

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**SÍNTESE DE SÍLICA MODIFICADA COM LÍQUIDO IÔNICO
ASSISTIDA POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

Autor: Juliana Faccin De Conto Borges

Orientadores: Prof. Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.

Prof. Cesar Costapinto Santana, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

Página reservada para as assinaturas da banca avaliadora.

B732s Borges, Juliana Faccin de Conto
Síntese de sílica modificada com líquido iônico assistida por irradiação micro-ondas / Juliana Faccin de Couto Borges; orientação [de] Profª. Drª. Sílvia Maria Egues Dariva , Profª. Dr. Cesar Costapinto Santana – Aracaju: UNIT, 2015.

100 p. il.: 30 cm

Inclui bibliografia.
Dissertação (Doutorado em Engenharia de Processos)

1. Sílica . 2. Líquido iônico. 3. Micro-ondas. 4. Microscopia-força atômica. 5. Extração- fase sólida. I. Dariva, Sílvia Maria Egues. (orient.). II. Santana, Cesar Costapinto. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 547.057

Ficha catalográfica: Marcos Orestes de Santana Moraes Sampaio CRB/5 1296

*“O saber a gente aprende com os mestres e os livros.
A sabedoria, se aprende é com a vida e os humildes”.*

Cora Coralina

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pela vida que me concedeu, e por ter me dado forças de chegar até aqui.

Ao meu companheiro, amigo e amado Gustavo que sempre está ao meu lado, me ajudando, me aconselhando e me mantendo firme nos momentos difíceis e é por isso que hoje conseguimos concretizar parte do nosso sonho.

A minha mãe Márcia e meu pai Lauri, por serem essas pessoas excepcionais, não tenho palavras para expressar minha gratidão e meu infinito amor por vocês. A minha irmã Flávia pelos momentos inesquecíveis que passamos juntos, pelo companheirismo e pelo amor incondicional que temos uma pela outra.

A toda minha família, avós, tios e primos que amo muito.

A minha orientadora, Professora Silvia Egues, muito obrigada pelo conhecimento repassado, não somente profissionalmente, mas ensinamentos de vida. Tenho imenso orgulho de você, como profissional e como pessoa. Se a vida me permitir espero continuar ao seu lado e enriquecer ainda mais a vida através da sua. Muito obrigada.

Ao meu orientador, Professor Cesar Costapinto Santana, por estar sempre disposto em me ajudar, sem muitas vezes nos momentos em que não sabíamos mais qual rumo tomar. Obrigada pela dedicação e pelo conhecimento repassado.

Aos Professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, que contribuíram direta ou indiretamente na realização desta tese. Em especial ao professor Cláudio Dariva, o qual tenho grande admiração. Ao professor Elton Franceschi, o qual além de professor é um grande amigo.

Ao Professor Sandro da Rocha, por ter me recebido em seu laboratório na Wayne State University em Detroit – MI, para que pudesse realizar parte do meu doutorado. Gostaria também de agradecer aos alunos que lá estavam e foram muito mais que colegas, em especial a Denise e a Juliana que me ajudaram nos experimentos e foram minha família durante o período que lá estivemos.

Aos meus colegas, amigos do LSIMCROM. Em especial gostaria de agradecer a minha irmãzinha de coração Aiála, por sempre discutirmos os experimentos e pelas trocas de conhecimentos que tivemos ao longo destes anos. Aos meus filhotes do coração, aos quais dedico essa tese, e sem eles muitas coisas não teriam acontecido, Marília e Kelvis, amo vocês, obrigada por tudo. Ao Matheus e Nayna que também me ajudaram na realização dos experimentos para que pudesse concluir essa tese. Muito obrigada.

Aos colegas e amigos do NUESC, em especial a Aline, Marcela, Leila, Alexander e Fabiane.

Ao Professor Edilson Benvenuti da UFRGS, a Professora Simoni Plentz Meneghetti da UFAL e ao Professor Alberto Wisniewski Jr da UFS e aos seus respectivos grupos de trabalho pela ajuda na caracterização dos materiais sintetizados neste trabalho.

A CAPES, pelo suporte financeiro. Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa e a Universidade Tiradentes por disponibilizar o espaço para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

SÍNTESE DE SÍLICA MODIFICADA COM LÍQUIDO IÔNICO ASSISTIDA POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Juliana Faccin De Conto Borges

A síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, como a sílica modificada com líquidos iônicos é uma alternativa emergente, devido ao fato da matriz porosa de sílica já ser muito utilizada em várias áreas da química e ciência dos materiais e os líquidos iônicos por possuírem características vantajosas frente a outros compostos orgânicos. Entretanto, a síntese de sílica modificada com líquido iônico necessita de longos tempos de reação. Para superar esse problema, a síntese desses materiais assistida por irradiação micro-ondas vem sendo testada, pois é uma alternativa simples e eficiente, que reduz drasticamente o tempo de reação. Neste trabalho a extração em fase sólida (SPE) foi utilizada para recuperar a anilina, já que esta é encontrada em diversos efluentes industriais. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar sílica modificada com líquido iônico bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio (MIMNTf_2^-) *via* irradiação micro-ondas para aplicar como fase estacionária no processo de extração em fase sólida de anilina de sistema aquoso. Além disso, um estudo de força de interação entre o líquido iônico (MIMNTf_2^-) suportado na superfície da sílica e o grupo NH_2 representante da molécula de anilina foi feito utilizando a microscopia de força atômica (AFM). Observou-se que o tempo de síntese *via* irradiação micro-ondas diminuiu significativamente, as propriedades texturais e a composição química foram melhoradas, quando comparado com a síntese do material por meio de aquecimento convencional. Através da AFM foi possível selecionar os solventes (água e acetonitrila) utilizados na SPE. Ao final do processo de SPE verificou-se que quanto menor a concentração de anilina presente na solução aquosa maior a sua recuperação.

Palavras-chave: Sílica, líquido iônico, micro-ondas, microscopia de força atômica, extração em fase sólida

Abstract of thesis submitted to the Process Engineering Graduate Program of Tiradentes University as part of the requirements for the degree of Doctor of Processes Engineering.

SYNTHESIS OF SILICA MODIFIED WITH IONIC LIQUID ASSISTED BY MICROWAVE IRRADIATION

Juliana Faccin De Conto Borges

The organic-inorganic hybrid materials synthesis as silica modified with ionic liquid is an emergent alternative, because the silica porous matrix is already used in several chemical and materials science field, and the ionic liquids have advantage characteristics compared to other organic compounds. However, the synthesis of silica modified with ionic liquid requires long reaction time. To remedy this problem, the hybrid organic-inorganic materials synthesis can be realized assisted by microwave irradiation because is a simple and efficient process that reduce drastically the reaction time. In this work the SPE was used to recover aniline, because the aniline is found in several industrial effluents. In this sense, the proposal of this work was synthetize silica modified with 1-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid assisted by microwave irradiation to apply as stationary phase in the SPE process to recover aniline from aqueous system. Moreover, an interaction force study between 1-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid (MIMNTf_2^-) supported in silica surface and the NH_2 group, that represent the aniline, was performed by atomic force microscopy (AFM). After synthetize the hybrid organic-inorganic materials assisted by microwave irradiation it was observed that the synthesis time decreased significantly, the textural properties and a chemical composition were improved when compared with conventional synthesis. Through of the AFM it was possible to select the solvents used in the SPE. At the end of SPE process it was found that highest aniline recovery were when the aniline concentration is lower.

Key words: Silica, ionic liquid, microwave, atomic force microscopy, solid phase extraction

Sumário

Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas	xiii
1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivo geral.....	16
1.2 Objetivos específicos.....	16
2. SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA MODIFICADA COM LÍQUIDOS IÔNICOS....	17
2.1. Obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pelo processo sol-gel.....	18
2.2. Etapas do processo sol-gel	20
2.2.1. Gelatinização/Polimerização.....	20
2.2.2. Envelhecimento.....	21
2.2.3. Secagem	21
2.3. Obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pelo método de enxerto	22
2.4 Sílica modificada com líquido iônico (LI).....	24
2.5. Irradiação Micro-ondas	28
2.6 Parte experimental	33
2.6.1 Síntese do material híbrido bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio por método convencional.....	33
2.6.2 Síntese do material híbrido bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio por irradiação micro-ondas	36
2.6.3 Caracterizações	38
2.7 Resultados e Discussão	41
2.7.1 Comparação das propriedades texturais da sílica-CPTMS modificada com cátion do LI (1-metilimidazólio) pelo método convencional (SiCl ₄ /Cv) e por irradiação micro-ondas (SiS-Cl).....	41
2.7.2 Comparação da composição química das sílicas sintetizadas pelo método convencional e por irradiação micro-ondas.	45
3. ESTUDO DA FORÇA DE INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS E GRUPO AMINA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	52
3.1 Parte experimental	57
3.1.1 Modificação química da ponteira com 11-aminoundeciltrietoxissilano (AUTES)..	57
3.1.2 Modificação química do substrato com bis(trifluormetanosulfonila)amida de 1-metilimidazólio.	58

3.1.3 Caracterização do substrato	59
3.1.4 Medidas de força de interação por AFM	60
3.2 Resultados e Discussão	60
3.2.1 Caracterização do substrato	60
3.2.2 Medidas de força de interação por AFM	66
4. RECUPERAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA ANILINA UTILIZANDO A EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	70
4.1 Anilina.....	70
4.2 Extração em fase sólida (SPE).....	71
4.3 Parte experimental	75
4.3.1 Extração em fase sólida (SPE).....	75
4.3.2 Curva de calibração e metodologia de análise da anilina	76
4.4 Resultados e Discussão	77
5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES	82
5.1. Conclusão.....	82
5.2. Sugestões.....	83
6. REFERÊNCIAS.....	84

Índice de Figuras

Figura 1 – Número de publicações e patentes na área de materiais híbridos orgânico-inorgânicos nas últimas décadas.	18
Figura 2 – Esquema da etapa de gelatinização ou polimerização (Adaptado de HIRATSUKA, 1995).	20
Figura 3 – Tipo de secagem utilizado no processo sol-gel.	22
Figura 4 – Diferentes formas de ancoramento do agente ligante silano na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentada; (b) bidentada e (c) tridentada (ARAKAKI e AIROLDI, 1999).	23
Figura 5 – Estrutura química de alguns cátions e ânions que constituem dos líquidos iônicos.	25
Figura 6 - Esquema da síntese de líquido iônico funcionalizado em sílica gel.	26
Figura 7 – Espectro eletromagnético.	28
Figura 8 – Perfil de temperatura do reator aquecido via irradiação micro-ondas (esquerda) e por banho de óleo (direita) (Adaptado de TAYLOR <i>et al.</i> , 2005).	29
Figura 9 – Ilustração do aquecimento seletivo via irradiação micro-ondas.	30
Figura 10 – Representação das etapas de preparo do material híbrido bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio.	35
Figura 11 – Estrutura química do material $SiNTf_2^-/Cv$	35
Figura 12 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das sílicas modificadas com 1-metilimidazólio pelo método convencional e através da irradiação micro-ondas.	42
Figura 13 – Distribuição de tamanhos de poro: (A) mesoporos e (B) microporos.	43
Figura 14 – Imagem da sílica SiS-80/40 Cl^- gelificada no reator micro-ondas.	45
Figura 15 – Espectro de FTIR da sílica modificada com 1-metilimidazólio por método convencional e via irradiação micro-ondas por: (A) 4 h e (B) 2 h.	46
Figura 16 – Espectro de FTIR da sílica modificada com bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio pelo método convencional ($SiNTf_2^-/Cv$) e via irradiação micro-ondas ($SiS-NTf_2^- 2$).	47
Figura 17 – Ilustração do sistema de funcionamento do AFM (Adaptado de JANDT, 2001) 52	
Figura 18 – Exemplo da curva força-distância obtida através do microscópio de força atômica (AFM).	54
Figura 19 – Modificação química na superfície da ponteira e do substrato.	55
Figura 20 – Esquema representativo da modificação da superfície do substrato com CPTMS.	59

Figura 21 – Esquema representativo da modificação da superfície do substrato com 1-metilimidazólio.	59
Figura 22 – Esquema representativo da troca do ânion Cl^- pelo NTf_2^-	59
Figura 23 – Cinética de modificação do substrato com CPTMS.....	61
Figura 24 – Espectro foto-eletrônico de raio-X do substrato modificado com MIMCl^-	63
Figura 25 – Espectro foto-eletrônico de raio-X do substrato modificado com MIMNTf_2^-	64
Figura 26 – Espectro XPS do N; A) MIMCl^- e B) MIMNTf_2^-	65
Figura 27 – Curva de força entre MIM NTf_2^- e NH_2 em ar.	66
Figura 28 – Histograma da força de adesão entre a ponteira modificada com AUTES e o substrato modificado com MIM NTf_2^- medida em meio aquoso.	67
Figura 29 – Curva de força entre a ponteira modificada com AUTES e o substrato modificado com MIM NTf_2^- medida em diferentes solventes orgânicos.	69
Figura 30 – Estrutura química da anilina.	70
Figura 31 - Cartucho empregado na SPE (Adaptado de LANÇAS, 2004).....	72
Figura 32 – Etapas da Extração em Fase Sólida (Adaptado de SU <i>et al.</i> , 2014).....	73
Figura 33 – Estrutura química do material $\text{SiNTf}_2^-/\text{Cv}$	75
Figura 34 – Espectro de varredura no UV-Vis da anilina em solução aquosa e em acetonitrila.	77
Figura 35 – Curvas de calibração da anilina em (A) água e em (B) acetonitrila realizadas no espectrofotômetro de UV-Vis.	78
Figura 36 – Retenção da anilina da solução aquosa no processo de SPE utilizando sílica pura e $\text{SiNTf}_2^-/\text{Cv}$ como fase estacionária concentrações iniciais diferentes.	79
Figura 37 – Percentual de recuperação da anilina utilizando como eluente a acetonitrila.	80

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Condições experimentais utilizada na síntese de sílica com CPTMS <i>via</i> irradiação micro-ondas.....	37
Tabela 2 – Tempo reacional utilizado na síntese de sílica-CPTMS modificada com o cátion do líquido iônico <i>via</i> irradiação micro-ondas.	37
Tabela 3 – Condições experimentais utilizadas na reação de troca do ânion Cl^- pelo NTf_2^-	38
Tabela 4 – Área superficial e volume do poro das sílicas modificadas com 1-metilimidazólio através da irradiação micro-ondas e método convencional.	44
Tabela 5 – Análise elementar das sílicas (SiS) obtidas <i>via</i> irradiação micro-ondas e convencional.	48
Tabela 6– Análise elementar CHN, quantidade de orgânico e íons Cl^- das sílicas modificadas com 1-metilimidazólio através da irradiação micro-ondas e por método convencional.	49
Tabela 7 – Análise elementar CHN das sílicas modificada com bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio sintetizadas utilizando a irradiação micro-ondas e pelo método convencional.....	51
Tabela 8 – Medidas de ângulo de contato com água Mili-Q.	62
Tabela 9 – Percentual de cada elemento químico presente na composição superficial dos substratos modificados com MIMCl^- e MIMNTf_2^- através da análise XPS.	64
Tabela 10 – Concentração da solução de anilina em água e acetonitrila.	76

1. INTRODUÇÃO

A anilina é um composto aromático nitrogenado amplamente utilizado como matéria prima na indústria química e farmacêutica. Existem mais de 150 tipos de produtos derivados de anilina, dentre eles pode-se destacar as tintas, plásticos, pesticidas e corantes (QI *et al.*, 2002). A vasta utilização da anilina na indústria química e farmacêutica gera uma grande quantidade de águas residuais que precisam ser tratadas, pois a anilina afeta negativamente tanto a qualidade ambiental como a saúde humana, devido ao efeito cumulativo no meio ambiente e a alta toxicidade (AL-JOHANI e SALAM, 2011).

Os tratamentos tradicionalmente aplicados à decomposição ou remoção da anilina de águas residuais são a eletrólise (HAN *et al.*, 2006), adsorção (VILLACANAS *et al.*, 2006; LÁSZLÓ, 2005), oxidação (JAGTAP e RAMASWAMY, 2006; GOMES *et al.*, 2005), biodegradação (WANG *et al.*, 2007), entre outros (AL-JOHANI e SALAM, 2011). Contudo, esses processos conseguem remover e decompor a anilina até certa concentração, isso porque a anilina é difícil de ser decomposta completamente (QI *et al.*, 2002). Desta forma, é evidente que após os tratamentos de águas residuais uma determinada quantidade de anilina ainda estará presente e esta concentração precisa ser conhecida, pois existem limitações nas quantidades de anilina que podem ser descartadas no meio ambiente, tanto aquático como no solo.

Desta forma faz-se necessário estabelecer uma metodologia analítica simples, rápida e ambientalmente correta de separação, pré-concentração e determinação de anilina presente nas águas residuais que serão lançadas no corpo receptor. Uma metodologia analítica amplamente utilizada para este fim é a extração líquido-líquido, entretanto essa metodologia não é ambientalmente correta e apresenta custo elevado, pois grandes quantidades de solventes são utilizadas (VOGEL, 2008). Apesar disso, vários autores utilizam esta técnica empregando líquidos iônicos devido às vantagens que estes solventes apresentam como: a não volatilidade, baixa viscosidade relativa, alta condutividade elétrica, estabilidade térmica, entre outras (SUN e ARMSTRONG, 2010; SU *et al.*, 2014).

Uma forma de utilizar os líquidos iônicos em uma metodologia analítica de separação e pré-concentração que, diferentemente da extração líquido-líquido, emprega pequenas quantidades de solvente é immobilizando-os na superfície de uma matriz sólida. Embora immobilizados em substratos, as suas propriedades físicas e químicas são mantidas, ou seja, a sua polaridade, estabilidade térmica, baixa volatilidade, e a capacidade de extração não mudam (SU *et al.*, 2014). E assim estas matrizes sólidas modificadas com líquido iônico podem ser utilizadas como fase estacionária no processo de extração em fase sólida (SPE), já que este método pode substituir a extração líquido-líquido e ainda apresentar vantagens como menor consumo de solventes e tempo experimental reduzido (ALZAGA *et al.*, 2004; ABHILASH, *et al.*, 2007).

A literatura descreve vários trabalhos que utilizam matriz de sílica como suporte de líquidos iônicos (AYATA *et al.*, 2011; CHENG *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2014; SU *et al.*, 2014), porém a maioria destes estudos têm reportado a síntese de sílica modificada com líquido iônico como um processo lento, que leva longos tempos de reação. Para superar esse problema, a síntese desses materiais assistida por irradiação micro-ondas vem sendo testada. A utilização da irradiação micro-ondas em processos de síntese de materiais é uma alternativa simples e eficiente, pois se trata de uma tecnologia limpa, que reduz drasticamente o tempo de reação, aumenta o rendimento e, conseqüentemente, diminui o custo energético do processo (FANTINI *et al.*, 2004).

Após sintetizar sílica modificada com líquido iônico através de uma metodologia simples e eficaz, que reduz o tempo de síntese, antes de testá-la como fase estacionária no processo de extração em fase sólida (SPE), é relevante realizar um estudo de força de interação molecular entre a fase estacionária e o analito, pois através desta medida de força é possível determinar algumas etapas do processo de separação.

A microscopia de força atômica (AFM) é uma das ferramentas utilizadas para medir a força de interação molecular entre grupos orgânicos. Estas interações moleculares podem ser medidas com alta sensibilidade através da aproximação de uma ponteira e de um substrato modificado quimicamente com grupos funcionais. Além disso, esta técnica de microscopia tem sido utilizada para determinar forças de adesão de distintos grupos químicos em solventes orgânicos e aquosos. A partir dos dados das forças de interação medidas entre os grupos funcionais é possível entender e interpretar uma variedade de processos químicos, como por exemplo, os processos de separação (NOY *et al.*, 1997).

Dentro deste contexto, este trabalho visou sintetizar e caracterizar sílica modificada com líquido iônico assistida por irradiação micro-ondas, em seguida determinar a força de interação entre líquido iônico e anilina em diferentes solventes utilizando a microscopia de força atômica e por fim a sílica modifica com líquido iônico no processo de extração da anilina em sistema aquoso por SPE.

1.1 Objetivo geral

Sintetizar sílica modificada com líquido iônico bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio assistido por irradiação micro-ondas para aplicar como fase estacionária para SPE processo de extração da anilina em meio aquoso.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar sílica modificada com líquido iônico bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio através do aquecimento convencional e assistida por irradiação micro-ondas;
- Caracterizar e comparar os materiais sintetizados nas duas metodologias, com relação às propriedades texturais e composição química;
- Realizar um estudo de força de interação entre o líquido iônico suportado na superfície da sílica e o grupo NH_2 da anilina em sistema aquoso e em diferentes solventes orgânicos, utilizando como ferramenta a microscopia de força atômica (AFM);
- Avaliar o desempenho do material sintetizado como fase estacionária no processo de extração em fase sólida (SPE) para recuperação de anilina de sistema aquoso.

2. SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA MODIFICADA COM LÍQUIDOS IÔNICOS

A busca constante por novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras e o aperfeiçoamento de materiais já existentes é um desafio e um dos motivos da evolução técnica e científica na área de ciência de materiais (BENVENUTTI *et. al.*, 2009). A combinação entre óxidos porosos (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) e compostos orgânicos é uma área com enorme potencial e tem recebido crescente interesse nos últimos anos, devido a alta versatilidade e potencialidade destes materiais. A

Figura 1 apresenta um gráfico no qual se verifica um aumento exponencial no número de publicações e patentes na área de materiais híbridos orgânico-inorgânicos nas últimas décadas (KICKELBICK, 2014).

Dentre os numerosos tipos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem-se destacar as nanoestruturas a base de sílica, pois os primeiros trabalhos envolvendo materiais híbridos utilizaram essas nanoestruturas e até hoje se desenvolvem estudos para serem empregados como sensores, catalisadores, adsorventes e fases estacionárias na cromatografia (BOURY e CORRIU, 2000; YUAN *et. al.*, 2009, XIE *et al.*, 2015).

Um dos métodos utilizados para obtenção destes materiais híbridos orgânico-inorgânicos é o processo sol-gel. Este método apresenta várias vantagens quando comparado com os métodos clássicos, a exemplo das reações de *grafting*, pois as propriedades destes materiais como porosidade, conteúdo orgânico e área superficial podem ser controladas através das escolhas das condições experimentais do processo (DE MORAES *et al.*, 2006). A seguir alguns tópicos mais específicos da síntese de materiais híbridos via processo sol-gel serão apresentados.

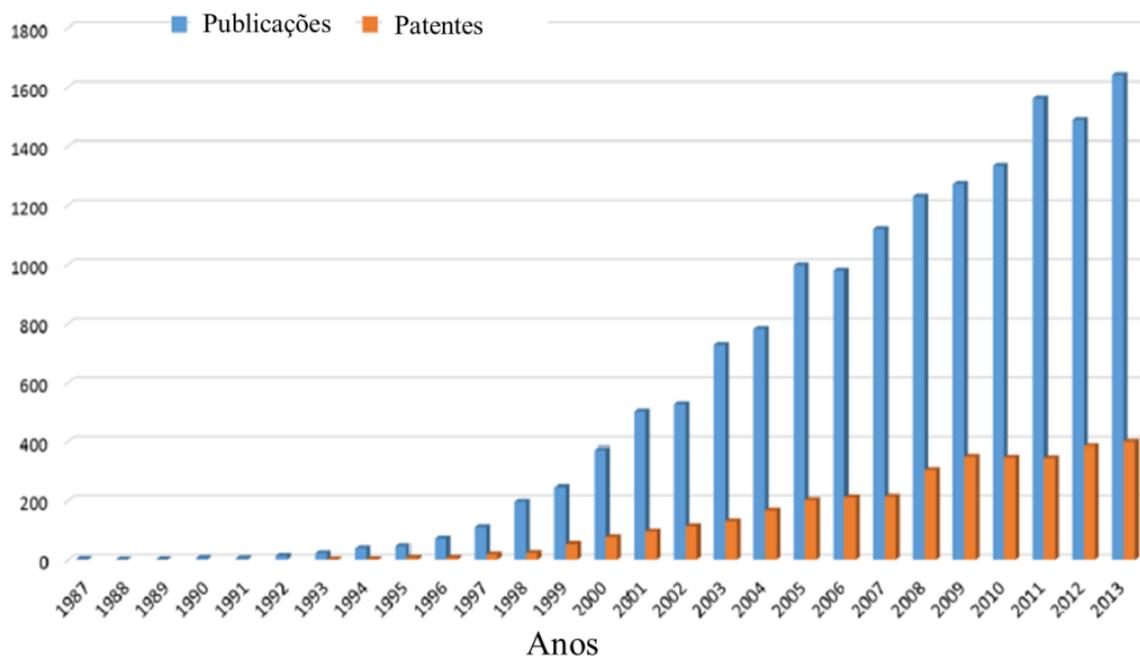


Figura 1 – Número de publicações e patentes na área de materiais híbridos orgânico-inorgânicos nas últimas décadas.

