

Robson Fernandes de Farias*

Departamento de Química - Universidade Federal de Roraima - 69310-270 - Boa Vista - Roraima.

Claudio Airoidi

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 2/9/98; aceito em 17/3/99

SYNTHESIS AND REACTIVITY OF LAMELLAR SILICA. An overview of the experimental procedures to prepare lamellar samples of silica, as well as the reactivity and possible applications of this kind of material is presented. Special attention is focused on the obtained materials by using neutral dialkylamine route through sol-gel process.

Keywords: lamellar silica; sol-gel process; neutral diamine.

INTRODUÇÃO

Sílica-Gel: Aspectos gerais

Depois do oxigênio, o silício é o elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo ainda como elemento traço em muitos tecidos animais e vegetais, chegando a ser um elemento essencial para alguns organismos vivos. A fase mineral é sempre a sílica amorfa, com diferentes graus de hidratação, sendo representada por $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹.

A sílica-gel é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície², sendo a Stishovita seu único polimorfo não patogênico³⁻⁵.

Desde que Kiselev em 1936 descobriu a presença dos grupos hidroxilas na superfície da sílica⁶, muitos estudos foram desenvolvidos com o intuito de se calcular o número de grupos silanóis por unidade de área em sua superfície ($\alpha_{\text{OH}}/\text{OH nm}^{-2}$). Zhuravlev⁷ estudando uma centena de diferentes amostras de sílica, através do método de troca de deutério acoplado a espectrometria de massa, concluiu que α_{OH} é aproximadamente igual a $5,0 \text{ OH nm}^{-2}$, independentemente da origem ou das diferentes características estruturais, tais como área superficial, tipos de poros, tamanhos de poros, empacotamento das partículas e estrutura do esqueleto SiO_2 da sílica analisada, chegando a considerar o valor de α_{OH} como sendo uma constante físico-química. Recentemente⁸, utilizando-se termogravimetria (TG), chegou-se também a um valor médio de $5,0 \text{ OH nm}^{-2}$ para a composição superficial da sílica.

A reatividade química da superfície da sílica é determinada principalmente pelos grupos hidroxilas (silanóis), os quais são fracamente ácidos⁹ com $\text{p}K_a \sim 7$, sendo que os grupos silanóis podem ser classificados basicamente em duas categorias: livres (isolados) (a) e ligados (ligações de hidrogênio) (b). Além destes, verifica-se também a presença de grupos siloxanos na superfície da sílica, conforme ilustrado na Figura 1 (c).

A desidroxilação da superfície da sílica acontece em mais de uma etapa. Aquecendo-se até aproximadamente 400 K, remove-se basicamente a água fisissorvida. Acima dessa temperatura, inicia-se a condensação dos grupos silanóis, produzindo água², conforme ilustrado na Figura 2.

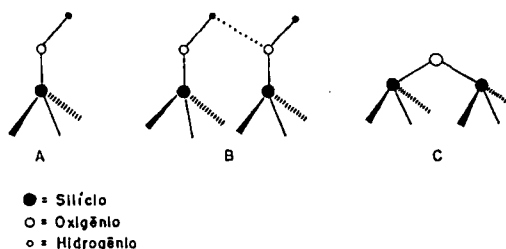


Figura 1. Composição típica da superfície da sílica-gel: A (silanol isolado); B (silanóis vicinais: ligações de hidrogênio); C (grupo siloxano).

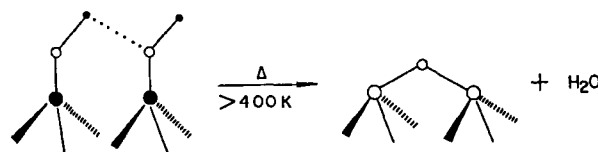


Figura 2. Estequiometria de desidratação da superfície de sílica-gel.

Uma pequena quantidade de grupos hidroxilas livres está sempre presente na superfície da sílica a baixas temperaturas de pré-tratamento. Porém, sob aquecimento a temperaturas próximas a 973 K, a superfície apresenta basicamente grupos hidroxilas livres¹⁰, sendo que acima de 1073 K, o processo de condensação dos silanóis é irreversível^{11,12}. Quando totalmente hidratada a superfície da sílica relembra a face 100 da cristobalita, na qual cada átomo de silício da superfície liga-se a dois grupos OH^{13,14}.

Através do uso da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com detecção foto-acústica, para estudar-se a modificação química da superfície da sílica com triclrossilano¹⁵, constatou-se que o mesmo reage exclusivamente com os grupos hidroxilas livres a temperaturas de pré-tratamento (ativação) elevadas, e parcialmente com os grupos hidroxilas ligados, a baixas temperaturas, sendo que a reatividade dos grupos hidroxila livres não é afetada pela diminuição do raio dos poros, enquanto que os grupos ligados entre si por ligações de hidrogênio, mostram-se menos reativos frente ao triclrossilano à medida que o raio dos poros decresce.

