

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

**Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e
nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos
com propriedades específicas**

TESE DE DOUTORADO

Sílvia Regina Grandó

Porto Alegre, fevereiro de 2014.

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

Sílvia Regina Grando

**Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e
nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos
com propriedades específicas**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química.

Profa. Dra. Tania Maria Haas Costa
Orientadora

Profa. Dra. Leandra Franciscato Campo
Co-orientadora

Porto Alegre, fevereiro de 2014.

A presente tese foi desenvolvida inteiramente pela autora, exceto às colaborações as quais serão devidamente citadas no texto, no período entre novembro de 2009 e fevereiro de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob Orientação da Professora Doutora Tania Maria Haas Costa e Co-orientação da Professora Doutora Leandra Franciscato Campo. A tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutora em Química pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Ítalo Odone Mazali – UNICAMP/SP

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni – UCS/RS

Profa. Dra. Leliz Ticona Arenas – PPGQ/UFRGS

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos – PPGQ/UFRGS

"Se você nunca falhou, você nunca tentou algo novo."

(Albert Einstein)

*Dedico esse trabalho à minha família,
meu porto seguro.
Em especial aos meus pais, Armando e Imi.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à minha família, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. Em especial aos meus pais, que sempre valorizaram e me incentivaram a continuar os estudos. Ao meu irmão Luciano e a minha cunhada Graciele, pelo carinho e apoio nos momentos mais difíceis durante esses anos em Porto Alegre.

Um agradecimento especial a minha orientadora Tania. Muito aprendi com ela sobre o papel de professor e orientador. Sempre disponível, orientando e contribuindo no desenvolvimento do trabalho. Obrigada especialmente pelo carinho, confiança e amizade.

Ao professor Edilson, pelas contribuições e disponibilidade em ajudar.

Aos professores do Laboratório de Novos Materiais Orgânicos, minha co-orientadora Leandra Campo e ao Fabiano Rodembusch, pelas colaborações e discussões envolvendo o trabalho.

Ao professor Henri Schrekker do Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise, pela colaboração.

À professora Leliz, pela ajuda e contribuições ao trabalho.

Aos colegas de laboratório, em especial aos alunos de Iniciação Científica, Hiro, Vanessa e Bruna, que ajudaram no desenvolvimento da parte experimental do trabalho.

À direção do IFRS- Câmpus Feliz, por oportunizar o desenvolvimento do projeto de doutorado durante meu horário de trabalho. Em especial aos colegas Giovani e Vivian, amigos para todas as horas.

Aos colegas de trabalho do IFRS que de alguma forma me ajudaram e aos amigos sempre presentes. Ao Eduardo, pela paciência e incentivo.

À UFRGS pela oportunidade em estudar numa Instituição de Ensino de excelência e a CAPES, pela bolsa de estudos que recebi nos dois primeiros anos do doutorado.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA TESE

ARTIGO

GRANDO, S. R.; SANTOS, F. S.; GALLAS, M.R.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; RODEMBUSCH, F. S. Photophysics of aminobenzazole dyes in silica-based hybrid materials. *J Sol-Gel Sci Technol*, **2012**, 63, 235-241.

CONGRESSOS

GRANDO, S. R.; BENVENUTTI, E. V.; CAMPO, L. F.; COSTA, T. M. H. *Hybrid mesoporous materials containing 1,4-diureylenebenzene moieties*. X Encontro da SBPMat, 2011, Gramado.

GRANDO, S. R.; SANTOS, F. S.; GALLAS, M.R.; COSTA, T. M. H.; RODEMBUSCH, F. S.; BENVENUTTI, E. V. *Photophysics of aminobenzazole dyes in silica-based hybrid materials*. X Encontro da SBPMat, 2011, Gramado.

GRANDO, S. R.; NICOLA, B.P.; PLETSCH, D.; BENVENUTTI, E. V.; CAMPO, L. F.; COSTA, T. M. H. *Bis-silylated terephthalate as precursor for fluorescent mesoporous organosilicas*. XVII International Sol-Gel Conference, 2013, Madrid.

ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS

5-AHBT - 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzotiazol

5-AHBI - 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzimidazol

BDU - 1,4-bis(trietoxisililpropilureido)benzeno

BET – método Brunauer, Emmett e Teller

BJH – método Barret, Joyner e Halenda

BT - 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila

CHN – análise elementar

CMC - concentração micelar crítica

CPTMS - cloropropiltrimetoxisilano

CTAB - brometo de hexadeciltrimetilamônio

DABCO - 1,4-diazoniabicyclo [2.2.2] octano

DABCOSIL - cloreto de 1,4-bis-(propil)diazonia [2.2.2] octano

DDMS - dimetildimetoxisilano

ESIPT- Mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado

FTIR - Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

GC - Cromatografia Gasosa

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LSS - Laboratório de Sólidos e Superfícies

LCT - *Liquid Crystal Templating*

LNMO - Laboratório de Novos Materiais Orgânicos

MCM-41 - *Mobil Composition of Matter number 41*

NMR – Ressonância Magnética Nuclear

NPM - nanopartículas metálicas

NPPd - nanopartículas de paládio

ORMOSILS - Silicatos Organicamente Modificados

PMOs - *Periodic Mesoporous Organosilicas*

P123 - pluronic

(R₂dabco)Cl₂ - cloreto de 1,4-bis-(3-propiltrimetoxisilano)-1,4-diazoniabicyclo [2.2.2] octano

SBA - *Santa Bárbara Amorphous*

SBA-15 - *Santa Bárbara Amorphous number 15*

SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura

TBAB - Brometo de tetrabutil amônio

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

TEOS - ortossilicato de tetraetila

TGA - Análise Termogravimétrica

TICT - Transferência de carga por rotação de ligação

TLC - Cromatografia em Camada Delgada

UV-Vis – Ultravioleta-visível

XRD - Difração de raios X

RESUMO

Nesse trabalho foram desenvolvidos novos materiais à base de sílica, amorfos e nanoestruturados, pelo método sol-gel de síntese e a adição de precursores com grupos funcionais específicos. Inicialmente foi investigado o comportamento fotofísico de benzazolas dispersas em xerogéis híbridos com diferentes hidrofobicidades, preparados com a adição de diferentes porcentagens molares do precursor dimetildimetoxisilano (DDMS). Nos espectros normalizados de emissão de fluorescência do corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzimidazol (5-AHBI) disperso nos xerogéis híbridos foram observadas duas bandas, uma delas atribuída a emissão normal (N^*) e a outra atribuída a emissão pelo mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado - ESIPT (E^*), com deslocamento de Stokes próximo a 150 nm. Nos híbridos contendo o corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzotiazol (5-AHBT), observou-se uma banda bastante alargada em que a emissão de fluorescência mostrou-se dependente da polaridade da matriz, com a emissão máxima variando de 496 para 533 nm com o aumento da porcentagem de DDMS nas sínteses. Sílicas mesoporosas ordenadas do tipo MCM-41 e SBA-15 foram sintetizadas e os resultados de difração de raios X (XRD) e das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 desses materiais mostraram organização hexagonal de poros, elevadas áreas superficiais específicas, volume de poros de $0,90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e distribuição uniforme de mesoporos. Adicionalmente, o uso de autoclave na síntese da sílica MCM-41 parece ter contribuído para uma melhor organização estrutural. Nanopartículas de paládio (NPPd) estabilizadas em solução aquosa pelo silsesquioxano iônico DABCOSIL foram então suportadas nas sílicas mesoporosas ordenadas. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostraram NPPd com tamanho médio de 4 nm nos canais da matriz de sílica SBA-15, que se mostrou mais eficiente como suporte das NPPd em relação à sílica MCM-41. A sílica SBA-15 contendo as NPPd foi utilizada como catalisador heterogêneo em reações de acoplamento Suzuki, com taxas de conversão na ordem de 90 % para o 4-bromotolueno após quatro ciclos de reação. A influência da quantidade e do tipo de precursor contendo grupos orgânicos em ponte na formação de Organossílicas Mesoporosas Ordenadas (PMOs) também foi investigada. Foram preparadas PMOs usando-se o precursor 1,4-bis(trietoxisililpropilureido) benzeno (BDU) em diferentes porcentagens molares e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) como agente direcionador de estrutura, em meio básico. O aumento da quantidade do grupo orgânico do

precursor nos híbridos foi confirmada por análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TGA), ressonância magnética nuclear no estado sólido ($^{29}\text{Si-NMR}$) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR). As propriedades estruturais e texturais dos híbridos foram analisadas por difração de raios X (XRD) e isotermas de adsorção-dessorção de N_2 respectivamente, observando-se que o aumento na porcentagem de BDU provocou diminuição na organização estrutural e colapso dos mesoporos. Também foram preparadas PMOs com o silsesquioxano iônico DABCOSIL, usando-se diferentes direcionadores de estrutura e variando-se o pH do meio. O híbrido sintetizado de forma semelhante à sílica MCM-41 contendo o silsesquioxano iônico DABCOSIL, designado por MDABCO, mostrou maior organização estrutural que o híbrido preparado com o precursor BDU, nas mesmas condições de síntese. Imagens de TEM indicaram a presença de organização hexagonal de mesoporos para o híbrido designado por SDABCO, obtido com o silsesquioxano iônico DABCOSIL em condições experimentais semelhantes à sílica SBA-15. O híbrido SDABCO apresentou elevada área específica ($610,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), distribuição unimodal de mesoporos com máximo em aproximadamente $6,2 \text{ nm}$ e volume de poros de $0,87 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Os resultados indicaram que a incorporação do DABCOSIL na formação de PMOs ocorreu preservando a estrutura hexagonal, o volume e tamanho de poros. Em outro trabalho, foram obtidas diferentes matrizes à base de sílica contendo o organossilano fluorescente 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil) ureido)tereftalato de dietila (BT) ligado quimicamente. Os híbridos obtidos pelo método da co-condensação (BTC) e pelo método de enxerto (BTG) mostraram organização hexagonal de poros, que foi confirmada pelas imagens de TEM e pelos resultados de XRD. Estes híbridos apresentaram distribuição uniforme de mesoporos em torno de 6 nm e áreas superficiais específicas na faixa de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, maiores do que os valores encontrados para o xerogel híbrido BTX. A análise morfológica do híbrido BTG foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), sendo observadas partículas com uniformidade de tamanho e morfologia. O estudo fotofísico dos híbridos com o corante BT foi realizado por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis e por medidas de emissão de fluorescência no estado sólido. Os novos materiais híbridos fluorescentes apresentaram propriedades fotofísicas similares ao corante em etanol, indicando que nos híbridos o corante encontra-se disperso no nível molecular e sua estrutura eletrônica não foi perturbada de forma significativa após sua inserção nas matrizes sólidas.

ABSTRACT

In this work new silica based materials, amorphous and with nanostructural organization, were developed by the sol-gel method and the addition of precursors with specific functional groups. Initially it was investigated the photophysical behavior of benzazoles dispersed in hybrid xerogels with different hydrophobicities, which were prepared by the addition of different molar percentages of dimethoxydimethylsilane (DDMS) precursor. Two bands were observed in the normalized fluorescent emission spectra of 2-(5-amino-2-hydroxyphenyl)benzimidazole dye (5-AHBI) dispersed in the hybrid xerogels. One is ascribed to normal emission (N^*) and another to the *Excited State Intramolecular Proton Transfer* - ESIPT emission (E^*), with Stokes shift near to 150 nm. For the xerogels containing the 2-(5-amino-2-hydroxyphenyl)benzothiazole dye (5-AHBT) it was observed a large band where the fluorescence emission was dependent on the matrix polarity, with the maximum emission varying from 496 to 533 nm in the xerogels with 0 to 50 % of DDMS. Ordered mesoporous silica MCM-41 e SBA-15 were synthesized and the results of X-ray diffraction (XRD) and of N_2 adsorption-desorption isotherms of these materials showed hexagonal organization, high specific surface areas, pore volume of $0,90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and uniform distribution of mesopores. Additionally the use of the autoclave in the synthesis of silica MCM-41 seems to have contributed to the improvement of the structural organization. Palladium nanoparticles (NPPd) stabilized in aqueous solution by the ionic silsesquioxane DACOSIL was supported in the mesoporous silica. The transmission electron microscopy (TEM) images showed NPPd with average size of 4 nm in the SBA-15 silica channels, which showed to be more efficient as support for NPPd than the MCM-41 silica. The silica SBA15 containing the NPPd was applied as heterogeneous catalyst in Suzuki coupling reactions, with conversion rates near 90% after four cycles of reaction with the 4-bromotoluene. The influence of the quantity and of the type of precursor containing bridged organic groups, in the formation of *Periodic Mesoporous Organosilicas* (PMOs) was investigated. The precursor 1,4-bridged diureylenebenzene silsesquioxanes (BDU) was used in different molar percentages in the synthesis of PMOs using cetyl trimethyl ammonium chloride (CTAB) as structural directing agent in basic medium. The increasing in the amount of precursor organic group in the hybrids was confirmed by elemental analysis (CHN), thermogravimetric analysis (TGA), solid state nuclear magnetic resonance ($^{29}\text{Si-NMR}$) and infrared absorption

spectroscopy (FTIR). The structural and textural properties of hybrids were obtained by XRD and N₂ adsorption-desorption isotherms respectively, being observed that the increasing in the BDU percentage caused the decreasing in the structural organization and the collapse of mesopores. Other PMOs, called MDABCO and SDABCO, were prepared with the ionic silsesquioxane DACOSIL, using different structural directing agents and changing the pH of medium. The hybrid prepared in the similar way to MCM41 silica containing the ionic silsesquioxane dabcosil, called MDABCO, showed higher structural organization than the hybrid prepared with the BDU precursor, in the same synthesis conditions. For the hybrid SDABCO, which was obtained in similar experimental conditions to SBA-15 silica, the TEM images indicated the presence of hexagonal organization. The hybrid SDABCO also showed high specific surface area (610,5 m² g⁻¹), unimodal mesopore distribution with maximum near 6.2 nm and pore volume of ,87 cm³g⁻¹. The results indicated that the incorporation of DABCOSIL in the PMOs formation occurred preserving the hexagonal structure, the pore volume and size. In another work different silica based matrices containing the fluorescent organosilane diethyl 2,5-bis[N,N-(3-triethoxysilyl)propylurea]terephthalate (BT) chemically bonded were obtained. The hybrids BTC and BTG, obtained by co-condensation method and grafting respectively, showed hexagonal organization that was confirmed by TEM images and by the XRD results. These hybrids showed uniform mesopore distribution near 6 nm and specific surface areas of 600 m² g⁻¹, which were higher than values found for the hybrid xerogel BTX. The morphological analysis of the BTG hybrid was made using the scanning electron microscopy (SEM), being observed particles with uniform size and morphology. The photophysical study of hybrids with the BT dye was made by diffuse reflectance spectroscopy in the UV-Vis region and by solid state fluorescence emission measurements. The new hybrid fluorescent materials presented photophysical properties similar to the dyes in ethanol, indicating that in the hybrids the dye is dispersed in molecular level and its electronic structure was not disturbed in significant form after the insertion in solid matrices.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 MATERIAIS POROSOS À BASE DE SÍLICA.....	6
3.2 O MÉTODO SOL-GEL	7
3.3 HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS À BASE DE SÍLICA.....	9
3.4 SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS	13
3.5 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DAS ESTRUTURAS MESOPOROSAS ORDENADAS	19
3.6 SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS FUNCIONALIZADAS	23
3.7 FLUORESCÊNCIA	25
3.8 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	28
4. MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1 REAGENTES.....	30
4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS	33
4.2.1 Xerogéis híbridos à base de sílica contendo dispersos corantes fluorescentes do tipo benzazolas	33
4.2.2 Sílicas Mesoporosas Ordenadas	35
4.2.2.1 MCM-41	35
4.2.2.2 SBA-15.....	35
4.2.3 Sílicas mesoporosas contendo nanopartículas de paládio suportadas	36
4.2.3 Organossílicas Mesoporosas Ordenadas (PMOs)	37
4.2.3.1 Híbridos do tipo MCM-41 preparados com o precursor organossilano BDU .	37
4.2.3.2 Híbridos do tipo MCM-41 e SBA-15 preparados com o silsesquioxano iônico DABCOSIL.....	39
4.2.4 Materiais Híbridos preparados com o organossilano fluorescente BT	40
4.2.4.1 Organossílica Mesoporosa ordenada (BTC)	40
4.2.4.2 Sílica Mesoporosa Ordenada funcionalizada (BTG)	41
4.2.4.3 Xerogel (BTX)	41

4.3	APLICAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	41
4.3.1	Determinação da atividade catalítica das nanopartículas de paládio suportadas em SBA-15 em reações de acoplamento Suzuki.....	41
4.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	42
4.4.1	Análise elementar (CHN).....	42
4.4.2	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	42
4.4.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	42
4.4.4	Difração de raios X (XRD)	43
4.4.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	43
4.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	43
4.4.7	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (²⁹ Si-NMR).....	43
4.4.8	Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis.....	43
4.4.9	Espectroscopia de fluorescência no estado sólido.....	44
4.4.10	Análise Termogravimétrica (TGA).....	44
4.4.11	Cromatografia Gasosa (GC).....	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
	PARTE 1	45
5.1	XEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA CONTENDO DISPERSOS CORANTES DO TIPO BENZAZOLAS	45
	PARTE 2	54
5.2	SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS	54
5.2.1	MCM-41.....	54
5.2.2	SBA-15.....	61
5.3	SÍLICAS MESOPOROSAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO SUPORTADAS.....	68
5.4	APLICAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	77
5.4.1	Determinação da atividade catalítica das nanopartículas de paládio suportadas em SBA-15 em reações de acoplamento Suzuki.....	77
	PARTE 3	79
5.5	ORGANOSSÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS (PMOs).....	79
5.5.1	Híbridos do tipo MCM-41 preparados com o precursor organossilano BDU	79

5.5.2 Híbridos do tipo MCM-41 e SBA-15 preparados com o silsesquioxano DABCOSIL.....	90
PARTE 4.....	102
5.6 HÍBRIDOS CONTENDO O ORGANOSSILANO FLUORESCENTE BT LIGADO QUIMICAMENTE.....	102
6. CONCLUSÕES.....	115
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
8. ANEXOS.....	124

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Transição sol-gel. Adaptado da referência [9].	8
Figura 2: Representação dos tipos de híbridos de classe II, onde G = grupo orgânico. Adaptado da referência [4].	11
Figura 3: Exemplos de precursores organossilanos do tipo pendente e em ponte.	11
Figura 4: Materiais mesoporosos da família M41S. ⁶⁶	13
Figura 5: Representação da formação de uma sílica mesoporosa ordenada com arranjo hexagonal. Adaptado da referência [66].	14
Figura 6: Modelo de formação das mesofases de cristal líquido pelo aumento da concentração do surfactante.	15
Figura 7: Difratoograma de uma sílica mesoporosa ordenada MCM-41 após a calcinação. ²⁰	18
Figura 8: Micrografias de TEM de uma sílica mesoporosa ordenada do tipo SBA-15. ⁷⁰	19
Figura 9: Representação esquemática das possíveis interfaces entre o agente direcionador de estrutura e a rede de sílica, na formação de estruturas ordenadas. A letra “S” representa as moléculas do agente direcionador de estrutura e a letra “I” representa a rede inorgânica de sílica. Os correspondentes contra-íons são representados por M ⁺ e I. Moléculas do solvente não são mostradas, exceto para a rota S ⁰ I ⁰ /N ⁰ I ⁰ , onde os triângulos representam moléculas de água. As linhas pontilhadas mostram as interações por ligações de hidrogênio entre a rede de sílica e o agente direcionador de estrutura. ^{66,68}	22
Figura 10: Representação da formação de uma Organossílica Mesoporosa Ordenada (PMO) com arranjo hexagonal. Adaptado da referência [66].	24
Figura 11: Representação do mecanismo de Transferência Protônica Intramolecular no Estado excitado (ESIPT) de benzazolas (X = O, S ou NH).	26
Figura 12: Estruturas dos confômeros para os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis. ⁴⁹	27
Figura 13: Estruturas dos corantes sintetizados no LNMO ^{37,101} .	31
Figura 14: Estrutura do 1,4-bis(trietoxisililpropilureido)benzeno (BDU).	32
Figura 15: Estrutura do silsesquioxano iônico DABCOSIL.	32

Figura 16: Esquema da rota de síntese dos xerogéis híbridos fluorescentes contendo dispersos os corantes 5-AHBT e 5-AHBI.	33
Figura 17: Representação da rota de síntese dos materiais contendo NPPd.	36
Figura 18: Representação das etapas de síntese dos híbridos representados pela fórmula genérica MBDU _x , onde o valor de x indica a porcentagem em mol de BDU.	37
Figura 19: Representação das rotas de síntese dos materiais híbridos à base de sílica contendo o corante BT ligado quimicamente.	40
Figura 20: Espectros de absorção no infravermelho das amostras de referência X0, X10, X30 e X50, com 0 %, 10 %, 30 % e 50 % de DDMS, respectivamente. (O valor da barra é 0,1 para a e 0,4 para b)	47
Figura 21: Espectros de absorção na região do UV-Vis por refletância difusa dos xerogéis híbridos contendo dispersos os corantes 5-AHBT e 5-AHBI.	48
Figura 22: Espectros de emissão de fluorescência dos corantes 5-AHBT e 5-AHBI dispersos nos xerogéis híbridos.	50
Figura 23: Confôrmers dos corantes 5-AHBT e 5-AHBI responsáveis pela emissão normal. ^{50,51}	51
Figura 24: Difratomogramas das sílicas do tipo MCM-41, com surfactante (MCMcs) e sem surfactante (MCMss).	54
Figura 25: Difratomogramas da sílica MCM-41 obtida por tratamento hidrotérmico em autoclave, com surfactante (MCMcs) e sem surfactante após a calcinação (MCMss).	55
Figura 26: Representação da distância interplanar d_{100} e do parâmetro de rede a_0 de uma organização hexagonal.	56
Figura 27: Microscopia eletrônica de transmissão em 200 kV da sílica MCM-41 obtida com o uso de autoclave e sem o surfactante MCMss.	57
Figura 28: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das sílicas após a extração do surfactante, sintetizadas com o uso de autoclave – MCMss (autoclave) e sem autoclave MCMss(sem autoclave).	58
Figura 29: Distribuição do diâmetro de poros das sílicas MCM-41 após a extração do surfactante, sintetizadas com o uso de autoclave – MCMss (autoclave) e sem autoclave MCMss(sem autoclave).	59

Figura 30: Espectros na região do infravermelho para as sílicas: (a) com surfactante - MCMcs (autoclave), (b) após a extração do surfactante - MCMss(autoclave) e (c) após a extração do surfactante - MCMss(sem autoclave).....	60
Figura 31: Difratoogramas das sílicas mesoporosas ordenadas do tipo SBA-15, com o agente direcionador de estrutura (SBACs) e após a extração do agente direcionador de estrutura (SBAss).	61
Figura 32: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ da sílica SBA-15 após a calcinação (SBAss).	62
Figura 33: Distribuição do diâmetro de poros da sílica SBA-15 após a calcinação (SBAss)..	63
Figura 34: Micrografias de TEM em 200 kV do SBA-15, onde: (a) canais cilíndricos paralelos; (b) arranjo hexagonal.	64
Figura 35: Espectros de absorção no infravermelho para as sílicas SBA-15, com o pluronic (I) e após a retirada do pluronic (II).	65
Figura 36: Representação da auto-organização do pluronic na formação das micelas e organização hexagonal no SBA-15.	67
Figura 37: Difratoograma da sílica SBA-15 e do material contendo as NPPd (SPd).	69
Figura 38: Difratoograma da sílica MCM-41 e do material MPd.	70
Figura 39: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ da sílica SBA-15 e do material SPd.	71
Figura 40: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ da sílica MCM-41 e do material MPd. .	72
Figura 41: Distribuição do diâmetro de poros da sílica SBA-15 e do material SPd.	73
Figura 42: Distribuição do diâmetro de poros da sílica MCM-41 e do material MPd.	74
Figura 43: Imagem de TEM em 120 kV da sílica MCM-41 com as NPPd (MPd).	75
Figura 44: Imagem de TEM do material SPd (200 kV).	76
Figura 45: Representação genérica de reações de acoplamento Suzuki para haletos de arila.	77
Figura 48: Espectros de ²⁹ Si-NMR dos híbridos onde: (a) MBDU _{2.5%} e (b) MBDU _{10.0%}	82
Figura 49: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos híbridos MBDU _{2.5} , MBDU _{5.0} , MBDU _{10.0} e MBDU _{15.0} após a extração do surfactante.	83

Figura 50: Distribuição do diâmetro de poros dos híbridos MB _{DU} _{2.5} , MB _{DU} _{5.0} , MB _{DU} _{10.0} e MB _{DU} _{15.0} após a extração do surfactante.	84
Figura 51: Difratomogramas do híbrido MB _{DU} _{2.5} , com surfactante (MB _{DU} _{2.5cs}) e sem o surfactante (MB _{DU} _{2.5ss}).	85
Figura 52: Difratomogramas dos híbridos MB _{DU} _{2.5} , MB _{DU} _{5.0} , MB _{DU} _{10.0} e MB _{DU} _{15.0} antes da extração do surfactante.	86
Figura 53: Difratomogramas dos híbridos MB _{DU} _{2.5} , MB _{DU} _{5.0} , MB _{DU} _{10.0} e MB _{DU} _{15.0} após a extração do surfactante.	87
Figura 54: Micrografias de TEM do híbrido MB _{DU} _{2.5} em 120 kV.	88
Figura 55: Proposta de um modelo de organização das micelas na formação de materiais Mesoporosos, com os respectivos difratogramas. ²²	89
Figura 56: Espectros de absorção no infravermelho dos híbridos contendo o silsesquioxano DABCOSIL e sintetizados de forma semelhante à sílica MCM-41, com surfactante (MDABCOcs) e sem surfactante (MDABCOss).	91
Figura 57: Difratomogramas dos híbridos MDABCO e MB _{DU} _{2.5} após a extração do surfactante.	92
Figura 58: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os híbridos MDABCO e MB _{DU} _{2.5} , após a extração do surfactante.	93
Figura 59: Distribuição do tamanho de poros para os híbridos MDABCO e MB _{DU} após a extração do surfactante, preparados de forma semelhante à sílica MCM-41.	94
Figura 60: Espectros de absorção no infravermelho do híbrido SDABCO, preparado de forma semelhante à sílica SBA-15: (a) antes da extração do pluronic, (b) após a extração do pluronic.	96
Figura 61: Difrátograma do híbrido após a extração do pluronic (SDABCOss).	97
Figura 62: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ e distribuição do diâmetro de poros do híbrido após a extração do pluronic (SDABCOss).	98
Figura 63: (a) e (b) Micrografias de TEM do híbrido SDABCO após a extração do pluronic, obtidas em 120 kV.	99
Figura 64: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os híbridos contendo o corante BT, preparados pelo método de enxerto (BTG), co-condensação (BTC) e um xerogel (BTX). ..	103

Figura 65: Distribuição do tamanho de poros dos híbridos preparados pelo método de enxerto (BTG), co-condensação (BTX) e um xerogel (BTC).....	104
Figura 66: Difratoograma do BTC sem o agente direcionador de estrutura.	106
Figura 67: (a) e (b)Micrografias do híbrido BTC, obtidas a 120 kV.	107
Figura 68: Espectros de absorção no infravermelho do híbrido com o pluronic (BTCs) e após a segunda tentativa de extração do pluronic (BTCss). As regiões sinalizadas por (I) e (II) indicam bandas características da presença do agente direcionador de estrutura.	108
Figura 69: Difratoogramas da sílica SBA-15 e do híbrido obtido pelo método de enxerto (BTG).	109
Figura 70: Micrografias de TEM para o híbrido preparado pelo método de enxerto (BTG), obtidas a 120 kV.....	110
Figura 71: Imagens de SEM do híbrido preparado pelo método de enxerto (BTG).	111
Figura 72: Espectros de absorção na região do UV-Vis com refletância difusa do corante BT nos híbridos BTX, BTC e BTG.....	112
Figura 73: Espectros de emissão de fluorescência no estado sólido do corante BT nos híbridos BTX, BTC e BTG.	113
Figura 74: estrutura do corante BT destacando-se as possíveis interações intramoleculares.	114

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Exemplos de agentes direcionadores de estrutura.	17
Tabela II: Reagentes comerciais e principais características.	30
Tabela III: Parâmetros de síntese para obtenção dos xerogéis híbridos à base de sílica.....	34
Tabela IV: Parâmetros de síntese para obtenção dos híbridos usando-se BDU.....	38
Tabela V: Parâmetros de síntese das PMOs com DABCOSIL.....	39
Tabela VI: Análise elementar de carbono dos xerogéis híbridos das amostras de referência X0, X10, X30 e X50, com 0 %, 10 %, 30 % e 50 % de DDMS, respectivamente.	46
Tabela VII: Dados de absorção na região do UV-Vis por refletância difusa e de emissão de fluorescência no estado sólido para os corantes dispersos nos xerogéis híbridos, com os respectivos deslocamentos de Stokes.	52
Tabela VIII: Resumo das propriedades estruturais e texturais das sílicas mesoporosas ordenadas MCM-41 e SBA-15, após a calcinação.....	66
Tabela IX: Resultados obtidos da caracterização estrutural e textural dos materiais contendo NPPd e das matrizes de sílica MCM-41 e SBA-15.....	72
Tabela X: Taxas de conversão para as reações de acoplamento Suzuki com diferentes haletos de arila, catalisadas com SPd.	78
Tabela XI: Resultados da conversão (% em mol) das reações de acoplamento Suzuki para o 4-bromotolueno, catalisadas com SPd.	78
Tabela XII: Características dos híbridos com o BDU após a extração do surfactante.....	79
Tabela XIII: Deslocamentos químicos de ^{29}Si -NMR para os híbridos MB $\text{DU}_{2,5}$ e MB $\text{DU}_{10,0}$ e as espécies correspondentes.	82
Tabela XIV: Análise elementar de carbono para os híbridos preparados com os precursores BDU e DABCOSIL.....	92
Tabela XV: Valores dos parâmetros estruturais e texturais das PMOs sintetizadas com a mesma porcentagem em mol dos precursores organossilanos BDU e DABCOSIL.	94

Tabela XVI: Análise elementar de carbono do híbrido preparado de forma semelhante à sílica SBA-15, com o pluronic (SDABCOcs) e após a extração do pluronic (SDABCOss).....	97
Tabela XVII: Resultados obtidos da caracterização estrutural e textural dos materiais.	104
Tabela XVIII: Análise elementar de carbono dos híbridos.....	105
Tabela XIX: Dados de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência no estado sólido dos híbridos BTX, BTG e BTC, com os respectivos deslocamentos de Stokes.....	112

1. INTRODUÇÃO

Os materiais organizados no nível nanométrico, também chamados de nanoestruturados, apresentam propriedades diferenciadas, como elevada área específica e porosidade controlada, dependendo das condições de síntese. Entre os materiais nanoestruturados destacam-se os híbridos orgânico-inorgânicos, que apresentam propriedades específicas obtidas pela combinação do componente orgânico e inorgânico no nível molecular ou nanométrico.¹⁻⁴ Desse modo, os híbridos constituem-se em uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, biomateriais, catalisadores, revestimentos, dispositivos ópticos e materiais adsorventes.^{5,6}

Para a síntese dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos o método sol-gel é amplamente empregado e apresenta algumas vantagens operacionais, como as baixas temperaturas de reação, que permitem incorporar substâncias orgânicas em matrizes inorgânicas sem que ocorra decomposição e com a possibilidade de obter os materiais na forma de monolitos, filmes, fibras ou pós.^{3,5,7-9} O método sol-gel envolve reações de hidrólise e condensação de reagentes precursores, geralmente alcóxidos de silício ou de metais como alumínio ou titânio, em um solvente apropriado, com ou sem a adição de um catalisador.^{1,4} Para preparar materiais híbridos pelo método sol-gel em que o grupo orgânico encontra-se ligado quimicamente na rede inorgânica, deve-se usar também um precursor do tipo organossilano que apresenta pelo menos uma ligação Si-C não hidrolisável.¹⁰⁻¹² Híbridos obtidos pela adição de precursores organossilanos do tipo em ponte podem apresentar propriedades como auto-organização estrutural, que se relaciona com características específicas como a rigidez, o tamanho e a geometria dos grupos orgânicos dos precursores, além da presença de cargas.¹³⁻¹⁹

Uma classe de materiais à base de sílica com propriedades diferenciadas são os materiais mesoporosos ordenados. A síntese de materiais mesoporosos tem despertado grande interesse desde 1992, quando cientistas da Mobil Oil Corporation sintetizaram uma família de materiais mesoestruturados denominados de M41S, usando uma molécula de um surfactante de cadeia longa como agente direcionador de estrutura.²⁰⁻²² Desde então, uma variedade de materiais com mesoporos ordenados já foi sintetizada usando-se agentes direcionadores de estrutura, entre elas as chamadas SBA (*Santa Bárbara Amorphous*).^{23,24} Entre estas, a SBA-15

apresenta estrutura de poros hexagonal, tamanho de poros e estabilidade hidrotérmica maiores que o MCM-41.²⁴

As sílicas mesoporosas ordenadas apresentam propriedades diferenciadas decorrentes da rígida estrutura inorgânica, da elevada área específica (cerca de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e da presença de poros ordenados, com diâmetros entre 2 e 50 nm.²⁵⁻²⁷ Essas propriedades fazem com que as sílicas mesoporosas ordenadas apresentem várias aplicações, como em óptica, eletrônica, sensores, suporte de nanopartículas metálicas e catálise.²⁸⁻³⁰

Um dos avanços nessa área de estudo e que possibilita a obtenção de novos materiais envolve a funcionalização das sílicas mesoporosas ordenadas com o uso de precursores organossilanos durante ou após a síntese. Estes híbridos apresentam propriedades diferenciadas em relação à sílica pura devido a presença de grupos orgânicos com propriedades específicas.³ A introdução de grupos orgânicos nos poros de sílicas mesoporosas ordenadas pode ser realizada por reações de enxerto (*grafting*).^{3,4} Nesse tipo de síntese, os grupos orgânicos do precursor organossilano, normalmente do tipo pendente, são ancorados ou imobilizados na superfície da sílica mesoporosa ordenada livre do agente direcionador de estrutura, após prévia ativação da superfície.^{3,31} Entretanto, este procedimento tem alguns inconvenientes como a distribuição não homogênea dos grupos orgânicos pelos poros e maior número de passos de síntese. Grupos orgânicos volumosos também podem levar a uma diminuição no tamanho dos poros e dificultar a difusão de moléculas pelos canais, impedindo o acesso a estes grupos.^{31,32}

A mais recente classe de materiais híbridos orgânico-inorgânicos são as organossilicas mesoporosas ordenadas (PMOs – *Periodic Mesoporous Organosilicas*) e foram sintetizadas pela primeira vez por Inagaki, em 1999.³³ As PMOs são obtidas por co-condensação de precursores organossilanos do tipo $(\text{RO})_3\text{Si-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$, onde os grupos orgânicos R' podem integrar-se à estrutura da sílica em ponte, obtendo maior homogeneidade e estabilidade da fração orgânica.^{33,34} A principal vantagem desses materiais é a possibilidade da distribuição mais uniforme dos grupos orgânicos na rede tridimensional nas paredes dos poros, que pode interferir nas propriedades de superfície, como reatividade e acessibilidade aos grupos.³ Há uma variedade de grupos orgânicos, que podem apresentar estruturas rígidas ou mais flexíveis, anéis aromáticos, grupos cromóforos, carga elétrica, além de grupos orgânicos específicos como aminas, amidas e ésteres, possibilitando a obtenção de materiais com diferentes propriedades.³³⁻³⁶ Entre elas destacam-se a porosidade controlada, maior estabilidade térmica e resistência química, além da possibilidade de modificar as propriedades ópticas de grupos cromóforos.^{37,38, 33-36}

Organossilanos contendo grupos orgânicos em ponte podem ser sintetizados em laboratório ou adquiridos comercialmente, porém a síntese desses compostos é bastante complexa exigindo condições controladas e apresentando baixo rendimento, por isso muitos deles tem um custo relativamente alto. Entre os precursores organossilanos que podem ser usados na síntese de PMOs e que apresentam propriedades diferenciadas estão aqueles que apresentam grupos orgânicos carregados. No Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) foi sintetizado pela primeira vez um silsesquioxano iônico, contendo o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, ligado em ponte, designado por DABCOSIL.³⁹ Esse silsesquioxano mostrou-se solúvel em água e foi usado como precursor molecular em reações usando o método sol-gel para produzir materiais híbridos com porosidade uniforme, organização anisotrópica imposta pelo grupamento iônico, como estabilizante para nanopartículas metálicas e materiais híbridos com propriedades adsorventes, sendo um grupo bastante promissor para a preparação de novas PMOs.^{18,32,39-41}

Espécies orgânicas com propriedades fluorescentes também podem ser incorporadas em matrizes híbridas à base de sílica para a preparação de materiais com novas propriedades ópticas.⁴²⁻⁴⁴ Uma característica importante da fluorescência é a sua alta sensibilidade, o que permite a determinação das espécies com limites de detecção muito baixos.^{45,46}

Recentemente foi sintetizado no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) um novo corante fluorescente do tipo organossilano com o grupo orgânico ligado ponte, denominado de 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila (BT).³⁷ As propriedades fluorescentes desse corante em matrizes à base de sílica ainda não foram muito bem elucidadas e representam uma motivação na busca de novos materiais.

Considerando a importância dos materiais fluorescentes à base de sílica e a experiência do grupo de pesquisa e da doutoranda nessa área, corantes fluorescentes do tipo benzazolas também foram usados nesse trabalho para a síntese de novos xerogéis híbridos.⁴⁷ Esses corantes apresentam elevada fotoestabilidade e emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes, devido ao mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT).^{44,47-49} Estas características fazem com que as benzazolas apresentem aplicações, como corantes para laser, dispositivos orgânicos emissores de luz, na marcação de proteínas e em matrizes poliméricas fluorescentes.⁵⁰⁻⁵²

A síntese de híbridos orgânico-inorgânicos nanoestruturados, em especial das PMOs, representa um avanço no desenvolvimento de materiais ordenados mesoporosos. Essa nova estratégia tem gerado perspectivas promissoras na área de química dos materiais e é nesse contexto que esta tese se insere, ou seja, na síntese de novos materiais híbridos à base de

sílica, com estruturas ordenadas e com distribuição homogênea dos grupos orgânicos na superfície, obtendo-se materiais com maior valor agregado e ampliando as possibilidades de aplicações. Entretanto, obter estes materiais contendo grupos funcionais específicos de modo a preservar a estrutura mesoporosa ordenada ainda é um desafio.

2. OBJETIVOS

O Laboratório de Sólidos e Superfícies - LSS - do Instituto de Química da UFRGS vem se dedicando ao desenvolvimento de materiais nanoestruturados, incluindo híbridos orgânico-inorgânicos à base de sílica. Esses materiais têm sido usados como suporte de várias espécies químicas, incluindo moléculas fluorescentes, nanopartículas metálicas e moléculas bioinorgânicas, apresentando potenciais aplicações como sensores ópticos e eletroquímicos, catalisadores heterogêneos, adsorventes e outros. Entre esses, os materiais à base de sílica com propriedades fluorescentes contendo benzazolas dispersas, também tem sido objeto de investigação em colaboração com o Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO). Assim, dando continuidade a esses estudos serão desenvolvidos novos materiais com propriedades fluorescentes nesse trabalho.

Adicionalmente, foi também proposta uma nova linha de estudo para esse projeto, que tem como objetivo principal o desenvolvimento de materiais mesoporosos ordenados contendo grupos funcionais específicos, a partir do uso de precursores organossilanos em ponte e adição de agentes direcionadores de estrutura.

Apresentam-se então os seguintes objetivos específicos:

- Estudar o comportamento fotofísico dos corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (5-AHBT) e 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (5-AHBI) dispersos em xerogéis híbridos com diferentes hidrofobicidades.
- Desenvolver uma nova metodologia para suportar nanopartículas metálicas em sílicas mesoporosas ordenadas com perspectivas de aplicações em catálise heterogênea.
- Estudar a influência sobre a estrutura e porosidade de sílicas mesoporosas ordenadas, do aumento da quantidade e do tipo da cadeia orgânica do precursor organossilano usado nas sínteses das PMOs.
- Desenvolver matrizes sólidas fluorescentes à base de sílica com diferentes estruturas e porosidades contendo o corante 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila (BT).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS POROSOS À BASE DE SÍLICA

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os materiais porosos dividem-se em três categorias, conforme o diâmetro de poros que apresentam: os microporosos (poros < 2nm), os mesoporosos (poros entre 2 e 50nm) e os macroporosos (poros > 50 nm).⁵⁵ Além das diferenças no tamanho de poros, podem ocorrer variações na morfologia e arranjo na estrutura de poros, podendo-se encontrar materiais de tamanhos variados de poros ou ainda com poros arranjados de forma ordenada, como as sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15, que apresentam um arranjo hexagonal de poros cilíndricos.^{3,4,25}

A síntese de materiais porosos em escala nanométrica com propriedades diferenciadas e aplicações inovadoras tem contribuído para o desenvolvimento de novas tecnologias na área da Ciência dos Materiais. Materiais nanométricos, também chamados de nanoestruturados ou nanomateriais, exibem propriedades químicas e físicas diferentes dos materiais tradicionais, devido principalmente ao tamanho reduzido de seus domínios.¹⁻⁴

Os materiais nanométricos são definidos como aqueles que apresentam pelo menos uma das dimensões com comprimento menor do que 100 nm, incluindo aqui materiais na forma de clusters, fibras, filmes e pós.^{3,53} Algumas áreas relacionadas a biociências utilizam um conceito mais abrangente, chamando materiais submicrométricos de nanométricos.⁵⁴

Os materiais porosos à base de sílica destacam-se entre os materiais nanoestruturados e são amplamente utilizados em diferentes ramos de aplicações, incluindo o uso como suporte de biopolímeros, catalisadores, em processos de separação, matrizes para corantes fluorescentes e nanopartículas metálicas.^{3,25,28-30} Importante ressaltar que o grande interesse na sílica deve-se principalmente às suas propriedades ópticas de transparência na região do visível, além da resistência mecânica e química.⁵⁶

A sílica amorfa possui estrutura constituída de unidades tetraédricas de SiO₄, que estão aleatoriamente distribuídas formando anéis, cadeias ou outras espécies com número variado de átomos de silício.^{8,9} A rede inorgânica formada constitui-se de grupos siloxanos (Si-O-Si) e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície.^{57,58} Os grupos silanóis podem estar livres, ligados em ponte ou associados à água e são responsáveis por algumas propriedades da sílica, como polaridade e reatividade química.^{56,57}

Entre os materiais importantes constituídos por sílica encontram-se os híbridos orgânico-inorgânicos, que têm apresentado particular interesse comercial nos últimos anos, devido às suas diferentes características e aplicações.⁵⁹ Os híbridos apresentam propriedades obtidas pela combinação do componente orgânico, como por exemplo, alta flexibilidade, fácil processamento e a presença de grupos funcionais específicos, com o inorgânico, como alta resistência mecânica e estabilidade térmica.³⁻⁵

Materiais porosos à base de sílica podem ser obtidos pelo método sol-gel de síntese, que permite a obtenção de materiais homogêneos em que os componentes encontram-se dispersos no nível molecular ou nanométrico.^{3-5,9} O método apresenta algumas vantagens operacionais, como as baixas temperaturas de reação, que permite incorporar substâncias orgânicas em matrizes inorgânicas sem que ocorra decomposição, sendo por isso também extensamente empregado na síntese dos híbridos orgânico-inorgânicos. Além das baixas temperaturas de reação, esta metodologia experimental permite arquitetar o tipo de estrutura e porosidade do material, a partir do controle das condições de síntese.^{3,4,9,59}

3.2 O MÉTODO SOL-GEL

O método sol-gel envolve reações de hidrólise e condensação de reagentes precursores, geralmente alcóxidos de silício ou de TE mais como alumínio, titânio e zircônio, em um solvente apropriado, com ou sem a adição de um catalisador.⁴

Na síntese de materiais de sílica, o processo tem início pela hidrólise de uma solução de um alcóxido de silício em um solvente orgânico, como o etanol, com formação de grupos silanóis (Si-OH). A seguir, ocorre a polimerização via condensação dos grupos silanóis em siloxanos (Si-O-Si) formando-se um sol. O sol é constituído de uma dispersão de partículas coloidais com dimensão entre 1 e 1000 nm, em um líquido. A continuação do processo de condensação leva à formação de um gel, definido como um sistema formado por uma rede tridimensional interconectada, contendo solvente retido nos poros.^{3-5,8,9,58}

Após a formação do gel, ocorre um processo conhecido como envelhecimento, onde as reações químicas que causam a gelificação continuam a ocorrer. A rede inorgânica inicialmente formada com ligações Si-O-Si permite posterior condensação que provoca a contração do sólido com expulsão do líquido dos poros.⁹ A secagem do gel pela evaporação do solvente em condições brandas produz um xerogel, que pode ser obtido na forma de monolitos, filmes, fibras ou pós. Quando a secagem ocorre em condições supercríticas de temperatura e pressão, realizada em autoclave, tem-se a formação de um aerogel.^{47,60} Os

aerogéis geralmente possuem grande quantidade de macroporos e microporos, altas áreas específicas, mantendo uma estrutura de poros próxima da original, enquanto que os xerogéis geralmente possuem mesoporos ou microporos em menores quantidades, ocorrendo um encolhimento da estrutura original e conseqüentemente, apresentando áreas específicas menores.^{3,9,47,60} As transformações ocorridas durante a transição sol-gel estão representadas na Figura 1.

