração de ftalatos que foram percolados com diclorometano o qual foi desidratado e evaporado para análise por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas¹³.

3. Materiais e Métodos

3.1 SÍNTESE DO XEROGEL

Em um balão de três bocas com condensador e entrada para gás inerte (argônio) foi adicionado uma mistura de solventes apróticos, hexano (6,5 ml) e THF (6,5 ml), sob agitação magnética por alguns minutos, então se adicionou a *p*-anisidina e o hidreto de sódio (60% disperso em parafina) na proporção 1:1 sob refluxo (70 – 78° C). A *p*-anisidina foi ativada por aproximadamente 30 minutos, quando cessou a efervescência da mistura.

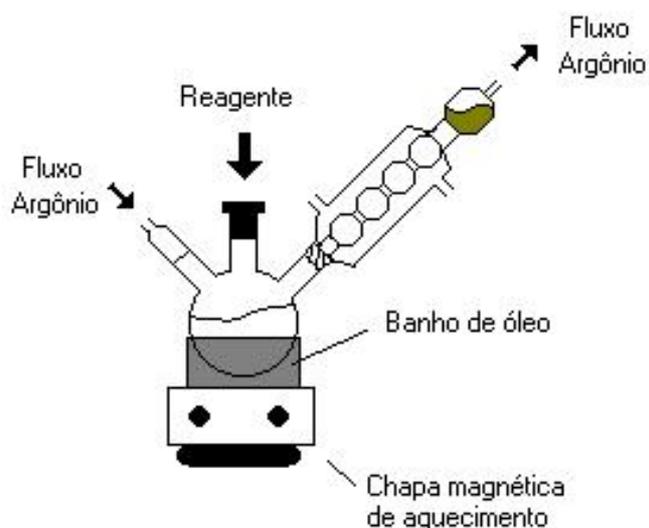
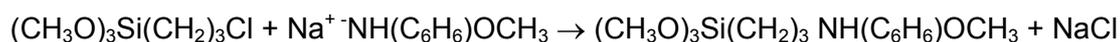


Figura 1: Esquema da síntese do Xerogel

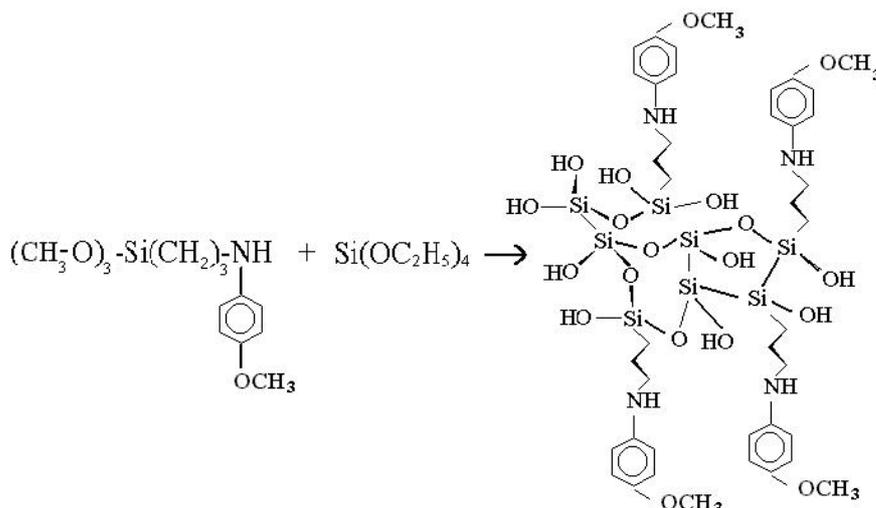
Posteriormente foi adicionado $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (CPTMS). As quantidades de *p*-anisidina, NaH e CPTMS foram estequiométricas nas concentrações de 0,05, 0,15, 0,23, 0,35, 0,46 mol.l⁻¹. As misturas foram agitadas por 3 horas sob argônio na temperatura de refluxo. O produto da reação, *p*-anisidinapropiltrimetoxisilano) (AnPTMS) foi então usado como precursor orgânico do xerogel (13 ml). A etapa de síntese do AnPTMS pode ser resumidamente descrita pela equação 1.



Equação 1: Reação do CPTMS com a base orgânica

Em paralelo foi feita uma solução contendo 5 ml de etanol, 5 ml de tetraetilortosilicato (TEOS), o qual foi adicionado o precursor orgânico AnPTMS. Após alguns minutos de agitação, adicionou-se outra solução composta por 0,1 ml

de HF (48%) e água destilada na razão estequiométrica com silício $r=4/1$ (1,6 ml). A condensação ocorre em $\text{pH}=8$, através da catálise nucleofílica. A mistura resultante foi guardada por 5 dias para a gelatinização e evaporação do solvente. O xerogel obtido foi triturado e secado em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Como resultado obteve-se um sólido violeta finamente dividido. A reação de condensação do xerogel pode ser descrita pelo esquema 1.



Esquema 1: Estrutura provável do xerogel

3.2 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA

3.2.1 Análise na região do infravermelho

O estudo da estabilidade térmica da fase orgânica imobilizada foi realizado com o auxílio da espectroscopia na região do infravermelho, usando uma cela de quartzo conectada a uma linha de vácuo. Esta cela é composta de um forno elétrico que permite submeter à amostra sólida a tratamento térmico sob vácuo, e possibilita a obtenção dos espectros na região do infravermelho sem expor a amostra à atmosfera externa⁴⁴. O pó resultante da trituração do xerogel foi pressionado sob 1 ton/cm^2 . Estes discos foram preparadas com 5 cm^2 de área e peso de aproximadamente 100 mg. Os discos foram aquecidos nas temperaturas de 100 a 450°C sob vácuo (10^{-3} Torr) ($1\text{ Torr} = 133,3\text{ Pa}$) por 1 hora para cada temperatura. As amostras foram analisadas na região de infravermelho com um espectrômetro

Mattson FTIR (modelo 3020). Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras.

3.2.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada com um termo analisador Perkin Elmer. Essa análise foi realizada em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Essa análise foi realizada pelo Instituto de Química da UNICAMP(SP).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA *p*-ANISIDINAPROPILSÍLICA

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O xerogel foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com 20 kV e ampliação de 60000 vezes. A imagem foi processada usando-se o programa Quantikov⁴⁵.

3.3.2 Medida da área superficial

As áreas superficiais foram determinadas após os materiais serem degasados a uma temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob vácuo. Usou-se o método multiponto BET⁴⁶ em um equipamento Micromeritics Flow Sorb 2300 conectado a um controlador de fluxo 2300 FC.

3.3.3 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Usando-se um aparato experimental, mostrado na Figura 2, montado em nosso laboratório, foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de nitrogênio líquido. A partir das curvas de adsorção calcula-se a área superficial (método BET)⁴⁶, enquanto que a partir da curva de dessorção calcula-se o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros (método BJH)⁴⁷.

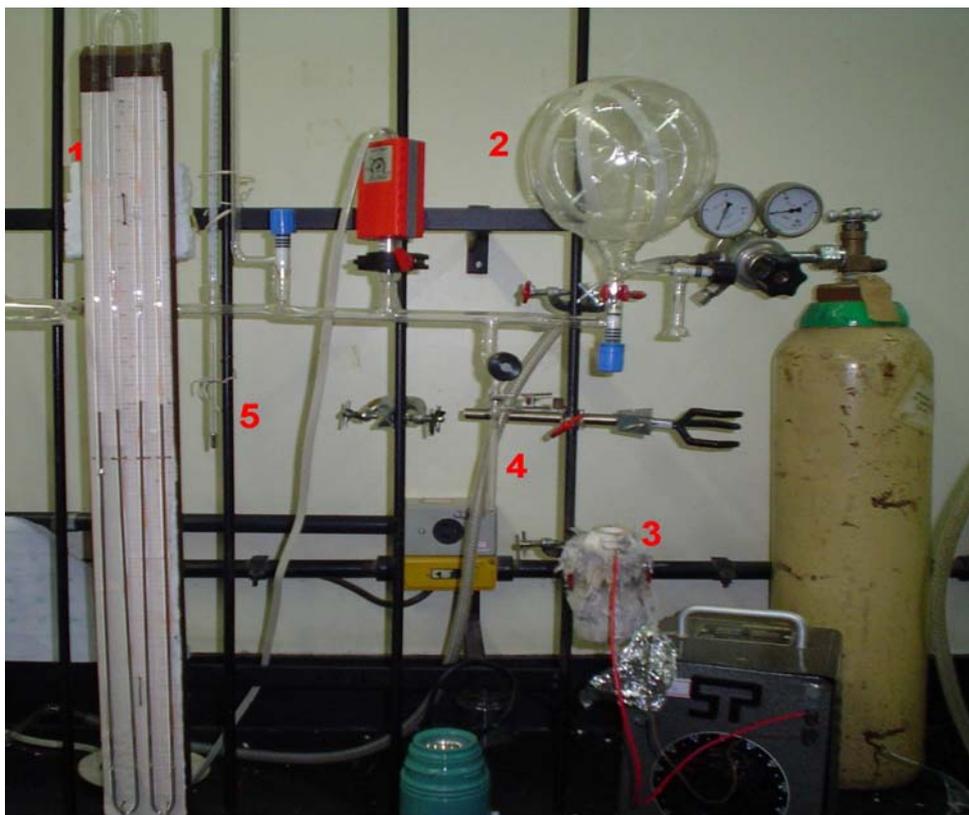


Figura 2: Aparato experimental. 1- Manômetro de mercúrio, 2- balão com N₂(g), 3- forno, 4- suporte da amostra e 5 termômetro.

3.4 RESISTÊNCIA À LIXIVIAÇÃO COM SOLVENTES

A metodologia utilizada no estudo da resistência a lixiviação com solvente foi submeter 30 mg de material em um tubo de ensaio com 5 ml de solvente, durante 12 minutos, sob ultra-som. Os solventes usados foram hexano e diclorometano, sendo ambos bidestilados. Após submeter ao ultra-som, o material foi centrifugado por 3 minutos, do qual foi extraído o sobrenadante, que foi concentrado, usando-se evaporação de arraste com N₂(g). A solução resultante foi analisada em um cromatógrafo gasoso, com detector seletivo de massas, modelo Shimadzu QP5050A. Usou-se uma coluna SPB-1 com 30 m x 25 mm x 0,25 μm de dimensões.