Para a maior parte das moléculas adsorvidas, os grupos hidroxila livres costumam mostrar-se como sítios de adsorção mais fortes, sendo que, a baixas pressões, estes sítios são responsáveis

* endereço atual: Instituto de Química, Unicamp, Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas, São Paulo. e-mail: rffarias@iqm.unicamp.br

pela ocorrência da maior parte da adsorção¹⁶. Os grupos siloxanos podem mostrar-se também como grupos reativos, como por exemplo, na adsorção dissociativa de B_2H_6 ¹⁷.

A sílica-gel pode ser sintetizada pura¹⁸, dopada¹⁹ ou funcionalizada^{20,21}, utilizando-se o chamado processo sol-gel, podendo-se inclusive controlar o diâmetro das esferas¹⁸ e a área superficial da sílica obtida²², atingindo-se valores de até $850 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Pode-se ainda preparar sílica a partir de soluções supersaturadas de ácido silfícico²³, sendo que a desidratação ou a presença de moléculas quimissorvidas exercem efeito marcante sobre as propriedades da sílica-gel²⁴.

Quando modificada por um agente organofuncionalizante, a sílica-gel pode ser utilizada como suporte para catalisadores²⁵⁻²⁷, cromatografia²⁸⁻³⁶ ou ainda como agente quelante para a complexação de metais em solução³⁷⁻⁴⁵, sendo que, no caso de dialquilaminas ligadas linearmente à superfície, o poder sequestrante frente aos metais depende do número de grupos amino primários presentes e não da quantidade total de nitrogênio⁴⁶. É também conhecido o uso de organossilanos para produzir superfícies com propriedades antimicrobianas⁴⁷, para imobilização de enzimas em suportes sólidos⁴⁸ e para adsorver proteínas do sangue⁴⁹.

Através de estudos de fluorescência de raios-X^{50,51}, constata-se que moléculas quimicamente ligadas à sílica microparticulada não se encontram distribuídas homogeneamente, mas agrupadas em regiões de alta densidade.

A chamada silição é o deslocamento de um hidrogênio ativo, usualmente em um grupo hidroxila, por um grupo organossilil. O agente sililante age como um intermediário capaz de promover a ligação covalente de um material orgânico ou inorgânico à uma superfície mineral, obtendo-se com isso as vantagens da presença de grupos reativos em um substrato insolúvel⁵². Na maior parte das aplicações, é desejável que o agente sililante seja resistente à remoção da superfície por solventes orgânicos ou mesmo água⁵².

Os agentes sililantes, que são todos obtidos sinteticamente⁵³, podem ser utilizados para reação com outros suportes inorgânicos diferentes da sílica^{54,55}, ou ainda misturados entre si para produzir uma rede polimérica que seja capaz de encapsular enzimas^{56,57}, podendo ainda ter sua reatividade induzida por radiação⁵⁸.

Todos os organossilanos comercialmente disponíveis, como por exemplo $X(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, com $X = \text{Cl}, \text{NH}_2, \text{SH}$, etc., possuem três grupos reativos ligados ao silfício, que são utilizados para promover a ligação covalente à superfície com a qual reagem⁵². Através da utilização de agentes sililantes com diferentes velocidades de reação frente à sílica, pode-se produzir um material com composição superficial diferente daquela existente no interior dos poros⁵⁹. Nas reações com sílica, normalmente as temperaturas são mantidas na faixa de 393-473 K sendo estas condições necessárias para promover a reação entre o alcóxissilano e a superfície⁶⁰ para um tempo de cura de 3h. Do ponto de vista experimental a temperatura de 353 K é considerada suficiente para atingir-se a máxima estabilização das ligações entre o alcóxissilano e a superfície da sílica⁶¹.

Aminas e compostos de estanho são catalisadores para a reação de alcóxissilanos com superfícies minerais. Silanos aminofuncionais são auto-catalisadores, mas alcóxissilanos não aminados são mais facilmente ligados na presença de pequenas quantidades de uma amina orgânica ou de um organossilano aminofuncional⁵².

As fases ligadas obtidas a partir de organossilanos são totalmente imunes à hidrólise, devido à formação de ligações Si-O-Si⁶². Porém, a fim de prevenir a formação de grupos hidroxilas livres nas moléculas dos organossilanos e seus polímeros, a reação entre estes e o substrato deve ser realizada em solventes secos⁶³⁻⁶⁵. Contudo, a presença de água adsorvida no substrato durante a reação parece aumentar a reatividade total, particularmente no caso de etóxissilanos⁶⁶.

Na reação entre aminopropiltrióxissilano, APTS, que é um

dos agentes sililantes mais utilizados com sílica, uma monocamada é formada pela rápida adsorção de moléculas do silano na superfície, independentemente da concentração inicial de APTS⁶⁴, sendo que cada molécula deste agente sililante cobre uma área de $0,64 \text{ nm}^2$.

Espectroscopias de infravermelho, (FTIR) e reflectância difusa (DRIFT) costumam ser rotineiramente utilizadas para a caracterização da sílica organofuncionalizada^{65,67-89}, não apenas para caracterizar a presença das moléculas ancoradas na superfície, mas também para determinações quantitativas⁹⁰⁻⁹² ou para o estudo da cinética de reação^{61, 93-96}.

