

**Universidade Estadual Paulista**

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**Calcinação e Estabilidade Térmica de Sílicas Mesoporosas Preparadas com  
Pluronic P123**

Thiago da Silveira

Orientador: Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Dissertação de mestrado elaborada junto ao programa de pós-graduação em Física – Área de Concentração em Física Aplicada, para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Rio Claro- SP

2013

Comissão Examinadora

---

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

---

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

---

Prof. Dr. Ivan de Oliveira

Instituição: FT/UNICAMP

Aos Meus Pais, Norivaldo da Silveira e Selma Nascimento dos Santos da Silveira (in memoriam), meu avô João (in memoriam) e minha avó Arminda e minha companheira, Mara Alexandra, pelo grande apoio nesse trabalho.

## **Agradecimentos**

Agradeço, primeiramente, a Deus por estar sempre ao meu lado, e dar forças para vencer todos os desafios da vida.

Aos meus pais, Norivaldo da Silveira e Selma Nascimento dos Santos da Silveira (in memoriam), meu irmão Caio, meus avô João (in memoriam) e minha avó Arminda, e familiares pelo apoio e amorosidade comigo.

A minha querida companheira, Mara e parceiros Alexander e Andrews, pelo companheirismo e incentivo, para que o trabalho pudesse ser realizado.

Ao Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, meu orientador e amigo, um homem nobre e capaz, que me auxiliou enormemente no desenvolvimento desse trabalho, contribuindo no meu crescimento intelectual e científico e principalmente pela confiança e amizade, dando palavras de ânimos nos momentos mais difíceis no decorrer do trabalho. Meus sinceros agradecimentos hoje e sempre.

Aos Professores Doutores, Dario Antonio Donatti e Fábio Simões de Vicente, que desde o começo do trabalho, me auxiliaram e colaboraram para que este trabalho fosse possível, tornando-se assim grandes amigos.

Agradecimento ao Professor Doutor Ervino Carlos Ziemath pela concessão do forno elétrico utilizado na calcinação das amostras.

Aos professores do Departamento de Física/ IGCE – UNESP Rio Claro, que abriram a minha compreensão sobre essa importante ciência básica, a Física. E aos funcionários da universidade, técnicos, faxineiros e secretárias, que realizam seu trabalho de forma digna e prestimosa, permitindo um ambiente mais agradável e produtivo.

Aos meus amigos de graduação que proporcionaram grandes momentos de alegria e inesquecíveis e que me marcaram por toda uma vida.

E aos meus amigos de laboratório, Thiago, Rui, Taina, Lorena, Felipe, Amanda e Carlos. E um agradecimento mais que especial, para o Carlos, que desde o começo do trabalho tem me auxiliado para o desenvolvimento do trabalho e que foi compreensível e muito amigo nos momentos mais difíceis no decorrer do trabalho. A você, meu amigo, meus sinceros agradecimentos e eterna gratidão.

Thiago da Silveira

**FAPESP (Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo),**  
**Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e**  
**Capes (Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)**

## Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	ii
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS.....	3
<b>1.INTRODUÇÃO.....</b>	<b>4</b>
<b>2.FUNDAMENTOS DO PROCESSO SOL-GEL.....</b>	<b>6</b>
2.1- UM BREVE HISTÓRICO.....	6
2.2- O PROCESSO SOL-GEL.....	6
2.3-COPOLÍMERO PLURONIC P123.....	8
2.4-PRECIPITAÇÃO DE SÍLICAS MESOPOROSAS.....	9
2.5-MATERIAIS MESOPOROSOS SBA-15.....	10
<b>3.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>10</b>
3.1-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	10
3.1.1-PRECIPITAÇÃO DE SÍLICA (HIDRÓLISE).....	10
3.1.2-TRATAMENTO TÉRMICO.....	11
3.2-MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	13
3.2.1-ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO.....	13
3.2.2-ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	15

3.2.2.1-ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	16
3.2.2.2-ÁREA SUPERFICIAL BET.....	19
3.2.2.3- VOLUME TOTAL DE POROS .....	20
3.2.2.4-DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS.....	20
<b>4.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>21</b>
4.1- SAXS.....	21
4.2- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	24
4.3- DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS.....	29
4.4- RESULTADOS COMBINADOS DE SAXS E ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	29
4.5-MECANISMO E CINÉTICA DE ELIMINAÇÃO DE POROS.....	31
<b>5.CONCLUSÕES.....</b>	<b>36</b>
<b>6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>37</b>
<b>7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>38</b>
<b>APÊNDICE: ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DE SÍLICAS MESOPOROSAS.....</b>	<b>43</b>

## *Lista de Figuras*

Figura 1.1- Representação da Família M41S.....	4
Figura 1.2- Representação estrutural de um Surfactante.....	5
Figura 1.3- Representação estrutural de um copolímero poli(alcalino Óxido).....	5
Figura 2.1- Representação estrutural de molécula de Tetraetilortosilicato (TEOS).....	7
Figura 2.2- Representação de Fórmula estrutural do Pluronic P123.....	9
Figura 3.1- Forno elétrico (Mufla) utilizado no Tratamento Térmico das amostras.....	12
Figura 3.2- Ilustração do procedimento experimental do SAXS.....	13
Figura 3.3- Equipamento usado na análise de adsorção de nitrogênio a 77 K.....	16
Figura 3.4- Classificação das Isotermas de adsorção.....	17
Figura 3.5- Tipos de Histereses de adsorção.....	18
Figura 4.1- Intensidade de SAXS para as amostras de Sílicas mesoporosas.....	22
Figura 4.2- Gráfico de $1/d^2$ por $h^2+hk+k^2$ para Sílica L120.....	23
Figura 4.3- Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e desorção (símbolos vazios) de nitrogênio para as amostras de Sílicas mesoporosas preparadas neste trabalho.....	24
Figura 4.4- Curvas de distribuição de diâmetro de poros (PSD) para as Sílicas mesoporosas.....	27
Figura 4.5- Comparação das características estruturais entre as amostras L120 (lavada em etanol e seca em vácuo a 120°C) e C500 (calcinação diretamente a 500°C em prévia lavagem em etanol).....	29
Figura 4.6- Definição dos parâmetros estrutural hexagonal de poros das Sílicas mesoposas.....	30
Figura 4.7- Evolução dos parâmetros estruturais com a eliminação de poros da Sílica mesoporosas a reta com inclinação 1 passa pela origem das coordenadas do gráficos.....	32
Figura 4.8- Gráfico de função integrada $g(\alpha) = 1-(1-\alpha)^{1/2}$ do modelo geométrico de contração de área com o mecanismo de eliminação de poros em função do inverso da temperatura de calcinação .....	35



## *Lista de Tabelas*

Tabela I- Conjunto de amostras estudadas no presente trabalho.....	3
Tabela 3.I.- Tratamento Térmico das amostras.....	12
Tabela 3.II.- Classificação por tamanhos dos poros em Sólidos porosos.....	16
Tabela 4.I.- Parâmetros de rede da estrutura hexagonal 2D de poros das Sílicas mesoporosas.....	23
Tabela 4.II.- Parâmetros estruturais das Sílicas obtidas a partir das isotermas de adsorção.....	26
Tabela 4.III.-Propriedades da estrutura ordenada de poros das Sílicas mesoporosas.....	28
Tabela 4.IV.-Parâmetros estruturais obtidas pela combinação das Técnicas de SAXS e adsorção de nitrogênio.....	30
Tabela 4.V.- Relação quantitativa entre os parâmetros estruturais e a eliminação de poros em função de Temperatura de Calcinação.....	31

## RESUMO

Neste trabalho, estudam-se as características estruturais de sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 e sua estabilidade térmica com relação à temperatura de calcinação. As sílicas mesoporosas foram preparadas a partir da hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) usando o surfactante tri-block poly(etileno óxido)-poly(propileno óxido)-poly(etileno óxido) (Pluronic P123) como direcionador de estrutura. O copolímero foi removido do precipitado através de exaustivas lavagens em etanol. Amostras foram calcinadas nas temperaturas de 500°C, 600°C, 750°C, 825°C, 900°C e 1050°C. Também as características estruturais de sílicas preparadas com lavagem em etanol e calcinação a 500 °C foram comparadas com as características estruturais de sílicas calcinadas a 500 °C diretamente, sem lavagem com etanol para a remoção do copolímero. As amostras foram caracterizadas por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e adsorção de nitrogênio. Os dados de SAXS mostram que a sílica mesoporosa mantém a estrutura ordenada de poros com ordenamento hexagonal 2D até altas temperaturas de calcinação, mas o parâmetro de rede da estrutura hexagonal diminui com a temperatura de calcinação. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram analisadas para a superfície específica de BET ( $S_{BET}$ ), volume total de poros por unidade de massa da amostra ( $V_p$ ), e distribuição de tamanhos de poros (PSD). As curvas de distribuição de poros mostram um pico bem definido com diâmetro de poro em torno de 7,6 nm, associado aos poros cilíndricos da estrutura hexagonal. O pico da estrutura hexagonal de poros desloca-se para a região de menores diâmetros com o aumento da temperatura de calcinação. A 1050 °C a estrutura de poros é completamente eliminada. O mecanismo de eliminação de poros ocorre por contração do diâmetro do poro cilíndrico da estrutura hexagonal 2D da sílica mesoporosa, aparentemente até a completa eliminação dos poros. Uma energia de ativação de cerca de 84 kJ/mol foi estimada para o processo.

**Palavras-chave:** processo sol-gel, P123, adsorção de nitrogênio, SAXS.

## ABSTRACT.

In this work, the structural characteristics of the SBA-15-type mesoporous silicas and its thermal stability with respect to the calcination temperature are studied. The mesoporous silica were prepared from hydrolysis of tetraethylortosilicate (TEOS) using tri-block poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) surfactant (Pluronic P123) as a structure director. The copolymer was removed from the precipitate by thoroughly washing in ethanol. Samples were calcined at the temperatures 500°C, 600°C, 750°C, 825°C, 900°C and 1050°C. Also the structural characteristics of silicas prepared by washing in ethanol and calcination at 500 °C were compared to those prepared by direct calcination at 500 °C without washing in ethanol to remove the copolymer. The samples were characterized by small-angle X-ray scattering (SAXS) and nitrogen adsorption. The SAXS data show that the mesoporous silica keeps the ordered hexagonal pore structure up to high calcination temperatures, but the lattice parameter of the hexagonal structure diminishes with the temperature. The isotherms of nitrogen adsorption were analyzed for the BET specific surface ( $S_{\text{BET}}$ ), the total pore volume per mass unit of the sample ( $V_{\text{P}}$ ), and for the pore size distribution (PSD). The pore size distribution curves show a well-defined peak at a pore diameter around 7,6 nm, which is associated to the cylindrical pores of the hexagonal structure. The peak of the hexagonal pore structure shifts towards the region of smaller diameters with the calcination temperature. At 1050 °C, the pore structure is completely eliminated. The mechanism of pore elimination gives place by contraction on the diameter of the cylindrical pore of the hexagonal 2D structure of the mesoporous silica, apparently up to the complete elimination of the pores. An activation energy of about 84 kJ/mol was estimated for the process.

**Keywords:** sol-gel process, P123, nitrogen adsorption, SAXS.

## MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

A motivação para o presente trabalho foi estudar as características e a estabilidade térmica da estrutura ordenada de poros das sílicas mesoporosas do tipo SBA-15. É sabido que essas sílicas apresentam estruturas ordenadas de poros, com arranjos hexagonais, com altos valores de área de superfície específica, o que torna esse material de grande relevância para a área científica e tecnológica.

A SBA-15 é preparada por precipitação da sílica a partir da hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) usando o surfactante tri-block poly(etileno óxido)-poly(propileno óxido)-poly(etileno óxido) (Pluronic P123) como direcionador de estrutura. O copolímero é removido por calcinação ou por lavagem em etanol. O objetivo principal do trabalho é estudar a estrutura e a estabilidade térmica em função da temperatura de calcinação de sílicas mesoporosas ordenadas SBA-15, preparadas a partir da hidrólise do TEOS em presença do surfactante P123 e remoção do copolímero por lavagem em etanol. Um objetivo adicional é comparar as características estruturais das sílicas das quais o copolímero é removido em fase úmida com etanol com as características estruturais das sílicas preparadas por calcinação direta a 500 °C, sem lavagem com etanol.

As amostras foram estudadas por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), para analisar as características da estrutura ordenada hexagonal de poros das sílicas, e por adsorção de nitrogênio, para analisar características estruturais como a superfície específica, volume de poros e distribuição de tamanhos de poros. A tabela I mostra o conjunto de amostras analisadas neste trabalho e uma descrição breve do estado de cada uma.

