



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE SÍLICAS MESOPOROSAS SBA-15 E SBA-16 COM  
POROS GRANDES**

**Jeann Diniz Ferreira Lima**

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos**

**Dezembro de 2010**

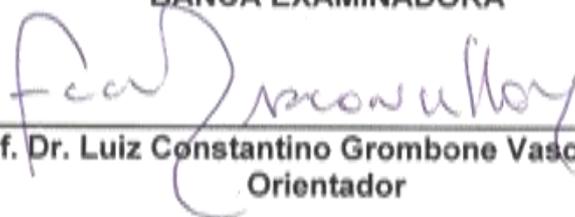
JEANN DINIZ FERREIRA LIMA

**“OBTENÇÃO DE SÍLICAS MESOPOROSAS SBA-15 E SBA-16 COM  
POROS LARGOS”**

Este exemplar corresponde ao trabalho final de curso do aluno JEANN DINIZ FERREIRA LIMA e foi apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para graduação em Engenharia Química.

Aprovada em 09 / 12 / 2010

**BANCA EXAMINADORA**



**Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos**  
Orientador



**Profª. Drª. Diana Cristina Silva de Azevedo**

**Membro da Banca Examinadora**



**Prof. Dr. Vitor Moreira da Rocha Ponte**

**Membro da Banca Examinadora**

**Dezembro de 2010**

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Luiz Constantino pela orientação deste trabalho.

Ao Professor Dias pela orientação enriquecedora e atenção cuidadosa desde a monitoria até a presente pesquisa neste trabalho.

Aos amigos Flavia e Luelc pelo auxílio precioso desde meu ingresso no laboratório de pesquisa e no decorrer deste trabalho.

Aos companheiros antigos e atuais que conheci e muito me valeram no LaFqMinC: Prof. Lindomar, Adonay, Cícero, Daniel, Jardel, Marcus, Bruno, Elayne, Gisele, Sara, Thisi e Yana.

À Nadia, Gilda e das Dores, por toda a ajuda durante e após a monitoria.

Ao Laboratório de Polímeros, em especial a Professora Nágila pelos inúmeros recursos que fomentaram esta pesquisa e a Natália pela amizade que antecede a minha chegada nos laboratórios da Química.

Ao Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais, em especial a Estefânia pelas indispensáveis análises termogravimétricas e adsorção de nitrogênio.

Ao Laboratório de Bioinorgânica, em especial a Marcos-san e a Elis pelas análises de FTIR.

Aos amigos do A3E-RPG: Pérsio, Mateus, Daniel, Rafael, Tiago, Eugênio, Araceli, Bruno, Hidelbrano, Webster, Fabrício, Isadora, Paulo e Henderson. Obrigado pela amizade, pelos momentos divertidos e pelos inúmeros sábados que me devolveram o animo para recomeçar mais uma semana de trabalho.

Aos professores que tive durante esse curso, não só pelo conhecimento compartilhado, mas pelos árduos desafios impostos que me fizeram crescer, apesar de que não careceriam serem tantos.

À todos os amigos que criei durante os cinco anos de graduação, em especial ao Sá, ao João, à Joana, ao Daniel, à Talita, ao Diego, a Ju, a Carol, a Regi, ao Luiz, ao Cícero, ao Anderson, ao Régis, ao Humberto, à Ticiania e ao Felipe. Obrigado principalmente por me suportarem mesmo além dos limites da paciência.

Em especial aos meus Pais, sem os quais não teria chegado tão longe. Aos meus avôs e avós por toda a confiança e carinho. A minha irmã, por toda a azucrinação. E a toda a minha família.

E, principalmente agradeço a Deus e a Virgem Maria pela oportunidade de viver e trabalhar!