Outra técnica comumente utilizada é a ressonância magnética nuclear CP MAS (Cross Polarization Magic-Angle Spinning) de ^{13}C , ^{15}N e ^{29}Si ⁹⁷⁻¹⁰⁶, sendo que RMN de ^1H costuma ser utilizada para estudar-se a desidratação da superfície da sílica¹⁰⁷⁻¹⁰⁸.

A espectroscopia Raman^{109,110}, termogravimetria de alta resolução^{111,112}, calorimetria exploratória diferencial¹⁹ (DSC), microscopia eletrônica de varredura¹¹³, e espectroscopia Auger¹¹⁴ são também comumente utilizadas para a caracterização de sílicas. Outras técnicas são ainda empregadas em maior ou menor extensão.

Sílica Lamelar a partir de Silicatos Alcalinos: Ácido Silfícico

Uma rota de síntese comumente utilizada para a obtenção de sílica lamelar, é a síntese de silicatos de sódio ou potássio lamelares¹¹⁵⁻¹²⁰, promovendo-se, em seguida, a troca iônica do Na^+ ou K^+ do silicato cristalino, por íons H^+ , provenientes de uma solução de HCl ¹¹⁵, obtendo-se assim o respectivo ácido silfícico. Contudo, esta rota de síntese apresenta algumas dificuldades, tais como tempo de reação prolongado e, principalmente, dificuldades relacionadas à reprodutibilidade de resultados, sendo que muitas sínteses conduzem a produtos com baixa cristalinidade.

Numa síntese típica, sílica amorfa, hidróxido de sódio ou potássio e água, são misturados na seguinte proporção molar: $3 \text{ SiO}_2 + \text{KOH} + 40 \text{ H}_2\text{O}$. A mistura reacional é aquecida a 398 K durante 21 dias. O produto final obtido apresenta fórmula $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{42} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A troca iônica anteriormente mencionada, é promovida dispersando-se o silicato cristalino obtido em um excesso de uma solução $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de HCl . A etapa crítica neste tipo de síntese não é a transformação do silicato cristalino no respectivo ácido silfícico, mas a síntese do próprio silicato, sendo observado que, mesmo utilizando-se iguais condições de síntese, muitas vezes os produtos obtidos diferem em cristalinidade, bem como em reatividade¹¹⁵. A obtenção de silicatos alcalinos por esta via de síntese, costuma consumir dezenas de dias, ou mesmo anos¹¹⁵⁻¹²⁰. Silicatos alcalinos podem também ser preparados através de reações no estado sólido¹²¹, reduzindo o tempo de síntese para menos de 24 h¹²¹.

A estabilidade térmica dos ácidos silfícicos assim obtidos costuma diminuir com o aumento da cristalinidade¹¹⁵, enquanto que a reatividade é aumentada à medida que a cristalinidade aumenta¹¹⁵, podendo-se utilizar calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou calorimetria de solução para se determinar o grau de cristalinidade de amostras de sílica^{122,123}.

A silinaíta¹¹⁶, $\text{NaLiSi}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, é um silicato de lítio e sódio que pode também ser obtida e convertida no seu respectivo ácido silfícico, utilizando-se condições de síntese similares àquelas utilizadas para os silicatos de sódio e potássio. Observa-se que os íons Li^+ e Na^+ podem ser trocados por prótons ou íons alquilamônio¹¹⁶, sendo que a obtenção da forma ácida, aumenta a área superficial específica do composto¹¹⁶. O produto final obtido após a troca dos íons alcalinos por íons H^+ mostra-se dependente da concentração da solução ácida utilizada, sendo que, geralmente, soluções mais concentradas, e.g. HNO_3 $7,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ou HCl $6,0 \text{ mol dm}^{-3}$, produzem o respectivo ácido silfícico derivado da silinaíta, enquanto que soluções diluídas promovem a transformação da silinaíta em $\alpha\text{-H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ¹¹⁶.

Na silinafta, a conversão do silicato alcalino em seu respectivo ácido silícico não altera a morfologia dos grãos obtidos, mas modifica significativamente a capacidade do composto de adsorver gases¹¹⁶. As amostras obtidas mostram-se relativamente instáveis em suas propriedades, como ilustrado pela mudança de área superficial de uma amostra de α -H₂Si₂O₅, passando de 95 m² g⁻¹ para 225 m² g⁻¹, num período de quatro anos¹¹⁶.

De acordo com a estrutura cristalina, todos os átomos de Si no ácido silícico derivado da silinafta são quimicamente equivalentes, o que pode ser realmente confirmado por RMN de ²⁹Si¹¹⁶. No espectro de infravermelho, a banda larga observada entre 3000 cm⁻¹ e 3600 cm⁻¹, é atribuída à presença de pontes de hidrogênio intra e inter lamelares¹¹⁶.

A sílica lamelar na forma de ácido silícico obtida a partir de troca iônica promovida em silicatos alcalinos exibe uma elevada reatividade intracristalina, mostrando-se capaz de funcionar como hospedeiro para a formação de compostos de intercalação envolvendo álcoois, alquil e aril aminas, nitrilas, cetonas e aminoácidos¹¹⁵⁻¹²⁰. A intercalação geralmente é efetuada em solução, mas pode também acontecer com a matriz do ácido silícico e a espécie química a ser intercalada no estado sólido, como é o caso da intercalação de imidazol na forma ácida da silinafta¹¹⁶.