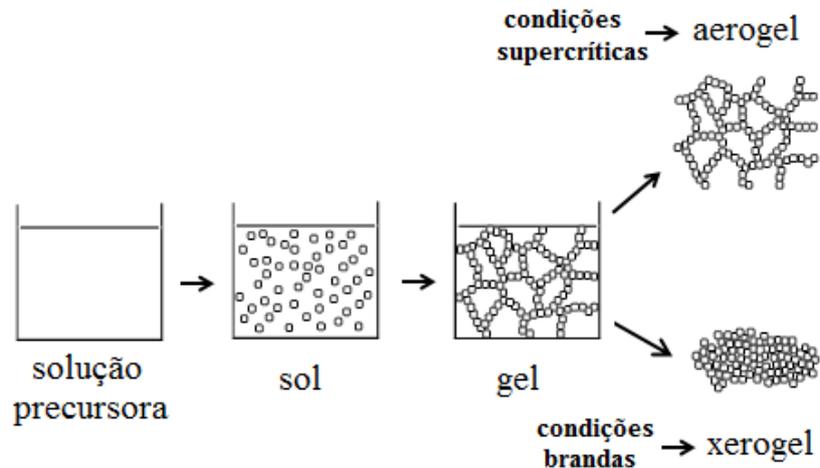
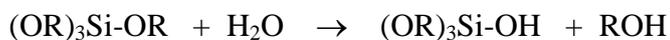


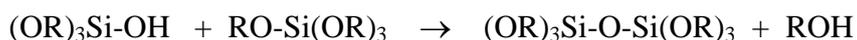
Figura 1: Transição sol-gel. Adaptado da referência [9].

As reações de hidrólise e condensação envolvendo precursores do tipo ortossilicato de tetraalquila ($\text{Si}(\text{OR})_4$) estão representadas abaixo, onde R representa usualmente os grupos metila ou etila, dependendo do precursor inorgânico utilizado na síntese.

(1) hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol.



(2) condensação dos grupos silanóis formando as ligações Si-O-Si.



As reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício apresentam cinética lenta e por esse motivo, as reações podem ser realizadas na presença de catalisadores. A natureza do catalisador influencia fortemente a cinética da reação, assim como a estrutura final do gel.^{9,59}

Na gelificação em meio ácido os materiais formados apresentam-se mais compactos, com baixo volume de poros, denominados de materiais microporosos. A condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final das cadeias poliméricas, levando a formação de géis de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas. Entretanto, o uso de catalisadores básicos resulta normalmente em uma matriz com maior porosidade, predominando poros entre 2 e 50 nm, os mesoporos. A condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados os quais levam à formação de géis com partículas esféricas.^{4,9,60}

Outro catalisador bastante utilizado é o ânion fluoreto (F^-), que pode ser empregado tanto em meio ácido como em meio básico e tem se mostrado eficiente nas reações de gelificação de matrizes à base de sílica, resultando em géis mais transparentes. Apesar do mecanismo de sua ação como catalisador não ser totalmente compreendido, considera-se que o fluoreto, por ser um ânion muito pequeno e difundir facilmente no sistema, inicia o processo através de um ataque nucleofílico ao silício, formando um composto pentacoordenado e promovendo as reações de gelificação.⁴

Além da natureza do catalisador, o processo sol-gel envolve diversas variáveis, como tempo e temperatura de reação, concentração de reagentes, quantidade de água, tipo de solvente, entre outras. Estas variáveis irão determinar as características finais dos materiais como grau de reticulação, tamanho e volume de poros, área superficial específica e tamanho das partículas.^{3,8,60}

3.3 HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS À BASE DE SÍLICA

Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais de grande interesse devido às suas propriedades, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade, funcionalidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. Todas essas características explicam o fato dos híbridos constituírem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, biomateriais, catalisadores, revestimentos, dispositivos ópticos e materiais adsorventes.^{5,6,59,61}

Dependendo da natureza da interface entre os componentes orgânico e inorgânico, os híbridos apresentam diferentes classificações. De um modo geral esses materiais podem ser

preparados de três modos: pela incorporação apenas física dos constituintes, através de ligações químicas covalentes entre o componente orgânico e inorgânico e da combinação desses dois tipos de interação.^{4,5} Para a síntese dos híbridos o método sol-gel é amplamente empregado, sendo que nos dois últimos casos são adicionados precursores organossilanos.

Quando o componente orgânico encontra-se disperso na solução inicial e não apresenta grupos polimerizáveis, ele estará adsorvido na matriz inorgânica somente por interações do tipo ligações de hidrogênio, atrações eletrostáticas e/ou forças de Van der Waals, formando materiais que são classificados como híbridos de classe I.^{10,11,62} Nesses híbridos, o componente orgânico é imobilizado numa rede inorgânica basicamente pela mistura homogênea de suas moléculas em solução com precursores inorgânicos da rede, em um solvente comum. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas estarão aleatoriamente dispersas e na formação do gel ficam aprisionadas nos interstícios da rede inorgânica, permanecendo após a remoção do solvente.

Exemplos de híbridos de classe I incluem moléculas orgânicas como rodaminas, curaminas e corantes que apresentam o mecanismo de transferência protônica intramolecular (ESIPT), dispersos em matrizes à base de sílica obtidas pelo método sol-gel, resultando em materiais com propriedades fluorescentes e aplicações em óptica.⁴⁴ Importante salientar que o uso do método sol-gel possibilita a dispersão dos corantes no nível molecular ou nanométrico em matrizes sólidas, semelhante a dispersão das moléculas em solução, mantendo suas propriedades ópticas e aumentando as possibilidades de aplicações.⁵⁶

Os híbridos de classe II são obtidos pela incorporação de um grupo orgânico na rede inorgânica de sílica através de ligações covalentes. Para obter híbridos de classe II são usados precursores organossilanos que apresentam grupos polimerizáveis e pelo menos um grupo orgânico ligado diretamente ao silício, com ligação Si-C não hidrolisável. Assim, durante a transição sol-gel, serão formadas ligações covalentes entre os precursores orgânico e inorgânico, resultando em uma rede onde o componente orgânico encontra-se ligado quimicamente na estrutura inorgânica. Esses híbridos também podem ser chamados de Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILS) e mostram maior estabilidade térmica do componente orgânico quando comparados aos híbridos de classe I.^{4,60}

Nos híbridos de classe II, o uso de precursores moleculares de fórmula geral $R'_{4-x}Si(OR)_x$, onde $x = 1, 2$ ou 3 , dá origem aos híbridos do tipo pendente e o uso de precursores moleculares de fórmula geral $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$ formam híbridos do tipo em ponte.^{4,8,12,61} Nos dois casos, R é geralmente um radical metila ou etila e R' um grupo orgânico alifático ou aromático, contendo grupos funcionais específicos e de interesse. Uma representação dos híbridos de classe II é mostrada na Figura 2.

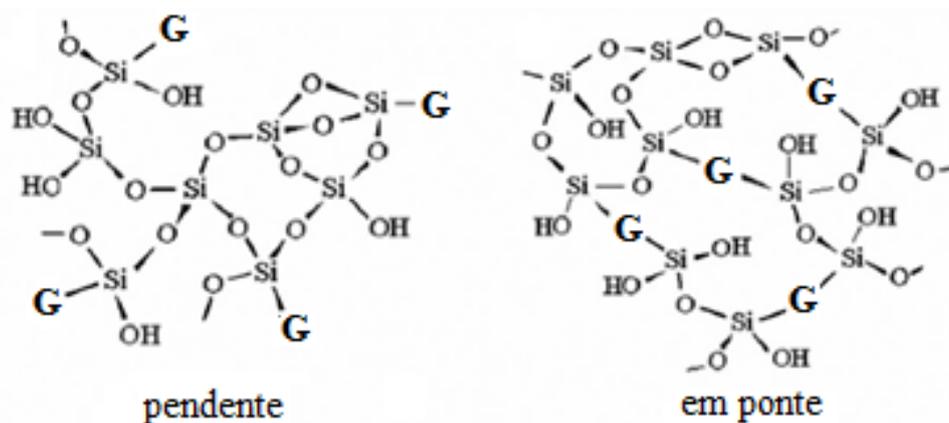


Figura 2: Representação dos tipos de híbridos de classe II, onde G = grupo orgânico.

Adaptado da referência [4].

O uso de uma grande variedade de precursores organossilanos (Figura 3) durante a síntese sol-gel, permite obter materiais híbridos orgânico-inorgânicos com propriedades diferenciadas, como maior ou menor porosidade, auto-organização, ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico e presença de grupos orgânicos com propriedades químicas específicas, conferindo contribuições importantes e muitas vezes essenciais para as aplicações desses materiais.^{3,59-61}

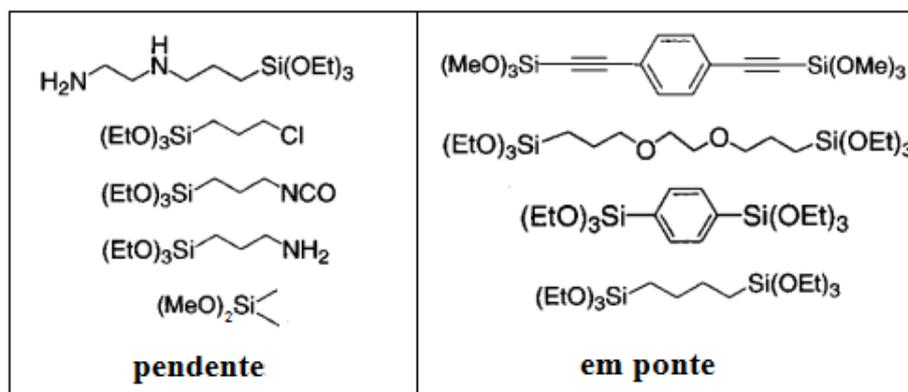


Figura 3: Exemplos de precursores organossilanos do tipo pendente e em ponte.

Park e colaboradores³⁰ verificaram que as propriedades texturais de xerogéis híbridos à base de sílica podem ser modificadas pela adição de organossilanos do tipo $R'_{4-x}Si(OR)_x$, onde $x=3$, R' = metila ou etila e R = grupos alquila, como metila, n-propila, n-octila e fenila. O estudo revelou que o tipo e a quantidade do grupo orgânico substituinte R' do precursor influenciaram nas propriedades texturais dos materiais, como área específica, porosidade, volume de poros, distribuição do tamanho de poros, bem como na funcionalidade da superfície e a hidrofobicidade.

Adicionalmente, híbridos de classe II obtidos pela adição de organossilanos em ponte durante a síntese sol-gel, podem apresentar auto-organização estrutural sem a necessidade de adição de agentes direcionadores de estrutura.¹³ A organização estrutural que produz propriedades anisotrópicas é uma propriedade interessante e que está relacionada com as características específicas das unidades orgânicas desses híbridos, já que a rede inorgânica de sílica é amorfa.^{14,63} A auto-organização decorre da rigidez e da geometria dos grupos orgânicos R' e é dependente do tipo e tamanho dos grupos, além da presença de cargas.¹⁶⁻¹⁹ A análise estrutural desses híbridos mostrou que as moléculas inseridas durante a síntese são possivelmente orientadas ao longo do espaço interlamelar como resultado da competição entre forças do tipo Van der Waals e/ou ligações de hidrogênio, impedimento estérico e/ou repulsão eletrostática que pode ocorrer entre os grupos funcionais orgânicos e dependentes das características estruturais das moléculas.

Híbridos com estrutura lamelar já foram obtidos usando-se bifenileno, um organossilano que apresenta um grupo orgânico em ponte, onde a rigidez estrutural do grupo exerce a função espaçadora.¹⁵ Em outro caso, resultados obtidos por difração de raios X comprovam a formação de estruturas ordenadas em xerogéis híbridos contendo o organossilano em ponte cloreto 1,4-bis-(3-propiltrimetoxisilano)-1,4-diazoniabicyclo [2.2.2] octano, atribuída pela presença de grupos carregados.¹⁸ Além da auto-organização estrutural, os híbridos contendo grupos orgânicos carregados apresentam características adicionais que possibilitam diferentes aplicações, como trocadores aniônicos, adsorventes químicos, desenvolvimento de sensores eletroquímicos e estabilização de nanopartículas metálicas.^{18,19,41,64}

Além da ampla variedade de híbridos de classes I e II, também é possível a preparação de híbridos baseados na combinação dos dois tipos de interação, aumentando a complexidade do sistema e as possibilidades de aplicações. Dessa forma, um precursor orgânico pode estar ligado covalentemente na rede inorgânica de sílica formando um híbrido de classe II, ao

mesmo tempo em que uma molécula orgânica pode estar adsorvida na matriz somente por forças intermoleculares.

Também é possível construir estruturas ordenadas em matrizes de sílica usando-se agentes direcionadores de estrutura. Estes materiais apresentam propriedades diferenciadas, decorrente do arranjo ordenado de mesoporos e elevadas áreas específicas, sendo atualmente uma alternativa amplamente usada na obtenção de suportes sólidos para diferentes espécies químicas.³

3.4 SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS

As sílicas mesoporosas ordenadas apresentam elevada área específica (cerca de 1000 m² g⁻¹) e poros ordenados com diâmetros entre 2 e 50 nm, sendo usadas atualmente para aplicações em óptica, como sensores eletroquímicos, suporte de nanopartículas metálicas, catálise heterogênea, entre outras.⁶⁵

A síntese de materiais mesoporosos ordenados tem despertado grande interesse desde que, em 1992, cientistas da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram uma família de materiais mesoestruturados denominados de M41S, usando um surfactante catiônico de cadeia longa como agente direcionador de estrutura, em condições básicas.²⁰⁻²² Dos membros da família M41S, o MCM-41 (*Mobil Composition of Matter number 41*) é um dos mais estudados, apresentando um arranjo hexagonal de poros altamente ordenado (Figura 4). Dependendo das condições experimentais de síntese, vários tipos de materiais mesoporosos com diferentes arranjos são formados, como as espécies MCM-48 (fase cúbica) e MCM-50 (fase lamelar), também representados na Figura 4.^{20,25,66}

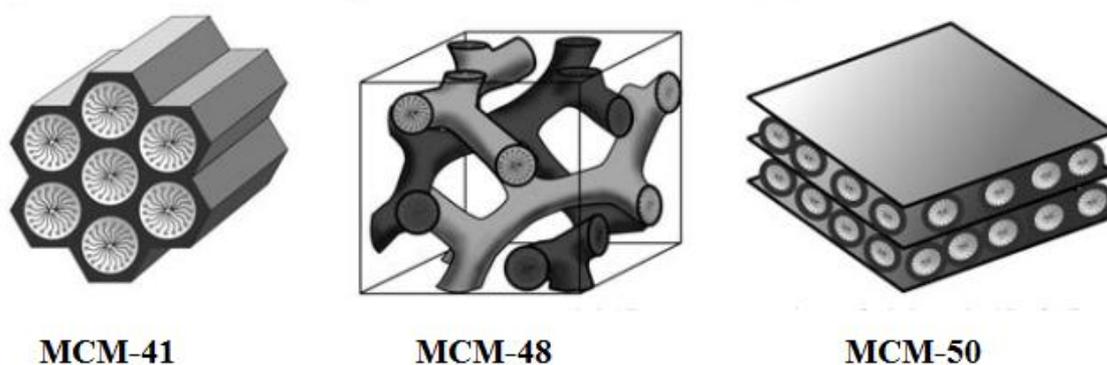


Figura 4: Materiais mesoporosos da família M41S.⁶⁶

A síntese do MCM-41 é realizada usando um precursor a base de sílica, geralmente um alcóxido de silício, na presença de um surfactante catiônico do tipo alquiltrimetilamônio, em condições básicas e temperaturas entre 50 °C e 100 °C. Após a extração do surfactante por calcinação, o material apresenta áreas específicas entre 1000 e 1200 m² g⁻¹, presença de poros cilíndricos com distribuição muito estreita de tamanho, que podem variar entre 1,5 a 10 nm (Figura 5).²⁵⁻²⁷

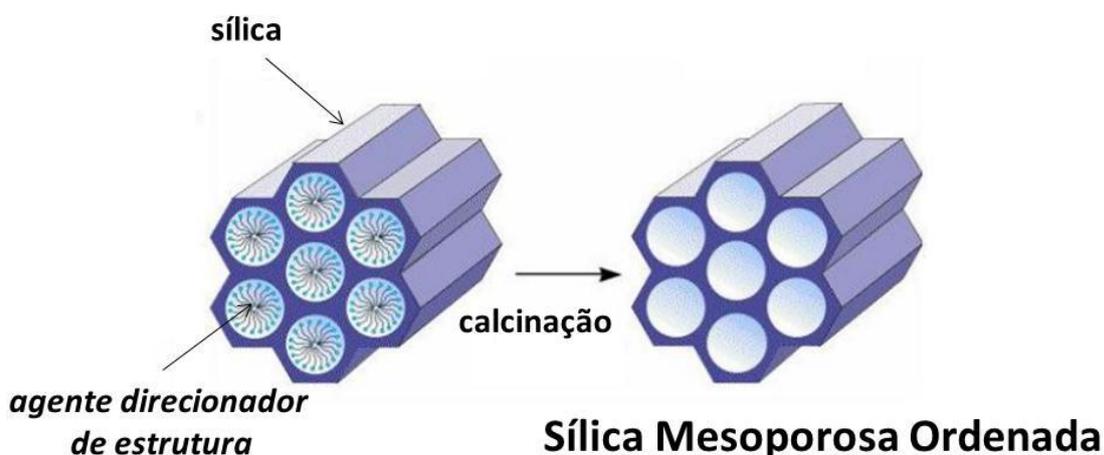


Figura 5: Representação da formação de uma sílica mesoporosa ordenada com arranjo hexagonal. Adaptado da referência [66].

As sílicas mesoporosas ordenadas são comumente preparadas através do método sol-gel, em conjunto com agentes direcionadores responsáveis pela arquitetura da rede inorgânica.^{25,26} Os agentes direcionadores de estruturas podem ser surfactantes iônicos, que são formados por moléculas orgânicas de grande dimensão e anfifílicas, ou seja, possuem estrutura formada por um ou mais domínios hidrofóbicos e um ou mais domínios hidrofílicos.^{66,67} Em soluções aquosas de baixa concentração não há interações entre as moléculas do surfactante. Ao aumentar a concentração do surfactante, as moléculas tendem a buscar uma condição mais estável, buscando um equilíbrio entre as forças intermoleculares atrativas e repulsivas e então se auto-organizam em uma variedade de estruturas ou agregados moleculares, onde a forma mais simples é a micela. A formação das micelas ocorre quando a concentração do surfactante atingiu um determinado valor, denominado concentração micelar crítica (CMC), que também é dependente da temperatura.^{3,20,68} Nas micelas, os domínios

hidrofóbicos (cauda apolar) se associam para formar uma região sem solvente e os domínios hidrofílicos (cabeça polar) permanecem na superfície interagindo com as moléculas do solvente (Figura 6). Quando a concentração do surfactante aumenta, a repulsão entre as micelas diminui e assim, as espécies se aproximam umas das outras podendo formar arranjos regulares, conhecidos com cristais líquidos liotrópicos. Dependendo das condições (concentração, temperatura e pH), a estrutura das mesofases se ordena de diferentes formas, como esférica, cilíndrica ou lamelar, mas também poderá encontrar-se desordenada.⁶⁸

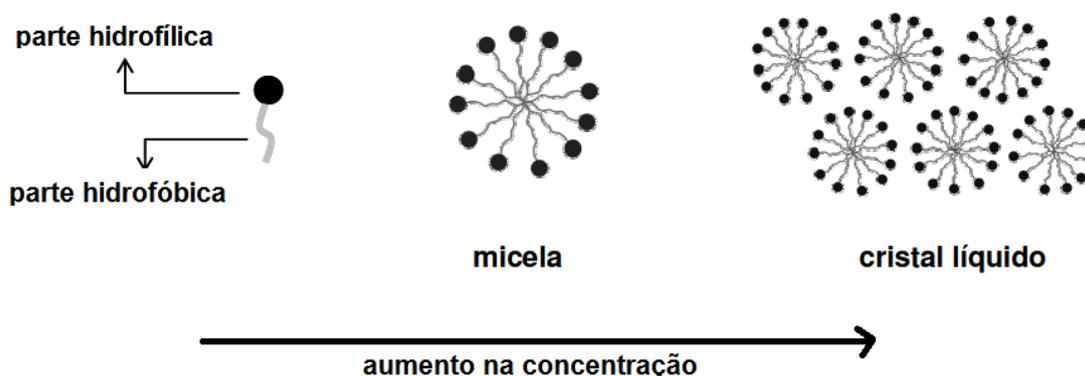


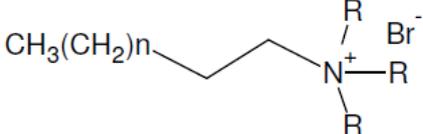
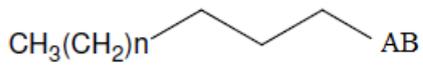
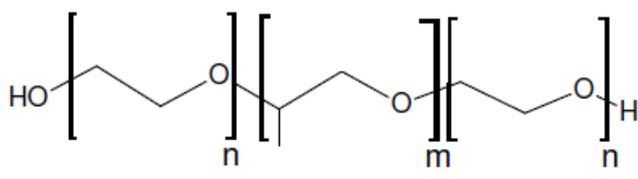
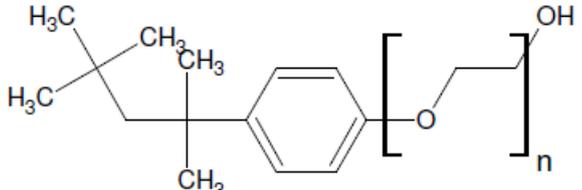
Figura 6: Modelo de formação das mesofases de cristal líquido pelo aumento da concentração do surfactante.

Além de surfactantes iônicos, os agentes direcionadores de estrutura podem ser copolímeros em bloco, dendrímeros ou biomoléculas, que formam organizações micelares e mesofases de cristal líquido. A Tabela I mostra alguns exemplos das estruturas de agentes direcionadores usados para produzir sílicas mesoporosas ordenadas. Entre os exemplos observam-se direcionadores com carga (catiônicos e aniônicos) e neutros, como o *pluronic* e o *triton*.⁶⁸

Desde o desenvolvimento da família das sílicas mesoporosas ordenadas M41S, uma variedade de materiais mesoporos ordenados tem sido produzida usando-se diferentes surfactantes iônicos, em condições ácidas e/ou básicas. Em 1998, na Universidade de Santa Bárbara, nos Estados Unidos, foi sintetizada pela primeira vez uma sílica mesoporosa ordenada com estrutura hexagonal, designada por SBA-15 (*Santa Bárbara Amorphous number 15*), usando um direcionador de estrutura neutro, o copolímero tribloco (*pluronic P123*), em condições ácidas ($\text{pH} < 2$) e baixas temperaturas.^{23,24}

De forma semelhante aos surfactantes, os copolímeros em bloco também formam micelas em solução, pois apresentam tendência a se auto-organizar quando dissolvidos em um solvente seletivo, ou seja, que é semelhante para apenas um dos blocos (polar ou apolar).^{66,67,68} Dependendo então das condições de síntese (tipo de direcionador de estrutura, pH, temperatura), vários tipos de SBA com diferentes arranjos podem ser sintetizados, como os cilíndricos, cúbicos ou hexagonais, sendo o SBA-15 o membro dessa família que apresenta estrutura semelhante ao MCM-41.^{23,24} A formação da estrutura hexagonal (Figura 5) é obtida após a calcinação para a extração do agente direcionador (pluronic P123), com formação de mesoporos que podem variar entre 4 e 30 nm, maiores que os poros característicos da estrutura do MCM-41.⁶⁹ O pluronic P123 é formado por um bloco central de poli(óxido de propileno) – PPO – e blocos laterais de poli(óxido de etileno) – PEO – com fórmula molecular (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) e sua fórmula estrutural está representada na Tabela I.

Tabela I: Exemplos de agentes direcionadores de estrutura.

Agentes direcionadores	Estruturas
Surfactantes catiônicos	 <p>R=grupos alquila</p>
Surfactantes aniônicos	 <p>A = COO⁻, OSO₃⁻, SO₃⁻ B = H⁺, Na⁺, K⁺</p>
Copolímeros em bloco (<i>Pluronic</i>)	
Polialquil fenol (<i>Triton</i>)	

As unidades básicas das sílicas do tipo MCM-41 e SBA-15 são caracterizadas por três principais técnicas: difração de raios X (XRD) ou espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e análises de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂), utilizando os métodos de cálculo BET e BJH.⁷⁰

O SBA-15 apresenta diferenças na porosidade e nas propriedades de adsorção quando comparado ao MCM-41. Possui paredes dos poros com espessuras entre 3 e 6 nm, apresentando por isso maior estabilidade hidrotérmica que o MCM-41, que apresenta menor espessura das paredes (entre 0,5 e 1,5 nm), áreas específicas entre 600 e 1000 m² g⁻¹ e, além de possuir mesoporos primários, apresenta mesoporos secundários e microporos não ordenados entre suas paredes.^{69,70}

Os materiais apresentam perfis de difração de raios X característicos, com um pico principal próximo de $2\theta = 2^\circ$ para o MCM-41 (Figura 7) e de $2\theta = 1^\circ$ para o SBA-15, ambos para a radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm). As reflexões caracterizam um empacotamento hexagonal de poros cilíndricos, correspondente aos planos (100), (110), (200), (210) e (300), sendo que os dois últimos normalmente não são detectados no XRD devido a existência de defeitos na rede cristalina da estrutura hexagonal.²⁰

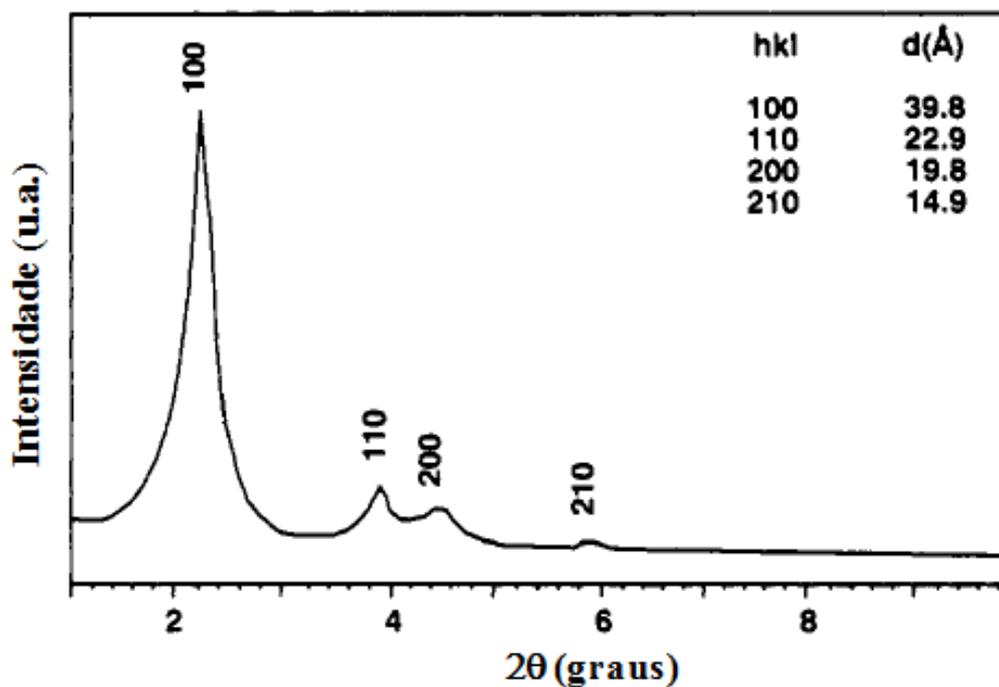


Figura 7: Difratoograma de uma sílica mesoporosa ordenada MCM-41 após a calcinação.²⁰

Para melhor elucidar a estrutura de poros do MCM-41 e SBA-15 são também usualmente usadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.⁷⁰ O arranjo hexagonal uniforme observado nas imagens evidencia a formação de estruturas altamente periódicas (Figura 8). Mas, apesar da regularidade na distribuição dos canais cilíndricos, as paredes são amorfas.

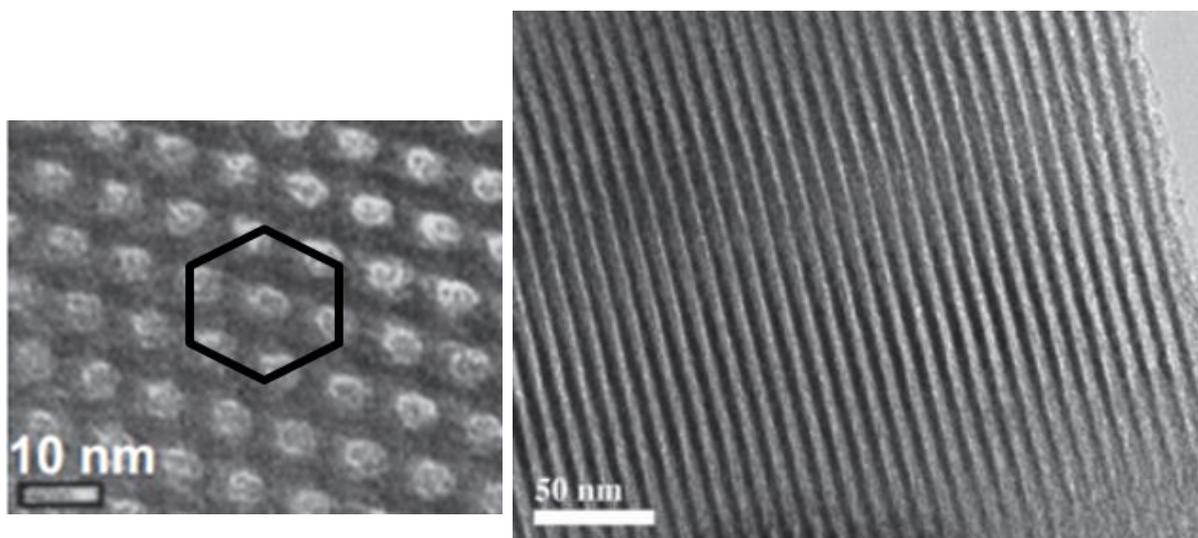


Figura 8: Micrografias de TEM de uma sílica mesoporosa ordenada do tipo SBA-15.⁷⁰

3.5 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DAS ESTRUTURAS MESOPOROSAS ORDENADAS

Baseando-se na formação das estruturas de mesofases de cristal líquido dos surfactantes em água, os pesquisadores da Mobil propuseram um mecanismo para a formação das sílicas mesoporosas do tipo MCM-41, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido – LCT (*Liquid Crystal Templating*).²⁰

O mecanismo LCT considera que a formação das estruturas pode ocorrer por dois caminhos ou rotas. Em um dos caminhos, as estruturas hexagonais são formadas inicialmente a partir de um arranjo de cristal líquido do surfactante. Em solução aquosa, as moléculas do surfactante se auto-organizam formando micelas cilíndricas que se empacotam em um arranjo hexagonal e que servem como molde (*template*) para o crescimento da rede inorgânica ao redor do arranjo.^{20,66-68} Este mecanismo considera que o direcionamento da estrutura é função do ordenamento das micelas antes da adição da fonte de silicato, proveniente do precursor inorgânico do tipo alcóxido de silício.

Outra rota propõe a formação da rede mesoporosa ordenada pelo caminho da auto-organização cooperativa. Em soluções diluídas, a adição da fonte de silicato (precursor inorgânico) produz ou é responsável pelo ordenamento das micelas e da mesofase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura inorgânica ao redor do substrato auto-organizado. Considera-se então que a composição e a concentração de soluções de silicatos, que são sistemas complexos de espécies moleculares e polímeros aniônicos, podem influenciar na formação das mesofases.^{20,70} Importante destacar que, por essa rota ou caminho, diferente do primeiro, não há restrição nos valores das concentrações dos surfactantes, podendo ocorrer a formação de mesofases hexagonais mesmo em concentrações abaixo da CMC.

Independente do mecanismo adotado para explicar a formação do material mesoporoso ordenado, é necessário que ambos os blocos de construção (formação das micelas e da rede inorgânica) ocorram de maneira concertada. Nesse processo, as interações entre as espécies inorgânicas e as moléculas do agente direcionador são cruciais para definir o tipo de estrutura do material final.^{66-68,70} Isto se justifica pelo fato de que uma fração importante da energia de estabilização destes materiais provém da interação favorável entre o agente direcionador e o precursor inorgânico.²⁵ A Figura 9 mostra as possíveis interações entre os agentes direcionadores e espécies inorgânicas, que foram propostas por Huo e colaboradores⁷² para o caso dos surfactantes iônicos e ampliada pelo grupo de Pinnavaia^{73,74} para os direcionadores neutros.

As interações entre o direcionador de estrutura e as espécies inorgânicas podem ser coulômbicas, covalentes ou ligações de hidrogênio. Dependendo do tipo de interação, são propostas então várias rotas de síntese.^{68,72-74}

Duas rotas diretas:

1. Rota S^+I^- : surfactantes catiônicos (S^+) são usados como direcionadores de estrutura para as espécies inorgânicas aniônicas (I^-). Exemplos: MCM-41, MCM-48 e MCM-50.
2. Rota S^-I^+ : surfactantes aniônicos (S^-) são usados como direcionadores de estrutura para as espécies inorgânicas catiônicas (I^+). Exemplos: óxidos de chumbo hexagonal e lamelar.

Há ainda as rotas indiretas, realizadas na presença de contra-íons:

1. Rota $S^+X^-I^+$: ocorre sob condições ácidas, na presença de halogênios ($X^- = Cl^-, Br^-$).
Exemplos: síntese de SBA-1 (cúbico) e SBA-3 (hexagonal)
2. Rota $S^-M^+I^-$: é realizada na presença de cátions alcalinos ($M^+ = Na^+, K^+$), em condições básicas. Exemplos: óxidos de zinco e alumínio lamelares

Nas quatro rotas descritas, a formação dos mesoporos ordenados se dá por interações eletrostáticas. Existem também as rotas neutras, onde são utilizados surfactantes não iônicos (S^0) ou copolímeros em bloco neutros (N^0) e as principais interações são do tipo ligação de hidrogênio. O SBA-15 é um exemplo de material sintetizado via rota $N^0X^-I^+$ ou $N^0(XI)^0$, representada na Figura 9.⁶⁸

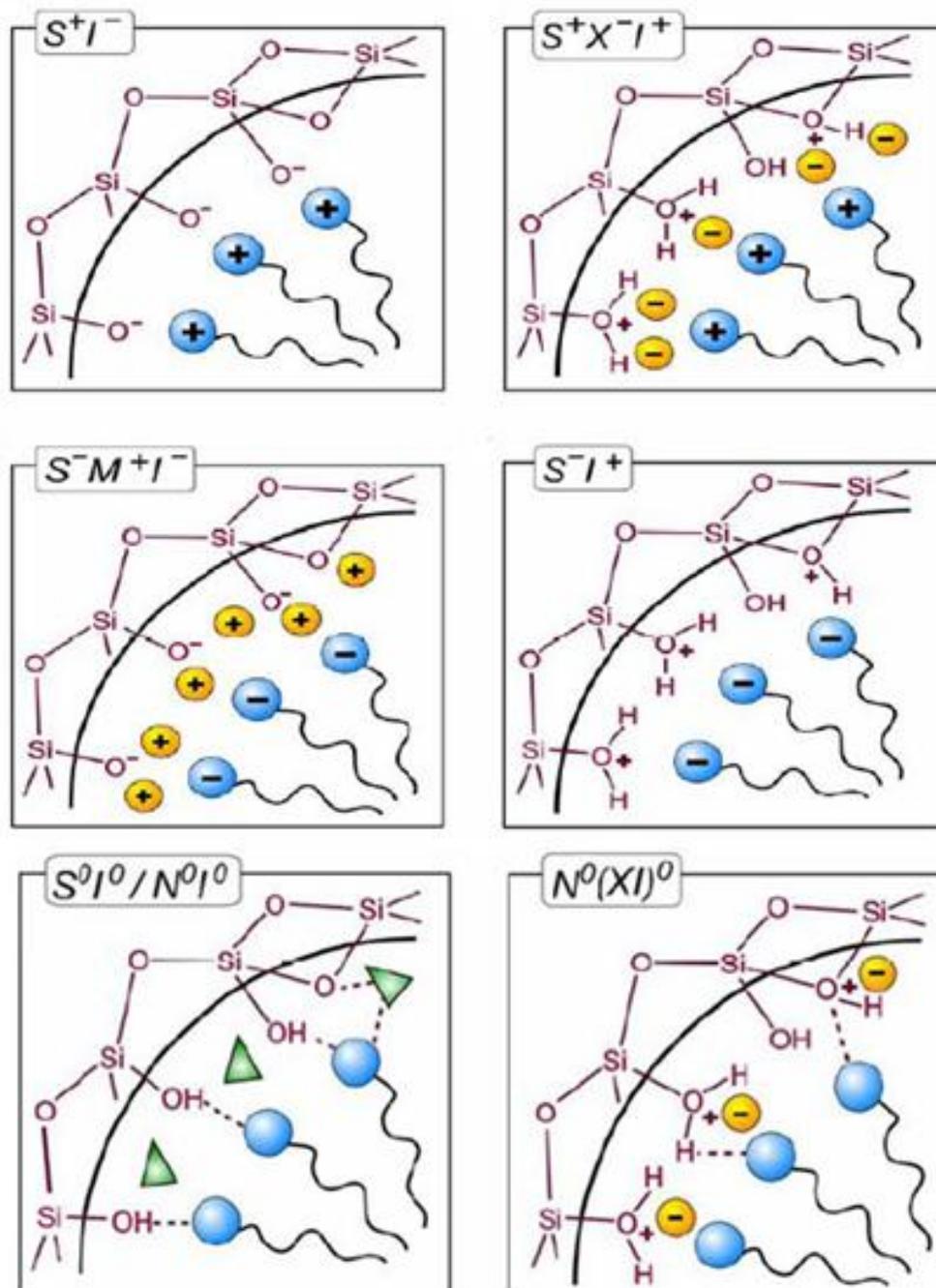


Figura 9: Representação esquemática das possíveis interfaces entre o agente direcionador de estrutura e a rede de sílica, na formação de estruturas ordenadas. A letra “S” representa as moléculas do agente direcionador de estrutura e a letra “T” representa a rede inorgânica de sílica. Os correspondentes contra-íons são representados por M^+ e I^- . Moléculas do solvente não são mostradas, exceto para a rota S^0T^0/N^0I^0 , onde os triângulos representam moléculas de água. As linhas pontilhadas mostram as interações por ligações de hidrogênio entre a rede de sílica e o agente direcionador de estrutura.^{66,68}

3.6 SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS FUNCIONALIZADAS

Várias características podem ser planejadas durante a síntese das sílicas mesoporosas ordenadas como, por exemplo, diâmetro de poros e área específica. Um dos avanços nessa área de estudo e que possibilita a obtenção de novos materiais envolve a funcionalização das sílicas mesoporosas ordenadas com o uso de precursores organossilanos durante ou após a síntese. Estes híbridos apresentam propriedades diferenciadas em relação à sílica pura devido a presença de grupos orgânicos com propriedades funcionais específicas.^{66,68,75}

A introdução de grupos orgânicos nos poros das sílicas mesoporosas ordenadas pode ser realizada por diferentes rotas. Uma das rotas envolve reações de enxerto (*grafting*), onde os grupos orgânicos do precursor organossilano, normalmente do tipo pendente, são ancorados ou imobilizados na superfície da sílica após a extração do agente direcionador de estrutura.^{66,76} Por essa rota, tem-se a formação de ligações covalentes via condensação com os grupos silanóis ou com hidroxilas da superfície, na ausência de água.

Os híbridos produzidos por esta rota podem apresentar algumas desvantagens, como uma distribuição não homogênea dos grupos orgânicos pelos canais ou poros e maior número de etapas de síntese.^{3,4} Além disso, a presença de grupos orgânicos volumosos pode levar a uma diminuição no tamanho dos poros e dificultar a difusão de outras espécies químicas pelos poros ou canais.^{31,32} Entretanto, dependendo da aplicação adotada para esses híbridos, a presença de grupos orgânicos somente na superfície e não no *bulk* do material pode ser uma característica interessante, pois uma maior disponibilidade dos grupos pode proporcionar maior eficiência em processos de adsorção.³²

Outra rota de síntese que permite modificar quimicamente a superfície de uma sílica mesoporosa ordenada é através da co-condensação de um organossilano com um precursor inorgânico, na presença de um agente direcionador de estrutura. Este tipo de material pertence a uma classe de híbridos orgânico-inorgânicos chamados de organossilicas mesoporosas ordenadas (PMOs – *Periodic Mesoporous Organosilicas*) e foram sintetizados pela primeira vez por Inagaki, em 1999.³³ Os PMOs são obtidos por co-condensação de precursores organossilanos em ponte, do tipo $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$, onde os grupos orgânicos devem estar ligados a dois átomos de silício (bis-sililados) para poderem integrar-se a estrutura da sílica, obtendo maior homogeneidade e estabilidade da fração orgânica. A síntese de um PMO consiste na hidrólise de um precursor orgânico, na presença ou não de um precursor inorgânico, formando-se um silsesquioxano que sofre condensação.^{33,66,68} Após a extração do agente direcionador de estrutura ou *template*, os grupos orgânicos encontram-se

ligados covalentemente na rede de sílica (Figura 10). Diversos grupos orgânicos com propriedades específicas (*building blocks*) podem ser adicionados durante a síntese, tentando preservar o arranjo estrutural ordenado.³³⁻³⁶

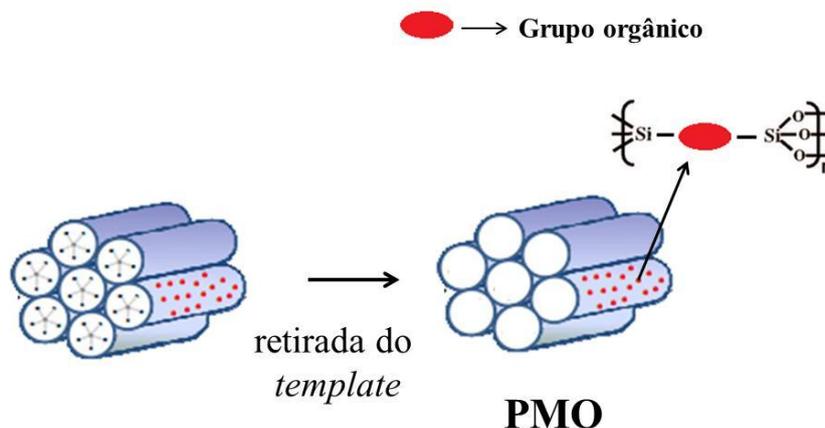


Figura 10: Representação da formação de uma Organossilica Mesoporosa Ordenada (PMO) com arranjo hexagonal. Adaptado da referência [66].