2.1. Obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pelo processo sol-gel

Na década de 80 o primeiro trabalho envolvendo processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos foi publicado por SCHMIDT (1984). O processo sol-gel consiste na transição de um líquido no estado sol (dispersão coloidal) para o estado gel, isto é, o sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais em um líquido e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais, immobilizando a fase líquida nos espaços entre as moléculas (JOSÉ e PRADO, 2005).

Quando se trata da obtenção de sílica pelo processo sol-gel os precursores mais utilizados são os tetraortoalcoxissilanos, sendo os mais comumente usados o tetrametilortosilicato (TMOS) e o tetraetilortosilicato (TEOS), os quais são representados pela fórmula geral $\text{Si}(\text{OR})_4$ (AIROLDI e FARIAS, 2004). Esses precursores passam basicamente por duas reações químicas para obtenção da sílica: a hidrólise e a condensação. Na hidrólise (equação 1) os grupos alcóxidos são substituídos por hidroxilas, ou seja, ocorre a formação de grupos reativos silanóis e em seguida ocorre a policondensação aquosa e

alcoólica do grupo silanol (equação 2a e 2b), conforme apresentado nas reações a seguir (HENCH e WEST, 1990):



Com relação à obtenção do material híbrido orgânico-inorgânico, um grupo orgânico apropriado é inserido na estrutura da sílica simultaneamente com o precursor alcóxido na hidrólise e policondensação, resultando em um material híbrido com uma fase orgânica altamente estável (DE MORAES *et al.*, 2005). O grupo orgânico, além de dar um carácter híbrido ao material, ampliando assim sua possibilidade de uso, em alguns casos pode também determinar a porosidade do material através do tamanho da sua cadeia carbônica (BOURY e CORRIU, 2000).

Apesar do processo sol-gel estar estabelecido há muitos anos, apenas o mecanismo que envolve a etapa de hidrólise é bem conhecido, isso porque o mecanismo da etapa de condensação é muito complexo, devido às reações de condensação serem simultâneas com as reações de hidrólise (ALFAYA e KUBOTA, 2002). Uma forma utilizada para acelerar as reações de hidrólise e condensação, devido aos alcóxidos de silício serem pouco reativos, é a adição de catalisadores no processo sol-gel. Dentre os catalisadores utilizados estão os ácidos (H_3O^+), bases (OH^-) e nucleofílicos (F^- , N-metilimidazol, hexametilfosforamida – HMPA) (HENCH e WEST, 1990).

As etapas de hidrólise e condensação são denominadas de gelatinização/polimerização. Além desta etapa, o processo sol-gel compreende outras duas: o envelhecimento e a secagem. Todas as etapas envolvidas serão detalhadas a seguir.

2.2. Etapas do processo sol-gel

2.2.1. Gelatinização/Polimerização

Na etapa de gelatinização ou polimerização as partículas coloidais se unem a espécies de sílica condensadas, formando uma rede tridimensional infinita. São estas ligações entre partículas ou entre espécies moleculares que irão gerar o gel. Na gelatinização a viscosidade do meio aumenta rapidamente, dificultando a medida precisa do ponto do gel. Ao final do processo obtêm-se um gel rígido, o qual adquire o formato do molde em que foi preparado (HENCH e WEST, 1990).

A Figura 2 apresenta esquematicamente a etapa de gelatinização ou polimerização que ocorre no processo sol-gel.

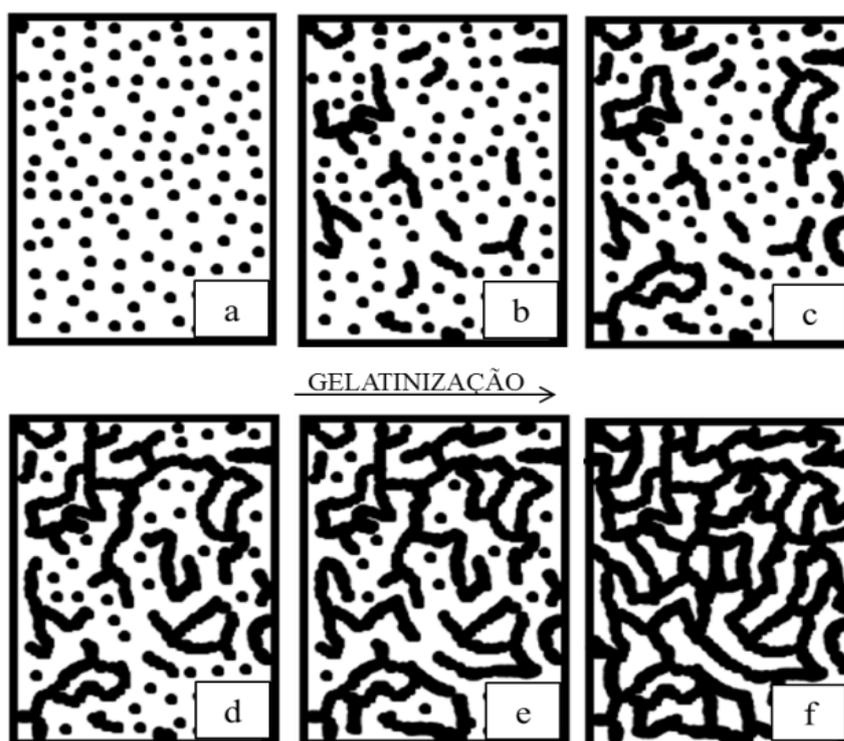


Figura 2 – Esquema da etapa de gelatinização ou polimerização (Adaptado de HIRATSUKA, 1995).

No primeiro momento o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Figura 2a), em seguida essas partículas podem unir-se formando cadeias ramificadas e

tridimensionais (Figura 2b e Figura 2c). Esta rede sólida cresce até ocupar aproximadamente metade do volume total (Figura 2d), é neste momento que a viscosidade tende ao infinito e o sistema atinge o ponto de gel. Este processo de gelatinização pode durar de segundos a meses.

2.2.2. Envelhecimento

A segunda etapa do processo sol-gel é o envelhecimento. Nesta etapa quatro processos podem ocorrer simultaneamente incluindo a policondensação, sinerese, agregação e transformação de fase. Isso significa que no envelhecimento ocorre um aumento na conectividade das redes formadas na condensação, o enrijecimento do gel devido a expulsão do líquido do poro, diminuição da área superficial com aumento do tamanho do poro e por fim a separação de fases (HENCH e WEST, 1990).

Esta etapa é importante, pois a estrutura do poro pode ser controlada, ou seja, dependendo do tempo, temperatura e pH utilizados no envelhecimento pode-se fortalecer a estrutura sem afetar grandemente a estrutura do poro, ou aumentar o tamanho do poro e conseqüentemente reduzir a área superficial do material (HENCH e WEST, 1990; NAKANISHI, 1997).

2.2.3. Secagem

Por fim, o processo sol-gel passa pela etapa de secagem. Esta etapa é constituída de três estágios. Durante o primeiro estágio de secagem a diminuição do volume do gel é igual ao volume do líquido perdido pela evaporação, além disso, a taxa de evaporação por unidade de área superficial é independente do tempo. No estágio 2 o transporte do líquido ocorre através dos filmes superficiais que cobrem parcialmente os poros vazios e o fluxo é direcionado pelo gradiente de forças capilares, fazendo com que a taxa de evaporação diminua em relação ao estágio 1. O terceiro estágio de secagem é atingido quando os poros estão esvaziados e os filmes superficiais rompidos, desta forma a evaporação ocorre somente por evaporação dentro do poro e removido pela difusão de vapor na superfície (HENCH e WEST, 1990).

A secagem do gel pode ser realizada de duas maneiras, por evaporação do solvente, no qual o material resultante é denominado xerogel ou por extração supercrítica, em que o material formado é um aerogel. A Figura 3 ilustra os tipos de secagem no processo sol-gel.

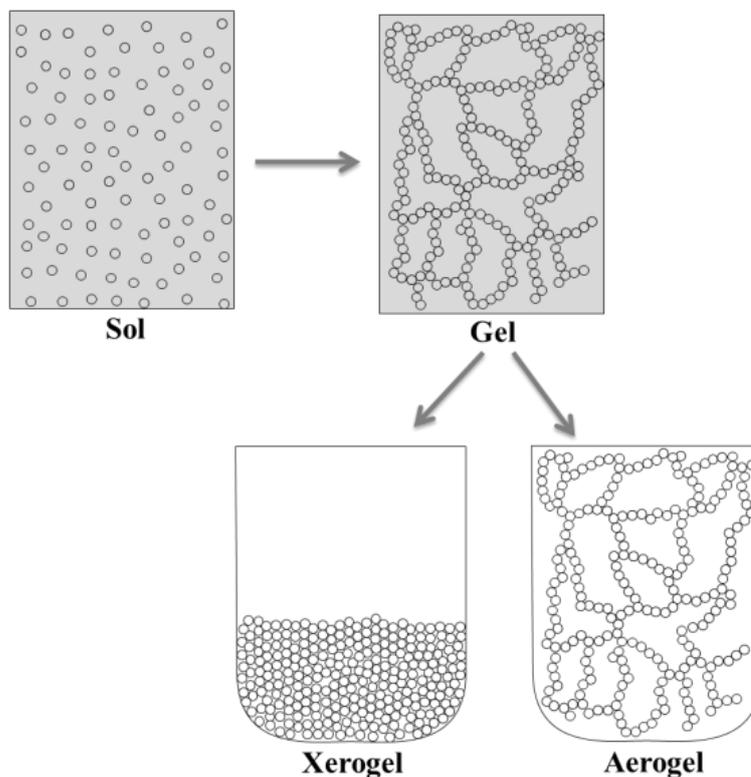


Figura 3 – Tipo de secagem utilizado no processo sol-gel.

2.3. Obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pelo método de enxerto

O método de enxerto é o mais comumente usado na obtenção de materiais híbridos. A sílica é o suporte inorgânico mais utilizado no ancoramento de grupos orgânicos, devido ao fato de apresentar algumas vantagens como: não sofre inchamento e apresenta grande resistência a solventes orgânicos, alta estabilidade térmica, além disso, os grupos superficiais silanóis (Si-OH) presentes na sílica fornecem sítios altamente reativos para modificação em sua superfície. (ARAKARI e AIROLDI, 1999; TAVLARIDES *et al.*, 2008). A modificação da superfície da sílica utilizando o método de enxerto ocorre através da ligação covalente entre os grupos silanóis da sílica e um agente ligante silano. Essa ligação covalente pode

ocorrer de três maneiras distintas, incluindo ligação monodentada, bidentada ou tridentada, como apresenta a Figura 4 (ARAKAKI e AIROLDI, 1999).

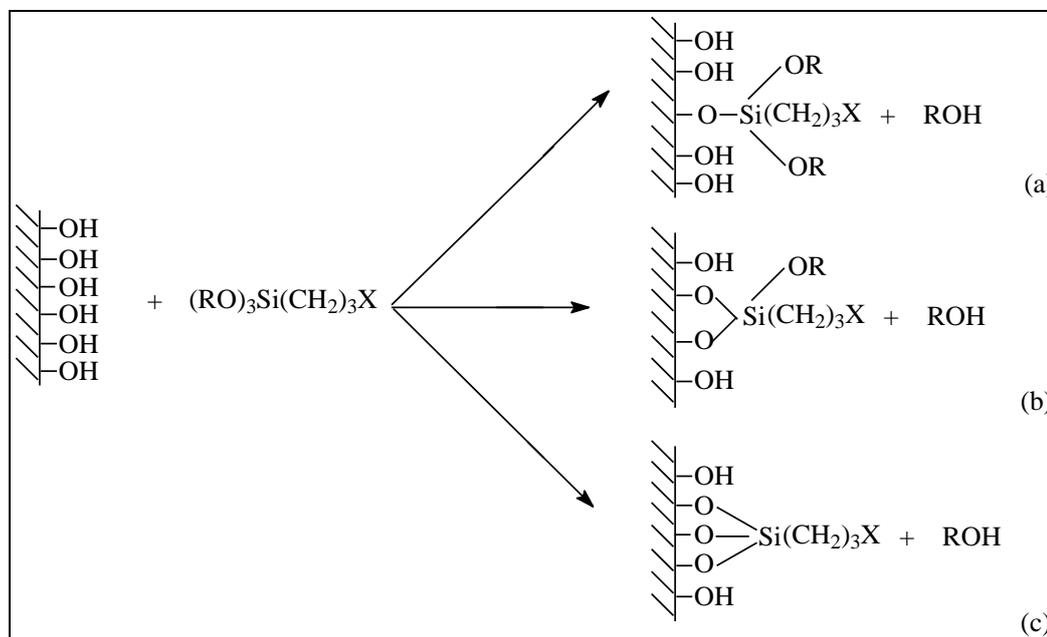


Figura 4 – Diferentes formas de ancoramento do agente ligante silano na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentada; (b) bidentada e (c) tridentada (ARAKAKI e AIROLDI, 1999).

A modificação da superfície da sílica com grupos funcionais organossilanos é comumente utilizada devido ao fato destes compostos terem natureza bifuncional, ou seja, apresentam grupos metilenos ligados ao átomo de silício que reagirá com a superfície da sílica e uma função orgânica reativa no extremo da cadeia para posterior substituição (ARAKAKI e AIROLDI, 1999). Cabe destacar, que no método de enxerto os grupos silanos encontram-se somente na superfície da matriz sólida, isso faz com que as propriedades físicas da matriz sólida não sejam alteradas. Os métodos sol-gel e de enxerto para obtenção de materiais híbridos também podem ser utilizados de forma associada, sendo a matriz da sílica com grupos bifuncionais preparada pelo método sol-gel e posteriormente a adição de outro grupo funcional pelo método de enxerto (MENEZES *et al.*, 2012).

Neste trabalho a síntese do material híbrido orgânico-inorgânico foi realizada através da associação dos dois métodos, sol-gel e enxerto. Isto é, a matriz da sílica contendo

organossilano foi preparada pelo método sol-gel e subsequentemente o método de enxerto foi utilizado para imobilizar o grupo iônico imidazólio, resultando na modificação da matriz de sílica com líquido iônico.

2.4 Sílica modificada com líquido iônico (LI)

A síntese de sílica modificada com líquidos iônicos é uma alternativa emergente, devido ao fato da matriz porosa de sílica já ser muito utilizada em várias áreas da química e ciência dos materiais e o líquido iônico possuir características vantajosas frente a outros compostos orgânicos, como apresentado a seguir.

Os líquidos iônicos (LI's) são sais orgânicos, nos quais seu cátion e ânion podem ser variados. Essa classe de materiais é constituída somente de íons que são líquidos em temperaturas abaixo de 100 °C. Os líquidos iônicos não precisam de um solvente para se dissociar em cátions e ânions, isso os difere dos sais clássicos como NaCl, KBr, que necessitam de solventes para se dissociarem na forma de íons. De forma geral, os cátions dos líquidos iônicos são orgânicos e os ânions podem ser orgânicos ou inorgânicos de diferentes tamanhos (SINGH *et al.*, 2014).

A Figura 5 apresenta alguns cátions e ânions que formam os líquidos iônicos. A variação do cátion e ânions na formação dos LI's podem alterar as propriedades químicas e físicas destes compostos. Um exemplo disso é a solubilidade dos LI's em água, que é afetada tanto pela cadeia alquil do cátion, como pela escolha do ânion. Isto é, o aumento da cadeia alquil do cátion diminui a solubilidade em água, tornando o líquido iônico (LI) mais hidrofóbico. Com relação aos ânions, sabe-se que sais de imidazólio com ânions acetato, haletos e nitratos são miscíveis em água, já os ânios fluorados como: PF₆, BF₄ e NTf₂⁻ são imiscíveis em água. LI's formados por cátions imidazólio e ânion CF₃SO₃ podem ser totalmente miscíveis ou imiscíveis dependendo dos substituintes no cátion (BRENNECKE e MAGINN, 2001).

Além da possibilidade de variação dos cátions e ânions formadores de LI's, o interesse atual por esses compostos é motivado por algumas propriedades únicas, tais como: baixa viscosidade relativa, baixa pressão de vapor, são líquidos a temperatura ambiente e permanecem nesse estado até elevadas temperaturas (200 – 300 °C), possuem ampla

estabilidade química e eletroquímica, boa condutividade elétrica e alta mobilidade iônica (WANG *et al.*, 2009).

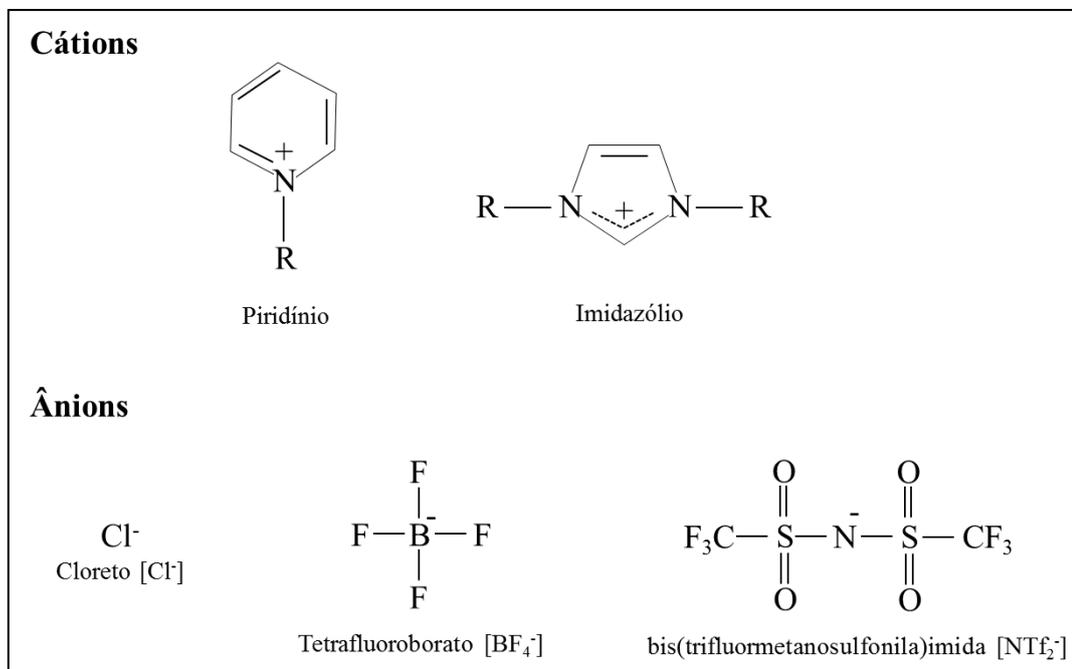


Figura 5 – Estrutura química de alguns cátions e ânions que constituem dos líquidos iônicos.

Devido a essas vantagens, os LI's estão sendo utilizados em muitas aplicações como: catálise, separação, eletroquímica, células combustíveis, super-capacitores, célula solar, etc. Contudo, os LI's apresentam limitações em algumas aplicações pela necessidade de estarem imobilizados em um suporte sólido. Este fato faz com que a modificação de suportes sólidos com líquidos iônicos surjam como uma nova alternativa (VERMA *et al.*, 2014).

A junção de materiais porosos modificados com líquidos iônicos tem atraído atenção na área de química e ciências dos materiais, devido ao interesse da aplicação destes materiais comercialmente, por exemplo, em nano-eletrônicos, detectores químicos, imobilização de biomoléculas (VERMA *et al.*, 2014), na catálise heterogênea (XUN *et al.*, 2014) e nos processos de separação, foco deste trabalho, pois podem apresentar interações hidrofóbicas, π - π , eletrostáticas, pontes de hidrogênio, dipolar e troca iônica (SUN *et al.*, 2014).

Recentemente, inúmeros trabalhos foram e estão sendo publicados na área de síntese de sílica modificada com líquidos iônicos. FANG *et al.* (2010), realizaram a funcionalização da sílica gel através do processo de enxerto (Figura 6). Primeiramente o N-metilimidazólio foi misturado com o agente ligante silano (3-cloropropiltriétoxissilano) em um balão de fundo redondo, e deixado em agitação com refluxo por 48 h. Posteriormente dissolveu-se potássio hexafluorofosfato (KPF_6) em acetonitrila e adicionou-se lentamente a solução, ocorrendo a reação de troca aniônica. O composto obtido foi colocado em contato com a sílica gel e deixado em refluxo e agitação por 24h. O produto da reação foi recuperado por filtração e lavado com éter, acetonitrila e água deionizada, e seco em uma estufa a vácuo a 80°C por 8h.

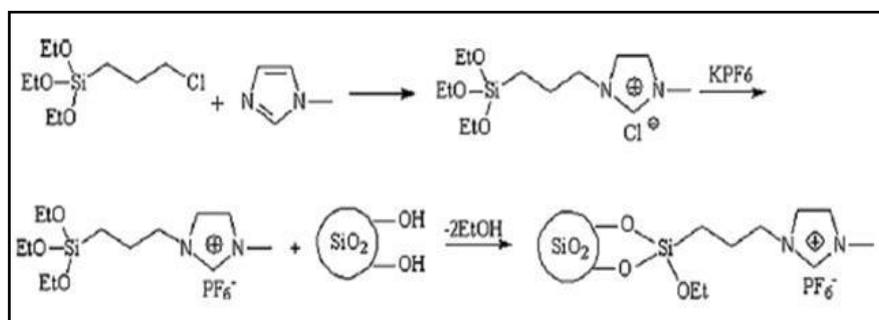


Figura 6 - Esquema da síntese de líquido iônico funcionalizado em sílica gel.

No trabalho de ZHANG e ROW (2014) a metodologia utilizada na modificação da sílica com LI foi o método de enxerto. Primeiramente, foi realizada a reação entre o organossilano (grupo ligante) e cátion do líquido iônico na presença de tolueno seco em temperatura de refluxo por 24 h. Em seguida, o composto formado foi enxertado na superfície da sílica. Essa reação também foi realizada em meio com tolueno em temperatura de refluxo por 24 h. Ao final das reações obteve-se um material híbrido orgânico-inorgânico em que o grupo orgânico encontra-se covalentemente ligado à superfície da sílica.

O procedimento de síntese descrito no trabalho SADEGHI e MOGHADDAM (2014) foi similar ao relatado anteriormente, entretanto a reação entre o grupo ligante (3-cloropropiltrimetoxissilano) e o cátion do LI (N-metilimidazólio) foi realizada em temperatura de refluxo por 48 h. Com o intuito de trocar o ânion cloreto (Cl^-) formado após a reação do ligante como o cátion do LI, uma segunda etapa foi realizada antes do ancoramento na superfície da sílica, o sal KPF_6 sendo dissolvido em acetonitrila e adicionado no sistema. Para

ocorrer a troca do substituinte a reação se prolongou por 26 h. Subsequente a essas etapas a sílica gel foi dispersa em acetonitrila e misturada à reação que foi mantida em refluxo por mais 24 h.

CHENG *et al.*, 2014 também utilizaram o método de enxerto na funcionalização da sílica com LI. Em seu trabalho inicialmente a sílica foi modificada com grupo ligante 3-aminopropiltrimetoxissilano. A reação ocorreu em tolueno seco por 24 h a 110 °C. A amostra obtida foi lavada e seca. Após, a aminopropil sílica gel foi colocada em um frasco contendo o LI [DnBIM][PF₆] dissolvido em tolueno, essa mistura foi agitada por 24 h a 115 °C. O material sintetizado foi empregado como fase estacionária no processo de extração em fase sólida.

A modificação da sílica com grupo ligante e posterior ancoramento do líquido iônico foi realizado também por SUN *et al.*, (2014 (1)). Porém os tempos de reação descritos neste trabalho foram maiores que os utilizados por CHENG *et al.*, (2014). Na reação de modificação da sílica com o ligante 3-cloropropiltrimetoxissilano, o tempo reacional foi de 54 h em condições de refluxo. E na segunda etapa, referente ao ancoramento do LI, o cátion utilizado foi o N-metilimidazólio e a reação foi refluxada por 43 h. Em outro trabalho SUN *et al.*, (2014), também realizaram a modificação da sílica com LI conforme já descrito, porém os tempos reacionais neste segundo trabalho foram de 36 h na modificação com o grupo ligante e 24 h na funcionalização com líquido iônico. Neste caso o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e o 1,1-(1,6-hexanedil)bis(1-vinilimidazólio) dibromida foram utilizados como agente ligante e cátion do líquido iônico, respectivamente.

DE CONTO *et al.* (2014) sintetizaram um material híbrido orgânico-inorgânico baseado na modificação da sílica com líquido iônico. Diferentemente dos trabalhos já citados, os autores realizaram a primeira etapa através do processo sol-gel, ou seja, o grupo ligante (3-cloropropiltrimetoxissilano) foi adicionado juntamente com o precursor tetraetilortosilicato no preparo do gel. A formação completa do xerogel levou aproximadamente 12 dias. O xerogel obtido foi macerado, lavado e seco. Subsequentemente, este material foi modificado com o íon piridínio (cátion do líquido iônico) pelo método de enxerto. O íon piridínio foi dissolvido em tolueno seco e misturado com a sílica modificada com o grupo silano, em seguida a mistura foi deixada em refluxo por 24 h. Ao final do processo obteve-se um material híbrido com grupos orgânicos na estrutura global da sílica e não somente na superfície.