Os ácidos silícicos de fórmula H₄Si₂₀O₄₂.xH₂O e H₄Si₁₄O₃₀.xH₂O apresentam uma maior reatividade frente aos álcoois à medida que a cristalinidade aumenta¹¹⁵, com metanol e etanol sendo adsorvidos preferencialmente¹¹⁵. A adsorção de aminas em soluções alcoólicas revela a competição existente entre as aminas e as moléculas dos álcoois pela utilização dos sítios reativos intracristalinos¹¹⁹.

O ácido silícico de fórmula H₂Si₂₀O₄₁.xH₂O¹¹⁷, geralmente mantém, em solução, a distância interplanar característica dos silicatos de sódio ou potássio, dos quais pode ser derivado, sendo que após secagem, a distância interplanar costuma diminuir em cerca de 10%¹¹⁷.

A Figura 3 apresenta, de forma esquemática, as etapas envolvidas na síntese e reatividade dos ácidos silícicos.

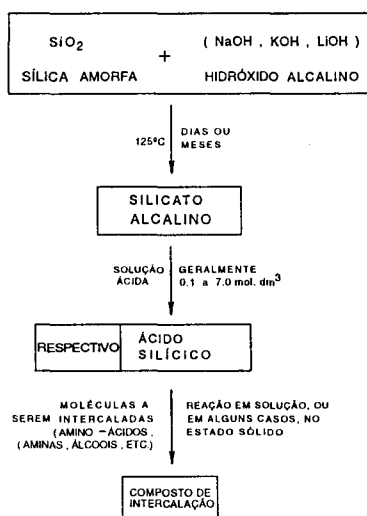


Figura 3. Resumo esquemático da síntese e reatividade dos ácidos silícicos.

Sílica Lamelar Obtida Através do Processo Sol-Gel

O chamado processo sol-gel¹²⁴ pode ser utilizado para a obtenção de sílica cristalina nas formas lamelar ou hexagonal, utilizando-se alcoxissilanos como precursores e dialquilaminas neutras^{125,126} ou haletos de alquilamônio¹²⁷⁻¹⁴³ como moléculas "template", as quais direcionam o processo de polimerização do alcoxissilano. Assim, a polimerização

pode ocorrer em direções preferenciais, produzindo um material cristalino, em vez de ocorrer de forma aleatória, o que conduziria à formação de sílica amorfa.

O uso de baixas temperaturas de síntese, próxima à temperatura ambiente, bem como a rapidez na obtenção dos produtos, uma vez que uma síntese típica consome de alguns minutos até poucas horas, o que certamente é uma vantagem quando comparada por exemplo, com os tempos de síntese geralmente envolvidos na síntese dos ácidos silícicos, tornam o processo sol-gel bastante atraente para aqueles envolvidos com a química das sílicas lamelares. Deve-se lembrar contudo, que a necessidade de espécies orgânicas para atuarem como moléculas "template" torna-se um fator inconveniente, uma vez que, diferentemente dos ácidos silícicos, as sílicas lamelares obtidas por esta rota não apresentam livres os espaços interlamelares. Assim, estas sílicas não se encontram aptas a receberem moléculas hóspedes, já que os espaços interlamelares se mostram ocupados pelas moléculas "template". Estratégias experimentais que propiciem o aproveitamento em termos de reatividade subsequente dos materiais assim obtidos fazem-se necessárias.

Misturas de tetrametóxissilano (TMS) com alquiltrimetoxissilanos de cadeias alquílicas com 6 a 18 carbonos, também conduzem à formação de sílica lamelar¹⁴⁴. A hidrólise dos alquiltrimetoxissilanos sem a presença de TEOS também pode conduzir à formação de materiais lamelares, sendo que a temperatura de síntese é um fator decisivo. Os valores mais baixos de temperatura conduzem à formação de materiais de maior ordenamento estrutural¹³².

A utilização da chamada rota da dialquilamina neutra para a obtenção de sílica e outros materiais lamelares ganhou destaque com consequente expansão nos últimos cinco anos, principalmente devido à relativa facilidade de obtenção dos materiais, além da possibilidade de, em se variando as condições de síntese, modelar-se os materiais obtidos, no intuito de controlar suas propriedades.

Na preparação de sílica lamelar utilizando-se o processo sol-gel, o número de átomos de carbono na cadeia da dialquilamina neutra ou do surfactante e o número de moles de água presentes no sistema reacional são fatores determinantes para que o produto final obtido seja amorfo, hexagonal ou lamelar. Em princípio, cadeias carbônicas maiores e maior quantidade de água, determinam a formação de um produto lamelar, enquanto a redução da cadeia carbônica da molécula "template" conduz à formação de material hexagonal¹²⁵. Observa-se que a distância interplanar do produto lamelar obtido, aumenta linearmente com o aumento da cadeia carbônica do surfactante ou da diamina neutra utilizada^{128,144}.