## Resumo

A categoria dos sólidos porosos não é apenas de alto interesse acadêmico, mas também possui intenso valor prático ao hospedar uma incontável variedade de moléculas. As interações entre a matriz porosa e as moléculas hospedadas podem ser usadas para desenvolver materiais de utilidades específicas. Em 1998, uma nova família de materiais à base de sílica com mesoporos altamente ordenados, as SBA's, foi sintetizada em um meio de acidez média pelo uso de copolímeros tri-bloco não iônicos comercialmente disponíveis (EOnPOmEOn, onde n e m são os números de monômeros) com extensos blocos de óxidos de polietileno (EO)<sub>n</sub> e óxidos de polipropileno (PO)<sub>m</sub>. Dentre estas sílicas as mais pesquisadas são a SBA-15 de estrutura 2D hexagonal e a SBA-16 de estrutura cúbica de corpo centrado. Este trabalho examinou diferentes rotas de síntese para obter estes dois materiais visando principalmente alcançar uma morfologia bem organizada constituída de poros grandes e grande área superficial. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de espalhamento de raios X em baixo ângulo, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica e isoterma de adsorção de nitrogênio. Verificamos que um procedimento de extração de surfactante com extração em meio etanol/HCl antecedendo uma calcinação e a utilização de agentes co-surfactantes que agem na formação e organização das micelas de surfactante leva a uma estrutura final mais organizada e a um material de maior diâmetro médio de poro e área superficial.

Palavras chaves: SBA-15, SBA-16, Surfactante, Extração, Poros.

## Abstract

The category of porous solids is not only of high academic interest, but it also has strong practical value because it hosts a countless variety of molecules. The interactions between the porous matrix and the hosted molecules can be used to develop materials for specific uses. In 1998, a new family of silica-based materials with highly ordered mesoporous, the SBA's, was synthesized in moderate acid media using commercially available nonionic tri-block copolymers (EOnPOmEOn, where n and m are the numbers of monomers) with large blocks of polyethylene oxide (EO) n and polypropylene oxide (PO) m. Among these, the most widely studied silica are "SBA-15" with 2D hexagonal structure and SBA-16 with body-centered cubic structure. This study examined different routes of synthesis for these two materials to obtain a highly organized morphology consisting of large pores and high surface area. The materials thus obtained were characterized by X-ray scattering at low angle, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and nitrogen adsorption isotherms. We found that a surfactant removal procedure with extraction by ethanol / HCl preceding calcination and the use of co-surfactants agents that acts on the formation and organization of the surfactant micelles leads to a more organized structure and a material with a higher average pore diameter.

Keywords: SBA-15, SBA-16, Surfactant, Extraction, Pores.

## Índice De Figuras E Tabelas

<i>Figura 1-Estrutura da sílica mostrando um grupo silanol isolado (I), silanóis vicinais (II), e silanóis geminados (III).</i> .....	3
<i>Figura 2-Condensação dos grupos silanóis ao siloxano por aquecimento.</i> .....	3
<i>Figura 3- Formação de materiais mesoporosos por agentes direcionadores de estrutura: a) mecanismo do cristal líquido moldante b) mecanismo cooperativo de cristal líquido moldante</i> .....	5
<i>Figura 4- Peneiras moleculares mesoporosas da família M41S</i> .....	5
<i>Figura 5- Estrutura 2D hexagonal da SBA-15</i> .....	7
<i>Figura 6- Estrutura 3D cúbica da SBA-16</i> .....	9
<i>Figura 7-Diagrama de estrutura das mesofases estabelecida de acordo com medidas de DRX. Cada amostra foi preparada com razão molar de 0,0035 F127/x TEOS/y BuOH/0.91 HCl/117 H<sub>2</sub>O</i> .....	10
<i>Figura 8-Funcionalização pós-síntese para organosilanos terminais do tipo (R'O)<sub>3</sub>SiR. R= grupos funcionais orgânicos</i> .....	11
<i>Figura 9- Método de co-condensação para funcionalização de sílica mesoporosas. R= grupos funcionais orgânicos</i> .....	12
<i>Figura 10-Formação de micelas isoladas e micelas agregadas</i> .....	13
<i>Figura 11- Estrutura química do Pluronic F127.</i> .....	13
<i>Figura 12- Representação esquemática da desidratação da micela com o aumento da temperatura</i> .....	14
<i>Figura 13 - Espalhamento de raios X em baixo ângulo da amostra SBA 16- EC</i> .....	19
<i>Figura 14 - Espalhamento de raios X em baixo ângulo da amostra SBA 16- C</i> .....	20
<i>Figura 15- Espalhamento de raios X em baixo ângulo da amostra SBA 16- BuOH-C</i> .....	21