3.5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ADSORVENTES DA *p*-ANISIDINAPROPILSÍLICA

3.5.1 Reagentes e amostras

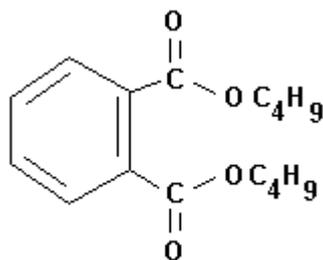
A fase estacionária utilizada foi o xerogel *p*-anisidinapropilsílica com 93 m²g⁻¹ de área superficial, com poros predominantemente menores que 6 nm de diâmetro.

A *p*-anisidinapropilsílica foi pré-tratada termicamente à 200 °C sob vácuo por 1h, utilizando-se o mesmo aparato de análise térmica, e lavado, com n-hexano e diclorometano para retirada de impurezas (parafina) e outros resíduos (pequenas partículas de sílica altamente organofuncionalizada).

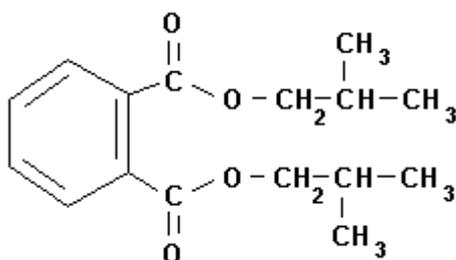
Como solução padrão foi utilizada uma solução de 1 mg.l⁻¹ de cada um dos três analitos em diclorometano, contendo um padrão interno (fluoreno). Os analitos utilizados foram di-isobutil-ftalato, di-butil-ftalato, di-octil-ftalato e o fluoreno como padrão interno. Todos da Aldrich Chemical Company Inc.

Como amostra foi utilizada uma solução de 100 ml de água destilada marcada com os compostos di-isobutil-ftalato, di-butil-ftalato e di-octil-ftalato na concentração de 10 µg.l⁻¹.

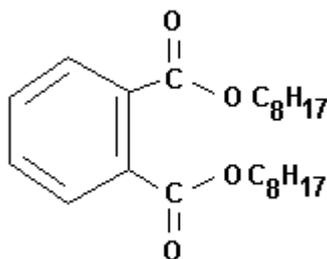
Di-butil-ftalato:



Di-isobutil-ftalato:



Di-octil-ftalato:



A extração dos analitos da coluna foi realizada com diclorometano. Todos solventes utilizados foram previamente bidestilados.

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico da Merck. Após realizadas as extrações as amostras foram secas em coluna de sulfato de sódio (anidro) que fora aquecido por 12 horas a 300°C, antes do uso, e guardado em um dessecador.

3.5.2 Procedimento analítico

Para a extração em fase sólida foram utilizados 200 mg do xerogel D (*p*-anisidinapropilsílica) com concentração de precursor AnPTMS de 0,35 mg/l pré-tratado termicamente a 200°C. O material foi acondicionado em uma pipeta Pasteur e preso pelas extremidades com lã de quartzo. Foram confeccionadas três colunas denominadas como Coluna 1, Coluna 2 e Coluna 3. A coluna foi compactada a seco e pré acondicionada com 2 ml de diclorometano. A amostra aquosa (100 ml) então foi percolada pela coluna sob vácuo. O eluato foi descartado. Os compostos adsorvidos foram extraídos com 20 ml de diclorometano. O extrato foi seco, passando os 20 ml por uma coluna de 6 g de sulfato de sódio anidro (15 cm x 1cm). O volume final do extrato foi reduzido a 1 ml usando evaporação por arraste de nitrogênio à temperatura ambiente, sendo adicionado o padrão interno (fluoreno) na concentração de 1 mg.l⁻¹.

3.5.3 Aquisição de dados GC/MSD

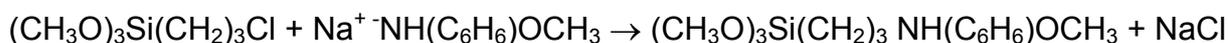
O cromatógrafo gasoso com detector de espectrometria de massas utilizado foi o Shimadzu QP5050A usando uma coluna capilar OV-5 (metilsilicone com 5% de substituintes fenila) de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. As condições operacionais foram: Temperatura inicial 130°C por 2 min., aquecimento até 265°C com taxa de 10°C/min., permanecendo a 265°C por 5 minutos. A temperatura do injetor foi de 280 °C, fluxo do gás de arraste na coluna de 1 ml/min. e temperatura da interface de 280 °C. Usou-se o detector com energia de 70 eV, no modo SIM (monitoramento de ions) com os íons selecionados m/z 149 (para detecção dos ftalatos) e m/z 166 (para detecção do padrão interno). O volume de injeção foi de 2 µl no modo Split usando razão 1:10.

Em paralelo obteve-se cromatograma de uma solução contendo os analitos e o padrão interno, todos na concentração de 1 mg.l^{-1} , para efetuar os cálculos de recuperação, determinação dos tempos de retenção e verificação de repetibilidade de injeção.

4. Resultados e Discussão

4.1 SÍNTESE DA *p*-ANISIDINAPROPILSÍLICA

A cinética de reação entre o cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) com a base orgânica, é lenta devido ao presumível mecanismo SN_2 que depende do caráter nucleofílico da amina^{3,48}.



Equação 1: Reação do CPTMS com a base orgânica

Tem-se reportado que a reação de CPTMS com amina pode levar algum tempo dependendo da amina utilizada^{3,44,48}. A amina usada é *p*-anisidina que não é uma base forte, assim para a reação ocorrer em um tempo razoável, ativou-se com hidreto de sódio. Além da redução considerável do tempo de reação, outra vantagem da utilização do hidreto de sódio é o subproduto formado (NaCl), insolúvel, sendo facilmente separado por centrifugação. Se optássemos pela ausência da utilização de NaH haveria a formação de HCl como subproduto, ao invés de NaCl, o qual reagiria com a *p*-anisidina, resultando em um sal orgânico cloreto de *p*-anisidínio, de maior dificuldade de separação⁴⁴. A reação de gelatinização é mostrada no esquema 1, e o espectro típico do xerogel está apresentado na Figura 3.

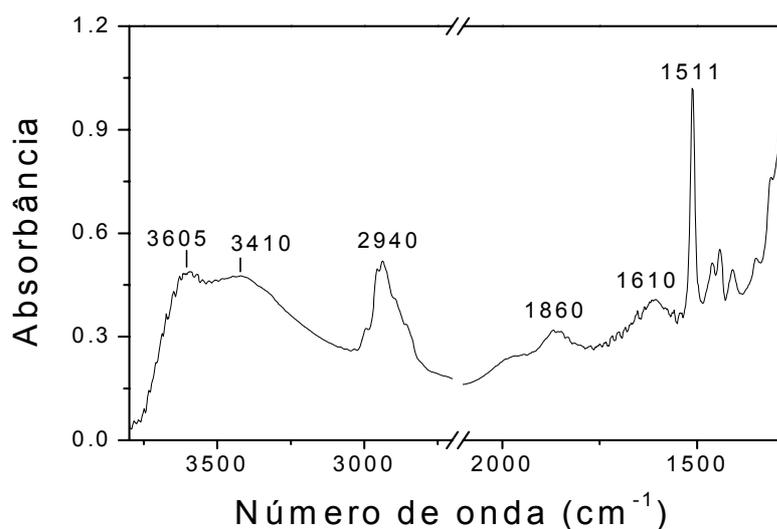


Figura 3: Espectro no infravermelho do xerogel (amostra D), obtido após tratamento térmico, sob vácuo, a 100 °C.

O espectro da Figura 3 caracteriza um material híbrido, onde as duas fases, orgânica e inorgânica, podem ser observadas. A fase orgânica é identificada pelas bandas de deformação CH₂ e CH₃ da cadeia alifática e do grupo metóxido, abaixo de 1500 cm⁻¹, banda de deformação do anel aromático em 1511 cm⁻¹, bandas de estiramento C-H em torno de 2940 cm⁻¹ e estiramento N-H em 3410 cm⁻¹. A fase inorgânica pode ser identificada pelas bandas típicas da sílica, modos Si-O-Si abaixo de 1300 cm⁻¹ e suas bandas harmônicas em 1610 e 1860 cm⁻¹, além do estiramento O-H dos grupos silanóis com máximo em 1605 cm⁻¹.

Os valores da organofuncionalização obtidos em todas as reações são mostrados na Tabela I.

Tabela I: Análise elementar orgânica da *p*-anisidina/sílica, área superficial, S_{BET}, e Média das distâncias Intermoleculares, *l*.

Síntese	Precursor orgânico adicionado (mol.l ⁻¹) ^a	Matéria orgânica contida (mmol.g ⁻¹) ^b	Cobertura orgânica (mmol.g ⁻¹) ^c	S _{BET} (m ² .g ⁻¹) ^d	<i>l</i> (nm)
A	0,05	0,06	0,06	375	3,20
B	0,15	0,39	0,26	308	1,40
C	0,23	0,55	0,41	156	0,79
D	0,35	0,90	0,74	93	0,46
E	0,46	0,93	0,77	83	0,42

^a O volume da solução adicionada foi de 13 ml

^b Desvio ± 5%

^c Grupos orgânicos na superfície

^d Desvio ± 10%

Há uma relação entre o conteúdo orgânico final do xerogel e a quantidade de AnPTMS adicionado na síntese exceto para a primeira e a última amostra. Na amostra A, o precursor AnPTMS teve sua concentração muito baixa, e o número de grupos orgânicos incorporados na rede de sílica também foi baixo. Isto pode ser explicado devido à reação de hidrólise-condensação ser mais rápida no TEOS em comparação com o AnPTMS^{49,50}.

4.2 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA *p*-ANISIDINAPROPILSÍLICA

O estudo da estabilidade térmica da fase orgânica imobilizada foi realizado com o auxílio da espectroscopia no infravermelho, usando-se uma cela de quartzo dotada de um forno elétrico⁴⁴.

Os espectros no infravermelho dos materiais sintetizados, usando AnPTMS nas concentrações de 0,05, 0,15, 0,23, 0,35 e 0,46 mol/l, foram obtidos na temperatura ambiente, após terem sido submetidos ao tratamento térmico, sob vácuo, nas temperaturas 100 – 450 °C. Os espectros são mostrados na Figura 4.