Como se pode observar nos trabalhos anteriormente citados, a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos envolvendo modificação de sílica com líquidos iônicos requer altas temperaturas e principalmente longos tempos reacionais, levando dias para a obtenção do material. Diante deste cenário, novas rotas de síntese e funcionalização de matrizes sólidas vêm sendo estudadas com o intuito de reduzir o tempo de preparo.

Uma das tecnologias que tem ganhado destaque é a síntese assistida por irradiação micro-ondas (MO), uma vez que se apresenta como alternativa ao aquecimento convencional feito por elétricos ou por imersão. O aquecimento utilizando MO acelera o tempo reacional, aumenta o rendimento e a seletividade das reações, e frequentemente simplifica o esforço experimental. A seguir será apresentado um breve panorama sobre os estudos que estão sendo desenvolvidos nesta área.

2.5. Irradiação Micro-ondas

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes que ocorrem na área de transição entre a radiação infravermelho e as ondas de radiofrequência, como mostra a Figura 7. As bandas de frequência da radiação micro-ondas são entre 0,3 e 300 GHz e comprimentos de onda variando entre 0,001 e 1 m (STUERGA e DELMOTTE, 2002).

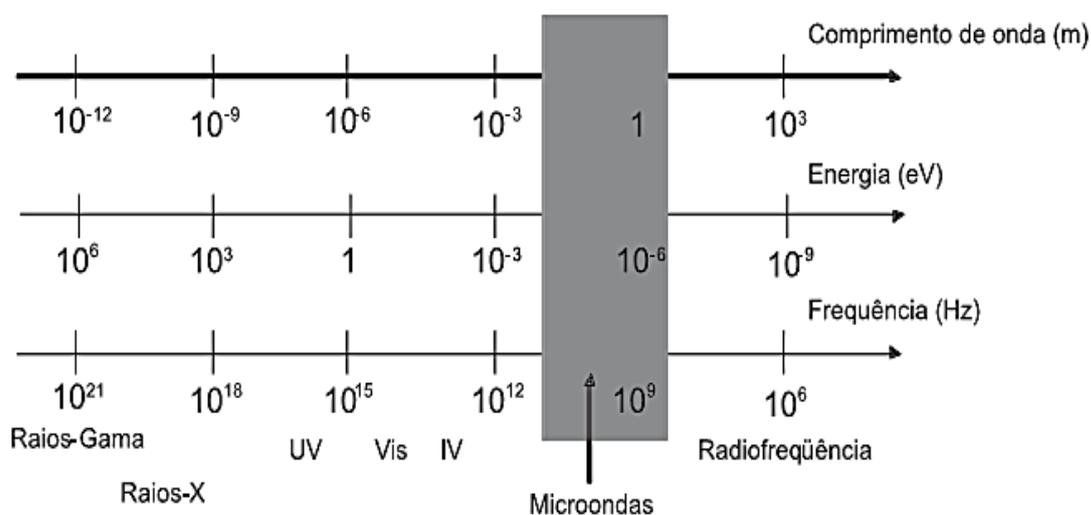


Figura 7 – Espectro eletromagnético.

O uso da irradiação micro-ondas em diversos processos reacionais de síntese orgânica e inorgânica vem crescendo nas últimas décadas (SANSEVERINO, 2002). Entretanto, a exata natureza das interações das micro-ondas com reagentes durante a síntese de materiais é um tanto desconhecida. Usualmente, as discussões de mecanismo de reações que resultam em rápido aquecimento baseiam-se na ocorrência da transferência de energia por ressonância ou relaxamento, como um resultado entre a alternância dos dipolos das micro-ondas e a movimentação das espécies polares no material (RAO *et al.*, 1999).

O aquecimento dielétrico do sistema, o qual libera energia em forma de calor, devido ao atrito entre as cargas em movimento e as moléculas polares que tendem a se reorganizar na direção do campo elétrico gerado pela irradiação, apresentam grandes vantagens frente ao aquecimento convencional. Diferentemente do aquecimento convencional onde as taxas de aquecimento são lentas e dependem da condutividade térmica do material, o aquecimento dielétrico ocorre do centro do material até a superfície do mesmo, conforme apresentado na Figura 8. Isso faz com que ocorra um aquecimento em massa do material e um rápido aumento da temperatura, além disso, o aquecimento dielétrico apresenta seletividade a certos tipos de materiais.

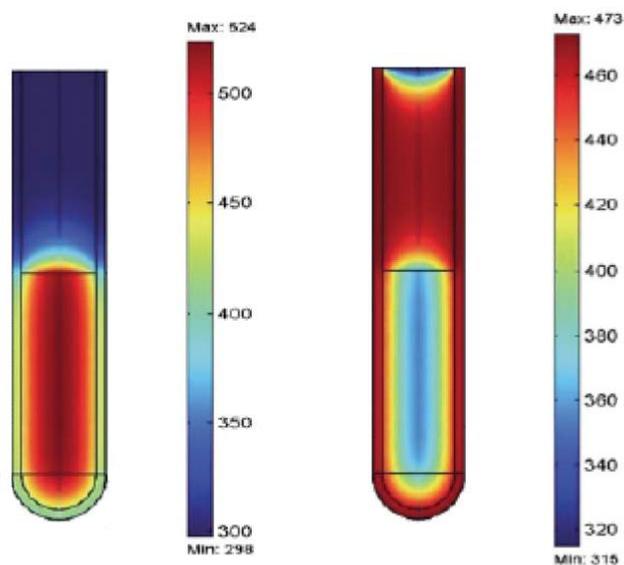


Figura 8 – Perfil de temperatura do reator aquecido via irradiação micro-ondas (esquerda) e por banho de óleo (direita) (Adaptado de TAYLOR *et al.*, 2005).

No caso de misturas pode haver a formação de pontos quentes no interior da amostra devido à seletividade do aquecimento por certos componentes, isso faz com que a temperatura em certas regiões seja superior à temperatura média da amostra, conforme ilustrado na Figura 9 (FORTUNY *et al.*, 2008; SANSEVERINO, 2002).

Dentre as vantagens do aquecimento micro-ondas perante o convencional, pode-se descrever: (1) alta taxa de aquecimento, conseqüentemente aumento da taxa de reação; (2) contato indireto entre a fonte de aquecimento e os reagentes e/ou solventes; (3) excelente controle nos parâmetros da reação, o qual não só é importante no que diz respeito a qualidade do produto, mas também resolve alguns problemas relacionados a segurança; (4) altos rendimentos; (5) melhor seletividade devido a redução de reações secundárias; (6) maior reprodutibilidade; (7) aquecimento seletivo, caso a mistura reacional contenha compostos com diferentes propriedades absorptivas com relação a irradiação micro-ondas e (8) automatização do processo (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010).

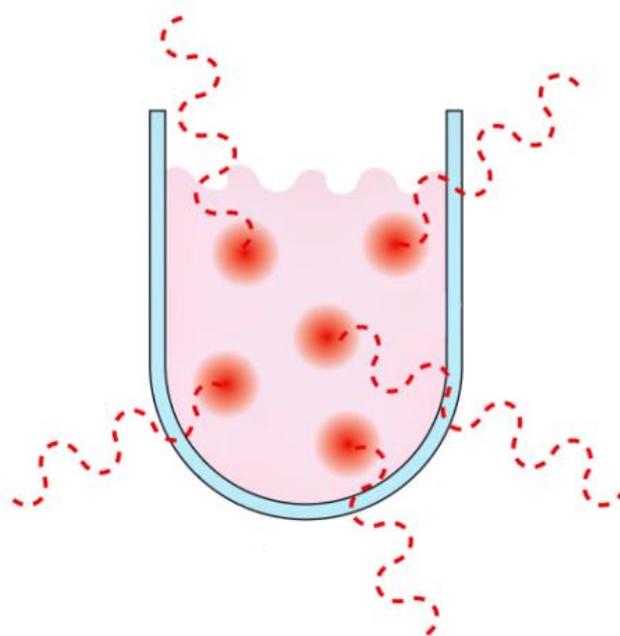


Figura 9 – Ilustração do aquecimento seletivo via irradiação micro-ondas.

Devido às vantagens apresentadas, pesquisadores tem se dedicado a estudar a síntese de materiais inorgânicos, bem como a modificação destes materiais com grupos orgânicos utilizando a irradiação micro-ondas. No trabalho de ADACHI *et al.* (2004), esferas de sílica

foram rapidamente preparadas pelo processo sol-gel utilizando irradiação micro-ondas. O precursor utilizado foi o tetraortometilsilicato (TMOS), um catalisador ácido e diglima (éter bis(2-metoxietílico)) como solvente. O tamanho das partículas da sílica aumentaram com o aumento do tempo de exposição à irradiação micro-ondas. Os autores também observaram que as esferas de sílica obtidas *via* irradiação micro-ondas apresentaram superfície regular e poucas partículas agregadas comparado com esferas obtidas pelo método convencional.

A síntese de sílica mesoporosa ordenada (SBA-16) utilizando como fonte de aquecimento a irradiação micro-ondas foi realizada por HWANG *et. al.*, (2004). Nesta síntese foi observado que o controle do tempo e a temperatura de síntese utilizada no reator micro-ondas interferem nas propriedades morfológicas das sílicas mesoestruturas, isto é, modificando essas variáveis é possível controlar a morfologia e estrutura destas sílicas.

CELER e JARONIEC (2006) sintetizaram sílica mesoporosa ordenada SBA-15 utilizando irradiação micro-ondas e observaram algumas vantagens como: fácil controle de temperatura e redução do tempo de síntese de dias para horas. Os autores verificaram que a utilização apropriada da irradiação micro-ondas, não somente pode reduzir significativamente o tempo de síntese de sílicas mesoporosas, mas também, quando combinado com temperaturas programadas, pode-se obter materiais bem ordenados com estruturas consolidadas e boa estabilidade térmica quando comparado com materiais obtidos pelo processo hidrotérmico em autoclave.

MILY *et al.*, (2010) compararam a síntese de nanopartículas de sílica utilizando método sol-gel assistida por irradiação micro-ondas e aquecimento convencional. Os autores verificaram que a conversão da reação ou rendimento do processo sol-gel por aquecimento micro-ondas foi maior que o encontrado utilizando o aquecimento convencional, sendo esses valores de rendimento de 0,32 e 0,14, respectivamente. Além disso, observou-se que a média do tamanho de partícula é maior usando o aquecimento convencional. No entanto, a tecnologia micro-ondas permite a obtenção de partículas com uma distribuição de tamanho de partícula mais estreita em um tempo de reação mais curto.

Além dos trabalhos de síntese de sílica por sol-gel utilizando a irradiação micro-ondas como fonte de aquecimento, na literatura já são encontrados trabalhos sobre a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, mais especificamente a modificação de sílica com grupos organossilanos e/ou líquidos iônicos.

FUKAYA *et al.*, (2011) apresentaram um método utilizando irradiação micro-ondas para o ancoramento de um agente silano na superfície da sílica. Os resultados obtidos por este método foram comparados com o método de aquecimento convencional em banho de óleo. O ancoramento do grupo orgânico na superfície da sílica *via* irradiação micro-ondas foi realizado através da mistura da sílica gel e um agente silano na presença de solvente a 80 °C por 1 h. Foram empregados quatro agentes silanos que possuíam diferentes fatores de perda e dois solventes (heptano e tolueno). Os melhores resultados foram alcançados quando se utilizou o agente silano 3-cloropropil-dimetilmetoxisilano na presença de heptano. Nesta condição 0,79 mmol de grupo orgânico foram ancorados em 1 g de sílica, enquanto que no aquecimento convencional só foi possível atingir resultado semelhante em 24 h de reação (0,74 mmol g⁻¹). Com isso, os autores concluem que a irradiação MO é mais eficiente quando se utiliza um solvente com baixo fator de perda dielétrica (heptano) combinado com o grupo orgânico de maior fator de perda dielétrica (3-cloropropil-dimetilmetoxisilano). Essa combinação favorece o aquecimento seletivo no grupo orgânico acelerando a reação.

No trabalho de PARVIN *et al.*, (2012) foi realizada a funcionalização da sílica SBA-15 com líquido iônico (LI). Primeiramente foi feita a reação entre o cátion do LI (1-metilimidazólio) com o grupo silano, esta reação foi realizada em aquecimento convencional. Em seguida o composto obtido foi misturado com uma solução aquosa de P123 (tribloco copolímero) e metassilicato de sódio. A síntese desta sílica modificada foi realizada utilizando a irradiação micro-ondas por 2h a 100 °C. Quatro razões molares de LI na sílica foram estudadas (2,5; 5; 7,5 e 10 %). Este trabalho mostrou que com o aumento da razão molar do LI a mesoporosidade da sílica foi reduzida, devido o agregamento das partículas e formação de curtos canais na sílica mesoporosa. Além disso, os autores concluíram que a irradiação micro-ondas conduziu a rendimentos elevados em reações muito rápidas.

SU *et al.*, (2014) modificaram a superfície da sílica gel com LI. A síntese foi conduzida em etapas. Na primeira etapa ocorreu a síntese do organossilano (3-cloropropiltrimetoxisilano) com o cátion do LI (1-metilimidazólio) em tolueno seco, essa mistura foi agitada magneticamente por 4 h a 100 °C e 60 W de potência no reator micro-ondas, em seguida foi adicionada trietilamina e a sílica gel, a reação continuou por 2h. O material obtido foi filtrado, lavado e seco. Posteriormente, o material sintetizado foi adicionado em uma solução de KPF₆ em acetonitrila para troca do ânion Cl⁻ pelo PF₆⁻. Essa mistura foi levada ao reator micro-ondas e as condições de reação foram 60 °C por 4 h e 60

W de potência. Ao final da síntese os autores concluíram que o tempo reacional foi menor e a eficiência da reação maior comparado com a mesma síntese em aquecimento convencional.

A partir do que foi exposto, fica evidente a necessidade de explorar a tecnologia de irradiação MO na área de síntese e funcionalização de materiais, pois como pode ser observado, trata-se de uma metodologia inovadora e promissora, principalmente na redução do tempo de reação, conseqüentemente menor consumo de energia. Em um capítulo do livro de TOMPSETT *et al.*, (2006) dedicado a química verde os autores descrevem a seguinte frase:

“É amplamente recomendado o uso de metodologias que minimizam a energia requerida para que uma reação ocorra, por exemplo, a catálise e a irradiação micro-ondas”.

Frente a isso, o próximo tópico apresenta a metodologia utilizada na síntese de sílica funcionalizada com líquido iônico pelo método convencional e por irradiação micro-ondas, bem como as caracterizações realizadas para as propriedades texturais e químicas dos materiais sintetizados.

2.6 Parte experimental

2.6.1 Síntese do material híbrido bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio por método convencional

O material híbrido bis(trifluormbetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio, designado como $SiNTf_2/Cv$, foi preparado em três etapas, o esquema ilustrativo das etapas reacionais estão apresentados na Figura 10.

Na primeira etapa foi feita a síntese da matriz usando-se o método sol-gel de acordo com o trabalho de MENEZES *et al.*, (2012) e DE CONTO *et al.*, (2014). Nessa etapa utilizaram-se como reagentes precursores tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS), ambos da marca Aldrich, nas proporções molares de

90% (50,0 mL) de TEOS, 10% (4,5 mL) de CPTMS e ácido fluorídrico (HF) da Merck como catalisador. Primeiramente, foi realizada a pré-hidrólise do TEOS pela adição de 80 mL de etanol e 8 mL de água destilada sendo esta mistura agitada por 2 h (Etapa 1). Após o período de pré-hidrólise, adicionou-se CPTMS e manteve-se a agitação por 40 min, em seguida 8,0 mL de água destilada contendo 16 gotas de HF foi adicionado (Etapa 1.1). A mistura foi mantida sob agitação por 40 min a temperatura ambiente, seguido do aumento da temperatura para 40 °C. A gelificação durou 12 dias a esta temperatura, mantida por banho de areia em placa de aquecimento. Ao final do processo o material obtido foi macerado, lavado através da extração Soxhlet com etanol por 24 h e seco em estufa a 80 °C por 24 h. O material obtido foi denominado de *SiS/Cv*.

Na segunda etapa realizou-se a reação de ancoramento do 1-metilimidazólio (Aldrich): 10 g do material obtido na primeira etapa foram imersos em 100 mL de solução de 1-metilimidazólio em tolueno ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$) e aquecida na temperatura de refluxo (110 °C) durante 48 h. O sólido resultante *SiCl* foi separado, lavado com tolueno, etanol, éter etílico e seco em estufa a 80 °C por 24 h.

E por fim, na terceira etapa foi realizada a troca do ânion Cl^- pelo ânion NTf_2^- . Na troca do ânion, uma solução aquosa de bis(trifluormetanosulfonila)imida de lítio da marca Aldrich foi utilizada como trocador iônico, as proporções utilizadas foram 2 mmol de bis(trifluormetanosulfonila)imida de lítio para cada grama do material *SiCl/Cv*. A mistura foi agitada por 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, o sólido foi separado por filtração a vácuo, lavado com água Mili-q e seco em estufa por 24 h a 80 °C. Ao final obteve-se o material *SiNTf₂⁻/Cv*, conforme ilustrado na Figura 11.

2.6.2 Síntese do material híbrido bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio por irradiação micro-ondas

Este tópico será dividido em três etapas: (I) Síntese de sílica modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) através do processo sol-gel; (II) Modificação da sílica-CPTMS com cátion do LI (1-metilimidazólio); (III) Troca do ânion Cl^- pelo NTf_2^- . Estas etapas consistem nas mesmas apresentadas na Figura 10.

Para a realização dos experimentos de síntese das sílicas foi empregado um reator micro-ondas da marca CEM, modelo Discovery Synthesis, com controle de temperatura e de potência. Tal reator é do tipo monomodo onde a irradiação micro-ondas é direcionada diretamente sobre o reator contendo a amostra.

I - Síntese de sílica modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) através do processo sol-gel

Na síntese pelo método sol-gel utilizaram-se como reagentes precursores tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich) e 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS, Aldrich), nas proporções molares de 90% (5 mL) de TEOS, 10% (0,45 mL) de CPTMS e HF (Ácido Fluorídrico - Merck) como catalisador. Primeiramente, foi realizada a pré-hidrólise do TEOS pela adição de 8 mL de etanol e 2 mL de água destilada. Em seguida a amostra foi irradiada no reator micro-ondas por 1 h a 40 °C e 300 W de potência, sob agitação. Após esta etapa, adicionou-se o CPTMS e 1 mL de água destilada contendo 2 gotas de HF. A mistura foi colocada novamente no reator micro-ondas e mantida sob agitação a 300 W de potência em três temperaturas (40, 60 e 80 °C) e tempos de exposição diferentes (10, 25 e 40 min), conforme Tabela 1. A temperatura e tempo da amostra no reator micro-ondas foram modificados com o objetivo de verificar se tais variáveis influenciam na morfologia da sílica e na quantidade de silano ligado à sílica. O xerogel obtido foi macerado e o pó foi lavado com etanol em extrator Soxhlet por 24 h e seco em estufa a 80 °C por 24 h.

Tabela 1 – Condições experimentais utilizada na síntese de sílica com CPTMS *via* irradiação micro-ondas

Condições Experimentais		
Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min)
SiS-40/40	40	40
SiS-60/40	60	40
SiS-80/10	80	10
SiS-80/25	80	25
SiS-80/40	80	40

II - Modificação da sílica-CPTMS com cátion do LI (1-metilimidazólio)

Os materiais listados na Tabela 1 foram utilizados na etapa de modificação da sílica-CPTMS com 1-metilimidazólio (Aldrich): 1 g do material obtido na primeira etapa foi imerso em 10 mL de solução de 1-metilimidazólio em tolueno ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$) e colocado no reator micro-ondas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ na potência de 300 W. Os sólidos resultantes foram separados, lavados com tolueno, etanol, éter etílico e secos em estufa a 80°C por 24 h. As condições experimentais utilizadas nesta etapa estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Tempo reacional utilizado na síntese de sílica-CPTMS modificada com o cátion do líquido iônico *via* irradiação micro-ondas.

Amostra Inicial	Tempo (h)	Amostra Final
SiS-40/40	4	SiS-40/40-Cl ⁺ 4
SiS-60/40	4	SiS-60/40-Cl ⁺ 4
SiS-80/10	4	SiS-80/10-Cl ⁺ 4
SiS-80/25	4	SiS-80/25-Cl ⁺ 4
SiS-80/40	4	SiS-80/40-Cl ⁺ 4
SiS-40/40	2	SiS-40/40-Cl ⁺ 2
SiS-60/40	2	SiS-60/40-Cl ⁺ 2
SiS-80/10	2	SiS-80/10-Cl ⁺ 2

III - Troca do ânion Cl⁻ pelo NTf₂⁻

Na terceira etapa foi realizada a troca do ânion Cl⁻ pelo ânion NTf₂⁻. Na troca do ânion uma solução aquosa de bis(trifluormetanosulfonila)imida de lítio foi preparada nas proporções de 2 mmol de bis(trifluormetanosulfonila)imida de lítio para cada grama do material. A mistura foi colocada no reator micro-ondas sob agitação vigorosa. Os materiais selecionados para essa etapa bem como a condição experimental estão apresentados na Tabela 3. Ao final do processo, o sólido obtido foi separado por filtração a vácuo, lavado com água Mili-q e seco em estufa por 24 h a 80 °C.

Tabela 3 – Condições experimentais utilizadas na reação de troca do ânion Cl⁻ pelo NTf₂⁻.

Amostra Inicial	Condições Experimentais			Amostra Final
	Temperatura (°C)	Power (W)	Tempo (h)	
SiS-40/40-Cl ⁻ 2	35	300	2	SiS-40/40-NTf ₂ ⁻ 2
SiS-80/10-Cl ⁻ 2				SiS-80/10- NTf ₂ ⁻ 2

2.6.3 Caracterizações

Adsorção/dessorção de N₂

FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987) descrevem que, a grande maioria de sólidos adsorventes são materiais porosos, em que a maior parte da superfície é interna, ou seja, este material é constituído por uma rede de poros que constituem a microporosidade, mesoporosidade e macroporosidade. Devido a isso, torna-se necessário conhecer a estrutura e textura destes sólidos adsorventes.

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético, e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área específica (S), volume específico de poros (Vp), porosidade (ε) e distribuição de tamanhos de poros, geralmente classificados em três grupos, de acordo com a sua largura: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 – 50 nm) e microporos (< 2 nm) (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). Estes parâmetros são normalmente determinados a partir de isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor.

Sendo assim, através da adsorção/dessorção de N₂, a área superficial específica ($S_{B.E.T.}$) e a distribuição do volume de poro foram determinadas. O equipamento utilizado nesta análise foi da marca Micromeritics 3020 Krypton, empregando o método B.E.T. e modelo B.J.H. (multipontos). Anteriormente à análise, as amostras foram tratadas no próprio equipamento a 120 °C, sob vácuo, por 10 h, a fim de eliminar traços de umidade ou orgânicos líquidos. Estas análises foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), no Laboratório de sólidos e superfície, sob supervisão do Prof. Dr. Edilson Benvenuti.

Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho refere-se a uma técnica baseada nas vibrações dos átomos e moléculas. Um espectro de infravermelho é comumente obtido pela passagem da radiação infravermelha através de uma amostra (STUART, 2004). A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A faixa mais utilizada encontra-se entre 4000 e 666 cm⁻¹ (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). O espectro de infravermelho irá determinar qual a fração de radiação incidente é absorvida em um determinado comprimento de onda (STUART, 2004). Isso possibilita a obtenção de informações sobre a existência de determinadas ligações no composto a estudar, o que permite tirar informações sobre a composição e estrutura do sólido adsorvente (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Desta forma, para obter informações sobre composição do sólido através da análise de infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro com transformada de Fourier Varian FTIR 600, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 140 acumulações. Utilizaram-se pastilhas preparadas a partir da dispersão dos sólidos em KBr, na proporção de 1:100 e as análises foram feitas em temperatura ambiente. Estas análises foram realizadas na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), no Laboratório de Catálise e Reatividade Química, sob supervisão da Prof^ª. Dr^ª Simoni Plentz Meneghetti.

Análise elementar (CHN)

A técnica de análise elementar baseia-se na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, convertendo os elementos de interesse em moléculas gasosas. Os instrumentos utilizados neste tipo de análise geralmente estão equipados com dispositivos que automaticamente carregam amostras de massa determinada para a área de combustão. No instrumento utilizado na análise elementar, as amostras são oxidadas a 900 °C, sob condições estáticas em um ambiente de oxigênio puro que produz uma mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio elementar e óxidos de nitrogênio. Posteriormente os produtos são arrastados com um fluxo de hélio através de um forno a 750 °C, no qual o óxido de nitrogênio é reduzido a N₂ e o oxigênio não utilizado é removido. Após a mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio e óxidos de nitrogênio é conduzida a um detector onde as quantidades de gases de CO₂, H₂O e N₂ são registradas. Sabendo-se com precisão o peso inicial da amostra e através das leituras registradas no detector calculam-se as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na composição do material (SKOOG *et al.*, 2002).