<i>Figura 16-Espalhamento de raios X em baixo ângulo da amostra SBA 15- C.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 17- Espectros de FTIR das amostras SBA 16-F127 e SBA 16-EXT.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 18-Espectros de FTIR das amostras SBA16-EC e SBA16-C.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 19-Espectros de FTIR das amostras SBA16 BuOH-F127 e SBA16 BuOH-C.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 20-Espectros de FTIR das amostras SBA15-P123 e SBA15-C.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 21-Curvas de TGA e DTG das amostras SBA16-F127 e SBA16-EXT.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 22-Curvas de TGA e DTG das amostras SBA16-EC e SBA16-C.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 23-Isoterma de adsorção da SBA 16-EC. ....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 24-Isoterma de adsorção da SBA 16-C. ....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 25-Isoterma de adsorção da SBA 15-C. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 26- Curva de distribuição de tamanhos de poros da SBA 16-C. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 27- Curva de distribuição de tamanhos de poros da SBA 16-EC.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 28- Curva de distribuição de tamanhos de poros da SBA 15-C. ....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 1 -Propriedades estruturais obtidas por SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-16. ds: distancia interplanar; ao: parâmetro de célula. ....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 2- Resultados de TG para decomposição térmica de amostras de SBA16.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 3- Dados das isotermas de adsorção e das curvas de distribuição de tamanhos de poros. <math>VP_{BJH}</math>: Volume de poro cumulativo; <math>D_p</math>: diâmetro de poro médio; <math>hw</math>: espessura de parede de poro. ....</i>	<i>31</i>

## Sumário

RESUMO .....	I
ABSTRACT .....	II
ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS .....	III
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBEJETIVOS .....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
3.1. SÍLICA – ESTRUTURA E PROPRIEDADES .....	2
2.2. MATERIAIS MESOPOROSOS .....	3
2.3. SBA-15 E SBA-16 – OBTENÇÃO DE MATERIAIS COM POROS GRANDES .....	6
2.3.1. SBA-15 .....	6
2.4. HÍBRIDO ORGÂNICO- INORGÂNICOS – SBA FUNCIONALIZADA .....	10
2.5. AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA – PLURONIC® F-127 E P-123 .....	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	15
3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	15
3.1.1. <i>Reagentes e Solventes Utilizados</i> .....	15
3.1.2. <i>Procedimento para Preparação de SBA-15</i> .....	15
3.1.3. <i>Procedimento para Preparação de SBA-16</i> .....	16
3.1.4. <i>Procedimento para Preparação de SBA-16 com Butanol</i> .....	16
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E INSTRUMENTAÇÃO .....	17

3.2.1.	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)</i> .....	17
3.2.2.	<i>Isotermas de Adsorção de Nitrogênio</i> .....	17
3.2.3.	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	17
3.2.4.	<i>Espectroscopia de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (Small Angle X-Rays Scattering SAXS)</i> .....	18
4.4.1.	<i>Isotermas de Adsorção de Nitrogênio</i> .....	27
5.	CONCLUSÃO.....	31
6.	BIBLIOGRAFIA .....	32

## 1. Introdução

A categoria dos sólidos porosos não é apenas de alto interesse acadêmico, mas também possui intenso valor prático ao hospedar incontável variedade de moléculas. As interações entre a matriz porosa e as moléculas hospedadas podem ser usadas para desenvolver materiais de utilidades específicas. Por exemplo, reação química entre a matriz porosa e a molécula hóspede pode gerar catalisadores heterogêneos. Adicionalmente, pelo exato controle sobre o tamanho de poros e forma da matriz porosa, tanto quanto sobre as forças de adsorção das moléculas hóspedes, novos dispositivos cromatográficos altamente eficientes podem ser desenvolvidos.

Os materiais inorgânicos constituídos de silício ligado a oxigênio formam um imenso grupo de compostos com uma série de aplicações cujos resultados são de grande importância do ponto de vista acadêmico, tecnológico e ambiental. As propriedades desses materiais os tornam atrativos para serem aplicados em processos de adsorção, catálises, nanotecnologia e aplicações eletrônicas. Cada aplicação requer certas qualidades em termos da estrutura de sua fase nanométrica e organização da macroestrutura.

Muitos pesquisadores têm se esforçado para modificar a estrutura de materiais a base de sílica através do desenvolvimento de novas rotas de síntese. O conhecimento de novas técnicas de caracterização ampliou a compreensão desses sólidos multifuncionais. Assim, podendo sintetizar, adaptar e transformar os materiais inorgânicos derivados de sílica e alcançar aplicações em campos como catálise, sensores e aplicações biológicas, adsorventes, óptica, membranas, camadas protetoras e cromatografia (BALLEM, CÓRDOBA e ODÉN, 2010), (KIM, RYOO e KRUK, 2004).