**Tabela I.** Conjunto de amostras estudadas no presente trabalho.

Amostra	Descrição	SAXS	Adsorção N2
L120	Lavada com etanol e seca a 120°C em vácuo	X	X
LC500	Lavada com etanol e calcinada a 500°C*	X	X
LC600	Lavada com etanol e calcinada a 600°C*	X	X
LC700	Lavada com etanol e calcinada a 750°C*	X	X
LC825	Lavada com etanol e calcinada a 825°C*	X	X
LC900	Lavada com etanol e calcinada a 900°C*	X	X
LC1050	Lavada com etanol e calcinada a 1050°C*	X	X
C500	Calcinada a 500°C* sem prévia lavagem com etanol		X

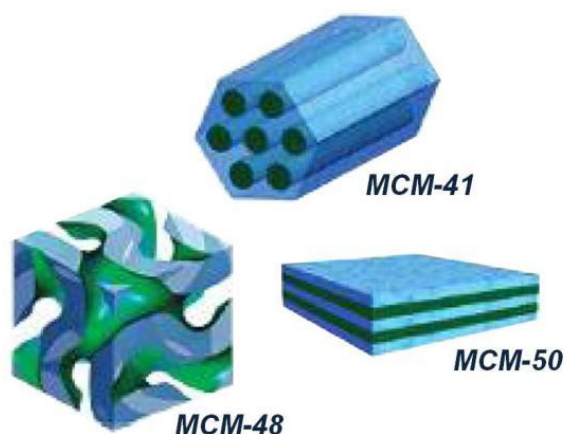
**OBS: \* Tratamento Térmico de 4h**

## 1. INTRODUÇÃO.

Sílicas mesoporosas com estrutura ordenada de poros são materiais amorfos preparados por precipitação (sílica) a partir da hidrólise de alcóxidos de silício em meio formado com surfactantes direcionadores de estrutura. De acordo com as normas da IUPAC, sólidos porosos que possuem diâmetro de poro na faixa de 2-50 nm são denominados de materiais mesoporosos [1].

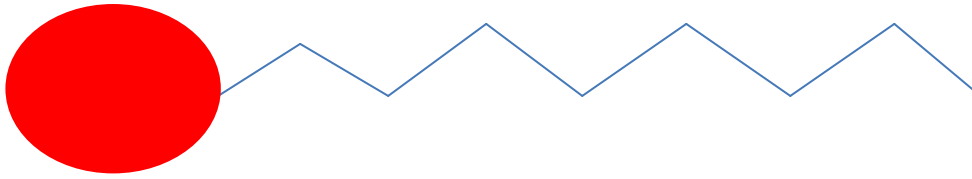
No ano de 1992, pesquisadores da Mobil reportaram a síntese de uma nova categoria de silicatos mesoporosos, denominados M41S, com estrutura ordenada e distribuição uniforme de tamanhos de poros [2]. Os materiais do tipo M41S são classificados de acordo com o arranjo na estrutura de poros (ilustrados na Fig. 1.1):

- MCM- 41 (mobile composition matter )- 41(hexagonal)
- MCM-48 (mobile composition matter )- 48 (cúbicas)
- MCM-50 (mobile composition matter )- 50 (lamelar)



**Figura 1.1. Representação da família M41S.**

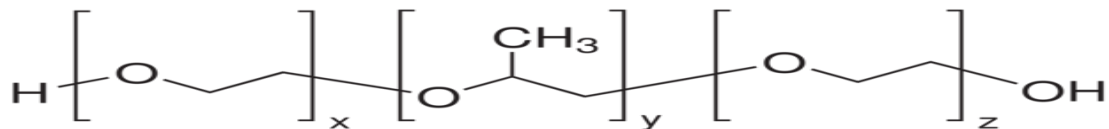
A chave para que esses materiais pudessem ser sintetizados é a utilização de direcionadores de estrutura proporcionada por moléculas surfactantes. Os surfactantes são, em geral, moléculas ou íons que forma estruturas compostas por uma parte hidrofílica (cabeça) e outra parte hidrofóbica (cauda), como representado na figura 1.2.



**Figura 1.2.** Representação estrutural geral de um surfactante

Os surfactantes funcionam como agentes direcionadores de estrutura, isto é, servem como moldes na estruturação de um material. Muitos cientistas em materiais têm dedicado atenção ao estudo das sílicas mesoporosas com estruturas organizadas. Em solução aquosa, os surfactantes formam micelas que, dependendo das condições da síntese, podem assumir a forma de cilindros, esferas, ou lamelas, que, por sua vez, podem se organizar em fases muito bem ordenadas [3].

Em 1994, um grupo de pesquisadores da Universidade da Califórnia desenvolveu um material mesoporoso à base de sílica, denominado SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15), utilizando-se de um copolímero poli (alcalino óxido), que é um direcionador de estrutura em meio ácido. Esse copolímero é composto por três partes de polímero, onde se encontra partes hidrofílicas e hidrofóbicas [4], como apresentado na figura 1.3.



**Figura 1.3.** Representação estrutural de um copolímero poli (alcalino óxido).

Devido às suas propriedades anfifílicas e também à formação de micelas no sistema copolímero tri-block poli(etileno óxido)-poli(propileno óxido)-poli(etileno óxido) (PEO-PPO-PEO) em solução aquosa[5, 6], inúmeros avanços no campo tecnológico-científico tem sido alcançado com a utilização desse importante copolímero, e de outros surfactantes, na preparação de sílicas mesoporosas com estruturas ordenadas de poros [7, 8].

Na literatura científica, encontram-se relatos onde foram aplicadas o poli (alcalino) e o poli (etileno óxido)-Poli (propileno óxido)-Poli (etileno óxido) como matrizes para a síntese em meio neutro de sílicas mesoporosas com estruturas desordenadas. [9,10]. No entanto, essas mesmas matrizes favorecem a síntese de estruturas porosas com ordenamento [11,12,13]. Alguns copolímeros, como por exemplo, o  $(EO_mPO_nEO_m)$ , quando utilizados como matrizes,

unidas a uma fonte de sílica em meio ácido, produzem sílicas mesoporosas com estruturas porosas ordenadas, inclusive do tipo hexagonal, conhecida como SBA-15.

A SBA-15 encontra muitas aplicações [14] em vários campos tais como: catálise, separação, sensores, nanotecnologia, camadas resistentes a corrosão e outras tecnologias ópticas-elétrica [15,16].

## 2. FUNDAMENTOS DO PROCESSO SOL-GEL.

### 2.1. UM BREVE HISTÓRICO

O processo sol-gel é conhecido pelos químicos desde o ano de 1845, quando Ebelman [17] obteve tetraetóxido de silício,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , a partir de  $\text{SiCl}_4$  e etanol. A gelificação deste composto em contato com a atmosfera originava um “sólido” transparente. Foi somente na década de 1930 que a técnica do processo sol-gel passou a ser utilizada na indústria por Geffcken e Berger [18], ambos da *Schott Glass Company*, que, em busca economicamente viável de recobrimento de vidro com filmes de óxidos, perceberam que os alcóxidos de silício se aplicavam bem a essa finalidade.

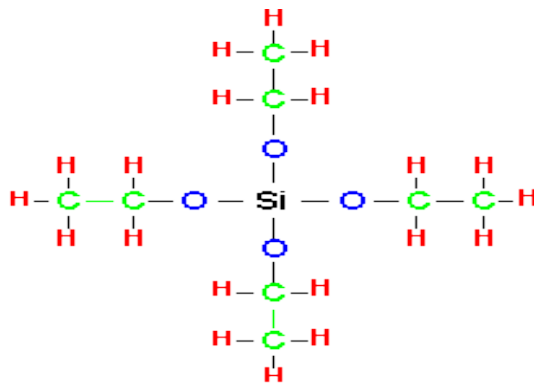
Por volta dos anos 1960 e 1970, a indústria da cerâmica começou a se interessar pelo processo sol-gel, com o advento da possibilidade de se controlar as taxas de hidrólise e de condensação de alcóxidos durante a transição sol-gel, para a preparação de vidros multicomponentes, como nos trabalhos por Levene e Thomas [19] e Dislich [20]. Com as divulgações dos trabalhos de Yoldas [21,22] e Yamane *et al.* [23], o processo se expandiu em várias áreas tecnológicas e científicas como, por exemplo, em novos condutores, sensores e biossensores, cerâmicas e catalisadores [24].

### 2.2. O PROCESSO SOL-GEL.

O processo Sol-Gel é uma rotina versátil que apresenta muitas vantagens e uma diversidade de aplicações na preparação de novos materiais e híbridos orgânico/inorgânico [25,26]. O termo sol, do inglês “solids on liquids”, se aplica a uma suspensão de partículas coloidais numa fase líquida [27]. Um colóide é uma suspensão onde a fase dispersa apresenta minúsculas partículas, com tamanhos entre 1-100 nm. Nessas suspensões do tipo coloidais, as

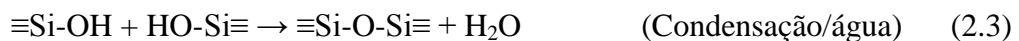
forças gravitacionais são desprezíveis e as interações existentes são de curto alcance, tais como as forças de Van Der Waals e as forças elétricas devido às cargas de superfície.

A obtenção de materiais a base de sílica pelo processo sol-gel se faz muito frequentemente com a utilização de alcóxidos de silício. O alcóxido de silício mais utilizado, e também utilizado em nosso trabalho, é o tetraetilortosilicato (TEOS). O tetraetilortosilicato (TEOS) possui a propriedade de formar ligações do tipo Si-O-Si com o decorrer das reações de hidrólise e policondensação. A Fig. 2.1 mostra uma representação estrutural do TEOS.



**Figura 2.1.** Representação estrutural da molécula de tetraetilortosilicato (TEOS).

A reação de hidrólise entre um alcóxido de silício e água pode ser catalisada em meio ácido ou básico. Normalmente, alcóxido e água são imiscíveis. Um co-solvente comum, como álcool, é frequentemente utilizado para promover a hidrólise entre os reagentes [28]. Os mecanismos de hidrólise e policondensação associados ao processo Sol-gel dos alcóxidos de silício podem ser representados por três reações:



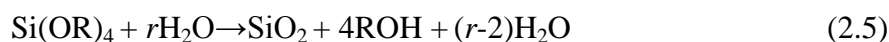
A reação (2.1) é de hidrólise onde há troca de grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxilas (OH), onde R é um grupo alquil, gerando grupos silanol  $\equiv\text{Si-OH}$  e álcool ROH. As reações (2.2) e (2.3) são de condensação onde há a formação de ligações siloxano (Si-O-Si) e os sub-produtos álcool ROH (2.2) ou  $\text{H}_2\text{O}$  (2.3). A liberação de água na eq. (2.3) realimenta a hidrólise [eq. (2.1)], de forma que uma razão molar inicial  $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]=2$  seria



teoricamente suficiente para completar a reação global de hidrólise e poli-condensação, originando como produtos finais apenas sílica (SiO<sub>2</sub>) e álcool. Raramente a reação global de hidrólise/policondensação ocorre 100% por causa dos efeitos estéricos e das reações de esterificação e alcóolise, reversas das reações (2.2) e (2.3) [29]. Normalmente, a reação de hidrólise (2.1) não está completamente resolvida das reações de condensação (2.2) e (2.3), mesmo para  $r = 4$ . Dependendo de fatores como quantidade de água ( $r > 4$ ), catalisador, temperatura e  $pH$ , as reação de hidrolise pode se completar totalmente antes das reações de policondensação [29]. A reação completa e separada de hidrólise com  $r > 4$  pode ser escrita como:



E a reação global de 100% hidrolise/policondensação com  $r > 2$  pode ser escrita como:



O produto final da eq. (2.5) é sílica (SiO<sub>2</sub>) embebida numa fase líquida formada por uma mistura de água e álcool (ROH) na proporção H<sub>2</sub>O/ROH = (r-2)/4.

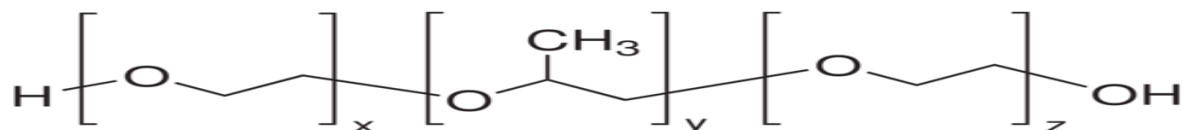
Um método alternativo para promover a hidrólise entre TEOS e água (imiscíveis), sem a necessidade de adição de co-solventes, como acetona ou álcool, para homogeneização da mistura [30,31,32], é a aplicação de radiação ultrassônica, um processo conhecido como sono-hidrólise e proposto por Tarasevich [33,34]. Neste trabalho, não se fez uso de sono-hidrólise.

### 2.3. COPOLÍMERO PLURONIC P123.

Os surfactantes, também denominados tensoativos, são os agentes que podem funcionar como direcionadores e formadores de estruturas mesoporosas ordenadas. São conhecidos por possuírem propriedades anfílicas, isto é, possuem duas partes distintas em sua estrutura molecular: uma região polar, hidrofílica, que tem afinidade química por água, e uma parte apolar, que não tem afinidade química por água. Essas propriedades permitem que os surfactantes formem micelas em solução aquosa quando a concentração for maior do que um determinado valor limite, denominado concentração micelar crítica (CMS). Dependendo das condições da síntese, as micelas podem assumir a forma de cilindros, esferas, ou lamelas,

que, por sua vez, podem se organizar em fases bem ordenadas. Um exemplo é o Pluronic P123, desenvolvido pela empresa de produtos químicos alemães BASF.

O copolímero tri-bloco Pluronic P123 é um surfactante anfifílico utilizado na sintetização da sílica mesoporosa SBA-15. É um material de cor branca, atóxica, possui a forma pastosa e apresenta a massa molar de 5800 g/mol (Pluronic P123-Aldrich). As características principais desses copolímeros tri-bloco são a presença um bloco central de polioxipropileno (PPO) e dois blocos laterais de polioxietileno (PEO). A Figura 2.2 mostra a fórmula estrutural geral do Pluronic P123. A fórmula molecular do P123 usado no presente trabalho é dada por  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ .



**Figura 2.2.** Representação da fórmula estrutural do Pluronic P123.

Pelas suas propriedades anfifílicas e de formação de micelas de variadas formas, o copolímero P123 tem sido usado, em condições extremamente ácidas, na obtenção de uma série de sílicas mesoporosas com poros de tamanho consideravelmente grande e um alto grau de ordenamento.

#### 2.4. PRECIPITAÇÃO DE SÍLICAS MESOPOROSAS.

A incorporação de copolímeros na hidrólise tem proporcionado a obtenção de materiais mesoporosos com propriedades estruturais interessantes para aplicações em diversas áreas tais como o suporte do catalisador [35], adsorção [36], liberação controlada de fármacos [37], e isolamento térmico [38]. Particularmente, o copolímero anfifílico não iônico poli(óxido de etileno)<sub>20</sub> poli(óxido de propileno)<sub>70</sub> poli(óxido de etileno)<sub>20</sub> (Pluronic P123) pode formar sistemas micelares interessantes em meio aquoso [39-40]. Esse copolímero permite a preparação de sílicas mesoporosas com estrutura bem ordenada de poros, como a SBA-15. Estes materiais são sintetizados em condições de temperatura, concentração de P123 e acidez, tais que a auto-organização das micelas do P123 ocorre simultaneamente com a condensação de espécies hidrolisadas de TEOS, originando a precipitação de estruturas bem ordenadas de sílica mesoporosa.

Uma concentração típica de P123 usada na preparação de sílica mesoporosa com estrutura ordenada hexagonal de poros (SBA-15) é de cerca de 2,5% em peso da mistura de reação. Foi estabelecido que concentrações de P123 superior a 6% em peso da mistura de reação só produzem sílica gel ou não produzem qualquer precipitação de sílica, enquanto que concentrações do copolímero abaixo de 0,5% em peso produzem apenas estruturas de sílicas mesoporosas não ordenadas. Tem sido bem estabelecido que a auto estruturação das micelas do surfactante ocorre simultaneamente com a adsorção e condensação de espécies de sílica hidrolisada na superfície das micelas hidrofílicas de P123.

## 2.5- MATERIAIS MESOPOROSOS SBA-15.

O copolímero direcionador da estrutura da sílica mesoporosa precipitada é removido posteriormente por calcinação, ou por lavagem com etanol em fase úmida, para a obtenção da SBA-15 [41]. A estrutura da SBA-15 tem boa estabilidade térmica e hidrotérmica devido às características espessas das paredes de sílica [42], e suporta bem o seu uso como adsorventes [43,44] e como peneira molecular [45,46]. A estrutura ordenada de poros também funciona como moldes para preparar nanopartículas na área de nanotecnologia [47,48]. A SBA-15 tem sido também considerada para se produzir materiais funcionalizados pela adição de novas estruturas químicas nesse importante material mesoporoso para produzir as chamadas sílicas mesoporosas SBA-15 funcionalizadas [49,50,51].

As técnicas mais comumente usadas para caracterizar essas sílicas mesoporosas ordenadas são: difração de raios-X, espalhamento de raios-X a baixo ângulo, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de nitrogênio.

## 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.1.1. PRECIPITAÇÃO DA SÍLICA (HIDRÓLISE)

Para a preparação das sílicas mesoporosas SBA-15, utilizamos os seguintes reagentes:

- Tetraetilortossilicato (TEOS) (Aldrich, 98%).
- H<sub>2</sub>O (destilada e deionizada)
- Etanol (Synth, 99.5%)

- Pluronic P123 (Aldrich)
- HCL (2 M)

Para a preparação da Sílica mesoporosa foram dissolvidos 4,0 gramas do copolímero Pluronic P123 em uma solução com 30 ml de H<sub>2</sub>O e 120 ml de HCl 2M. Essa solução foi então agitada mecanicamente durante 20 horas em temperatura de 35°C, para uma completa homogeneização.

A essa solução homogênea do copolímero foi então adicionado 9,1 ml (0,04 mol) de TEOS como fonte de sílica e a mistura resultante foi submetida a uma agitação mecânica por um período de 24 horas em temperatura de 35°C para completa hidrólise.

Após a hidrólise, a solução foi mantida em uma mufla por um período de aproximadamente de 16 horas em temperatura de 80°C para envelhecimento até a completa precipitação da sílica e separação de fases.

A maior parte da fase líquida foi removida com uma pipeta e separada da fase sólida precipitada durante o processo de envelhecimento. Em seguida as amostras foram mantidas numa estufa a uma temperatura de 80°C por 24 horas para secagem.

Finalmente as amostras foram lavadas exaustivamente em etanol para a remoção do copolímero. Para fins de um estudo comparativo, algumas amostras foram reservadas sem terem sido lavadas em etanol para serem alternativamente submetidas à remoção do copolímero diretamente por calcinação a 500 °C.

### 3.1.2. TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras lavadas exaustivamente em etanol para remoção do polímero foram calcinadas em temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C, 825 °C, 900 °C, e 1050 °C, de acordo com a Tabela 3.I. Uma das amostras de sílica precipitada foi calcinada diretamente a 500 °C sem ter sido previamente lavada em etanol (amostra C500, Tabela 3.I).

A calcinação é um processo térmico utilizado para oxidar substâncias em amostras a altas temperaturas. Para essa finalidade, foi utilizado um forno elétrico (mufla) que permite tratamentos térmicos até temperaturas de cerca de 1200 °C (Figura 3.2). Todas as amostras

foram submetidas à mesma taxa de aquecimento (10 °C/min) até atingirem a temperatura de calcinação em questão, e permaneceram neste patamar por 4 horas.



**Figura 3.1.** Forno elétrico (mufla) utilizado no tratamento térmico das amostras.

**Tabela 3.I.** Tratamento térmico das amostras.

Amostra	Temperatura calcinação	Tempo de rampa	Tempo de patamar
L120	Seca em vácuo 120 °C	-	-
LC500	500 °C	48 min	4 h
LC600	600 °C	58 min	4 h
LC750	750 °C	73 min	4 h
LC825	825 °C	80 min	4 h
LC900	900 °C	88 min	4 h
LC1025	1050 °C	100 min	4 h
C500	500 °C	48 min	4 h

## 3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.

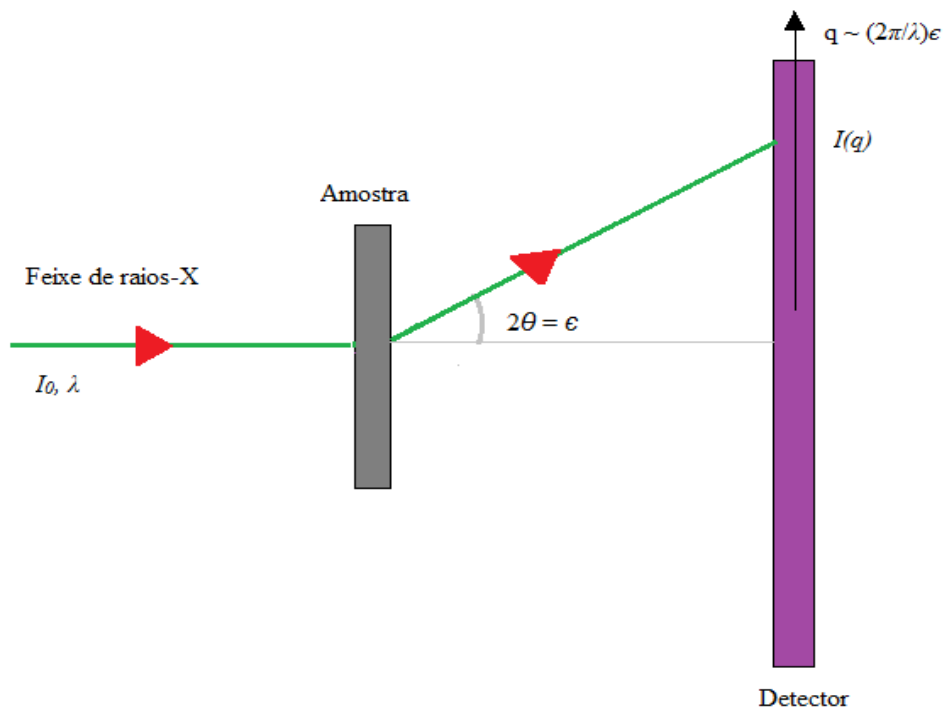
### 3.2.1- ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS).

Partículas (ou fases subdivididas) de tamanhos coloidais dispersas numa matriz de densidade eletrônica homogênea produzem espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) [52].

A intensidade de SAXS,  $I(q)$ , uma função da forma e tamanho das partículas para um sistema isotrópico, é descrita em termos do módulo do vetor de espalhamento do espaço recíproco,  $q$ , dado pela seguinte relação:

$$q = (4\pi/\lambda)\text{sen}(\epsilon/2) \quad (3.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação e  $\epsilon$  o ângulo de espalhamento. A Figura 3.3 mostra uma montagem do procedimento experimental para espalhamento de raios-X a baixo ângulo.



**Figura 3.2.** Ilustração do procedimento experimental do SAXS.

Existe uma relação de reciprocidade para o espalhamento de raios-X a baixo ângulo, assim como na lei de Bragg, entre o módulo do vetor de espalhamento  $q$  e o tamanho característico  $L$  da escala com a qual se estuda um objeto, tal que:

$$L \sim 1/q \quad (3.2)$$

Podemos estudar um objeto em diferentes escalas de resolução, variando-se o intervalo de  $q$ . De maneira geral, distâncias de correlação ( $L$ ) pequenas produzem largos domínios na curva de intensidade de espalhamento  $I(q)$  e distâncias de correlação ( $L$ ) grandes produzem estreitos domínios em  $I(q)$ .

As medições de SAXS foram realizadas usando radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). Um detector bidimensional sensível à posição foi usado na coleta de dados de intensidade  $I(q)$  em função do vetor de espalhamento  $q$ , no intervalo entre  $q_0=0,077 \text{ nm}^{-1}$  e  $q_{\text{máx}}=1,68 \text{ nm}^{-1}$  com uma resolução da ordem de  $10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ .

Para a obtenção de  $I(q)$ , os dados experimentais de espalhamento pelas amostras ( $I_{\text{ca}}$ ) foram corrigidos pela atenuação  $A$  da amostra e pelo espalhamento parasita  $I_{\text{sa}}$  (o espalhamento *sem a amostra* nas mesmas condições experimentais), depois de serem devidamente normalizados pelas intensidades dos feixes incidentes,  $I_{0\text{ca}}$  e  $I_{0\text{sa}}$ , respectivamente associados aos experimentos *com a amostra* e *sem a amostra*. Ainda os dados foram normalizados pela espessura da amostra, que é proporcional ao logaritmo da atenuação  $A$ . A eq. (3.3) mostra a fórmula usada para corrigir as curvas de SAXS.

$$I(q) = [(I_{\text{ca}} A / I_{0\text{ca}}) - I_{\text{sa}} / I_{0\text{sa}}] \times (1 / \ln(A)) \quad (3.3)$$

As estruturas hexagonais ordenadas de poros nas sílicas SBA-15 produzidas por precipitação podem ser investigadas por difração de raios-X a baixo ângulo. Uma estrutura de poros ordenados produz linhas de difração na região a baixos ângulos, quando as distâncias  $d$  (periódicas) entre os planos formados pelos poros da estrutura forem suficientemente grandes para produzir reflexões de Bragg na região de baixos ângulos, isto é, quando  $q_{\text{Bragg}} = 2\pi/d$ . A sequência e as intensidades das reflexões fornecem informações sobre o tipo de rede (hexagonal, cúbica) de ordenamentos dos poros. No caso de uma estrutura hexagonal de

poros, por exemplo, a sequência dos picos  $q_n$  das reflexões de Bragg a baixos ângulos segue a relação da proporção dada por [53].

$$q_n/q_1=1; \sqrt{3}; 2; \sqrt{7}; \dots \quad (3.4)$$

onde  $q_1$  é a posição da reflexão (100).

### 3.2.2. ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

O processo de adsorção ocorre quando há a transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física é geralmente reversível e ocorre quando o adsorbato não altera sua constituição química quando adsorvido na superfície sólida, como no caso de adsorção de nitrogênio na superfície da sílica. A adsorção química é geralmente irreversível e ocorre quando o adsorbato forma uma nova substância química na superfície do sólido, como no caso de formação de um óxido.

Adsorção de nitrogênio é uma técnica muito utilizada para a determinação da área de superfície de materiais porosos e para a caracterização geral da estrutura de poros. A aplicação da técnica consiste em se obter isothermas de adsorção na temperatura do nitrogênio líquido (77 K). A isoterma de adsorção é a relação entre o volume de nitrogênio adsorvido  $V_{ads}$  em função da pressão relativa  $p/p_0$  do gás, onde  $p_0$  é a pressão de saturação do gás na temperatura do nitrogênio líquido (77 K). A isoterma de adsorção pode ser expressa na forma geral:

$$V_{ads} = f(p/p_0)_T \quad (3.5)$$

As isothermas de adsorção dependem da classe de poros a que pertencem os sólidos porosos. A Tabela 3.II mostra a classificação por tamanhos de poros frequentemente adotada para descrever os sólidos porosos.