A análise elementar foi realizada em um equipamento LECO CHN628. Os resultados foram tratados no Software CHN628 versão 1.30. O equipamento foi operado com Hélio (99.995 %) e Oxigênio (99.99%) e com temperatura do forno de 950 °C. O equipamento foi calibrado com padrão EDTA (41.0 % C, 5.5% H e 9.5% N) usando uma faixa de massa de 10 - 200 mg. Neste trabalho a massa de amostra utilizada foi de 150 mg. Ao final da análise, os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio são dados como resultados, pelo detector do equipamento. Estas análises foram realizadas na Universidade Federal de Sergipe (UFS), no Laboratório de Petróleo e Energia da Biomassa, sob supervisão do Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr.

Determinação de Cloreto

Na determinação de cloreto a técnica utilizada foi a titulometria de precipitação. Essa técnica é baseada em reações que produzem compostos orgânicos de solubilidade limitada. No caso específico de determinação da concentração de cloretos o método mais utilizado é a titulação com uma solução padrão de nitrato de prata, formando cloreto de prata. A curva de titulação para esse método normalmente consiste em um gráfico pAg *versus* volume de

nitrito de prata adicionado, após a construção da curva é possível determinar o ponto de equivalência e em seguida realizar os cálculos requeridos para a determinação da concentração de cloreto na amostra (SKOOG *et al.*, 2002).

Sendo assim, a determinação de cloretos das amostras foi feita após a funcionalização do material com 1-metilimidazólio, o cátion do líquido iônico. A quantidade de íons cloretos trocáveis nos materiais híbridos (equivalente à quantidade de grupos imidazólio disponíveis no material) foi determinada por titulação potenciométrica utilizando solução padrão de AgNO_3 na concentração de 0,1 M. Foram pesados 150 mg de amostra em um becker, adicionou-se 40 mL de uma solução de ácido nítrico na concentração de 0,1 M. As medidas de mV foram feitas utilizando um eletrodo seletivo de íons cloro acoplado a um potenciômetro.

2.7 Resultados e Discussão

Os resultados apresentados serão divididos em duas seções. Na primeira seção serão comparadas as propriedades texturais dos materiais sintetizados através do método de aquecimento convencional e assistido por irradiação micro-ondas, sendo essa comparação feita na sílica funcionalizada com 1-metilimidazólio antes da troca do ânion cloreto pelo NTf_2^- . Na segunda seção será comparada a composição química dos materiais sintetizados pelo método de aquecimento convencional e assistido por irradiação micro-ondas. Sendo que nesta parte as comparações serão feitas em todas as etapas de síntese, ou seja, da sílica modificada com CPTMS, sílica modificada com 1-metilimidazólio e após a troca do ânion Cl^- pelo NTf_2^- .

2.7.1 Comparação das propriedades texturais da sílica-CPTMS modificada com cátion do LI (1-metilimidazólio) pelo método convencional (SiCl/Cv) e por irradiação micro-ondas (SiS-Cl)

A Figura 12 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais sintetizados por método convencional e por irradiação micro-ondas. Observa-se que as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 obtidas para as sílicas sintetizadas e modificadas com

1-metilimidazólio tanto pelo método convencional como via irradiação micro-ondas são do tipo IV, são características de materiais mesoporosos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). No entanto, pode-se notar que o tipo de histerese obtida para o material sintetizado através do método convencional (*SiCl/Cv*) foi diferente das encontradas no material sintetizado *via* irradiação micro-ondas (*SiS-Cl*) nas diferentes temperaturas e tempos de reação. Sendo a histerese do material *SiCl/Cv* do tipo H2 e a dos materiais *SiS-Cl* do tipo H1. Pode-se dizer que a distribuição do tamanho de poro e forma do poro não estão bem definidas no material *SiCl/Cv*, já os materiais sintetizados *via* irradiação micro-ondas (*SiS-Cl*) apresentam uma estreita distribuição do tamanho de poro relativamente uniforme (SING, 1982). Esse fato é confirmado através dos resultados apresentados na Figura 13(A), onde se verifica que a distribuição do tamanho de mesoporos dos materiais sintetizados *via* irradiação micro-ondas é mais estreita que a obtida para o material sintetizado por meio convencional. Além disso, observa-se que quanto maior a temperatura e tempo de síntese do material no reator micro-ondas, menor é a distribuição do tamanho de mesoporos.

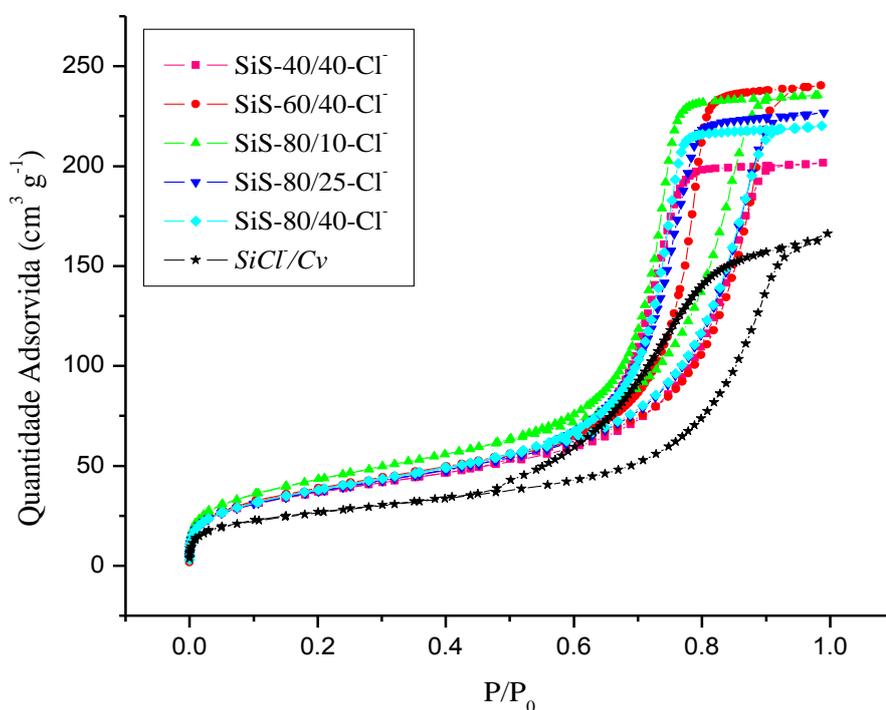


Figura 12 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das sílicas modificadas com 1-metilimidazólio pelo método convencional e através da irradiação micro-ondas.

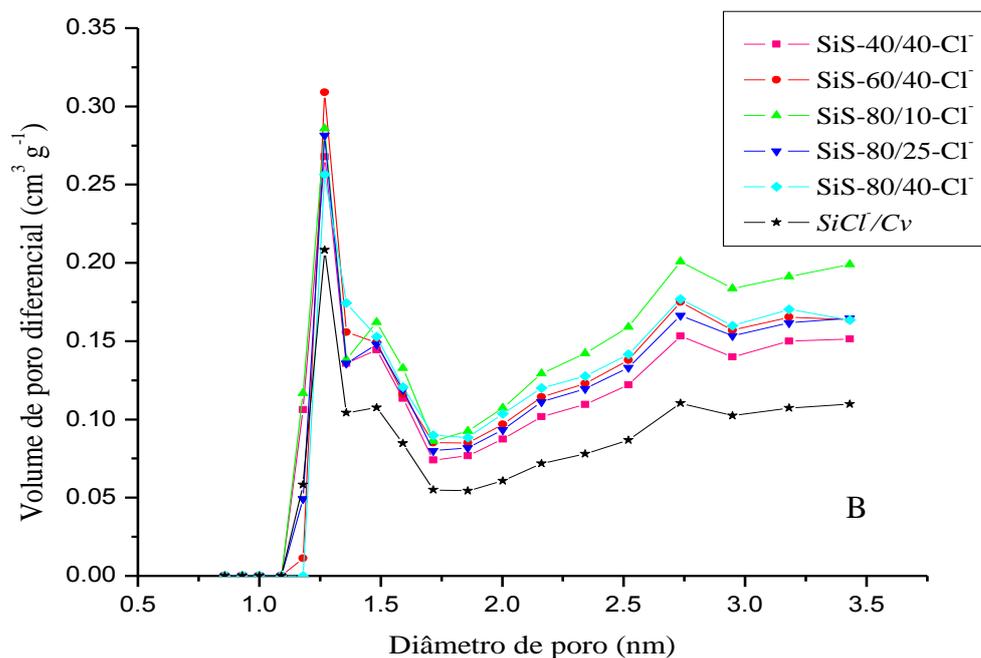
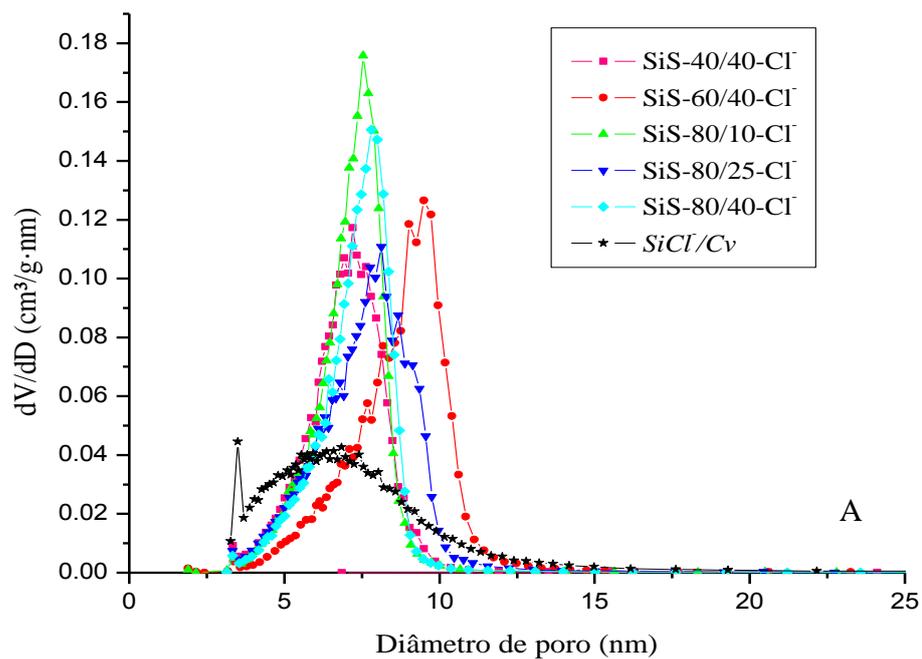


Figura 13 – Distribuição de tamanhos de poro: (A) mesoporos e (B) microporos.

Com relação à distribuição de tamanho de microporos, verifica-se na Figura 13 (B), que para todos os materiais independente do método, temperatura e tempo de síntese, a

distribuição foi similar, ou seja, não apresentou diferença expressiva na distribuição de microporos.

Na Tabela 4 encontram-se descritos os valores obtidos para área superficial e volume de poro dos materiais sintetizados via irradiação micro-ondas e pelo método convencional.

Tabela 4 – Área superficial e volume do poro das sílicas modificadas com 1-metilimidazólio através da irradiação micro-ondas e método convencional.

Amostra	Área Superficial (m² g⁻¹)	Volume de poro (cm³ g⁻¹)
SiS-40/40-Cl ⁻	129	0,306
SiS-60/40-Cl ⁻	137	0,360
SiS-80/10-Cl ⁻	155	0,356
SiS-80/25-Cl ⁻	134	0,344
SiS-80/40-Cl ⁻	138	0,333
<i>SiCl/Cv</i>	94	0,256

Pode-se observar que os valores obtidos tanto da área superficial como do volume de poro foram maiores nos materiais sintetizados via irradiação micro-ondas do que no material sintetizado por meio convencional. O material que apresentou maior área superficial foi sintetizado via irradiação micro-ondas na temperatura de 80 °C por 10 min, entretanto a diferença nas áreas superficiais destes materiais foi pequena, em torno de 20 m² g⁻¹, isso mostra que nas condições estudadas de temperatura e o tempo de exposição do material à irradiação micro-ondas a área superficial não é alterada expressivamente.

Cabe salientar que quando a amostra SiS-80/40-Cl⁻ foi retirada do reator micro-ondas ela estava parcialmente gelificada (Figura 14), ou seja, uma parte do solvente utilizado na hidrólise do TEOS evaporou fazendo com que o tempo total de síntese fosse reduzido. Este processo de gelificação em geral dura vários dias.



Figura 14 – Imagem da sílica SiS-80/40 Cl⁻ gelificada no reator micro-ondas.

2.7.2 Comparação da composição química das sílicas sintetizadas pelo método convencional e por irradiação micro-ondas.

Dois técnicas foram utilizadas para avaliar a presença de conteúdo orgânico na sílica modificada com líquidos iônicos. Primeiramente foi feito um espectro de infravermelho com transformada de Fourier para verificar se existiam bandas de vibrações de ligações orgânicas no material e em seguida realizou-se a análise elementar para quantificar a fração orgânica.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizado pra caracterizar os grupos funcionais das sílicas modificadas com líquidos iônicos sintetizadas utilizando a irradiação micro-ondas e o método convencional. A Figura 15 apresenta os espectros de FTIR das sílicas SiS-Cl⁻ e da sílica *SiCl/Cv*.

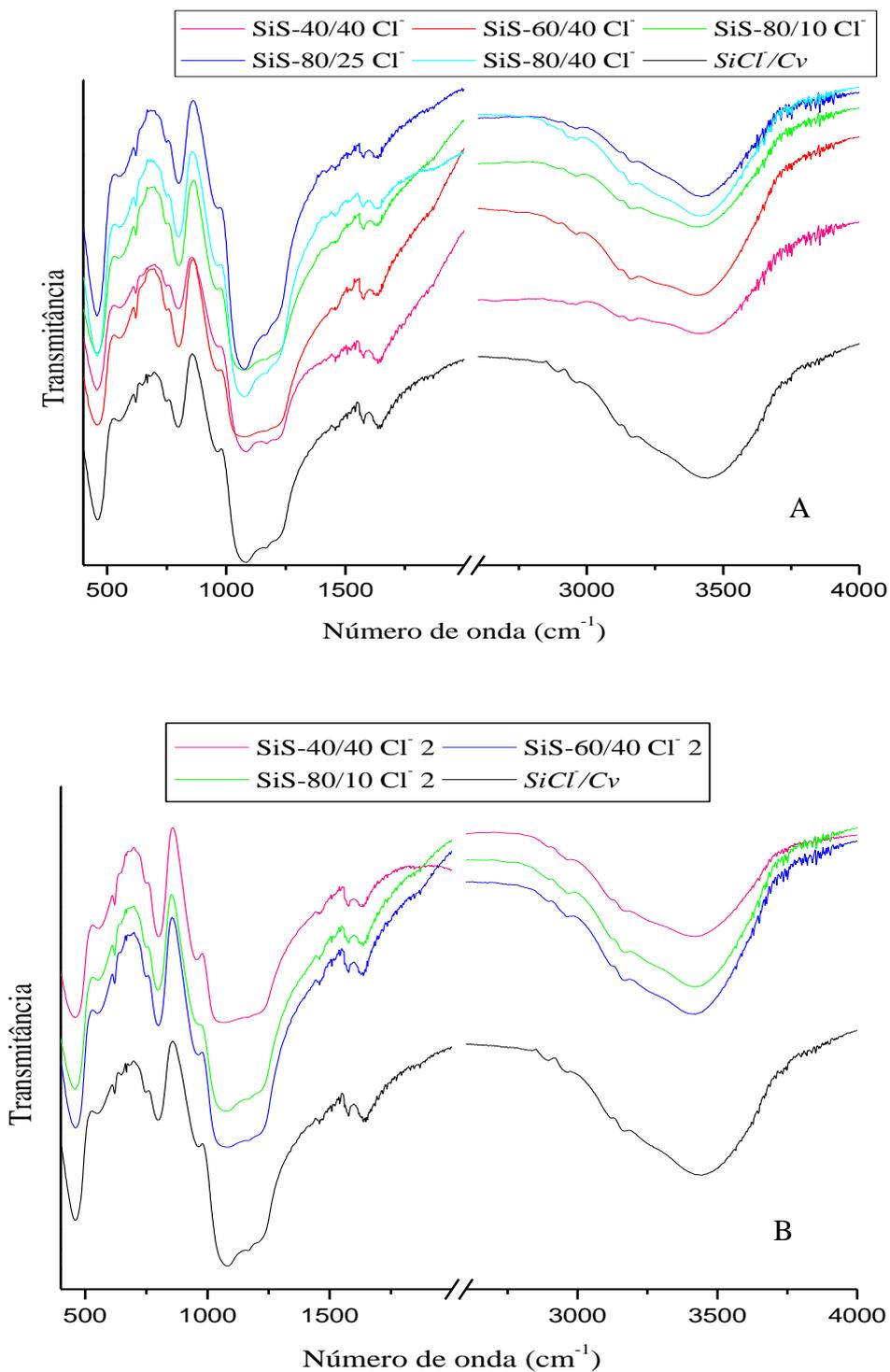


Figura 15 – Espectro de FTIR da sílica modificada com 1-metilimidazólio por método convencional e via irradiação micro-ondas por: (A) 4 h e (B) 2 h.

Nota-se na Figura 15 (A e B) uma banda larga na região de 3500 cm⁻¹, essa banda é referente aos modos de vibração das hidroxilas, provenientes dos grupos SiO-H da sílica ou

H-OH. A banda na região de 1069 cm^{-1} corresponde à mistura dos grupos Si-O-Si e Si-O-Si-C (ADAM *et al.*, 2009). Os modos de vibração da ligação C-N e C-H do anel imidazólio surgem na região de 1560 cm^{-1} e 2875 cm^{-1} , respectivamente (CAI *et al.*, 2014). As bandas de vibrações das ligações descritas acima podem ser observadas em todas as amostras. Desta forma, pode-se afirmar que a irradiação micro-ondas é uma ferramenta que pode ser utilizada na síntese e modificação de sílica com grupos orgânicos e além disso apresenta a vantagem de reduzir o tempo do processo.

Após a modificação da sílica com 1-metilimidazólio formando o material cloreto de 1-metilimidazólio realizou-se a troca do ânion, isto é, o ânion cloreto (Cl^-) foi trocado pelo bis(trifluorometanosulfonila)imida (NTf_2^-), o espectro de FTIR deste material está apresentado na Figura 16.

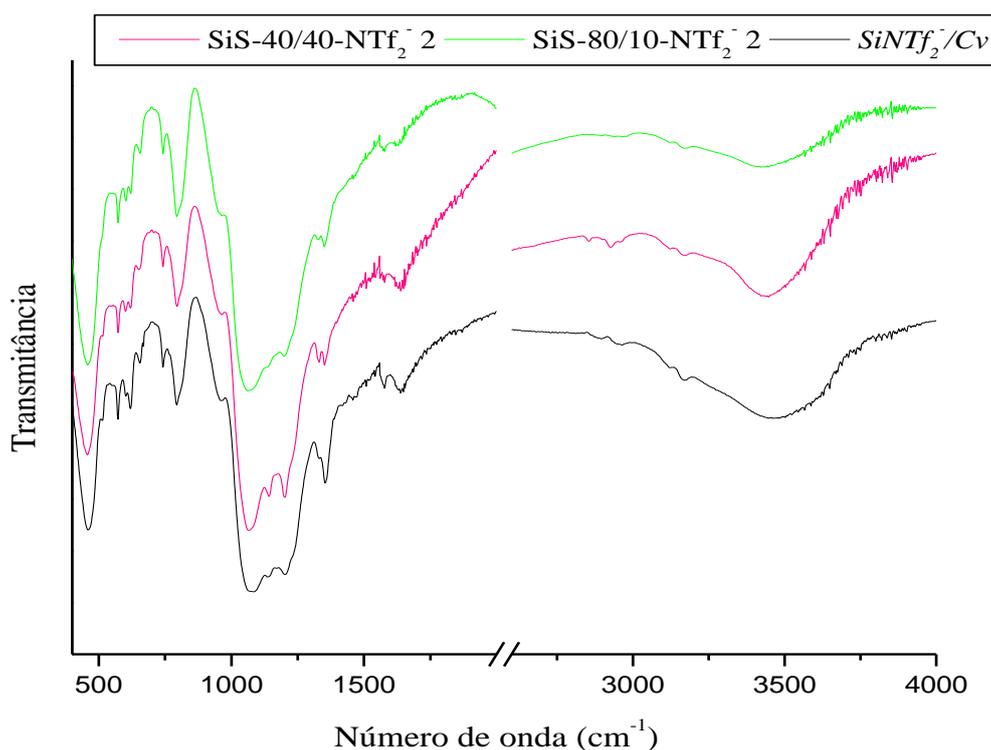


Figura 16 – Espectro de FTIR da sílica modificada com bis(trifluorometanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio pelo método convencional ($\text{SiNTf}_2^-/\text{Cv}$) e via irradiação micro-ondas ($\text{SiS-NTf}_2^- 2$).

As mesmas bandas encontradas nos espectros de FTIR apresentados na Figura 15 podem ser observadas nesta Figura. Além destas bandas, observa-se o surgimento de outra banda na região de 1269 cm^{-1} . Segundo YACOOB *et al.*, 2011, bandas na região entre 1000 e 1400 cm^{-1} são referentes aos modos de vibração da ligação C-F. Essa banda caracteriza a troca do ânion Cl^- pelo NTf_2^- , pois o ânion NTf_2^- é composto por duas moléculas CF_3 em sua extremidade. Além disso, observa-se a banda 1269 cm^{-1} em todos os espectros apresentados na Figura 16, isso significa que ocorreu a troca do ânion tanto pelo método convencional como via irradiação micro-ondas. Cabe salientar que o tempo de reação de troca do ânion utilizado no método convencional foi de 24 h enquanto que no reator micro-ondas foi de apenas 2 h.

Análise elementar (CHN)

Através da análise elementar CHN foi possível determinar a percentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas sílicas sintetizadas tanto pelo método convencional como via irradiação micro-ondas. Esta análise foi realizada nas três etapas de preparo da sílica modificada com bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio, ou seja, após (I) a síntese da sílica com CPTMS pelo método sol-gel, (II) modificação com 1-metilimidazólio e (III) troca do ânion Cl^- pelo NTf_2^- .

A Tabela 5 apresenta a análise elementar das sílicas com CPTMS obtidos pelo método sol-gel por meio convencional e por irradiação micro-ondas.

Tabela 5 – Análise elementar das sílicas (SiS) obtidas via irradiação micro-ondas e convencional.

Amostra	Análise Elementar (CHN)		
	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
SiS-40/40	6,12	2,09	0,10
SiS-60/40	6,10	2,25	0,27
SiS-80/10	4,66	2,86	0,02
SiS-80/25	4,58	2,78	0,03
SiS-80/40	4,69	2,42	0,02
SiS/Cv	5,83	2,19	0,08

Verifica-se que o grupo orgânico está suportado na matriz da sílica, pois, observou-se uma percentagem de carbono presente na matriz inorgânica, isto comprova a presença de grupo orgânico. Observar-se também que a quantidade de carbono e hidrogênio das amostras submetidas à irradiação micro-ondas nas temperaturas de 40 e 60 °C foram aproximadamente 6 % de carbono e 2 % de hidrogênio, resultado similar ao encontrado na sílica sintetizada pelo método convencional. Com isso, pode-se dizer que a síntese da sílica via irradiação micro-ondas nestas duas temperaturas e pelo método convencional a quantidade de orgânico ligado na sílica é praticamente a mesma.

Na temperatura de 80 °C a quantidade de carbono diminuiu aproximadamente 2 %, no entanto a quantidade de hidrogênio teve um leve aumento.

Também foi realizada a análise CHN nas amostras após a modificação da sílica com o grupo imidazólio, além disso, foi feita a determinação de íons cloreto através da análise potenciométrica, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6– Análise elementar CHN, quantidade de orgânico e íons Cl⁻ das sílicas modificadas com 1-metilimidazólio através da irradiação micro-ondas e por método convencional.

Amostra	Análise Elementar (CHN) ^a			Quantidade ^b de íons Cl ⁻ (mmol/g)
	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio	
SiS-40/40 Cl ⁻ 4	11,45	2,18	4,04	1,08
SiS-60/40 Cl ⁻ 4	10,96	2,30	3,93	0,89
SiS-80/10 Cl ⁻ 4	9,91	2,27	3,31	0,89
SiS-80/25 Cl ⁻ 4	10,56	2,83	2,51	0,82
SiS-80/40 Cl ⁻ 4	10,45	1,99	3,58	0,86
SiS-40/40 Cl ⁻ 2	10,39	2,04	3,26	0,94
SiS-60/40 Cl ⁻ 2	9,86	1,97	3,22	0,87
SiS-80/10 Cl ⁻ 2	10,15	2,03	3,50	0,84
SiCl/Cv	9,72	1,88	3,37	1,19

a- Análise elementar CHN

b- Determinação potenciométrica

Observa-se que a quantidade de carbono e nitrogênio presente nas amostras foi similar independente do método de aquecimento utilizado e do tempo de funcionalização, sendo essa percentagem em torno de 10 e 3 %, respectivamente. Deste modo, as amostras apresentaram um aumento de aproximadamente 5 % com relação ao carbono e 3 % na quantidade de nitrogênio, após a funcionalização da sílica com 1-metilimidazólio. Como o grupo imidazólio é composto tanto por carbono como por nitrogênio, acredita-se que esse aumento na percentagem de ambos os compostos é porque realmente ocorreu a modificação química da sílica/CPTMS com 1-metilimidazólio. Resultados de percentagem de carbono e nitrogênio em sílicas modificadas com CPTMS e 1-metilimidazólio pelo método convencional foram relatados por ZHANG e ROW, (2014) e SU *et al.*, (2014). Nestes trabalhos as percentagens de carbono e nitrogênio foram de aproximadamente 8 e 2 %, respectivamente. SU *et al.*, 2014 também sintetizaram esse material através da irradiação micro-ondas, e a percentagem de carbono encontrada foi em torno de 7 % e a quantidade de nitrogênio em torno de 2 %. Cabe salientar, que as sílicas modificadas em ambos os trabalhos citados foram sílica comerciais e o método de funcionalização, tanto com o grupo CPTMS como com o 1-metilimidazólio, foi método de enxerto, em que os grupos orgânicos estão somente na superfície. Diferentemente, quando o material é preparado pelo método sol-gel os grupos orgânicos além de estarem na superfície, podem estar no meio da estrutura da sílica, o que possibilita maior quantidade de grupo orgânico no material, justificando a maior porcentagem de carbono e nitrogênio do material sintetizado neste trabalho.