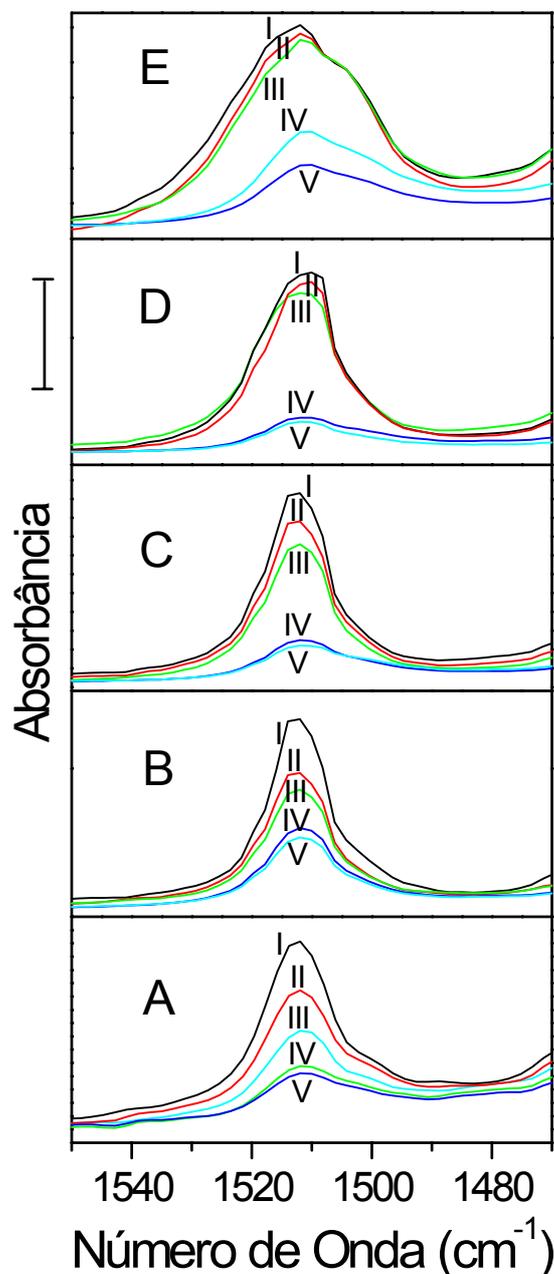


Figura 4: Espectros no Infravermelho da *p*-anisidinapropil/silica sintetizada com o precursor AnPTMS nas concentrações de 0,05, 0,15, 0,23, 0,35 e 0,46 mol/l para os espectros A, B, C, D e E respectivamente, obtidos em uma cela após aquecimento sob vácuo. (I) 100 °C; (II) 200 °C; (III) 300 °C; (IV) 400 °C; (V) 450 °C. A barra tem seus valores de 0,08; 2,00; 1,50; 2,00; e 1,00 para os espectros A, B, C, D e E respectivamente.

A banda de deformação do anel aromático da *p*-anisidina, claramente visível em 1511 cm^{-1} (Figura 3), foi usada para estimar a estabilidade térmica da fase orgânica, e as áreas obtidas são mostradas na Tabela II. Considerando a possível

heterogeneidade nas espessuras dos discos e possíveis variações na posição do feixe de raio infravermelho, as áreas das bandas da Tabela 2 foram normalizadas usando a banda harmônica característica da sílica, em 1860 cm^{-1} , como banda de referência. Assim a área da banda foi obtida aplicando-se a Equação 2.

$$A = \frac{(\text{área sob a banda } 1511\text{ cm}^{-1})}{(\text{área sob a banda } 1860\text{ cm}^{-1})}$$

Equação 2: Normalização das áreas das bandas

Tabela II: Área sob a banda de deformação do anel aromático da anisidina (1511 cm^{-1}).

Sínteses ^a	Temperatura do tratamento térmico (°C)	Área sob Banda (abs x cm^{-1})
A	100	0,39
	200	0,29
	300	0,16
	400	0,01
	450	0,01
B	100	2,70
	200	2,00
	300	1,70
	400	1,00
	450	0,90
C	100	4,00
	200	3,80
	300	3,30
	400	1,10
	450	1,00
D	100	6,20
	200	6,00
	300	5,50
	400	1,10
	450	1,10
E	100	6,30
	200	6,10
	300	5,50
	400	2,20
	450	1,10

^a Sínteses A, B, C, D e E correspondem a concentração do precursor orgânico adicionado, 0,05; 0,15; 0,23; 0,35 e 0,46 mol/l.

É possível observar na Tabela II e na Figura 3 que a área sob a banda devida a *p*-anisidina é praticamente igual até a temperatura de 300 °C, sob vácuo, para as amostras obtidas nas sínteses C, D e E. Uma redução é visível no caso das sínteses A e B. Este efeito pode ser melhor observado na Figura 5 onde a área sob a banda é expressa *versus* a temperatura do tratamento. O tratamento térmico a 400 °C deve ser suficientemente forte para produzir a dessorção dos grupos orgânicos da superfície de todas as amostras. Entretanto, mesmo após o tratamento térmico a 450 °C, ainda é possível observar, no espectro, a banda devida à *p*-anisidina.

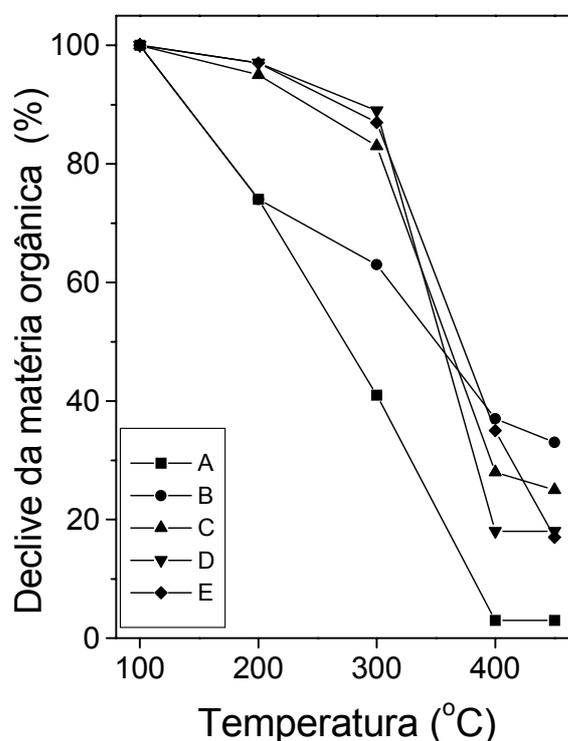


Figura 5: Declive relativo de matéria orgânica obtida pela área da banda do espectro no infravermelho em relação ao tratamento dos materiais das sínteses A-E.

A grande estabilidade térmica da fase orgânica pode ser explicada pela natureza da interface organo-inorgânica que é do tipo covalente. A maior concentração do precursor AnPTMS, aumenta a proximidade do grupo orgânico metoxisilano, no meio reacional, favorecendo a condensação através de ligação covalente. Portanto, o aumento da concentração de AnPTMS, resulta em sólidos com maior estabilidade térmica da fase orgânica.

A presença de grupos orgânicos nas amostras após o tratamento térmico a 450 °C pode ser interpretado como sendo devida a uma quantidade de matéria orgânica encapsulada nos poros internos do material. Esta fração orgânica foi quase a mesma (aproximadamente 18 %) para as amostras mais concentradas D e E (Figura 5).

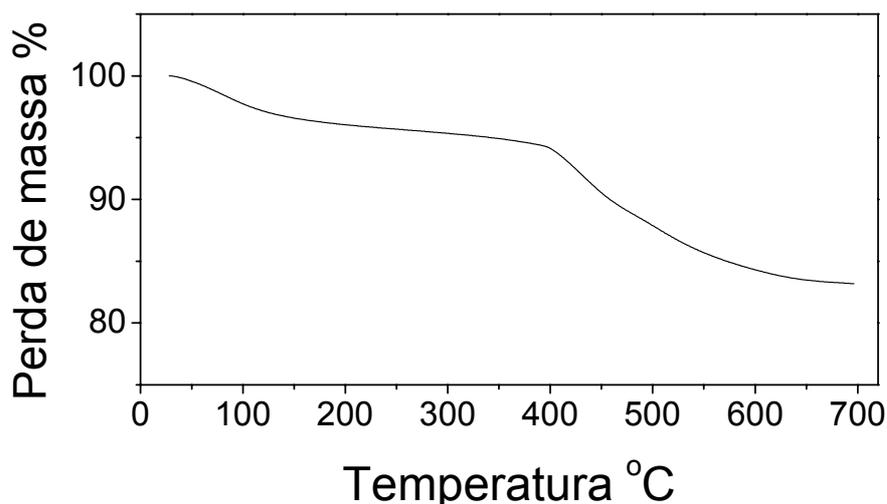


Figura 6: Gráfico de perda de massa em função da temperatura de aquecimento, obtido a partir da análise termogravimétrica do xerogel (amostra D).

A Figura 6 mostra a curva termogravimétrica da amostra D, onde até 150 °C é observada a perda de massa típica causada por evaporação de água e solventes adsorvidos na superfície do material. Entre 150 °C e 400 °C é observado uma região de massa aproximadamente constante. A pequena perda de massa, nessa região, é atribuída a reação de desidroxilação da superfície, isto é, conversão dos grupos silanóis em siloxanos com liberação de água que é um comportamento comum de xerogéis de sílica⁵¹. A partir de 400 °C ocorre uma perda considerável de massa que foi atribuída à eliminação dos grupos orgânicos que estavam incorporados ao sistema, juntamente com as reações de desidroxilação que continuam nessa faixa de temperatura. As duas técnicas, espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica mostraram concordância quanto à estabilidade térmica da fase orgânica. Entretanto, na espectroscopia no infravermelho a dessorção dos grupos

orgânicos foi majoritária a partir de 300 °C, enquanto que na análise termogravimétrica esse fenômeno somente foi observado a partir de 400 °C. Esse fato é interpretado considerando as peculiaridades de cada técnica. Na análise termogravimétrica a amostra foi submetida a uma velocidade constante de aquecimento de 10 °C/min, enquanto que no infravermelho a amostra permanece durante 1 hora em cada temperatura de análise. Além disso, na análise no infravermelho a amostra é aquecida sob vácuo enquanto que na termogravimetria é usada pressão atmosférica. Pode-se ressaltar que apenas na análise no infravermelho foi possível distinguir o comportamento térmico da fase orgânica, da desidroxilação da superfície da sílica, além de ter sido possível estimar a fração de grupos orgânicos aprisionados em poros fechados.

Na Tabela I são apresentadas as áreas superficiais, S_{BET} , de todas as amostras. Pode-se observar que as áreas superficiais diminuíram com o aumento da quantidade de matéria orgânica. Para explicar esta tendência devemos fazer algumas suposições. Subtraindo a quantidade total de matéria orgânica contida no material pela quantidade de matéria orgânica que permaneceu no material após o tratamento térmico acima de 400 °C, obtemos a quantidade de matéria orgânica presente apenas na superfície do mesmo. Se assumirmos que essa cobertura da superfície pela fase orgânica é uniforme, a densidade superficial de moléculas ligadas, d , pode ser definida como:

$$d = (N_f \cdot N) / S_{BET}$$

Equação 3: Densidade de grupos orgânicos na superfície.

onde N_f é a cobertura orgânica ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), N é o número de Avogrado, e S_{BET} é a área superficial. N_f foi obtido pela subtração da fase orgânica total pela fração da fase orgânica encapsulada em poros fechados.