A Figura 4 apresenta um difratograma de raios-X típico de sílica lamelar. Os três picos observados em 2θ iguais à 3,8°, 7,3° e 11,5° devem-se, respectivamente, a picos basais com índices de Miller 001 e 002 e 003^{125,126}. A Figura 5 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura de sílica lamelar, exibindo uma característica estrutura em camadas.

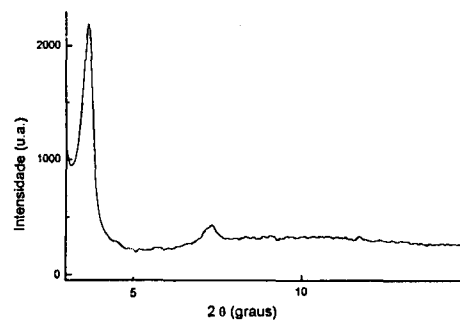


Figura 4. Difratograma de raios-X típico de sílica lamelar obtida pelo processo sol-gel.

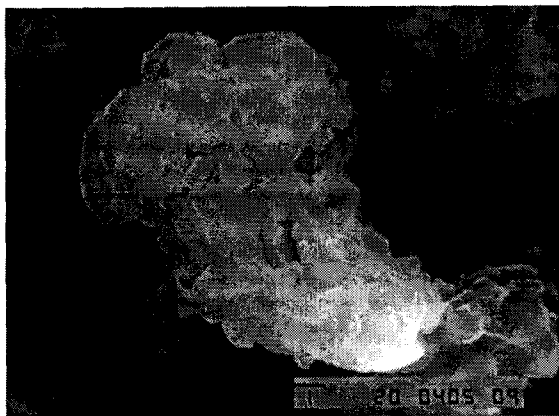


Figura 5. Micrografia eletrônica de varredura de sílica lamelar, exibindo uma típica estrutura em camadas (escala: — = 1 μm).

A sílica lamelar obtida pela chamada rota da dialquilamina neutra converte-se na fase hexagonal ao se remover a diamina mediante calcinação ou extração por solvente¹²⁵. Além disso, a adição de metais de transição ao sistema reacional pode ser utilizada para controlar a cristalinidade da sílica assim obtida¹⁴⁵. Assim, ao se reorientarem para propiciar a coordenação, as moléculas da diamina terminam por determinar alterações nas distâncias interplanares¹⁴⁵. A estabilidade térmica dos materiais obtidos aumenta à medida que a quantidade de metal adicionado é também aumentada¹⁴⁵. A adição de metais à sílica lamelar também influencia grandemente a entalpia de imersão (ΔH_{wet}), com as sílicas coordenadas apresentando uma entalpia de imersão da ordem de 40 J g^{-1} , enquanto que a sílica lamelar pura, obtida pela rota da diamina neutra, apresenta entalpia de imersão praticamente nula¹⁴⁶.

Utilizando-se moléculas de brometos de alquilamônio com seis a dezesseis carbonos como surfactantes e tetrametilortossilicato (TMOS) como precursor, pode-se obter, através do procedimento de "spin coating" materiais lamelares sob a forma de filmes transparentes¹²⁸, que apresentam as cadeias de surfactantes posicionadas de forma inclinada em aproximadamente 50° no interior das lamelas¹²⁸. Para os filmes lamelares produzidos utilizando-se este procedimento, verifica-se que uma rápida evaporação do solvente constitui-se em fator fundamental para a formação de matrizes altamente ordenadas¹³³. A orientação das cadeias do surfactante no interior das lamelas dependerá da densidade de carga na camada de sílica¹⁴¹, sendo que a espessura da camada de sílica aumenta à medida que a relação TMOS/surfactante aumenta¹³³. As Figura 6 e 7, ilustram estes dois fenômenos.

Em se tratando de diaminas neutras, a sílica lamelar obtida pode apresentar as cadeias de diamina perpendiculares às camadas de sílica¹⁴⁵. Porém, com a introdução de metais de transição pode ter, entre outros benefícios, a possibilidade de atuar como estratégia de síntese, a fim de se estimar a distância média entre as cadeias de diamina^{145,147,148}.

CONCLUSÃO

A título de conclusão, deve ser dito que, a obtenção de sílica e outros materiais lamelares utilizando-se o chamado processo sol-gel mostra-se como um caminho bastante promissor para a síntese de materiais com grande potencialidade de aplicação como catalisadores¹³⁶ ou materiais ópticos por exemplo.

A versatilidade do processo sol-gel permitindo a realização de sínteses a baixas temperaturas, e possibilitando a obtenção de materiais híbridos de grande interesse a nível de estudo básico ou aplicado, certamente constituirá, ainda por muitos anos, um excitante campo de estudo a ser explorado.

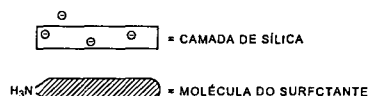
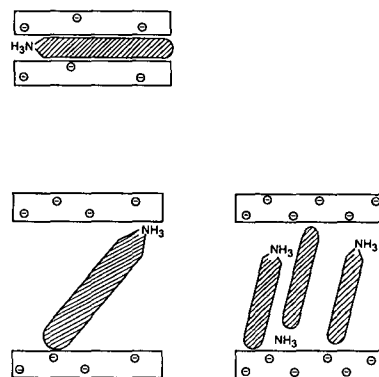


Figura 6. Orientação das cadeias de surfactante no interior da sílica lamelar, em função da distribuição de cargas no substrato.