**Tabela 3.II.** Classificação por tamanhos dos poros em sólidos porosos.

Classe de poros	Tamanho característico
Microporos	2nm
Mesoporos	2 nm a 50 nm
Macroporos	50nm

### 3.2.2.1. ISOTEMAS DE ADSORÇÃO

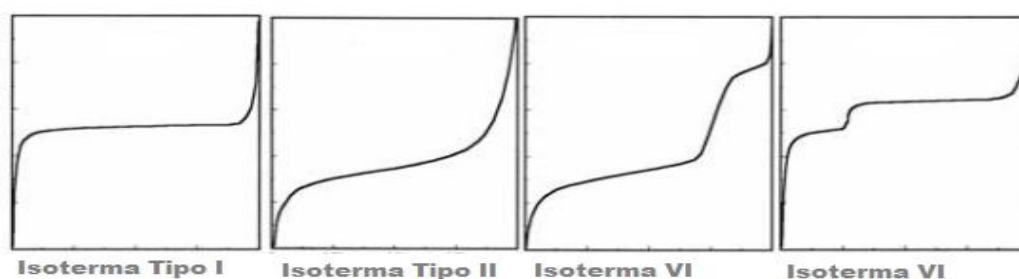
As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para todas as amostras estudadas, usando um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2010 (Figura 3.4).



**Figura 3.3.-** Equipamento usado na análise de adsorção de nitrogênio a 77 K.

Para a obtenção da isoterma de adsorção, o volume adsorvido de nitrogênio em função da pressão de equilíbrio do gás é medido variando-se a pressão desde valores bem baixos (região de baixa pressão) até valores bem próximos ao valor de saturação do nitrogênio ( $p/p_0 \approx 1$ ) (*ramo de adsorção*). Em seguida, a pressão de equilíbrio do gás é gradativamente diminuída e o volume de gás que permanece adsorvido naquela pressão é novamente medido em função da pressão relativa para se obter a isoterma de desorção (*ramo de desorção*). Em geral, as isotermas de *adsorção* e *desorção* não são coincidentes, apresentando uma histerese.

A Figura 3.5 mostra os tipos de isotermas usadas para a caracterização de catalisadores recomendadas pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [54,55].



**Figura 3.4.** Classificação das isotermas de adsorção [56].

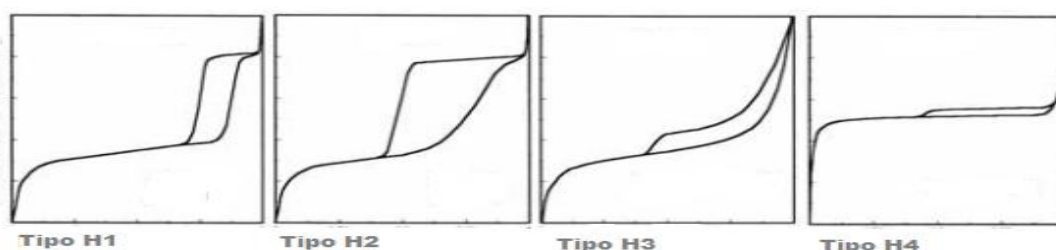
As características das isotermas na Figura 3.5 podem ser resumidas no seguinte:

- **Isotermas do tipo I:** Isotermas que caracterizam sólidos microporosos. A adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. A adsorção acontece a baixas pressões relativas ( $< 0.3$ ) por causa da forte interação entre a superfície de poros e o adsorbato.
- **Isotermas do tipo II:** Isotermas que caracterizam sólidos macroporosos. A baixas pressões prevalece a formação de monocamadas de moléculas adsorvidas. Em altas pressões nota-se a adsorção de multicamadas, o que aumenta a espessura da camada adsorvida até atingir a pressão de saturação.
- **Isotermas do tipo IV:** Isotermas que caracterizam sólidos mesoporosos. Em baixas pressões relativas o processo é idêntico aos sólidos macroporosos. No entanto, a altas pressões relativas, a adsorção em mesoporo se dá com a formação de multicamada

até ocorrer condensação naquela classe de poros, correspondente à pressão em questão. O volume adsorvido cresce à medida que o volume da classe de mesoporos cresce.

- **Isoterma do tipo VI:** Isotermas que caracterizam sólidos ultramicroporosos. A pressão na qual se dá a adsorção depende da interação da superfície com o adsorbato. Logo, se o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre a pressões bem definidas e uma isoterma graduada pode ser esperada. Cada degrau é correspondente à adsorção sobre um grupo de lugares.

A histerese é resultado da diferença nos mecanismos de condensação e de evaporação do gás adsorvido em função da diferença dos raios entre a boca do poro e o interior do mesmo. Este fenômeno acontece em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é regida principalmente pela geometria de poros. Existem 4 tipos de histereses de adsorção, segundo a classificação da IUPAC [57], que são mostradas na Figura 3.5



**Figura 3.5.** Tipos de histereses de adsorção [57].

As características das histereses da Figura 3.6 são:

- Tipo H1: Os poros são regulares, com formatos cilíndricos e/ou poliédricos com extremidades abertas.
- Tipo H2: Os poros são cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, o que acaba resultando numa morfologia sem regularidade, lembrando uma garrafa.
- Tipo H3: Os poros têm formato de cunha, cone e/ou placas paralelas.
- Tipo H4: Ocorre em sólidos cujo raio do poro é menor em relação às dimensões da molécula do adsorbato. A morfologia dos poros não é definida.

É importante ressaltar que, no caso de adsorção de nitrogênio, o encerramento da curva de histerese no ramo de desorção se dá sempre na pressão relativa por volta de 0,42, independente do adsorvente e da distribuição do tamanho de poros, uma característica concernente às propriedades da fase líquida do adsorbato.

### 3.2.2.2. ÁREA SUPERFICIAL BET.

Em 1940, os cientistas Brunauer, Emmet e Teller desenvolveram um modelo para a determinação da superfície específica em sólidos porosos denominado de modelo BET [58]. O modelo BET expressa o volume adsorvido  $V_{ads}$  em função da pressão relativa ( $p/p_0$ ) do gás, válida para a região de baixas pressões ( $p/p_0 < 0.25$ ), em termos de dois parâmetros: o volume de monocamadas  $V_m$  do adsorbato e um parâmetro  $c$ , relacionado com a energia de interação entre adsorbato e adsorvente e a energia de condensação do gás. A equação do BET de dois parâmetros pode ser escrita como:

$$V = V_m \frac{c(p/p_0)}{[1 - (p/p_0)][1 + (c - 1)(p/p_0)]} \quad (3.6)$$

A área superficial de BET ( $S_{BET}$ ) do material poroso pode ser determinada a partir do volume de monocamadas  $V_m$ , usando a seguinte equação [59]:

$$S_{BET} = (V_m/22414) N_a \sigma \quad (3.7)$$

onde  $N_a$  é o número de Avogadro, 22414 o volume em  $\text{cm}^3$  de um mol de gás nas condições normais de temperatura e pressão (STP), e  $\sigma$  é a área coberta por uma molécula de nitrogênio, cujo valor é  $0.162 \text{ nm}^2$  [59,60,61]. O volume de monocamada  $V_m$  da equação do BET [eq. (3.6)] pode ser determinado através do ajuste da equação do BET [eq. (3.6)] aos dados experimentais de adsorção na região  $p/p_0 < 0.25$ , usando um método de ajuste linear através do gráfico  $(1/V_{ads})[(p/p_0)-1]$  versus  $p/p_0$  na região  $p/p_0 < 0.25$ .

### 3.2.2.3. VOLUME TOTAL DE POROS

O volume total de poros  $V_p$  por unidade de massa da amostra pode ser obtido a partir do volume total de nitrogênio adsorvido  $V_{psat}$  (expresso em  $\text{cm}^3$  de gás em condições STP por grama de material) num ponto próximo ao valor da pressão de saturação do nitrogênio, usando a seguinte equação:

$$V_p = V_{psat} \times 0.001547 \quad (3.8)$$

onde 0.001547 é o fator de conversão entre os volumes das fases gasosa (STP) e líquida do nitrogênio.

### 3.2.2.4. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS.

A equação de Kelvin, que estabelece as condições para a condensação de um gás, à uma pressão relativa  $p/p_0$ , dentro de um capilar de raio  $r_k$ , pode ser escrita na forma:

$$r_k = \frac{2\gamma v_1}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (3.9)$$

onde  $v_1$  é o volume molar e  $\gamma$  a tensão superficial do líquido condensado,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

A espessura  $t$  da camada adsorvida nas paredes dos poros do adsorvente aumenta com o aumento da pressão relativa  $p/p_0$ . A condensação capilar ocorre dentro de um poro de raio  $r_p$  cujo espaço vazio central, deixado pelas camadas adsorvidas nas paredes do poro naquela pressão, fica restrito ao tamanho do raio de Kelvin  $r_k$ . A condição geral para condensação dentro do poro capilar de raio  $r_p$  será então:

$$r_p = r_k + t \quad (3.10)$$

A obtenção da distribuição de tamanhos de poros depende da escolha de uma isoterma de referência para a espessura  $t$  da camada adsorvida. Uma isoterma de referência para a

espessura  $t$  da camada adsorvida é uma relação funcional entre  $t$  e a pressão relativa  $p/p_0$  naquela temperatura. Embora não exista uma isoterma de referência padronizada para todos os sólidos, um modelo usualmente aceito para a espessura  $t$  da camada adsorvida é a de Harkins & Jura, que é definida pela equação:  $t = \{13,99/[0,34-\log(p/p_0)]\}^{1/2}$  [62].

As curvas de distribuição de tamanhos de poros (PSD) foram obtidas para todas as amostras do presente trabalho a partir das isotermas de adsorção, usando a equação de Kelvin e o modelo clássico de Harkins & Jura para a espessura da camada adsorvida, e um modelo de poros cilíndricos. O software DFT-plus da Micromeritics foi utilizado para essa finalidade.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. SAXS

A Figura 4.1 mostra as curvas de SAXS obtidas para as amostras de sílicas mesoporosas. A figura apresenta os picos de difração bem definidos que estão indexados de acordo com os índices de Miller ( $hk0$ ) para uma estrutura hexagonal de poros ordenados.

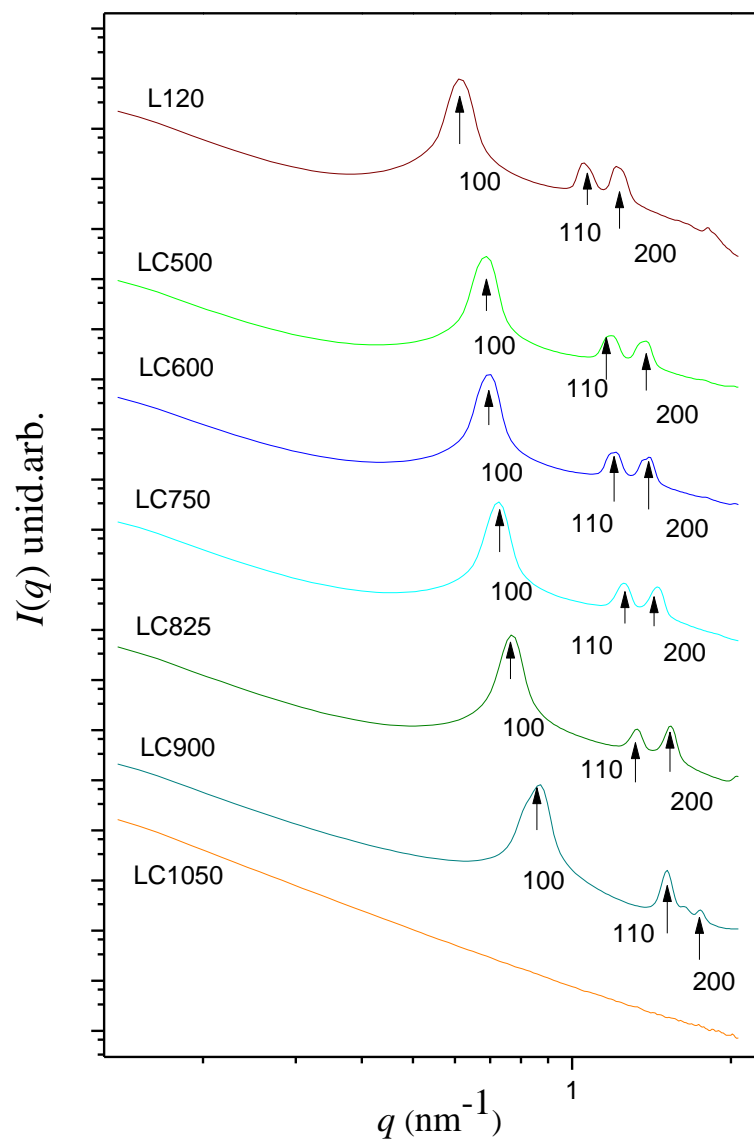
A Figura 4.1 mostra que a estrutura hexagonal de poros se mantém até a temperatura de 900 °C, dentro das condições experimentais deste trabalho, mas a distância interplanar  $d_{100}$  da estrutura de poros (e portanto o parâmetro de rede  $a$  da estrutura hexagonal) diminui com o aumento da temperatura de calcinação. A 1050 °C a estrutura hexagonal de poros é completamente aniquilada (conforme fica confirmado adiante pelos dados de adsorção de nitrogênio), nas condições do tratamento térmico deste trabalho.