O estudo de redes inorgânicas ou híbridas, modeladas por agentes direcionadores, está fortemente atrelado a este campo de pesquisa, o que permitiu a construção de uma família nova de materiais nanoestruturados mesoporosos, onde o principal destaque são as sílicas. As estruturas baseadas em sílicas ganham ênfase devido a outras características importantes tais como a sua estabilidade térmica, mecânica e química, além de boa reatividade superficial devido à presença de sítios ativos bem distribuídos nas superfícies externa e interna, possibilitando reações subseqüentes, além da área superficial elevada (tipicamente maior que  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e a própria estrutura mesoporosa (poros maiores que  $20 \text{ \AA}$  e menores do que  $500 \text{ \AA}$ ), permitindo fácil difusão para reação

nos sítios ativos. Todas essas características tornam as sílicas mesoporosas um suporte para aplicação nas áreas ocupadas pelas peneiras moleculares.

## 2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo examinar diferentes rotas de sínteses para obter materiais a base de sílica com estrutura mesoporosa, especificamente sílicas do tipo SBA-16 e SBA-15, visando principalmente a obter morfologia bem organizada constituídas de poros largos e alta área superficial.

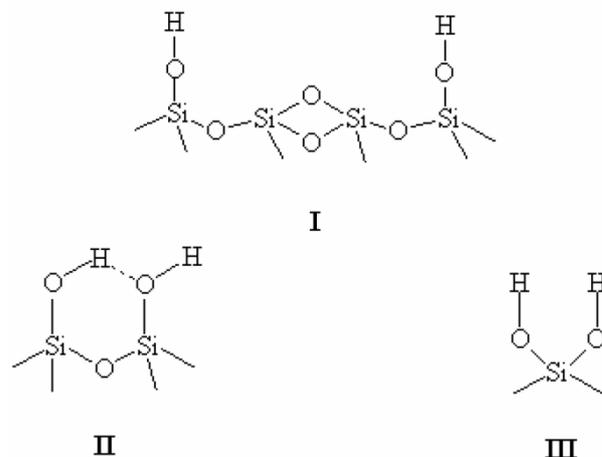
Por fim, pretende-se também caracterizar os materiais sintetizados por diferentes métodos, tais como espectroscopia de espalhamento de raios X em baixo ângulo e isotermas de adsorção de nitrogênio, para se verificar quanto às características morfológicas esperadas.

## 3. Revisão Bibliográfica

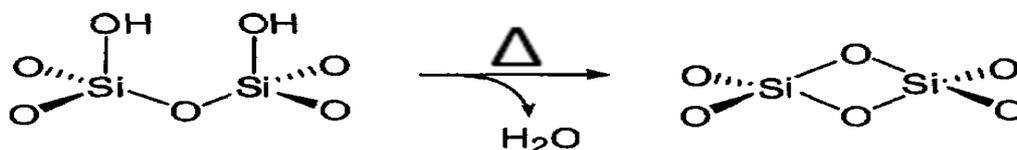
### 3.1. Sílica – Estrutura e Propriedades

A sílica, ou dióxido de silício, de fórmula geral  $\text{SiO}_2$ , consiste de grupos siloxanos ( $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ) em seu interior, e de grupos silanóis ( $\text{Si} - \text{OH}$ ) em sua superfície, sendo eles os responsáveis pela reatividade da sílica (FONSECA e AIROLDI, 2003). Estes grupos conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes podendo ser hidratados pelas moléculas de água.

Do ponto de vista estrutural, a sílica contém unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$ , por isso caracteriza-se como um polímero inorgânico. Ela forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes aplicações. Sua principal propriedade está relacionada à superfície, a qual possui um considerável interesse quanto aos estudos da suas propriedades de adsorção de moléculas ou íons, devido a características importantes como estabilidade química, térmica e mecânica (ZHURAVLEV, 2000). Na figura 1 a seguir se pode observar a estrutura da sílica onde se percebe a distribuição irregular dos grupos silanóis, que são encontrados na forma livre, vicinal e geminal. Os grupos  $\text{Si} - \text{OH}$  podem ser convertidos a siloxanos por tratamento térmico conforme a figura 2 (SCOTT, CRUDDEN e JONES, 2003).



**Figura 1**-Estrutura da sílica mostrando um grupo silanol isolado (I), silanóis vicinais (II), e silanóis geminados (III) (VANSANT e VAN DER VOORT, 1995).