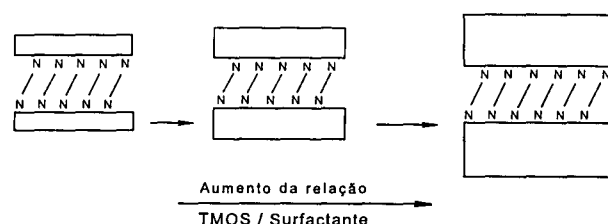


Figura 7. Aumento da espessura da camada de sílica, com o aumento da relação TMOS/surfactante.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro. À CAPES-PICDT e CNPq pelas bolsas recebidas.

REFERÊNCIAS

- Degens, E. D.; in Topics in Current Chemistry vol. 64, *Inorganic Biochemistry*, Springer-Verlag, New York, 1976.
- Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- Cerrato, G.; Fubini, B.; Baricco, M.; Moterra, C.; *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1935.
- Wiessner, J. H.; Mandel, N. S.; Sohnle, P. G.; Hasegawa, A.; Mandel, G. S.; *Am. Rev. Resp. Dis.* **1990**, *141*, 111.
- Wiessner, J. H.; Henderson, J. D. Jr.; Sohnle, P. G.; Mandel, N. S.; Mandel, G. S.; *Am. Rev. Resp. Dis.* **1988**, *138*, 445.
- Kiselev, A. V.; *Kolloidn. Zh.* **1936**, *2*, 17.
- Zhuravlev, L. T.; *Langmuir* **1987**, *3*, 316.
- Farias, R. F. de; Airoidi, C.; *J. Therm. Anal.* no prelo.
- Gates, B. C.; *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- Van Der Voort, P.; Gillis-D'Hamers, I.; Vansant, E. F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3751.
- Lochmuller, C. H.; Kersey, M. T.; *Langmuir* **1988**, *4*, 572.
- Hair, M. L.; in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
- Peri, J. B.; Hensley Jr., A. L.; *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3941.
- Carman, P. C.; *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *36*, 964.