A partir dos dados dos picos de difração de raios-X a baixo ângulo, a evolução do parâmetro de rede ( $a$ ) da estrutura hexagonal de poros foi determinada em função da temperatura de tratamento térmico. A distância interplanar  $d$  associada à reflexão ( $hkl$ ) de uma estrutura hexagonal é dada por [63].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

Como as reflexões da Fig. 4.1 tem todos os índices de Miller com  $l=0$ , a equação (4.1) fica:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) \quad (4.2)$$



**Figura 4.1.** Intensidade de SAXS para as amostras de sílicas mesoporosas.

Agora, pela lei de Bragg,

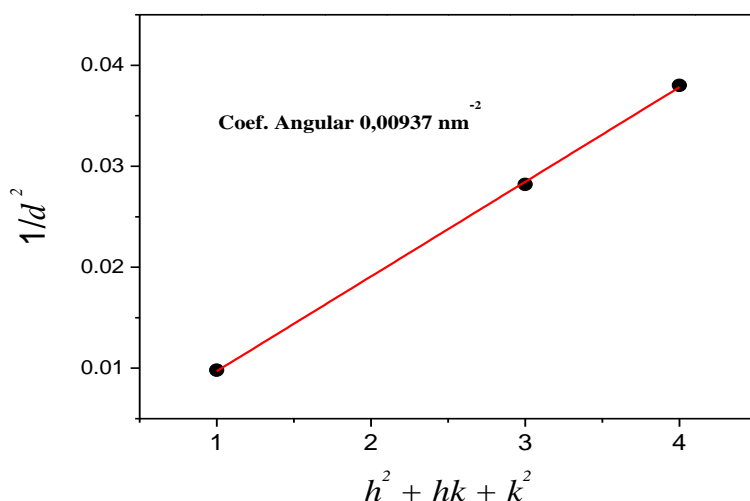
$$d = 2\pi/q \quad (4.3)$$

Os valores das distâncias interplanares  $d$  foram calculados pela equação (4.3) a partir dos dados experimentais dos valores de  $q$  associados aos picos de difração das reflexões  $(hk0)$  da Fig. 4.1. Como  $(1/d^2)$  é uma função linear da quantidade  $(h^2 + hk + k^2)$ , de acordo com a

equação (4.2), então o gráfico de  $1/d^2$  versus  $(h^2 + hk + k^2)$  é uma reta com inclinação ( $\alpha$ ) igual a:

$$\alpha = \frac{4}{3} \frac{1}{a^2} \quad (4.4)$$

A Figura 4.2 mostra um gráfico típico de tal procedimento. A partir da inclinação da reta, o parâmetro de rede ( $a$ ) da estrutura hexagonal de poros foi determinado usando através da eq. (4.4). O procedimento foi repetido para as outras amostras de sílicas mesoporosas tratadas em todas as temperaturas de calcinação do presente trabalho. A evolução do parâmetro de rede  $a$  com a temperatura de calcinação da estrutura hexagonal de poros das sílicas mesoporosas é mostrada na Tabela 4.I.



**Figura 4.2.** Gráfico de  $1/d^2$  por  $h^2 + hk + k^2$  para sílica L120

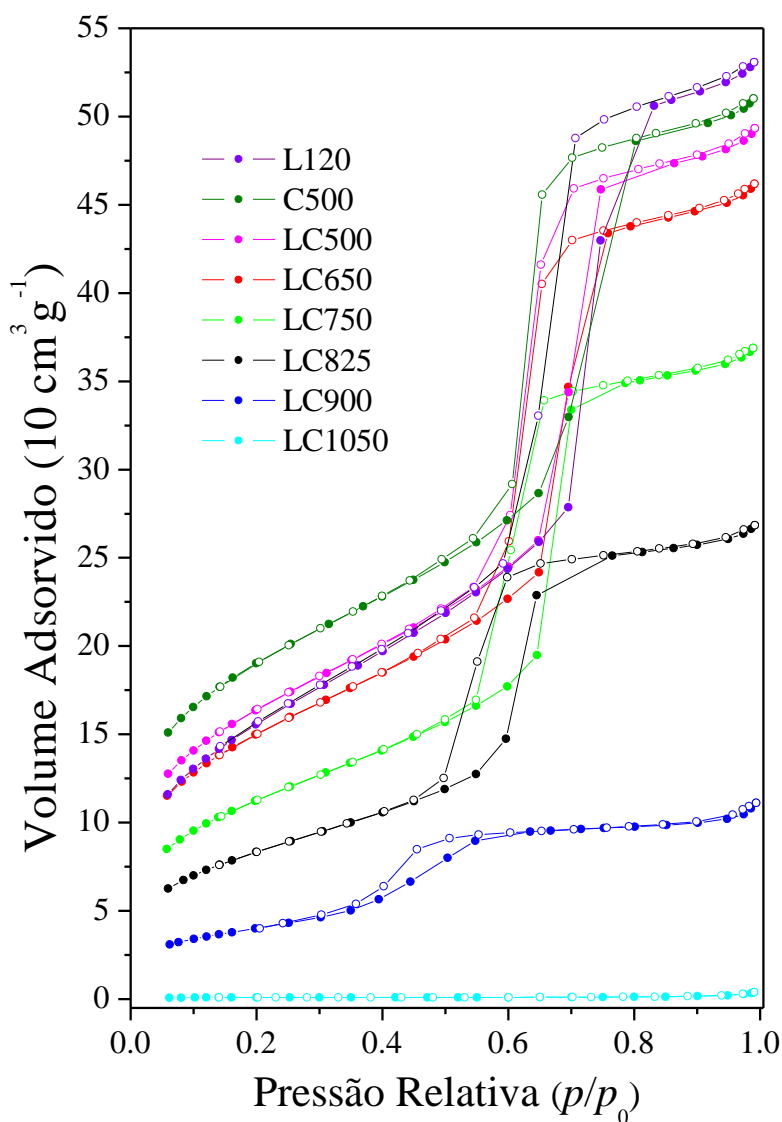
**Tabela 4.I.** Parâmetro de rede da estrutura hexagonal 2D de poros das sílicas mesoporosas.

Amostra	Parâmetro de rede $a$ (nm)
L120	11,9
LC500	10,4
LC600	10,3
LC750	10,0
LC825	9,4
LC900	8,2
LC1050	não definido



## 4.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A Figura 4.3 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para as sílica mesoporosa L120 (lavada em etanol) e para as amostras lavadas em etanol e calcinadas nas temperaturas correspondentes (LC500, LC600, LC750, LC825, LC900, LC1050), e para a amostra calcinada a 500 °C sem prévia lavagem em etanol (C500). Todas as amostras foram de-gasificadas em vácuo a 120°C por um período de aproximadamente 24 horas, usando o próprio equipamento da Micromeritics ASAP 2010 para essa finalidade, antes de serem submetidas aos testes de adsorção.



**Figura 4.3.** Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e desorção (símbolos vazios) de nitrogênio para as amostras de sílicas mesoporosas preparadas neste trabalho.

As isotermas de adsorção de nitrogênio das sílicas mesoporosas mostradas na Fig. 4.3 apresentam características semelhantes às daquelas do tipo IV, segundo a classificação geral da IUPAC, em concordância com a presença de mesoporos.

O que caracteriza esse tipo de isoterma é que, para pressões relativas baixas, predomina a formação de camadas sobre a superfície do adsorvente, de modo que a superfície específica do material pode ser determinada, por exemplo, pelo método BET. Para pressões relativas maiores, a espessura da camada adsorvida aumenta com a pressão até ocorrer condensação do nitrogênio na classe de mesoporo cujo raio do núcleo central se reduz ao tamanho do raio de Kelvin da equação (3.9), o que acarreta num aumento brusco adicional do volume adsorvido neste ponto devido à condensação do gás nesta classe de poro em questão.

As isotermas da Figura 4.3 mostram um aumento abrupto no volume adsorvido de nitrogênio numa região intermediária de pressão relativa (em torno de  $p/p_0 \sim 0,6$ ). Este aumento abrupto do volume adsorvido está associado com a condensação do gás principalmente nos poros cilíndricos da estrutura hexagonal de poros revelada por difração de raios-X, mostrando que os poros da estrutura hexagonal apresentam estreita distribuição de tamanhos.

O aumento abrupto do volume adsorvido observado nas isotermas da Fig. 4.3 diminui em intensidade e desloca-se para a região de menores pressões com o aumento da temperatura de calcinação, até se extinguir completamente na temperatura de 1050 °C. O deslocamento para pressões menores significa que o diâmetro dos poros da estrutura hexagonal diminui com a temperatura de calcinação. A extinção deste sinal a 1050 °C significa que a mesoporosidade é eliminada completamente nesta temperatura de calcinação.

A Tabela 4.II mostra os valores da superfície específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ) e do volume total de poros ( $V_p$ ) das sílicas mesoporosas obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, segundo as metodologias descritas nas seções 3.2.2.2 e 3.2.2.3. Os resultados indicam que a eliminação da porosidade aumenta com o aumento da temperatura de calcinação até se extinguir completamente a 1050 °C.

A Tabela 4.II também mostra que a superfície específica da amostra L120 (lavada em etanol e seca em vácuo a 120 °C) é menor do que aquela da amostra C500 (calcinação a 500 °C

diretamente sem lavagem prévia), porém o volume total de poros  $V_p$  é maior na amostra LC500 do que na amostra C500. Analisando as isotermas dessas duas amostras na Figura 4.3, observamos que a amostra C500 apresenta uma quantidade maior de microporos, porque a isoterma da amostra C500 está bem acima da isoterma da amostra LC500 na região de baixos valores de pressão. Já a extensão do incremento abrupto da condensação da estrutura hexagonal de poros é maior na amostra LC500 do que na amostra C500. Estes resultados mostram que: (i) o volume de poros associados à estrutura hexagonal é maior na amostra LC500 do que na amostra C500; (ii) o valor maior da superfície específica na amostra C500 é maior na amostra LC500 por causa da maior quantidade de microporos presentes na amostra C500. Estes resultados são corroborados com as curvas de distribuição de poros analisadas na seção seguinte.

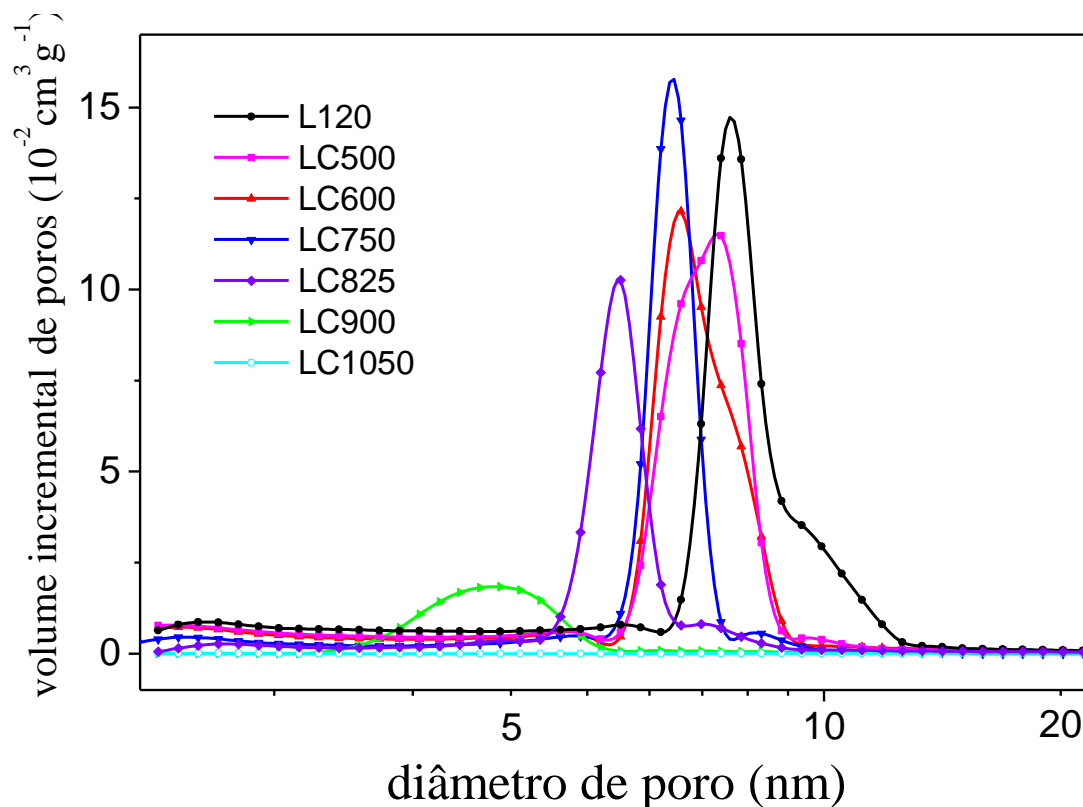
**Tabela 4.II.** Parâmetros estruturais das sílicas obtidas a partir das isotermas de adsorção.