À distância intermolecular dos grupos orgânicos presentes na superfície pode então ser definida como:

$$l = (1/d)^{1/2}$$

Equação 4: Distância Intermolecular

Estas distâncias foram calculadas usando os valores da cobertura orgânica, pois a área superficial obtida pelo método BET é unicamente dos poros abertos. Com o aumento da densidade superficial das moléculas ligadas a distância intermolecular diminui, atingindo o valor de 0,42 nm e uma cobertura orgânica máxima de 0,93 mmol.g⁻¹ (Tabela I). A clara evidência da condição de saturação é mostrada pelas bandas no infravermelho (Figura 3). Se a média das distâncias intermoleculares diminui, há uma maior interação das moléculas ligadas na superfície devido à proximidade delas, causando um alargamento da banda de absorção no infravermelho. Esse fato é particularmente evidente no espectro no infravermelho mostrado na Figura 4E.

Com o aumento da concentração da fase orgânica ligada covalentemente na superfície há uma diminuição da área superficial que pode ser explicada considerando a cinética do processo de gelatinização. É sabido que R-Si(OCH₃) e TEOS apresentam comportamentos diferentes, quanto à água consumida e o tempo de gelatinização. A reação do TEOS é mais rápida do que o CPTMS, então quanto maior a razão R-Si(OCH₃)/TEOS, mais lento será o processo de gelatinização, conseqüentemente apresentarão propriedades diferentes, como por exemplo, diminuição da área superficial^{49,50}. Entretanto, com o aumento da razão AnPTMS/TEOS (síntese E), foi observada a saturação da cobertura orgânica.

4.3 DISCUSSÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Abaixo apresentamos as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas experimentalmente conforme método 3.3.3.

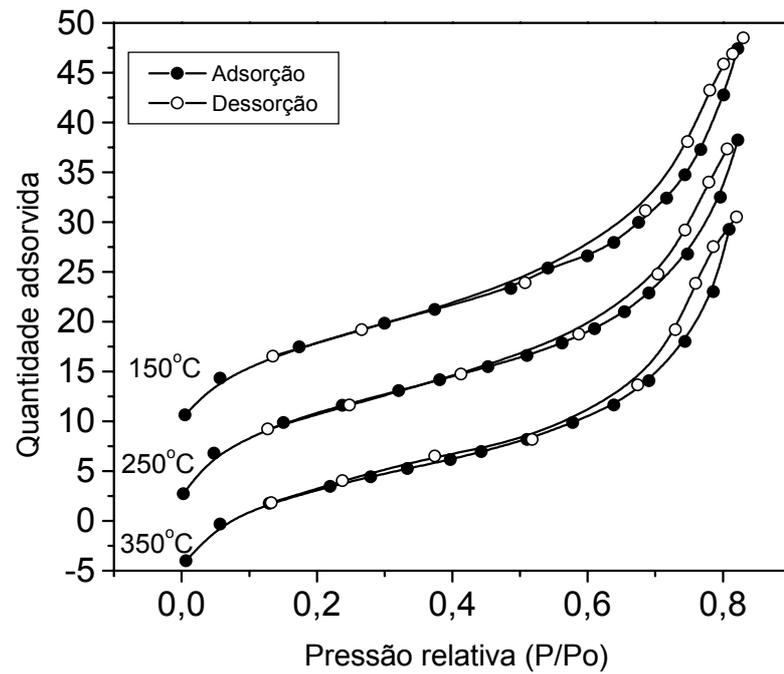


Figura 7: Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para *p*-anisidinapropilsilica (amostra A).

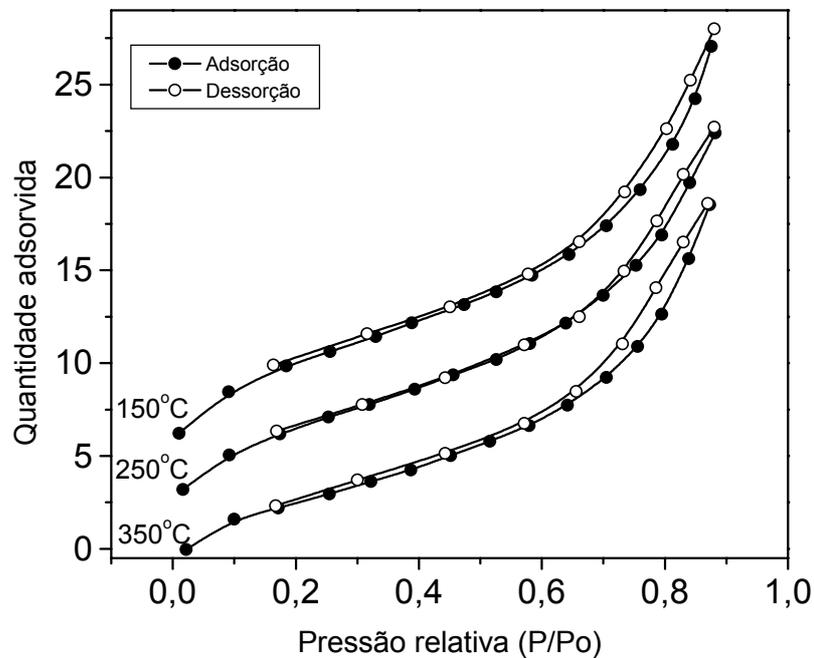


Figura 8: Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para *p*-anisidinapropilsilica (amostra B).

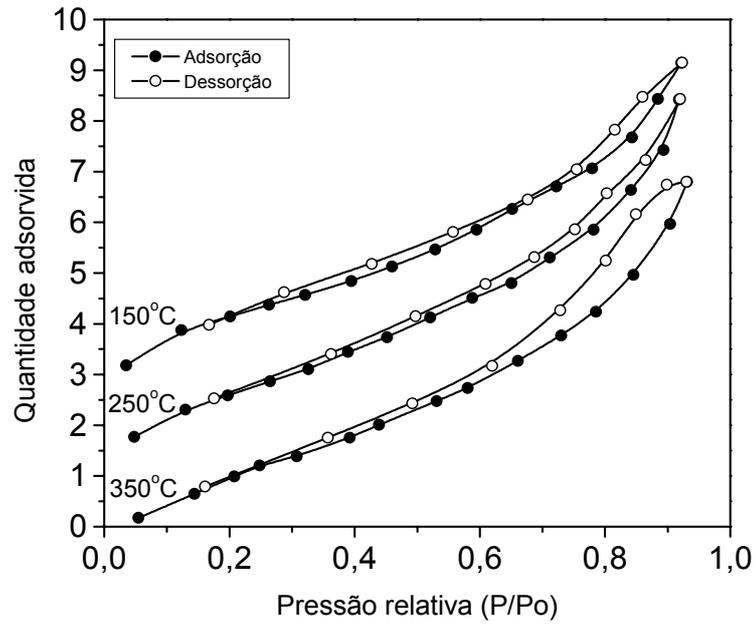


Figura 9: Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para *p*-ansidinapropilsílica (amostra C).

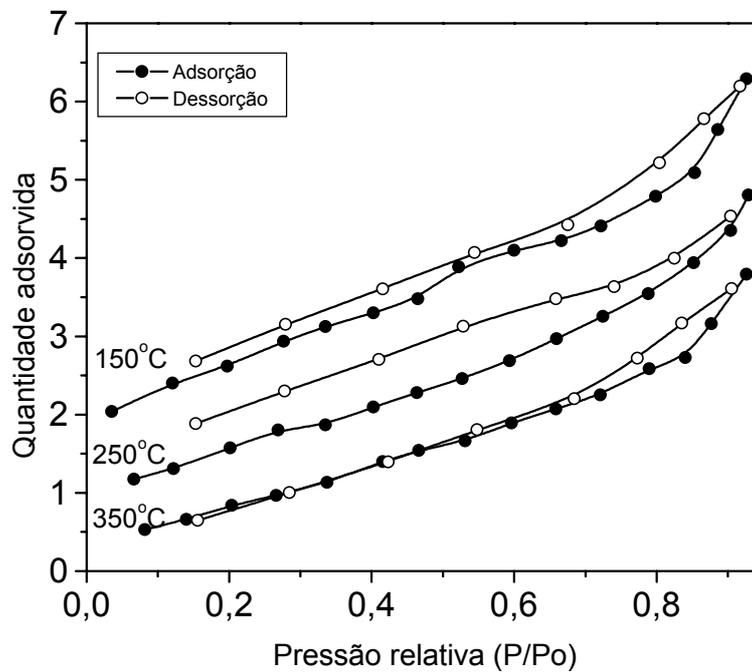


Figura 10: Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para *p*-ansidinapropilsílica (amostra D).

As isotermas de adsorção e dessorção de todas as amostras são do tipo IV, típica de materiais mesoporosos. Pode-se observar que em todas as isotermas a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, este fenômeno é chamado de histerese⁵². Histerese ocorre quando a quantidade de gás adsorvido é diferente da quantidade de gás dessorvido, em uma mesma pressão. Este comportamento é típico de híbridos onde se tem fração de orgânicos devido à condensação capilar. A condensação capilar pode ser descrita pela equação de Kelvin, que relaciona a curvatura do menisco líquido no poro com a pressão relativa p/p_0 para a qual se verifica a condensação:

$$(1/r_1)+(1/r_2) = (-RT/\sigma V_M^l)\ln(p/p_0)$$

Equação 5: Equação de Kelvin

em que r_1 e r_2 são os raios principais de curvatura do menisco, σ e V_M^l são a tensão superficial e o volume molar do líquido, respectivamente, R a constante ideal dos gases e T a temperatura absoluta. A equação traduz o fato da condensação ocorrer em pressões inferiores à pressão de saturação capilar.

Quando os poros são cilíndricos, o menisco é hemisférico e $r_1=r_2$; quando os poros são fendas, o menisco é hemicilíndrico, r_1 =largura da fenda e $r_2= \infty$. Introduzindo o raio médio de curvatura do menisco, r_m , definido por $(1/r_1)+(1/r_2) = 2/r_m$, obtém-se a equação:

$$r_m = \frac{2\sigma V_M^l}{RT \ln(p_0 / p)}$$

Equação 6: Equação de Kelvin

Através da equação de Kelvin descrita anteriormente pode-se calcular a distribuição de tamanho de poros. Abaixo temos a distribuição de tamanho de poros para as amostras A-D, aquecidas sob diferentes temperaturas.