15. Van Der Voort, P.; Gillis-D'Hamers, I.; Vrancken, K. C.; Vansant, E. F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3899.
16. Hair, M. L.; Hertl, W.; *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 4269.
17. Gillis-D'Hamers, I.; Philippaerts, J.; Van Der Voort, P.; Vansant, E. F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3747.
18. Izutsu, H.; Mizukami, F.; Nair, P. K.; Kiyozumi, Y.; Maeda, K.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 767.
19. Dutoit, D. C. M.; Schneider, M.; Fabrizioli, P.; Baiker, A.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 271.
20. Cestari, A. R.; Airoidi, C.; *Langmuir* **1997**, *13*, 2681.
21. Ahmad, Z.; Sarwar, M. I.; Mark, J. E.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 259.
22. Zehl, G.; Bischoff, S.; Mizukami, F.; Isutzu, H.; Bartoszek, M.; Jancke, H.; Lucke, B.; Maeda, K.; *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1893.
23. Makrides, A. C.; Turner, M.; Slaughter, J.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1980**, *73*, 345.
24. Lowen, W. K.; Broge, E. C.; *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 16.
25. Collman, J. P.; Belmont, J. A.; Brauman, J. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7288.
26. Van der Voort, P.; Possemiers, K.; Vansant, E. F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 843.
27. Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; *Chem. Commun.* **1998**, 853.
28. Bjorklund, M.; Hearn, M. T. W.; *J. Chromatogr. A*, **1996**, *278*, 149.
29. Lin, C. -E.; Li, F. -K.; Lin, C. -H.; *J. Chromatogr. A*, **1996**, *722*, 211.
30. Lork, K. D.; Unger, K. K.; Kinkel, J. N.; *J. Chromatogr.* **1986**, *352*, 199.
31. Karger, B. L.; Sibley, E.; *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 740.
32. Grushka, E.; Kikta Jr.; E. J.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1370.
33. Minakuchi, H.; Nakanishi, N.; Soga, N.; Ishizuka, N.; Tanaka, N.; *J. Chromatogr. A*, **1997**, *762*, 135.
34. Bjorklund, M.; Hearn, M. T. W.; *J. Chromatogr. A*, **1997**, *762*, 113.
35. Vervoort, R. J. M.; Derksen, M. W. J.; Debets, A. J. J.; *J. Chromatogr. A*, **1997**, *765*, 157.
36. Gilpin, R. K.; Burke, M. F.; *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 1383.
37. Airoidi, C.; Gonçalves, A. S.; *Colloids Surf.* **1987**, *28*, 199.
38. Lishko, T. P.; Glushchenko, L. V.; Kholin, Yu. V.; Zaitsev, Z. N.; Bugaevskii, A. A.; Donskaya, N. D.; Shevchenko, T. G.; *Russ. J. Phys. Chem.* **1991**, *65*, 1584.
39. Espínola, J. G. P.; Freitas, J. M. P. de, Oliveira, S. F. de, Airoidi, C.; *Colloids Surf.* **1994**, *87*, 33.
40. Alcântara, E. F. C.; Airoidi, C.; Nakamura, O.; Vargas, H.; Paixão, F.; *Polyhedron* **1992**, *11*, 1701.
41. Cestari, A. R.; Airoidi, C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 291.
42. Espínola, J. G. P.; Freitas, J. M. P. de, Oliveira, S. F. de, Airoidi, C.; *Colloids Surf.* **1992**, *68*, 261.
43. Airoidi, C.; Alcântara, E. F. C.; *Thermochim. Acta* **1995**, *259*, 95.
44. Airoidi, C.; Alcântara, E. F. C.; *J. Chem. Thermodynamics.* **1995**, *27*, 623.
45. Costa, C. M. M.; Pesco, C.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 18.
46. Taylor, I.; Howard, A. G.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *271*, 77.
47. White, W. C.; Gettings, R. L.; in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
48. Chvalovsk, V.; in *Carbon -Functional Organosilicon Compounds*, Plenum Press, New York, 1984.
49. Arkles, B.; Lydzinski, D.; Brinigar, W.; Chao, T.; in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
50. Lochmuller, C. H.; Colborn, A. S.; Hunnicutt, M. L.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1344.
51. Lochmuller, C. H.; Colborn, A. S.; Hunnicutt, M. L.; Harris, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4077.
52. Plueddemann, E. P.; in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
53. Tacke, R.; Wannagat, U.; in *Topics in Current Chemistry*, vol. 84, *Bioactive Organo-silicon Compounds*, Springer-Verlag, New York, 1979.
54. Moses, P. R.; Wier, L. M.; Lennox, J. C.; Finklea, H. O.; Lenhard, J. R.; Murray, R. W.; *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 576.
55. Seckin, T.; Gultek, A.; Onal, Y.; Yakinci, E.; Aksoy, I.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 265.
56. Venton, D. L.; Clessman, K. L.; Chatterton Jr.; R. T.; Anderson, T. L.; *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, *797*, 343.
57. Venton, D. L.; Gudipati, E.; in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
58. Lampe, F. W.; Snyderman, J. S.; Johnston, W. H.; *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3934.
59. Williams, D. L.; Tangney, T. J.; in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
60. Hertl, W.; *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1248.
61. Waddell, T. G.; Leyden, D. E.; de Bello, M. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5303.
62. Grushka, E.; Kikta Jr.; E. J.; *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1004 A.
63. Vrancken, K. C.; Casteleyn, E.; Possemiers, K.; Van Der Voort, P.; Vansant, E. F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2037.
64. Vrancken, K. C.; Van Der Voort, P.; Gillis-D'Hamers, I.; Vansant, E. F.; Grobet, P.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3197.
65. Sindorf, D. W.; Maciel, G. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3767.
66. Morrow, B. A.; Cody, I. A.; *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1465.
67. Zhdanov, S. P.; *Langmuir* **1987**, *3*, 960.
68. Peri, J. B.; *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3168.
69. Boccuzzi, F.; Coluccia, S.; Ghiotti, G.; Morterra, C.; Zecchina, A.; *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1298.
70. Morrow, B. A.; Cody, I. A.; Lee, L. S. M.; *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2761.
71. Morrow, B. A.; Cody, I. A.; Lee, L. S. M.; *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2405.
72. Ghiotti, G.; Garrone, E.; Morterra, C.; Boccuzzi, F.; *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2863.
73. Koenig, J. L.; in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
74. Bermudez, V. M.; *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3249.
75. Burneau, A.; Barris, O.; Gallas, J. P.; Lavalley, J. C.; *Langmuir* **1990**, *6*, 1364.
76. Tsuchiya, I.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4107.
77. Davydov, V. Ya.; Kiselev, A. V.; Zhuravlev, L. T.; *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 2254.
78. Ishikawa, T.; Matsuda, M.; Yasukawa, A.; Kandori, K.; Inagaki, S.; Fukushima, T.; Kondo, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1985.
79. Benesi, H. A.; Jones, A. C.; *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 179.
80. Snyder, L. R.; Ward, J. W.; *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3941.
81. Boerio, F. J.; Armogan, L.; Cheng, S. Y.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1980**, *73*, 416.
82. Peri, J. B.; *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2937.
83. Moulson, A. J.; Roberts, J. P.; *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1208.
84. Hockey, J. A.; Pethica, B. A.; *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 2247.
85. McDonald, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 850.
86. Ishida, H.; Koenig, J. L.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1978**, *64*, 565.
87. Ishida, H.; Koenig, J. L.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1978**, *64*, 555.
88. Murthy, R. S. S.; Blitz, J. P.; Leyden, D. E.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 3167.
89. Murthy, R. S. S.; Leyden, D. E.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1229.
90. Fripiat, J. J.; Uytterhoeven, J.; *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 800.