Os grupos orgânicos do precursor organossilano em ponte podem apresentar estruturas rígidas ou mais flexíveis, anéis aromáticos, grupos cromóforos, carga elétrica, além de grupos orgânicos específicos como aminas, amidas e ésteres.⁷⁶⁻⁸¹ Dessa forma, a variedade de grupos permite a obtenção de materiais com diferentes propriedades, com porosidade controlada, maior estabilidade térmica e resistência química, além de modificar as propriedades ópticas com a introdução de grupos cromóforos.

A possibilidade da distribuição mais homogênea dos grupos orgânicos na rede tridimensional de sílica (*bulk*) é uma das vantagens dessa rota em relação ao método de enxerto (*grafting*). Entretanto, os grupos orgânicos podem ficar menos disponíveis na superfície devido ao seu aprisionamento na rede da sílica, que pode ocorrer durante a síntese, prejudicando determinadas aplicações que necessitam do acesso direto de espécies aos grupos orgânicos.^{31,32} Além disso, na síntese das organossilicas mesoporosas ordenadas pode ocorrer também uma perda significativa da ordem estrutural dos mesoporos, devido à presença dos grupos trialcóxiorganossilanos durante a síntese.³

Entre os precursores organossilanos que podem ser usados na síntese de PMOs e que apresentam propriedades diferenciadas estão aqueles que apresentam grupos orgânicos carregados. O silsesquioxano iônico, contendo o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, ligado em ponte, designado por DABCOSIL, foi sintetizado no Laboratório de Sólidos e

Superfícies (LSS).³⁹ Esse silsesquioxano é solúvel em água e já foi usado para produzir materiais híbridos com porosidade uniforme e organização anisotrópica, apresentando aplicações como estabilizante de nanopartículas metálicas, filmes protetores para metais, sensores eletroquímicos e materiais com propriedades adsorventes.^{18,32,39-41,64}

Outro organossilano em ponte que foi sintetizado recentemente no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) é o 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil) ureido)tereftalato de dietila (BT)³⁷, que apresenta um grupo orgânico cromóforo com propriedades fluorescentes. Importante destacar que espécies orgânicas que exibem propriedades como a fluorescência, podem ser incorporadas em matrizes híbridas à base de sílica, com aplicações na área de sensores fluorescentes e na preparação de materiais com novas propriedades ópticas.

A síntese dos organossilanos em ponte é bastante complexa exigindo condições controladas e muitas vezes apresentam baixo rendimento, com um custo relativamente alto. Por isso, a variedade de organossilanos do tipo pendente disponível é muito maior quando comparada aos do tipo em ponte.

3.7 FLUORESCÊNCIA

Uma característica importante da fluorescência é a sua alta sensibilidade, possibilitando a determinação de espécies orgânicas e inorgânicas com limites de detecção muito baixos. Entretanto, muitas moléculas absorvem radiação ultravioleta ou visível, mas poucas apresentam fluorescência.^{45,46}

Uma condição fundamental para que ocorra fluorescência é a presença de uma estrutura suficientemente rígida, que diminui as perdas não radiativas da energia absorvida, aumentando a probabilidade de transições radiativas. As transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência ocorrem entre estados de mesma multiplicidade e não envolvem mudança de spin eletrônico, sendo um processo fotofísico muito rápido ($<10^{-6}$ s).⁴⁶

O processo ocorre normalmente em moléculas pequenas (diatômicas) e moléculas rígidas (aromáticas). Além da rigidez estrutural, outros fatores contribuem para a emissão de fluorescência, como a planaridade da molécula, a possibilidade de conjugação de elétrons π e a presença de grupos substituintes adequados.^{45,46}

Alterações estruturais no estado excitado, como a formação de excímeros, a transferência de carga por rotação de ligação (TICT) e a transferência protônica intramolecular (ESIPT), também podem afetar a emissão de fluorescência.⁴⁷

A formação de excímeros é observada somente no estado eletrônico excitado e pode ocorrer de forma intramolecular, quando envolve somente uma molécula, ou de forma intermolecular, dependente da concentração das espécies. A formação de excímeros afeta a fluorescência, pois a emissão do excímero é sempre diferente da emissão das moléculas originais.⁴⁶

A transferência de carga por rotação de ligação (TICT) ocorre na presença de uma molécula de estrutura planar com um sistema π conjugado, contendo um grupo doador e um grupo aceptor de elétrons. A absorção de radiação pela molécula causa uma rotação em torno da ligação do grupo doador, provocando uma mudança no plano de conjugação dos elétrons π e alterando a emissão de fluorescência.⁸³

O mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) envolve a transferência no estado excitado de um próton ácido (grupo doador) para um grupo mais básico (receptor), sendo um processo muito rápido, na ordem de femtosegundos. Moléculas orgânicas que apresentam ESIPT são capazes de absorver luz na região do ultravioleta e emitir na região do visível, devido à diferença entre os comprimentos de onda de absorção e de emissão das moléculas (deslocamento de Stokes), usualmente na faixa de 100 a 250 nm.^{44,47,48}

Exemplos de fluoróforos que exibem o mecanismo ESIPT são os heterociclos benzazólicos.⁴⁷ O mecanismo ESIPT é normalmente dependente da polaridade do meio e ocorre quando o hidrogênio fenólico faz uma ligação de hidrogênio intramolecular com o nitrogênio do mesmo grupo cromóforo, resultando na transferência protônica que está representada na Figura 11. Em um ambiente apolar e aprótico, o confômero enol-*cis* (E_I) é a forma mais estável no estado fundamental. Este confômero, no estado excitado (E_I^*), apresenta o mecanismo ESIPT formando o tautômero ceto (C_I). O tautômero ceto excitado retorna então ao seu estado fundamental (C_I) e a partir deste, regenera a forma enol-*cis* (E_I), sem mudança fotoquímica.^{47,48,50-52}

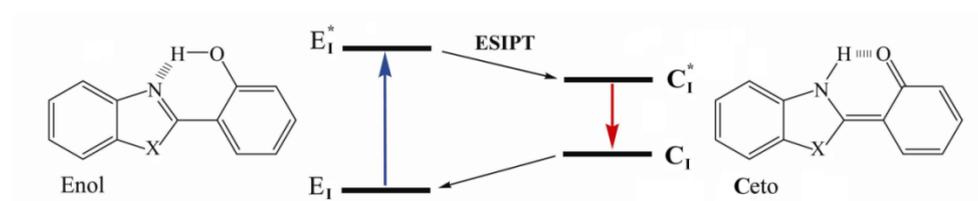


Figura 11: Representação do mecanismo de Transferência Protônica Intramolecular no Estado excitado (ESIPT) de benzazolas ($X = O, S$ ou NH).

Em solventes polares e próticos, outros confôrmeros podem existir. O confôrmero enol-*cis* aberto (E_{II}) pode ser estabilizado pela formação de ligação de hidrogênio intermolecular com o solvente, enfraquecendo a ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o átomo de nitrogênio. Em consequência dessa interação, ocorre diminuição das espécies emissoras por ESIPT, resultando em emissão de fluorescência com menor deslocamento de Stokes. Outros confôrmeros que também podem ser estabilizados nesses solventes e são responsáveis pela emissão normal, como o enol-*trans* (E_{III}) e o enol-*trans* aberto (E_{IV}). Assim, todos os confôrmeros que apresentam emissão normal (E_{II-IV}) competem com a forma enol-*cis* (E_I) no estado fundamental, diminuindo ou até inibindo a emissão por ESIPT (Figura 12). Portanto, a possibilidade de existência de várias espécies em equilíbrio no estado fundamental é dependente do ambiente químico em que se encontram as moléculas do corante.^{49,50,51,84,85}

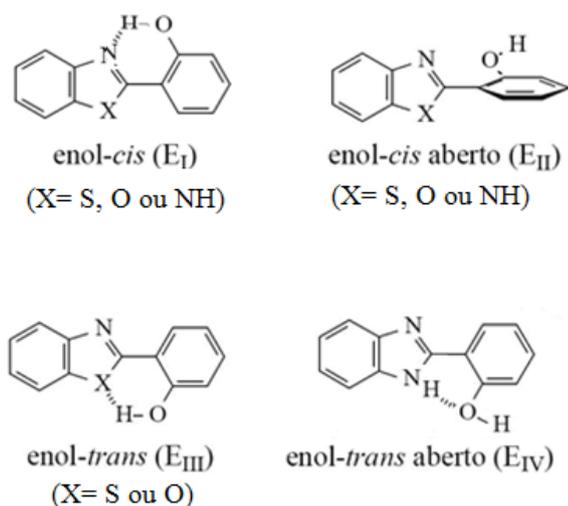


Figura 12: Estruturas dos confôrmeros para os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.⁴⁹

A elevada fotoestabilidade e a emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes dos compostos benzazólicos fazem com que apresentem propriedades ópticas atrativas. A dispersão desses corantes nos poros da sílica ou em híbridos à base de sílica leva a formação de materiais com maiores possibilidades de aplicações, como corantes para laser, marcadores de proteínas e materiais para óptica não-linear.^{47,50, 86-88}

3.8 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Nanopartículas metálicas (NPM) são materiais que exibem propriedades características decorrentes de seu tamanho reduzido. Por exemplo, nanopartículas menores do que 10 nm apresentam propriedades resultantes do efeito de confinamento quântico, ocorrendo alterações nas suas propriedades ópticas quando comparadas ao sólido estendido (*bulk*).^{41,89,90} Dessa forma, NPM podem exibir propriedades típicas dos metais, como paramagnetismo e condutividade elétrica, além de novas propriedades, tais como propriedades eletrônicas e magnéticas, aumentando as aplicações para esses materiais.⁸⁹

Durante a síntese as NPM apresentam tendência termodinâmica à aglomeração devido a elevada razão superfície/volume, ocorrendo assim perda de características relacionadas ao seu pequeno tamanho.⁸⁹ A fim de evitar ou diminuir a interação entre as partículas e controlar o seu tamanho, a estabilização das nanopartículas é fundamental.⁸⁹ Modelos básicos de estabilização incluem a estabilização eletrostática, baseada na repulsão eletrostática entre partículas, causada pela dupla camada de íons adsorvidos na superfície e a estabilização estérica, baseada na presença de grupos volumosos, tipicamente de moléculas orgânicas atuando como proteção na superfície metálica e impedindo a aglomeração. Quando os efeitos eletrostáticos e estéricos ocorrem ao mesmo tempo, tem-se então a estabilização eletroestérica.⁸⁹

Um dos métodos de síntese de NPM consiste na redução química de um sal de metal, na presença de um agente redutor, como por exemplo, o boridreto de sódio, na presença de um estabilizante. Vários tipos de dispersantes ou estabilizantes são utilizados na síntese de NP em solução, entre eles sais de amônio ou tióis, líquidos iônicos e polímeros aquossolúveis. Recentemente silsesquioxanos contendo grupos orgânicos carregados e, por essa razão, solúveis em água, foram empregados também com sucesso na estabilização de nanopartículas.^{41,90}

O uso de suportes sólidos para imobilizar as NPM apresenta a vantagem adicional de inibir o crescimento e reduzir a possibilidade de agregação das partículas, além de aumentar as aplicações. Diversas estratégias possibilitam a inserção das NPM em matrizes sólidas, onde a redução das nanopartículas pode ocorrer antes, durante ou após a formação do suporte sólido. Organossilanos contendo grupos tióis, imidazólio e amino foram usados para imobilizar nanopartículas metálicas em suportes sólidos.^{41,91-93}

Sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 e SBA-15 também têm sido usadas como suporte de nanopartículas de metais nobres, como ouro, prata e paládio. Além da estrutura de

poros do suporte, a funcionalização das matrizes também proporciona a estabilização das NPM, evitando a aglomeração. Além disso, os materiais com poros ordenados permitem a geração de sítios específicos, com aplicações em catálise heterogênea. Em muitos casos, por apresentarem uma grande área específica, estes materiais possibilitam uma maior eficiência catalítica e, portanto, uma redução na quantidade de metal utilizado.⁹⁴⁻¹⁰⁰

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

A Tabela II apresenta as características dos reagentes comerciais que foram utilizados neste trabalho, sem purificação prévia.

Tabela II: Reagentes comerciais e principais características.

Reagentes	Procedência	Pureza
Ortossilicato de tetraetila	Sigma-Aldrich	98%
Dimetildimetoxisilano	Aldrich	95%
Etanol	Merck	P.A.
Ácido fluorídrico	Merck	40%
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	Sigma	98%
Amônia em solução - NH ₃	Quimex	28%
Pluronic [®] P123	Sigma-Aldrich	-
Ácido clorídrico	Merck	37% (P.A.)
1,4 diaminobenzeno	Merck	98%
Acetato de etila	Nuclear	99,5%)
3-isocianatopropiltriethoxisilano	Aldrich	98 %
Hexano	Merck	P.A
1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octano	Aldrich	98%
Cloropropiltrimetoxisilano	Aldrich	97%
Dimetilformamida	Sigma-Aldrich	99,8%
Formamida	Vetec	99,5%
Cloreto de paládio	Merck	99 %
Boridreto de sódio	Vetec	95%
4-clorotolueno	Aldrich	98 %
4-bromotolueno	Aldrich	98 %
4-iodotolueno	Aldrich	99 %
Fenil ácido borônico	Aldrich	97 %
Brometo de tetrabutyl amônio	Sigma-Aldrich	99 %
Carbonato de potássio	Sigma-Aldrich	99 %

Além dos reagentes comerciais foram sintetizados cinco compostos em laboratório, sendo eles corantes orgânicos fluorescentes e precursores organossilanos.

Os corantes orgânicos fluorescentes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (5-AHBT)¹⁰¹, 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (5-AHBI)¹⁰¹ e o 2,5-bis (3-(3-trietoxisilil) propil)ureido)tereftalato de dietila (BT)³⁷, um organossilano em ponte, foram previamente sintetizados, purificados e caracterizados no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) do IQ-UFRGS. As fórmulas estruturais desses corantes estão representadas na Figura 13.

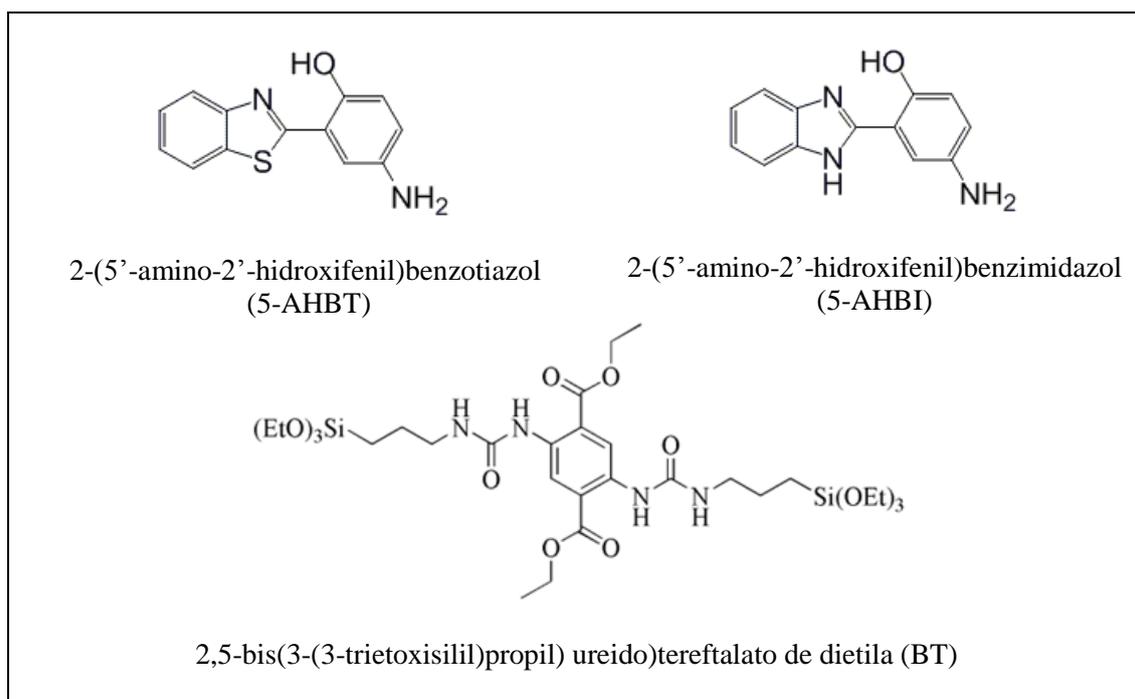


Figura 13: Estruturas dos corantes sintetizados no LNMO^{37,101}.

O organossilano em ponte, 1,4-bis(trietoxisililpropilureido)benzeno (BDU), foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Moreau *et al.*¹⁰² Em um balão de vidro de três bocas foi dissolvido 0,55 g (5 mmol) de 1,4 diaminobenzeno em 30,0 mL de acetato de etila. O sistema foi mantido em banho de óleo à temperatura de 50 °C, com agitação magnética e em atmosfera inerte de argônio. A seguir, adicionou-se lentamente 2,7 mL (10,5 mmol) de 3-isocianatopropiltriethoxisilano, ocorrendo formação de um precipitado branco após 1 h de reação. Após 12 h, o precipitado foi separado da mistura por filtração comum e lavado com hexano. O sólido foi seco sob vácuo a 70 °C por 4 h.

Os resultados obtidos da caracterização do precursor estão de acordo com os dados descritos na literatura¹⁰² e confirmam a estrutura do BDU (Figura 14).

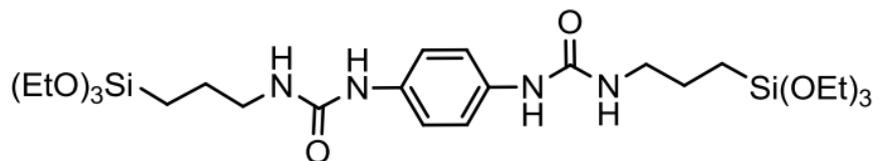


Figura 14: Estrutura do 1,4-bis(trietoxisililpropilureido)benzeno (BDU).

O precursor $(R_2dabco)Cl_2$, designado de cloreto 1,4-bis(3-propiltrimetoxissilano)1,4-diazoniabicyclo[2.2.2] octano, foi sintetizado de acordo com procedimento descrito na literatura por Arenas *et al.*³⁹ Para a síntese usou-se uma relação molar de reagentes de 1:2: 1,12 g (10,0 mmol) de 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octano dissolvido em 18 mL de dimetilformamida e 3,8 mL (20,0 mmol) de cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS). Os reagentes foram colocados em um balão de vidro de três bocas imerso em banho de óleo a temperatura de 80 °C. A mistura em constante agitação foi deixada sobre fluxo e em atmosfera inerte de argônio por 72 h. O precipitado branco obtido foi centrifugado, lavado com metanol e seco em estufa a 70 °C por 2 h. A seguir, procedeu-se a hidrólise do precursor molecular $(R_2dabco)Cl_2$, com o objetivo de obter o silsesquioxano DABCOSIL, solúvel em água (Figura 15). Para a síntese, o precursor $(R_2dabco)Cl_2$ (3,0 g) foi dissolvido em 25,0 mL de formamida, 0,6 mL de água destilada e 0,1 mL de catalisador (HF). A mistura foi colocada em uma placa de petri em temperatura de aproximadamente 40 °C, por um período de aproximadamente 30 dias, para gelificação e evaporação do solvente. O sólido branco foi então triturado, lavado com etanol e seco em estufa a 80 °C por 2 h. A concentração de grupos orgânicos no silsesquioxano DABCOSIL foi determinada por titulação potenciométrica dos íons cloreto, resultando em um valor de aproximadamente 2,0 mmol g⁻¹.

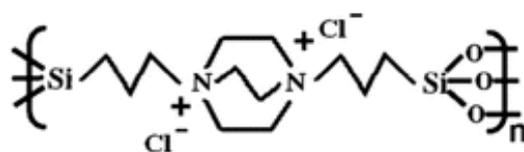


Figura 15: Estrutura do silsesquioxano iônico DABCOSIL.

4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

4.2.1 Xerogéis híbridos à base de sílica contendo dispersos corantes fluorescentes do tipo benzazolas

Foram preparadas diferentes matrizes híbridas à base de sílica obtidas pelo método sol-gel, contendo dispersos dois derivados de aminobenzazolas (5-AHBT e 5-AHBI). O comportamento fotofísico desses corantes fluorescentes nas matrizes foi investigado. A Figura 16 representa um esquema da rota de síntese dos xerogéis híbridos contendo os corantes fluorescentes 5-AHBT e 5-AHBI.

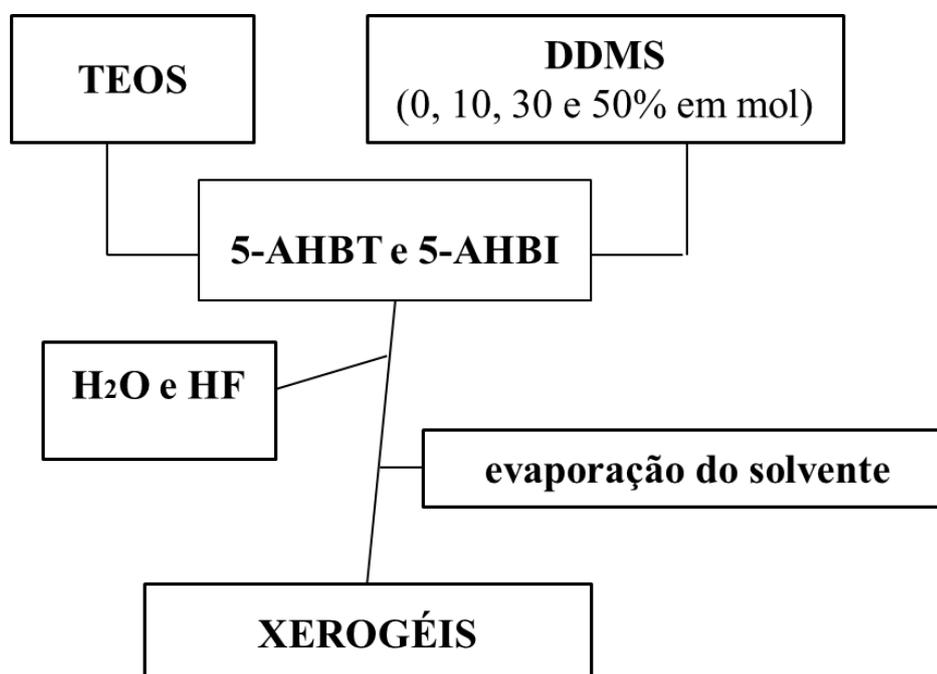


Figura 16: Esquema da rota de síntese dos xerogéis híbridos fluorescentes contendo dispersos corantes 5-AHBT e 5-AHBI.

Na síntese foram usados ortossilicato de tetraetila – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) como precursor do componente inorgânico e dimetildimetoxisilano – $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (DDMS) como precursor do componente orgânico. Os xerogéis foram preparados pela adição dos precursores moleculares a 5,0 mL de solução etanólica de cada um dos corantes, na concentração de $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação e à temperatura ambiente. A quantidade de silício (aproximadamente $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) foi mantida em todas as amostras, variando-se a porcentagem molar do precursor orgânico DDMS com o objetivo de modificar a

hidrofobicidade das matrizes. Após a mistura dos precursores, adicionou-se água destilada e 0,1 mL de ácido fluorídrico (HF) como catalisador. A quantidade de água adicionada nas sínteses foi calculada considerando o número de grupos polimerizáveis de cada precursor, mantendo a razão 1/1. A tabela III apresenta os parâmetros de síntese para obtenção dos xerogéis híbridos com diferentes hidrofobicidades contendo dispersos os corantes fluorescentes 5-AHBT e 5-AHBI.

Tabela III: Parâmetros de síntese para obtenção dos xerogéis híbridos à base de sílica.

Corantes	Xerogéis	TEOS / mL	DDMS / mL	DDMS	
				% molar	Água /mL
	XAHBT	5,0	0	0	1,6
5-AHBT	XAHBT10	4,5	0,3	10	1,5
	XAHBT30	3,5	1,0	30	1,3
	XAHBT50	2,5	1,6	50	1,2
	XAHBI	5,0	0	0	1,6
5-AHBI	XAHBI10	4,5	0,3	10	1,5
	XAHBI30	3,5	1,0	30	1,3
	XAHBI50	2,5	1,6	50	1,2

As soluções foram então distribuídas em béqueres para gelificação e evaporação do solvente à temperatura ambiente, por um período de aproximadamente 30 dias. Também foram preparadas quatro amostras de referência sem os corantes (brancos), designados por X0, X10, X30 e X50, mantendo-se a porcentagem de DDMS em 0 %, 10 %, 30 % e 50 %, respectivamente.

4.2.2 Sílicas Mesoporosas Ordenadas

4.2.2.1 MCM-41

Em uma típica síntese já descrita na literatura,²⁶ 2,40 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) foi dissolvido em um balão de vidro contendo 120,0 mL de água destilada e 9,0 mL de solução de amônia (NH₃) a 28 %. O sistema foi mantido em banho de óleo à temperatura de 50 °C, sob refluxo e agitação magnética. Quando ocorreu a homogeneização da mistura adicionou-se lentamente 11,4 mL (50 mmol) de TEOS, observando-se a formação de um precipitado branco após 10 min de reação. Após 24 h o precipitado foi separado da mistura por filtração a vácuo, lavado com aproximadamente 2 L de água destilada e seco em estufa a 80 °C por 4 h. A retirada do surfactante (CTAB) ocorreu por calcinação da amostra à 550 °C, por 6 h.

A síntese foi repetida usando-se metade das quantidades dos reagentes, mantendo-se a proporção estequiométrica. Após 24 h de reação, a mistura reacional foi então transferida para um recipiente de teflon com capacidade máxima de 100 mL, o qual foi preenchido com até 80 % de seu volume. O copo foi fechado, inserido em uma autoclave de aço e submetido a tratamento hidrotérmico em estufa a 100 °C por mais 24 h, para então se fazer a filtração e posterior calcinação do surfactante.

4.2.2.2 SBA-15

A sílica mesoporosa ordenada, descrita na literatura por SBA-15, foi sintetizada de acordo com procedimento descrito na literatura.²³ Na preparação do material, 2,0 g do copolímero tribloco Pluronic[®] P123 (M_{AV} = 5800, PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀), foi dissolvido em um balão de vidro contendo 75,0 mL de solução 1,6 mol L⁻¹ de ácido clorídrico. O sistema permaneceu em banho de óleo à temperatura de 40 °C, sob refluxo e agitação magnética. Quando ocorreu a completa dissolução do P123, 4,25 g (4,6 mL) de TEOS foi adicionado lentamente ao sistema. Após a formação de um precipitado branco (cerca de 10 min), o sistema foi mantido por mais 24 h nas mesmas condições. Após, a mistura foi então transferida para um recipiente de teflon com capacidade máxima de 100 mL, o qual foi preenchido com até 80 % de seu volume. O copo foi fechado, inserido em uma autoclave de aço e submetido a tratamento hidrotérmico em estufa a 100 °C por mais 24 h. O sólido

branco obtido foi separado da mistura por filtração a vácuo, lavado com aproximadamente 2 L de água destilada e seco em estufa a 80 °C por 4 h. Para a retirada do pluronic -P123, procedeu-se a calcinação por 6 h a 550 °C.

4.2.3 Sílicas mesoporosas contendo nanopartículas de paládio suportadas

Uma sílica mesoporosa ordenada do tipo MCM-41 foi usada como suporte para nanopartículas de paládio (NPPd) e o material obtido designado por MPd. Para a síntese do MPd, adicionou-se 10 mL de solução aquosa do silsesquixano DABCOSIL de concentração 1,6 g L⁻¹ e 1 mL de solução aquosa de cloreto de paládio (PdCl₂) de concentração 0,2 g L⁻¹ à um béquer contendo 300,0 mg de MCM-41 previamente sintetizado. A seguir, foi então adicionado ao sistema, sob agitação manual, 10 mL de solução aquosa de concentração 4 g L⁻¹ de boridreto de sódio (NaBH₄). Após alguns minutos, a solução sobrenadante foi então separada por centrifugação e o sólido lavado com aproximadamente 100 mL de água destilada. O procedimento foi repetido usando-se como suporte uma sílica mesoporosa ordenada do tipo SBA-15 e a matriz contendo as NPPd foi designada por SPd (Figura 17).

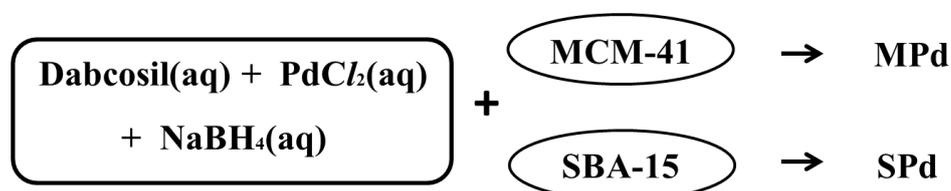


Figura 17: Representação da rota de síntese dos materiais contendo NPPd.

4.2.3 Organossílicas Mesoporosas Ordenadas (PMOs)

4.2.3.1 Híbridos do tipo MCM-41 preparados com o precursor organossilano BDU

Foram sintetizadas matrizes híbridas à base de sílica através do método da co-condensação, usando-se um direcionador de estrutura catiônico em meio básico, semelhante à sílica mesoporosa ordenada MCM-41. Para preparar as organossílicas foram usados TEOS como precursor do componente inorgânico e BDU como precursor do componente orgânico, variando-se a porcentagem em mol de BDU de 2,5 a 15,0 % (Figura 18).

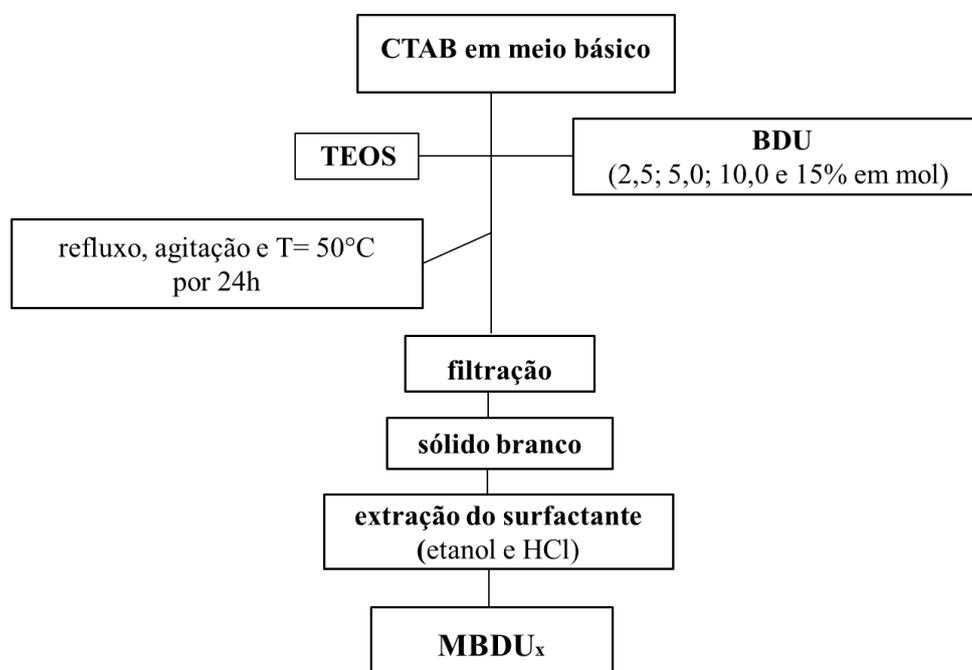


Figura 18: Representação das etapas de síntese dos híbridos representados pela fórmula genérica $MBDU_x$, onde o valor de x indica a porcentagem em mol de BDU.

Para cada síntese, dissolveu-se em um balão de vidro 2,40 g de CTAB em 120,0 mL de água destilada e 9,0 mL de $\text{NH}_3(\text{aq})$ (28%). O sistema foi mantido em banho de óleo à temperatura de 50 °C, sob refluxo e agitação. Quando a mistura tornou-se homogênea, adicionou-se lentamente TEOS e BDU, previamente dissolvidos em etanol (Tabela IV).

Tabela IV: Parâmetros de síntese para obtenção dos híbridos usando-se BDU.

Híbridos	TEOS (mmol)	BDU (mmol)	Etanol (mL)
MBDU _{2.5}	48.75	1.25	20
MBDU _{5.0}	47.5	2.5	20
MBDU _{10.0}	45.0	5.0	30
MBDU _{15.0}	42.5	7.5	40

Durante a adição dos precursores à solução contendo o surfactante, formou-se um sólido branco que foi separado da mistura por filtração a vácuo, após 24 h de reação, sem agitação. O precipitado branco foi lavado com aproximadamente 2 L de água destilada e seco em estufa a 80 °C por 4 h. O surfactante (CTAB) foi removido em duas etapas:

Primeira etapa: adicionou-se em um balão de vidro aproximadamente 2,0 g do precipitado branco, 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado (36%) e 30,0 mL de etanol, mantendo o sistema por 3 h, à temperatura de 50 °C e sem agitação magnética. Foi realizada agitação manual no sistema a cada 20 min.

Segunda etapa: O sobrenadante da primeira etapa foi separado da mistura por decantação. Ao sólido restante no balão de vidro, adicionou-se 30,0 mL de etanol, 30,0 mL de hexano e 2,5 mL de HCl (36%). O sistema foi mantido novamente por mais 21h, à temperatura de 50 °C e sem agitação magnética. O sólido foi então separado por filtração a vácuo, lavado com 2 L de água destilada e seco em estufa a 80 °C por 4 h.

4.2.3.2 Híbridos do tipo MCM-41 e SBA-15 preparados com o silsesquioxano iônico DABCOSIL

Foram obtidas duas organossílicas mesoporosas ordenadas (PMOs) a partir da co-condensação do precursor inorgânico TEOS e do silsesquioxano DABCOSIL. Para cada híbrido foi usado 2,5 % em mol do DABCOSIL, variando-se o procedimento de síntese. Uma das organossílicas foi sintetizada de forma semelhante ao MCM-41 e a outra foi produzida em condições semelhantes ao SBA-15.

Nas sínteses, o precursor inorgânico TEOS, dissolvido em 10 mL de etanol, e o silsesquioxano DABCOSIL, previamente dissolvido em 10 mL de água destilada, foram adicionados a um balão de vidro contendo a solução com o agente direcionador de estrutura previamente dissolvido. As quantidades usadas nas sínteses estão sumarizadas na Tabela V.

Tabela V: Parâmetros de síntese das PMOs com DABCOSIL.

PMOs	Solução inicial	TEOS	DABCOSIL
MDABCO	1,20 g de CTAB	24,375 mmol	0,625 mmol
	60,0 mL de água	(5,6 mL)	(0,31 g)
	4,5mL de NH ₃ (28%)	10 mL de etanol	10 mL de água
SDABCO	2,00 g de P123	19,5 mmol	0,5 mmol
	75,0 mL de HCl 1,6 mol. L ⁻¹	(4,4 mL)	(0,25g)
		10 mL de etanol	10 mL de água

A retirada do surfactante da amostra MDABCO foi realizada em duas etapas, já descritas no item 4.2.3.1 para as amostras MBDU_x. Para a amostra SDABCO, o pluronic foi extraído de forma semelhante, com modificação na segunda etapa, quando somente 30,0 mL de etanol foi adicionado ao balão contendo o sólido, mantendo-se as demais condições.

4.2.4 Materiais Híbridos preparados com o organossilano fluorescente BT

Diferentes materiais híbridos à base de sílica foram preparados com o organossilano fluorescente BT e o comportamento fotofísico do grupo orgânico fluorescente ligado em ponte foi estudado: uma organossílica mesoporosa ordenada do tipo PMO, uma sílica mesoporosa ordenada funcionalizada por reação de enxerto (*grafting*) e um xerogel. Uma representação resumida das rotas de síntese é mostrada na Figura 19.

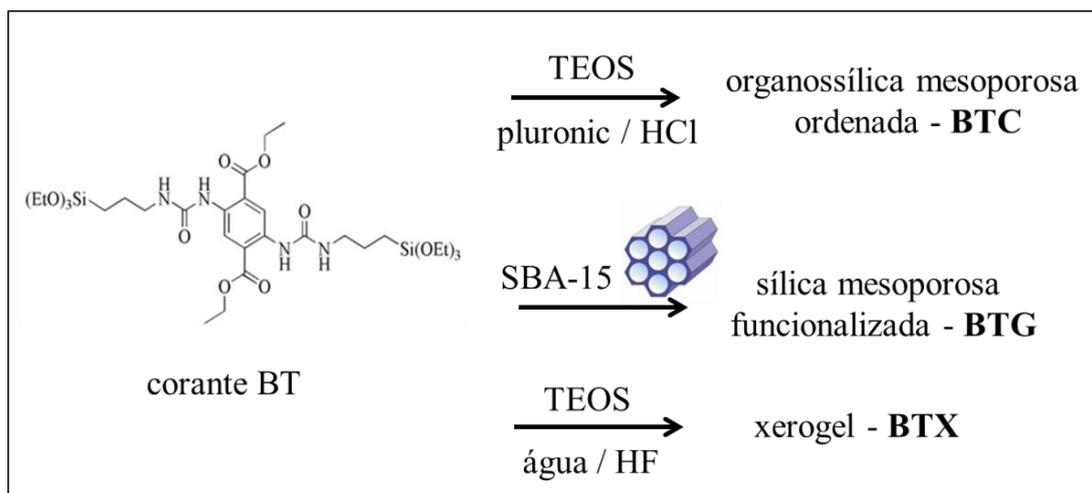


Figura 19: Representação das rotas de síntese dos materiais híbridos à base de sílica contendo o corante BT ligado quimicamente.

4.2.4.1 Organossílica Mesoporosa ordenada (BTC)

A organossílica mesoporosa ordenada foi sintetizada nas mesmas condições de síntese do SBA-15, através da co-condensação do corante organossilano BT e TEOS. Em um balão de vidro foram misturados 75,0 mL de solução 1,6 mol L⁻¹ de HCl e 2,0 g de pluronic-P123. O sistema foi mantido em banho de óleo à temperatura de 40 °C, sob refluxo e agitação magnética, até dissolução completa do P123 (aproximadamente 1h). Foi então adicionado ao sistema 4,6 mL de TEOS e 4,9 mg (6,6.10⁻³ mmol) do corante BT, previamente dissolvido em 4,0 mL de acetato de etila. O sistema reacional foi mantido sob agitação por 24 h e a mistura foi colocada em um recipiente de teflon em autoclave a 100 °C. Após 24 h, o sólido obtido (BTC) foi separado por filtração a vácuo, lavado com aproximadamente 2 L de água destilada e seco em estufa a 80 °C por 4 h. Para a retirada do agente direcionador de estrutura (pluronic) foi utilizado o procedimento em duas etapas, descrito no item 4.2.2.2 para a amostra SDABCO.

4.2.4.2 Sílica Mesoporosa Ordenada funcionalizada (BTG)

Uma sílica mesoporosa ordenada (SBA-15) foi funcionalizada com o corante BT. Inicialmente procedeu-se a ativação da superfície da sílica através do aquecimento sob vácuo de 500 mg do SBA-15 à temperatura de 130 °C, durante 4 h. Após, adicionou-se 50 mL de acetato de etila contendo 7,46 mg (0,01 mmol) do corante dissolvido. O sistema foi mantido por quatro dias em banho de óleo à temperatura de 60°C, sob refluxo e com agitação manual de forma eventual. O sistema foi filtrado e o sólido (BTG) lavado com acetato de etila e etanol, até não se observar mais fluorescência das soluções.

4.2.4.3 Xerogel (BTX)

Uma matriz à base de sílica contendo o organossilano fluorescente BT ligado quimicamente foi obtida pelo método sol-gel. O corante BT ($6,6 \cdot 10^{-3}$ mmol) foi dissolvido em 2,5 mL de acetato de etila e 5,0 mL de etanol. Ao sistema foi adicionado 22,0 mmol (5,0 mL) de TEOS, 1,6 mL de água destilada e 0,1 mL de catalisador (HF). A solução foi então dividida em três copos de vidro para gelificação e evaporação dos solventes. Após 30 dias, os monolitos obtidos (BTX) foram triturados e lavados com acetato de etila e etanol. Uma amostra de referência (branco) também foi sintetizada nas mesmas condições, sem o corante.

4.3 APLICAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

4.3.1 Determinação da atividade catalítica das nanopartículas de paládio suportadas em SBA-15 em reações de acoplamento Suzuki

Reações de acoplamento Suzuki foram catalisadas por NPPd, previamente estabilizadas pelo silsesquioxano iônico DABCOSIL e suportadas em uma sílica mesoporosa ordenada do tipo SBA-15. O material designado por SPd foi previamente sintetizado no item 4.2.3. As reações foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise do Instituto de Química da UFRGS.

Para as reações foram adicionados em um balão os seguintes reagentes em quantidades equimolares (10^{-3} mol): diferentes haletos de arila (4-clorotolueno, 4-bromotolueno e 4-iodotolueno), fenil ácido borônico, brometo de tetrabutyl amônio e carbonato de potássio. Para

cada reação com diferentes haletos de arila, usou-se 0,01g do catalisador (SPd) e 6 mL de água. A mistura foi colocada para reagir a 110 °C durante 7 h, sem agitação magnética, fazendo-se o monitoramento da reação por cromatografia em camada delgada (TLC). Ao final da reação uma alíquota foi retirada e lavada com acetato de etila quente, seguida de sucessivas lavagens com água deionizada. Fez-se então a extração da fase orgânica, seca com carbonato de potássio. Ainda em solução de acetato de etila, foi feita a análise da fase orgânica por Cromatografia Gasosa (GC). A capacidade de reciclagem do catalisador foi avaliada para a reação de 4-bromotolueno (4 ciclos). Para isso foram feitas extrações com acetato de etila a quente, recarregando-se a fase aquosa com os substratos.

4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Análise elementar (CHN)

A análise elementar de carbono das amostras foi realizada em um equipamento Perkin Elmer modelo 2400, em duplicata e após tratamento das amostras a 200°C por 1 h.

4.4.2 Isotermas de adsorção-dessorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras em pó, previamente aquecidas a 120°C por 8 h, foram obtidas na temperatura de ebulição do N₂ em um equipamento Micrométrico Tristar II Krypton 3020. As áreas específicas foram determinadas pelo método de multipontos BET¹⁰³ e a distribuição de tamanho de poros pelo método de BJH.¹⁰⁴

4.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

As amostras em pó, suportadas em KBr, foram analisadas utilizando espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos em um equipamento Varian 640-IR, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 32 acumulações.

4.4.4 Difração de raios X (XRD)

As análises de difração de raios X das amostras em pó foram realizadas em um difratômetro modelo D500 da Siemens, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm), proveniente de um tubo de raios X.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em microscópio JEOL JEM-20120 operando a 200 kV e em um microscópio JEOL JEM-1220, operando a 120 kV. As amostras foram dispersas em isopropanol com o auxílio de ultrassom. Após 20 min a suspensão foi depositado em um porta amostras específico, que consiste de uma grade de cobre revestida com carbono. O tamanho médio das NPPd e diâmetro dos poros das sílicas mesoporosas foram determinados utilizando o software Quantikov.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia dos materiais foi investigada através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram preparadas dispersando o material em pó sobre uma fita condutora de dupla face, aderida a um suporte de alumínio e recobertas com um filme condutor de ouro. As micrografias foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800, usando-se 20 kV como potencial de aceleração.

4.4.7 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (^{29}Si -NMR)

As análises de ^{29}Si -NMR das amostras em pó foram realizadas em um espectrômetro Bruker AC 300P. Os espectros foram obtidos utilizando a técnica de CP-MAS e sequência de pulso de 3ms com um tempo de aquisição de 0,04 s, com intervalos de 2 s entre os pulsos. Foi utilizado tetrametilssilano como padrão de calibração.