A modificação química pelo grupo 1-metilimidazólio pode ser confirmada através da determinação potenciométrica, devido à presença de íons cloreto, pois se for encontrado esses íons na solução é porque ocorreu a ligação covalente entre o carbono do grupo CPTMS com o nitrogênio do grupo 1-metilimidazólio, e assim o cloro que estava na sua forma elementar, passa a ser o ânion de compensação para o imidazólio, podendo assim, ser quantificado através da titulação potenciométrica.

Troca do ânion Cl^- pelo NTf_2^-

A última etapa que envolve a síntese do material híbrido orgânico-inorgânico, sílica modificada com bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio, é a troca no ânion Cl^- pelo NTf_2^- . A análise elementar desta sílica sintetizada tanto pelo método convencional como através da irradiação micro-ondas está apresentada na Tabela 7.

Verifica-se que a quantidade de carbono e nitrogênio encontrada na sílica modificada com bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio utilizando o método convencional foi de 10,57 % para o carbono e 3,77 % para o nitrogênio. Esse percentual de carbono e nitrogênio foi um pouco maior do que o encontrado no material híbrido orgânico-inorgânico antes da troca do ânion, resultado esperado já que o ânion NTf_2^- é composto de duas moléculas de carbono e uma de nitrogênio.

Tabela 7 – Análise elementar CHN das sílicas modificada com bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio sintetizadas utilizando a irradiação micro-ondas e pelo método convencional.

Amostra	Análise Elementar (CHN)			Quantidade ^b de íons Cl^- (mmol/g)
	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio	
SiS-40/40 NTf_2^- 2	9,41	1,77	3,44	0,16
SiS-80/10 NTf_2^- 2	8,66	1,65	2,95	0,15
<i>SiNTf₂⁻/Cv</i>	10,57	1,78	3,77	0,17

^b análise potenciométrica

Entretanto, nos materiais sintetizados via irradiação micro-ondas a quantidade de carbono e nitrogênio diminuiu em torno de 1 % para ambos os compostos. Isto não é um resultado esperado, pois como citado anteriormente o ânion NTf_2^- é composto por esses dois elementos, e assim a percentagem deles no material deveria ser maior. Estes resultados poderiam indicar que o processo de troca do ânion não ocorreu de forma eficiente, porém após a troca do ânion Cl^- para NTf_2^- foi realizada novamente a determinação de Cl^- e os resultados mostram que houve uma diminuição na quantidade de Cl^- no material. Desta forma, pode-se afirmar que ocorreu a troca do ânion Cl^- pelo NTf_2^- , pois antes da troca do ânion a quantidade de Cl^- nos materiais SiS-40/40 NTf_2^- 2 e SiS-80/10 NTf_2^- 2 era de 0,89 e 1,08 mmol g⁻¹ e após a troca foi de 0,16 e 0,15 mmol g⁻¹, respectivamente.

3. ESTUDO DA FORÇA DE INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS E GRUPO AMINA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica (AFM) foi inventada em meados dos anos 80. É uma técnica que pertence à família da microscopia de varredura por sonda (SPM) (WU e DA ROCHA, 2008). A AFM é uma ferramenta de imagem amplamente utilizada em estudos fundamentais, pois pode promover informações em nano-escala da topografia de materiais não condutivos (NOY *et al.*, 1997).

Diferentemente da microscopia óptica e eletrônica, a AFM não usa vidro ou lentes magnéticas para produzir a imagem da amostra, mas sim uma ponteira (JANDT, 2001). A Figura 17 ilustra o sistema de funcionamento do microscópio de força atômica (AFM).

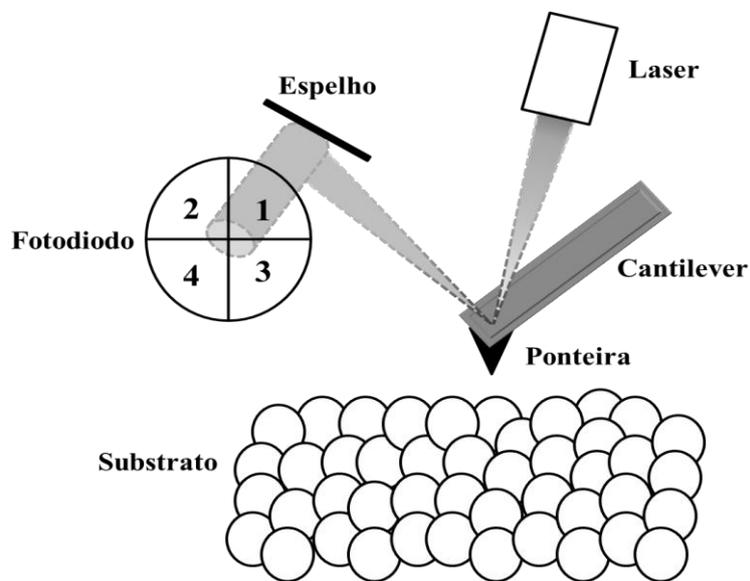


Figura 17 – Ilustração do sistema de funcionamento do AFM (Adaptado de JANDT, 2001)

Como se observa na Figura 17 os componentes chaves do AFM são: (I) um cantilever, usualmente feito de Si ou Si_3N_4 , o qual é integrado com uma ponteira com raio de 5 a 50 nm;

(II) Um escaner piezoelétrico, responsável pelo controle do movimento da ponteira ou amostra nas direções x , y e z ; (III) um sensor de fotodiodo, o qual é usado para detectar o laser refletido na parte de cima do cantilever.

No AFM a amostra é escaneada pela ponteira, a qual é movimentada pela elasticidade do cantilever. Durante o escaneamento a força entre a ponteira e a amostra é medida pelo monitoramento da deflexão do cantilever. Esta força entre a ponteira e a superfície da amostra é normalmente repulsiva e constante durante o escaneamento, sendo assim qualquer alteração na topografia causará uma deflexão no cantilever (BUTT *et al.*, 2005). Essa deflexão é detectada pelo sinal do laser que será refletido no fotodiodo, levando a um ajuste na altura do escâner piezoelétrico para compensar a deflexão. Baseado nessas medidas de força é que a imagem topográfica da amostra é gerada (WU e DA ROCHA, 2008).

Devido às medidas de força envolvidas na obtenção da imagem topográfica da amostra, descobriu-se que a AFM não é somente uma ferramenta para imagem de superfícies sólidas, mas também pode ser usada nas medidas de curvas força *versus* distância. Cada curva força fornece informações valiosas das propriedades locais de cada material, como elasticidade, dureza, adesão e mudança de densidade na superfície. Por esta razão medidas de curva força se tornaram essenciais em diferentes áreas de pesquisa, como na ciência de superfície, engenharia de materiais e biologia (BUTT *et al.*, 2005). Estas curvas promovem informações quantitativas de forças entre a ponteira e a amostra como uma função da distância ponteira-amostra. A Figura 18 apresenta um exemplo da curva força-distância obtida pelo AFM.

No primeiro momento de aproximação da ponteira com o substrato não é detectado o contato. No segundo estágio é onde ocorre o contato entre a ponteira e o substrato devido às forças atrativas de van der Waals ou forças eletrostáticas. Após o contato, uma deflexão linear do cantilever é observada, nesta etapa a força de contato entre a ponteira e o substrato mantém ambos em contato, com uma força maior do que a anterior. No quarto estágio inicia-se a desaproximação entre a ponteira e o substrato e finalmente no quinto estágio ocorre a separação da ponteira e do substrato. A força necessária para separar a ponteira do substrato é definida com força de adesão (F_{ad}). A F_{ad} é determinada pelo deslocamento da deflexão do cantilever (Δz) e a constante de elasticidade (k) do cantilever.(JANDT, 2001).

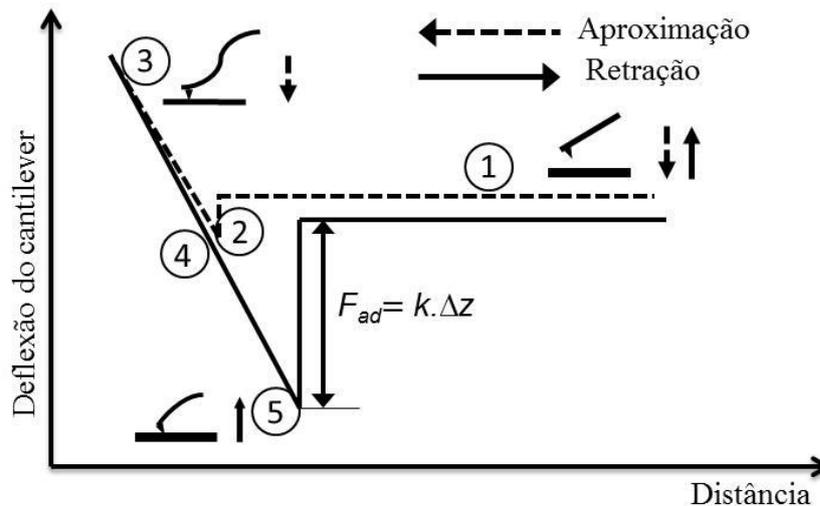


Figura 18 – Exemplo da curva força-distância obtida através do microscópio de força atômica (AFM).

Nas medidas de força pelo AFM é possível modificar quimicamente a ponteira e/ou substrato para avaliar a força de adesão ou fricção entre grupos orgânicos específicos. Esses estudos podem ser extremamente valiosos no que diz respeito à ciência de superfície. Dentro da AFM uma técnica é empregada para determinar a força de interação em grupos químicos. Essa técnica é denominada de microscopia de força química (CFM).

A CFM é uma ferramenta promissora para estudos intermoleculares ou interações em escala nanométrica. Com a modificação química com grupos de interesse tanto da ponteira como do substrato é possível detectar força entre um par de moléculas ou um par de grupos químicos. Essa força obtida através da CFM pode ser interpretada como força de interação entre as moléculas ou grupos químicos (WANG *et al.*, 2000). As forças de interação podem ser mensuradas como forças fracas de van der Waals ($< 10^{-12}$ N) ou fortes como as ligações covalentes (10^{-7} N) (WU e DA ROCHA, 2008).

Uma maneira de modificar a superfície da ponteira e/ou substrato é adsorver na superfície dos materiais moléculas anfifílicas. Diferentes estudos de interações podem ser feitos apenas trocando o grupo principal da molécula anfifílica. Entretanto essas medidas de força de interação não são robustas devido a limites na aproximação entre a ponteira e o substrato devido a modificação nas superfícies serem por fisissorção (NOY *et al.*, 1997). Uma alternativa de manter a camada de moléculas estável na superfície da ponteira e/ou

substrato é fazer uma ligação covalente entre o grupo químico e a superfície dos materiais. Esse tipo de modificação está sendo feito por vários autores (HEARDRICK e BERRIE, 2004; WU *et al.*, 2007; CONTI *et al.*, 2011). A Figura 19 ilustra a modificação química na superfície da ponteira e do substrato.

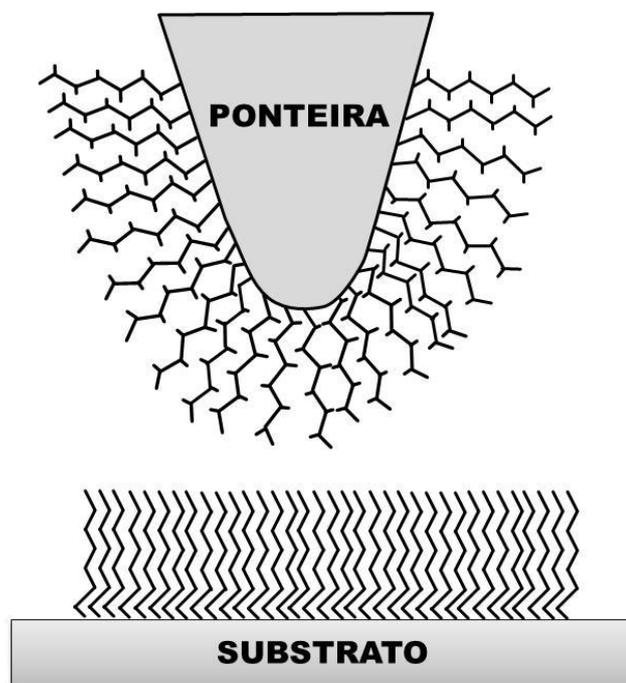


Figura 19 – Modificação química na superfície da ponteira e do substrato.

As medidas de forças de interação entre os grupos químicos podem ser realizadas em ar, solvente orgânico, meio aquoso ou sistemas gasosos. Desta forma, inúmeros estudos de força de interação entre moléculas e grupos químicos podem ser realizados, pois além das possíveis variações nas modificações da ponteira e/ou substrato o efeito do gás, da água e do solvente orgânico podem ser avaliados (NOY *et al.*, 1997).

PAPASTAVROU e AKARI 2000 mediram a força de interação entre ponteiros modificadas com grupos tióis terminados em OH e substratos modificados com grupos tióis terminados em OH e CH₃. As medidas de força de adesão foram feitas em meio líquido utilizando hexadecano e água deionizada. Os autores observaram que em meio aquoso a força de interação encontrada foi relativamente pequena e em hexadecano as forças detectadas foram maiores, sendo assim conclui-se que os grupos terminados em OH apresentam uma forte força de interação em solventes não polares. Os solventes polares apresentam

compatibilidade com os grupos OH, causando uma diminuição na força de interação entre esses grupos que estão ancorados na superfície da ponteira e do substrato.

No trabalho de HEARDRICK e BERRIE, 2004, os autores modificaram a superfície da ponteira e de três diferentes substratos (mica, grafite e *wafers* de sílica) com grupos silanos terminados em CH₃, CH₂Br e COOH. Os grupos orgânicos foram fixados tanto na superfície da ponteira como dos substratos através de ligações covalentes e em seguida as medidas de força de interação entre os grupos foram mesurados em meio aquoso. Ao final do experimento os autores observaram que as medidas de força indicaram a formação de uma monocamada estável tanto na superfície da ponteira como dos substratos, pois mesmo após o uso a sensibilidade química foi a mesma. Desta forma, pode-se dizer que o método proposto mostrou-se simples, rápido e robusto para modificação química de ponteiras e substratos.

WU *et al.*, 2007 realizaram medidas de força de interação por AFM com ponteira e substrato modificados com grupos silanos terminados em CH e CF. A modificação tanto da ponteira como do substrato foi através de ligação covalente de grupos silanos a superfície de cada material. As medidas foram realizadas em meio líquido, com dois diferentes solventes. Através das medidas de força química (CFM) os autores obtiveram informações importantes sobre o grau de solvatação dos solventes frente às duas modificações químicas (CH e CF) testadas.

O grau de solvatação de uma mistura de solventes frente a compostos alquil, éster e éter foi também testado por CONTI *et al.*, 2011. Neste trabalho ponteiras e substratos foram modificados com silanos terminados em grupos alquil, éster e éter. A modificação química se deu através da ligação covalente de grupos silanos com a superfície da ponteira e do substrato (laminula de vidro) e as medidas de força de interação na presença de diferentes proporções dos solventes foram obtidas por AFM. Com os resultados de força de interação os autores conseguiram estabelecer qual a melhor proporção dos solventes frente à solvatação dos três diferentes grupos avaliados.

Após essa breve revisão sobre medidas de força química por AFM, foi possível observar a ampla aplicação desta ferramenta em medidas de força de interação entre grupos químicos em diferentes meios. Sendo assim, neste trabalho foram realizadas medidas de força de interação entre o líquido iônico (bis(trifluorometanosulfonila)amida de 1-metilimidazólio) utilizado da modificação da superfície da sílica, material sintetizado (Capítulo 2) e o grupo

NH₂, grupamento funcional da anilina, adsorvato que será testado nos experimentos de extração em fase sólida (SPE) (Capítulo 4).

3.1 Parte experimental

O estudo de força de interação por AFM utilizando ponteira e substrato modificados quimicamente, bem como a modificação química e caracterização dos mesmos, foi realizada na Wayne State University (Detroit – MI) sob supervisão do professor Sandro R. P. da Rocha.

3.1.1 Modificação química da ponteira com 11-aminoundeciltrietoxissilano (AUTES).

A ponteira utilizada neste trabalho foi triangular de nitrato de silicone (Si₃N₄) modo contato adquirida da empresa Budget Sensors (Model: SiNi). A constante de elasticidade e o raio da ponteira reportados pelo fabricante são 0,06 N/m e < 15 nm, respectivamente.

Antes da modificação química na superfície das ponteiras, as mesmas foram lavadas com etanol e secas com uma leve corrente de ar. Em seguida, as ponteiras (Si₃N₄) foram imersas em uma solução piranha (70/30 v/v H₂SO₄/H₂O₂) por 3 min. Após a retirada da ponteira da solução piranha, ela era rinsada com água destilada e etanol e aspirada com um leve fluxo de ar e então seca em estufa a vácuo por 1 h em temperatura menor que 50 °C.

O grupo utilizado na modificação química da ponteira foi 11-aminoundeciltrietoxissilano (AUTES), sendo este composto um silano terminado em NH₂. Este composto foi escolhido, pois ele pode representar a anilina. A anilina é o composto de interesse deste trabalho devido ao fato de ser encontrada em diversas matrizes nas quais ela não é desejada, porém ela purificada tem alto valor agregado na indústria química. Desta forma o material sintetizado no Capítulo 2 (MIM NTf₂⁻) será utilizado no processo de extração em fase sólida (SPE) como fase estacionária para remover a anilina do meio em que se encontra e posteriormente recupera-la para ser utilizada em outros processos.

Na modificação química o AUTES foi diluído em tolueno na concentração de 5 mM. A ponteira (Si₃N₄) foi imersa nesta solução a temperatura ambiente por 24 h. Posteriormente,

a ponteira foi lavada com tolueno e etanol e seca em leve fluxo de N₂ e mantida em estufa a vácuo por 1h a temperatura menor que 50 °C.

3.1.2 Modificação química do substrato com bis(trifluorometanosulfonila)amida de 1-metilimidazólio.

O substrato utilizado nos experimentos de AFM foi uma lamínula de vidro de 22 x 22 mm. Anteriormente à modificação química substrato com o grupo orgânico, o mesmo foi imerso em uma solução aquosa de HCl 5 % (v/v) por 4 h, rinsado com água destilada e imersa em água destilada durante a noite, em seguida foi seca em estufa. Esta etapa foi realizada para remoção de impurezas na superfície do substrato. O substrato foi então desengordurado em etanol por 15 min usando um banho de ultrassom, seco em fluxo de ar e subsequentemente colocado em uma solução piranha fresca (70/30 v/v H₂SO₄/H₂O₂) por 40 min para ocorrer à exposição dos grupos OH. Após foi rinsado com água destilada e seco com N₂. A etapa de limpeza foi adaptada do trabalho de CONTI *et al.*, 2011.

Posteriormente, foi iniciada a modificação química da superfície do substrato com o líquido iônico bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-metilimidazólio (MIM NTf₂⁻), sendo este composto o mesmo utilizado na modificação da sílica que será empregada no processo de extração em fase sólida como fase estacionária. A modificação do substrato ocorreu em três etapas. Primeiramente foi realizada a modificação da superfície do substrato com 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS). Nesta etapa foi preparada uma solução de CPTMS em tolueno na concentração de 5 mM, em seguida o substrato limpo foi imerso nesta solução a temperatura ambiente em diferentes tempos 0,5; 1; 2; 4; 8; 12 e 24 h, para determinar o melhor tempo na modificação da superfície. Posteriormente, foi lavado com tolueno e etanol e seco com N₂. A Figura 20 apresenta o esquema de modificação do substrato com CPTMS.

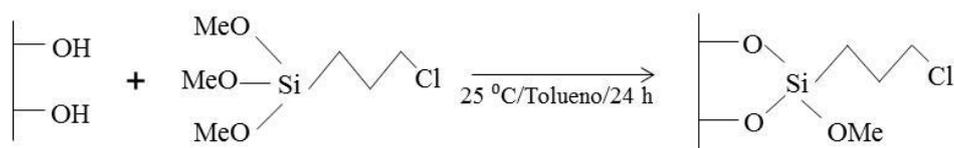


Figura 20 – Esquema representativo da modificação da superfície do substrato com CPTMS.

A segunda etapa de modificação do substrato esta representada na Figura 21. O substrato já modificado com CPTMS foi imerso em uma solução de 1-metilimidazólio em tolueno (4.5 mM) e refluxado por 48 h. Após, foi lavado com tolueno e etanol e seco em N₂.

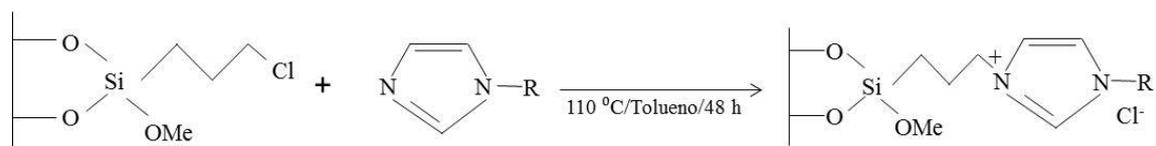


Figura 21 – Esquema representativo da modificação da superfície do substrato com 1-metilimidazólio.

A última etapa é a troca do ânion cloreto (Cl⁻) pelo bis(trifluorometilsulfonil)amida (NTf₂⁻). Nesta etapa uma solução aquosa de lítio de bis(trifluorometilsulfonil)amida (LiNTf₂⁻) foi preparada na concentração de 5 mM. Em seguida, o substrato obtido na segunda etapa foi imerso nesta solução a temperatura ambiente por 24 h. Ao final do processo o substrato foi lavado com água destilada e seco com N₂. A Figura 22 representa a reação de troca iônica entre o Cl⁻ e o NTf₂⁻.

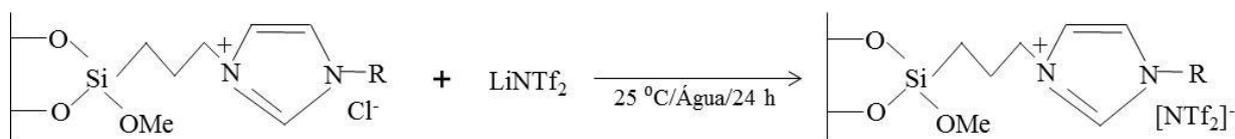


Figura 22 – Esquema representativo da troca do ânion Cl⁻ pelo NTf₂⁻.

3.1.3 Caracterização do substrato

Ângulo de contato goniométrico

As medidas de ângulo de contato foram feitas em um goniômetro (KSV CAM 200) equipado com uma câmera CCD. Os ângulos de contato foram medidos após a limpeza do

substrato e em cada etapa da modificação química do substrato. Para determinar os ângulos de contato utilizou-se água Mili-Q. As medidas foram feitas em duplicata.

Espectroscopia foto-eletrônica de raio-X (XPS)

A caracterização química do substrato foi realizada por espectroscopia foto-eletrônica de raio-X (XPS) em um equipamento Perkin-Elmer 5500. As medidas foram feitas utilizando um anodo Al $k\alpha$ monocromático. A caracterização química do substrato foi realizada após a segunda e terceira etapa de modificação.

3.1.4 Medidas de força de interação por AFM

A força de adesão entre a ponteira Si_3N_4 modificada com AUTES e os substratos modificados com MIMCl⁻ e MIMNTf₂⁻ foi determinada a temperatura ambiente usando um microscópio de força atômica (AFM) modelo PicoSPM LE da empresa Agilent Technologies. As medidas de força de adesão foram realizadas primeiramente em ar, e em seguida em solventes orgânicos e com diferentes polaridades. Os solventes testados foram acetona, diclorometano, acetato de etila, acetonitrila, metanol, etanol, isopropanol, butanol, octanol, hexano, heptano, dodecano, tetradodecano e água.

Após, realizadas as medidas das curvas força-distância, a força de adesão foi calculada utilizando a equação 4.

$$F_{ad} = k * \Delta x \quad (4)$$

Em que, F_{ad} é a força de adesão, k é a constante de elasticidade da ponteira e Δx é a diferença da distância entre o ponto máximo e mínimo da curva força-distância.