**Figura 2**-Condensação dos grupos silanóis ao siloxano por aquecimento. (SCOTT, CRUDDEN e JONES, 2003)

## 2.2. Materiais Mesoporosos

No intuito de classificar a porosidade dos materiais de acordo com suas dimensões, materiais com diâmetro de poro excedendo 0,05  $\mu\text{m}$  ou 50 nm (500 Å) são denominados macroporosos, materiais com diâmetro de poro que não excedem 2,0 nm (20 Å) são denominados microporosos e materiais com diâmetro de poro intermediário são denominados mesoporosos. Essa definição foi estabelecida pela IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) (IUPAC, 1972).

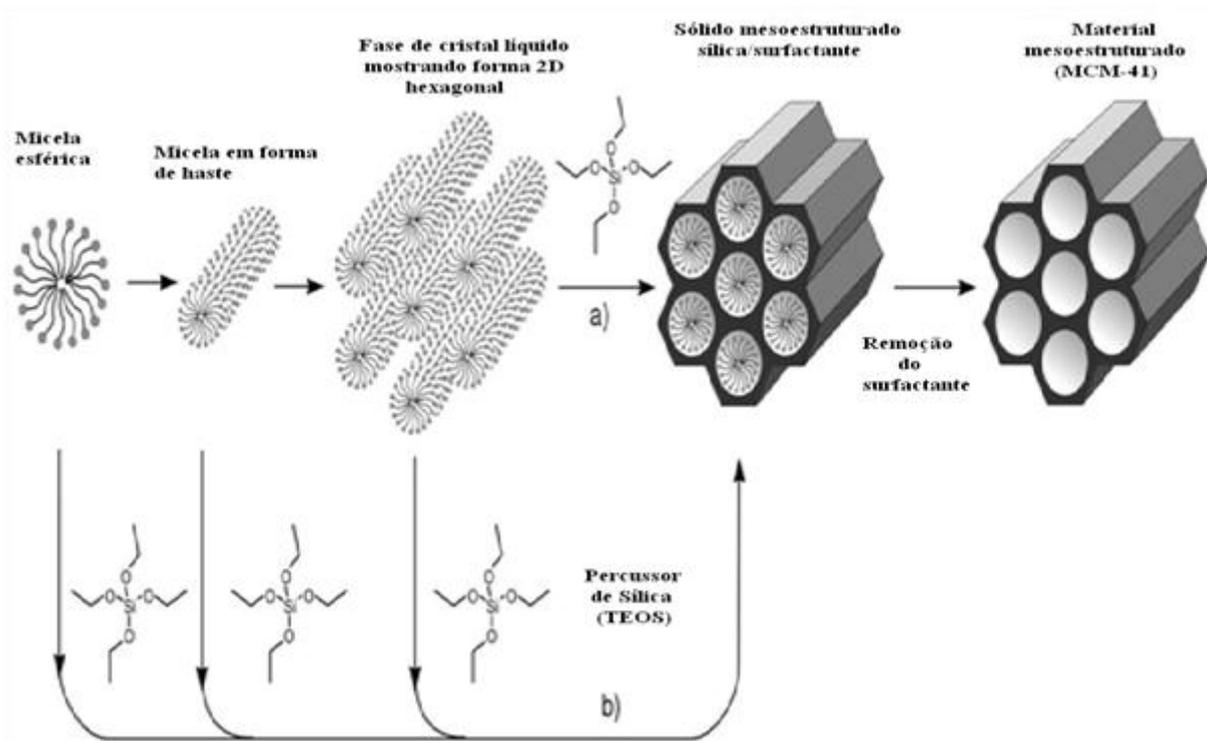
Os materiais mesoporosos possuem uma vasta aplicação como catalisadores e adsorventes em diversas aplicações industriais. A porosidade desses materiais confere uma elevada área superficial, por sua vez uma alta atividade catalítica e adsortiva. Estes materiais são tipicamente amorfos ou sólidos paracristalinos, como sílicas ou aluminas paracristalinas, ou materiais de superfícies modificadas cuja estrutura é formada de camadas como argilas pilarizadas, as quais podem ser afastadas uma das outras com a inclusão de cátions entre elas. Os poros nesses materiais são em geral espaçadamente irregulares e com tamanhos largamente distribuídos. Desta forma surge à necessidade de

materiais apresentando estrutura cristalina e mesoporos de dimensões bem definidas e arrançadas regularmente no espaço. (BECK, VARTULI e ROTH, 1992)