4.4.8 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis

As análises de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) das amostras em pó contendo os corantes foram realizadas em um espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo UV-2450, com esfera de integração ISR-2200, no intervalo de 200 a 800 nm, usando-se como padrão o sulfato de bário (BaSO_4). A espectroscopia de refletância

difusa se baseia na refletividade da luz pelo material analisado (analito) em comparação com a luz espalhada pelo material usado como referência. A razão entre a luz espalhada pelo analito e a luz espalhada pelo material de referência, registrada em função do comprimento de onda (λ), origina o espectro de refletância difusa.

4.4.9 Espectroscopia de fluorescência no estado sólido

As medidas de emissão de fluorescência no estado sólido das amostras em pó contendo os corantes foram realizadas em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC e foram obtidas usando-se o máximo de absorção de cada corante como comprimento de onda de excitação.

4.4.10 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das amostras em pó foi realizada em um aparelho Shimadzu modelo TA50. As amostras foram aquecidas até 700 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹, sob fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹.

4.4.11 Cromatografia Gasosa (GC)

Os compostos foram quantificados em um cromatógrafo gasoso Shimadzu, com um detector de ionização de chama modelo GC-2010. A coluna utilizada é do tipo RTX-1, com comprimento de 30 m, diâmetro interno 0,25 mm e 0,25 μ m de espessura do filme. A temperatura do injetor foi de 250 °C e a do detector 270 °C. As análises iniciaram com a temperatura do forno em 70 °C até atingir a temperatura de 250 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O fluxo de nitrogênio (N₂) foi de 3 mL min⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE 1

5.1 XEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA CONTENDO DISPERSOS CORANTES DO TIPO BENZAZOLAS

Benzazolas são corantes orgânicos que apresentam propriedades ópticas interessantes, pois exibem emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes devido ao mecanismo de transferência protônica intramolecular (ESIPT)⁴⁹⁻⁵². O comportamento fotofísico desses corantes em solução já foi investigado e é bastante conhecida a dependência da polaridade dos solventes no mecanismo ESIPT.^{47,56,85} Entretanto, trabalhos sobre a influência do ambiente químico no mecanismo ESIPT das benzazolas dispersas em matrizes sólidas não são muito numerosos.^{44,48,88}

Para contribuir com o estudo do comportamento fotofísico das benzazolas em matrizes sólidas, os corantes 5-AHBT e 5-AHBI foram dispersos em xerogéis híbridos com diferentes hidrofobicidades obtidos pelo método sol-gel. Nas sínteses foram usados ortossilicato de tetraetila (TEOS) como precursor do componente inorgânico e dimetildimetoxisilano (DDMS) como precursor do componente orgânico, variando-se a porcentagem molar de DDMS em 0%, 10%, 30% e 50%.

Durante o processo sol-gel ocorre a formação de ligações covalentes Si-O-Si entre TEOS e DDMS, pois estes precursores apresentam grupos hidrolisáveis. Os corantes 5-AHBT e 5-AHBI, por não apresentarem grupos hidrolisáveis, estarão apenas adsorvidos nos xerogéis por interações do tipo Van der Waals e ligações de hidrogênio. Além disso, desde que somente o precursor inorgânico TEOS pode ser completamente hidrolisado no processo sol-gel, a adição do precursor orgânico DDMS permite obter híbridos com grupos metila ligados aos átomos de silício da rede inorgânica, alterando algumas características físico-químicas dessas matrizes.⁴⁴

Os xerogéis com maior teor de DDMS apresentaram maior tempo de gelificação e as matrizes se mostraram mais opacas e quebradiças, comportamento já observado na formação de híbridos à base de sílica e dependente da quantidade e do tipo de precursor orgânico utilizado.^{4,44} Sabe-se que a razão entre as quantidades dos precursores dos componentes orgânico e inorgânico é um importante parâmetro na formação dos xerogéis híbridos obtidos

pelo método sol-gel. O aumento dessa razão produz uma elevação no teor de grupos orgânicos no material final até alcançar uma saturação, influenciando as características morfológicas e texturais dos híbridos.^{39,44}

O conteúdo orgânico dos xerogéis híbridos nas amostras de referência foi determinado por análise elementar de carbono e os resultados são mostrados na Tabela VI. Os resultados indicam um aumento do teor orgânico com a adição de maior quantidade de DDMS nas sínteses. De X10 para X50 há um aumento significativo da porcentagem de carbono, justificada pelo aumento de grupos metila proveniente do precursor orgânico DDMS. A pequena porcentagem de carbono observada para o xerogel X0, preparado somente com precursor inorgânico TEOS, pode ser atribuída a uma fração de grupos alcóxidos que não hidrolisaram completamente e também a existência de solvente adsorvido ou retido nos poros.⁴

Tabela VI: Análise elementar de carbono dos xerogéis híbridos das amostras de referência X0, X10, X30 e X50, com 0 %, 10 %, 30 % e 50 % de DDMS, respectivamente.

Amostra	Análise elementar ^a (% C m/m)
X0	0,68
X10	2,36
X30	7,40
X50	11,52

^a = desvio \pm 0,05

A caracterização estrutural das amostras de referência foi estudada por espectroscopia de absorção no infravermelho (Figura 20). Os espectros mostram bandas típicas de sílica, com uma banda alargada entre 1000 e 1200 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações Si-O-Si e uma banda em torno de 805 cm^{-1} , atribuída às deformações das ligações Si-O-Si.⁵⁶ Observa-se também um ombro próximo a 950 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação Si-O dos grupos silanóis, que diminui de intensidade com o aumento de DDMS nos xerogéis. A presença de grupos silanóis também é observada através das bandas de estiramento O-H, com máximo em torno de 3450 cm^{-1} .^{56,105} Essas bandas indicam não somente a presença de grupos silanóis, mas também de água adsorvida. Para as amostras X10, X30 e X50 também são observadas outras bandas, características na formação de híbridos orgânico-inorgânicos.^{56,82}

Em torno de 2970 cm^{-1} observa-se uma banda de estiramento assimétrico C-H dos grupos metila e em torno de 1270 cm^{-1} uma banda que caracteriza a presença da ligação Si-CH₃, atribuída às deformações nas metilas. Adicionalmente, observam-se bandas em 850 e 803 cm^{-1} , atribuídas às deformações dos grupos metilas em Si(CH₃)₂ e estiramentos da ligação Si-C, evidenciando novamente a presença de grupos metila nos xerogéis preparados com o precursor orgânico DDMS.^{105,106} Essas bandas aumentam de intensidade de X10 a X50, em consequência do aumento da porcentagem de DDMS adicionado nas sínteses.

Os resultados observados por espectroscopia no infravermelho indicam que um aumento na fração molar de DDMS produz híbridos com maior cobertura de metilas e relativamente uma menor quantidade de grupos silanóis, o que influencia na hidrofobicidade das matrizes.

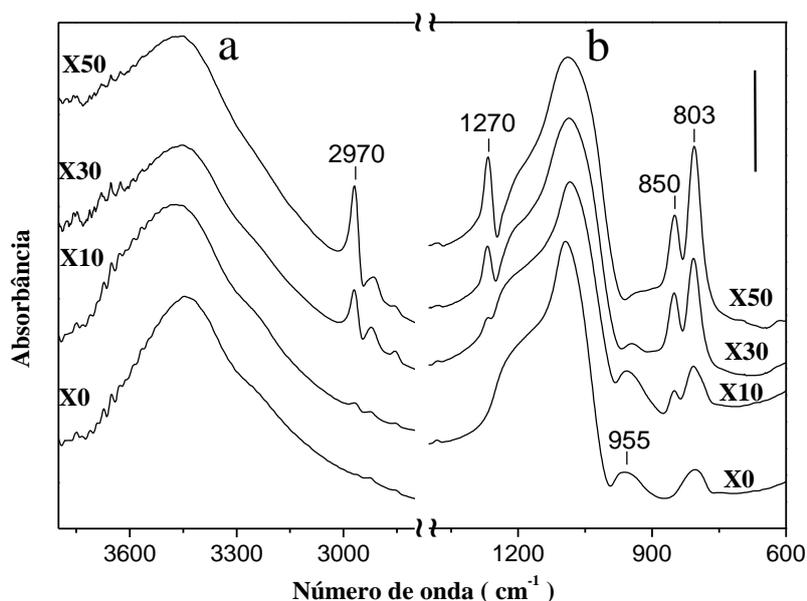


Figura 20: Espectros de absorção no infravermelho das amostras de referência X0, X10, X30 e X50, com 0 %, 10 %, 30 % e 50 % de DDMS, respectivamente. (O valor da barra é 0,1 para *a* e 0,4 para *b*)

Dados obtidos em outro trabalho utilizando-se pireno com sonda de polaridade, que foi desenvolvido pela doutoranda durante o mestrado, mostraram que um aumento no teor de grupos metila durante o processo sol-gel produz matrizes com maior hidrofobicidade. Através da análise dos espectros de emissão de fluorescência das amostras impregnadas com pireno

foram observadas bandas vibrônicas I_1 e I_3 , onde o aumento da razão I_3/I_1 indicou uma diminuição da polaridade local (Anexo I).⁴⁴

A influência da adição de grupos metila provenientes do precursor orgânico DDMS na hidrofobicidade dos híbridos e, conseqüentemente, no comportamento fotofísico dos corantes 5-AHBT e 5-AHBI dispersos nas diferentes matrizes foi então investigada. O estudo fotofísico dos corantes nos xerogéis foi realizado por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis e por medidas de emissão de fluorescência no estado sólido.

A Figura 21 mostra os espectros normalizados na região do UV-Vis por refletância difusa para os corantes 5-AHBT e 5-AHBI dispersos nos xerogéis híbridos, onde são observadas bandas com absorção máxima em torno de 350 nm e 315nm, respectivamente. O deslocamento batocrômico de aproximadamente 35 nm para os xerogéis híbridos contendo o corante 5-AHBT em relação aos xerogéis com o corante 5-AHBI pode ser atribuído a uma melhor deslocalização eletrônica permitida para o enxofre em relação ao nitrogênio.

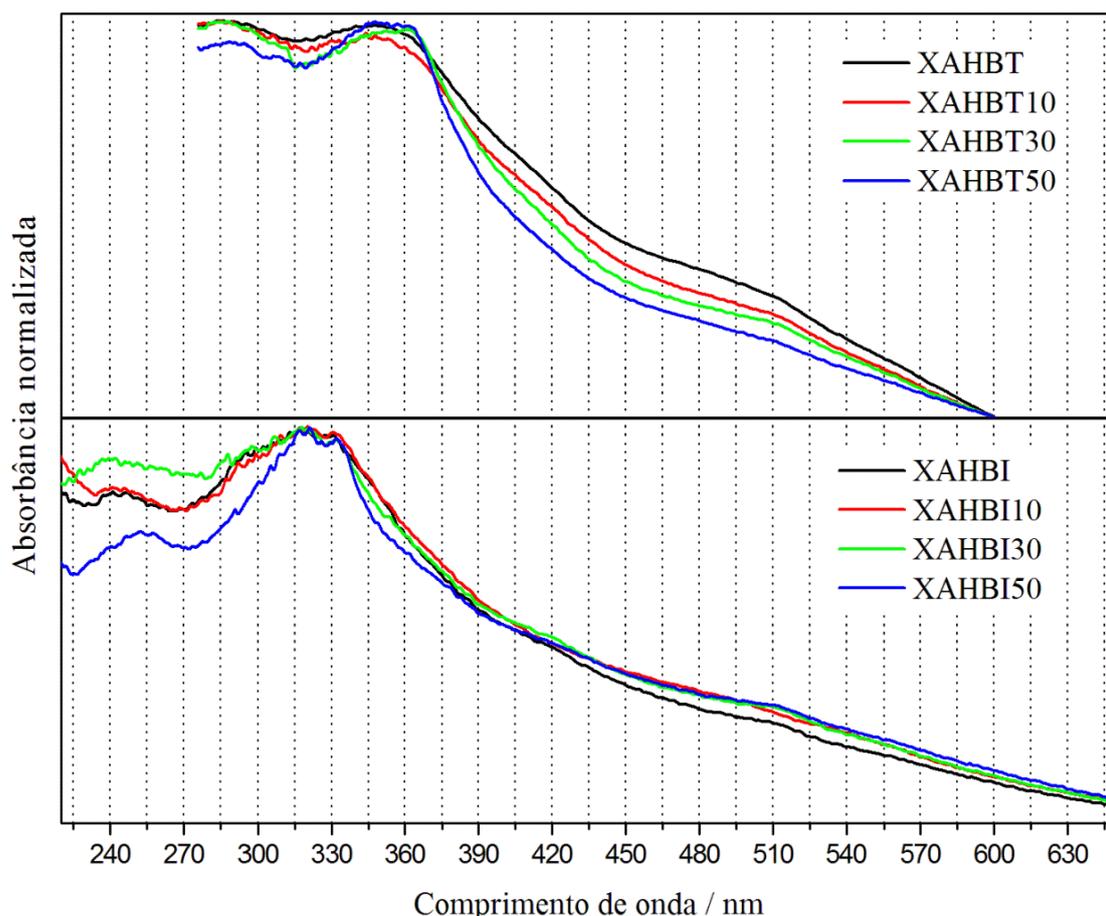


Figura 21: Espectros de absorção na região do UV-Vis por refletância difusa dos xerogéis híbridos contendo dispersos os corantes 5-AHBT e 5-AHBI.

Para os xerogéis contendo o corante 5-AHBI não foram observados deslocamentos no comprimento de onda da absorção máxima, o que pode indicar que a estrutura do corante no estado fundamental não foi perturbada de forma significativa com o aumento dos grupos metilas nos híbridos e, conseqüentemente, com a diminuição da polaridade do meio. Os xerogéis contendo o corante 5-AHBT apresentaram um pequeno deslocamento hipsocrômico na absorção máxima, de aproximadamente 7 nm, com o aumento da polaridade das matrizes. Essa diferença sugere a influência do ambiente químico no comprimento de onda de absorção, através da ocorrência de interações específicas entre o corante e a matriz no estado fundamental, como a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre grupos hidroxila e amino do corante com os grupos silanóis da matriz de sílica.^{49,85,107}

Adicionalmente, resultados obtidos por Rodembusch *et al*⁴⁹ mostraram duas bandas nos espectros de absorção desses corantes em solução, uma banda de menor intensidade, em torno de 330 nm, que foi atribuída às transições π - π^* e uma banda de maior intensidade, entre 280 e 310 nm, atribuída às transições no cromóforo azólico, quase ausente nos espectros desses corantes nos xerogéis híbridos. Essas diferenças nos espectros de absorção podem estar associadas a diferenças na planaridade desses corantes quando dispersos em solução e em matrizes sólidas. Numa estrutura menos planar a deslocalização eletrônica entre os dois sistemas π (anel aminofenólico e anel azólico) é menos efetiva, observando-se assim uma mais intensa transição eletrônica para o cromóforo azólico, que pode indicar uma menor planaridade desses corantes em solução do que nas matrizes sólidas.^{49, 107}

Os espectros normalizados de emissão de fluorescência dos corantes dispersos nos xerogéis híbridos estão apresentados na Figura 22. Os espectros foram obtidos usando a absorção máxima de cada híbrido como comprimento de onda de excitação.

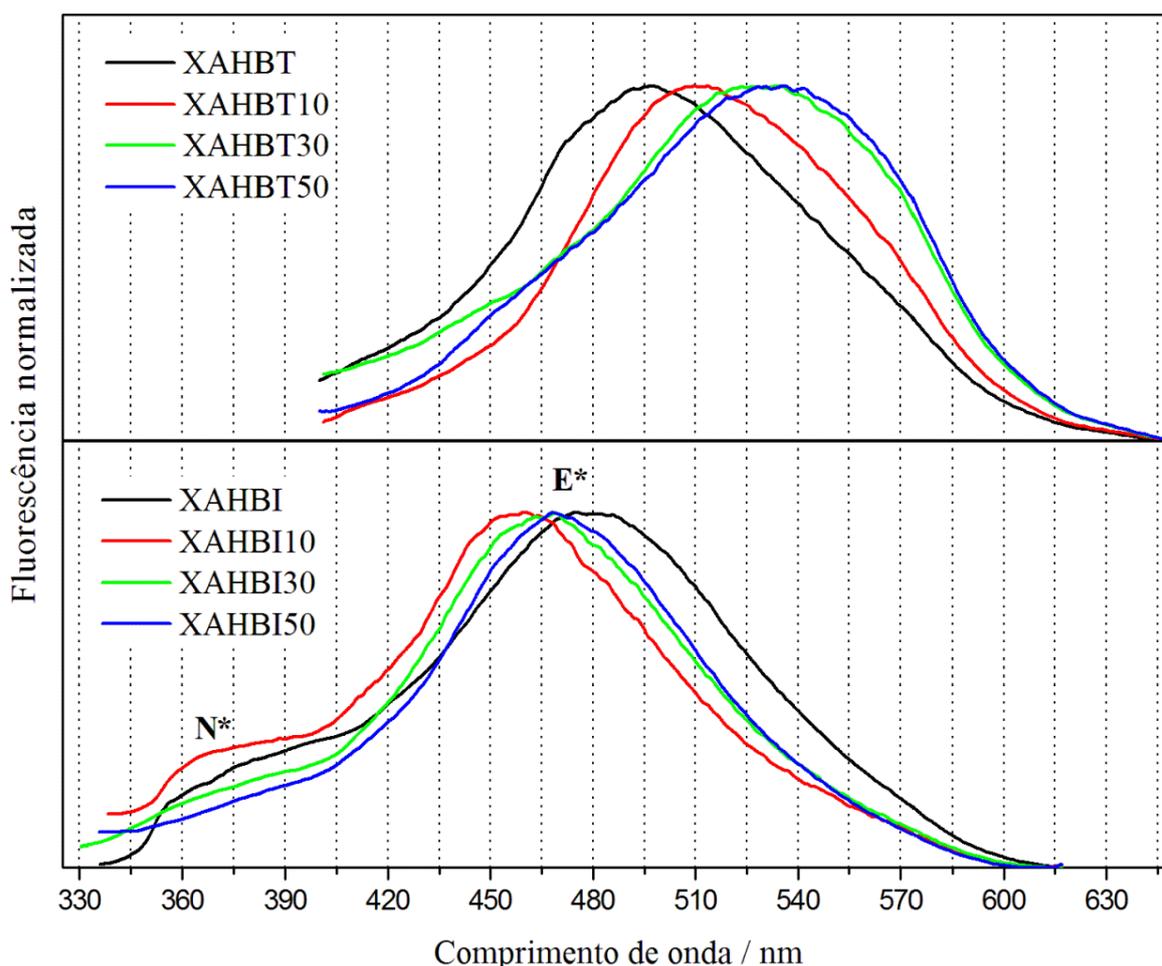


Figura 22: Espectros de emissão de fluorescência dos corantes 5-AHBT e 5-AHBI dispersos nos xerogéis híbridos.

Nos espectros dos xerogéis contendo o corante 5-AHBI observam-se duas bandas, já relatadas para esse corante em solução.⁴⁹ Os espectros mostram uma banda localizada em torno de 470 nm, com um deslocamento de Stokes próximo a 150 nm, que pode ser atribuída a emissão ESIPT (E*). Observa-se também outra banda de menor intensidade em relação a banda E*, com um máximo em torno de 380 nm e deslocamento de Stokes próximo a 60 nm, atribuída a emissão normal (N*) (Figura 22).

A presença de duas bandas de emissão sugere a existência de diferentes conformêros em equilíbrio no estado fundamental, que são responsáveis pela emissão ESIPT e pela

emissão normal.⁸⁴ Amplamente discutido na literatura, sabe-se que em um meio apolar e aprótico o confômero enol-*cis* (E) é a forma mais estável no estado fundamental e quando excitado (E*) apresenta o mecanismo ESIPT formando o tautômero ceto (C*), responsável pela emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes. O tautômero ceto excitado retorna então ao seu estado fundamental (C) e a partir deste, regenera a forma enol-*cis* (E), sem mudança fotoquímica (Figura 11).^{49,84,107,108}

Em meio polar e prótico, outros confômeros que não apresentam ESIPT e que são responsáveis pela emissão normal (N*), também podem estar em equilíbrio no estado fundamental e estão representados na Figura 23.

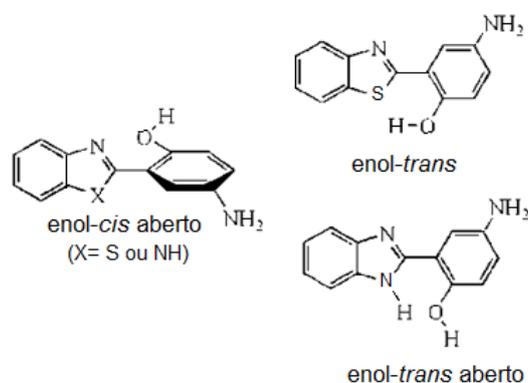


Figura 23: Confômeros dos corantes 5-AHBT e 5-AHBI responsáveis pela emissão normal.^{50,51}

Adicionalmente, a observação visual da razão entre as intensidades dos picos (E*/N*) das bandas de emissão desses corantes mostrou ser um pouco maior para os xerogéis com menor polaridade, o que pode indicar que a presença dos grupos metila e a consequente diminuição na polaridade das matrizes parece favorecer a emissão ESIPT.¹⁰⁹

Entretanto, somente para o xerogel de maior polaridade (XAHBI) observa-se um deslocamento da banda E* para maiores comprimentos de onda. O efeito observado pode estar associado a ocorrência de outros fenômenos, como a transferência de carga intramolecular (ICT) no estado excitado, onde em um meio mais polar as espécies com separação de carga apresentam menor energia e, portanto, a emissão ocorre em maior comprimento de onda.⁸³

Para os xerogéis contendo o corante 5-AHBT observa-se uma banda bastante alargada em que a emissão de fluorescência mostra-se dependente da polaridade da matriz, com a emissão máxima variando de 496 para 533 nm nos xerogéis com 0 a 50 % de DDMS, respectivamente. Um deslocamento nos comprimentos de onda de emissão normalmente está

associado ao fenômeno de transferência de carga intramolecular (ICT).⁸³ Entretanto, o efeito fotofísico observado para o 5-AHBT disperso nos xerogéis é o oposto, pois o corante em um meio mais polar apresenta emissão em menor comprimento de onda, descartando assim o mecanismo de ICT no estado excitado para explicar as diferenças na emissão de fluorescência desse corante.

Assim, pode-se relacionar a banda de emissão observada nos xerogéis híbridos contendo o corante 5-AHBT com a existência do mecanismo ESIPT, responsável pelo grande deslocamento de Stokes (entre 150 a 180 nm), maiores do que para as espécies que não apresentam ESIPT.^{49-52,84} Adicionalmente, os espectros de emissão do corante 5-AHBT mostram uma banda bastante alargada que também pode sugerir também a existência de outros confôrmeros em equilíbrio no estado fundamental e que não sofrem ESIPT.⁴⁸

Os comprimentos de onda de absorção máxima na região do UV-Vis por refletância difusa (λ_{abs}) e de emissão de fluorescência no estado sólido (λ_{em}) para os corantes 5-AHBT e 5-AHBI dispersos nos xerogéis híbridos estão sumarizados na Tabela VII. Também são mostrados na Tabela VII os valores dos deslocamentos de Stokes ($\Delta\lambda_{\text{ST}}$) para os xerogéis híbridos.

Tabela VII: Dados de absorção na região do UV-Vis por refletância difusa e de emissão de fluorescência no estado sólido para os corantes dispersos nos xerogéis híbridos, com os respectivos deslocamentos de Stokes.

Corante	Xerogéis	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)		$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (nm)
5-AHBT	XAHBT	348	496		148
	XAHBT10	347	512		165
	XAHBT30	354	531		177
	XAHBT50	353	533		180
Corante	Xerogéis	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)		$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (nm)
5-AHBI	XAHBI	317	N*	E*	162
	XAHBI10	320	375	458	138
	XAHBI30	317	378	465	148
	XAHBI50	316	379	469	153

Apesar de descrito na literatura como característica importante para identificar a existência do mecanismo ESIPT, nem sempre são observadas duas bandas nos espectros de emissão das benzazolas em solução e em matrizes sólidas.^{50,,85} O tipo de ambiente químico em que estão dispersas as benzazolas, as diferenças estruturais desses corantes e o valor do comprimento de onda usado na excitação, entre outros fatores, podem contribuir para que não seja observada a dupla emissão de fluorescência.^{50,83,85,88} Esses resultados indicam a complexidade desses sistemas e a necessidade de mais estudos ou o uso de outras abordagens, que incluem a deconvolução de bandas largas e não simétricas e que podem indicar a existência de mais de uma banda de fluorescência.

A partir dos resultados obtidos pode-se inferir que o comportamento fotofísico dos corantes 5-AHBT e 5-AHBI nos xerogéis híbridos é dependente do heteroátomo e do ambiente químico. Contudo, o mecanismo ESIPT para estes corantes não é significativamente modificado pela diferença de polaridade das matrizes sólidas como aquele observado para benzazolas contendo o grupo amino na posição *meta* em relação ao grupo hidroxifenila (4-AHBT e 4-AHBI).^{44,49}

PARTE 2

5.2 SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS

Para estudar as condições de síntese de materiais mesoporosos organizados foram sintetizadas sílicas mesoporosas ordenadas do tipo MCM-41 e SBA-15, que foram posteriormente utilizados como suporte de nanopartículas de paládio.

5.2.1 MCM-41

A sílica mesoporosa MCM-41 foi preparada usando-se TEOS como fonte de silício e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), um surfactante catiônico de cadeia carbônica longa como agente direcionador de estrutura, em meio básico. No difratograma mostrado na Figura 24, observa-se no material com surfactante a presença de três picos de difração: 100, 110 e 200, característicos de uma organização hexagonal.²⁶ Entretanto, após a remoção do surfactante por calcinação, os picos 110 e 200 diminuíram de intensidade, indicando uma possível diminuição na ordenação estrutural dos poros após o tratamento térmico.¹¹⁰

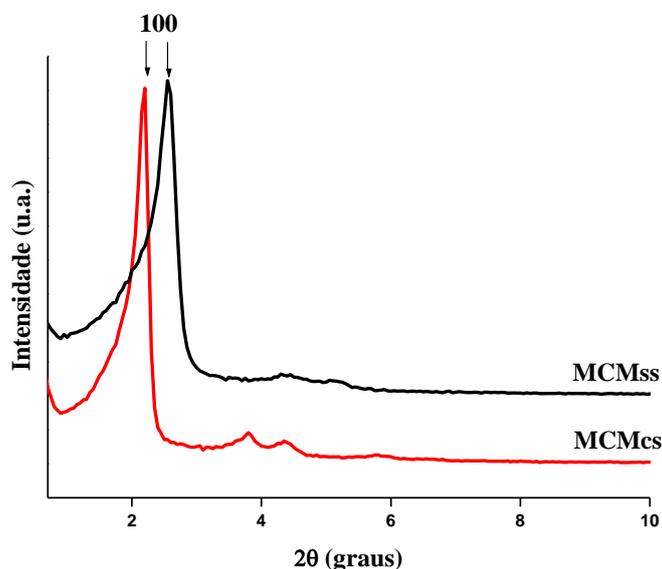


Figura 24: Difratogramas das sílicas do tipo MCM-41, com surfactante (MCMCs) e sem surfactante (MCMss).

A partir dos dados de difração de raios X (XRD) pode-se calcular a distância ou espaçamento interplanar d , dada pela Lei de Bragg (Equação 1):²³

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Equação 1}$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo entre a radiação incidente e os planos de espalhamento. Assim, o material com o surfactante (MCMCs) apresenta valor de 2θ igual a $2,2^\circ$ com $d_{100} = 4,0$ nm e o material sem o surfactante (MCMss) valores de $2\theta = 2,5^\circ$ com $d_{100} = 3,5$ nm. Dados já descritos na literatura indicam que mudanças nos valores de espaçamento interplanar (d_{100}) podem ser indícios de alterações causadas na estrutura dos poros.^{23,25}

Buscando obter uma sílica mesoporosa com maior grau de ordenamento, sintetizou-se uma segunda amostra de MCM-41 usando-se autoclave. O uso da autoclave possibilita uma melhor condensação e estruturação do material, ocasionando em muitos casos um aumento na organização estrutural.²³⁻²⁵ Os difratogramas do novo material, com e sem a presença do surfactante, estão mostrados na Figura 25. Após a extração do surfactante por calcinação, os picos 100, 110 e 200 aumentaram de intensidade, sugerindo maior organização estrutural. Esse resultado pode indicar maior estabilidade do material sintetizado obtido após ter sido submetido a tratamento hidrotérmico com o uso da autoclave.²⁴

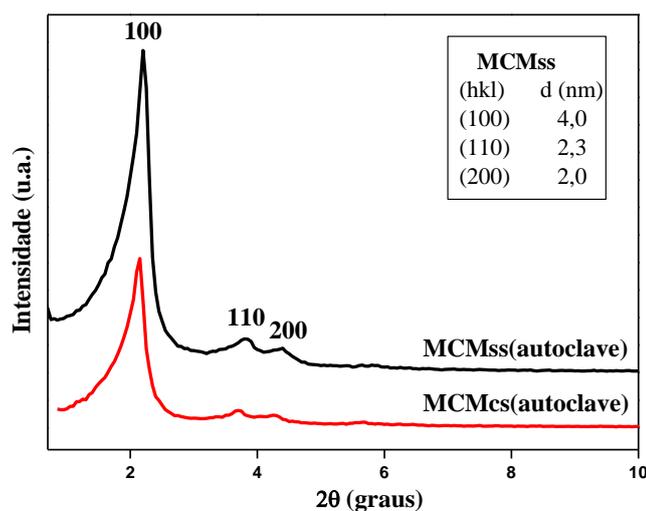


Figura 25: Difratogramas da sílica MCM-41 obtida por tratamento hidrotérmico em autoclave, com surfactante (MCMcs) e sem surfactante após a calcinação (MCMss).

Além da distância interplanar (d_{100}), outro parâmetro importante referente à estrutura mesoporosa pode ser calculado a partir dos dados de XRD, como o parâmetro de rede (a_0) (Figura 26). Numa estrutura hexagonal, o parâmetro a_0 corresponde a distância entre os centros de dois cilindros micelares adjacentes e é igual a $2d_{100}/\sqrt{3}$. Além disso, sendo d_{100} a posição do principal pico de difração, os dois picos de menor intensidade são dados por $d_{100}/\sqrt{3}$ e $d_{100}/2$.¹¹¹

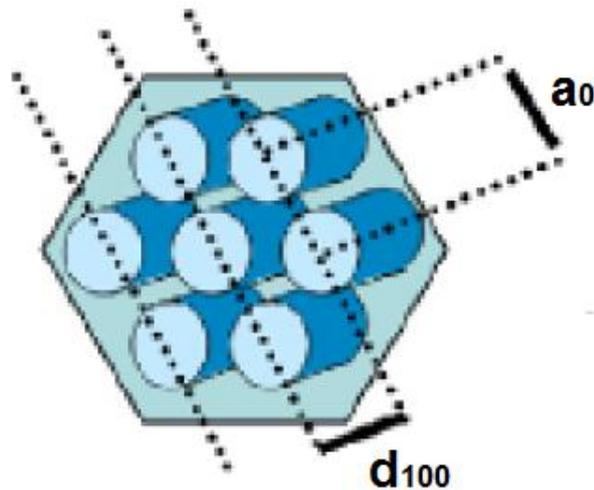


Figura 26: Representação da distância interplanar d_{100} e do parâmetro de rede a_0 de uma organização hexagonal.

Assim, para a sílica sem o surfactante (MCMss), o pico de maior intensidade (100) corresponde a uma distância interplanar (d_{100}) igual a 4,0 nm e a um parâmetro de cela unitária a_0 igual a 4,6 nm, valores que estão na média daqueles encontrados na literatura para este tipo de material.^{26,111} Além disso, para um arranjo hexagonal a posição 2θ pode ser indexada de acordo com a sequência $1, \sqrt{3}, 2$, a partir do primeiro plano de difração (100).²⁰ Considerando esta sequência, os valores de $d_{110} = 2,3$ nm e $d_{200} = 2,0$ nm, que foram calculados a partir dos planos (110) e (200) do difratograma para o material MCMss, sugerem um arranjo hexagonal de poros.

A organização hexagonal também foi observada nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e mostradas na Figura 27.

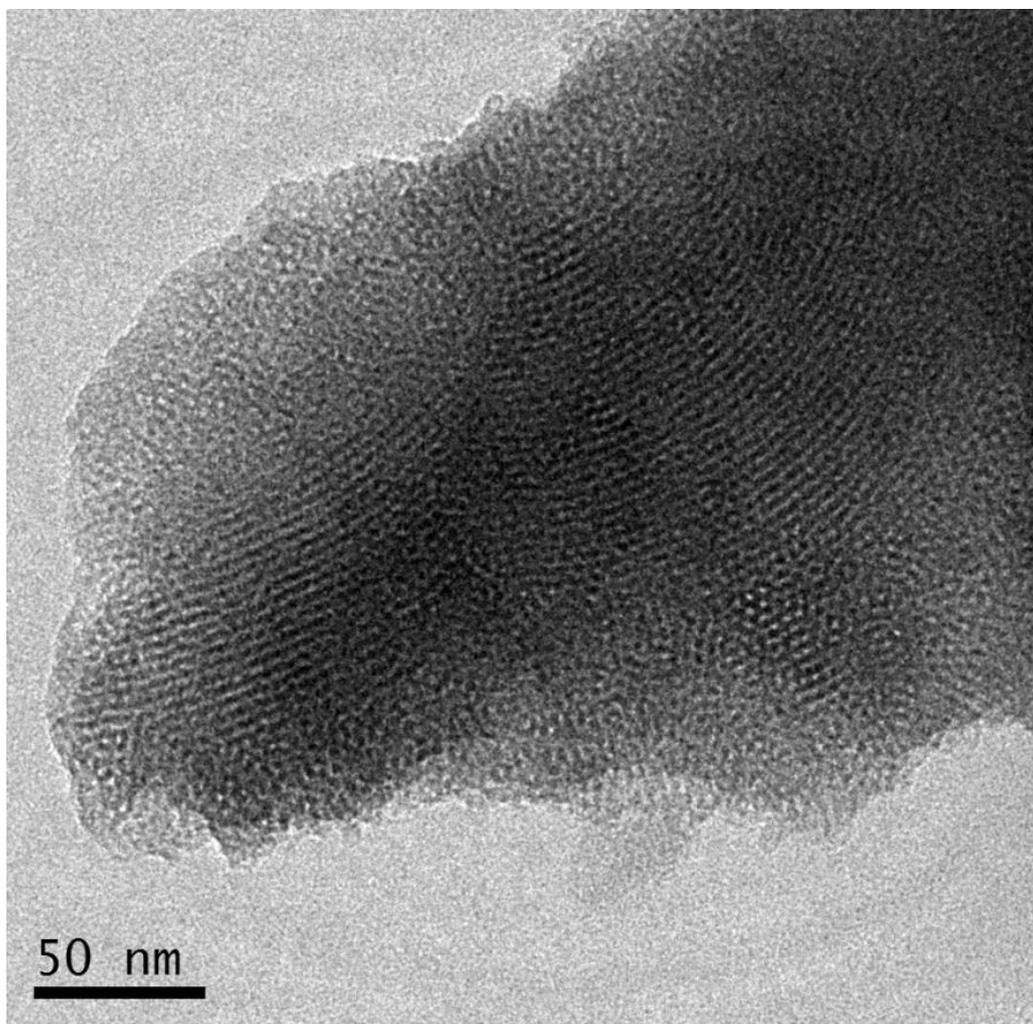


Figura 27: Microscopia eletrônica de transmissão em 200 kV da sílica MCM-41 obtida com o uso de autoclave e sem o surfactante MCMss.

As propriedades texturais das amostras foram analisadas por medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2). As amostras sintetizadas com e sem o tratamento hidrotérmico com o uso de autoclave apresentaram áreas superficiais específicas de $1563 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1064 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com volume de poros de $0,87 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Na Figura 28 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para as sílicas sem surfactante, obtidas com e sem o tratamento hidrotérmico com o uso de autoclave. A amostra MCMss(autoclave) apresenta uma isoterma do tipo IV, segundo a IUPAC.²⁷ A isoterma do tipo IV é típica de materiais mesoporosos, no qual a adsorção ocorre em mono e multicamadas, com o aparecimento de uma curva de inflexão entre pressões relativas P/P_0 de 0,3-0,4, associada a condensação capilar nos mesoporos. Entretanto, para a amostra MCMss (sem autoclave) a isoterma indica que ocorreu o desaparecimento dos mesoporos nessa região.⁴

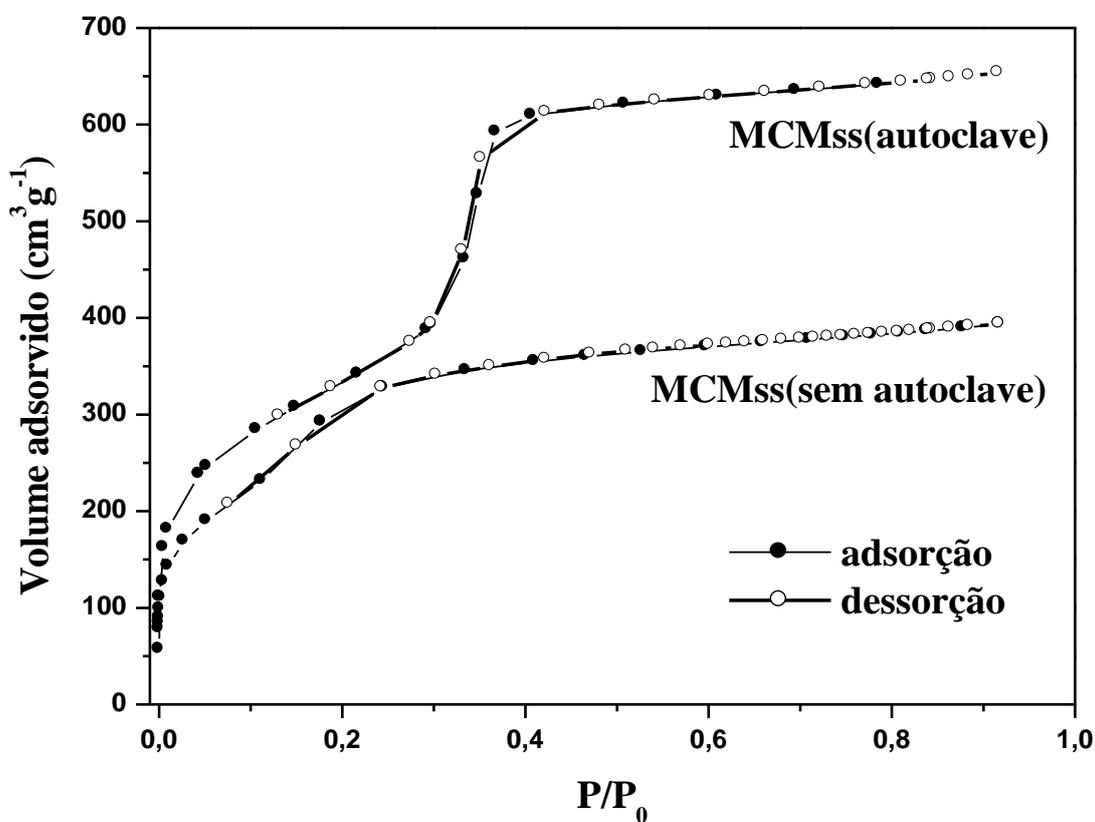


Figura 28: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das sílicas após a extração do surfactante, sintetizadas com o uso de autoclave – MCMss (autoclave) e sem autoclave MCMss(sem autoclave).

As curvas de distribuição do tamanho de poros para os dois materiais foram obtidas pelo método BJH¹⁰⁴ e são mostradas na Figura 29. A curva de distribuição de tamanho de poros para a MCMss (sem autoclave) não apresenta mesoporos a partir de 2 nm, observando-se um aumento dos microporos.²⁷ Para a amostra sintetizada com autoclave observa-se uma distribuição unimodal de mesoporos, com diâmetro de poros na faixa de 2,6 nm.

Os dados de BET e BJH confirmam a formação de mesoporos de tamanho uniforme na amostra sintetizada com o uso de autoclave e os valores encontrados são característicos de sílicas do tipo MCM-41 descritas na literatura.^{25,26,70,112}

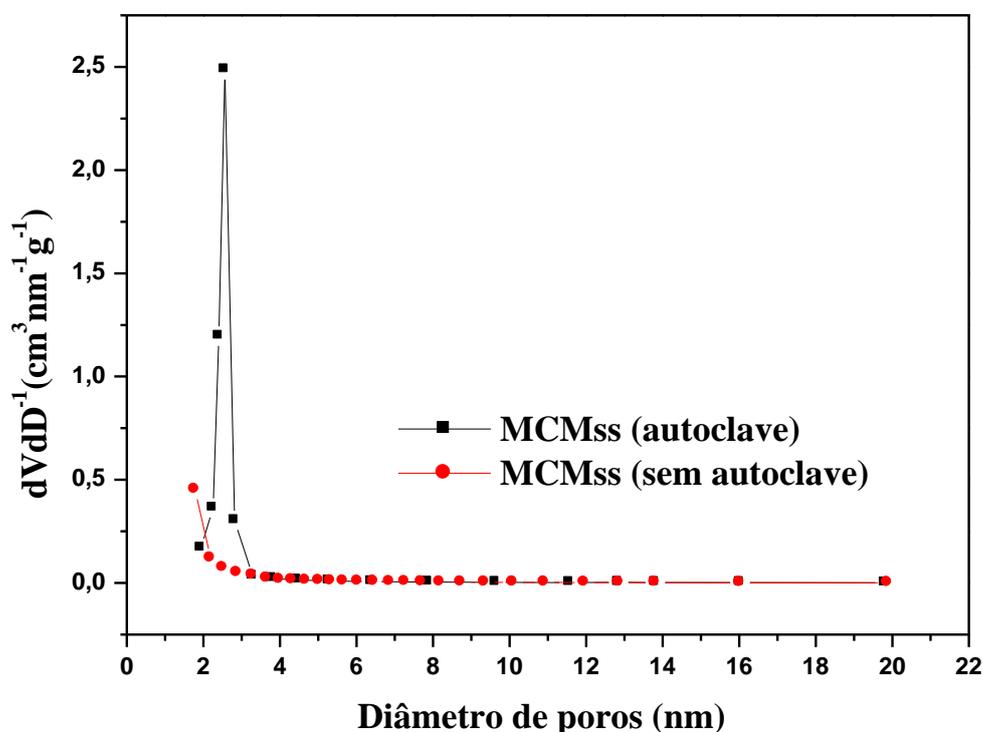


Figura 29: Distribuição do diâmetro de poros das sílicas MCM-41 após a extração do surfactante, sintetizadas com o uso de autoclave – MCMss (autoclave) e sem autoclave MCMss(sem autoclave).

Os espectros obtidos na região do infravermelho para as sílicas do tipo MCM-41 confirmam a extração do surfactante e são mostrados na Figura 30. O espectro do material com o surfactante evidencia dois picos em 2930 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} , atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos $-\text{CH}_2$ alifáticos das cadeias orgânicas do surfactante, que não são observados nas amostras do tipo MCMss, indicando a extração do surfactante.³⁵ Para os dois materiais sem o surfactante observa-se uma banda mais alargada na região entre 3400 e 3200 cm^{-1} , atribuídas principalmente aos grupos hidroxila das moléculas de água adsorvidas na superfície.⁵⁶ A presença de água também é confirmada pela banda em 1640 cm^{-1} , atribuída a deformação angular dos grupos hidroxila. Outros picos característicos da formação da rede de sílica também são observados nos materiais em 450 , 800 e entre 950 e 1200 cm^{-1} .^{56,105,106} A extração do surfactante também foi confirmada por análise elementar de carbono, que indicou o valor de $0,15\%$ m/m ($\pm 0,05$) de carbono.