Amostra	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
L120	571 (3)	0.817 (5)
LC500	591 (3)	0.758 (4)
LC600	544 (3)	0.710 (4)
LC750	410 (2)	0.568 (3)
LC825	305 (2)	0.412 (3)
LC900	145 (1)	0.169 (2)
LC1050	3.2 (3)	0.005 (1)
C500	682 (6)	0.785 (6)

#### 4.3- DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS.

A Figura 4.4 mostra as curvas de distribuição de diâmetro de poros (PSD) obtidas a partir das isotermas de adsorção para as amostras de sílicas mesoporosas que foram lavadas em etanol antes da calcinação nas várias temperaturas deste trabalho. Conforme descrito na seção 3.2.2.4, as curvas de distribuição de diâmetro de poros foram obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, usando a equação de Kelvin e a isoterma de Harkins &

Jura para a espessura da camada adsorvida, utilizando uma rotina numérica da Micromeritics (DFT Plus Micromeritics) com modelo de poros cilíndricos.



**Figura 4.4.** Curvas de distribuição de diâmetro de poros (PSD) para as sílicas mesoporosas.

A Figura 4.4 mostra que há uma estreita distribuição de tamanho de poros, com picos centrados entre cerca de 8 nm (para amostra L120) até cerca de 5 nm (para amostra LC900), deslocando-se de forma mais ou menos regular com a temperatura de calcinação na direção de menores diâmetros. Os picos das curvas PSD estão associados à estrutura hexagonal ordenada de poros identificada anteriormente por difração de raios-X. A 1050 °C o pico de PSD desaparece mostrando a aniquilação completa da estrutura hexagonal de poros das sílicas.

A Tabela 4.III mostra a evolução de parâmetros estruturais da estrutura hexagonal ordenada de poros das sílicas em função da temperatura de calcinação. O diâmetro médio  $d_H$ , representativo do valor médio do diâmetro do poro da estrutura hexagonal de poro, foi tomado como sendo o valor máximo do pico na curva de PSD. O volume total de poros  $V_H$ , exclusivos da estrutura hexagonal, foi obtido por integração das curvas de PSD da Fig. 4.4, no intervalo

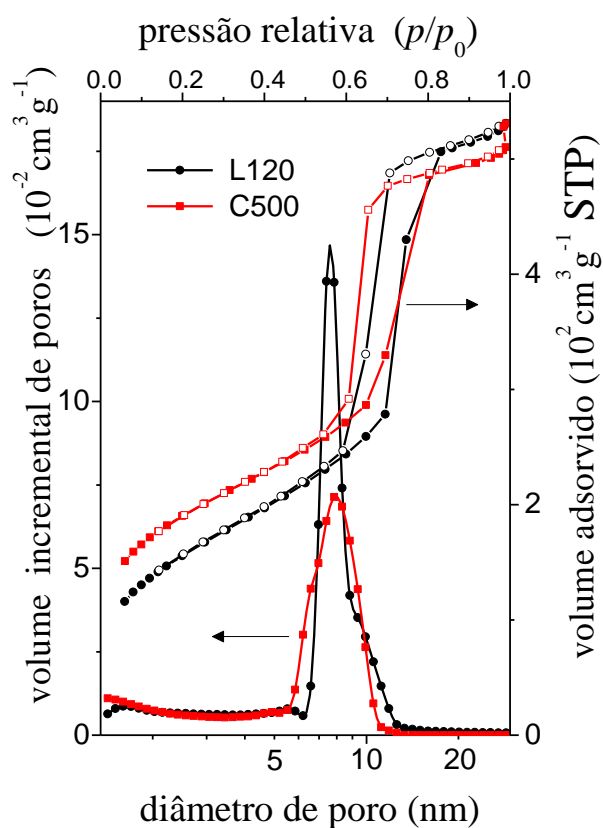
de diâmetros onde o pico fica definido. Na Tabela 4.III também foram incluídos os valores de  $V_p$  para direta comparação com  $V_H$ .

**Tabela 4.III.** Propriedades da estrutura ordenada de poros das sílicas mesoporosas.

Amostra	$V_p$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_H$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$d_H$ (nm)
L120	0.817 (5)	0.558 (5)	7.63 (7)
LC500	0.758 (4)	0.536 (4)	7.24 (5)
LC600	0.710 (4)	0.516 (4)	6.54 (5)
LC750	0.568 (3)	0.424 (3)	6.40 (4)
LC825	0.412 (3)	0.315 (3)	5.45 (5)
LC900	0.169 (2)	0.141 (2)	3.87 (6)
LC1050	0.005 (1)	0	*
C500	0.785 (6)	0.481 (5)	7.90 (8)

\* não definido

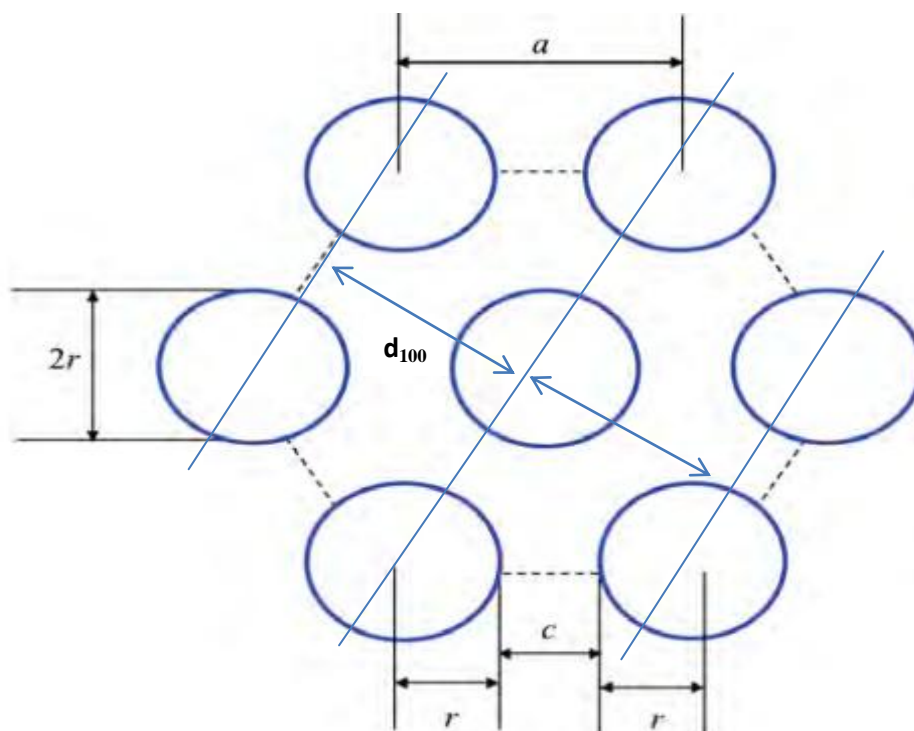
A Figura 4.5 destaca a comparação entre as curvas de PSD e também entre as isotermas de adsorção das amostras L120 (lavada em etanol e seca em vácuo a 120 °C) e C500 (calcinação diretamente a 500 °C sem prévia lavagem em etanol). Os picos das curvas de PSD da estrutura hexagonal de poros das duas amostras (L120 e C500) estão centrados mais ou menos na mesma posição de pico (em torno de 7,8 nm), porém o pico da amostra L120 é mesmo mais estreito e mais intenso do que aquele da amostra C500. O valor  $V_H = 0,481 \text{ cm}^3/\text{g}$  foi medido para a amostra C500 (Tabela 4.III), o qual é de fato menor do que o valor  $V_H = 0,558 \text{ cm}^3/\text{g}$  da amostra L120 (Tabela 4.III). Estes resultados mostram que a estrutura hexagonal de poros fica mais bem definida e está presente em maior quantidade na amostra lavada em etanol e seca em vácuo (a 120 °C) do que naquela calcinada diretamente a 500 °C sem lavagem prévia em etanol.



**Figura 4.5.** Comparação das características estruturais entre as amostras L120 (lavada em etanol e seca em vácuo a 120 °C) e C500 (calcinação diretamente a 500 °C sem prévia lavagem em etanol).

#### 4.4. RESULTADOS COMBINADOS DE SAXS E ADSORÇÃO.

A evolução da estrutura hexagonal de poros das sílicas mesoporadas com a temperatura de calcinação pode ser acompanhada pela evolução estrutural do parâmetro de rede ( $a$ ) do estudo por SAXS e do diâmetro médio do poro cilíndrico ( $d_H$ ) do estudo por adsorção de nitrogênio. A Figura 4.6 mostra um modelo da estrutura hexagonal 2D de poros da sílica junto com a definição dos parâmetros:  $a$  (parâmetro de rede);  $2r = d_H$  ( $r$  é o raio do poro cilíndrico da estrutura hexagonal);  $c$  (a menor espessura da casca de sílica entre dois poros). A Tabela 4.IV mostra a evolução dos valores desses parâmetros em função do tratamento térmico das amostras.



**Figura 4.6.** Definição dos parâmetros estruturais da estrutura hexagonal de poros das sílicas mesoporosas [29].

**Tabela 4.IV.** Parâmetros estruturais obtidos pela combinação das técnicas de SAXS e adsorção de nitrogênio.

Amostra	$a$ (nm)	$2r$ (nm)	$c$ (nm)
L120	11,9	7,6	4,3
LC500	10,4	7,2	3,2
LC600	10,3	6,5	3,8
LC750	10,0	6,4	3,6
LC825	9,4	5,5	3,9
LC900	8,2	3,9	4,3
LC1050	*	*	*

\* parâmetro não definido.

As diminuições observadas na Tabela 4.IV no tamanho de poros e no parâmetro de rede com a temperatura de calcinação já foram discutidas nas seções precedentes. Os dados da Tabela 4.IV ainda mostram que: (i) a espessura  $c$  da casca de sílica da amostra L120 é maior

do que aquela da amostra LC500; e (ii) a espessura  $c$  aumenta de forma mais ou menos regular com a temperatura de calcinação para as amostras calcinadas.

A primeira observação (i) pode ser devida ao fato de que a amostra somente lavada em etanol e seca em vácuo a 120 °C (L120) retenha dentro da estrutura da casca de sílica (aquela de espessura mínima  $c$  que permeia os poros cilíndricos ordenados) uma maior quantidade de microporos ou mesmo de eventuais resíduos orgânicos, que devem ser eliminados com a calcinação posterior a 500 °C (amostra LC500), assim diminuindo relativamente o valor de  $c$ . A segunda observação (ii) tem a ver com o mecanismo de sinterização que elimina a porosidade: o diâmetro do poro da estrutura hexagonal diminui com a temperatura, diminuindo o volume total de poros, através de um mecanismo no qual a espessura das cascas de sílica devem aumentar coordenadamente até o colapso dos poros.

#### 4.5-MECANISMO E CINÉTICA DE ELIMINAÇÃO DE POROS

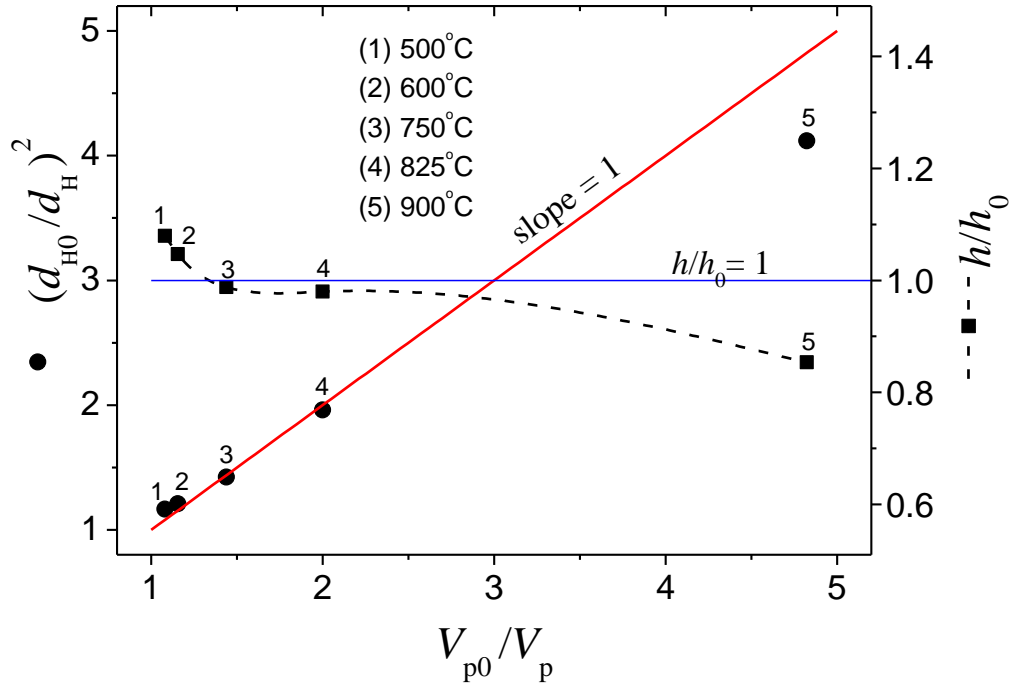
O mecanismo de eliminação de poros foi estudado quantitativamente através do acompanhamento da variação no volume total de poros  $V_p$  e no diâmetro médio  $d_H$  do poro da estrutura hexagonal em função da temperatura de calcinação, ambas as variações calculadas com respeito aos valores da amostra L120 (lavada em etanol e seca a 120 °C em vácuo). O volume de poros e o diâmetro de poro da amostra L120, iguais a 0,817 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e 7,63 nm (veja Tabela 4.IV), foram correspondentemente denominados  $V_{p0}$  e  $d_{H0}$ .