91. Fripiat, J. J.; Gastushe, M. C.; Brichard, R.; *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 805.
92. Hair, M. L.; Hertl, W.; *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 2070.
93. Ballard, C. C.; Broge, E. C.; Iler, R. K.; St. John, D. S., McWhorter, J. R.; *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 20.
94. Hertl, W.; Hair, M. L.; *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2181.
95. Galkin, G. A.; Kiselev, A. V.; Lygin, V. I.; *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 431.
96. Carvajal, G. S.; Leyden, D. E.; Quinting, G. R.; Maciel, G. E.; *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1776.
97. Sindorf, D. W.; Maciel, G. E.; *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5516.
98. Sindorf, D. W.; Maciel, G. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1487.
99. Sindorf, D. W.; Maciel, G. E.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5208.
100. Maciel, G. E.; Sindorf, D. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7606.
101. Chuang, I. -S.; Maciel, G. E.; *J. Am. Chem., Soc.* **1996**, *118*, 401.
102. Fyfe, C. A.; Zhang, Y.; Aroca, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3252.
103. Kraus, A.; Schneider, M.; Gugel, A.; Mullen, K.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 763.
104. Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C.; Kennedy, G. J.; *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 277.
105. Murthy, R. S.; Carvajal, G. S.; Leyden, D. E.; in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
106. Bronnimann, C. E.; Zeigler, R. C.; Maciel, G. E.; *J. Am. Chem., Soc.* **1958**, *110*, 2023.
107. Zimmerman, J. R.; Lasater, J. A.; *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1157.
108. Simpson, S. J.; Harris, J. M.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4649.
109. Nikiel, L.; Zerda, T. W.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4063.
110. Nikiel, L.; Hopkins, B.; Zerda, T. W.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7458.
111. Goworek, J.; Stefaniak, W.; *Thermochim. Acta* **1996**, *286*, 199.
112. Staszczuk, P.; Jaraniec, M.; Gilpin, R. K.; *Thermochim. Acta* **1996**, *287*, 225.
113. Jethmalani, J. M.; Ford, W. T.; *Langmuir* **1997**, *13*, 3338.
114. Cain, J. F.; Sacher, E.; *J. Colloid. Interf. Sci.* **1978**, *67*, 538.
115. Döring, J.; Lagaly, G.; Beneke, K.; Dékány, I.; *Colloids Surf. A*, **1993**, *71*, 219.
116. Beneke, K.; Thiesen, P.; Lagaly, G.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 900.
117. Beneke, K.; Lagaly, G.; *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 818.
118. Beneke, K.; Kruse, H. -H.; Lagaly, G.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 65.
119. Döring, J.; Lagaly, G.; *Clay Miner.* **1993**, *28*, 39.
120. Beneke, K.; Lagaly, G.; *Am. Miner.* **1989**, *74*, 224.
121. Crone, I. A.; Franklin, K. R.; Graham, P.; *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2007.
122. Mikhail, S. A.; Turcotte, A. -M.; *Thermochim. Acta* **1997**, *292*, 111.
123. Takei, T.; Eriguchi, E.; Fujii, M.; Watanabe, T.; Chikazawa, M.; *Thermochim. Acta* **1998**, *308*, 139.
124. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990.
125. Ulagappan, N.; Battaram, N.; Raju, V. N.; Rao, C. N. R.; *Chem. Commun.* **1996**, 2243.
126. Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J.; *Science* **1996**, *271*, 1267.
127. Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Patroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F.; *Science* **1993**, *261*, 1299.
128. Ogawa, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7941.
129. Hillhouse, H. W.; Okubo, Tatsuya, van Egmond, J. W.; Tsapatsis, M.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1505.
130. He, J.; tse, J. S.; Klug, D. D.; Preston, K. F.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 705.
131. Ogawa, M.; Igarashi, T.; Kuroda, K.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1382.
132. Shimojima, A.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2847.
133. Ogawa, M.; Igarashi, T.; Kuroda, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2833.
134. Zhou, H. S.; Sasabe, H.; Honma, I.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 515.
135. Ogawa, M.; *Langmuir* **1997**, *13*, 1853.
136. Lim, M. H.; Blanford, C. F.; Stein, A.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 467.
137. Krishnamoorti, R.; Vaia, R. A.; Giannelis, E. P.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1728.
138. Ogawa, M.; *Langmuir* **1995**, *11*, 4639.
139. Vaia, R. A.; Teukolsky, R. K.; Giannelis, E. P.; *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1017.
140. Dubois, M.; Gulik-Krzywicki, Th.; Cabane, B.; *Langmuir* **1993**, *9*, 673.
141. Ogawa, M.; Kuroda, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2593.
142. Matijasic, A.; Voegtlin, A. -C.; Patarin, J.; Guth, J. L.; Huve, L.; *Chem. Commun.* **1996**, 1123.
143. Anderson, M. T.; Martin, J. E.; Odinek, J. G.; Newcomer, P. P.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1490.
144. Shimojima, A.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4528.
145. Farias, R. F. de; Airoidi, C.; IX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis, RJ, 1998.
146. Farias, R. F. de; Airoidi, C.; resultados não publicados.
147. Farias, R. F. de; Airoidi, C.; *J. Solid State Chem.*, no prelo.
148. Farias, R. F. de; Airoidi, C.; *J. Non-Cryst. Solids*, no prelo.