3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Caracterização do substrato

Ângulo de contato goniométrico

As medidas de ângulo de contato foram realizadas primeiramente no substrato após a sua imersão na solução piranha para exposição das hidroxilas (OH) na superfície. O valor encontrado no ângulo de contato na gota feita com água Mili-Q foi de $19,2 \pm 1,9^\circ$. Valores similares foram reportados por XU *et al.*, (2003) e DING *et al.*, (2007), no qual os resultados foram 20 e $19,8^\circ$, respectivamente. Este resultado mostra que a superfície do substrato possui caráter hidrofílico, devido à presença de grupos OH na superfície, pois quanto mais hidrofílica estiver a superfície menor será o ângulo de contato entre a gota de água e o substrato.

Em seguida, foi feito um estudo para otimizar o tempo de modificação do substrato com CPTMS. Os tempos de modificação estudados foram 0,5, 1, 2, 4, 8, 12 e 24 h. A Figura 23 apresenta os valores de ângulo de contato obtidos para os diferentes tempos de modificação dos substratos.

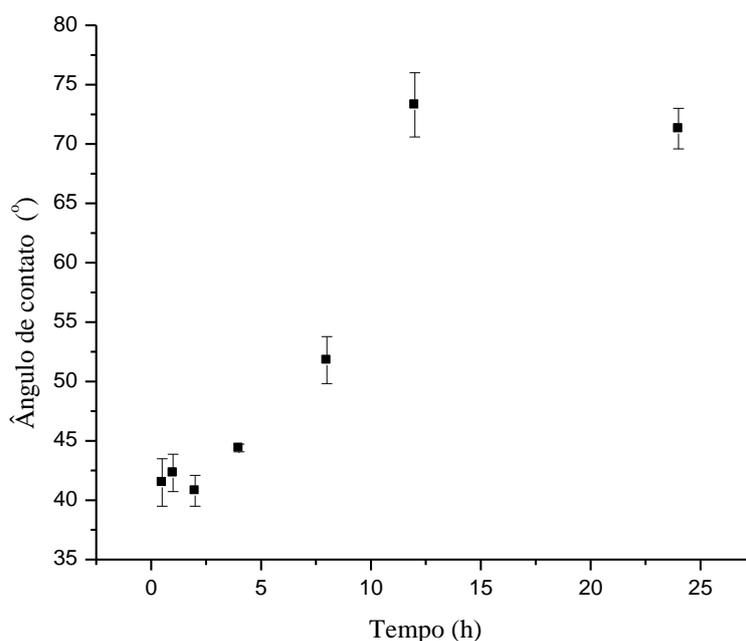


Figura 23 – Cinética de modificação do substrato com CPTMS

Pode-se observar que o valor do ângulo de contato nos tempos de 0,5; 1; 2; 4 h, foi aproximadamente 40° . Isto indica que a quantidade de silano depositada na superfície do

vidro é a mesma nas primeiras horas de reação. Após 8 h de reação, o valor do ângulo de contato passou de 40 ° para 50 °, este valor aumentou devido a maior deposição de silano na superfície do substrato. Com 12 e 24 h, o valor do ângulo de contato foi em torno de 70 °. Assim, pode-se dizer que com 12 h de reação o sistema tende ao equilíbrio, uma vez que o valor do ângulo de contato foi igual ao obtido com 24 h. Sendo assim, para garantir a monocamada de CPTMS na superfície do substrato o tempo de modificação assumido nesta etapa foi de 24 h.

Após modificar a superfície do substrato com CPTMS foi ancorado a este substrato o 1-metilimidazólio, formando na superfície o cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio (MIMCl⁻). Esse procedimento é referente à segunda etapa de modificação do substrato. Na terceira etapa foi realizada a troca do ânion, esta reação ocorreu entre o MIMCl⁻ e o lítio de bis(trifluorometanosulfonil)amida gerando 1-propil-3-metilimidazólio bis(trifluorometanosulfonil)amida (MIMNTf₂⁻). Após cada etapa de modificação o ângulo de contato foi medido com água Mili-Q e os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Medidas de ângulo de contato com água Mili-Q.

Amostra	Ângulo de Contato (°)
Substrato com CPTMS	71,27±0,38
Substrato com (MIMCl ⁻)	54,62±0,06
Substrato com (MIMNTf ₂ ⁻)	68,70±0,58

Na Tabela 8 pode-se verificar a diferença nos valores dos ângulos de contato em cada etapa da modificação. A diferença encontrada nos valores dos ângulos de contato em cada etapa de modificação caracteriza que a ocorrência de mudança de grupo orgânico na superfície do substrato, ou seja, esta diferença nos valores dos ângulos de contato confirma a funcionalização química do substrato. Comparando os valores do ângulo de contato entre o MIMCl⁻ e o MIMNTf₂⁻ observa-se que o valor do ângulo de contato para o MIMCl⁻ é menor que o encontrado pelo MIMNTf₂⁻, esse resultado é esperado pois segundo HUDDLESTON *et. al*, (2001) o líquido iônico com o ânion NTf₂⁻ é mais hidrofóbico que o líquido iônico com

o ânion Cl^- com a mesma cadeia alquílica. Esta diferença no ângulo de contato também confirma a mudança do ânion de Cl^- para NTf_2^- .

Espectroscopia foto-eletrônica de raio-X (XPS)

A caracterização química do substrato foi realizada por espectroscopia foto-eletrônica de raio-X (XPS). A Figura 24 e Figura 25 apresentam um amplo *scan* da superfície do substrato modificada com MIMCl^- e MIMNTf_2^- , respectivamente.

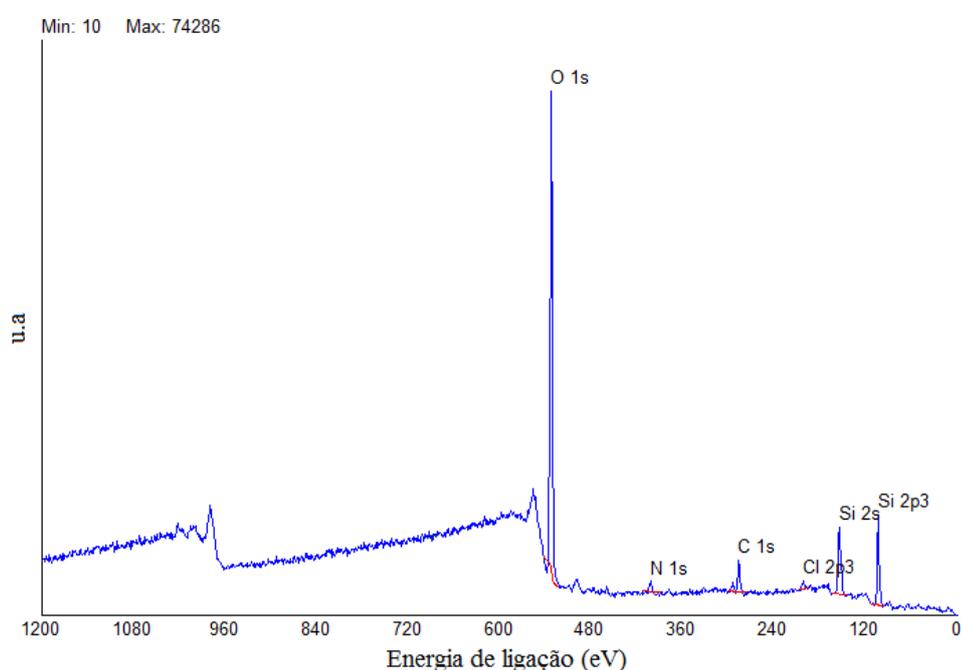


Figura 24 – Espectro foto-eletrônico de raio-X do substrato modificado com MIMCl^- .

Pode-se observar a presença de todos os elementos químicos que compõem o organossilano (CPTMS) e o líquido iônico utilizado na modificação da superfície, sendo eles o silício (Si), carbono (C), nitrogênio (N) e cloro (Cl). O oxigênio (O) e outro silício (Si) que aparecem no espectro são referentes a estrutura da sílica.

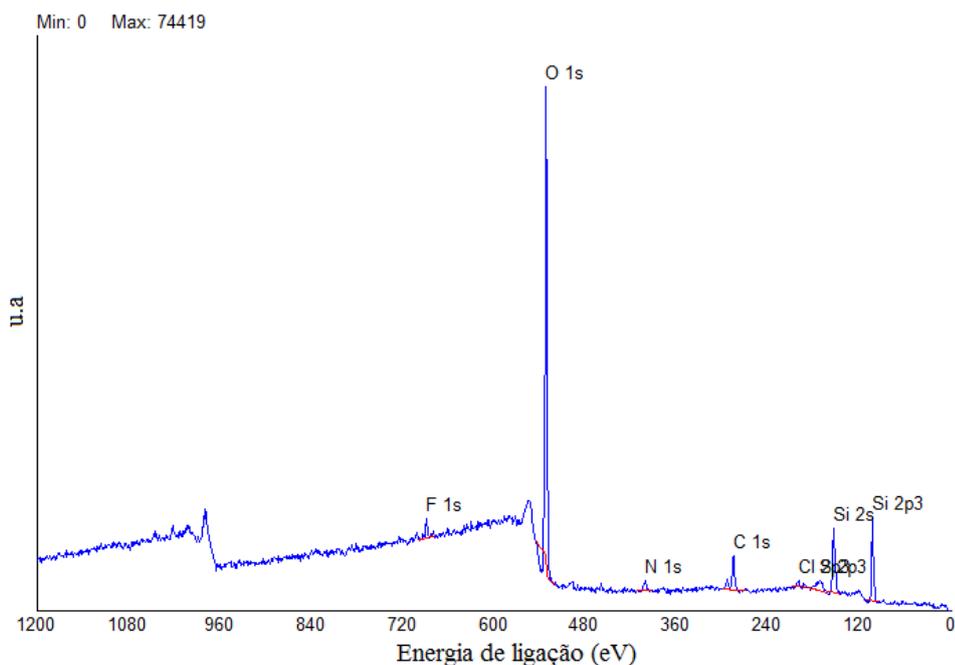


Figura 25 – Espectro foto-eletrônico de raio-X do substrato modificado com MIMNTf_2^- .

A Figura 25 apresenta o espectro foto-eletrônico de raio-X após a troca iônica do ânion Cl^- pelo NTf_2^- . Pode-se verificar nesta Figura que, após a troca do ânion, elementos que compõem o NTf_2^- surgem no espectro, estes são o flúor (F) e o enxofre (S). Entretanto observa-se ainda a presença do Cl no espectro, isso provavelmente é devido à troca iônica incompleta, sendo o Cl resíduo do líquido iônico MIMCl^- .

Após a análise qualitativa dos substratos modificados com os líquidos iônicos, foi feita a quantificação da concentração atômica de cada elemento na amostra, a qual está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Percentual de cada elemento químico presente na composição superficial dos substratos modificados com MIMCl^- e MIMNTf_2^- através da análise XPS.

Líquido Iônico	Elementos (%)						
	Si	O	C	N	Cl	F	S
$[\text{MIM}][\text{Cl}^-]$	22,3	51,4	20,3	2,6	3,5		
$[\text{MIM}][\text{NTf}_2^-]$	21,6	49,4	20,1	2,6	2,0	3,1	1,3

Observa-se na Tabela 9 que as concentrações atômicas do Si, O e C são similares para as duas amostras, isto mostra que a cobertura da superfície com os líquidos iônicos foi similar, comprovando que a modificação química foi eficaz. Com relação aos elementos correspondentes a ânion dos líquidos iônicos o Cl, F e S verifica-se que no substrato modificado com MIMCl⁻ há somente a presença do Cl na concentração atômica de 3,5 %, após a modificação do ânion por NTf₂⁻ observa-se a presença do F e S nas concentrações atômicas de 3,1 e 1,3 %, respectivamente. Entretanto, a troca do ânion Cl pelo NTf₂⁻ foi incompleta, pois ainda há Cl após a troca iônica, em uma concentração atômica de 2 %.

Outro elemento que deve ser analisado é o N, pois a quantidade de N foi a mesma nos dois substratos, entretanto o substrato modificado com MIMNTf₂⁻ deveria apresentar maior concentração, devido a essa amostra conter N no cátion imidazólio e no ânion NTf₂⁻. Contudo no espectro foto-eletrônico de raio-X específico do N, observa-se uma diferença nas bandas de N das duas amostras, como mostra a Figura 26.

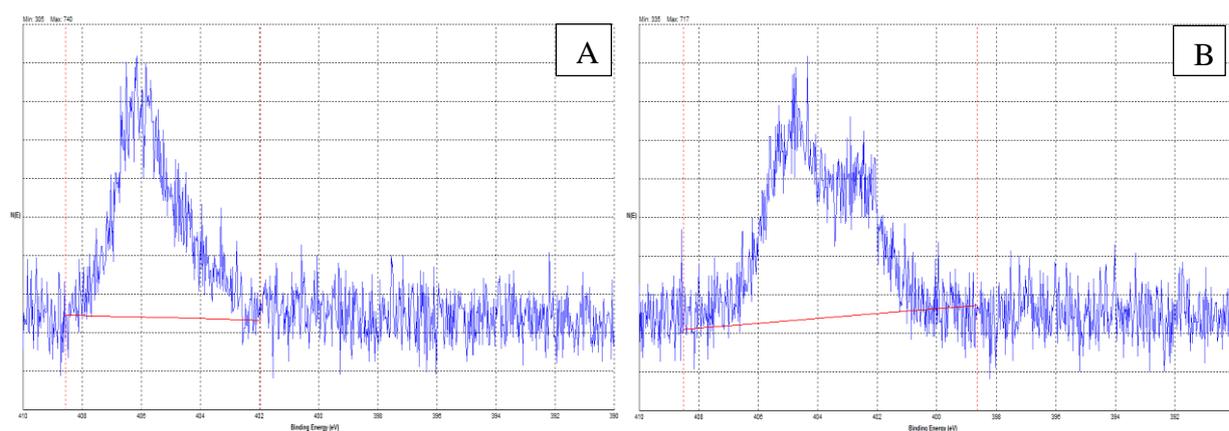


Figura 26 – Espectro XPS do N; A) MIMCl⁻ e B) MIMNTf₂⁻.

No substrato modificado com MIMCl⁻ (Figura 26A) verifica-se somente uma banda de energia de ligação próxima a 406 eV, já no espectro referente ao substrato modificado com MIMNTf₂⁻ (Figura 26B) pode-se observar que existem duas bandas, uma com energia de ligação de aproximadamente 405 eV, sugerindo que esse N é do cátion imidazólio, pois essa banda foi encontrada nos dois espectros. A outra banda observada neste espectro apresenta energia de ligação em torno de 400 eV, esta banda corresponde ao N do ânion NTf₂⁻, pois essa banda é encontrada apenas no substrato modificado com MIMNTf₂⁻.

Após, realizadas as caracterizações dos substratos e verificar que a funcionalização dos substratos com os líquidos iônicos ocorreu de forma eficiente pôde-se realizar as medidas de força de interação entre a ponteira modificada com silano terminado em NH_2 e o substrato modificado com MIM NTf_2^- e MIM Cl^- .

3.2.2 Medidas de força de interação por AFM

As medidas de força de interação foram realizadas entre o substrato modificado com MIM NTf_2^- e a ponteira modificada com o silano terminado em NH_2 (AUTES). Primeiramente, estas medidas foram realizadas em ar para verificar a força de interação entre os grupos funcionais ancorados na superfície da ponteira e do substrato. A Figura 27 apresenta a curva de força obtida entre o substrato modificado com MIM NTf_2^- e a ponteira modificada com AUTES.

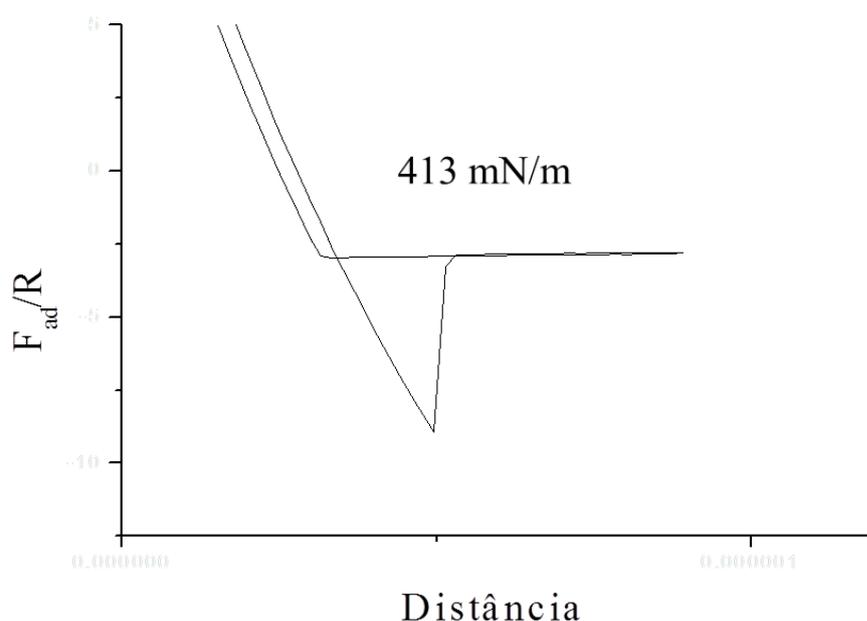


Figura 27 – Curva de força entre MIM NTf_2^- e NH_2 em ar.

Os resultados de medidas de força curva foram plotados como a força de adesão normalizada F_{ad}/R , em que R é o raio da curvatura da ponteira do AFM. Observa-se na Figura 27 que a força de interação entre os grupos MIM NTf_2^- e NH_2 foi de 413 mN m^{-1} , isso mostra

que existe uma forte interação entre os compostos químicos ancorados na superfície da ponteira e do substrato. Após avaliar a interação entre os compostos e verificar que a força encontrada foi expressiva, as medidas de força curva foram realizadas em meios aquoso e orgânico em diferentes polaridades, para definir qual solvente seria mais apropriado como solvente e eluente no processo de extração em fase sólida (SPE) da anilina.

A Figura 28 apresenta a curva de força entre substrato modificado com MIM NTf₂⁻ e a ponteira modificada com APTMS em meio aquoso.

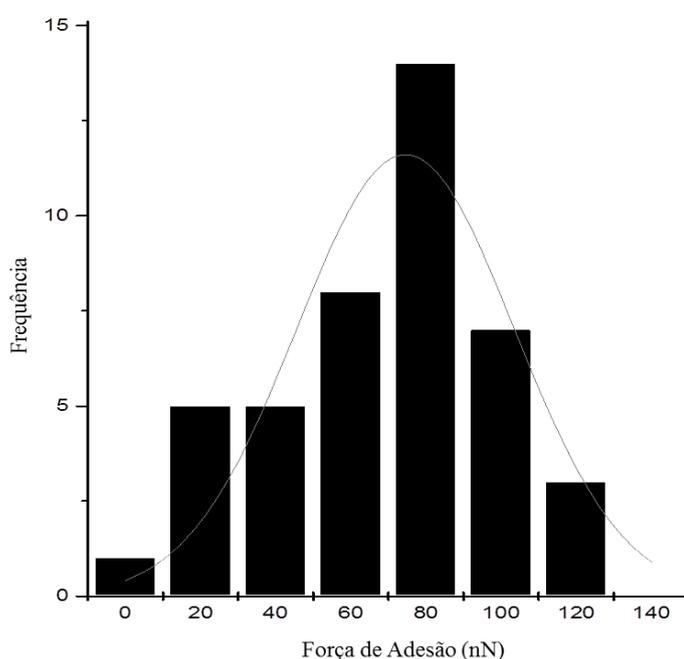


Figura 28 – Histograma da força de adesão entre a ponteira modificada com APTMS e o substrato modificado com MIM NTf₂⁻ medida em meio aquoso.

A força de adesão entre o grupo APTMS e MIM NTf₂⁻ medida em água destilada foi em média 74,5 nN. Para poderemos comparar com o resultado encontrado nas medidas feitas em ar esse valor foi multiplicado pela constante de elasticidade da ponteira e em seguida dividido pelo raio da mesma. Desta forma, a F_{ad}/R obtida em meio aquoso foi de 319,4 mN m⁻¹. A redução da F_{ad}/R em ar para meio aquoso foi de aproximadamente 95 mN m⁻¹, isso mostra que em meio aquoso a força de interação entre os compostos presentes na superfície da ponteira e do substrato diminuem, entretanto ainda existem uma forte interação entre eles.

Sendo assim, pode-se afirmar que a água destilada pode ser utilizada como solvente de diluição da anilina no processo de SPE, pois não apresentará forte interação com a fase estacionária e assim, uma maior quantidade de sítios ativos da fase estacionária estarão disponíveis para interagir com a anilina e conseqüentemente adsorve-la.

Após realizar as medidas de força de interação entre os compostos AUTES e MIM NTf₂⁻ em meio aquoso, novas medidas foram feitas em solventes orgânicos com diferentes polaridades. Primeiramente solventes polares e de polaridade intermediária foram testados, sendo eles: metanol, etanol, isopropanol, butanol, octanol, acetona, diclorometano, acetato de etila. A curva de força obtida para todos estes solventes com exceção do octanol está apresentada na Figura 29.

Observa-se na Figura 29 que não houve força de interação entre os compostos AUTES e MIM NTf₂⁻ quando a medida foi realizada em meio orgânico, ou seja, os compostos ancorados na superfície da ponteira e do substrato apresentam forte interação com os solventes orgânicos testados fazendo com que a força de interação entre eles seja nula. Existe uma forte interação destes solventes com a fase estacionária, isso resultará a ocupação dos sítios da fase estacionária e conseqüentemente não haverá disponibilidade de sítios para que a anilina possa ser adsorvida. Com isso, pode-se concluir que os solventes testados não poderão ser utilizados como solventes de diluição da anilina no processo de SPE. No entanto, estes solventes poderão ser utilizados como eluentes no processo de SPE devido a forte interação com a fase estacionária e assim eles poderão desorver a anilina que está adsorvida na fase estacionária e assim possibilitando a recuperação da mesma para que possa ser utilizada para outros fins.

Como citado anteriormente, a Figura 29 não representa as medidas de forças entre AUTES e MIM NTf₂⁻ realizadas em octanol, pois quando as medidas foram feitas neste meio verificou-se que os compostos apresentavam força de interação entre eles, sendo esta força de adesão de aproximadamente 26 nm e a F_{ad}/R de 114 mN m⁻¹. Porém, a força encontrada em octanol foi menor do que em água, sendo assim a água é o solvente mais apropriado para dissolver a anilina e subseqüentemente ser utilizada no processo de SPE. O octanol também não será utilizado como eluente no processo de SPE, pois apresentou menor interação com a fase estacionária que os demais solventes testados, ou seja, este solvente terá menor força para desorver a anilina adsorvida na fase estacionária.

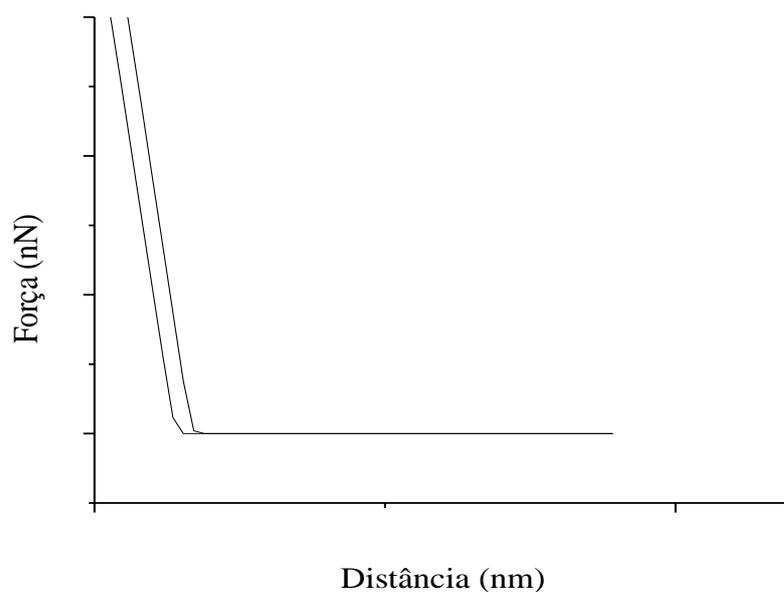


Figura 29 – Curva de força entre a ponteira modificada com AUTES e o substrato modificado com MIM NTf₂⁻ medida em diferentes solventes orgânicos.

Posteriormente a realização das medidas de força entre o AUTES e MIMNTf₂⁻ em solventes orgânicos polares e de média polaridade, solventes apolares como: hexano, heptano, dodecano e tetradodecano, foram testados. Entretanto, não foi possível realizar as medidas de força utilizando estes solventes, pois a ponteira quando imersa nos solventes apolares não apresentava reflexão.