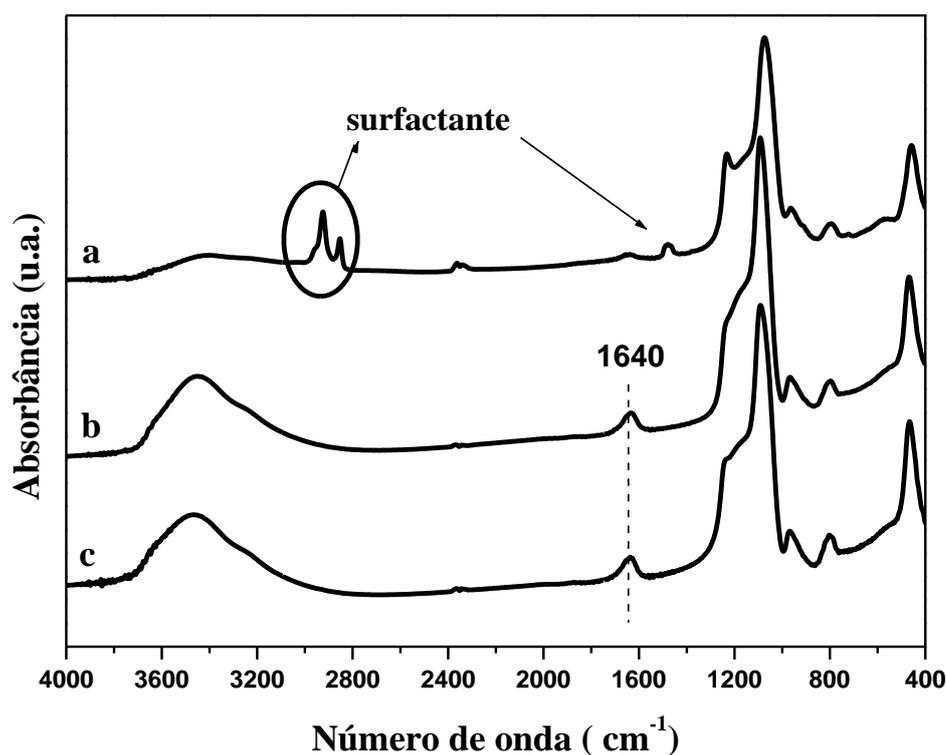


Figura 30: Espectros na região do infravermelho para as sílicas: (a) com surfactante - MCMcs (autoclave), (b) após a extração do surfactante - MCMss(autoclave) e (c) após a extração do surfactante - MCMss(sem autoclave).

5.2.2 SBA-15

Outra sílica mesoporosa ordenada do tipo SBA-15 foi sintetizada utilizando-se TEOS como fonte de silício e o copolímero tribloco Pluronic[®]P123 ($M_{AV} = 5800$, PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀), como agente direcionador de estrutura em meio ácido. Os difratogramas da sílica SBA-15, antes e após a calcinação para a retirada do agente direcionador de estrutura, estão apresentados na Figura 31. A amostra sem o surfactante (SBAss) apresenta três picos de difração referentes aos planos (100), (110) e (200), característicos de uma estrutura mesoporosa bidimensional hexagonal com simetria $P6mm$.²⁴ O pico de maior intensidade corresponde a um espaçamento $d_{100} = 9,9$ nm e um parâmetro de cela unitária $a_0 = 11,4$ nm, que estão de acordo com os valores descritos na literatura para sílicas mesoporosas ordenadas, quando se utilizam direcionadores poliméricos não-iônicos.²⁴ Após a extração do agente direcionador de estrutura, observa-se um aumento na intensidade dos picos 110 e 200 sugerindo que a condensação do precursor promovida durante o processo de calcinação melhora o grau de organização dos poros.^{24,110}

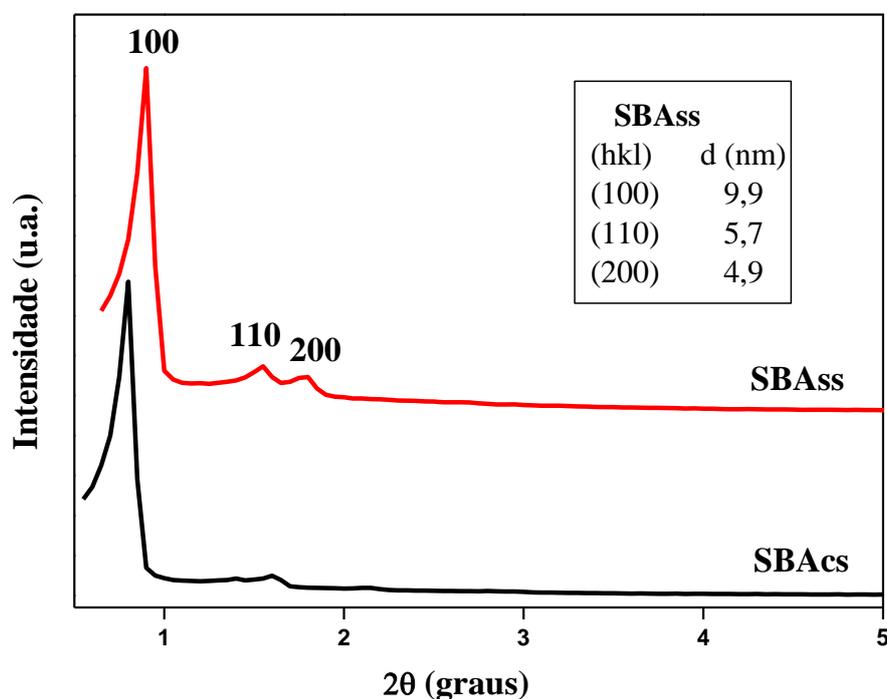


Figura 31: Difratogramas das sílicas mesoporosas ordenadas do tipo SBA-15, com o agente direcionador de estrutura (SBACS) e após a extração do agente direcionador de estrutura (SBAss).

A Figura 32 mostra a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra SBAss, classificada pela IUPAC como sendo do tipo IV, com histerese do tipo H1, típica de um material mesoporoso com elevado grau de uniformidade dos poros.^{67,70} A adsorção ocorre via multicamadas, seguida de condensação capilar, com o aparecimento do ponto de inflexão a pressões relativas P/P_0 entre 0,6-0,8. Em contraste com os resultados de adsorção-dessorção de N_2 para a sílica do tipo MCM-41, que apresenta tamanho de poros menores que 4 nm, uma definida curva de histerese é observada na isoterma do SBA-15, ocorrendo a condensação capilar em maiores pressões relativas.^{24,27}

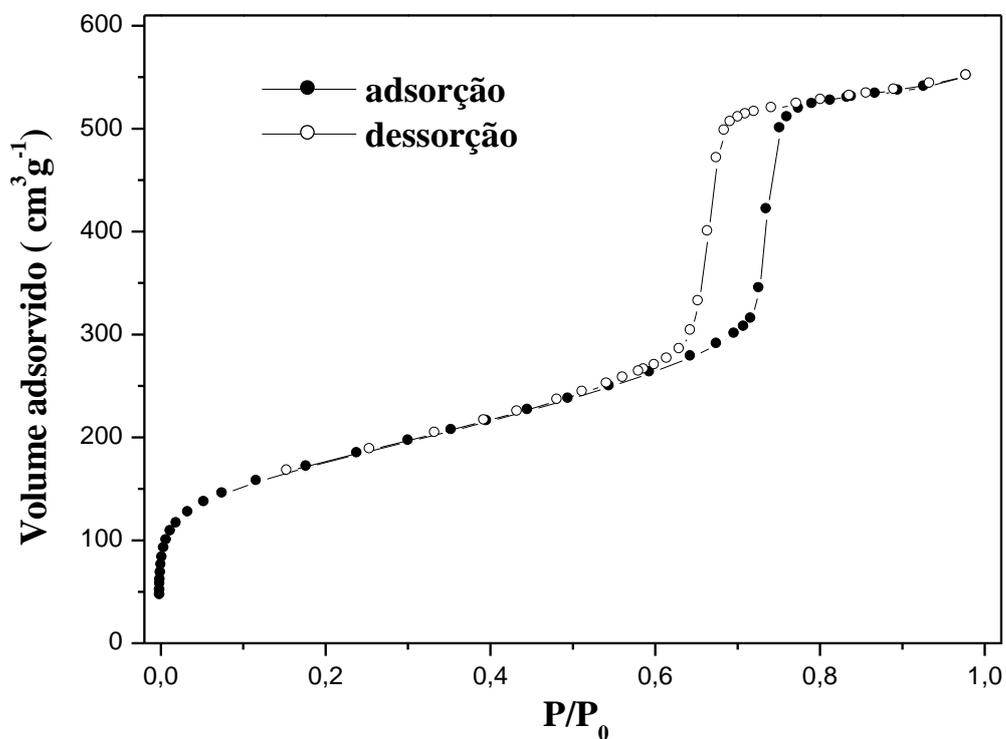


Figura 32: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da sílica SBA-15 após a calcinação (SBAss).

A sílica SBAss apresentou área específica de $606 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de poros de $0,89 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e distribuição unimodal de mesoporos com o máximo em aproximadamente $6,4 \text{ nm}$ (Figura 33). Estas características estão de acordo com aquelas encontradas na literatura para sílicas do tipo SBA-15.^{23,24,28}

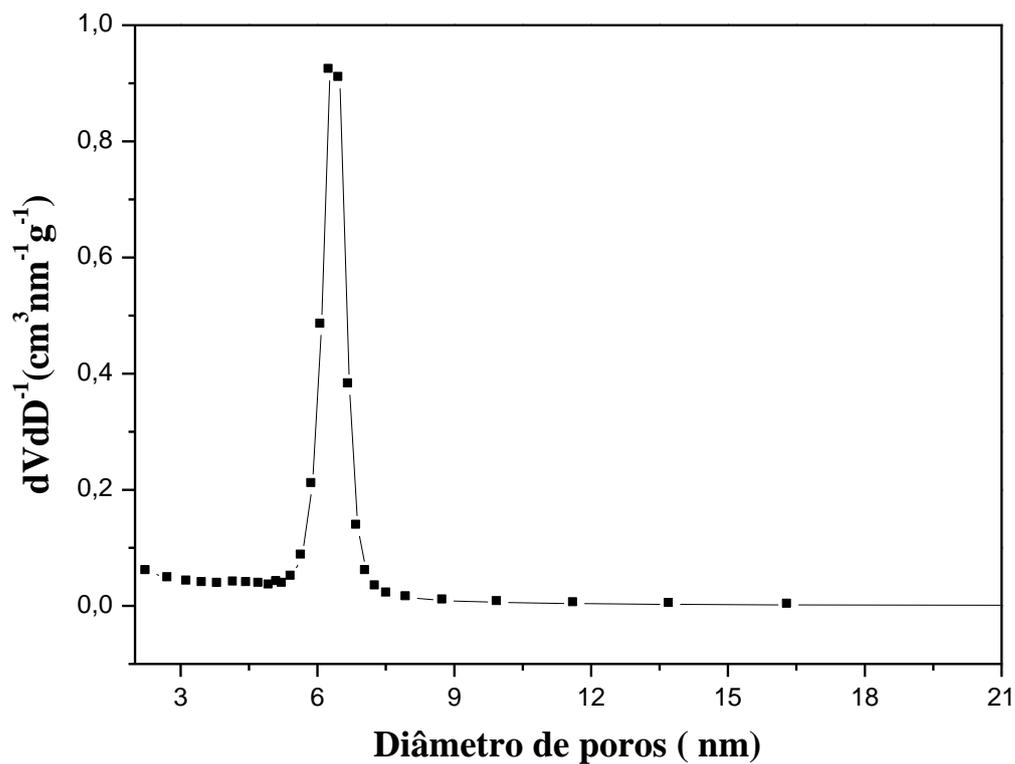


Figura 33: Distribuição do diâmetro de poros da sílica SBA-15 após a calcinação (SBAss).

A partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi possível confirmar o ordenamento ao longo alcance dos canais da sílica SBA-15 (Figura 34). Observam-se nas micrografias de TEM, imagens dos canais cilíndricos ordenados paralelamente (Figura 34a) e a organização hexagonal de poros (Figura 34b). O valor médio do diâmetro de poros obtido pelas imagens de TEM foi de aproximadamente 6,8 nm.

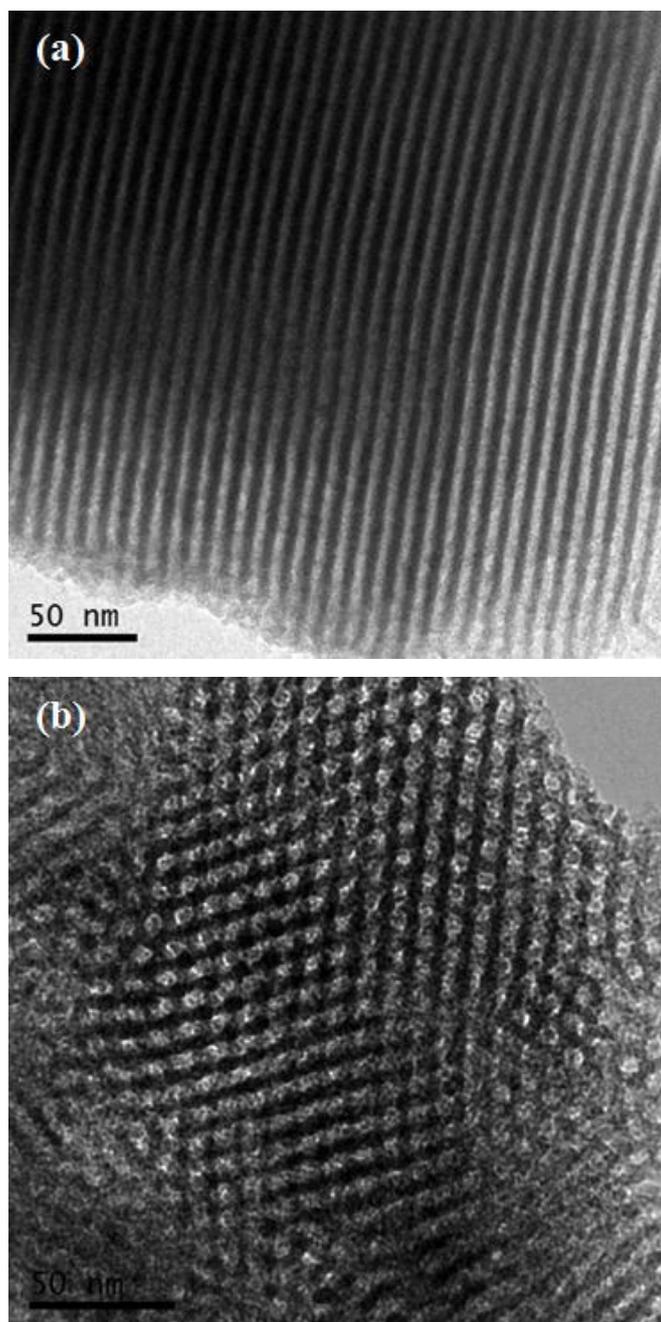


Figura 34: Micrografias de TEM em 200 kV do SBA-15, onde: (a) canais cilíndricos paralelos; (b) arranjo hexagonal.

Os espectros na região do infravermelho são mostrados na Figura 35. Na Figura 35 (I) observam-se picos característicos da presença do P-123. Entre 2800 e 3050 cm^{-1} (região *b* no espectro), observam-se bandas atribuídas ao estiramento simétrico de C-H em CH_2 em 2856 cm^{-1} e estiramento assimétrico de C-H em CH_2 em 2927 cm^{-1} . Na região *a* do espectro, as bandas entre 1300 a 1500 cm^{-1} correspondem as deformações angulares dos grupos metila.¹¹³ Na Figura 35(II) não são observadas estas bandas, indicando que ocorreu a retirada do agente direcionador da estrutura do material após a calcinação. Outras bandas características da formação da rede de sílica também são observadas para esses materiais e já foram descritas para as amostras de sílica do tipo MCM-41.²¹

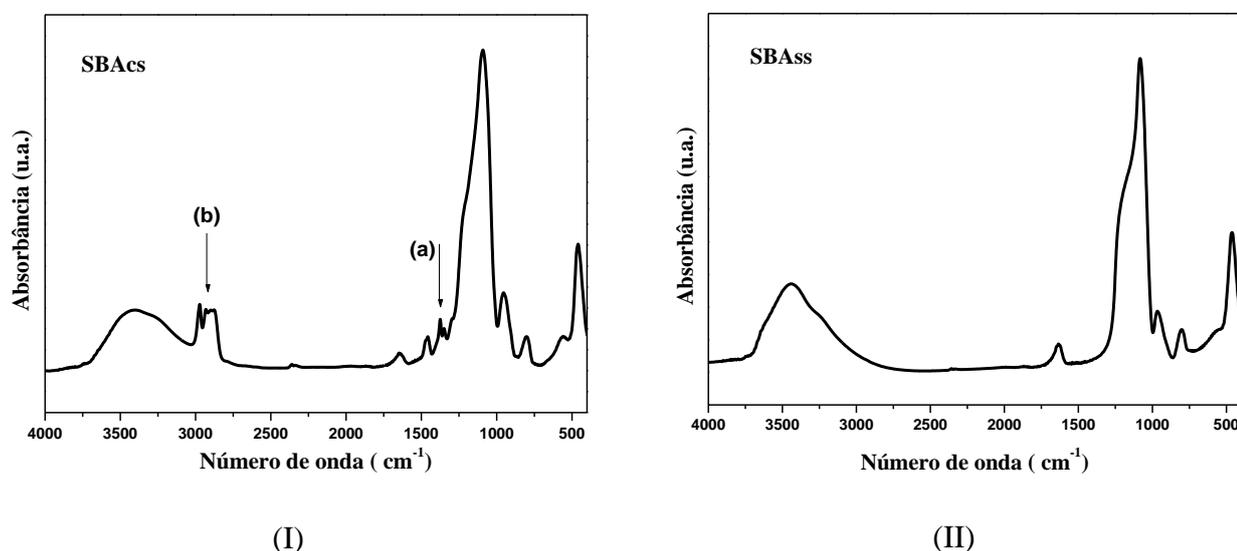


Figura 35: Espectros de absorção no infravermelho para as sílicas SBA-15, com o pluronic (I) e após a retirada do pluronic (II).

Outro parâmetro importante para as sílicas mesoporosas ordenadas com estrutura hexagonal que pode ser estimado é a espessura da parede do poro (W), uma vez que proporciona informações sobre a estabilidade da estrutura.¹¹¹ Pode-se calcular a espessura da parede do poro pela relação $W = a_0 - D_p$, em que a_0 é o parâmetro de rede e D_p é o diâmetro dos poros, obtido pelo método BJH.

A Tabela VIII apresenta um resumo das propriedades estruturais e texturais das sílicas mesoporosas ordenadas MCM-41 e SBA-15 após a calcinação. A sílica MCM-41 foi sintetizada usando-se um surfactante catiônico (CTAB), em condições básicas e para a síntese da sílica SBA-15 foi usado um agente direcionador de estrutura neutro (pluronic) em meio ácido. Ambas as sílicas foram submetidas a tratamento hidrotérmico com o uso de autoclave.

Tabela VIII: Resumo das propriedades estruturais e texturais das sílicas mesoporosas ordenadas MCM-41 e SBA-15, após a calcinação.

Amostras	$d_{100}(\text{nm})^a$	$a_0(\text{nm})^b$	$A_{\text{BET}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^c$	$V_p(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^d$	$D_p(\text{nm})^e$	$W(\text{nm})^f$
MCM-41	4,0	4,6	1563	0,87	2,6	2,0
SBA-15	9,9	11,4	606	0,89	5,7	5,7

Desvios: $a = \pm 0,1$; $b = \pm 0,2$; $c = \pm 7$; $d = \pm 0,01$; $e = \pm 0,1$; $f = \pm 0,3$.

d_{100} - espaçamento interplanar; a_0 - parâmetro de cela unitária; A_{BET} - área superficial específica; V_p - volume de poros (BJH); D_p - diâmetro de poros (BJH); W - espessura da parede.

Dados da literatura indicam que sílicas do tipo MCM-41 apresentam valores médios de espessura das paredes dos poros de 1nm e as do tipo SBA-15 variam de 3,0 a 6,5nm.^{23,24} Assim, percebe-se que o valor encontrado para o MCM-41 sintetizado com autoclave é um pouco superior (2,0 nm) aos valores descritos na literatura.^{24,111} Essa pequena diferença pode estar relacionada ao uso da autoclave na síntese, que possibilitou maior taxa de condensação durante a síntese e melhor estruturação do precursor inorgânico após o tratamento hidrotérmico. Dessa forma, apesar de não ser comumente usada na síntese das sílicas do tipo MCM-41, mostrou-se importante para a formação da estrutura ordenada de poros de tamanho uniforme.

As diferenças no diâmetro de poros e na espessura da parede dos poros para as sílicas MCM-41 e SBA-15 podem ser atribuídas aos diferentes mecanismos de auto-organização dos agentes direcionadores na formação das micelas e posterior formação de um arranjo hexagonal. Adicionalmente, a maior espessura das paredes dos poros do SBA-15 em relação ao MCM-41 pode explicar a maior estabilidade hidrotérmica do SBA-15, já relatada em outros trabalhos.^{20,24}

No caso do uso de surfactantes iônicos (MCM-41), a formação do material organizado é governada principalmente por interações eletrostáticas. As cargas do surfactante (S) e das espécies inorgânicas (I) são opostas nas condições de síntese e o tamanho do poro mostra-se dependente do tamanho da cadeia hidrofílica do surfactante, já mostrado na Figura 9.⁷²

Nas rotas de sínteses de surfactantes não iônicos as principais interações entre o modelador e a espécie inorgânica são do tipo ligações de hidrogênio ou dipolares.^{73,74} Na formação do SBA-15, o agente direcionador de estrutura é o copolímero tribloco Pluronic[®] P123 (PEO₂₀PPO₇₀ PEO₂₀), formado por blocos de óxidos de polietileno (PEO)_n hidrofílicos e polipropileno (PPO)_m hidrofóbicos (Figura 36) Com o aumento da temperatura na síntese do SBA-15 ocorre uma desidratação parcial das cadeias PEO, reduzindo o volume das cadeias hidrofílicas e diminuindo a repulsão entre elas e ocasionando um aumento do raio do núcleo hidrofóbico, explicando assim o maior diâmetro dos poros do SBA-15 em relação ao MCM-41. A microporosidade observada na sílica SBA-15 resulta das interações entre as cadeias PEO das micelas compartilhando sua esfera de hidratação.⁶⁹

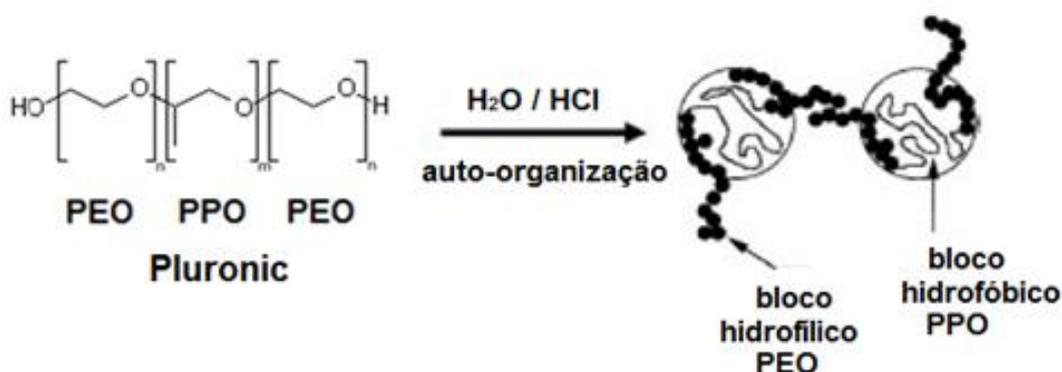


Figura 36: Representação da auto-organização do pluronic na formação das micelas e organização hexagonal no SBA-15.

5.3 SÍLICAS MESOPOROSAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO SUPORTADAS

NPM apresentam tendência termodinâmica a aglomeração, podendo então a perda de características relacionadas ao seu pequeno tamanho, sendo importante a estabilização das NPM durante a síntese.⁸⁹ Recentemente, foi demonstrado que nanopartículas de ouro e de paládio podem ser estabilizadas pelo silsesquioxano iônico DABCOSIL. Nesse caso, além da estabilização eletrostática obtida pela presença de cargas elétricas do silsesquioxano iônico DABCOSIL, há também uma contribuição de estabilização estérea imposta pela cadeia do silsesquioxano. Além de ser usado como agente estabilizante, o silsesquioxano DABCOSIL foi usado para produzir híbridos à base de sílica pelo processo sol-gel.⁴¹ Outra alternativa para evitar a aglomeração é imobilizar nanopartículas em suportes inorgânicos, entre eles as sílicas mesoporosas ordenadas.^{94,95,100} Este material é apontado como um excelente suporte para obtenção de nanopartículas confinadas, onde o controle do tamanho das NPM ocorre por meio da sua estrutura de poros, capaz de prevenir a aglomeração e até determinar o tamanho máximo de crescimento das partículas.¹⁰⁰

Nesse trabalho, NPPd foram sintetizadas em dispersão aquosa usando-se o silsesquioxano iônico DABCOSIL como estabilizante e suportadas em sílicas mesoporosas ordenadas. Os materiais contendo NPPd foram designados por MPd e SPd e foram obtidos a partir das sílicas MCM-41 e SBA-15, respectivamente. O material SPd apresentou aplicações em catálise heterogênea.

Para verificar se ocorreu alguma mudança na organização da estrutura mesoporosa das sílicas MCM-41 e SBA-15 com a presença das nanopartículas, foram obtidos os difratogramas dos materiais SPd e MPd. Devido a baixa concentração de paládio nas sílicas, a presença desse metal não foi detectada por XRD.

Nos difratogramas mostrados na Figura 37, observa-se que a organização estrutural foi mantida após a incorporação das NPPd na sílica SBA-15. Esses resultados já foram relatados em outros trabalhos onde foram usadas sílicas mesoporosas ordenadas como matrizes hospedeiras de nanopartículas metálicas, indicando que a matriz de sílica SBA-15 é considerada um bom suporte, pois não ocorre o colapso da estrutura mesoporosa.¹⁰⁰

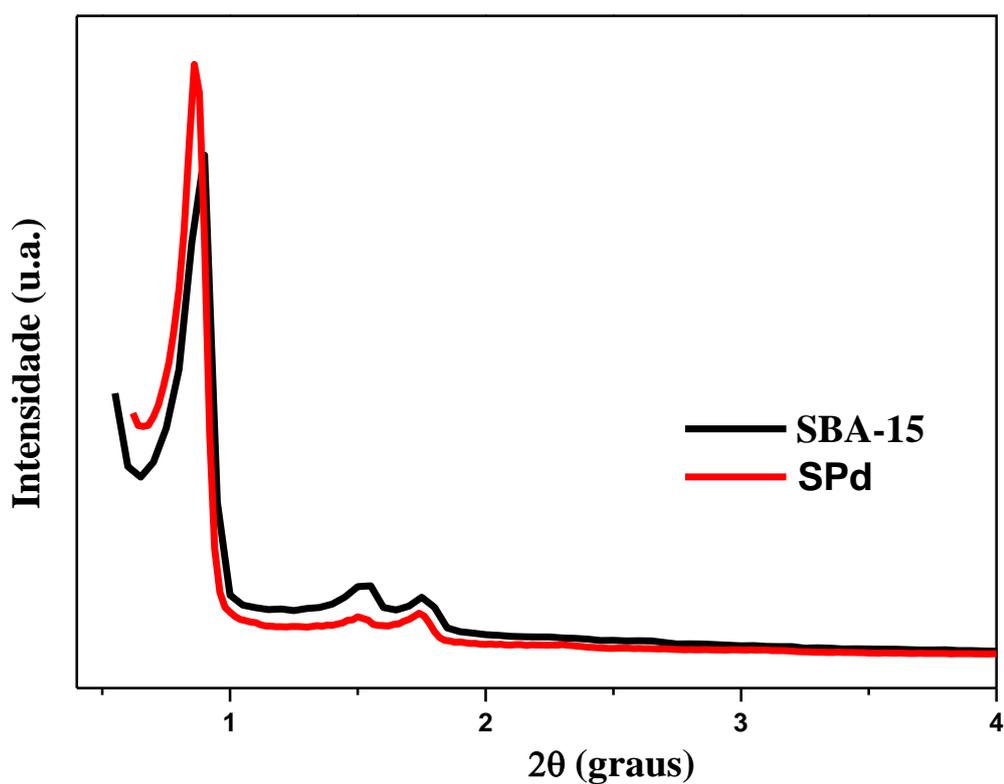


Figura 37: Difratograma da sílica SBA-15 e do material contendo as NPPd (SPd).

A Figura 38 mostra o difratograma da sílica MCM-41 e do material com as NPPd (MPd). Observa-se pequena redução de intensidade dos picos referentes aos planos (100), (110) e (200) da estrutura hexagonal do MCM-41, sem mudança no valor do espaçamento d_{100} . Resultado semelhante já foi observado na formação de nanopartículas de prata nos mesoporos da sílica MCM-41.⁹⁵ Uma possível diminuição na organização hexagonal pode sugerir destruição parcial da estrutura ordenada de poros durante a síntese, possivelmente causada pela pequena espessura da parede dos poros da sílica MCM-41.^{24,111}

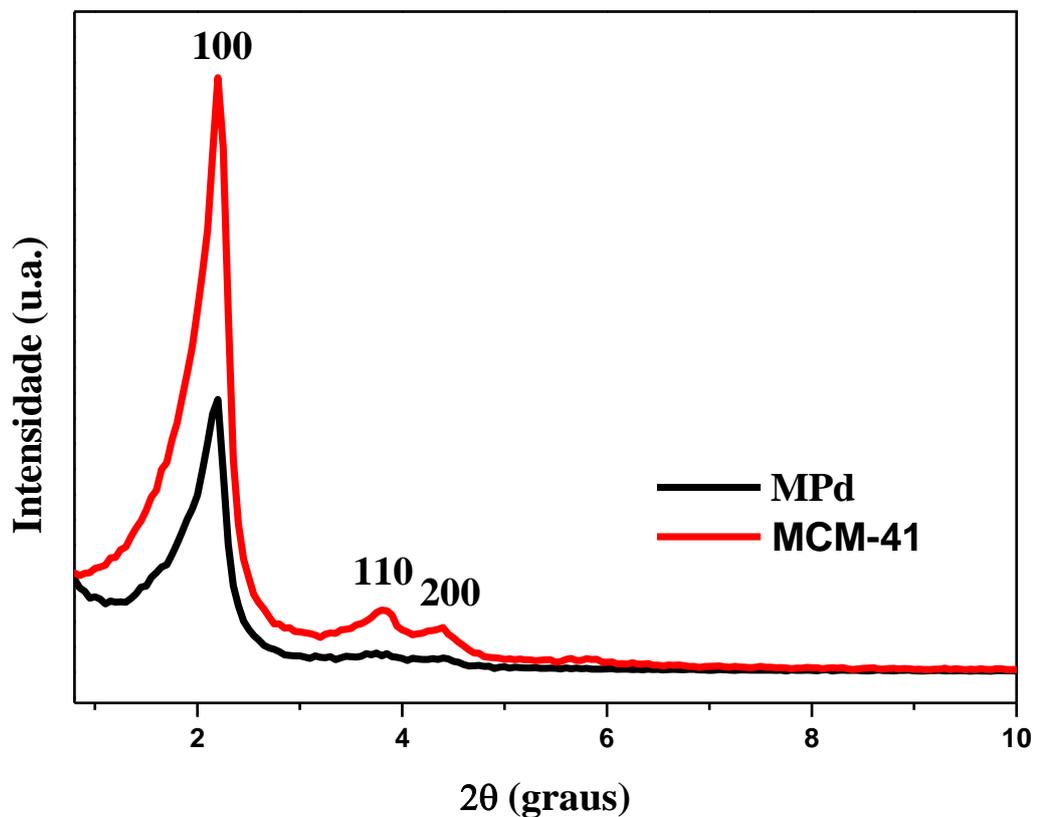


Figura 38: Difratograma da sílica MCM-41 e do material MPd.

A partir das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 foi possível determinar algumas das propriedades texturais das matrizes de sílica contendo nanopartículas de paládio. Observa-se na Figura 39 que as isotermas do material SPd são do tipo IV, com histerese H1, típica de materiais mesoporosos com distribuição uniforme dos poros. As diferenças associadas à quantidade de N_2 adsorvida em relação à matriz de sílica SBA-15 causa modificação da área superficial específica e do volume de poros.²⁷ Essa redução de área está associada a ocupação dos canais da sílica pelas NPPd formadas.⁹⁴

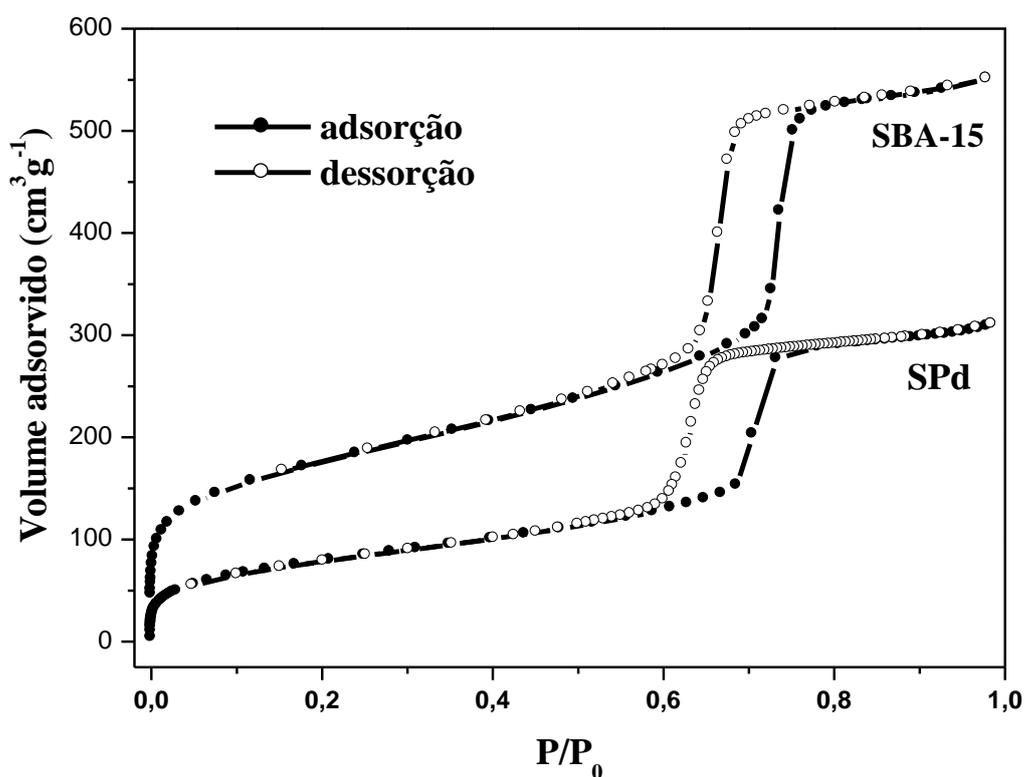


Figura 39: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da sílica SBA-15 e do material SPd.

Entretanto, a isoterma de adsorção-dessorção de N₂ do material MPd é típica de materiais microporosos, diferente da isoterma da matriz de sílica MCM-41, que apresenta uma curva típica de materiais mesoporosos,^{3,27} com ponto de inflexão em pressões relativas entre 0,3 e 0,4. (Figura 40).

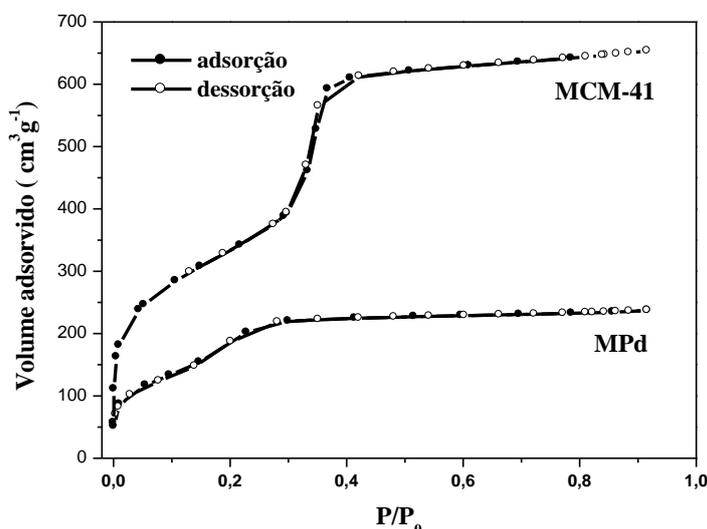


Figura 40: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da sílica MCM-41 e do material MPd.

Os valores de áreas superficiais específicas e de volume de poros das matrizes de sílica e dos materiais contendo NPPd são mostrados na Tabela IX. Observa-se para todas as amostras uma diminuição nas áreas superficiais específicas e no volume total de poros dos materiais contendo as NPPd em relação às matrizes de sílica MCM-41 e SBA-15. Estes resultados são possivelmente evidências da presença de NPPd nos poros do MCM-41 e SBA-15.^{94,95,98}

Tabela IX: Resultados obtidos da caracterização estrutural e textural dos materiais contendo NPPd e das matrizes de sílica MCM-41 e SBA-15.

Matrizes	d_{100} (nm) ^a	A_{BET} (m ² g ⁻¹) ^b	V_p (cm ³ g ⁻¹) ^c
MCM-41	4,0	1563	0,87
MPd	4,0	735	0,14
SBA-15	9,9	606	0,89
SPd	9,8	282	0,47

Desvios: ^a = ± 0,1; ^b = ± 7; ^c = ± 0,01.

d_{100} - espaçamento interplanar; A_{BET} - área superficial específica; V_p - volume de poros (BJH).

Os dados obtidos a partir das técnicas de adsorção-dessorção de N_2 da sílica MCM-41 e do material MPd mostram uma redução do volume de poros bastante acentuada em relação ao material SPd e à sílica SBA-15, o que pode sugerir a presença de nanopartículas de maiores tamanhos causando o bloqueio da entrada dos poros no MPd.

A distribuição do diâmetro de poros da sílica SBA-15 e do material SPd é mostrada na Figura 41, observando-se uma redução no diâmetro dos mesoporos, que pode sugerir a formação das NPPd nos poros da matriz de sílica.

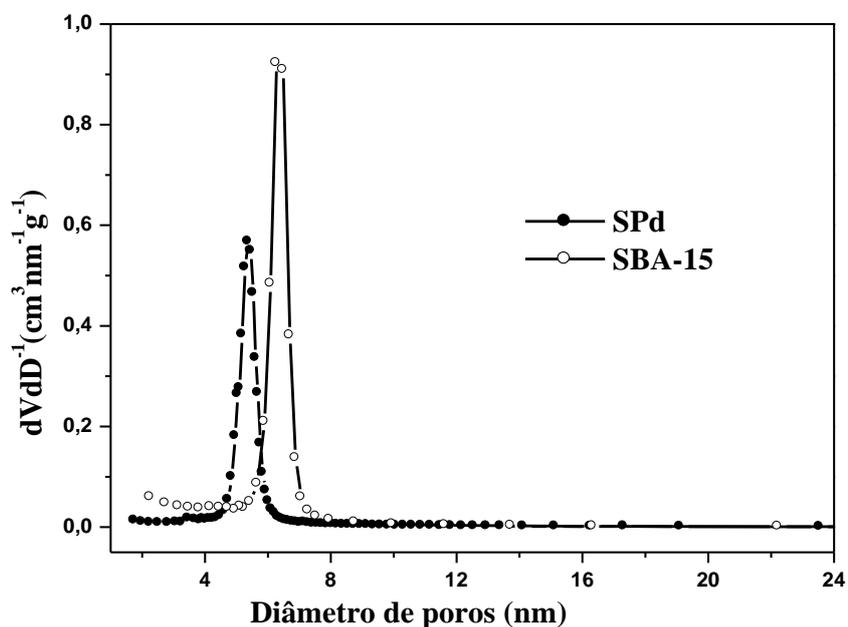


Figura 41: Distribuição do diâmetro de poros da sílica SBA-15 e do material SPd.

Na Figura 42 tem-se a distribuição do diâmetro de poros para a sílica MCM-41 e o material MPd. A matriz MCM-41 apresenta distribuição unimodal de mesoporos com máximo em aproximadamente 2,5 nm. Após a redução das NPPd, a amostra MPd não apresentou distribuição unimodal de mesoporos, na região de poros com diâmetros menores que 2 nm, evidenciando novamente a possibilidade de formação de NPPd de maiores tamanhos, bloqueando a entrada dos poros.

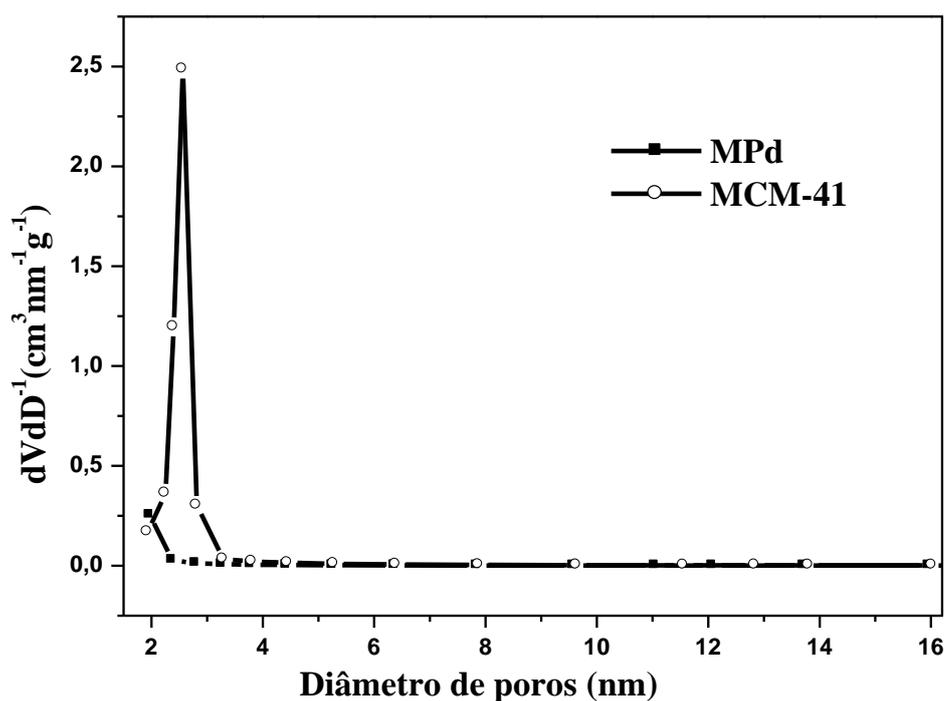


Figura 42: Distribuição do diâmetro de poros da sílica MCM-41 e do material MPd.

Imagem de TEM da matriz MPd (Figura 43) mostra a presença de NPPd de diversos tamanhos, com diâmetros entre 6 e 50 nm. O menor diâmetro de poros da matriz MCM-41 em relação à sílica SBA-15 parece dificultar a incorporação das NPPd no interior dos canais durante a síntese.