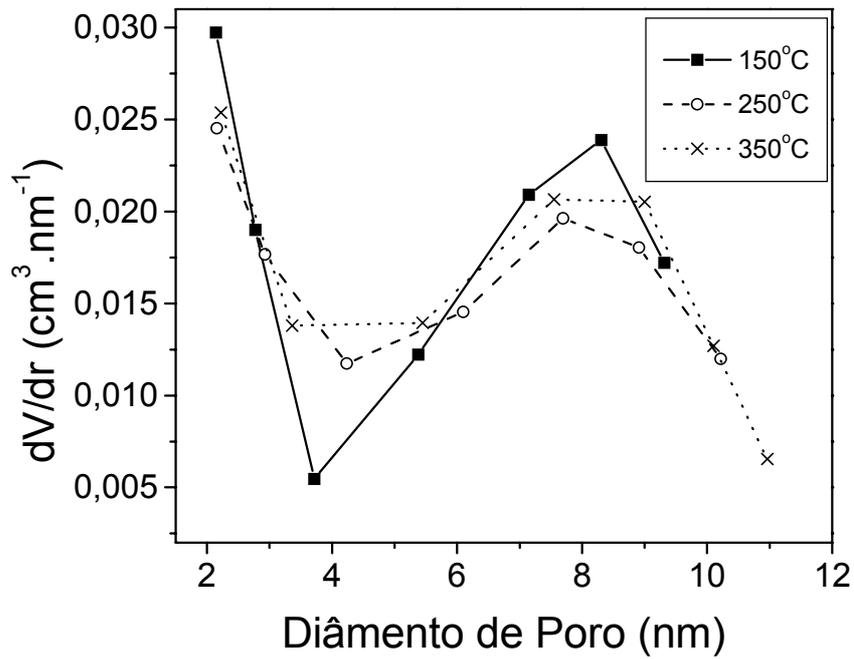


Figura 11: Gráfico do diâmetro de poro para *p*-anisidinapropilsilica com concentração de matéria orgânica de 0,05 mol/l (amostra A) tratado a temperatura de, 150°C, 250°C e 350°C.

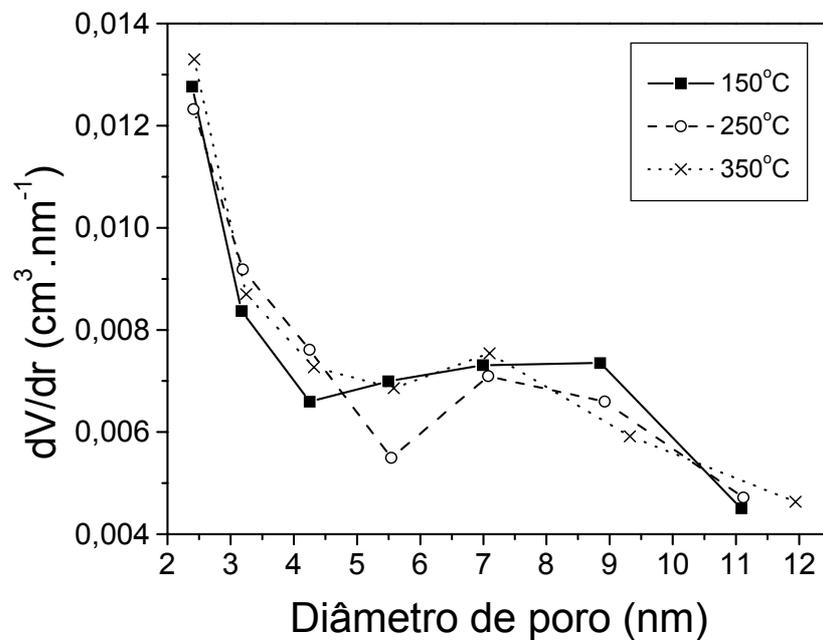


Figura 12: Gráfico do diâmetro de poro para *p*-anisidinapropilsilica com concentração de materia orgânica de 0,15 mol/l (amostra B) tratado a temperatura de, 150°C, 250°C e 350°C.

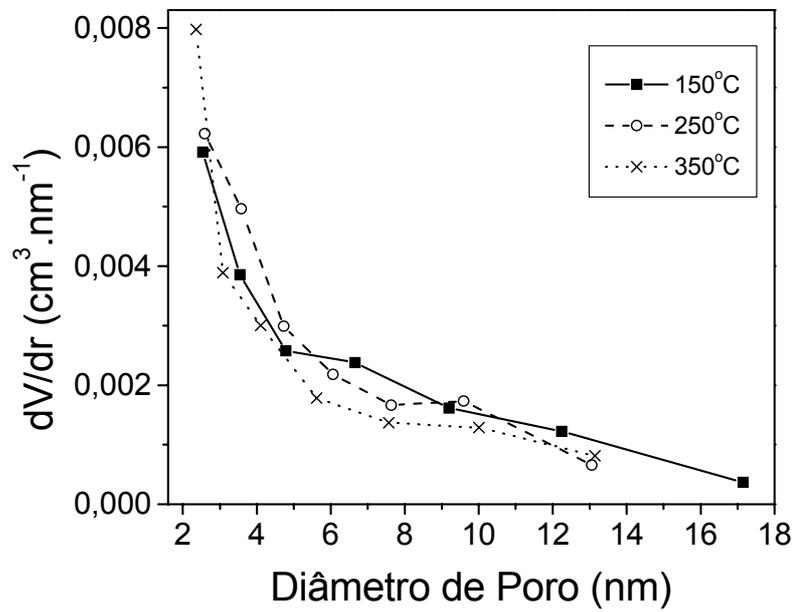


Figura 13: Gráfico do diâmetro de poro para *p*-anisidinapropilsilica com concentração de matéria orgânica de 0,23 mol/l (amostra C) tratado a temperatura de, 150°C, 250°C e 350°C.

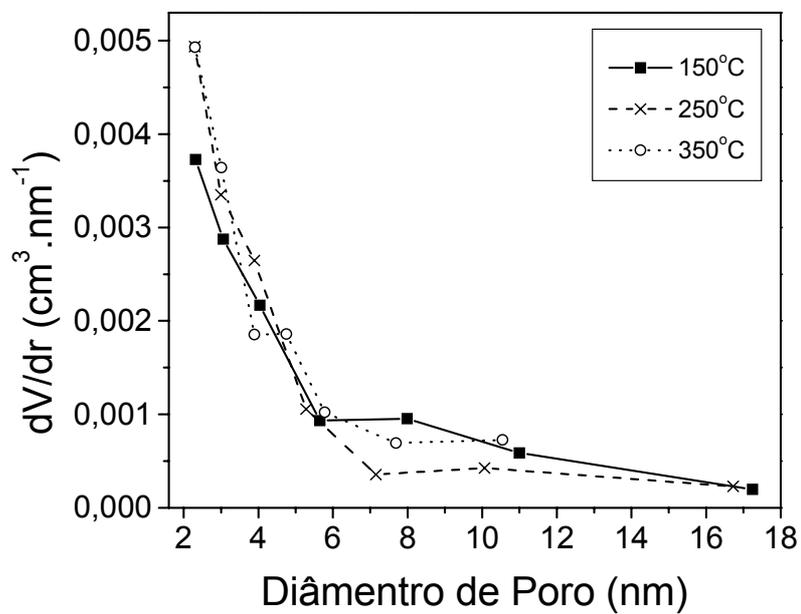


Figura 14: Gráfico do diâmetro de poro para *p*-anisidinapropilsilica com concentração de matéria orgânica de 0,35 mol/l (amostra D) tratado a temperatura de 150°C, 250°C e 350°C.

Nas Figuras 11 a 14 acima, pode-se observar que o maior volume de poros entre os materiais se apresenta em poros menores que 4 nm. Comparando a distribuição de poros com a variação de temperatura aplicada no pré-tratamento da análise não se pode verificar nenhuma mudança significativa. Esse resultado é uma evidência de que os materiais apresentam uma elevada estabilidade térmica morfológica, ou seja, não há variações significativas na estrutura de poros, com o tratamento térmico. Comparando as curvas obtidas para amostras tratadas à mesma temperatura, mas com conteúdo orgânico distinto (Figuras 15 a 17), pode-se ver mais claramente a redução do volume de poros com o aumento da concentração da matéria orgânica e isto foi interpretado como sendo devido à obstrução dos poros pela matéria orgânica.

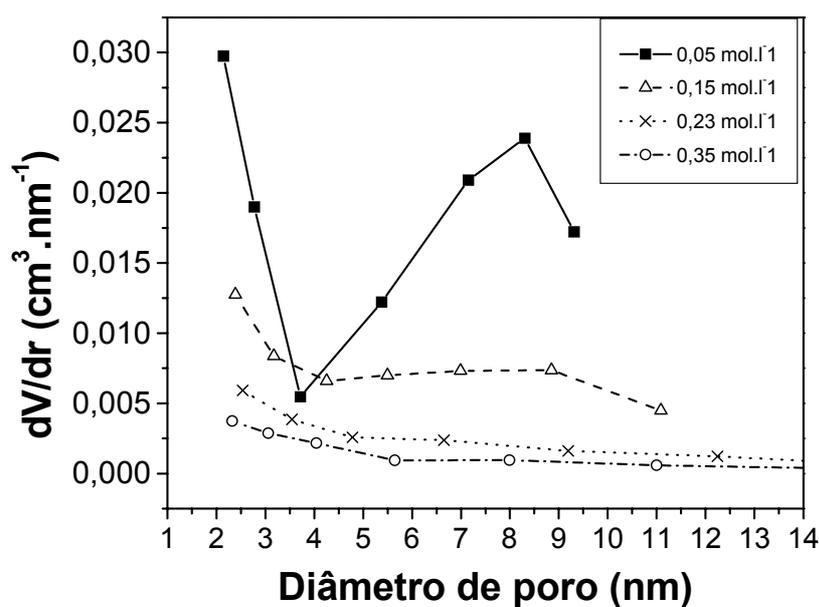


Figura 15: Comparação das curvas de diâmetro de poro para a temperatura de 150°C.