**Tabela 4.V.** Relação quantitativa entre os parâmetros estruturais e a eliminação de poros em função da temperatura de calcinação.

Amostra	$V_{p0}/V_p$	$(d_{H0}/d_H)^2$	$\alpha$ (%)	$\alpha_H$ (%)
L120	--	--	0	0
LC500	1.08	1.16	7.3	3.9
LC600	1.15	1.21	13.4	7.5
LC750	1.44	1.42	30.5	24.0
LC825	2.00	1.96	50.0	43.5
LC900	4.82	4.12	79.3	74.7
LC1050	*	*	99.4	100



A Tabela 4.V mostra os valores da razão  $(V_{0p}/V_p)$  e da razão  $(d_{0H}/d_H)$  ao quadrado  $[(d_{0H}/d_H)^2]$ , calculadas para todas as amostras calcinadas. Os resultados também estão representados na Figura 4.7 na forma de  $(d_{0H}/d_H)^2$  versus  $(V_{0p}/V_p)$ , para melhor discussão.



**Figura 4.7.** Evolução dos parâmetros estruturais com a eliminação de poros das sílicas mesoporosas. A reta com inclinação 1 passa pela origem das coordenadas do gráfico.

A Figura 4.7 mostra que os valores de  $(d_{0H}/d_H)^2$  estão, com boa aproximação, na mesma proporção que os valores de  $(V_{0p}/V_p)$  para todas as amostras calcinadas nas diferentes temperaturas, pois os pontos experimentais (círculos cheios) se alinham bem à uma reta com inclinação 1 passando pela origem (mostrada na Figura 4.7), exceto para a amostra calcinada a 900 °C, a qual apresenta um valor de  $(d_{0H}/d_H)^2$  um pouco inferior ao valor de  $(V_{0p}/V_p)$ . Este resultado foi interpretado como segue.

Admitindo que o volume total de poros  $V_p$  medido por adsorção de nitrogênio seja principalmente composto pela contribuição dos poros cilíndricos ordenados da estrutura hexagonal, então  $V_p = N_p h \pi (d_H)^2 / 4$ , onde  $N_p$  é o número de poros por unidade de massa da amostra e  $h$  a altura do poro cilíndrico. Particularmente para a amostra L120, esta equação

fornece  $V_{p0} = N_{p0}h_0\pi(d_{H0})^2/4$ , onde o índice zero se refere aos valores correspondentes de referência desta amostra. Então a razão entre as duas últimas equações fornece

$$(V_{p0}/V_p) = (N_{p0}h_0/N_ph)(d_{H0}/d_H)^2 \quad (4.5)$$

O número de poros por unidade de massa  $N_p$  não deve ser alternado com o tratamento térmico até a temperatura de 900 °C, por causa da persistência da estrutura hexagonal de poros observadas pela difração de raios-X. Então a equação (4.5) se reduz a

$$(V_{p0}/V_p) = (h_0/h)(d_{H0}/d_H)^2 \quad (4.6)$$

A equação (4.6) está em boa concordância com os resultados experimentais  $(V_{p0}/V_p) = (d_{H0}/d_H)^2$  mostrados na Fig. 4.7, se o mecanismo de eliminação de poro com o tratamento térmico é tal que há contração do diâmetro do poro cilíndrico da estrutura hexagonal, sem apreciável mudança do comprimento  $h$  do mesmo.

Na Figura 4.7 também estão representados os valores calculados de  $(d_{H0}/d_H)^2/(V_{p0}/V_p)$  versus  $(V_{p0}/V_p)$ . A quantidade  $(d_{H0}/d_H)^2/(V_{p0}/V_p)$  é igual a razão  $h/h_0$ , de acordo com a eq. (4.6), e os pontos experimentais (quadrados cheios) estão representados na ordenada à direita da Fig. 4.7. Os valores experimentais de  $h/h_0$  estão em bom alinhamento com a reta  $h/h_0 = 1$  desenhada na Fig. 4.7, mostrando que o comprimento do poro cilíndrico da estrutura hexagonal de poros permanece essencialmente constante no processo de eliminação de poros.

Os pequenos afastamentos da relação  $h/h_0 = 1$  observados na Figura 4.7 podem mesmo ser significativo de uma pequena variação no comprimento  $h$  do poro com o tratamento térmico. Os valores pouco acima de  $h/h_0 = 1$  encontrados nas amostras tratadas a 500 °C e 600 °C (Fig. 4.7) podem significar algum pequeno aumento de  $h$  com a calcinação, pela remoção de algum eventual resíduo orgânico, obstruindo os poros da estrutura hexagonal, remanescente mesmo depois da lavagem com etanol. O valor abaixo de  $h/h_0 = 1$  encontrado na amostra LC900 significa que o comprimento  $h$  do poro pode começar a contrair em estágios avançados do processo de sinterização.

A Tabela 4.V mostra também os valores da fração volumétrica eliminada de poros em função da temperatura de calcinação. A fração volumétrica eliminada de poros foi calculada

com relação ao volume total de poros  $V_p$ , denominada  $\alpha$ , e, alternativamente, com relação ao volume total de poros exclusivos da estrutura hexagonal  $V_H$ , denominada  $\alpha_H$ . As frações  $\alpha$  e  $\alpha_H$  foram calculadas através das seguintes relações:

$$\alpha = (V_{p0} - V_p)/V_{p0} \quad (4.7)$$

e

$$\alpha_H = (V_{H0} - V_H)/V_{H0} \quad (4.8)$$

e os resultados (em percentagem) são mostrados na Tabela 4.V.

A equação de velocidade isotérmica de uma transformação de estado sólido pode ser escrita na forma geral [64]

$$d\alpha/dt = k_0 \exp(-\Delta E/RT) f(\alpha) \quad (4.9)$$

onde  $\alpha$  é a fração transformada no tempo  $t$ ,  $k_0$  o fator de frequência,  $\Delta E$  a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura absoluta, e  $f(\alpha)$  uma função que depende do mecanismo ou modelo da transformação. A forma integrada da eq. (4.9) pode ser escrita como

$$g(\alpha) = k_0 \exp(-\Delta E/RT) t \quad (4.10)$$

onde  $g(\alpha) = \int [1/f(\alpha)] d\alpha$  é também uma função do mecanismo ou do modelo da transformação.

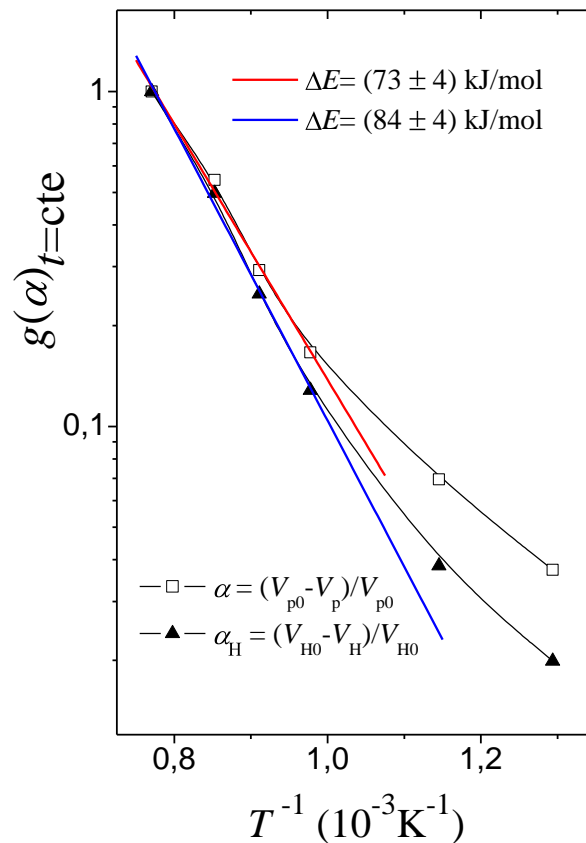
O modelo de transformação que se aplica ao processo de eliminação de poros do presente trabalho é um modelo de contração geométrica, no qual o diâmetro do poro cilíndrico se contrai enquanto o seu comprimento permanece constante, o que corresponde a um modelo geométrico de contração da área cilíndrica do poro. Neste modelo, a função integrada  $g(\alpha)$  é dada por [64]

$$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} \quad (4.11)$$

A função  $g(\alpha)$  foi calculada para os valores de  $\alpha$  (e de  $\alpha_H$  também) da fração transformada nas respectivas temperaturas de calcinação mostradas na Tabela 4.5. Como o tempo de tratamento térmico ( $t_{TT}$ ) em cada temperatura de calcinação foi o mesmo ( $t_{TT} = 4$  horas), a equação (4.10) pode ser escrita na forma:

$$\log[g(\alpha)] = A - (\Delta E/2,30R)(1/T) \quad (4.12)$$

onde  $A = \log[k_0 t_{TT}]$  é uma constante. O gráfico de  $g(\alpha)$  versus  $1/T$  em escala log-log, deve ser linear com inclinação igual a  $-(\Delta E/2,30R)$ .



**Figura 4.8.** Gráfico da função integrada  $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/2}$  do modelo geométrico de contração de área para o mecanismo de eliminação de poros em função do inverso da temperatura de calcinação.

A Figura 4.8 mostra de  $g(\alpha)$  versus  $1/T$  em escala log-log com os dados de  $g(\alpha)$  calculados para ambas as frações volumétricas  $\alpha$  e  $\alpha_H$ . Os dados experimentais se ajustam

bem à eq. (4.12) na região de altas temperaturas de calcinação, mas se afastam do alinhamento linear com as outras temperaturas no caso das amostras tratadas a 500 °C e 600 °C.

A energia de ativação  $\Delta E$  foi calculada a partir da inclinação da reta traçada pelo método dos mínimos quadrados no trecho linear mostrado na Figura 4.8. O procedimento rendeu os valores  $\Delta E = (73 \pm 4)$  kJ/mol, a partir dos dados de  $\alpha$ , e  $\Delta E = (84 \pm 4)$  kJ/mol, a partir dos dados de  $\alpha_H$ . O valor um pouco menor da energia de ativação calculada a partir da fração  $\alpha$  (do volume total  $V_p$  de poros) pode ser devido à presença de microporos nas cascas de sílica formando a estrutura hexagonal de poros [65], o que poderia facilitar um pouco o processo de eliminação de poros e diminuir a energia de ativação com relação ao valor derivado de  $\alpha_H$ , mais corretamente associado ao modelo geométrico da contração da área do poro. Neste sentido, o afastamento da relação linear da eq. (4.12) observado na Fig. 4.8 para as amostras tratadas a 500 °C e 600 °C pode ser resultado da presença de maior quantidade de microporos nas cascas de sílica da estrutura hexagonal destas amostras, o que abaixaria ainda mais a energia de ativação, aumentando a velocidade da transformação e o valor da função  $g(\alpha)$  com relação aos valores do modelo geométrico de contração de área.

## 5. CONCLUSÕES

Sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 com estrutura hexagonal de poros foram preparadas a partir da hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS), usando tri-block poly(etileno óxido)-poly(propileno óxido)-poly(etileno óxido) (Pluronic P123) como agente direcionador de estrutura. O copolímero foi removido do precipitado por lavagem em etanol. As sílicas mesoporosas foram calcinadas nas temperaturas de 500°C, 600°C, 750°C, 825°C, 900°C e 1050°C.

As sílicas mesoporosas mantêm a estrutura hexagonal 2D ordenada de poros até a temperatura de 900°C estudada neste trabalho, mas o parâmetro de rede ( $a$ ) da estrutura hexagonal diminui com a temperatura de calcinação. A 1050°C a estrutura hexagonal de poros não é mais aparente à difração de raios-X.

A superfície específica de BET ( $S_{BET}$ ) e o volume total de poros por unidade de massa da amostra ( $V_p$ ) também diminuem com temperatura de calcinação até a temperatura de 900

°C estudada neste trabalho. A superfície e o volume de poros são praticamente extintos com a calcinação a 1050°C.

A curva de distribuição de tamanho poros da sílica lavada em etanol e seca em vácuo a 120 °C mostra um pico bem estreito e definido com diâmetro de poro em torno de 7,6 nm, correspondente aos poros cilíndricos da estrutura hexagonal. Este pico é bem mais estreito e mais intenso do que aquele de uma sílica calcinada diretamente a 500 °C sem prévia lavagem em etanol. Com o tratamento térmico, o pico da estrutura hexagonal de poros diminui de intensidade e desloca-se para a região de menores diâmetros com o aumento da temperatura de calcinação, até desaparecer completamente a 1050 °C.

Esse conjunto de resultados é compatível com um mecanismo de eliminação de poros, que pode ser descrito por um modelo geométrico de contração de área, no qual o diâmetro do poro cilíndrico da estrutura hexagonal 2D diminui aparentemente até a completa extinção, sem mudar praticamente o seu comprimento. Uma energia de ativação de cerca de 84 kJ/mol foi estimada para o processo.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

O presente estudo permite apontar algumas linhas que seriam interessantes para futuros estudos:

- Estudo da estabilidade térmica das sílicas mesoporosas com outros tipos de ordenamentos, como cúbicas e lamelares.
- Estudar a cinética de eliminação de poros da estrutura hexagonal em função do tempo numa temperatura fixa.
- Estudar a calcinação do SBA-15 sem lavagem prévia em etanol em temperaturas no intervalo entre 600°C à 1050 °C.