Após realizar as medidas de força de interação por AFM em diferentes meios líquidos, foi possível definir quais solventes seriam utilizados no processo de extração em fase sólida (SPE). Então, definiu-se que o solvente utilizado na dissolução da anilina para ser passada pelo cartucho de SPE empacotado com fase estacionária é a água, devido ao fato de ter sido o solvente que apresentou menor força de interação com a fase estacionária. Com relação ao solvente de eluição da anilina, qualquer um dos solventes polares e de média polaridade poderia ser utilizados com exceção do octanol, pois todos apresentaram forte interação com a fase estacionária. No entanto, o solvente escolhido para eluição da anilina foi a acetonitrila, por ser um solvente de média polaridade empregado em vários processos de separação.

4. RECUPERAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA ANILINA UTILIZANDO A EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

O controle da poluição ambiental tem se tornado cada dia mais importante, devido ao aumento da contaminação no meio ambiente. Um dos causadores do aumento da poluição são as águas residuais contendo compostos orgânicos. Dentre os compostos orgânicos está a anilina, composto responsável por vários problemas ambientais, devido à alta toxicidade e propriedades cancerígenas (YANG *et al.*, 2011). A seguir uma breve revisão sobre os problemas causados pela anilina no meio ambiente e a importância deste composto para a indústria química será apresentado.

4.1 Anilina

A anilina é uma amina aromática também conhecida como fenilamina ou aminobenzeno, sua estrutura química está representada na Figura 30.

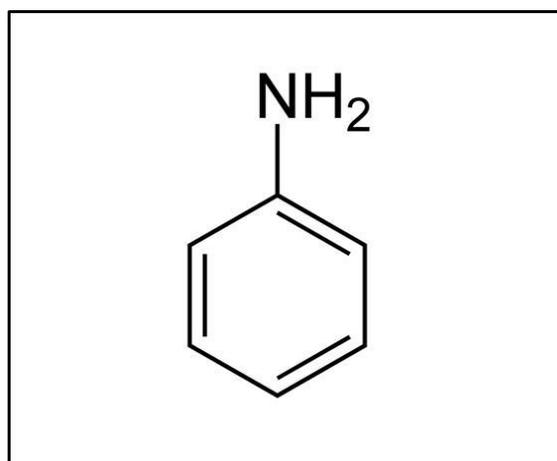


Figura 30 – Estrutura química da anilina.

A anilina é um composto amplamente utilizado na indústria química, mais especificamente na produção de plásticos, tintas, pesticidas, corantes e na indústria farmacêutica (GÜRTEN *et al.*, 2005). Pelo fato da anilina ser utilizada em diversas áreas da indústria química, ela tornou-se um poluente comum nos efluentes industriais. No entanto, a anilina é um contaminante com alta toxicidade e com efeito cumulativo no meio ambiente, afetando nocivamente a saúde humana e a qualidade ambiental (AL-JOHANI e SALAM, 2011). Desta forma, vários processos de tratamento de água residual têm sido aplicado como a eletrólise (HAN *et al.*, 2006), adsorção (VILLACANAS *et al.*, 2006; LÁSZLÓ, 2005), oxidação (JAGTAP e RAMASWAMY, 2006; GOMES *et al.*, 2005), biodegradação (WANG *et al.*, 2007), entre outros (AL-JOHANI e SALAM, 2011).

Apesar do tratamento nos efluentes industriais, normalmente baixas concentrações destes compostos orgânicos ainda são encontradas em água residuais que são lançadas no meio ambiente, sendo assim limites de lançamento de anilina tem sido estabelecido (AL-JOHANI e SALAM, 2011). Os níveis de anilina nos efluentes lançados no meio ambiente precisam ser monitorados. Para isso, faz-se necessário o uso de metodologias analíticas capazes de identificar pequenas concentrações destes compostos nas águas residuais.

Uma metodologia que vem sendo usualmente empregada com o propósito de isolar um ou mais analitos presentes em uma matriz complexa para posterior análise é a extração em fase sólida, vantagens e desvantagens desta técnica serão descrita a seguir.

4.2 Extração em fase sólida (SPE)

Durante muitos anos a técnica de preparação de amostras líquidas utilizada na área ambiental foi à extração líquido-líquido (LLE), porém com o passar do tempo a utilização desta técnica diminuiu, devido ao fato da grande quantidade de solvente empregada neste processo de separação. Com o requerimento de técnicas de preparação que utilizassem quantidades reduzidas de solventes, novas metodologias foram testadas, sendo uma delas a extração em fase sólida (SPE) (HENNION, 1999).

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica simples de separação líquido-sólido, baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida a baixa pressão. Essa técnica apresenta características atraentes, pois o custo intrínseco é baixo, o tempo do processo é

curto, baixo consumo de solvente, procedimentos são simples, a quantidade de fase estacionária é mínima, além das inúmeras fases estacionárias que podem ser aplicadas (POOLE, 2003; LANÇAS, 2004).

A típica SPE consiste em uma curta coluna, denominada cartucho de extração, preenchido com uma fase estacionária, a qual é empacotada entre dois filtros de polietileno, conforme representado na Figura 31.

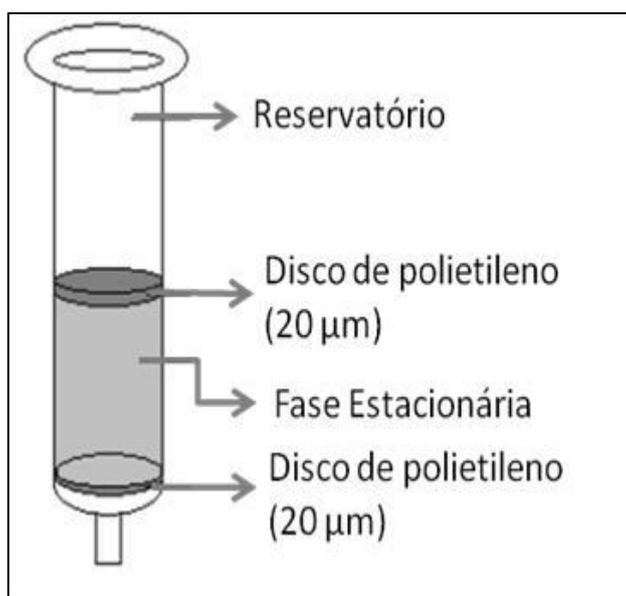


Figura 31 - Cartucho empregado na SPE (Adaptado de LANÇAS, 2004).

As etapas envolvidas na SPE descritas por LANÇAS (2004) são apresentadas a seguir e representadas na Figura 32.

- Condicionamento do cartucho: refere-se à ativação da fase estacionária com um solvente específico;

- Adição da amostra: a transferência da amostra para o cartucho deve ser executada de forma quantitativa, e com velocidade de aplicação controlada, isso permitirá obter resultados reprodutíveis.

- Remoção dos interferentes: esta etapa visa eliminar os interferentes com um solvente que não possua força suficiente para remover o analito.

- Eluição do analito: a escolha do eluente é importante, pois ele deve eluir ao analitos, mas não permitir a eluição de interferentes que não tenham sido eliminados na etapa anterior.

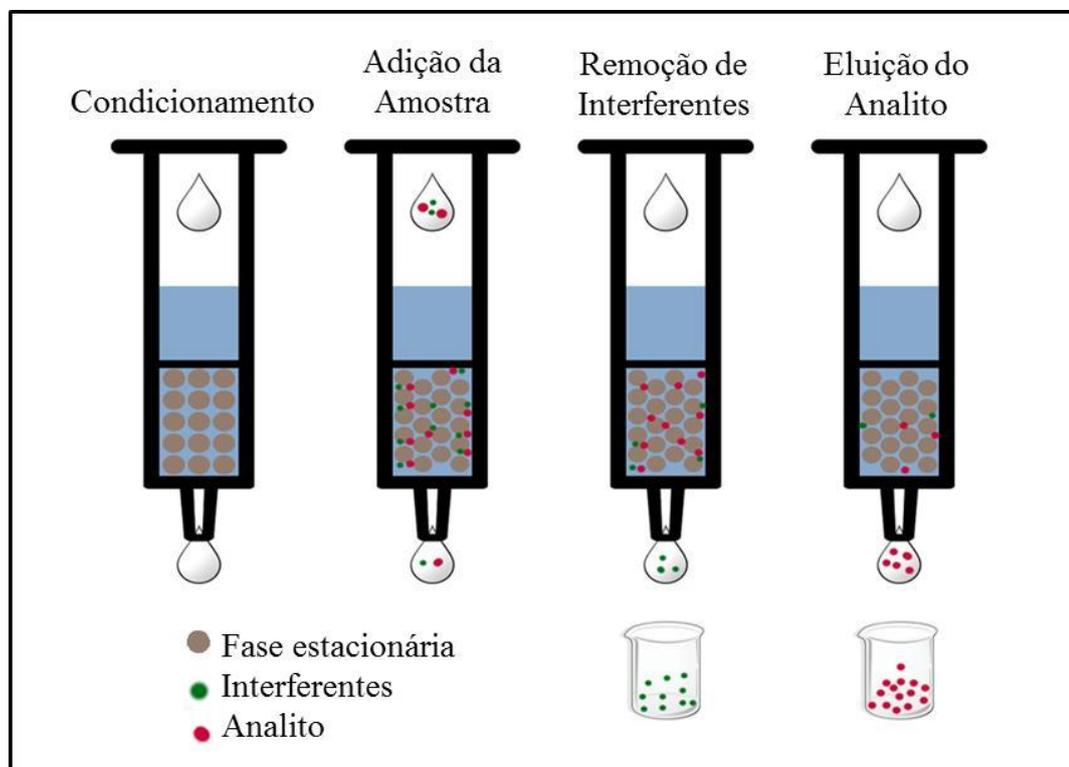


Figura 32 – Etapas da Extração em Fase Sólida (Adaptado de SU *et al.*, 2014).

De acordo com a literatura (LIANG e PENG 2010), a SPE tem sido extensivamente utilizada para separação e determinação de traços de elementos, pois oferece maior faixa de aplicações que a extração líquido-líquido devido o grande número de fases estacionárias que podem ser utilizadas.

Exemplos de aplicação do processo de SPE utilizando diferentes fases estacionárias na recuperação de anilina serão apresentados a seguir.

KATSUMATA *et al.*, 2012 realizaram a extração em fase sólida de derivados de anilina em meio aquoso. A fase estacionária empregada foi um disco de nanotubos de carbono oxidado de múltiplas paredes. Segundo os autores o método empregado foi simples e rápido e a recuperação quantitativa dos derivados de anilina apresentou alta precisão.

LISSITSYNA *et al.*, 2013 utilizaram o processo de extração em fase sólida para separar compostos nitrogenados de uma matriz de hidrocarbonetos. O cartucho de SPE foi empacotado com sílica gel e duas frações foram coletadas; a primeira foi eluída com diclorometano e os compostos recuperados foram anilina, indol e carbazol. A segunda fração foi eluída com acetona e os compostos recuperados foram piridina, quinolina e acridina. Os resultados encontrados pelos autores foram comparados com a metodologia de referência da ASTM-4629 e os resultados foram similares, o que garantiu a confiabilidade da metodologia utilizando a SPE.

Um polímero anfifílico modificado com líquido iônico foi empregado como membrana no processo de micro-extração em fase sólida para pré-concentração de anilina em meio aquoso. Segundo os autores (CAI *et al.*, 2014) essa metodologia possibilitou a quantificação de traços de anilina presentes na solução aquosa.

De acordo com VIDAL *et al.*, 2012 nos últimos anos a modificação de polímeros e sílicas com líquidos iônicos tem impulsionado a pesquisa e vem contribuindo na evolução da ciência dos materiais, sendo estes materiais aplicados com sucesso em processos de separação e extração para uma ampla variedade de analitos. Por este motivo, neste trabalho o material sintetizado no Capítulo 2, mais especificamente, sílica modificada com o líquido iônico bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio será utilizada como fase estacionária no processo de extração em fase sólida de anilina em meio aquoso.

A escolha do líquido iônico a ser utilizado na modificação da sílica para remoção de anilina de águas residuais foi determinada devido ao fato deste líquido iônico apresentar alta afinidade com a molécula de anilina como reportado no trabalho de SANTOS *et al.*, 2012 e confirmado nos experimentos de força de interação através da microscopia de força atômica (AFM).

4.3 Parte experimental

4.3.1 Extração em fase sólida (SPE)

Nos estudos de extração em fase sólida (SPE) foi utilizado como fase estacionária o material preparado no Capítulo 2, ou seja, a sílica modificada com bis(trifluorometanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio ($SiNTf_2^-/Cv$). A Figura 33 apresenta a estrutura química do material sintetizado.

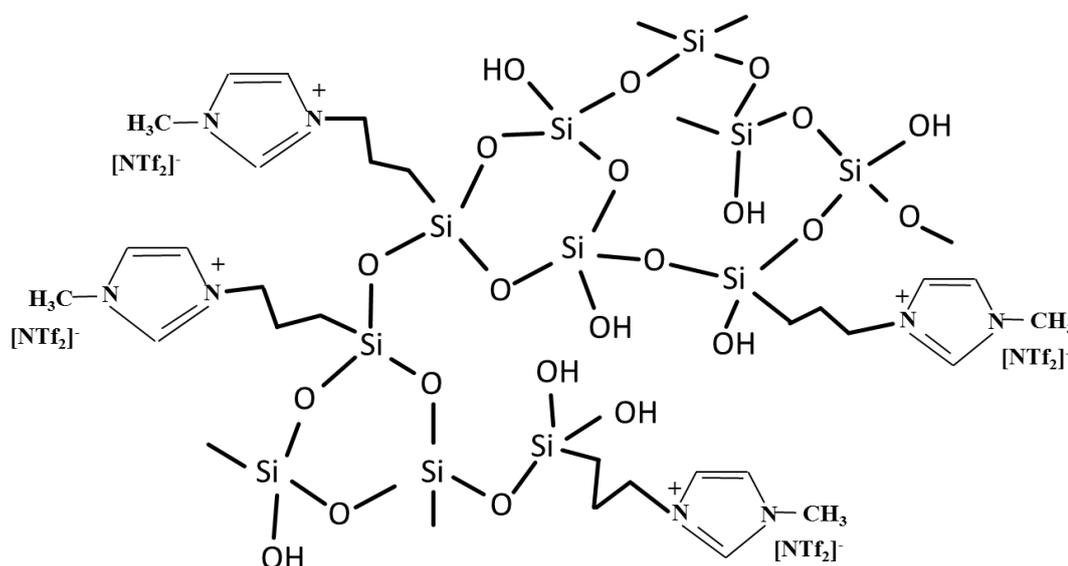


Figura 33 – Estrutura química do material $SiNTf_2^-/Cv$.

Os cartuchos de SPE foram empacotados com 500 mg de fase estacionária ($SiNTf_2^-/Cv$ e sílica pura) e condicionados com 5 mL de água destilada. Em seguida 10 mL da amostra foi eluída através da coluna, e posteriormente lavadas com 10 mL de água destilada para remoção os interferentes. A recuperação da anilina foi realizada através da eluição com 10 mL de acetonitrila.

O sistema de extração em fase sólida consiste em um recipiente de vidro acoplado a uma bomba de vácuo, para controle do fluxo dos solventes que passam pelo cartucho. A

tampa do recipiente contém orifícios onde os cartuchos são encaixados. A coleta da amostra é feita em tubos de ensaio que são colocados dentro do recipiente de vidro.

4.3.2 Curva de calibração e metodologia de análise da anilina

Para avaliar a eficiência da fase estacionária no processo de SPE soluções aquosas de anilina foram preparadas nas concentrações de 10, 25 e 50 mg L⁻¹.

As curvas de calibração foram obtidas a partir de 5 diferentes concentrações conforme apresentado na Tabela 10. As soluções padrões de anilina (Vetec P.A.) foram preparadas em dois diferentes solventes: água destilada e acetonitrila (Vetec P.A.). Para a obtenção da curva de calibração da anilina utilizou-se um espectrofotômetro de UV-Vis modelo UV-2600 da marca Shimadzu. Previamente foi feita uma varredura no espectrofotômetro para determinar o comprimento de onda de maior absorção para o composto.

Tabela 10 – Concentração da solução de anilina em água e acetonitrila.

Concentração de Anilina (mg L⁻¹)	
Água	Acetonitrila
10	5
30	10
50	20
70	30
100	40

Após a realização da curva de calibração da anilina tanto em água como em acetonitrila, foram feitas as análises das amostras obtidas na extração em fase sólida (SPE). Foram analisadas as soluções aquosas que continham a anilina antes e após a SPE, para avaliar recuperação.

4.4 Resultados e Discussão

Primeiramente foi feito um espectro de varredura para determinar em que comprimento de onda a anilina absorve com maior intensidade, esse espectro foi realizado com a acetonitrila pura e solução aquosa de anilina e com a solução de anilina em acetonitrila. A Figura 34 apresenta o espectro de varredura da acetonitrila pura, anilina em solução aquosa e em acetonitrila na concentração de 10 mg L^{-1} . O espectro da água não é apresentado, pois a mesma não absorve na faixa do ultravioleta.

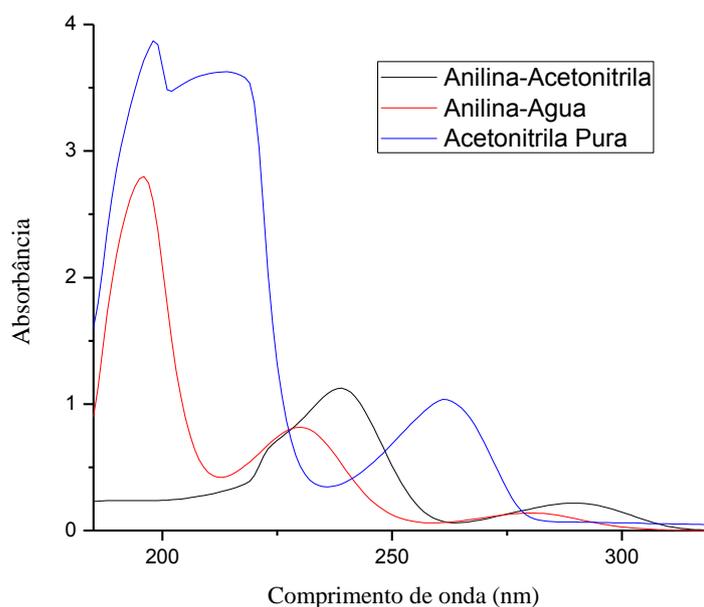


Figura 34 – Espectro de varredura no UV-Vis da anilina em solução aquosa e em acetonitrila.

Nota-se na Figura 34 que existem três bandas de absorção no espectro de anilina em água e duas bandas de absorção no espectro de anilina em acetonitrila. Observa-se também que a acetonitrila absorve na região próximo a 260 nm por esse motivo a banda foi selecionada para determinação de anilina neste trabalho, e segundo a literatura, foram às encontradas na região de 280 a 290 nm (YANG *et al.*, 2011; AL-JOHANI e SALAM, 2011). Observa-se que o comprimento de onda em que a anilina absorve nesta região não é exatamente igual quando a mesma se encontra em água ou em acetonitrila, ou seja, o

comprimento de onda em que a anilina absorve em água é de 280 nm e em acetonitrila é de 290 nm.

Após verificar qual era o comprimento de onda que a anilina absorvia quando preparada em solução aquosa e em acetonitrila, foram feitas as curvas de calibração em ambos os solventes. A Figura 35 apresenta a curva de calibração da anilina em água (A) e em acetonitrila (B).

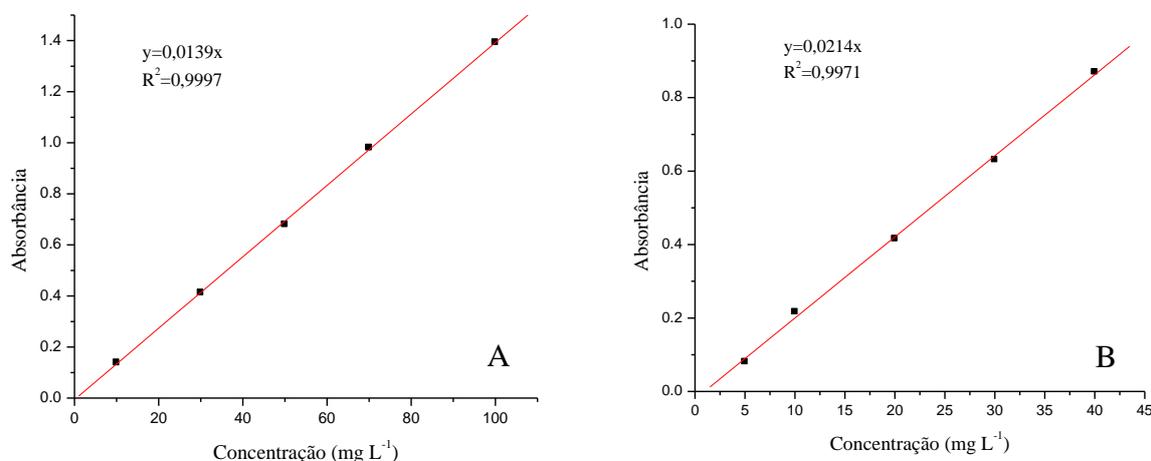


Figura 35 – Curvas de calibração da anilina em (A) água e em (B) acetonitrila realizadas no espectrofotômetro de UV-Vis.

Realizadas as curvas de calibração no espectrofotômetro de UV-Vis e obtidas as equações da reta para cálculo da concentração das amostras, iniciou-se o processo de extração em fase sólida (SPE). Primeiramente, foi passado pelo cartucho empacotado com a fase bis(trifluorometanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio ($SiNTf_2^-/Cv$) e sílica pura a solução aquosa da anilina. Para ter a certeza de que toda a anilina presente na solução aquosa estava retida na fase estacionária, a água da solução foi coletada e analisada após passar pelo cartucho, nas três concentrações iniciais 10, 25 e 50 mg L⁻¹ na fase $SiNTf_2^-/Cv$ e 10 e 50 mg L⁻¹ para sílica pura. O percentual de anilina obtido da solução aquosa após SPE estão apresentados na Figura 36.

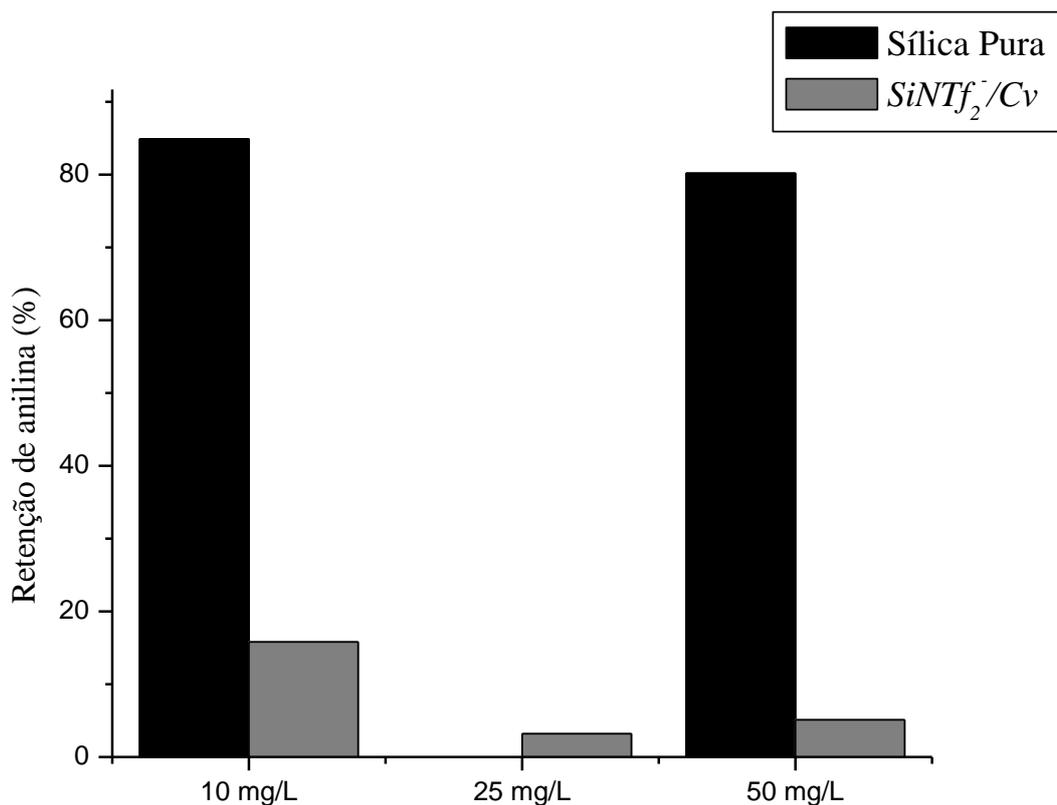


Figura 36 – Retenção da anilina da solução aquosa no processo de SPE utilizando sílica pura e $SiNTf_2^-/Cv$ como fase estacionária concentrações iniciais diferentes.

Verifica-se na Figura 36 que o percentual de anilina que não ficou adsorvido na fase estacionária sílica pura é maior do que o da $SiNTf_2^-/Cv$. Sendo que na sílica pura em torno de 80 % da anilina não ficou retida na fase e para sílica $SiNTf_2^-/Cv$ a anilina na concentração de 10 mg L^{-1} aproximadamente 15 % não ficou retido, já nas concentrações de 25 e 50 mg L^{-1} o resultado encontrado foi menor que 5%. Com isso, pode-se dizer que a sílica sintetizada com o líquido iônico é um adsorvente mais eficiente que a sílica pura, pois conseguiu reter a maior parte da anilina que estava presente na solução aquosa.