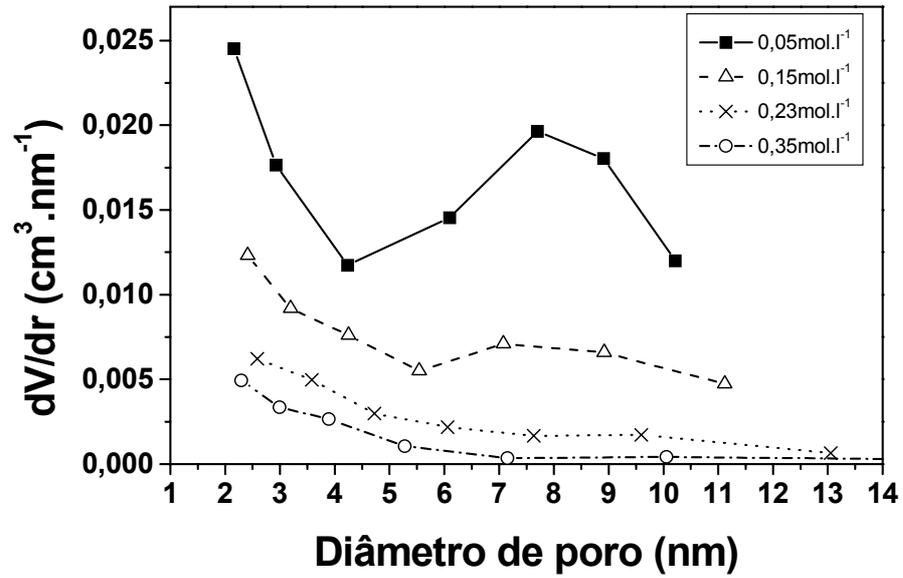


Figura 16: Comparação das curvas de diâmetro de poro para a temperatura de 250°C.

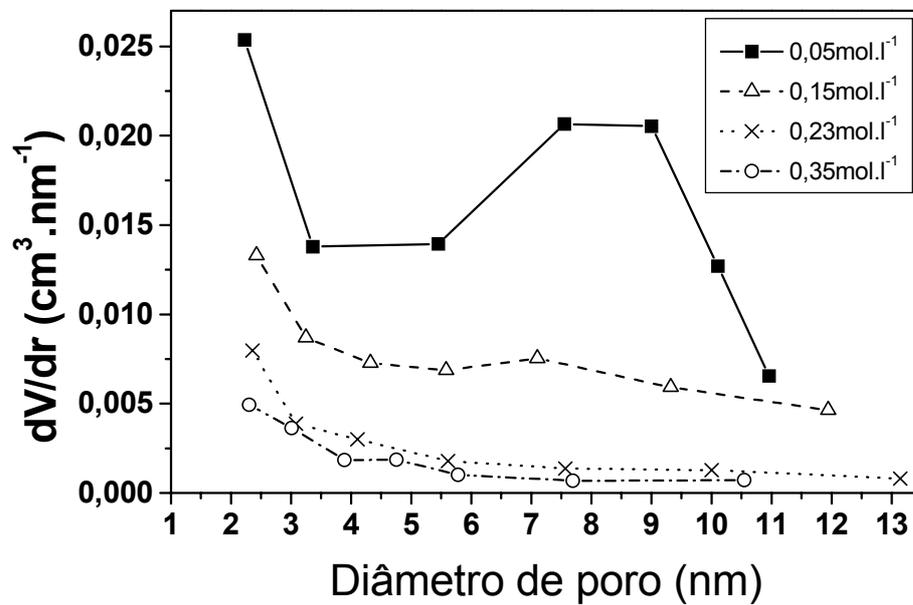


Figura 17: Comparação das curvas de diâmetro de poro para a temperatura de 350°C.

Podemos ver claramente que os materiais que apresentam maior concentração de matéria orgânica têm uma quantidade de poro menor em todo o escala do diâmetro e analisando a tabela abaixo os resultado de volume de poro comprovam que quanto maior a concentração de matéria orgânica no material, menor é o volume de poros.

Tabela III: Comparação da área superficial e volume de poros para as amostras A, B, C e D nas temperaturas de 150, 250 e 350°C respectivamente.

Amostra (mol/l)	Tratamento Térmico (°C)	Análise elementar CHN (mmol.g ⁻¹)	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)*	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)
A 0,05	150	0,06	179	0,31
	250		191	0,33
	350		189	0,35
B 0,15	150	0,39	128	0,21
	250		155	0,22
	350		164	0,25
C 0,23	150	0,55	113	0,21
	250		130	0,19
	350		145	0,18
D 0,35	150	0,90	83	0,17
	250		104	0,16
	350		214	0,18

* Dados obtidos a partir de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio conforme descrito em 3.3.3.

Podemos observar na tabela acima que com o aumento da temperatura houve um aumento da área superficial. Este aumento de área se deve possivelmente a saída de matéria orgânica não ligada quimicamente no material em poros maiores (macroporos).

4.4 ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA *p*-ANISIDINAPROPILSÍLICA COMO SORBENTE EM EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE).

O xerogel D foi escolhido para os testes de resistência a lixiviação e para o estudo das propriedades adsorventes, por apresentar uma apreciável estabilidade térmica até 300 °C. Sua imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura é mostrada na Figura 18.

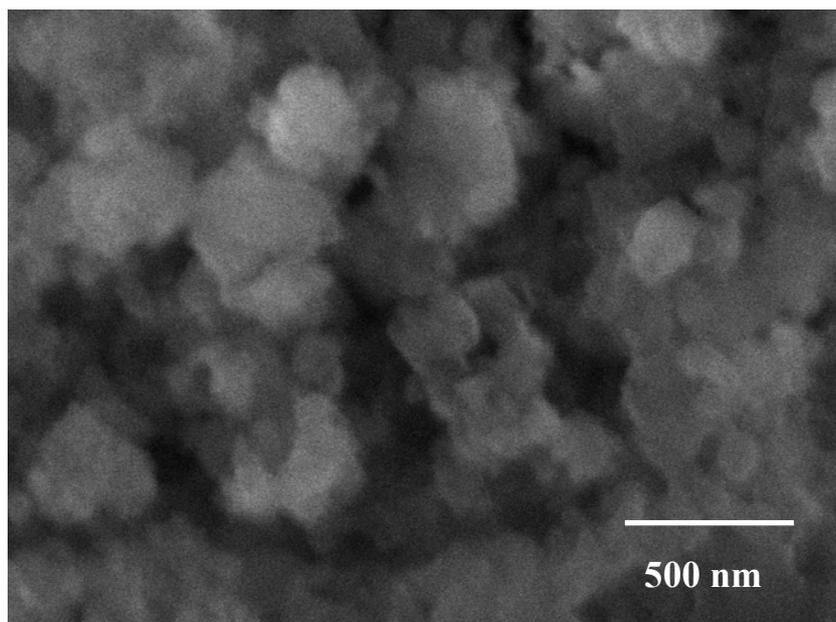


Figura 18: Imagem obtida por MEV ampliada 60000 vezes.

A imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura na Figura 18 nos mostra que o xerogel é constituído de partículas primárias de 184 nm de diâmetro com desvio padrão de 42 nm.

Para o estudo da resistência a lixiviação, o xerogel *p*-anisidinapropilsilica foi lavado inicialmente com hexano. O solvente de lavagem foi posteriormente submetido à análise cromatográfica. Os cromatogramas obtidos após sucessivas lavagens são mostrados na Figura 19.

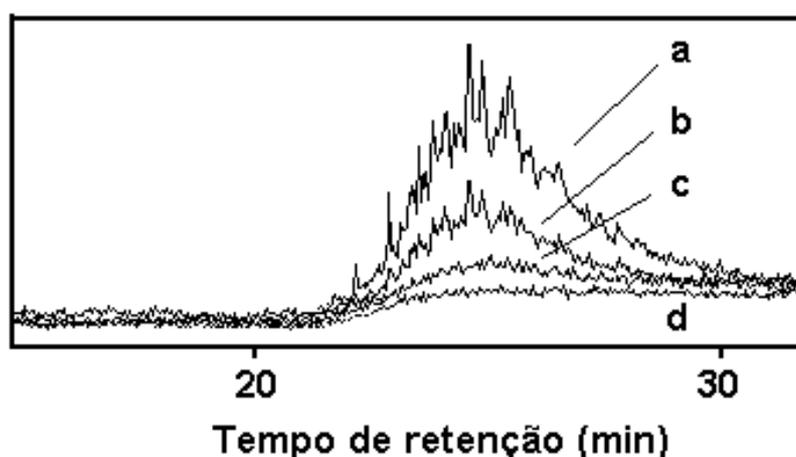


Figura 19: Cromatogramas do hexano de lavagem do xerogel *p*-anisidinapropilsilica. a) primeira lavagem com 5 ml de hexano; b) segunda lavagem com 5 ml de hexano; c)terceira lavagem com 5 ml de hexano; d) hexano puro.

É possível observar nos cromatogramas uma série de picos alargados formando uma banda que foi identificada pelo espectrômetro de massas como sendo devido a hidrocarbonetos saturados lineares de cadeia longa (C20 a C35). Certamente trata-se de resíduos da parafina presente no hidreto de sódio utilizado na reação de síntese do precursor AnPTMS. Entretanto o cromatograma do solvente, obtido após a terceira lavagem, é muito similar ao do hexano puro, indicando que a parafina foi extraída quase que completamente da superfície do xerogel após três sucessivas lavagens.

Nas lavagens posteriores do xerogel com o solvente diclorometano, a análise cromatográfica não revelou picos, nem mesmo de hidrocarbonetos. Entretanto a cor do diclorometano da lavagem ficou violeta, muito semelhante à cor do xerogel. Esse resultado sugere que o diclorometano estaria lixiviando a fase orgânica. A fase lixiviada não foi detectada por cromatografia e nem mesmo no espectro de massas. Nesse caso o material lixiviado apresentaria um peso molecular maior que 500 u.m.a., com baixa volatilidade, sendo conseqüentemente retido no injetor (na pré-coluna – liner), o que pode ser comprovado visualmente.

Para identificar a fase orgânica lixiviada, o diclorometano de lavagem foi evaporado e o resíduo violeta que sobrou foi depositado sobre um cristal de NaCl e analisado na região do infravermelho. O espectro no infravermelho do resíduo lixiviado é apresentado, juntamente com o espectro do xerogel, na Figura 20.