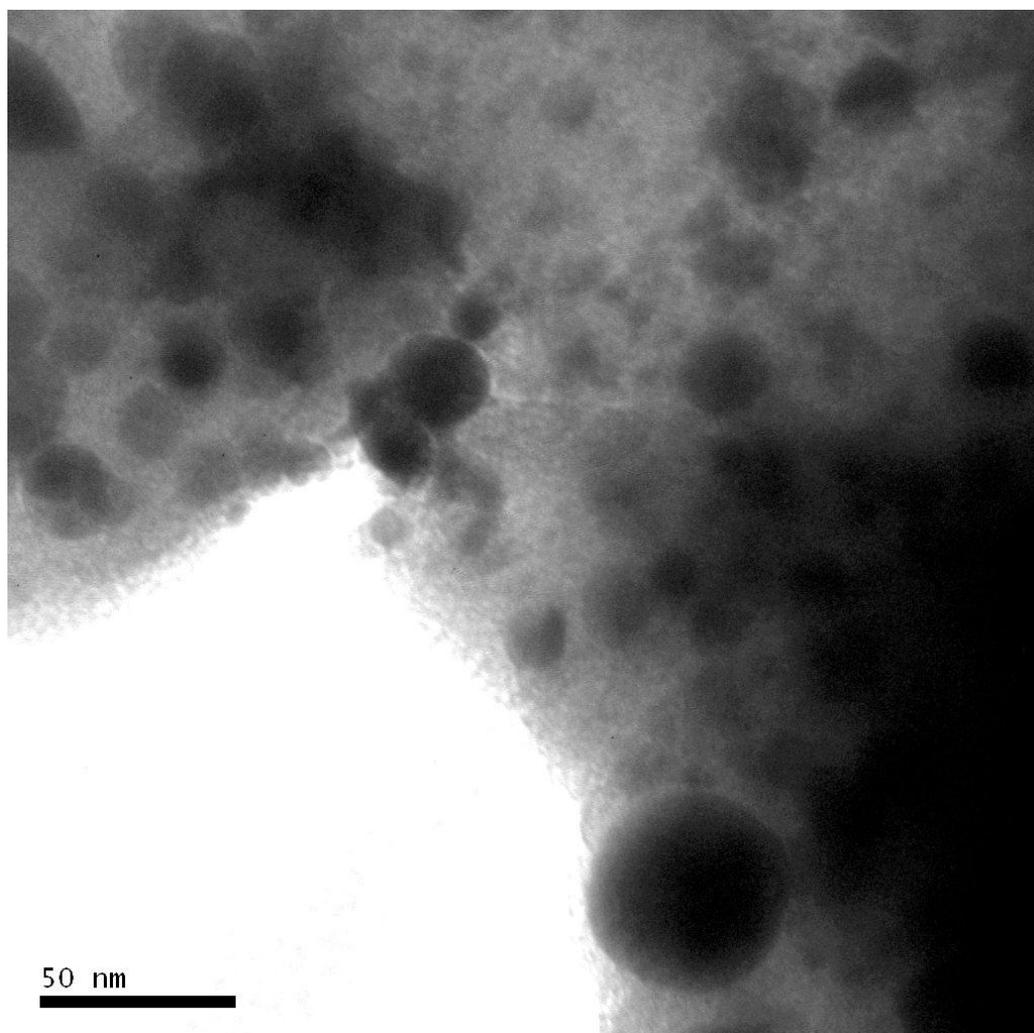


Figura 43: Imagem de TEM em 120 kV da sílica MCM-41 com as NPPd (MPd).

A imagem de TEM para o material SPd é mostrada na Figura 44 e evidencia que ocorreu a incorporação de NPPd dentro dos poros da sílica SBA-15, embora em pequena quantidade. As NPPd apresentaram tamanho médio de 4,0 nm e encontram-se nos mesoporos da sílica, indicadas na Figura 44. Provavelmente, o maior tamanho dos poros da sílica SBA-15 em relação à MCM-41 possibilitou o acesso das NPPd dentro dos poros durante a redução, prevenindo o aumento de tamanho e a aglomeração.⁹⁸ Entretanto, a quantidade reduzida de nanopartículas observada por TEM requer um estudo mais aprofundado em relação aos processos de difusão e redução das NPPd durante a síntese.

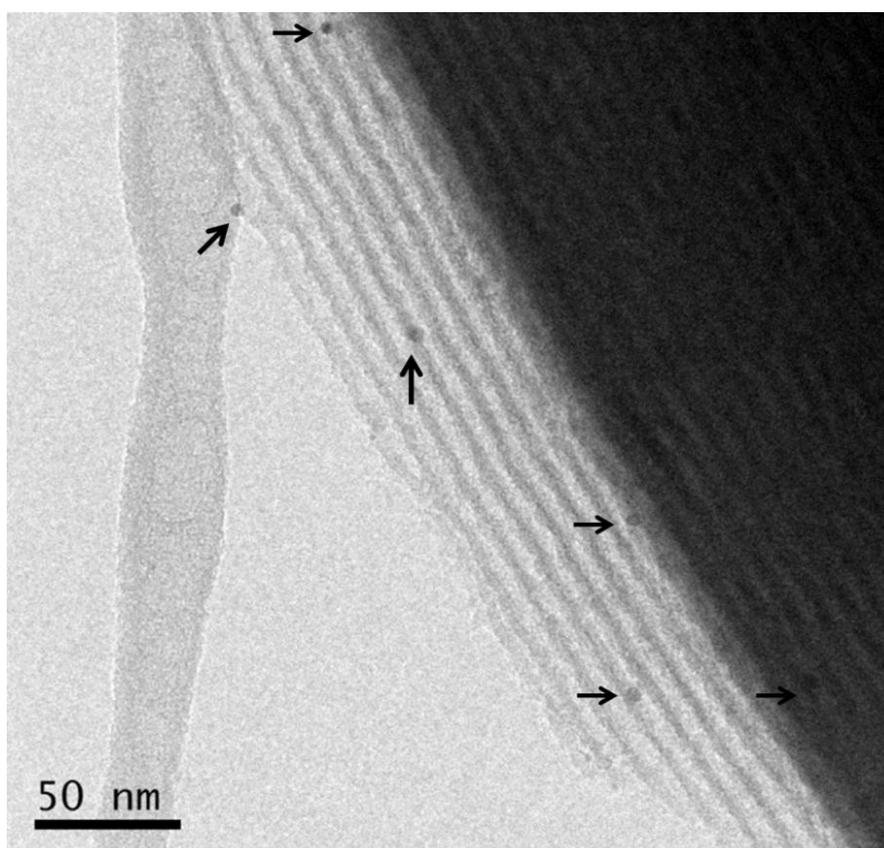


Figura 44: Imagem de TEM do material SPd (200 kV).

Nesse trabalho, foram sintetizadas nanopartículas de paládio usando-se o silsesquioxano iônico DABCOSIL em solução aquosa como estabilizante e suportadas em sílicas mesoporosas ordenadas do tipo MCM-41 e SBA-15. A existência de mesoporos de aproximadamente 7 nm na sílica SBA-15 possibilitou o uso da matriz como suporte de NPPd. O novo material apresentou potenciais aplicações como catalisador heterogêneo, em reações de acoplamento Suzuki.

5.4 APLICAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

5.4.1 Determinação da atividade catalítica das nanopartículas de paládio suportadas em SBA-15 em reações de acoplamento Suzuki

O sistema nanopartículas/silsesquioxano iônico/SBA-15 permite o transporte e o armazenamento das nanopartículas no estado sólido, o que possibilita sua aplicação como catalisador heterogêneo.

No presente trabalho, reações de acoplamento Suzuki foram catalisadas por NPPd estabilizadas com o silsesquioxano iônico DABCOSIL e suportadas em uma sílica mesoporosa ordenada do tipo SBA-15. O material designado por SPd foi testado em reações de acoplamento Suzuki. A Reação de Suzuki é uma reação de um ácido borônico de arila ou vinila com um haleto de arila ou vinila, largamente utilizada para sintetizar polialcenos, estirenos e bifenilas substituídas.¹¹⁴ A incrível variedade de estruturas capazes de se acoplar por sistemas catalíticos do tipo Suzuki torna esse tipo de reação bastante importante para o químico sintético. Uma representação de reações de acoplamento Suzuki para haletos de arila é mostrada na Figura 45.⁹⁸

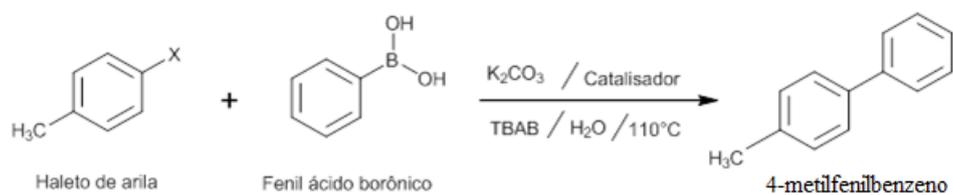


Figura 45: Representação genérica de reações de acoplamento Suzuki para haletos de arila.

Nesse trabalho foram testados diferentes haletos de arila (X= Cl, Br e I) na reação com fenil ácido borônico, na presença do catalisador SPd. Os resultados da conversão nas reações com diferentes haletos de arila estão representados na Tabela X, observando-se que esse catalisador proporciona altas conversões para os haletos de bromo e iodo. A baixa taxa de conversão para o 4-clorotolueno pode ser explicada pela maior força de ligação C-Cl em relação às ligações C-Br e C-I, justificando assim a menor reatividade química dessa substância na presença do mesmo catalisador.

Tabela X: Taxas de conversão para as reações de acoplamento Suzuki com diferentes haletos de arila, catalisadas com SPd.

Reação	Haleta de arila	Conversão (%)
1	4-clorotolueno	5,5
2	4-bromotolueno	93,7
3	4-iodotolueno	75,4

Adicionalmente, para o 4-bromotolueno observou-se taxas de conversão de aproximadamente 75 %, após quatro ciclos. (Tabela XI). Para esse haleta de arila observa-se que o catalisador mantém a atividade catalítica após os ciclos, podendo assim ser utilizado diversas vezes e diminuindo a quantidade de metal necessário para obtenção de determinada quantidade de produto.

Tabela XI: Resultados da conversão (% em mol) das reações de acoplamento Suzuki para o 4-bromotolueno, catalisadas com SPd.

Ciclo	4-bromotolueno	fenilbenzeno	4-metilfenilbenzeno	4-metilfeniltolueno
1	1,2	0,9	97,6	0,3
2	7,8	1,6	90,2	0,4
3	14,3	1,7	83,8	0,2
4	24,7	0,4	74,8	0,1

Os resultados preliminares mostraram que o novo sistema contendo NPPd pode ser usado como catalisador para reações de acoplamento Suzuki, principalmente para o 4-bromotolueno. O sistema não requer o uso de qualquer ligante auxiliar e a reação é feita usando água como solvente, com baixas concentrações de catalisador (0,1 mol%) e gerando os produtos desejados com excelentes rendimentos, tipicamente, da ordem de 90%.⁹⁸

Esse sistema catalítico que foi testado para reações de acoplamento Suzuki pode ser testado com outros substratos, mais impedidos estericamente, variando-se o tempo de reação e procurando a melhor forma de isolar o produto sem prejudicar o catalisador. Também abre perspectivas para uso desse catalisador em reações de Heck.^{99,114}

PARTE 3

5.5 ORGANOSSÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS (PMOs)

5.5.1 Híbridos do tipo MCM-41 preparados com o precursor organossilano BDU

A adição de um precursor organossilano contendo um grupo orgânico ligado em ponte concomitantemente com o uso de um agente direcionador de estrutura no processo sol-gel possibilita produzir materiais híbridos com distribuição mais homogênea dos grupos orgânicos na parede dos poros na matriz de sílica, mantendo a estrutura de poros.

Nesse trabalho, organossílicas mesoporosas ordenadas (PMOs) foram preparadas pelo método da co-condensação, com a adição de um precursor orgânico com dois pontos de polimerização (BDU) e um precursor inorgânico (TEOS) a uma solução de CTAB. A hidrólise e condensação em meio básico dos precursores produziu híbridos representados por $MBDU_x$, onde x representa a % molar de BDU usada nas sínteses. Etanol foi usado como co-solvente para dissolver o BDU, promovendo uma melhor solubilidade dos grupos orgânicos na solução e possibilitando assim uma distribuição mais uniforme das espécies durante as reações envolvidas no processo sol-gel.¹¹⁵ A influência da adição de diferentes porcentagens molares de grupos orgânicos na formação de materiais mesoporosos ordenados foi estudada.

A presença dos grupos orgânicos nos híbridos após a retirada do surfactante foi confirmada por análise elementar (Tabela XII). Observa-se um aumento na quantidade de grupos orgânicos nos híbridos com o aumento da porcentagem de BDU adicionado nas sínteses. Entretanto, deve-se considerar a possibilidade de que nem todo surfactante tenha sido removido.

Tabela XII: Características dos híbridos com o BDU após a extração do surfactante.

Híbridos	Análise elementar ^a / % C m/m	Quantidade de grupos orgânicos ^b / mmol g ⁻¹	Perda de massa % ^c (200 a 500°C)	Área superficial específica ^d / m ² g ⁻¹
MBDU _{2,5}	5,96	0,36	7,5	436
MBDU _{5,0}	9,55	0,57	12,4	410
MBDU _{10,0}	14,65	0,87	19,0	350
MBDU _{15,0}	22,64	1,35	24,1	198

Desvios: ^a = ± 0,05; ^b = ± 0,05; ^c = ± 0,1; ^d = ± 7.

Os espectros obtidos na região do infravermelho após a extração do surfactante confirmam a presença de grupos orgânicos característicos do BDU nos híbridos (Figura 46). Os grupos orgânicos do BDU são claramente identificados pelas bandas típicas do grupo funcional das amidas, com máximos em 1637 cm^{-1} e 1556 cm^{-1} , atribuídas às vibrações dos grupos C=O e N-H, respectivamente.^{34,102} As bandas em 1516 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração do anel aromático^{34, 105} e na região de 2930 cm^{-1} as bandas são atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos $-\text{CH}_2$. Os espectros também mostram bandas características da sílica, já relatadas para as sílicas MCM-41 e SBA-15.

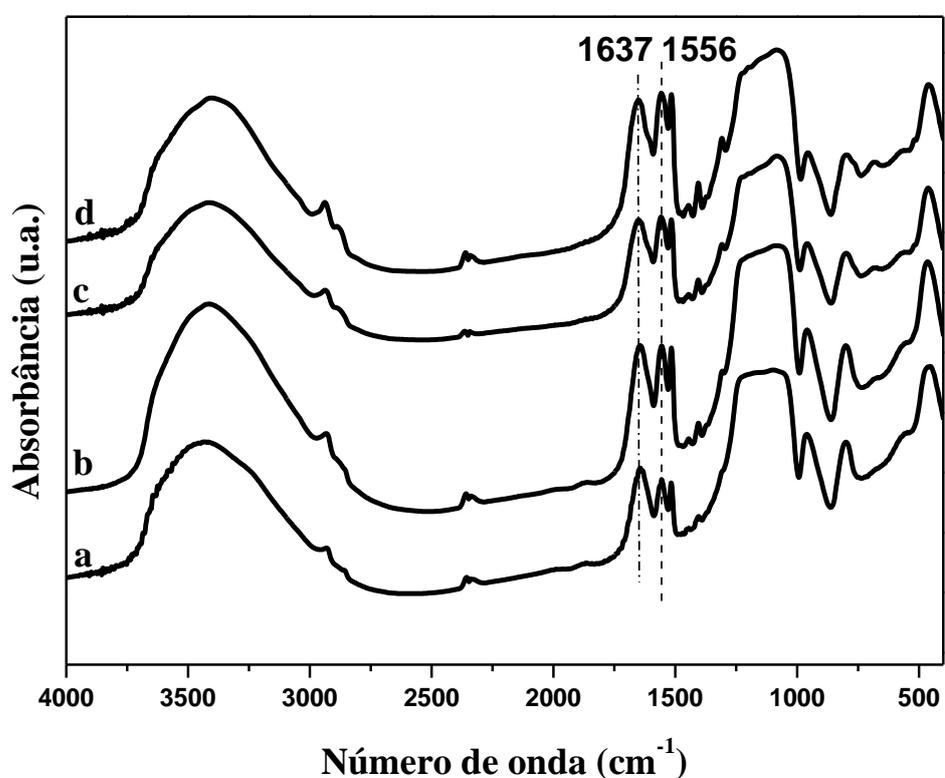


Figura 46: Espectros de absorção no infravermelho para os híbridos com BDU após a extração do surfactante, onde a = MBDU_{2,5}, b = MBDU_{5,0}, c = MBDU_{10,0} e d = MBDU_{15,0}.

A Figura 48 mostra as curvas termogravimétricas para os híbridos sem o surfactante e na Tabela XII têm-se os valores da perda de massa percentual entre 200 e 500 °C. Nas curvas termogravimétricas de híbridos à base de sílica duas faixas de temperatura são importantes e são também observadas na Figura 47. Na primeira faixa, até aproximadamente 150 °C ocorre a dessorção de água dos materiais. Na segunda faixa, acima dessa temperatura, ocorre a perda de matéria orgânica e a de grupos hidroxilas dos grupos silanóis (desidroxilação) com formação de siloxanos, fenômeno que continua ocorrendo até em temperaturas acima de 700 °C.¹¹⁶ Os valores obtidos entre 200 a 500 °C mostram que a perda de massa aumenta proporcionalmente conforme o aumento na quantidade de grupos orgânicos provenientes do BDU adicionado nas sínteses, em concordância com os resultados da análise elementar.

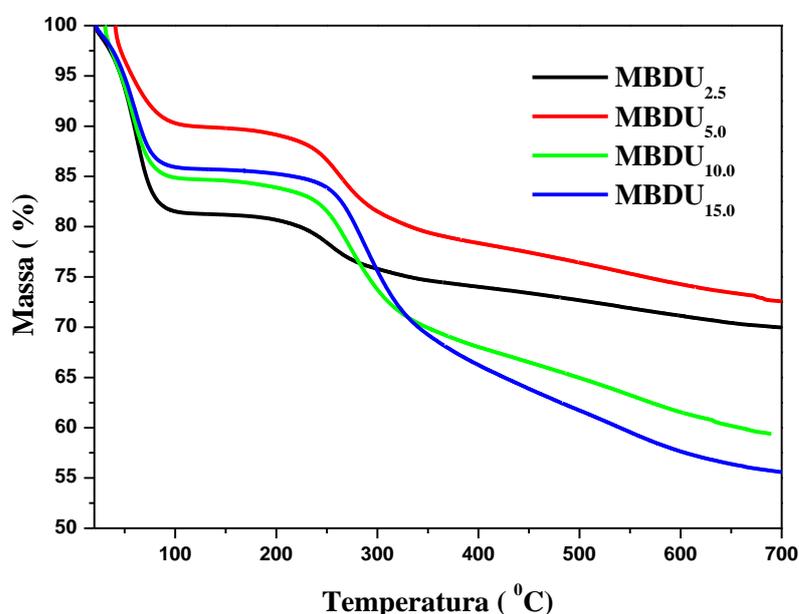


Figura 47: Curvas termogravimétricas para os híbridos MBDU_x sem o surfactante.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si no estado sólido para os híbridos MBDU_{2.5} e MBDU_{10.0} sem o surfactante são mostrados nas Figuras 48 (a) e 48 (b), respectivamente. Os deslocamentos químicos e as espécies correspondentes estão listados na Tabela XIII. Para os dois híbridos observam-se deslocamentos na região entre -80 e -120 ppm, relativos as unidades Q, que correspondem aos átomos de silício ligados ao oxigênio provenientes do precursor inorgânico (TEOS) que sofreram condensação.¹¹⁷ A maior intensidade dos picos Q³ e Q⁴ em relação a Q² indica um elevado grau de condensação do TEOS.¹¹⁸ Os deslocamentos químicos na região entre -40 e -80 (unidades T) observados para

o híbrido MBDU_{10,0}, confirmam a presença de átomos de silício ligados aos átomos de carbono provenientes do organossilano BDU.^{34,117} A maior intensidade do pico T³ em relação a T² e a inexistência do pico T¹ indicam taxas de hidrólise e condensação elevadas durante o processo sol-gel, com formação de ligações covalentes entre os grupos orgânicos do BDU e a matriz de sílica.³⁵ A existência desses picos (unidades T) confirmam que o precursor orgânico está ligado covalentemente na rede inorgânica de sílica. A menor intensidade dos picos atribuídos às unidades T no espectro de NMR de ²⁹Si para o híbrido MBDU_{2,5} está relacionada com a menor porcentagem molar de BDU adicionado nas sínteses.¹¹⁹

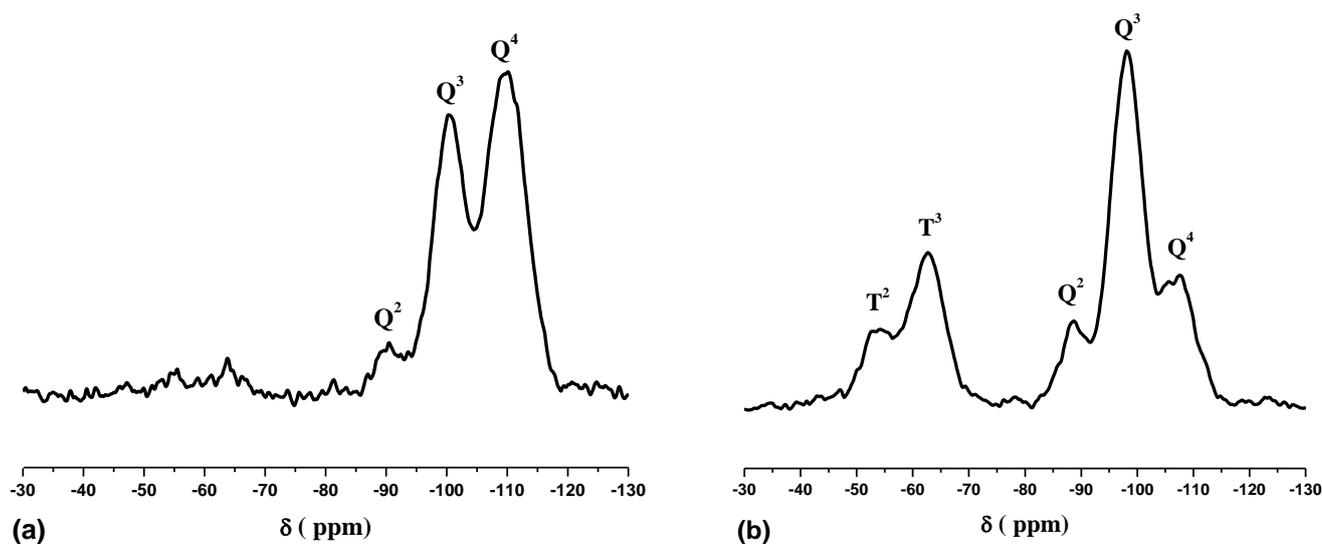


Figura 48: Espectros de ²⁹Si-NMR dos híbridos onde: (a) MBDU_{2,5%} e (b) MBDU_{10,0%}.

Tabela XIII: Deslocamentos químicos de ²⁹Si-NMR para os híbridos MBDU_{2,5} e MBDU_{10,0} e as espécies correspondentes.

Unidades	Espécie correspondente	Deslocamentos químicos / ppm	
		MBDU _{2,5}	MBDU _{10,0}
T ²	C-Si*(OR)(OSi) ₂	-	-54
T ³	C-Si*(OSi) ₃	-	-63,2
Q ²	(SiO) ₂ Si*(OH) ₂	-90	-88,8
Q ³	(SiO) ₃ Si*OH	-100,4	-98,1
Q ⁴	(SiO) ₄ Si*	-110	-107,8

Na Figura 49 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os híbridos sem o surfactante. O híbrido $MBDU_{2.5}$ apresenta uma isoterma do tipo IV (IUPAC),²⁷ característica de materiais mesoporosos. Por sua vez, os híbridos com maior porcentagem de BDU apresentam isotermas características de materiais microporosos.⁴ Esses resultados indicam uma forte influência da quantidade de BDU adicionado nas sínteses sobre as propriedades texturais e morfológicas desses híbridos.¹²⁰ As áreas superficiais específicas dos híbridos (Tabela XII) decrescem com o aumento da razão BDU/TEOS nos híbridos, resultado já observado na formação de híbridos orgânico-inorgânicos à base de sílica.³⁴

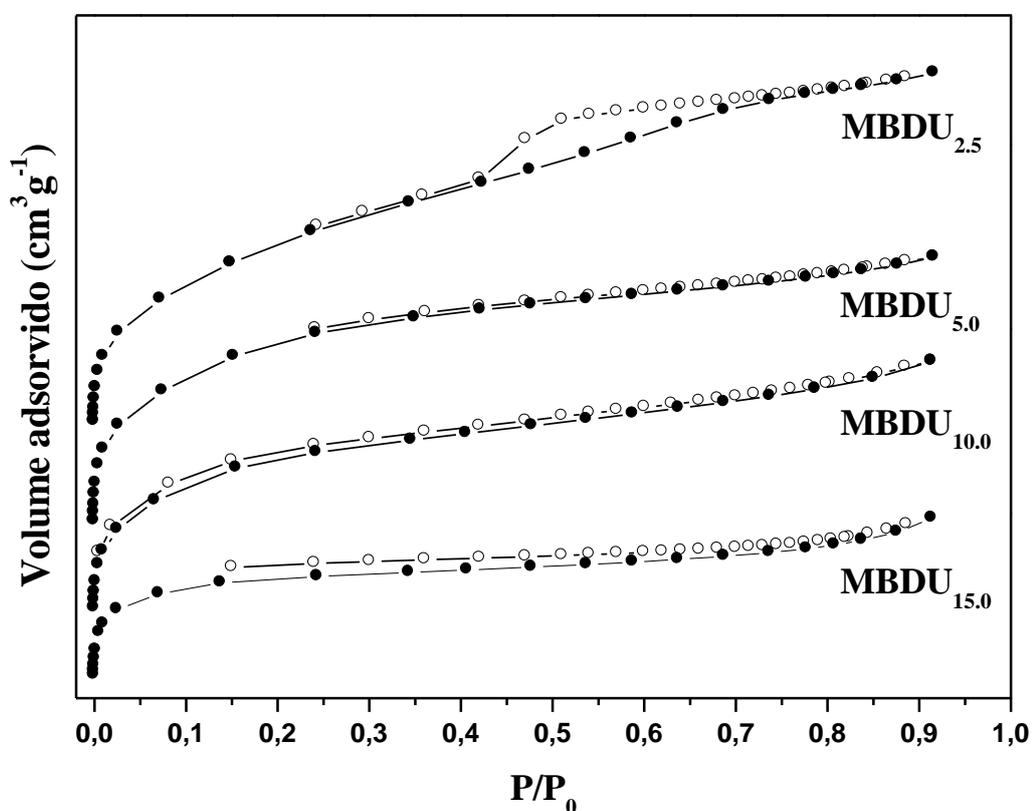


Figura 49: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos híbridos $MBDU_{2.5}$, $MBDU_{5.0}$, $MBDU_{10.0}$ e $MBDU_{15.0}$ após a extração do surfactante.

As curvas de distribuição do tamanho de poros são mostradas na Figura 50, observando-se somente para o híbrido com menor porcentagem de BDU uma distribuição estreita de mesoporos com um máximo em 3,3 nm, com volume de poros de $0,24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Com o aumento da fração molar de BDU nos híbridos, mais grupos orgânicos são incorporados à matriz de sílica levando a uma ampliação na distribuição do tamanho de poros, não se observando a formação de uma estrutura de poros uniforme na região de mesoporos.³⁴ Já é conhecido que o aumento na complexidade e no tamanho dos grupos orgânicos em ponte pode levar ao colapso na estrutura de poros.^{34,121}

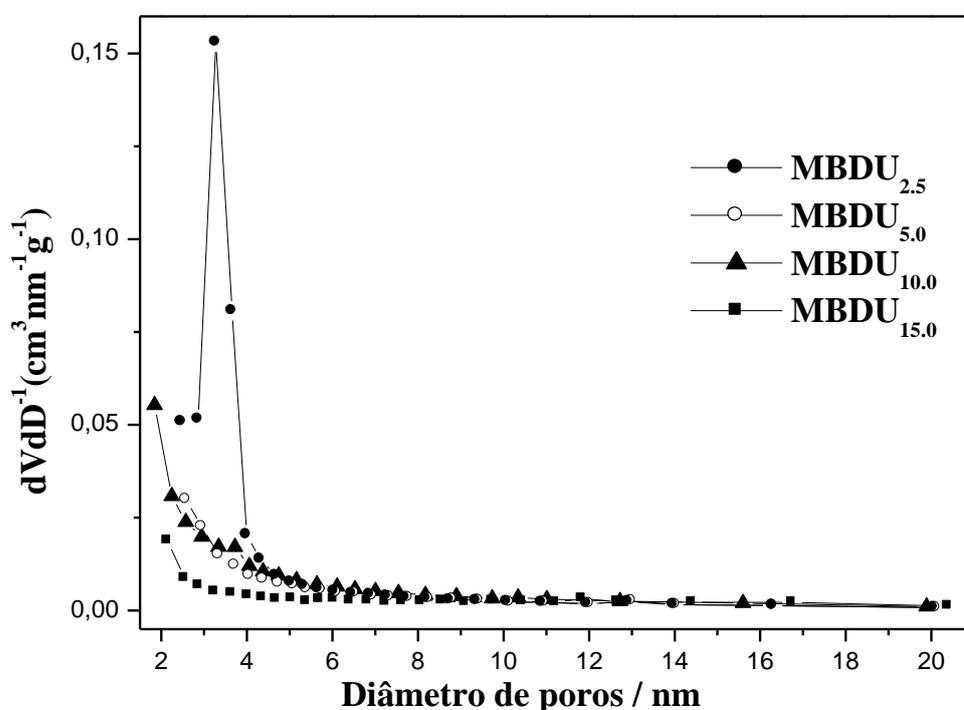


Figura 50: Distribuição do diâmetro de poros dos híbridos MBDU_{2.5}, MBDU_{5.0}, MBDU_{10.0} e MBDU_{15.0} após a extração do surfactante.

A existência de organização estrutural nos híbridos foi estudada a partir da análise de XRD. A Figura 51 mostra o difratograma do híbrido contendo menor porcentagem do precursor orgânico (MBDU_{2.5}), com e sem o surfactante. Antes da retirada do surfactante observa-se o pico de difração 100 em $2\theta = 2,1^\circ$, correspondendo a um espaçamento $d_{100} = 4,1$ nm. Outros dois picos 110 e 200 de pequena intensidade também são observados, que podem ser indicativos de uma organização hexagonal. Entretanto, após a extração do surfactante, os picos 110 e 200 desaparecem e o pico correspondente ao plano (100) diminui de intensidade tornando-se mais alargado. Esses dados podem sugerir uma diminuição na organização estrutural após a extração do surfactante, causada provavelmente pela menor estabilidade desse material, sintetizado de forma semelhante à sílica MCM-41.³⁴

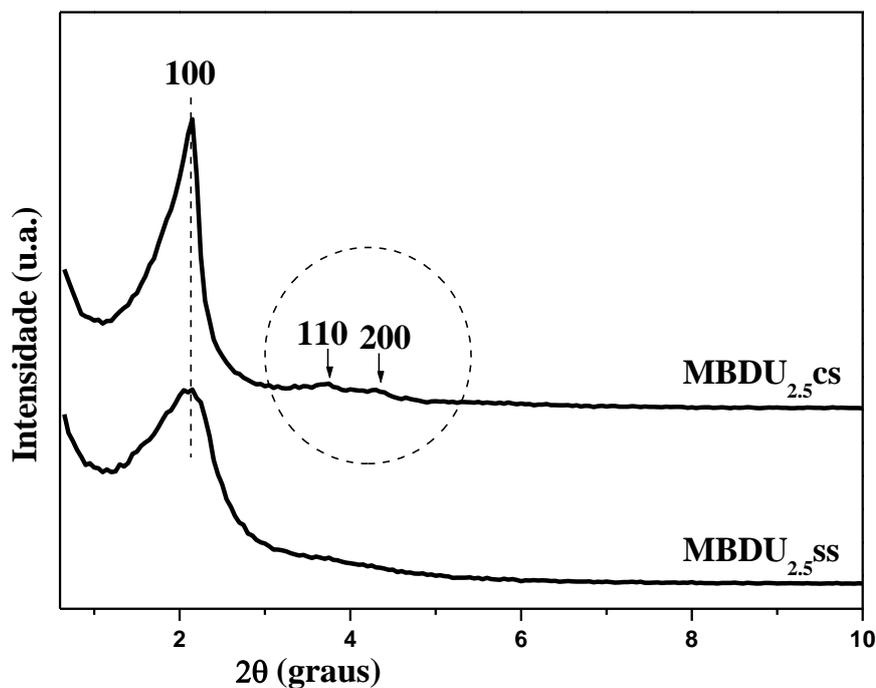


Figura 51: Difratogramas do híbrido MBDU_{2.5}, com surfactante (MBDU_{2.5}cs) e sem o surfactante (MBDU_{2.5}ss).

Os difratogramas de todos os híbridos com o surfactante estão representados na Figura 52. Todos apresentam um pico em 2θ de aproximadamente $2,1^\circ$, mas com o aumento na razão BDU/TEOS nos híbridos este pico diminui de intensidade e torna-se mais alargado, indicando a diminuição na organização pela presença de maior quantidade do precursor BDU nas sínteses.

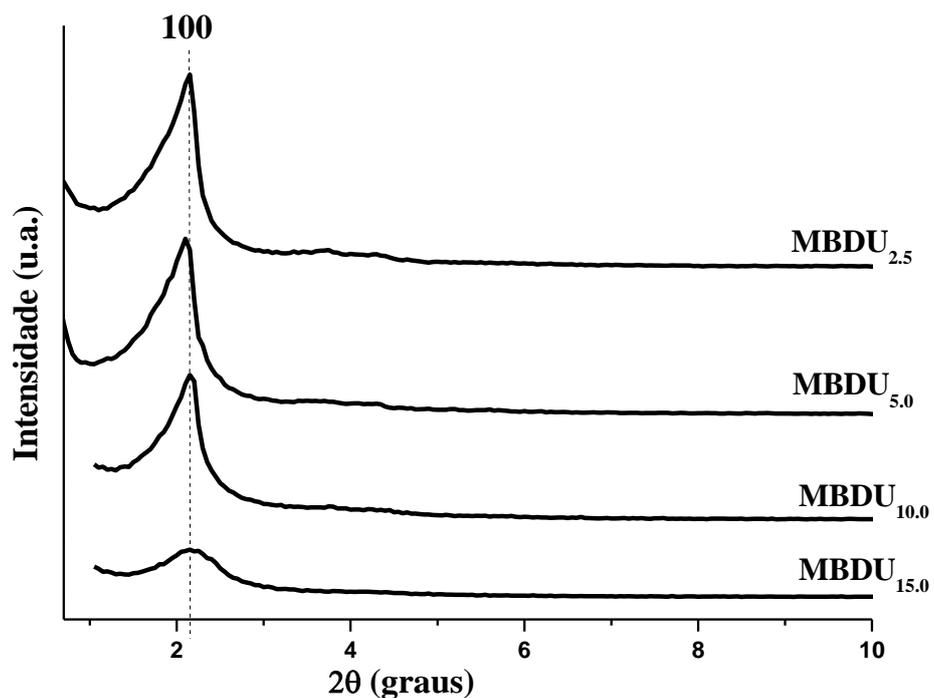


Figura 52: Difratogramas dos híbridos MBDU_{2.5}, MBDU_{5.0}, MBDU_{10.0} e MBDU_{15.0} antes da extração do surfactante.

Na Figura 53 observa-se para todos os híbridos uma diminuição de intensidade do pico 100 após a extração do surfactante. Além disso, os picos correspondentes ao plano (100) para todos os híbridos tornam-se mais alargados, o que pode indicar uma diminuição na organização estrutural. Também se observa para os híbridos MBDU_{5.0}, MBDU_{10.0} e MBDU_{15.0}, um aumento nos valores de 2θ correspondente ao plano (100) e consequente diminuição nos valores do espaçamento interplanar d_{100} . A redução na intensidade, o alargamento do pico de difração e a mudança nos valores da distância interplanar d com o aumento na razão BDU/TEOS, já foi relatada em outros trabalhos envolvendo híbridos orgânico-inorgânicos e pode ser explicada pelo decréscimo da organização estrutural dos materiais com a presença de moléculas orgânicas dentro dos poros.^{34,35,121,122} Assim, pode-se inferir que os resultados de XRD refletem mudanças na estrutura dos híbridos com o aumento de BDU.

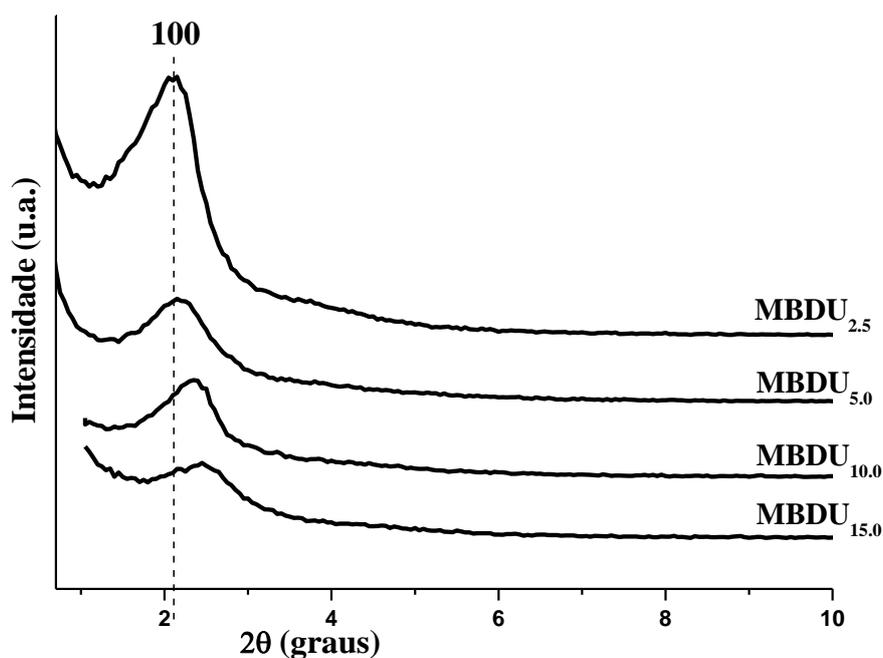


Figura 53: Difratogramas dos híbridos MBDU_{2.5}, MBDU_{5.0}, MBDU_{10.0} e MBDU_{15.0} após a extração do surfactante.

A Figura 54 mostra as micrografias para o híbrido MBDU_{2.5} após a extração do surfactante, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em 120 kV. O pequeno grau de ordenação observado nos resultados de XRD não foi verificado nas imagens de microscopia de transmissão. Observam-se nas micrografias estruturas que podem ser indicativas de algum tipo organização de poros em maior escala, mas as imagens não permitem concluir qual o tipo de organização estrutural e se existe alguma organização no nível nanométrico, diferente da imagem mostrada na Figura 27 para a sílica MCM-41. Para os outros híbridos com maior porcentagem de BDU, as imagens obtidas por microscopia de transmissão não mostraram nenhum tipo de organização.

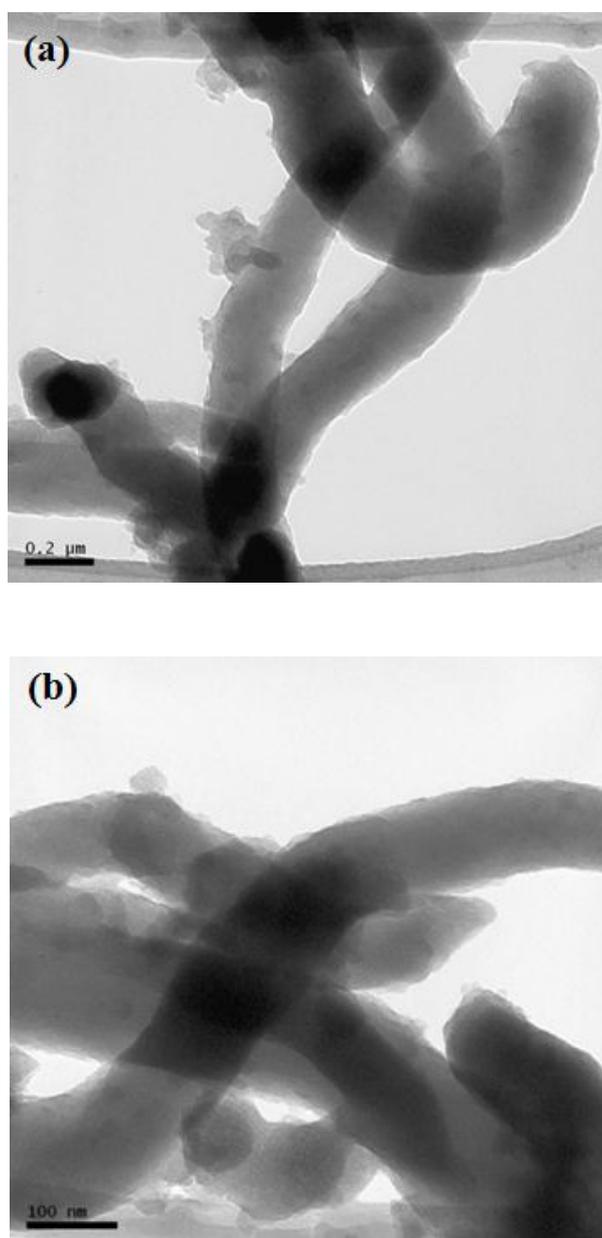


Figura 54: Micrografias de TEM do híbrido MBDU_{2.5} em 120 kV.

A partir dos dados obtidos pode-se concluir que o aumento da quantidade de grupos orgânicos nos híbridos provocou uma diminuição gradativa na organização estrutural. A presença do precursor orgânico BDU nas sínteses dificultou a formação de mesoporos ordenados. Outros estudos já indicaram que quanto maior a quantidade de grupos orgânicos incorporados menor será o grau de reticulação dos híbridos, contribuindo para a formação de estruturas mais frágeis.⁴

Embora os resultados obtidos por microscopia de transmissão não sejam conclusivos, a presença do pico 100 no XRD permite inferir a existência de algum tipo de organização estrutural no híbrido com menor teor do precursor orgânico (MBDU_{2,5}). A partir do modelo de organização descrito por Chen,²² pode-se sugerir um modelo para o híbrido MBDU_{2,5} onde os tubos ou canais estariam distribuídos de forma aleatória, sem organização hexagonal, semelhante a estrutura II da Figura 55. Adicionalmente, trabalho recente de Hankari *et al*¹²⁰ relata que a hidrólise e condensação de diferentes precursores resultou na formação de materiais com baixa regularidade estrutural, produzindo híbridos com arquiteturas do tipo “worm-like”.

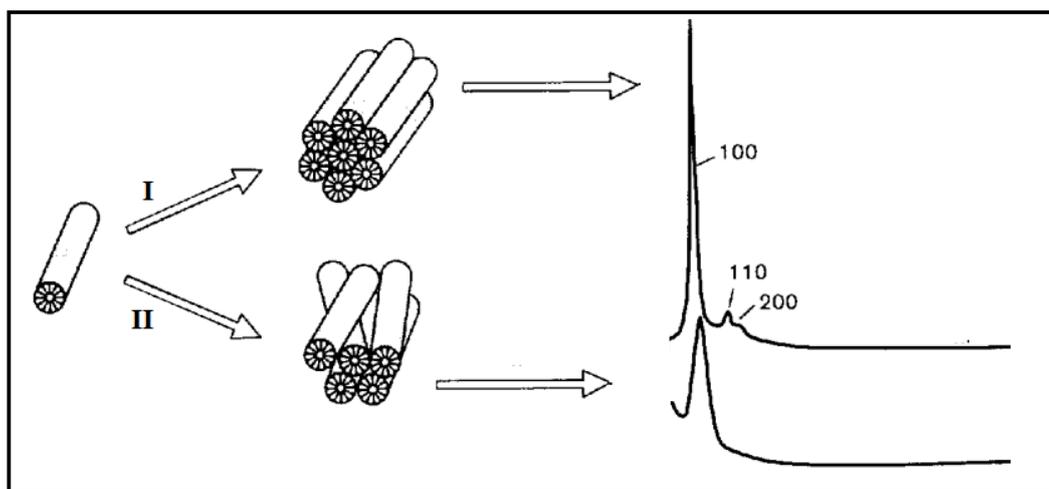


Figura 55: Proposta de um modelo de organização das micelas na formação de materiais Mesoporosos, com os respectivos difratogramas.²²

O uso de organossilanos que apresentam cadeia relativamente grande e flexível parece dificultar a formação de mesoporos organizados nos híbridos com maior porcentagem do precursor orgânico.¹⁰² Além disso, a dependência no controle cinético de condensação e na reatividade química das espécies durante as sínteses provoca diferenças na formação do material e contribui para o decréscimo na organização estrutural.^{34,35,121,123}

Interessante destacar que, em outro trabalho, Li *et al* ³⁴ sintetizaram PMOs com diferentes frações molares de BDU usando pluronic como agente direcionador de estrutura, em meio ácido. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram maior organização desses híbridos em relação aos híbridos MBDUx. Esses resultados permitem concluir que, provavelmente a maior espessura das paredes dos poros para os híbridos obtidos de forma semelhante à sílica SBA-15 parece interferir na organização dos mesoporos. Nesse caso, há maior possibilidade da distribuição homogênea dos grupos orgânicos na rede de sílica, não afetando a organização dos poros.