## 7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IUPAC. , IN: **Recommendations for the Characterization of Porous Solids**, v.66, No. 8, p. 1739-1758, 1994.
- [2] BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICS, M.E.; KRESGE, C.T.;SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGS, J.B.; SCHELEN-KER, J.L.; **Journal of the American Chemical Society**, v.114, p.10834-10843, 1992.
- [3] RAMAM, K.; ANDERSON, M.T.; BRINKER, C.J., **Chemistry of Materials.**, v.8, p.1682-1701, 1996.
- [4] HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; CIESLA, U.; FENG, P.; GIER, T. E.;SIEGER, P.; LEON, R.; PETROFF, P.M.; SCHÜTH, F.; STUCKY, G. D.; **Nature**, v.368, p.317-321, 1994.
- [5] MORTENSEN, K.; PEDERSEN, J. S.; **Macromolecules**, v.26, p.805-812, 1993.
- [6] WANKA, G.; HOFFMANN, H.; ULBRICHT, W.; **Macromolecules**, v.27, p.4145-4159, 1994.
- [7] ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D.; **Journal of the American Chemical Society**, v.120, p.6024-6036, 1998.
- [8] ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D.; **Science** , v.279, p.548-552, 1998.
- [9] BAGSHAW, S. A.; FROBÄ, M.; WANG, J.; TANEV, P. T.; WONG, J.; PINNAVAIA, T. J.; **Journal of the American Chemical Society**, v.118, p.9164-9171, 1996.
- [10] BAGSHAW, S. A.; PINNAVAIA, T. J.; **Angewandte Chemie International Edition in English**, v.35, p. 1380-1385, 1998.
- [11] ZHANG, W.; PINNAVAIA, T.; **Chemical Communications.**, p.1185-1186, 1998.
- [12] ZHAO, D.; YANG, P.; MELOSH, N.; FENG, J.; STUCKY, G. D.; **Advanced Materials**, v.10, p.1380-1105, 1998.
- [13] YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D. I.; CHMELKA, B. F.; STUCK, G. D.; **Nature**, v.396, p.152-155, 1998.

- [14] PEI, L.; KURUMADA, K.; TANIGAKI, M.; HIRO, M.;SUSA, K.; **Journal of Colloid and Interface Science**, v.284, p.222-227, 2005.
- [15] KLEITZ, F.; SCHIMIDT, W.; SCHÜTH, F.; **Microporous and Mesoporous Materials**, v.65, p.1-29, 2003.
- [16] MIRJI, S. A.; HALLIGUDI, S. B.; MATHEW, N.; JACOB. N. E.; PATIL. K. R.; GAIKWAD. A. B.; **Materials Letters**, v.61, p.88-62, 2007.
- [17] EBELMEN, J. J.; **Ann**, v.57, p.331, 1846.
- [18] GEFFCKEN, W., BERGER, E., **German Patent**,v.736,p. 411, 1939.
- [19] LEVENE, L., THOMAS, I. M., **US Patent**, 3640093, 1972.
- [20] DISLICH, H., **Angewandte Chemie** , v.10,p.363, 1971.
- [21] YOLDAS, B. E.; **Journal of Materials Science**, v.10,p. 1856, 1975.
- [22] YOLDAS, B. E.; **Journal of Materials Science**, v. 12,p. 1208, 1977.
- [23] YAMANE, M., SHINJ, A., SAKAINO, T., **Journal of Materials of Science**.,v.13, p.865, 1978.
- [24] YING, J. Y.; **Chemistry of Materials**.,v.9,p. 2247, 1997.
- [25] HUANG, Z. H.; QIU, K. Y.; **Polymer**, v.38, No.3, p. 521-526, 1997.
- [26] MARINI, M.; BONDI, M.; ISEPPI, R.; TOSELLI. M.; PILATI, F.; **European Polymer Journal**, v.43, p.3621-3628, 2007.
- [27] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W.; **Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, San Diego: Academic Press, 1990.
- [28] YANG, B.; EDLER, K.; GUO, C.; LIU, H.; **Microporous and Mesoporous Materials**, v.131, p.21-27, 2010.
- [29] AWANO, C. M.; **Preparação e Caracterização De Sílicas Mesoporosas**, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro-SP, 2012.
- [30] KAMYA, K.; YOKO, T.; **Journal of Materials Science**, v.21, p.842-848, 1986.

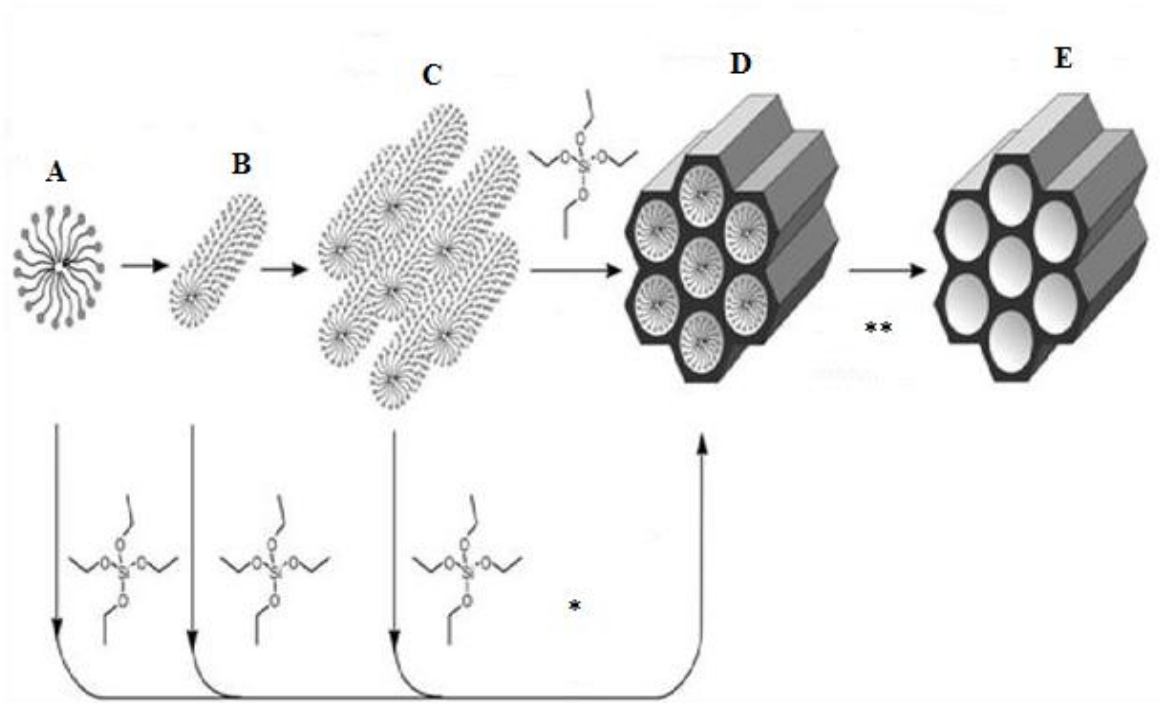


- [31] CHANG, S. Y.; RING, T. A.; **Journal of Non- Crystalline Solids**, v. 56, p.147-148, 1992.
- [32] KLEMPERER, W. G.; RAMAMURTH, S. D.; **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.121, p.16-20, 1990.
- [33] HUANG, Z. H.; QIU, K. Y.; **Polymer**, v.38, No.3, p. 521-526, 1997.
- [34] MARINI, M.; BONDI, M.; ISEPPI, R.; TOSELLI, M.; PILATI, F.; **European Polymer Journal**, v.43, p.3621-3628, 2007.
- [35] PANJOK, G.M.; **Appl. Catal.** v. 72 (1991) p.217-266.
- [36] HRUBESH,L.W; CORONADO,P.R; SATCHER JR, J.R.; **J. Non-Cryst. Solids** v.285 (2001) p.328-332.
- [37] SMIRNOVA, I.; SUTTIRUENGWONG, S.; ARLT, W.; **J. Non-Cryst. Solids** v.350 (2004) p.54-60.
- [38] KAMIUTO, K., MIYAMOTO,T, SAITOH, S.; **Appl. Energy** ,v.62 (1999) p.113-123.
- [39] NOLAN,S.L.; PHILLIPS, R.J., COSTTS, P.M.; Dungan, S.R.;;**J. Colloid Interface Sci.**, v. 191 (1997) p.291-302.
- [40] ALEXANDRICS,P.; HATTON,T.A.; **Colloid Surface A** v.96 (1995)p. 1-46
- [41] SUNDBLOM, A.; OLIVEIRA, C. L. P.; PEDERSEN, J. S.; PALMQVIST, A. E. C.; **Microporous and Mesoporous Materials**, v.145, p.59–64, 2011.
- [42] HU, Q.; LI, J. J.; HAO, Z. P.; LI, L. D.; QIAO, S. Z.; **Chemical Engineering**, v.149,p. 281–288, 2009.
- [43] DOADRIO, A. L.; SOUSA, E. M. B.; DOADRIO, J. C.; PARIENTE, J. P.; BARBA, I. I.; REGI, V. M.; **Journal Controlled Release**, v.97, p.125, 2004.
- [44] JUNG, J. S.; CHOI, K. H.; KIM, Y. R.; CHAE, W. S.; LEE, S. H.; MALKINSK, L.; GOLUB, V.; O'CONNOR, C. J.; **Journal Applied Physics**, v.93, p.6954, 2003.
- [45] NOWAK, I.; **Colloids Surfaces a Physicochemical Engineering Aspects**, in press.

- [46] LUAN, Z.; KEVAN, L.; **Microporous and Mesoporous Materials**, v.44-45, p.337, 2001.
- [47] ZHU, K.; HE, H.; XIE, S.; ZHANG, X.; ZHOU, W.; JIN, S.; YUE, B.; **Chemical Physics Letters**, v.377, p.317, 2003.
- [48] PEI, L.; KURUMADA, K.; TANIGAKI, M.; HIRO, M.; SUSA, K.; **Journal Materials Science**, v.39, p.663, 2004.
- [49] ZHAO, Y.; YAN, B.; **Journal of Colloid and Interface Science**, v.395, pp.145-153, 2013.
- [50] DUAN, S.; ZHANG, XI.; XU, S.; ZHOU, C.; **Electrochimical Acta**, v.88, pp.885-891, 2013.
- [51] TANG, Y.; ZANG, E.; WAN, H.; XU, Z.; ZHENG, S.; ZHU, D.; **Microporous and Mesoporous**, v.155, pp.192-200, 2012
- [52] GUINIER, A.; **X-Ray Diffraction by Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies**, Freeman, San Francisco, 1963.
- [53] RAMOS, L.; FABRE, P.; **Langmuir**, v. 13, p.682-686, 1997.
- [54] GREGG, S. J. E.; SING, K. S. W.; **Surface Area and Porosity**, 2<sup>a</sup> Edition, Academic Press, London, 1982.
- [55] SING, K.; **Colloids and Surface A**, v.9, p.187-188 , 2001.
- [56] BRUNNAUER, S.; EMMET, P. H.; **Journal American Chemical Society**, v. 60, p.309-319, 1938.
- [57] YANG, P.; WIRNSBERGER, G.; HUANG, H. C.; CORDEIRO, S. R.; MCGEHEE, M. D.; SCOTT, B.; DENG, T.; WHINTESIDES, G. M.; CHMELKA, B. F.; BURATTO, S. K.; STUCKY, G. D.; **Science**, v.287, p.465-467, 2000.
- [58] BRUNNAUER, S.; **The adsorption of gases and vapor**, University press, Oxford, 1945.
- [59] HARKINS, W. D.; JURA, G.; **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p.1362-1366, 1947.

- [60] DAVIS, R.T.; DEWITT, T. W.; EMMETT, P. H.; **The Journal of Physical Chemistry**, v. 51(6),1232-1248, 1947.
- [61] PARTYKA, S.; ROQUEROL, F.; ROQUEROL, J.; **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 68(1), p.21-31, 1979.
- [62] LEOFANTI, G.. PANDOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B.; **Catalysis Today**, v. 41, p.207-217, 1998.
- [63] CULLITY, B. D.; In: **Elements of X-Ray Diffraction**, Eds. MORRIS COHEN, 2 ed.; California: Addison- Wesley Publish Company Inc.; cap. 10, p.335-336, 1978.
- [64] KHAWAM, A.; FLANAGAN, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 17315-17328, 2006.
- [65] SONWANE, C. G.; LUDOVICE, P. J., **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 238, p. 135-137, 2005.

**Apêndice : Esquema de preparação das Sílicas Mesoporosas.**



(\* ) Precursor de Sílica (TEOS).

(\*\* ) Remoção de Surfactante.

- A) Micelas Esféricas ;
- B) Micelas em forma de bastão ;
- C) Fase de cristal líquido ( Forma Hexagonal 2D ) ;
- D) Sólidos Mesoporosos com Surfactantes ;
- E) Material Mesoporoso ;

Fonte de Referência: (FROBA, HOFFMANN e CORNELIUS, 2006).