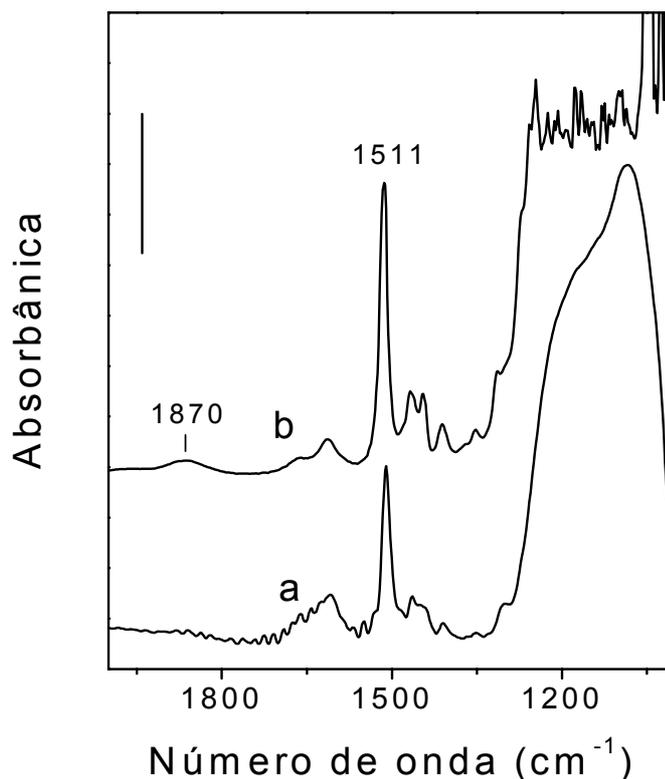


Figura 20: Espectros de absorção no infravermelho obtidos a temperatura ambiente. a) resíduo de lavagem com diclorometano; b) xerogel *p*-anisidinapropilsilica. O valor da barra é 0,1 e 1,3 para os espectros, respectivamente.

Pode se observar no espectro da Figura 19, bandas de estiramento Si-O-Si, em 1100 cm^{-1} ^{19,20} como também a banda devida à deformação do anel aromático da *p*-anisidina, em 1511 cm^{-1} . O espectro do resíduo não corresponde, portanto apenas a fase orgânica lixiviada, mas sim a uma fração de oligômero com alto grau de funcionalização orgânica. Possivelmente, partículas muito pequenas que são solúveis em solvente polar. O alto grau de funcionalização orgânica no resíduo é evidente quando comparamos os espectros a e b da Figura 20, onde a relação de área das bandas $1511/1100\text{ cm}^{-1}$ ou $1511/1870\text{ cm}^{-1}$ que correspondem à relação *p*-anisidina/silica é claramente maior no resíduo do que no xerogel. No espectro do xerogel (Espectro b) a banda em 1100 cm^{-1} é tão intensa, que ocorreu absorção total nessa região, enquanto que no espectro do resíduo é possível observar claramente os modos de estiramento característicos de Si-O-Si.^{51,53}

Sucessivas lavagens do xerogel com diclorometano resultaram em descoloração do solvente de lavagem, indicando, portanto que após várias lavagens

não há mais liberação de resíduo. Esse xerogel lavado, com diclorometano, foi então submetido à análise no infravermelho sob aquecimento a 100 °C, do qual foi calculado a área sob a banda em 1511 cm⁻¹, que é devida a *p*-anisidina. O valor da área sob a banda, encontrado foi de 5,6, ou seja, muito próximo do valor 5,5 obtido no material não lavado, aquecido a 300°C (Tabela II). Essa comparação pode ser feita, visto que as áreas foram normalizadas usando-se a Equação 2.

A semelhança nas áreas sob as bandas da *p*-anisidina nas amostras obtidas após aquecimento em alto vácuo e após lavagem com diclorometano é um indicativo de que em ambos tratamentos há saída do mesmo resíduo, que foi caracterizado como uma sílica altamente funcionalizada, possivelmente partículas pequenas que não estão fortemente entrelaçadas à estrutura do xerogel⁵³. O fato de que apenas o diclorometano consegue extrair esse resíduo pode ser interpretado considerando-se o maior momento dipolar desse solvente quando comparado ao hexano, até por que a *p*-anisidina também apresenta polaridade.

É importante ressaltar também que o xerogel previamente aquecido em vácuo a 300 °C não revelou presença de parafina frente à lavagem com hexano ou cor violeta após lavagem com diclorometano. Esse resultado é um indicativo de que a fração de xerogel altamente funcionalizada solúvel em diclorometano e a parafina residual podem também ser extraídas do xerogel através do tratamento térmico, em vácuo. Portanto, o sólido resultante, lavado ou aquecido, apresentou apreciável estabilidade térmica e resistência à lixiviação com solventes hexano e diclorometano.

Os resultados do estudo das propriedades adsorventes da *p*-anisidinapropilsílica utilizando como analito os ftalatos podem ser observados nos cromatogramas da Figura 21.

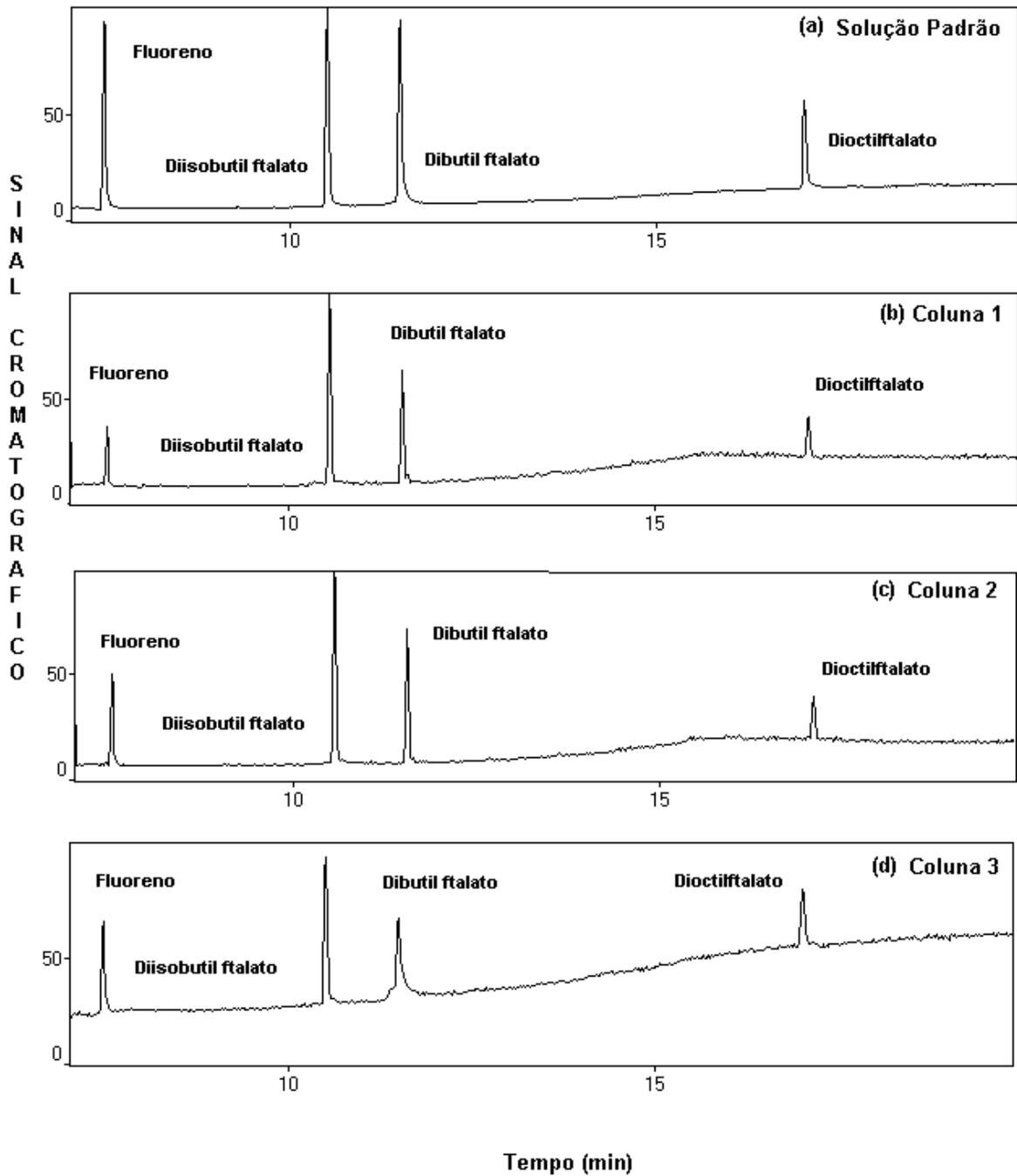


Figura 21: Cromatogramas referentes às análises realizadas da (a) solução padrão e das amostras percoladas nas colunas, (b) Coluna 1, (c) coluna 2 e (d) coluna 3.

Tabela IV: Cálculo da média e desvio padrão do tempo de retenção de cada analito.

Analito	Tempo de retenção (min)										
	Coluna 1			Coluna 2			Coluna 3			Média	Desvio Padrão
Fluoreno (PI)	7,522	7,535	7,523	7,523	7,529	7,529	7,469	7,475	7,459	7,523	0,030
Diisobutil ftalato	10,567	10,576	10,567	10,567	10,574	10,574	10,511	10,518	10,500	10,567	0,031
Dibutil ftalato	11,557	11,517	11,560	11,559	11,566	11,566	11,505	11,510	11,491	11,557	0,030
Diocetil ftalato	17,115	17,126	17,118	17,121	17,126	17,126	17,038	17,043	17,025	17,118	0,043

Podemos observar claramente uma ótima separação de picos entre os compostos e uma boa resolução dos picos na corrida cromatográfica do padrão (Figura 20). O material teve uma ótima resposta como fase estacionária para análise qualitativa já que analisando os tempos de retenção e suas médias (Tabela IV) observamos uma insignificante variação para os mesmos. As amostras por serem preparadas por padrões e água tridestilada não apresentam problemas com interferentes (que poderiam coeluir com os analitos) não havendo a necessidade de confirmação dos compostos analisados.

Para a análise quantitativa foi utilizado como área da solução padrão a média das áreas das soluções padrões injetadas em triplicata. As injeções da solução padrão e das amostras ocorriam sempre no mesmo dia.