5.5.2 Híbridos do tipo MCM-41 e SBA-15 preparados com o silsesquioxano DABCOSIL.

O silsesquioxano iônico DABCOSIL, que foi usado nesse trabalho como estabilizante de nanopartículas metálicas de paládio, também já foi utilizado na síntese de materiais com propriedades adsorventes³², entre outras aplicações.³⁹⁻⁴¹ O uso do DABCOSIL na formação de híbridos não ordenados à base de sílica e em sílicas mesoporosas ordenadas funcionalizadas já foi relatado.^{32,41} Entretanto, a síntese de PMOs contendo o grupo DABCOSIL não é conhecida e pode levar a formação de materiais com propriedades diferenciadas, com o grupo orgânico carregado distribuído de forma mais homogênea na rede de sílica, apresentando potenciais aplicações.

No presente trabalho, uma PMO do tipo MCM-41 foi obtida usando-se o silsesquioxano iônico DABCOSIL, previamente sintetizado. Para uma comparação sobre a influência do tipo de grupo orgânico em ponte usado na formação dos PMOs, as condições de síntese e a porcentagem molar de DABCOSIL foram iguais aos da síntese do híbrido MBDU_{2.5}.

A Figura 56 mostra os espectros de absorção no infravermelho do híbrido MDABCO antes e após a extração do surfactante. As bandas na região de 2900 cm^{-1} e a banda em 1470 cm^{-1} podem ser atribuídas a presença dos grupos $-\text{CH}_2$ de cadeias alifáticas do surfactante (CTAB) e do DABCOSIL, que diminuem de intensidade no híbrido sem o surfactante.^{35,41} Os espectros também mostram bandas características da sílica, já relatadas para o MCM-41.

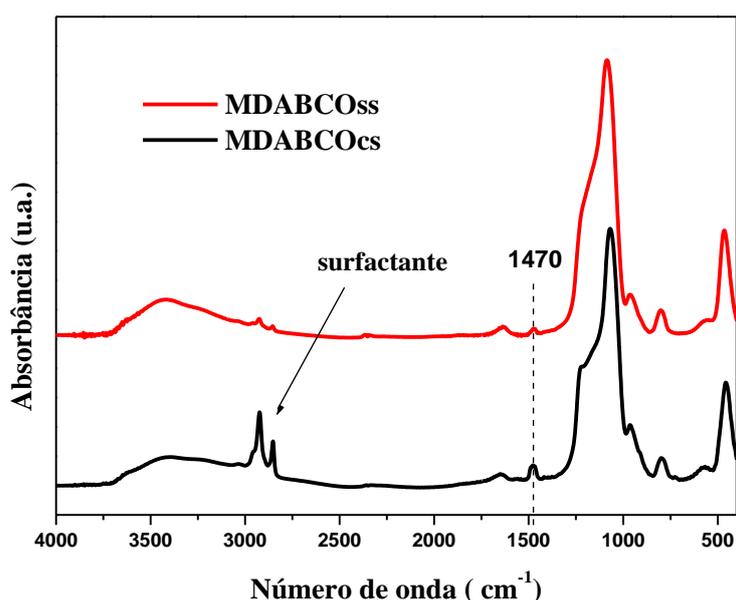


Figura 56: Espectros de absorção no infravermelho dos híbridos contendo o silsesquioxano DABCOSIL e sintetizados de forma semelhante à sílica MCM-41, com surfactante (MDABCOcs) e sem surfactante (MDABCOss).

A Tabela XIV mostra os dados da análise elementar de carbono dos híbridos contendo o silsesquioxano DABCOSIL e sintetizados de forma semelhante à sílica MCM-41, com surfactante (MDABCOcs) e sem surfactante (MDABCOss). A partir dos dados de CHN, pode-se calcular a quantidade de grupos orgânicos nos híbridos, após a extração do surfactante. Os resultados indicam a presença de grupos orgânicos em maior quantidade no híbrido MDABCOss em relação ao híbrido MBDU_{2,5}, preparado nas mesmas condições.

Tabela XIV: Análise elementar de carbono para os híbridos preparados com os precursores BDU e DABCOSIL.

Híbridos	Análise elementar ^a / % C m/m	Quantidade de grupos orgânicos / mmol g ⁻¹
MDABCOcs	23,19	-
MDABCOss	8,10	0,56
MBDU _{2.5}	5,96	0,35

^a = desvio ± 0,05

A Figura 57 mostra os difratogramas dos híbridos MDABCO e MBDU_{2.5}, após a extração do surfactante. Para o MDABCO tem-se um pico de difração 100 em 2θ de aproximadamente 1,5° e valor do espaçamento interplanar $d_{100} = 5,7$ nm, que apresenta-se mais fino e tem maior intensidade, indicando provavelmente uma maior organização estrutural para este híbrido em relação ao MBDU_{2.5}. Não são observados sinais de outros picos de difração indicativos de organização hexagonal para o híbrido MDABCO.

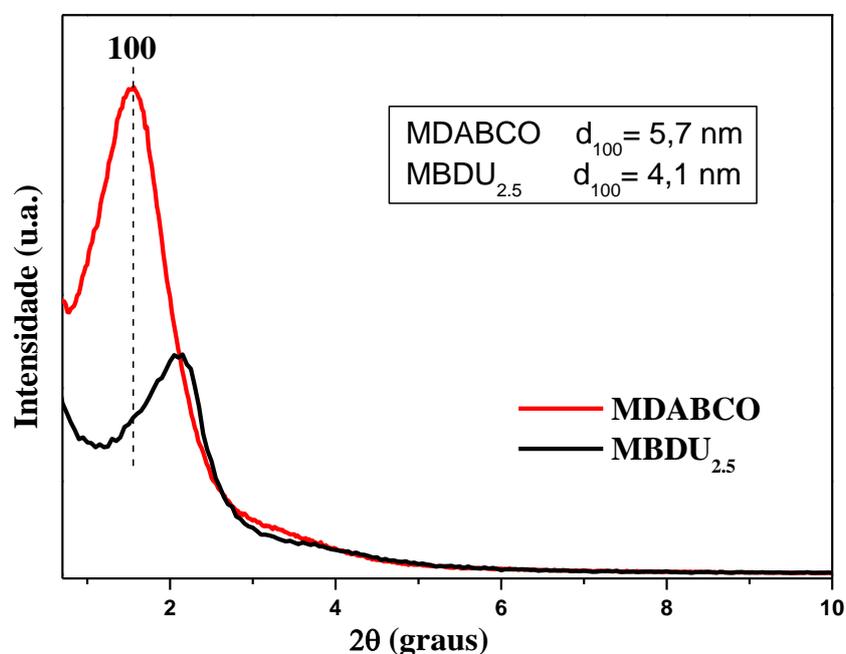


Figura 57: Difratogramas dos híbridos MDABCO e MBDU_{2.5} após a extração do surfactante.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os híbridos MDABCO e MBDU_{2.5} estão representadas na Figura 58. A isoterma para o MDABCO classifica-se segundo a IUPAC como tipo IV, típica de materiais mesoporosos.²⁷ A condensação capilar ocorre em pressões relativas entre 0,4 – 0,6 observando-se pequena histerese.³⁴ O ponto de inflexão em que ocorre a condensação capilar é bem mais pronunciado em relação ao híbrido MBDU_{2.5} e pode estar relacionado com a presença de mesoporos mais uniformes no MDABCO.

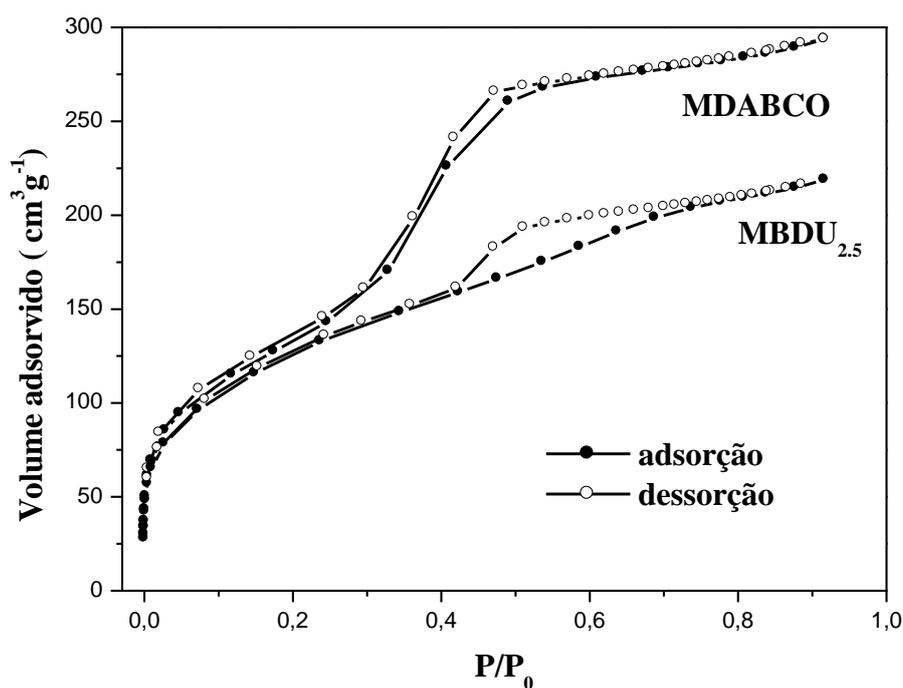


Figura 58: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os híbridos MDABCO e MBDU_{2.5}, após a extração do surfactante.

O híbrido MDABCO apresentou área superficial específica de $503\text{m}^2\text{ g}^{-1}$, distribuição unimodal de mesoporos com o máximo em aproximadamente $2,8\text{ nm}$ e volume de poros igual a $0,41\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. A distribuição do tamanho de poros dos híbridos MDABCO e MBDU_{2,5} é mostrada na Figura 59. Observa-se uma maior quantidade de mesoporos para o híbrido MDABCO em relação ao híbrido MBDU_{2,5}.

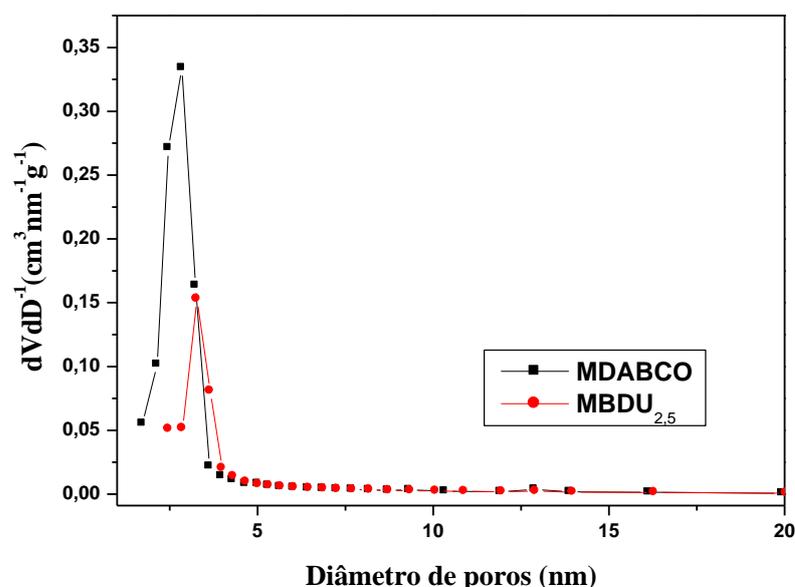


Figura 59: Distribuição do tamanho de poros para os híbridos MDABCO e MBDU após a extração do surfactante, preparados de forma semelhante à sílica MCM-41.

A Tabela XV mostra os valores dos parâmetros estruturais e texturais para os híbridos preparados com os precursores BDU e DABCOSIL, na mesma porcentagem em mol. O híbrido SDABCO foi preparado de forma semelhante à sílica SBA-15.

Tabela XV: Valores dos parâmetros estruturais e texturais das PMOs sintetizadas com a mesma porcentagem em mol dos precursores organossilanos BDU e DABCOSIL.

Híbridos	d_{100}^a (nm)	A_{BET}^b ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_p^c ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	D_p^d (nm)
MBDU _{2,5}	4,1	436	0,24	3,0
MDABCO	5,7	503	0,41	2,8
SDABCO	9,4	610	0,87	5,3

Desvios: ^a = $\pm 0,1$; ^b = ± 7 ; ^c = $\pm 0,01$; ^d = $\pm 0,1$.

d_{100} - espaçamento interplanar; A_{BET} - área superficial específica; V_p - volume de poros (BJH); D_p - diâmetro de poros (BJH).

A partir dos resultados de XRD e das técnicas de adsorção-dessorção de N₂ dos híbridos MDABCO e MBDU_{2.5} observa-se no híbrido sintetizado com a adição do silsesquioxano iônico DABCOSIL maior organização estrutural, distribuição de tamanho de mesoporos mais uniforme e maior volume de poros. Essas diferenças podem ser atribuídas a vários fatores, como o tamanho da cadeia e a presença de cargas nos grupos orgânicos do DABCOSIL (Figura 14), que podem contribuir para uma maior rigidez da cadeia em relação ao grupo orgânico do precursor BDU (Figura 15) na formação de PMOs.^{8,39,40} Já relatado em outros trabalhos, o grupo orgânico em ponte do precursor BDU apresenta comprimento de aproximadamente 1,98 nm,¹⁰² enquanto que o grupo orgânico do silsesquioxano DABCOSIL tem comprimento de aproximadamente 1,43 nm.³⁹ Estudos de PMOs sintetizados com precursores contendo diferentes grupos orgânicos em ponte revelam que a presença de grupos flexíveis pode ser um fator limitante na formação de estruturas mesoporosas ordenadas, onde já se observou diminuição da ordenação estrutural após a retirada do surfactante.^{102,115} Além disso, o silsesquioxano DABCOSIL foi previamente hidrolisado a partir do seu precursor e é solúvel em água, o que pode resultar em diferenças nas taxas de hidrólise e condensação durante o processo sol-gel, que é dependente cineticamente das condições experimentais.^{115,123} Entretanto, apesar desses resultados, não foram observadas evidências de organização estrutural nas imagens obtidas por microscopia de transmissão em 120 kV para a amostra MDABCO.

Para ampliar o estudo sobre a influência das condições de síntese na formação das PMOs foi preparada uma organossílica mesoporosa ordenada do tipo SBA-15, usando-se o precursor orgânico DABCOSIL na mesma porcentagem molar do híbrido MDABCO. O SDABCO foi preparado usando-se autoclave e um agente direcionador de estrutura não iônico, em meio ácido.

A Figura 60 mostra os espectros de absorção no infravermelho do híbrido SDABCO antes e após a retirada do pluronic. Observam-se picos característicos da presença do P-123 entre 2800 e 3050 cm^{-1} e entre 1300 a 1500 cm^{-1} .¹¹³ Outras bandas características da formação da rede de sílica também são observadas para esses materiais e já foram descritas para as amostras de sílica do tipo SBA-15. As bandas na região entre 2800 e 3050 diminuíram de intensidade após a retirada do pluronic, mas ainda aparecem no espectro e podem ser atribuídas não somente a algum um resíduo de pluronic, mas aos grupos orgânicos do DABCOSIL.^{18,39}

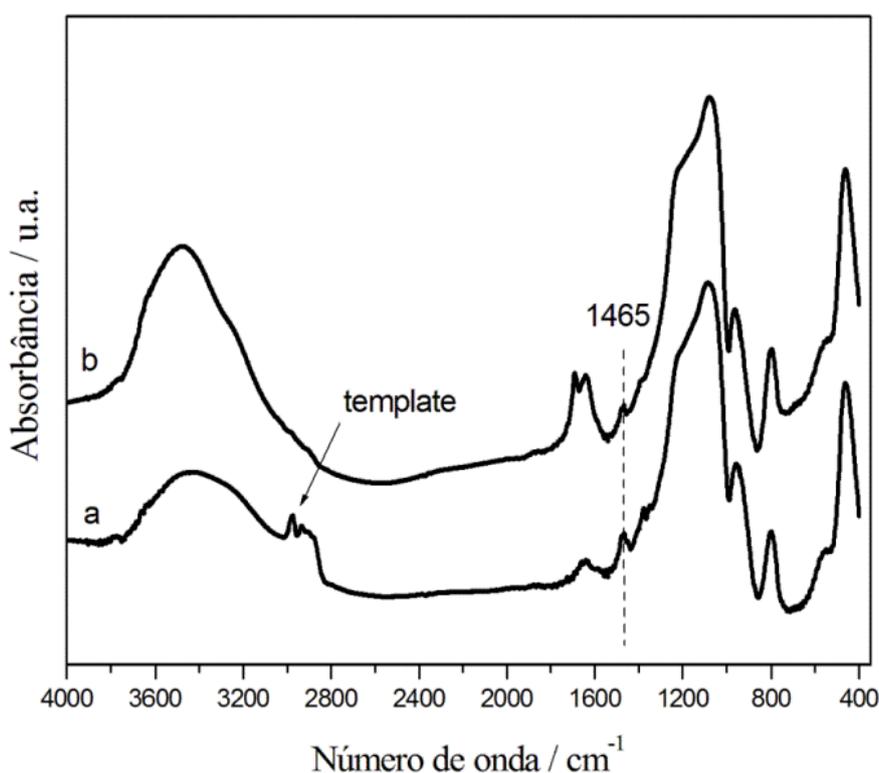


Figura 60: Espectros de absorção no infravermelho do híbrido SDABCO, preparado de forma semelhante à sílica SBA-15: (a) antes da extração do pluronic, (b) após a extração do pluronic.

Os dados de CHN para o híbrido SDABCO, antes e após a extração do pluronic são mostrados na Tabela XVI. A quantidade de grupos orgânicos após a extração do surfactante também foi calculada a partir dos resultados de CHN.

Tabela XVI: Análise elementar de carbono do híbrido preparado de forma semelhante à sílica SBA-15, com o pluronic (SDABCOcs) e após a extração do pluronic (SDABCOss).

Híbridos	Análise elementar ^a / % C m/m	Quantidade de grupos Orgânicos ^b / mmol g ⁻¹
SDABCOcs	17,64	-
SDABCOss	6,94	0,48

^{a, b} = desvio \pm 0,05

O difratograma da amostra SDABCO após a extração do agente direcionador de estrutura é mostrado na Figura 61. Para o híbrido, o valor de 2θ é igual a $0,9^\circ$ e corresponde a um valor de $d_{100} = 9,4$ nm, calculado a partir da Lei de Bragg.²³

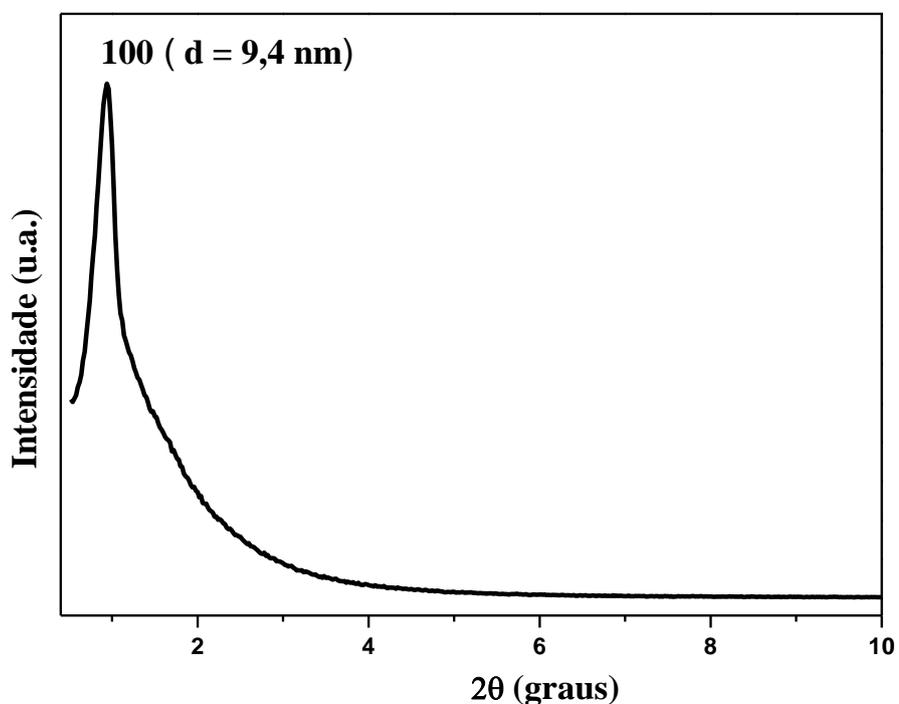


Figura 61: Difratograma do híbrido após a extração do pluronic (SDABCOss).

A Figura 62 mostra a isoterma do SDABCO após a extração do pluronic (P123), classificada pela IUPAC como sendo do tipo IV, com histerese do tipo H1, típica de um material mesoporoso com elevado grau de uniformidade dos poros. A adsorção ocorre via multicamadas seguida de condensação capilar, com o aparecimento do ponto de inflexão a pressões relativas P/P_0 entre 0,6-0,8. O híbrido apresentou elevada área superficial específica ($610,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), distribuição unimodal de mesoporos com máximo em aproximadamente 6,2 nm (Figura 62) e volume de poros de $0,87 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

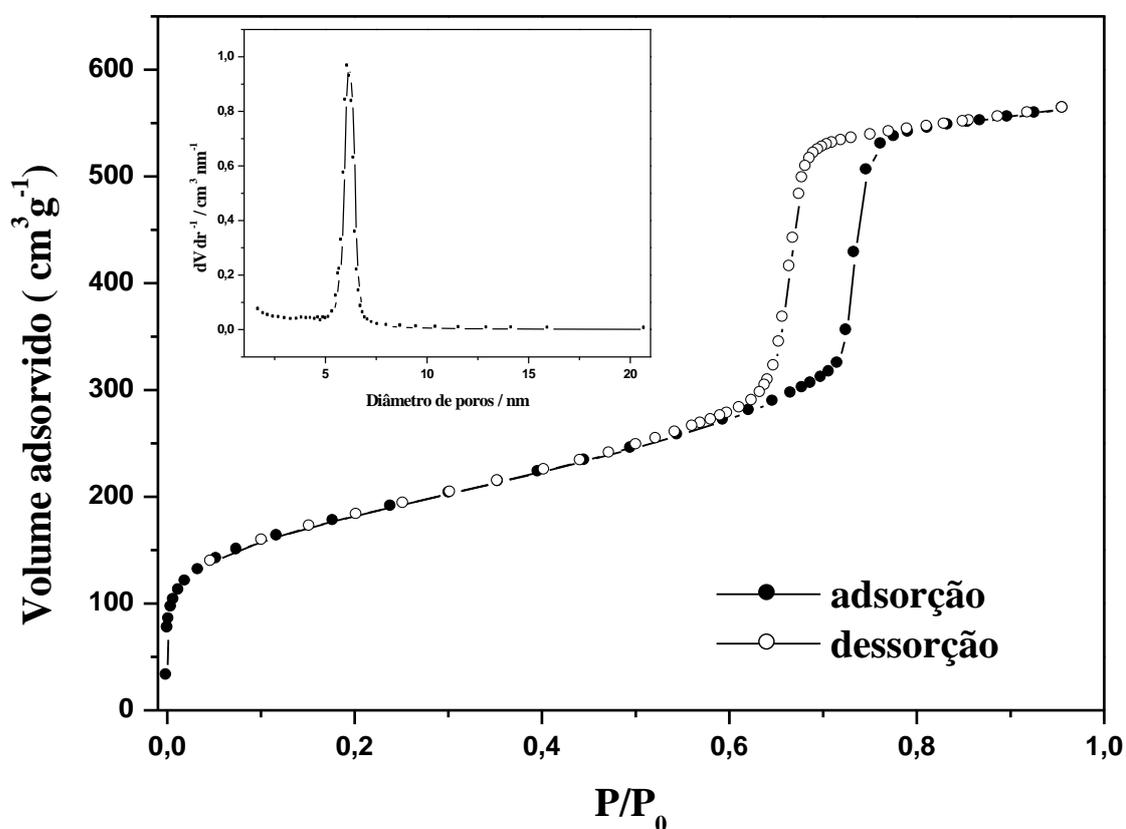


Figura 62: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 e distribuição do diâmetro de poros do híbrido após a extração do pluronic (SDABCOss).

Os valores encontrados para o híbrido SDABCO estão de acordo com dados da literatura para amostras do tipo SBA-15, embora no difratograma não se observem sinais de outros picos de difração indicativos de organização hexagonal.²⁴ Entretanto, a organização hexagonal do híbrido foi confirmada através de TEM.

A partir das imagens de TEM, mostradas na Figura 63(a) e (b), é possível verificar a existência de organização hexagonal na formação da PMO, onde se observam canais cilíndricos ordenados paralelamente.

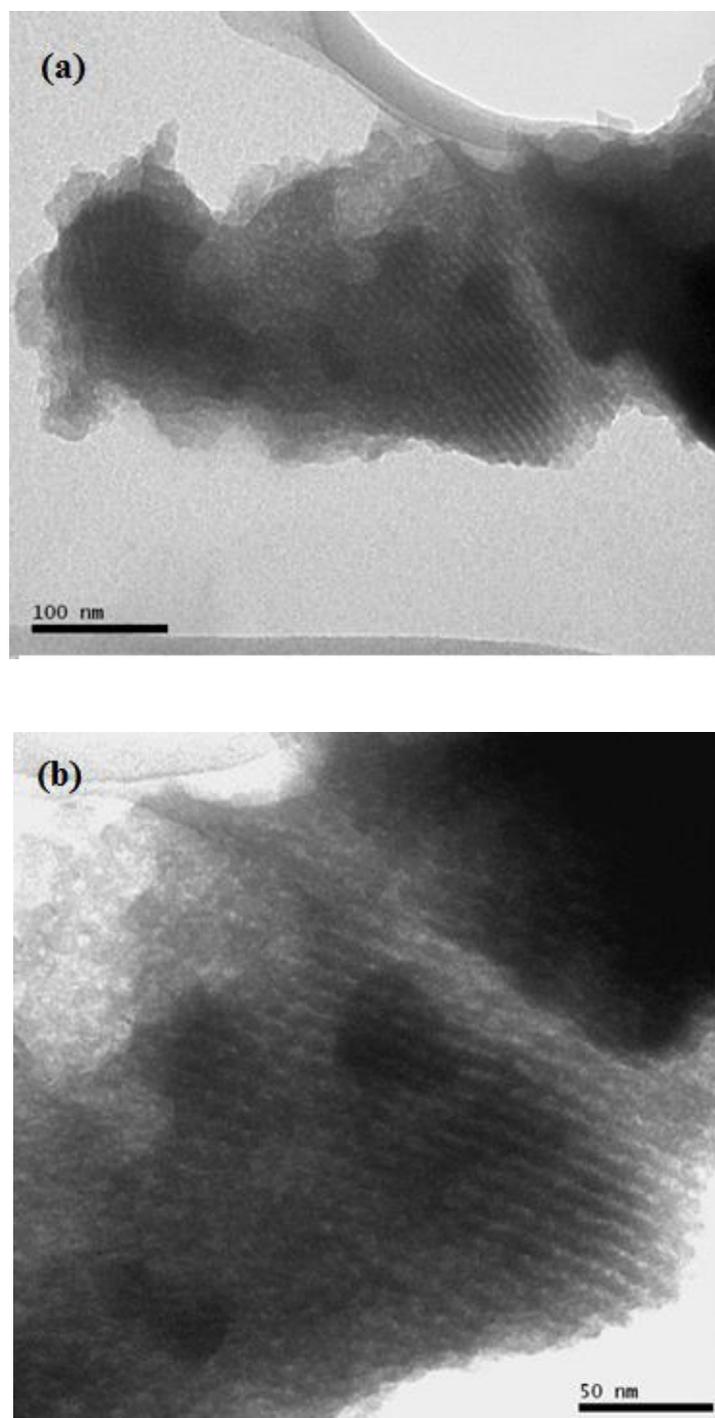


Figura 63: (a) e (b) Micrografias de TEM do híbrido SDABCO após a extração do pluronic, obtidas em 120 kV.

Os resultados dos parâmetros texturais e estruturais são semelhantes àqueles encontrados para a sílica mesoporosa SBA-15, indicando que a incorporação do DABCOSIL ocorreu preservando a estrutura hexagonal, o volume e tamanho de poros.

Maroneze *et al*³² incorporaram o silsesquioxano DABCOSIL em uma sílica mesoporosa do tipo SBA-15 por reação de enxerto e o material foi testado como adsorvente para íons cobre. Após a funcionalização ocorreu um significativo decréscimo da área superficial específica do material ($247 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e no volume total de poros ($0,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), atribuído à presença dos grupos orgânicos provenientes do DABCOSIL dentro dos poros. Entretanto, o híbrido SDABCO, que foi obtido pelo método da co-condensação, apresentou área superficial específica de $610 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,87 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, maiores do que o híbrido obtido por reação de enxerto. Esse fato pode ser explicado pela menor quantidade de grupos orgânicos incorporados no híbrido SDABCO em relação ao sintetizado por Maroneze. Adicionalmente, o elevado valor de área superficial específica, a estreita distribuição de tamanho de poros e o maior volume de poros sugerem que no híbrido SDABCO os grupos orgânicos, além de estarem distribuídos de forma mais homogênea na superfície, podem também ter sido incorporados na rede de sílica (*bulk*). Nesse último caso pode ocorrer então maior acesso aos grupos orgânicos pelos poros, porém eles podem estar menos disponíveis do que no híbrido obtido pelo método de enxerto.

Além do menor número de etapas de síntese, uma das grandes vantagens das PMOs em relação às sílicas mesoporosas funcionalizadas pela técnica de enxerto (*grafting*) é a distribuição dos grupos orgânicos nas paredes dos poros de modo a não afetar o volume e tamanho dos poros.¹¹⁸⁻¹²⁵ Dessa forma, a presença de mesoporos uniformes no híbrido SDABCO possibilita maior acessibilidade de outras espécies nos canais, como nanopartículas e íons metálicos, com possibilidades de aplicações desse material em catálise heterogênea e em processos de adsorção.

Adicionalmente, já observado e relatado anteriormente nesse trabalho para as sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 e SBA-15, mudanças nas condições de síntese, como tipo de agente direcionador de estrutura, pH do meio e tratamento hidrotérmico, podem provocar mudanças nas propriedades estruturais dos materiais. Assim, para os híbridos MDABCO e SDABCO, as diferenças observadas podem ser atribuídas a maior espessura das paredes dos poros no híbrido SDABCO, sintetizado de forma semelhante à sílica SBA-15, que permite uma distribuição mais homogênea dos grupos orgânicos na rede de sílica. Além disso, a ocorrência de interações específicas do grupo orgânico em ponte do precursor com o agente

direcionador de estrutura usado nas sínteses, também pode interferir na formação das PMOs.⁶⁶⁻⁶⁹

Já no caso dos híbridos MBDU_{2,5}, MDABCO, as mudanças estruturais observadas parecem estar diretamente relacionadas a características do precursor orgânico utilizado, como rigidez da cadeia orgânica, presença de cargas no grupo orgânico e solubilidade em água e outros solventes, já relatadas anteriormente.^{34,39,102}

PARTE 4

5.6 HÍBRIDOS CONTENDO O ORGANOSSILANO FLUORESCENTE BT LIGADO QUIMICAMENTE

Um novo organossilano com propriedades fluorescentes denominado de 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila (BT) foi sintetizado pela primeira vez no LNMO.³⁷ Por apresentar em sua estrutura grupos alcóxidos ligados ao silício, o corante fluorescente pode hidrolisar-se e ligar-se covalentemente por condensação juntamente com um precursor inorgânico, para formar matrizes híbridas à base de sílica, aumentando as possibilidades de aplicações.

Foram sintetizados três diferentes materiais híbridos à base de sílica com propriedades fluorescentes. Um xerogel (BTX), em que o corante encontra-se ligado na rede de sílica formando um sólido não ordenado; uma organossilica mesoporosa ordenada (BTC) do tipo SBA-15: obtida pela co-condensação de TEOS e do corante BT e uma sílica mesoporosa ordenada funcionalizada (BTG) obtida por *grafting* (reação de enxerto) do corante BT na superfície de uma sílica do tipo SBA-15, sintetizada nesse trabalho. As propriedades estruturais e o comportamento fotofísico do corante BT nos híbridos foram estudados. Um esquema da rota de síntese desses materiais foi mostrado na parte experimental e está representado na Figura 19.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 64) para os híbridos mostram curvas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, segundo a IUPAC.^{27,36,121} Os híbridos BTC e BTG apresentam uma curva de histerese do tipo H1, representativo de um material com estreita distribuição de poros. Já o híbrido BTX apresenta histerese que pode ser classificada como sendo do tipo IV, característico de uma estrutura mesoporosa com maior distribuição de poros e formas.^{9,27,128}

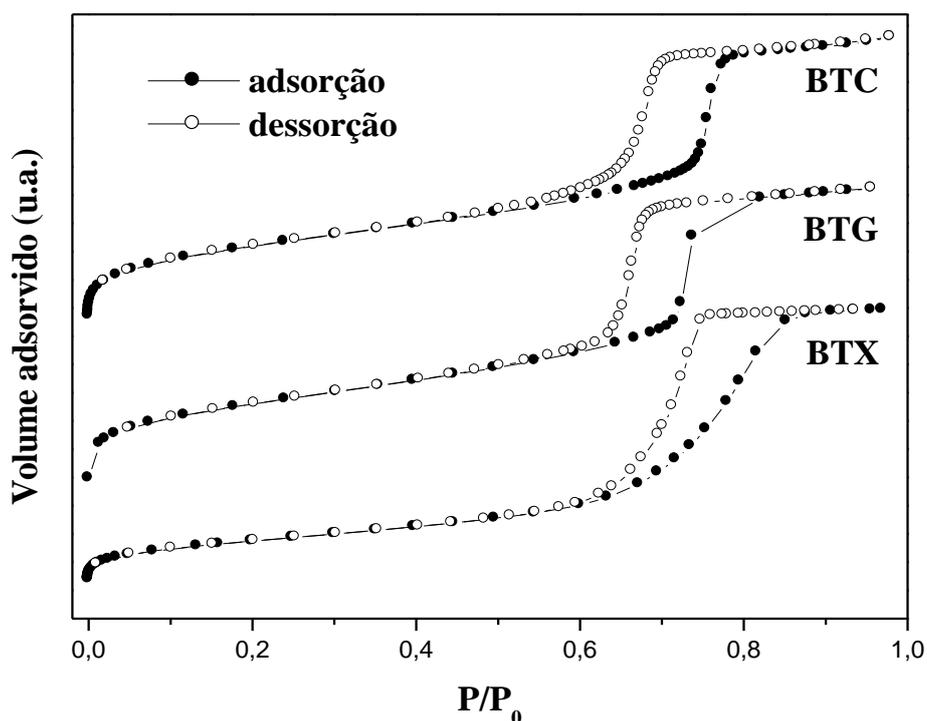


Figura 64: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os híbridos contendo o corante BT, preparados pelo método de enxerto (BTG), co-condensação (BTC) e um xerogel (BTX).

As diferenças observadas nas isotermas são confirmadas pelo gráfico de distribuição de tamanho de poros dos híbridos (Figura 65), observando-se estreita distribuição de mesoporos com máximo em 6,0 nm para os híbridos BTC e BTX. Para o xerogel híbrido BTX tem-se uma distribuição de mesoporos mais alargada, entre 5 e 8 nm. Sabe-se que aos materiais ordenados está associada uma distribuição de tamanho de poros estreito, enquanto que os materiais desordenados exibem poros com uma ampla distribuição de formas e larguras.¹²⁸

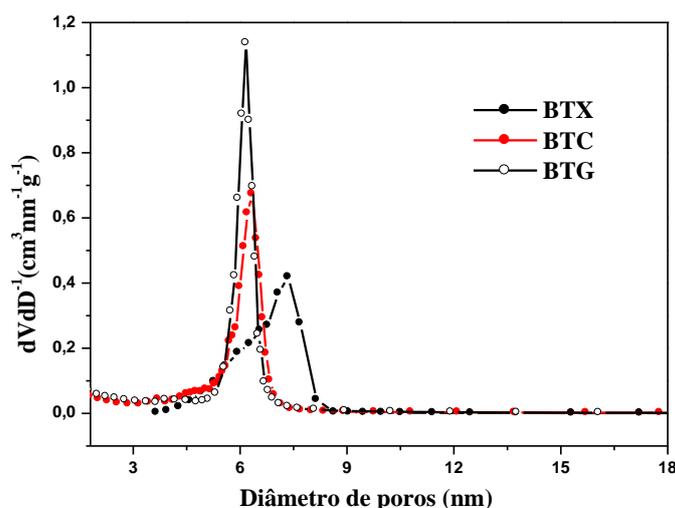


Figura 65: Distribuição do tamanho de poros dos híbridos preparados pelo método de enxerto (BTG), co-condensação (BTX) e um xerogel (BTC).

Na Tabela XVII são mostrados os resultados obtidos da caracterização estrutural e textural dos materiais contendo o corante BT ligado quimicamente e da sílica SBA-15, como comparação.

Tabela XVII: Resultados obtidos da caracterização estrutural e textural dos materiais.

Materiais	$d_{100}(\text{nm})^a$	$A_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1})^b$	$V_p(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})^c$	$D_p(\text{nm})^d$
BTC	10,4	561	0,76	5,4
BTG	9,1	621	0,87	5,3
SBA-15	9,9	606	0,89	5,7
BTX	-	308	0,76	6,6

Desvios: ^a = $\pm 0,1$; ^b = ± 7 ; ^c = $\pm 0,01$; ^d = $\pm 0,1$.

d_{100} - espaçamento interplanar; A_{BET} - área superficial específica; V_p - volume de poros (BJH);

D_p - diâmetro de poros (BJH).

A Tabela XVIII mostra os resultados da análise elementar de carbono dos híbridos. A quantidade de corante adicionada nas sínteses é muito pequena, justificando os valores encontrados para os híbridos BTX e BTG. O elevado teor de carbono para o híbrido BTCcs justifica-se pela presença do agente direcionador de estrutura, o copolímero pluronic. Para o híbrido após a extração do pluronic (BTCss), a porcentagem de carbono é relativamente alta em relação a quantidade de corante que foi adicionada na síntese, indicando provavelmente que o mesmo não foi removido de forma eficiente. A etapa de remoção do agente direcionador de estrutura foi então repetida para essa amostra, mas o valor encontrado ainda está acima do esperado.

Tabela XVIII: Análise elementar de carbono dos híbridos.

Híbridos	Análise elementar ^a / % C m/m
BTX	0,57
BTG	0,62
BTCcs	27,80
BTCss(1)	9,02
BTCss(2)	6,75

^a = desvio \pm 0,05.

(1) primeira extração do pluronic; (2) segunda extração do pluronic.

No difratograma do híbrido BTC (Figura 66), sem o agente direcionador de estrutura, observam-se os picos de difração 100, 110 e 200, típicos de um material com organização hexagonal. O valor de 2θ para o pico 100 é igual a $0,8^\circ$ que corresponde a uma distância interplanar $d_{100}=10,4$ nm e parâmetro de cela unitária $a_0=12$ nm.¹¹¹ A partir da existência dos planos de reflexão característicos de organização hexagonal, pode-se calcular para a organossílica BTC a espessura da parede do poro (W), sendo igual a 6,6 nm. Adicionalmente, os picos de menor intensidade apresentam $d_{110} = 6,1$ nm e $d_{200} = 5,3$ nm, de acordo com a simetria 2D hexagonal P6mm. Os valores por XRD e pela distribuição do tamanho de poros (método BJH) são semelhantes aos encontrados para sílicas do tipo SBA-15 descritas na literatura, confirmando a formação de uma PMO com elevado grau de organização.^{23,24}

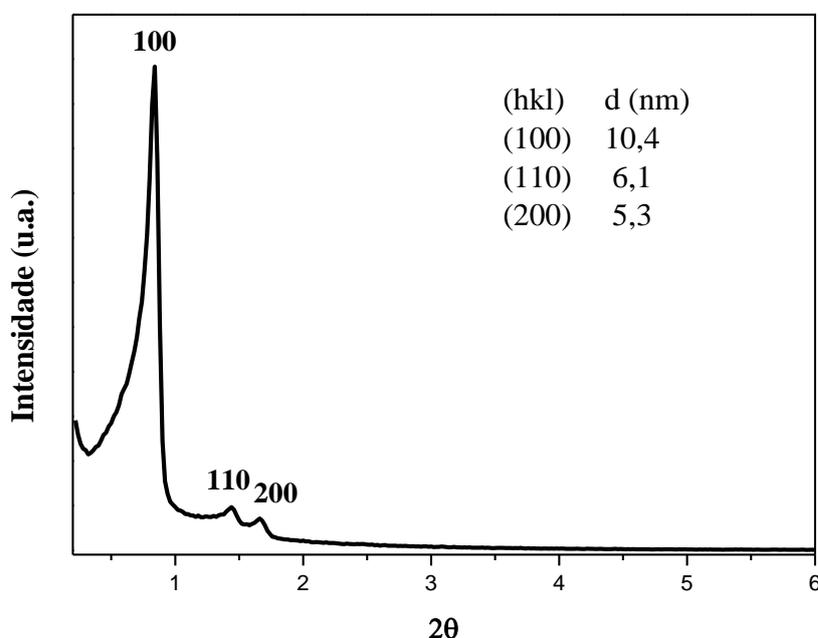


Figura 66: Difratograma do BTC sem o agente direcionador de estrutura.

A organização hexagonal do híbrido BTC também foi observada nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, que mostram a visão lateral dos canais e a estrutura organizada de poros de tamanho uniforme (Figura 67a e 70b).

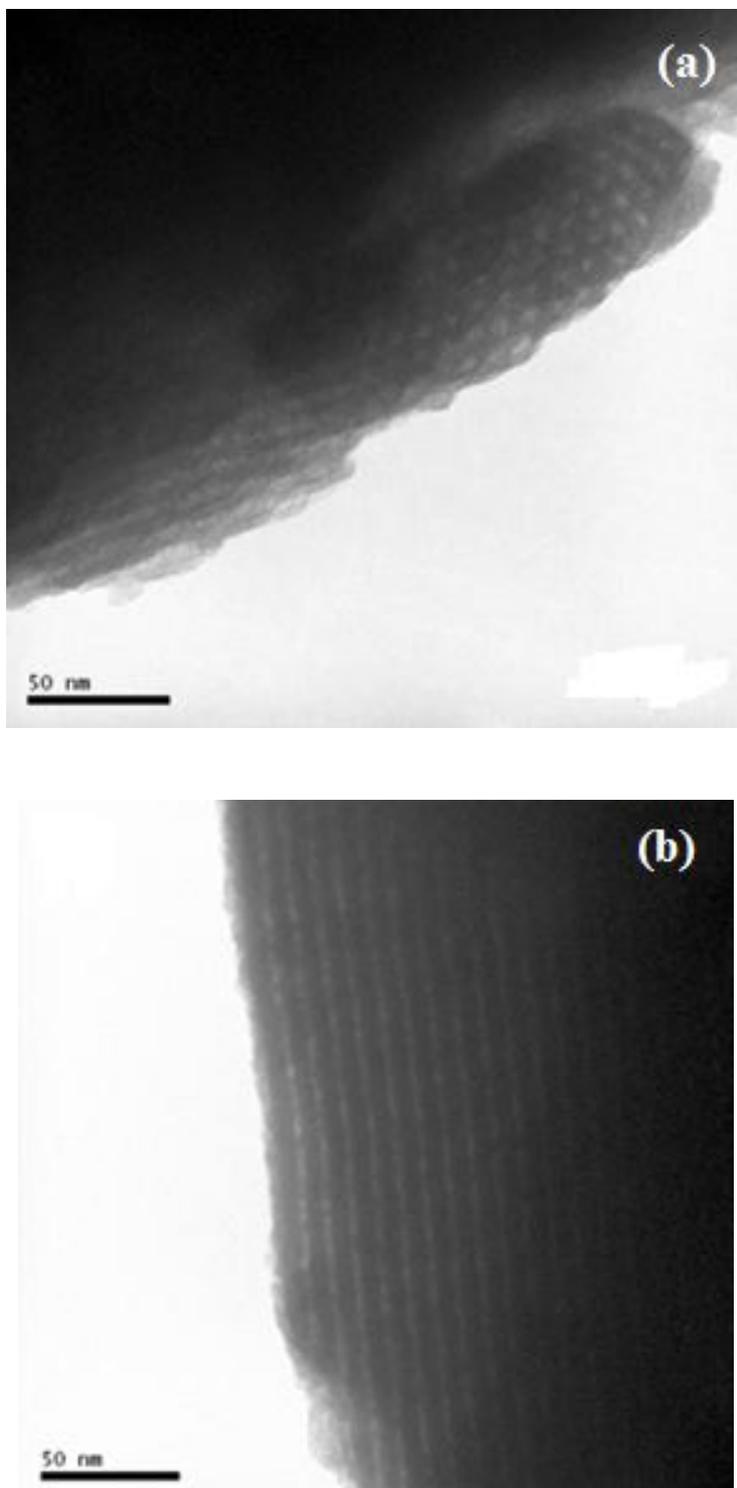


Figura 67: (a) e (b) Micrografias do híbrido BTC, obtidas a 120 kV.