Em seguida foi feita a eluição da anilina adsorvida nas fases estacionárias. A Figura 37 apresenta o percentual de recuperação de anilina, utilizando acetonitrila como eluente e a fase estacionária $SiNTf_2^-/Cv$, nas três concentrações estudadas.

Com relação a eluição da anilina com acetonitrila da fase estacionária sílica pura, observou-se que praticamente toda a anilina que ficou adsorvida foi eluída pela acetonitrila, entretanto cabe salientar que apenas aproximadamente 20 % das concentrações de 10 e 50 mg L⁻¹ de anilina e água ficaram retidas nesta fase estacionária. Já para o sistema utilizando a fase estacionária *SiNTf₂⁻/C_v*, em que a maior parte da anilina ficou retida na fase, pode-se observar na Figura 37 que foi possível recuperar a anilina adsorvida na fase estacionária utilizando como eluente a acetonitrila. Verifica-se também que quanto maior a concentração menor é o percentual removido, ou seja, a recuperação na anilina na concentração de 10, 25 e 50 mg L⁻¹ foi de 90,9±14,21; 28,6±2,11 e 12,01±0,20 %, respectivamente. A partir destes resultados nota-se que a quantidade de anilina eluída utilizando 10 mL de acetonitrila foi entre 9 e 6 mg L⁻¹ para todas as concentrações, isso significa que com 10 mL de acetonitrila é possível remover da fase estacionária concentrações em torno de 8 mg L⁻¹. Entretanto, acredita-se que se o volume de solvente utilizado na eluição for aumentado, as concentrações de anilina recuperada possivelmente serão maiores.

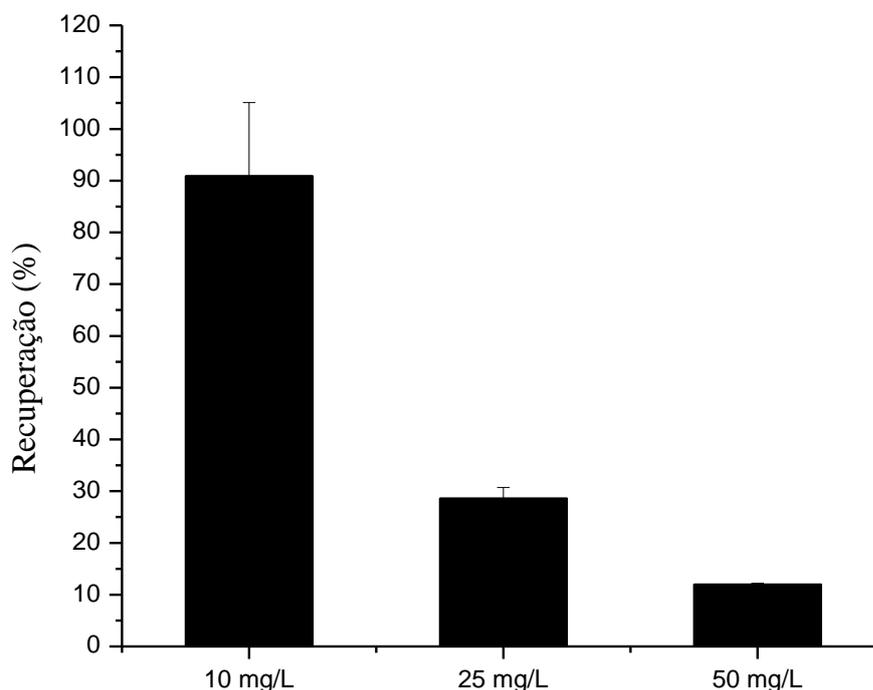


Figura 37 – Percentual de recuperação da anilina utilizando como eluente a acetonitrila.

Contudo, observa-se que o processo de SPE utilizando a fase $SiNTf_2^-/Cv$ a recuperação da anilina foi melhor em concentrações mais baixas, isto é, quanto mais baixa a concentração inicial da anilina na solução aquosa, melhor a recuperação. No trabalho de CAI *et al.*, 2014, uma membrana polimérica modificada com líquido iônico foi utilizada no processo de micro-extração em fase sólida para a pré-concentração de anilina em solução aquosa, segundo os autores a recuperação de anilina da solução aquosa foi de $92,7 \pm 8,6$ % para uma concentração inicial de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Neste trabalho valores similares de recuperação de anilina foram encontrados, porém, a concentração inicial de anilina na solução aquosa era de 10mg L^{-1} .

LISSITSYNA *et al.*, 2013 também utilizaram o processo de SPE para a recuperação de anilina de solução oleosa contendo uma mistura de compostos nitrogenados, os autores utilizaram um cartucho com 0,5 g de sílica e percolaram pelo cartucho 1 mL da solução contendo anilina e outros compostos nitrogenados, em seguida utilizaram como solvente de eluição da anilina o diclorometano no volume de 9 mL. Ao final do processo os autores verificaram que a recuperação da anilina da solução oleosa nitrogenada foi de 79,1 %.

Sendo assim, verifica-se que o processo de extração em fase sólida pode ser utilizado na separação de anilina de diferentes soluções e a recuperação da anilina tanto neste trabalho como nos demais citados apresentou resultados satisfatórios, principalmente em soluções pouco concentradas. Além disso, verificou-se que a fase estacionária sintetizada neste trabalho é mais eficiente na remoção de anilina de sistema aquoso do que a sílica pura, esse fato confirma a importância de modificar a superfície da sílica com grupos orgânicos que apresentam maior interação com os compostos de interesse.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1. Conclusão

Ao final do trabalho pode-se concluir que:

A irradiação micro-ondas é uma ferramenta eficiente para ser utilizada na síntese de materiais híbridos, pois através desta técnica o tempo reacional foi reduzido em todas as etapas da síntese, por exemplo, o tempo de pré-hidrólise no método convencional é de 2 h utilizando a irradiação micro-ondas esse tempo passou a ser de 40 min. Além disso, após a adição do CPTMS ao sistema a mistura precisa ser agitada por 40 min e em seguida mais 40 min devido a adição do catalisador (HF), quando se utiliza a irradiação micro-ondas pode ser reduzido para 10 min, como observado na amostra que foi irradiada por 10 min a 80 °C. Posteriormente o preparo da sílica com CPTMS foi realizado a modificação com 1-metilimidazólio, pelo método convencional o tempo para ocorrer essa modificação são de 48 h e as porcentagens de carbono e nitrogênio encontradas no material foram de 9,72 e 3,37 %, respectivamente. Já na modificação da sílica utilizando a irradiação micro-ondas valores de porcentagem de carbono e nitrogênio próximos de 10 e 3 % foram obtidos com apenas 2 h de reação. O tempo reacional da terceira etapa também foi reduzido, pois pelo método convencional o tempo da reação de troca iônica é de 24 h, neste trabalho utilizando a irradiação micro-ondas o tempo foi reduzido para apenas 2 h. Além de reduzir o tempo reacional, também foi possível concluir que o uso da irradiação micro-ondas na síntese de sílica modificada com líquido iônico aumenta a área superficial do material e proporciona uma maior uniformidade nos poros.

Com relação aos experimentos de força de interação, pode-se concluir que o substrato utilizado nas medidas de força apresentava uma monocamada do líquido iônico em sua superfície, isso foi comprovado pelas técnicas de caracterização, ângulo de contato e XPS. As medidas de força de interação foram importantes para determinar os solventes utilizados no processo em SPE, pois através destas medidas de força observou-se que a água tinha pouca interação com o líquido iônico que estava ancorado na superfície do substrato e que a acetonitrila tinha alta interação. Desta forma, determinou-se que a água seria utilizada como

solvente na diluição na anilina (analito de interesse) e a acetonitrila como eluente no processo de SPE.

Com isso, obteve-se um processo de remoção e recuperação da anilina eficiente, principalmente para baixas concentrações utilizando a fase $SiNTf_2^-/Cv$, sendo a recuperação de $90,9 \pm 14,21$; $28,6 \pm 2,11$; $12,01 \pm 0,20$, respectivamente. Já a sílica pura não se mostrou um bom adsorvente para esse sistema, pois aproximadamente 80 % da anilina presente na solução aquosa não ficou retida na sílica.

5.2. Sugestões

Com relação,

A síntese de sílica modificada com líquido iônico via irradiação micro-ondas:

- Estudar a influência da potência da irradiação micro-ondas nas propriedades texturais e composição química do material sintetizado;
- Avaliar diferentes tempos nas temperaturas de 40 e 60 °C, como foi feito para a temperatura de 80 °C;
- Sintetizar *one-pot* o material *via* irradiação micro-ondas.

As medidas de força de interação utilizando o AFM:

- Avaliar a força de interação do grupo NH_2 e o $MIMNTF_2^-$ em meio aquoso contendo compostos nitrogenados, para determinar a interferência de outros compostos no processo de SPE.

Ao processo de extração em fase sólida (SPE):

- Otimizar o processo de SPE da anilina em solução aquosa;
- Avaliar o desempenho da fase estacionária em mistura de padrões nitrogenados;
- Aplicar em sistema real (efluentes líquidos).

6. REFERÊNCIAS

ABHILASH, P.C.; JAMIL, S.; SINGH, N. Matrix solid-phase dispersion extraction versus solid-phase extraction in the analysis of combined residues of hexachlorocyclohexane isomers in plant matrices. *Journal of Chromatography A*, v. 1176, p. 43-47, 2007.

ADACHI, K.; IWAMURA, T.; CHUJO, Y. Novel Synthesis of Submicrometer Silica Spheres in Non-alcoholic Solvent by Microwave-assisted Sol–Gel Method. *Chemistry Letters*, v. 33, n. 11, p. 1504 – 1505, 2004.

ADAM, F.; OSMAN, H.; HELLO, K.M. The immobilization of 3-(chloropropyl)triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 331, p. 143–147, 2009.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Quim. Nova*, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS OBTIDOS PELO PROCESSO DE SOL-GEL NA CONSTRUÇÃO DE BIOSSENSORES. *Quim. Nova*, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.

AL-JOHANI, H.; SALAM, M. A. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 360, p. 760–767, 2011.

ALZAGA, R.; MONTUORI, P.; ORTIZ, L.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. Fast solid-phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry procedure for oil fingerprinting application to the prestige oil spill. *Journal of Chromatography A*, v. 1025, p. 133-138, 2004.

ARAKAKI, L.N.H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfície de polímeros. *Química Nova*, 22, p. 246-253, 1999.

AYATA, S.; BOZKURT, S. S.; OCAKOGLU, K. Separation and preconcentration of Pb(II) using ionic liquid-modified silica and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 84, p. 212–215, 2011.

BENVENUTTI, E.V.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, 32(7), p. 1926-1933, 2009.

BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, v 2, n 8, p.1269–1528, 2010.

BOURY B.; CORRIU R. J. P. Adjusting the Porosity of a Silica-Based Hybrid Material. *Adv. Mater.*, v. 12, p. 989-992, 2000.

BRENNECKE J. F.; MAGINN E. J. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. *AIChE Journal*, v. 47, p. 2384-2389, 2001.

BUTT, H.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, v. 59, p. 1–152, 2005.

CAI, M.; WEI, X.; DU, C.; MA, X.; JIN, M. Novel amphiphilic polymeric ionic liquid-solid phasemicro-extraction membrane for the preconcentration of aniline asdegradation product of azo dye Orange G under sonication by liquidchromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1349, p. 24–29, 2014.

CELER, E. B.; JARONIEC, M. Temperature-Programmed Microwave-Assisted Synthesis of SBA-15 Ordered Mesoporous Silica. *Journal American Chemical Society*, v. 128, p. 14408-14414, 2006.

CHENG, J.; MA, X.; WU, Y. Silica Gel Chemically Modified with Ionic Liquid as Novel Sorbent for Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Lead from Beer and Tea Drink Samples Followed by Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination. *Food Anal. Methods*, v. 7, p. 1083–1089, 2014.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro, Interciência Ltda, 2000.

CONTI, D. S.; GRASHIK, J.; YANG, L.; WU, L.; DA ROCHA, S. R. P. Solvation in hydrofluoroalkanes: how can ethanol help? *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v. 64, p. 1236–1244, 2011.

DE CONTO J. F.; SANTOS M. R. O.; CARVALHO A. S.; CAMPOS K. V.; FREITAS L. S.; BENVENUTTI E. V.; DE MENEZES E. W.; SANTANA C. C.; EGUES S. M. Naphthenic acids recovery from petroleum using ionic silica based hybrid material as stationary phase in solid phase extraction (SPE) process. *Adsorption*, v 20, n 8, p. 917 – 923, 2014.

DE MORAES S. V. M.; MORO C. C.; COSTA T. M. H.; GALLAS M. R.; BENVENUTTI E.V. Effects of the high pressure on the morphology of silica based-hybrid xerogels. *High Press. Res.*, v. 26, p. 11-21, 2006.

DE MORAES, S. V. M; LARANJO, M. T.; ZAT, M.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R.; BENVENUTTI, E. V. High-pressure effects on nanometric hybrid xerogels, p-phenylenediamine/silica and p-anisidine/silica. *Appl. Phys. A*, v. 81, n. 5, p. 1053-1057, 2005.

DING L.; KANG, J.; LÜ, F.; GAO, L.; YIN, X.; FANG, Y. Fluorescence behaviors of 5-dimethylamino-1-naphthalene-sulfonylfunctionalized self-assembled monolayer on glass wafer surface and its sensing properties for nitrobenzene. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 3112–3119, 2007.

FANTINI, M.C.A.; MATOS, J.R.; CIDES DA SILVA, L.C.; MERCURI, L.P.; CHIERECI, G.O.; CELER, E.B.; JARONIEC, M. Ordered mesoporous silica: microwave synthesis. *Materials Science and Engineering B*, v. 112, p 106 – 110, 2004.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FORTUNY, M.; RAMOS, A.L.D.; DARIVA, C.; EGUES, S.M.S.; SANTOS, A.F.; NELE, M.; COUTINHO, R.C.C. Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo. *Quim. Nova*, v. 31, n. 6, p. 1553-1561, 2008.

FUKAYA, N.; YAMASHITA, H.; HAGA, H.; TSUCHIMOTO, T.; ONOZAWA, S.; SAKAKURA, T.; YASUDA, H. Microwave-assisted organic functionalization of silica surfaces: Effect of selectively heating silylating agents. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 696, p.825-828, 2011.

- GOMES, H. T.; SELVAM, P.; DAPURKAR, S. E.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. L. Transition metal (Cu, Cr and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, p. 287-294, 2005.
- GÜRTEK, A. A.; UÇAN, S.; ÖZLER, M. A.; AYAR, A. Removal of aniline from aqueous solution by PVC-CDAE ligand-exchanger. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 120, p. 81–87, 2005.
- HAN, Y.; QUAN, X.; CHEN, S.; ZHAO, H.; CUI, C.; ZHAO, Y. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. *Separation and Purification Technology*, v. 50, p. 365-372, 2006.
- HEADRICK, J. E.; BERRIE, C. L.. Alternative Method for Fabricating Chemically Functionalized AFM Tips: Silane Modification of HF-Treated Si₃N₄ Probes. *Langmuir*, v. 20, p. 4124-4131, 2004.
- HENCH, L. L.; WEST, J.K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.*, v. 90, p. 33 - 72, 1990.
- HENNION, M. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 856, p. 3–54, 1999.
- HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, v 18(2), p. 171-180, 1995.
- HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; WILLAUER, H. D.; BROKER, G. A.; ROGERS, R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, v. 3, p. 156–164, 2001.
- HWANG, Y.K.; CHANG, J. S.; KWON, Y. U.; PARK, S. E. Microwave synthesis of cubic mesoporous silica SBA-16. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 68, p. 21–27, 2004.
- JAGTAP, N.; RAMASWAMY, V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays. *Applied Clay Science*, v. 33, p. 89-98, 2006.
- JANDT, K. D. Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces. *Surface Science*, v. 491, p. 303 – 332, 2001.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações. *Quim. Nova*, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

KATSUMATA, H.; ODA, Y.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Determination of aniline derivatives in water samples after preconcentration with oxidized multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction disk. *Front. Chem. Sci. Eng.*, v. 6, n. 3, p. 270–275, 2012.

KICKELBICK G. Hybrid Materials – Past, Present and Future. *Hybrid Mater.*, v. 1, p. 39-51, 2014.

LANÇAS, F.M. **Extração em fase sólida (SPE)**, v.4, São Carlos, Rima, 2004.

LÁSZLÓ, K. Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 265, p. 32-39, 2005

LIANG, P.; PENG, L. Ionic liquid-modified silica as sorbent for preconcentration of cadmium prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry in water samples. *Talanta*, v. 81, p. 673-677, 2010.

LISSITSYNA, K.; HUERTAS, S.; QUINTERO, L. C.; POLO, L. M. Novel simple method for quantitation of nitrogen compounds in middle distillates using solid phase extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Fuel*, v. 104, p. 752–757, 2013.

MENEZES, E.W.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; DE SOUZA, F.E.; DOS SANTOS, B.D.; GREGÓRIO, J.R.; COSTA, T.M.H.; GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E.V. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. *J. Colloid Interface Sci*, 378, p. 10-20, 2012.

MILY E.; GONZÁLEZ A.; IRUIN J. J.; IRUSTA L.; BERRIDI-FERNANDEZ M. J. Silica nanoparticles obtained by microwave assisted sol–gel process: multivariate analysis of the size and conversion dependence. *J Sol-Gel Sci Technol*, 53, p. 667–672, 2010.

NAKANISHI, K. Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation. *Journal of Porous Materials*, v. 4, p. 67–112, 1997.

NOY, A.; VEZENOV, D. V.; LIEBER, C. M. Chemical Force Microscopy. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 27, p. 381–421, 1997.

PAPASTAVROU, G.; AKARI, S. Interaction forces between OH-groups in different solvents as observed by scanning force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v 164, p. 175–181, 2000.

PARVIN, M.N.; JIN, H.; ANSARI, M.B.; OH, S.; PARK, S. Imidazolium chloride immobilized SBA-15 as a heterogenized organocatalyst for solvent free Knoevenagel condensation using microwave. *Applied Catalysis A: General*, 413, p. 205– 212, 2012.

POOLE, C. F. New trends in solid-phase extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 6, p. 362 – 373, 2003.

QI, X.; ZHUANG, Y.; YUAN, Y.; GU, W. Decomposition of aniline in supercritical water, *Journal of Hazardous Materials B*, v. 90, p. 51–62, 2002.

RAO, K. J., VAIDHYANATHAN, B., GANGULI, M., RAMAKRISHNAN, P. A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chem. Mater.*, v. 11, p. 882-895, 1999.

SADEGHI, S.; MOGHADDAM, A. Z. Solid-phase extraction and HPLC-UV detection of Cr(III) and Cr(VI) using ionic liquid-functionalized silica as a hydrophobic sorbent. *Anal. Methods*, v. 6, p. 4867 – 4877, 2014.

SANSEVERINO, A.M. Microondas em Síntese Orgânica. *Quim. Nova*, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

SANTOS, S. I.; BOGEL-ŁUKASIK, E.; BOGEL-ŁUKASIK, R. The ionic liquid effect on solubility of aniline, a simple aromatic amine: Perspective of solvents mixture. *Fluid Phase Equilibria*, v. 325, p. 105– 110, 2012.

SCHMIDT, H. Organically Modified Silicates by the Sol-Gel Process. *Materials Research Society Proc.*, v. 32, p. 327-331, 1984.

SING, K. S. W. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl.Chem.*, v. 54, n. 11, p. 2201—2218, 1982.

SINGH, M.P.; SINGH, R.K.; CHANDRA, S. Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications. *Progress in Materials Science*, v. 64, p. 73– 120, 2014.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed, Porto Alegre, Bookmam, 2002.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd, 2004.

STUERGA, D.; DELMOTTE, M. Wave-Material Interactions, Microwave Technology and Equipment. In: LOUPY, A. (ed) *Microwave in Organic Synthesis*, chapter 1, Weinheim, Willey-VCH, 2002.

SU, P.; WANG, R.; YU, Y.; YANG, Y. Microwave-assisted synthesis of ionic liquid modified silica as a sorbent for the solid-phase extraction of phenolic compounds from water. *Anal. Methods*, v. 6, p. 704 - 709, 2014.

SUN M.; FENG J.; CHEN W.; LI L.; DUAN H.; LUO C. Dicationic imidazolium ionic liquid modified silica as a novel reversed-phase/anion-exchange mixed-mode stationary phase for high-performance liquid chromatography. *J. Sep. Sci.*, 37, p. 2153–2159, 2014.

SUN M.; FENG J.; CHEN W.; LI L.; DUAN H.; LUO C. Improvement of the chromatographic separation performance of an imidazolium ionic liquid functionalized silica column by in situ anion-exchange with dodecyl sulfonate and dodecylbenzene sulfonate anions. *J. Sep. Sci.*, v. 37, p. 1283–1288, 2014(1).

TAVLARIDES, L.L.; LEE, J.S.; GOMEZ-SALAZAR, S. New materials in solvent extraction. In: AGUILAR, M.; CORTINA, J.L. (eds) *Solvent extraction e liquid membranes fundamentals and applications in new materials*. Chap. 7, Boca Raton, CRC Press, 2008.

TAYLOR, M.; ATRI, B.S.; MINHAS, S. **Developments in Microwave Chemistry**. Evalueserve, 2005.

TOMPSETT G. A.; CONNER W. C.; YNGVESSON K. S. Microwave Synthesis of Nanoporous Materials. *Chem Phys Chem*, v. 7, p. 296–319, 2006.

VERMA, Y. L.; GUPTA, A. K.; SINGH, R. K.; CHANDRA, S. Preparation and characterization of ionic liquid confined hybrid porous silica derived from ultrasonic assisted non-hydrolytic sol–gel process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 195, p. 143–153, 2014.

VIDAL, L.; RIEKKOLA, M.; CANALS, A. Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 715, p. 19–41, 2012.

VILLACANAS, F.; PEREIRA, M. F. R.; ORFAO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 293, p. 128-136, 2006.

VOGEL, A.I. **Análise química quantitativa**. 6 ed, Rio de Janeiro, LTC, 2008.

WANG, L.; BARRINGTON, S.; KIM, J. W.; Biodegradation of pentyl amine and aniline from petrochemical wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 83, p. 191-197, 2007.

WANG, Y.; TIAN, M.; BI, W. e ROW, K.H. Application of Ionic Liquids in High Performance Reversed-Phase Chromatography. *Int. J. Mol. Sci.*, 10, p. 2591-2610, 2009.

WEI, Z.Q.; WANG, C.; ZHU, C.F.; ZHOU, C.Q.; XU, B.; BAI, C.L. Study on single-bond interaction between amino-terminated organosilane self-assembled monolayers by atomic force microscopy. *Surface Science*, v. 459, p. 401–412, 2000.

WU, L.; DA ROCHA, S. R. P. Applications of the Atomic Force Microscope in the Development of Propellant-based Inhalation Formulations. *Powder and Particle Journal*, v. 26, p. 106 – 128, 2008.

WU, L.; PEGUIN, R. P. S.; DA ROCHA, S. R. P. Understanding Solvation in Hydrofluoroalkanes: Ab Initio Calculations and Chemical Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B.*, v. 111, p. 8096-8104, 2007.

XIE, W.; HU, L.; YANG, X. Basic ionic liquid supported on mesoporous SBA-15 silica as an efficient heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 54, p. 1505–1512, 2015.

XU, C.; TAYLOR, P.; ERSOZ, M.; FLETCHER, P. D. I.; PAUNOV, V. N. Microcontact printing of DNA-surfactant arrays on solid substrates. *J. Mater. Chem.*, v. 13, p. 3044–3048, 2003.

XUN, S.; ZHU, W.; ZHENG, D.; ZHANG, L.; LIU, H.; YIN, S.; ZHANG, M.; LI, H. Synthesis of metal-based ionic liquid supported catalyst and its application in catalytic oxidative desulfurization of fuels. *Fuel*, v. 136, p. 358–365, 2014.

YAACOB, Z.; NORDIN, N. A. M.; YARMO, M. A. Ionic liquid supported acid-catalysed esterification of lauric acid. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 15, n 1, p. 46 – 53, 2011.

YANG, X.; GUAN, Q.; LI, W. Effect of template in MCM-41 on the adsorption of aniline from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2939 – 2943, 2011.

YUAN C.; HONG-JUAN W.; ZHI-NING Y. Advances in microwave assisted synthesis of ordered mesoporous materials. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 19, p. 656-664, 2009.

ZHANG, H.; ROW, K. H. Application of Ionic Liquid Modified Silica for Solid-Phase Extraction of Polysaccharides from *Laminaria japonica*. *J. of Carboh. Chem.*, 33, p. 225–237, 2014.

ZHU, J.; XIN, F.; HUANG, J.; DONG, X.; LIU, H. Adsorption and diffusivity of CO₂ in phosphonium ionic liquid modified silica. *Chemical Engineering Journal*, v. 246, p. 79–87, 2014.