Os resultados estão expressos nas tabelas V, VI e VII abaixo:

Tabela V: Cálculo da recuperação dos analitos da coluna 1

Cálculo da recuperação dos analitos da coluna 1											
Analitos	SPE						Padrão				
	Área			FRR			Área Média	FRR	% Recuperação		
	1o Inj.	2o Inj.	3o Inj.	1o Inj.	2o Inj.	3o Inj.			1o Inj.	2o Inj.	3o Inj.
Fluoreno	19909	22703	21257	1,00	1,00	1,00	14940	1,00	100	100	100
Diisobutil ftalato	55259	54243	40005	2,77	2,38	2,30	37536	2,51	110	95	92
Dibutil ftalato	35335	33093	24254	1,77	1,45	1,14	28279	1,89	94	77	60
Diocetil ftalato	15636	8727	9548	0,78	0,38	0,45	18336	1,23	64	31	37

FRR= Fator relativo de resposta

Tabela VI: Cálculo da recuperação dos analitos da coluna 2

Cálculo da recuperação dos analitos da coluna 2											
Analitos	SPE						Padrão				
	Área			FRR			Área Média	FRR	% Recuperação		
	1o Inj.	2o Inj.	3o Inj.	1o Inj.	2o Inj.	3o Inj.			1o Inj.	2o Inj.	3o Inj.
Fluoreno	36022	25434	36879	1,00	1,00	1,00	14940	1,00	100	100	100
Diisobutil ftalato	67060	81018	65186	1,86	3,18	1,76	37536	2,51	74	127	70
Dibutil ftalato	44022	60558	50061	1,22	2,38	1,35	28279	1,89	65	126	72
Diocetil ftalato	18905	28750	20465	0,52	1,13	0,55	18336	1,23	43	92	45

FRR= Fator relativo de resposta

Tabela VII Cálculo da recuperação dos analitos da coluna 3

Cálculo da recuperação dos analitos da coluna 3											
Analitos	SPE						Padrão				
	Área			FRR			Área Média	FRR	% Recuperação		
	1o Inj.	2o Inj.	3o Inj.	1o Inj.	2o Inj.	3o Inj.			1o Inj.	2o Inj.	3o Inj.
Fluoreno	139227	186671	177163	1,00	1,00	1,00	265554	1,00	100	100	100
Diisobutil ftalato	180598	277789	203953	1,29	1,48	1,15	251277	0,94	137	157	122
Dibutil ftalato	137776	167408	120354	0,98	0,89	0,68	295893	1,11	89	80	61
Diocetil ftalato	94990	108320	85815	0,68	0,58	0,48	217128	0,82	83	71	59

FRR= Fator relativo de resposta

Podemos observar que os analitos tiveram uma recuperação razoável, destacando-se a recuperação do di-isobutil-ftalato que se aproximou muito do 100%. Isto pode ser explicado por ele ser um composto com estrutura menor e, portanto, estericamente mais facilmente adsorvido pela fase sólida. Uma explicação possível para baixa recuperação do di-octil-ftalato se deve a este composto ter um peso molecular elevado comparado com os outros analitos assim ele pode ter ficado retido mais fortemente no material. Uma segunda alíquota de 20 ml de diclorometano foi percolada na coluna e analisado no GC-MS e não apresentou nenhum composto reafirmando esta possibilidade. O eluato foi extraído com 20 ml de diclorometano em duas etapas de 10 ml e analisado no GC-MS e também não apresentou nenhum pico de analito contrariando a hipótese de eluição do analito com a própria solução da amostra. Porém esta análise não pode ser considerada como precisa, pois a extração Líquido-Líquido (LLE) é menos eficiente que a extração em fase sólida (SPE) principalmente para análise de traços.

5. Conclusões

O xerogel híbrido *p*-anisidinapropilsilica foi obtido em dois passos: i) Reação da *p*-anisidina com CPTMS via mecanismo S_N2 ; ii) Gelatinização do AnPTMS com TEOS pelo método sol-gel. A quantidade de matéria orgânica contida na superfície da sílica foi proporcional à concentração de precursor adicionado, até a sua saturação. A estabilidade térmica da fase orgânica aumenta com a elevação do grau de incorporação orgânica. As amostras com maior conteúdo orgânico são termicamente estáveis até a temperatura de 300 °C.

O xerogel apresentou mesoporosidade, sendo que tanto a área superficial como o tamanho dos poros diminui com o aumento da carga orgânica. Todas as amostras apresentaram elevada estabilidade térmica morfológica.

O xerogel apresenta resíduos de parafina que foi usada no processo da síntese, como também uma pequena fração de oligômero altamente funcionalizado que é arrastado pelo diclorometano. Sucessivas lavagens com hexano e diclorometano, são suficientes para produzir a limpeza do xerogel. Alternativamente o xerogel pode ser purificado através do tratamento térmico na temperatura de 300 °C, sob vácuo. Assim, pode-se inferir que o xerogel purificado apresenta boa estabilidade térmica e resistência à lixiviação com os solventes hexano e diclorometano, que são características importantes para materiais potencialmente aplicáveis como fases estacionárias, em processos de separação.

O material mostrou um promissor desempenho na sua utilização como fase estacionária para pré-concentração de ésteres ftálicos.

6. Bibliografia

1. Nassar, J.E.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S.J.L.; *Quím. Nova.* **2002**, *25*, 27-31.
2. Arakaki, L.N.H.; Airoidi, C.; *Quím. Nova.* **1999**, *22(2)*, 246-253.
3. Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 236.
4. Shintani, H. J.; *Liquid Chromat.* **1992**, *15*, 8.
5. Kiseleva, M. G.; Nesterenko, P. N.; *J. Chromatography A* **2000**, *898*, 23.
6. Silberzan, P.; Léger, L.; Ausserré, D.; Benattar, J. J.; *Langmuir* **1991**, *7*, 1647.
7. Gambero, A.; Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Airoidi, C.; Granjeiro, J. M.; Taga, E. M.; Alcantara, E. F. C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 313.
8. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
9. Loy, D. A.; Shea, K. J.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
10. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 171.
11. Sacco, H. C.; Ciuffi, K. J.; Biazzotto, J. C.; Zuccki, M. R.; Leite, C. A. P.; Nascimento, O. R.; Serra, O. A.; Yamamoto, Y.; *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *273*, 150.
12. Pavan, F. A.; Leal, S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* no prelo.
13. Suzuki, T.; Yaguchi, K.; Suzuke, S.; *Environmental Science & Technology*, **2001**, *35*, 3757-3763.
14. Pavan, F.A ; Magalhães, W.F.; Luca, M.A ; Moro, C.C.; Costa, T.M.A ; Benvenuti, E. V. *Journal of Non-Crystalline Solid.* **2002**. no prelo.
15. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press; London, 1990.
16. Larry, L. Hench; Jon, K.W.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
17. Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *Quím. Nova*, **1995**, *18(2)*, 171.
18. Pohl, E.R., Osterholts, F.D.; *Molecular Characterization of Composite Interf.* H. Ishida, G. Kumar, New York, 1985, p 157.
19. Sommer, L.H.; Frye, C.F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 3796.
20. Sommer, L.H.; Parker, G.A ; Lloyd, N.C.; Frye, C.L.; Michael, K.W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1967** *89*, 857.
21. Keefer, K.D. in *Ceramics Through Chemistry* Brinker, C.J.; Clark, D.E.; Ulrich, D.R. (North-Holland, New Yoair, **1984**, pp. 15-24.

22. Uhlmann, D.R.; Zelinski, B.J.; Wnek, G.E; in *Ceramics Through Chemistry* Brinker, C.J.; Clark, D.E.; Ulrich, D.R. (North-Holland, New Yoir, **1984**, pp. 15-24.
23. Timm, R.E.; *J. Chem Soc. A*, **1971**, 1969-1974.
24. Iler, R.K, *The Chemistry of Silica*; Wiley, New York, **1979**.
25. Voronkov; M.G.; Mileshkevich; Yuzhelevski; *The Siloxane Bond* New York, **1978**.
26. Bernards, T.N.M.; Van Bommel, M.J.; Jansen, J.A. J; *Journal of Sol-Gel and Technology*, **1998**, 13, 749-752.
27. Pope, E.J.A. Mackenzie; *J. Non-Crystalline Solids*, **1986**, 87, 185.
28. Andrianov, K.A.; *Metal Organic polymers*, Wiley, New York, **1965**.
29. Corriu, R.J.P; Leclreq, D.; Vioux, A .; Pauthe, M.; Phalipou, J.; in *Ultrastructure Processing of Advenced of Ceramic*, (Edt) Mackenzie J.D.; Ulrich, (wiley, New York, **1988**.) pp. 113-126.
30. Brinker, C., J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press; London, 1990.
31. Swain, C.G.; Esteve, ,R.M.; Jones, R.H.; *J. Chem Soc. A*, **1949**, 11, 965.
32. Alfaya A.A.S e Kubota I.T.; *Química Nova*, **2002**,5, 835-841.
33. Airoldi, C.; Farias, R.F.; *Química Nova*, **2000**, 23, 4.
34. San Vicente, G.; Morales, A.; Gutiérrez, M.T.; *Thin Solid Films*, **2002**, 403-404, 335.
35. Lee, S.; Oh, T; Kim, Y.; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2003**, 75, 481.
36. Kanenko, E.Y., Pulcinelli, S.H., Teixeira da Silva, V. Santilli, C.V.; 2002, 235, 71.
37. Mayer, D.L.;Fritz, J.S.; *Journal of Chromatography*, **1997**, 771, 45-53.
38. Fritz, J. S.; Dumont, P.J., Schimidt, L.W.; *Journal of Chromatography*, **1995**, 691, 133-140.
39. Oliveira, C.E., **Aplicação da extração em fase sólida na pré-concentração de compostos fenólicos clorados em efluentes de branqueamento de celulose**, *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 1999.
40. Marcé, R.M., Peñalver, A., Pocurull, E.; *Journal of Chromatography A*; **2000**; 872, 191-201.

41. Boletim tecnico Informativo nº14, Esteres de Ftalatos su Telación com el PVC ysus Diferentes Aplicaciones, Plastivida, Argentina, Junho, 1999.
42. Nogueira, J.M.F., *Publicação do Departamento de química e bioquímica e CCMM, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa*, **1999**, 65-71.
43. Lysebo, C., Jará, S., Greibrokk, T. e Lundanes, E.; *Analytica Chimia Acta*, **2000**, 407, 165-171.
44. Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenutti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 159.
45. Pinto, L. C. M.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, IPEN, **1996**.
46. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
47. E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
48. Iamamoto , M. S.; Gushikem, Y. *J. Colloid Interface Sci.*; **1989**, 129, 162.
49. Hüsing, N.; Schubert, U.; Mezei, R.; Fratzl, P.; Riegel, B.; Kiefer, W.; Kohler, D.; Mader, W. *Chem. Mater*, **1999**, 11, 451.
50. Kim, K.; Kang, S. -J.; Choi, S. -K.; Min, Y. -H.; Yoon, C. -S. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 779 .
51. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenutti, E. V.; da Jornada, J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, 220, 195.
52. Figueredo, J.L. e Ribeiro, F.R. *Catálise Heterogênea*, 1ª edição, **1989**, 92-110.
53. Wood, D. L.; Rabinovich, E. M.; *Appl. Spectrosc.* **1989**, 43, 263.