Os espectros de absorção no infravermelho das organossílicas BTC antes e após a segunda extração do pluronic são mostrados na Figura 68. As regiões (I) e (II) nos espectros indicam a presença do pluronic na amostra BTCcs, observando-se também picos de baixa intensidade que são sugestivos de resíduo de pluronic no híbrido após as duas tentativas de extração (BTCss).¹¹³

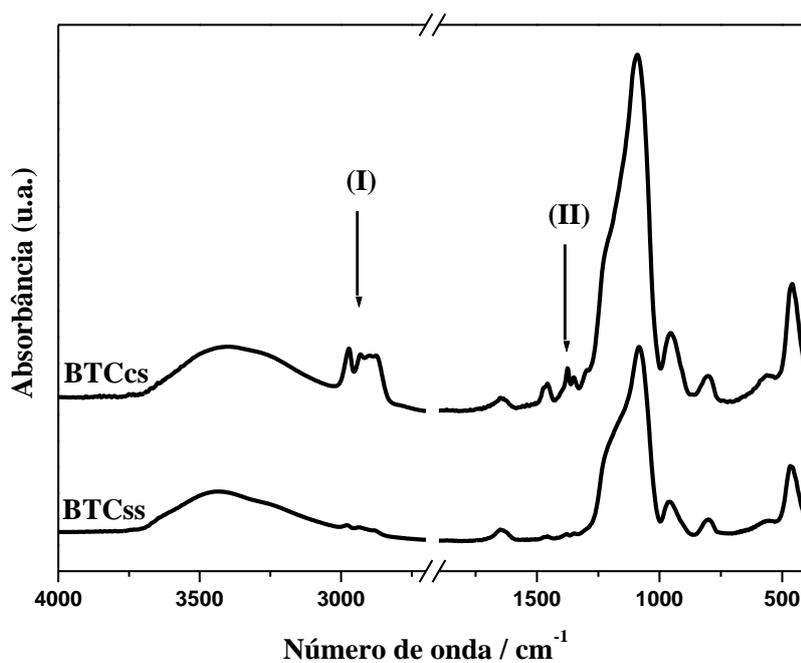


Figura 68: Espectros de absorção no infravermelho do híbrido com o pluronic (BTCcs) e após a segunda tentativa de extração do pluronic (BTCss). As regiões sinalizadas por (I) e (II) indicam bandas características da presença do agente direcionador de estrutura.

O difratograma da sílica SBA-15 funcionalizada (BTG) é mostrado na Figura 69. Para comparação, tem-se o difratograma da sílica SBA-15 antes da funcionalização. Os três picos de difração 100, 110 e 200 da sílica SBA-15 apresentam pequena diminuição de intensidade no híbrido BTG em relação ao SBA-15. A diminuição da organização estrutural pós-funcionalização de sílicas mesoporosas ordenadas é amplamente relatada na literatura.^{32,59,66,76} Entretanto, a variação observada para a sílica BTG não é significativa (Tabela XVII), pois a quantidade de corante BT incorporado na matriz é muito pequena, confirmada por análise elementar (Tabela XVIII). O tamanho dos domínios ordenados foi calculado pela equação de Scherrer,¹²⁹ encontrando-se o valor de aproximadamente 160 nm para o híbrido BTG.

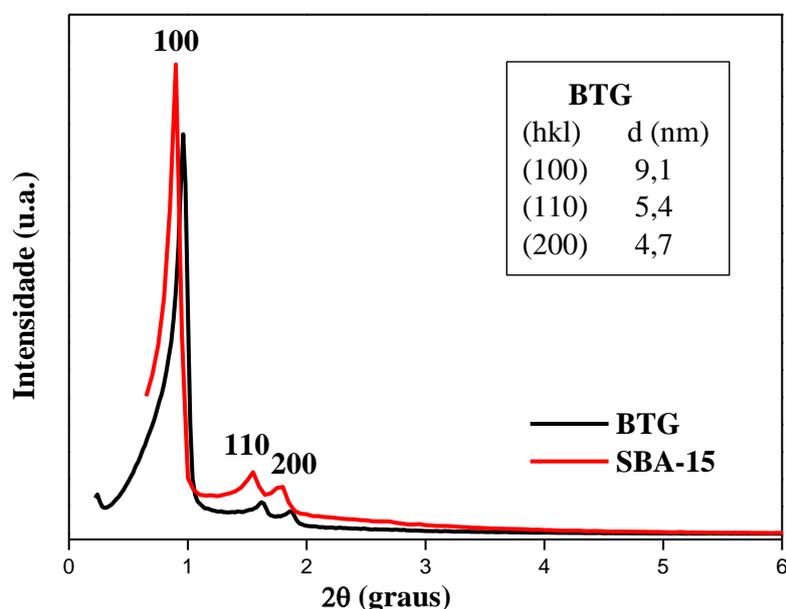


Figura 69: Difratogramas da sílica SBA-15 e do híbrido obtido pelo método de enxerto (BTG).

A organização hexagonal da sílica SBA-15 foi mantida após a funcionalização com o corante BT. A Figura 70 mostra as imagens do híbrido BTG obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, em 120 kV, onde se observa a visão lateral dos canais, indicando que a organização hexagonal do material foi preservada após a funcionalização.

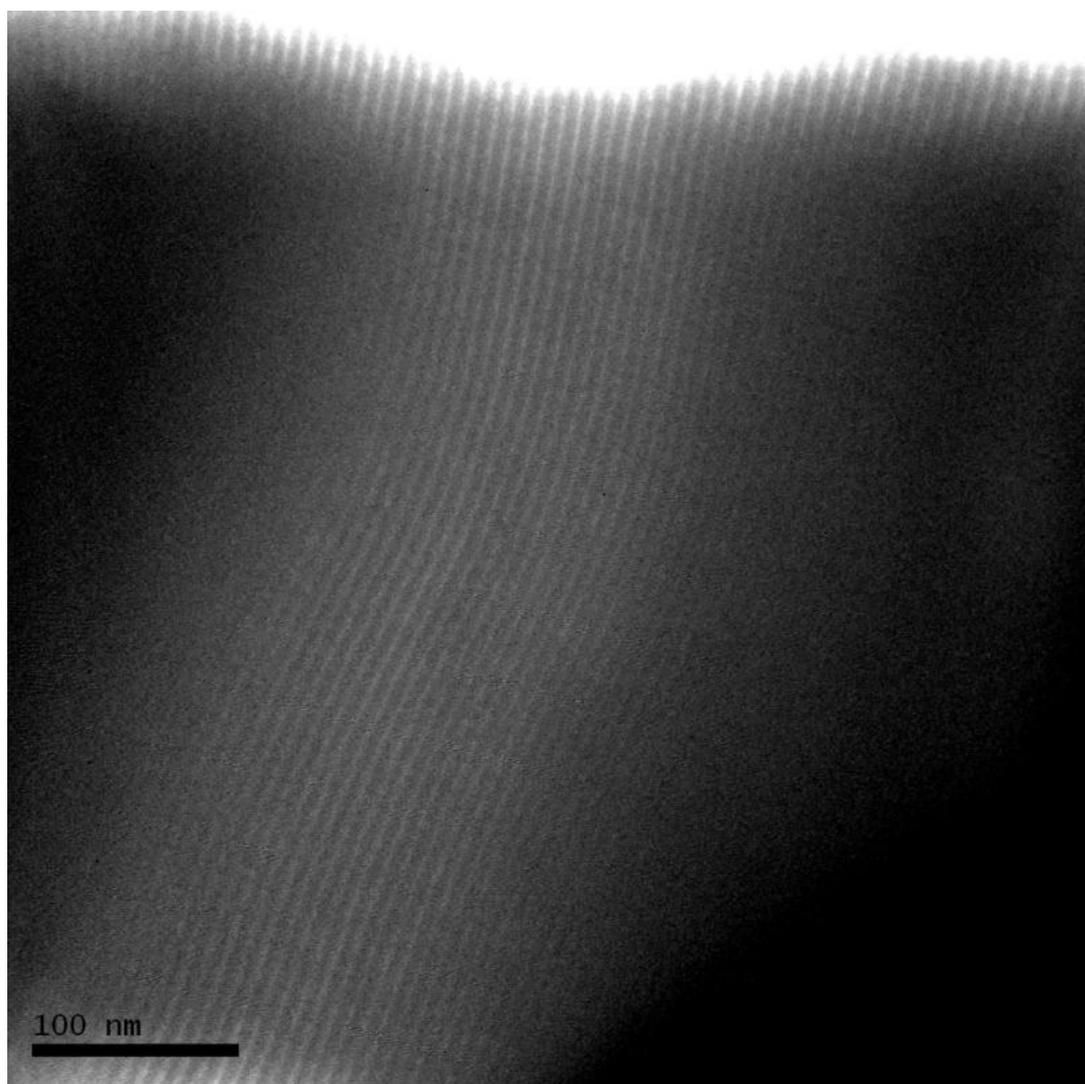


Figura 70: Micrografias de TEM para o híbrido preparado pelo método de enxerto (BTG), obtidas a 120 kV.

A análise morfológica do híbrido BTG foi feita a partir da microscopia eletrônica de varredura. Nas imagens mostradas na Figura 71, observam-se partículas com uniformidade de tamanho e morfologia.

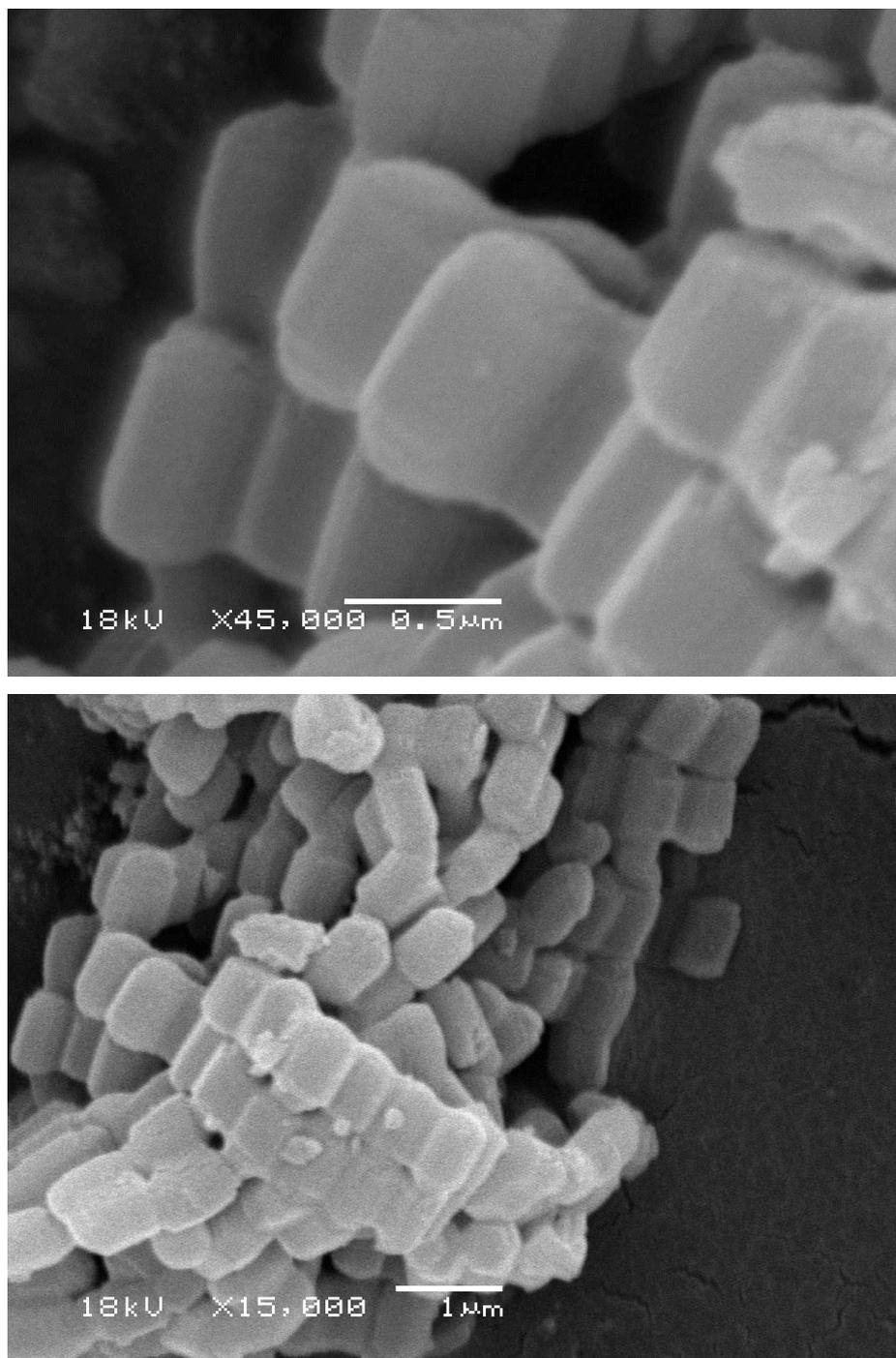


Figura 71: Imagens de SEM do híbrido preparado pelo método de enxerto (BTG).

O estudo fotofísico dos híbridos com o corante BT foi realizado por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis e por medidas de emissão de fluorescência no estado sólido. Os dados estão sumarizados na Tabela XIX.

Tabela XIX: Dados de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência no estado sólido dos híbridos BTX, BTG e BTC, com os respectivos deslocamentos de Stokes.

Híbridos	λ_{\max}^{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
BTX	386	470	84
BTG	381	470	89
BTC	375	476	101

A Figura 72 mostra os espectros normalizados de UV-Vis de refletância difusa, onde se observa uma banda com absorção máxima em torno de 380 nm para todos os híbridos, semelhante aos valores medidos para o corante BT em etanol.³⁷

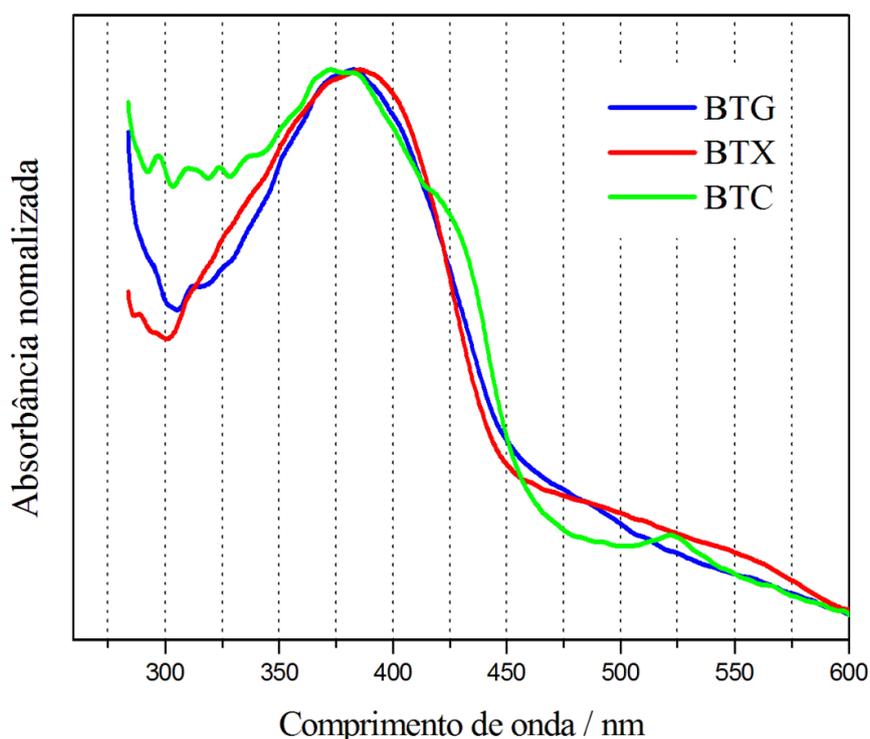


Figura 72: Espectros de absorção na região do UV-Vis com refletância difusa do corante BT nos híbridos BTX, BTC e BTG.

Apesar da concentração do corante nos híbridos ser muito pequena, a alta sensibilidade da técnica de espectroscopia de fluorescência permite a detecção de espécies fluorescentes mesmo em concentrações muito baixas. Os espectros normalizados de emissão de fluorescência dos híbridos com o corante BT foram obtidos usando a absorção máxima como comprimento de onda de excitação (Figura 73). Os espectros mostram a presença de uma única banda situada na região de 470 nm, mais alargada para o híbrido BTC. Os espectros de emissão de fluorescência do corante BT em solventes orgânicos apresentaram resultados similares, com máximos de emissão na média de 470 nm. Estes resultados permitem inferir que a estrutura do corante no estado excitado não é perturbada de forma significativa pela mudança de polaridade e pelas diferenças estruturais da matriz usada como suporte.³⁷ Adicionalmente, no híbrido BTC o máximo de emissão de fluorescência apresentou um deslocamento batocrômico de 7 nm em relação aos híbridos BTX e BTG, resultando em um maior deslocamento de Stokes.

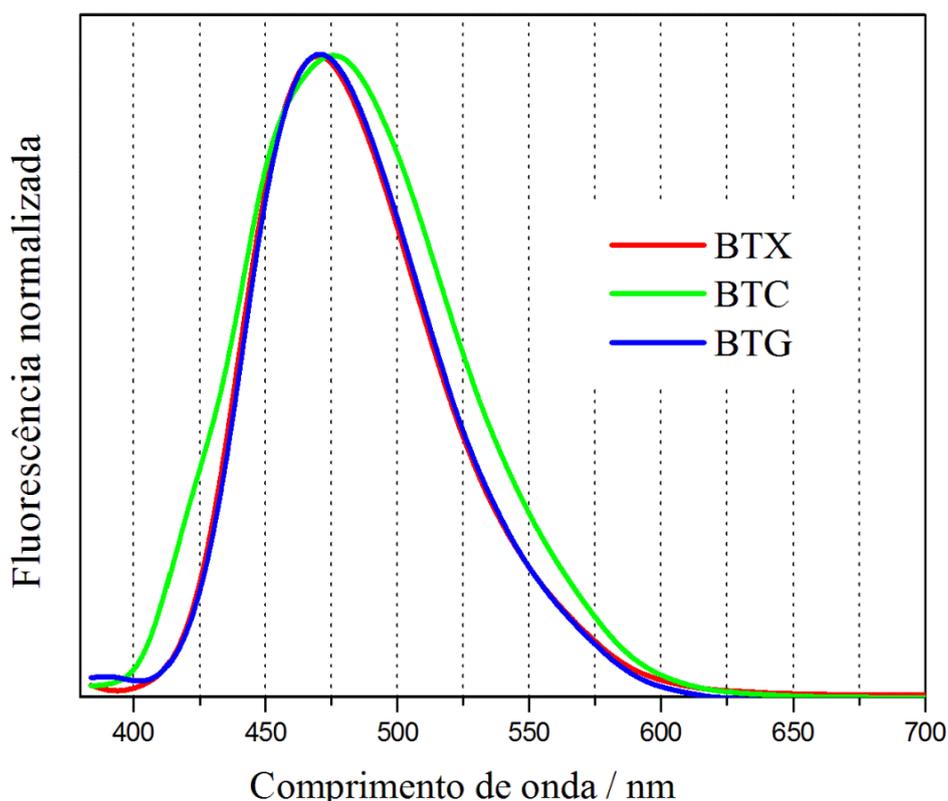


Figura 73: Espectros de emissão de fluorescência no estado sólido do corante BT nos híbridos BTX, BTC e BTG.

A habilidade em formar ligações de hidrogênio intramoleculares¹³⁰ do corante BT (Figura 74), bem como a significativa diferença entre os máximos de absorção e emissão, com deslocamento de Stokes maior que 100 nm para o híbrido BTC, podem sugerir que a emissão de fluorescência ocorre a partir do mecanismo ESIPT.^{37,44,51,84} Entretanto, não foram relatadas mudanças significativas na emissão desse corante em diversos solventes,³⁷ o que pode indicar que a fluorescência não ocorre por ESIPT, pois já é amplamente conhecido que esse mecanismo é fortemente dependente da polaridade de solventes. A presença da carbonila ligada ao nitrogênio (Figura 74) parece reduzir a capacidade “elétron doador” do átomo de nitrogênio, devido a natureza “elétron retirador” do grupo carbonila.³⁷ Dessa forma, a emissão de fluorescência provavelmente não ocorre pelo mecanismo ESIPT e pode ser atribuída a existência de um estado localmente excitado.³⁷

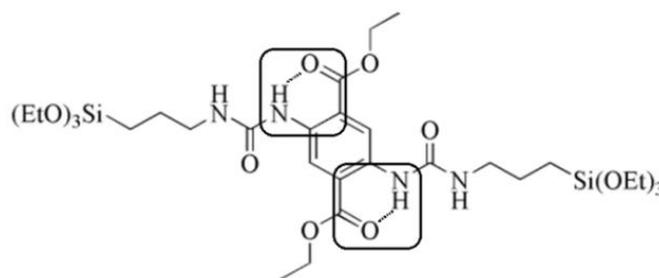


Figura 74: estrutura do corante BT destacando-se as possíveis interações intramoleculares.

Os novos materiais híbridos fluorescentes apresentaram propriedades fotofísicas similares ao corante em etanol, indicando que nos híbridos o corante encontra-se disperso no nível molecular e sua estrutura eletrônica não foi perturbada de forma significativa após sua inserção nas matrizes sólidas.³⁷ Os híbridos BTG e BTC apresentaram maiores áreas superficiais específicas e volume de poros e estrutura organizada de poros do que o BTX, com diâmetros médios na faixa de 6,0 nm, o que possibilita a inserção de espécies químicas como moléculas, íons ou nanopartículas nos poros ou canais. Mudanças nos espectros de emissão de fluorescência podem indicar interações do corante BT com as novas espécies, aumentando as possibilidades de aplicações.⁸¹

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foram desenvolvidas matrizes à base de sílica com propriedades fluorescentes contendo benzazolas dispersas, tema que tem sido objeto de investigação no Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS), em colaboração com o Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO). Adicionalmente, o presente trabalho abriu uma nova linha de pesquisa em nosso laboratório, que tem como foco principal a obtenção de materiais mesoporosos com uniformidade e organização dos poros, aliando a estratégia do uso de precursores organossilanos em ponte e a adição de agentes direcionadores de estrutura. A seguir são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir desses estudos.

Xerogéis híbridos contendo dispersos os corantes fluorescentes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (5-AHBT) e 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (5-AHBI) foram preparados e o comportamento fotofísico desses corantes nos sólidos mostrou-se dependente do heteroátomo e do ambiente químico. A influência da polaridade das matrizes sobre o mecanismo ESIPT foi diferente para cada um desses corantes e por isso maiores estudos sobre o comportamento desses corantes em matrizes sólidas ampliará as possibilidades de aplicações.

As sílicas mesoporosas ordenadas MCM-41 e SBA-15 sintetizadas nesse trabalho apresentaram organização hexagonal, elevadas áreas superficiais específicas, volume de poros na faixa de $0,90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e distribuição unimodal de mesoporos. O tratamento hidrotérmico da sílica MCM-41 sintetizada em autoclave possibilitou obter um material com maior organização estrutural e espessura da parede dos poros, em relação ao material sintetizado sem autoclave. Apesar de pouco explorado na síntese da sílica MCM-41, o uso de autoclave mostrou efeitos positivos em relação à organização estrutural, provavelmente devido a uma maior policondensação da sílica.

NPPd foram suportadas em sílicas mesoporosas ordenadas MCM-41 e SBA-15 e silsesquioxano iônico DABCOSIL em solução aquosa foi usado como agente estabilizante. Foi observada a formação de NPPd nos poros da sílica SBA-15 e este novo material apresentou potenciais aplicações como catalisador heterogêneo em reações de acoplamento Suzuki para o 4-bromotolueno, com conversões em torno de 90%.

A influência sobre a estrutura e porosidade de sílicas mesoporosas ordenadas com o aumento na quantidade do precursor organossilano 1,4-bis (trietoxisililpropilureido)benzeno (BDU) usado nas sínteses de PMOs foi investigada. O aumento de grupos orgânicos provenientes do precursor BDU, que apresenta cadeia relativamente longa e flexível, provocou uma diminuição na organização estrutural e um colapso na formação de mesoporos.

As condições de formação das PMOs também foram investigadas usando-se o silsesquioxano iônico DABCOSIL, que produziu um híbrido com maior organização estrutural e distribuição de tamanho de mesoporos mais uniforme do que a PMO obtida com o precursor BDU. Essas diferenças podem ser atribuídas a vários fatores, como o tamanho da cadeia e a presença de cargas no DABCOSIL, que podem contribuir para uma maior rigidez da cadeia em relação ao grupo orgânico do precursor BDU. A organossilica SDABCO também foi obtida pela co-condensação do silsesquioxano iônico DABCOSIL, usando-se pluronic como agente direcionador de estrutura em meio ácido. O híbrido mostrou valores dos parâmetros texturais e estruturais semelhantes àqueles encontrados para a sílica mesoporosa SBA-15. Esses resultados indicaram que a incorporação do grupo orgânico carregado ocorreu preservando a estrutura hexagonal, o volume e tamanho de poros. Assim, além da vantagem do menor número de etapas de síntese, a distribuição dos grupos orgânicos na rede de sílica não afetou o volume e tamanho dos poros. Essas características devem permitir maior acessibilidade de outras espécies nos canais do híbrido SDABCO, como nanopartículas e íons metálicos, possibilitando futuras aplicações para esse material como catalisador heterogêneo.

Novos materiais híbridos fluorescentes contendo o corante 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila (BT) foram obtidos e apresentaram propriedades fotofísicas similares ao corante em etanol, indicando que o BT encontra-se disperso no nível molecular e sua estrutura eletrônica não foi perturbada de forma significativa após sua inserção nas matrizes sólidas. Adicionalmente, os híbridos BTG e BTC apresentaram organização estrutural hexagonal, altas áreas superficiais específicas e elevado volume de poros. A distribuição uniforme de poros na faixa de 6,0 nm para esses híbridos pode permitir a inserção de espécies químicas como moléculas, íons ou nanopartículas nos poros ou canais, em que mudanças nos espectros de emissão de fluorescência podem indicar interações do corante BT com essas espécies, aumentando as possibilidades de aplicações desses materiais como sondas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mackenzie, J. D.; Bescher, E.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 27, 7.
2. Charpentier, P. A.; Li, X.; Sui, R.; *Langmuir.* **2009**, 25, 3748.
3. Soler-Illia, Galo J. A. A.; Azzaroni, O.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1107.
4. Benvenutti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; *Quim. Nova.* **2009**, 32, 1926.
5. José, N. M.; Prado, L. A. S. A.; *Quim. Nova.* **2005**, 28, 281.
6. Qiao, X.; Yan, B.; *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3232.
7. da Fonseca, M. G.; Silva, C. R.; Airoidi, C.; *Langmuir.* **1999**, 15, 5048.
8. Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova.* **2002**, 25, 835.
9. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press: San Diego, **1990**.
10. Harreld, J. H.; Dunn, B.; Zink, J. I.; *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1511.
11. Boury, B.; Corriu, R.; *Chem. Commun.* **2002**, 795.
12. Keeling-Tucker, T.; Brennan, J. D.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3331.
13. Barboiu, M.; Cerneaux, S.; Van der Lee, A.; Vaughn, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3545.
14. Boury, B.; Ben, F.; Corriu, R.; Delord, P.; Nobili, M.; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 730.
15. Muramatsu, H.; Corriu, R. J. P.; Boury, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 854.
16. Wong, E. M.; Markowitz, M. A.; Qadri, S. B.; Golledge, S. L.; Castner, D. G.; Gaber, B. P.; *Langmuir.* **2002**, 18, 972.
17. Kaneko, Y.; Iyi, N.; Kurashima, K.; Matsumoto, T.; Fujita, T.; Kitamura, K. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3417.
18. Arenas, L. T.; Pinheiro, A. C.; Ferreira, J. D.; Livotto, P. R.; Pereira, V. P.; Gallas, M. R.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 318, 96.
19. Moraes, C. M.; Stoll, G. C.; Pereira, A. S.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 737.
20. Beck, J. S.; Vartulli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
21. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; *Current Opinion in Solid State & Materials Science.* **1996**, 1, 76.

22. Chen, C. H.; Xiao, S. Q.; Davis, M. E.; *Micropor. Mater.* **1995**, 4, 1.
23. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.; *Science.* **1998**, 279, 548.
24. Zhao, D.; Hou, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.
25. Martens, J. A.; Jammaer, J.; Bajpe, S.; Aerts, A. Lorgouilloux, Y.; Kirdchhock, C. E. A.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, 140, 2.
26. Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 27, 207.
27. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Simieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
28. Yu, N.; Ding, Y.; Lo, A-Y.; Huang, S-J.; Wu, P-H.; Liu, C.; Yin, D.; Fu, Z.; Yin, D.; Hung, C-T.; Lei, Z.; Liu, A-B.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, 143, 426.
29. Wang, P.; Luo, X.; Wu, X.; Wei, X.; Zhou, L.; Zheng, X.; *J. Porous Mater.* **2013**, 20, 1.
30. Park, M.; Park, S. S.; Selvaraj, M.; Zhao, D.; Há, C-S.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 124, 76.
31. Saad, R.; Hawari, J.; *J. Porous Mater.* **2013**, 20, 227.
32. Maroneze, C. M.; Magosso, H. A.; Panteleimonov, A. V.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 356, 248.
33. Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611.
34. Li, J.; Qi, T.; Wang, L.; Zhou, Y.; Liu, C.; Zhang, Y.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, 103, 184.
35. Jia, M.; Seifert, A.; Berger, M.; Giegengack, H.; Schulze, S.; Thiel, W. R.; *Chem. Mater.* **2004**, 16, 877.
36. Parambadath, S.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, 141, 94.
37. Pletsch, D.; Santos, F. S.; Rodembusch, F. S.; Stefani, V.; Capmo, L. F.; *New J. Chem.* **2012**, 36, 2506.
38. Liu, A.; Han, S.; Che, H.; Hua, L.; *Langmuir.* **2010**, 26, 3555.
39. Arenas, L. T.; Dias, S. L. P.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; Lucho, A. M. S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 297, 244.
40. Arenas, L. T.; Gay, D. S. F.; Moro, C. C.; Dias, S. L. P.; Azambuja, D. S.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, 112, 273.

41. Nunes, M. R.; Gushikem, Y.; Landers, R.; Dupont, J.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 63, 258.
42. Dogra, S. K.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, 172, 185.
43. Chang, S. M.; Hsueh, K. L.; Huang, B. K.; Wu, J. H.; Liao, C. C.; Lin, K. C.; *Surf. Coatings Technol.* **2006**, 200, 3278.
44. Grando, S. R.; Pessoa, C. M.; Gallas, M. R.; Costa, T. M. H.; Rodembusch, F. S.; Benvenutti, E. V.; *Langmuir*. **2009**, 25, 13219.
45. Valeur, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, New York, **2001**.
46. Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3a. edition, Springer, Baltimore, **2006**.
47. Rodembusch, F. S. *Síntese, caracterização e estudo fotofísico de heterociclos fluorescentes por ESIPT e suas aplicações na preparação de novos materiais*. Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre, **2005**.
48. Costa, T. M. H.; Hoffmann, H. S.; Benvenutti, E. V.; Stefani, V.; Gallas, M. R.; *Opt. Mater.* **2005**, 27, 1819.
49. Rodembusch, F. S.; Campo, L. F.; Leusin, F. P.; Stefani, V.; *J. Lumin.* **2007**, 126, 728.
50. Rodembusch, F. S.; Campo, L. F.; Stefani, V.; Rigacci, A.; *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1537.
51. Campo, L. F.; Sánchez, F.; Stefani, V.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, 178, 26.
52. Chang, S. M.; Tzeng, Y. J.; Wu, S. Y.; Li, K. Y.; Hsueh, K. L.; *Thin Solid Films* **2005**, 477, 38.
53. Shull, R.D. J.; *Nanostruct. Mater.* **1993**, 3, 213.
54. Oliveira, C. P.; Venturini, C. G.; Donida, B.; Poletto, F. S.; Guterres, S. S.; Pohlmann, A. R.; *Soft Matter*. **2013**, 9, 1141.
55. Sing, K. S. W.; Everett, R. H.; Haul, R. A.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniwska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
56. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenutti, E. V.; Jornada, J. A. H. Da.; *J. Non-Cryst. Solids.* **1997**, 220, 195.
57. Nassar, J. E.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *Quím. Nova.* **2002**, 25, 27.
58. Cagnol, F.; Grosso, D.; Sanchez, C.; *Chem. Commun.* **2004**, 1742.
59. Sanchez, C.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L.; *Chem. Mater.* **2008**, 20, 682.

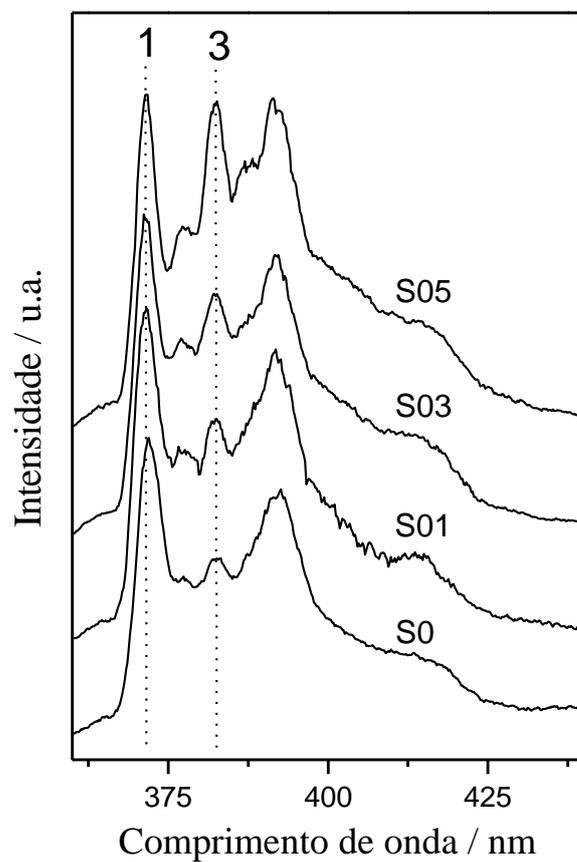
60. Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Béland, F.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M.; *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6592.
61. Boury, B.; Corriu, R. J. P.; *Chemical Record.* **2003**, 3, 120.
62. Striova, J.; Higgins, D. A.; Collinson, M. M.; *Langmuir.* **2005**, 21, 6137.
63. Okamoto, K.; Goto, Y.; Inagaki, S.; *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4136.
64. Arenas, L. T.; Lima, E. C.; dos Santos Jr, A. A.; Vaghetti, J. C. P.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Colloids Surf., A.* **2007**, 297, 240.
65. Fujita, S.; Inagaki, S.; *Chem. Mater.* **2008**, 20, 891.
66. Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216.
67. Gao, C.; Qiu, H.; Zeng, W.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Sakamoto, K.; Chen, Q.; Che, S.; *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3904.
68. Soller-Illia, Galo J. de A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
69. Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F.; *New J. Chem.* **2003**, 27, 73.
70. Ciesla, U.; Schüth, F.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 27, 131.
71. Zhu, W.; Han, Y.; Na, L.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 80, 221.
72. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. K.; Feng, P. Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F. Schüth, F.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
73. Tanev, P.T.; Pinnavaia, T. J.; *Science.* **1995**, 267, 865.
74. Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science.* **1995**, 269, 1242.
75. Ruiz-Hitzky, E.; *Chemical Record.* **2003**, 3, 88.
76. Monge-Marcet, A.; Pleixats, R.; Cattoën, X.; Man, M. W. C.; *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 1544.
77. Luo, Y.; Yang, P.; Lin, J.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, 111, 194.
78. Grudzien, R. M.; Grabicka, B. E.; Jaroniec, M.; *Colloids Surf., A.* **2007**, 300, 235.
79. Kapoor, M. P.; Yang, Q.; Inagaki, S.; *Chem Mat.* **2004**, 16, 1209.
80. Shea, K. J.; Loy, D. A.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3306.
81. Álvaro, M.; Ferrer, B.; Fornés, V.; García, H.; *Chem. Commun.* **2001**, 2546.
82. Gay, D. S. F.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, 34, 189.
83. Santos, F. S.; Descalzo, R. R.; Gonçalves, P. F. B.; Benvenuti, E. V.; Rodembusch, F. S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 10994.

84. Jayabharathi, J.; Thanikachalam, V.; Jayamoorthy, K.; Srinivasan, N.; *Spectrochim. Acta, Part A.* **2013**, 105, 223.
85. Patil, V. S.; Padalkar, V. S.; Abhinav, B. T.; Gupta, V. D.; Sekar, N.; *J Fluoresc.* **2013**, 23, 1019.
86. Gao, F.; Wang, X.; Li, H.; Ye, X.; *Tetrahedron.* **2013**, 69, 5355.
87. Chang, S. M.; Tzeng, Y. J.; Wu, S. Y.; Li, K. Y.; Hsueh, K. L. *Thin Solid Films.* **2005**, 477, 38.
88. Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Gallas, M. R.; Balzaretti, N. M.; Da Jornada, J. A. H.; *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3377.
89. Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Weiyang, L.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y.; *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3669.
90. Menezes, E. W., Nunes, M. R., Arenas, L. T., Garcia, I. T. S., Gushikem, Y., Costa, T. M. H., Benvenutti, E. V.; *J. Solid. State Electrochem.* **2012**, 16, 3703.
91. Peterle, T., Ringler, P., Mayor, M.; *Adv. Func. Mater.* **2009**, 19, 3497.
92. Chang, C. C., Chen, P. H., Chang, C. M.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, 47, 268.
93. Ma, Z., Yu, J., Daí, S.; *Adv. Mater.* **2010**, 22, 261.
94. Ivashchenko, N.; Tertykh, V.; Yanixhpolskil, V.; Khainakov, S.; Dikhtiarenko, A.; *Mat.-wiss.u. Werkstofftech.* **2011**, 42, 64.
95. Zhang, X.; Qu, Z.; Li, X.; Zhao, Q.; Zhang, X.; Quan, X. ; *Mater. Lett.* **2011**, 65, 1892.
96. Medina-Mendoza, A. K.; Cortés-Jácome, M. A.; Toledo-Antonio, J. A.; Angeles-Chávez, C.; López-Salinas, E.; Cuauhtémoc-López, I.; Barrera, M. C.; Escobar, J.; Navarrete, J.; Hernández, I.; *Appl. Catal., B.* **2011**, 106, 14.
97. Wang, P.; Wang, Z.; Li, J.; Bai, Y.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, 116, 400.
98. Zhang, G.; Wang, P.; Wei, X.; *Catal. Lett.* **2013**, 143, 1188.
99. Wang, P.; Luo, X.; Wu, X.; Wei, X.; Zhou, L.; Zheng, X.; *J. Porous. Mater.* **2013**, 20, 1.
100. Fattori, N.; Maroneze, C. M.; da Costa, L. P.; Strauss, M.; Sigoli, F. A.; Mazali, I. O.; Gushikem, Y.; *Langmuir*, 2012, 28, 10281.
101. Rodembusch, F. S.; Leusin, F. P.; Bordignon, L. B., Gallas, M. R., Stefani, V.; *J. Photochem. Photobiol. A.* **2005**, 173, 81.
102. Moreau, J. J. E.; Pichon, B. P.; Man, M. W. C.; Bied, C. Pritzkow, H.; Bantignies, J-L.; Dieudonné, P.; Sauvajol, J-L.; *Angew. Chem.* **2004**, 43, 203.
103. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
104. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.

105. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, 2nd Edition, Academic Press. New York, 1975, pg. 220-234.
106. Bellamy, L. J. *The infrared spectra of complex molecules*, 2nd Edition, Chapman and Hall, New York, 1975, pg. 374-384.
107. Jäger, A.; Stefani, V.; Guterres, S. S.; Pohlmann, A. R.; *Int. J. Pharm.* **2007**, *338*, 297.
108. Wang, R.; Liu, D.; Xu, K.; Li, J.; *J. Photochem. Photobiol. A.* **2009**, *205*, 61.
109. Carturan, S., Quaranta, A., Maggioni, G., Vomiero, A., Ceccato, R., Della Mea, G.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 931.
110. Smeulders, G., Meynen, V., Silvestre-Albero, A., Houthoofd, K., Mertens, M., Silvestre-Albero, J., Martens, J. A., Cool, P.; *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *132*, 1077.
111. Dabadie, T.; Ayrat, A.; Guizard, C.; Cot, L.; Lacan, P.; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1789.
112. Landau, M. V.; Tavor, D.; Regev, O.; Kaliya, M. L.; Herskowitz, M.; *Chem Mat.* **1999**, *11*, 2030.
113. Bérubé, F.; Kaliaguine, S.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *115*, 469.
114. Yin, L. X., Liebscher, J.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.
115. Nunes, C. D.; Vaz, P. D.; Brandão, P.; Rocha, J.; Ferreira, P.; Bion, N.; Calhorda, M. J.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *95*, 104.
116. Hoffmann, H. S.; Stefani, V.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *126*, 97.
117. Xie, Z.; Henderson, E. J.; Dag, Ö.; Wang, W.; Lofgreen, J. E.; Kübel, C.; Scherer, T.; Brodersen, Z-Z G.; Ozin, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5094.
118. Baleizão, C.; Gigante, B.; Das, D.; Álvaro, M.; García, H.; Corma, A.; *J. Catal.* **2004**, *223*, 106.
119. Yang, Y.; Zhang, Y.; Hao, S.; Kan, Q. ; *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *362*, 157.
120. Hankari, S. E.; Motos-Pérez, B.; Hesemann, P.; Bouhaouss, A.; Moreau, J. J. E.; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6948.
121. Parambadath, S.; Rana, V. K.; Moorthy, S.; Chu, S-W.; Park, S-K.; Lee, D.; Sung, G.; Ha, C-S.; *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1208.
122. Ferreira, P.; Nunes, C. D.; Vaz, P. D.; Bion, N.; Brandão, P.; Rocha, J.; *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33*, 163.
123. Jiang, D.; Yang, Q.; Yang, J.; Zhu, G.; Su, W.; Li, C; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6154.
124. Ren, T.; Zhang, X.; Suo, J.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *54*, 139.
125. Jiang, D.; Yang, Q.; Wang, H.; Zhu, G.; Yang, J.; Li, C.; *J. Catal.* **2006**, *239*, 65.
126. Lee, B.; Im, H.; Luo, H.; Hagaman, E. W.; Dai, S.; *Langmuir.* **2005**, *21*, 5372.

127. Kadib, A. E.; Hesemann, P.; Molvinger, K.; Brandner, J.; Biolley, C.; Gaveau, P.; Moreau, J. J. E.; Brunel, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2882.
128. Sing, K. S. W.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76, 3.
129. Cullity, B. D.; *Elements of X-ray Diffraction*, Addison, Wesley, London, **1956**.
130. Pozdnyakov, I. P.; Pigliucci, A.; Tkachenko, N.; Plyusnin, V. F.; Vauthey, E.; Lemmetyinen, H.; *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 449.

8. ANEXOS



AI: Espectros de emissão de fluorescência do pireno impregnado nas amostras de referência (brancos): S0, S01, S03 e S05, com 0 %, 10 %, 30 % e 50 % de DDMS, respectivamente.