Em 1992, uma nova família de peneiras moleculares mesoporosas designadas como M41S foi descoberta por pesquisadores da Mobil Research and Development Corporation, gerando uma série de materiais designados como grupo MCM, abreviatura de “Mobil Composition of Matter”. Essas peneiras moleculares foram sintetizadas com poros uniformes, com diâmetros que variam de 15 Å para maiores do que 100 Å. O mecanismo de cristal líquido moldante (liquid-crystal templating mechanism), em que se utiliza um agente direcionador de estrutura orgânica, tem sido proposto para a formação desses materiais. Deste modo, a estrutura, o arranjo e as dimensões de poro estão intimamente ligados às propriedades desse agente direcionador de estrutura. (KRESGE, LEONOWICZ e ROTH, 1992.)

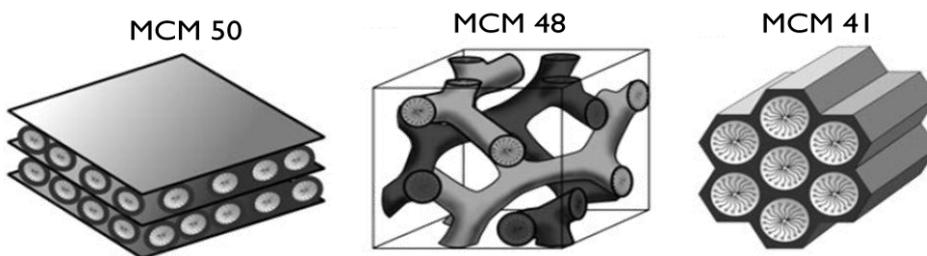
O uso de agregados de surfactantes iônicos (longas cadeias de alquiltrimetilamonio) como agentes direcionadores de estrutura (ADE) foi o primeiro passo para a síntese desses materiais. Esses ADEs, na forma de uma fase liotrópica liquido-cristalina, conduzem à construção do composto mesoestruturado e ordenado durante a condensação da sílica percussora sob condições básicas. O material mesoporoso é obtido subsequente pela remoção do surfactante por extração e/ou calcinação.

Investigações sobre o processo de formação desses materiais têm encontrado que dois diferentes mecanismos estão envolvidos (Figura 3). O primeiro caso é o do cristal líquido moldante, que ocorre quando a concentração de surfactante é tão alta que sobre as condições predominantes (temperatura, pH) a fase liotrópica liquido-cristal é formada sem requerer a presença do material precursor da estrutura inorgânico (ATTARD, GLYDE e GOLTNER, 1995) . De outra forma, também é possível que essa fase se forme igualmente a baixa concentração de moléculas surfactante, por exemplo, quando há formação cooperativa do ADE e da já adicionada espécie inorgânica (MONNIER, SCHETH e HUO, 1993). Após a formação do composto constituído pela sílica e o surfactante, este é extraído para obtenção do material com os poros desobstruídos.



**Figura 3-** Formação de materiais mesoporosos por agentes direcionadores de estrutura: a) mecanismo do cristal líquido moldante b) mecanismo cooperativo de cristal líquido moldante (FROBA, HOFFMANN e CORNELIUS, 2006)

Esses sólidos são caracterizados pela forma que apresentam a organização de seus mesoporos (Figura 4), desta forma na família M41S incluem-se uma fase hexagonal bidimensional (MCM-41), uma fase cúbica (MCM-48) e várias fases lamelares, em que a fase MCM-50 é mais estável termicamente (SOLER-ILLIA, SANCHEZ e LEBEAU, 2002).



**Figura 4-** Peneiras moleculares mesoporosas da família M41S (FROBA, HOFFMANN e CORNELIUS, 2006)

Após a descoberta dos materiais da família M41S, houve enormes esforços na pesquisa de novos materiais mesoporosos com várias composições e estruturas. Dentre os novos materiais mesoporosos, o FSM-16 possui um maior grau de condensação de sílica na parede, desta forma provendo uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica do

que a MCM-41 (CORMA, 1997). Há também outras mesoestruturas, incluindo HMS, MSU, KIT-1 e Al-MMS, sendo que todas essas mostram mesoporos desordenados e poros de paredes de amorfos. A sílica mesoporosa HMS foi a primeira reportada por Tanev e Pinnavaia (TANEV e PINNAVAIA, 1995), tendo sido sintetizada por interações de ligações de hidrogênio entre os precursores de sílica e aminas orgânicas sobre condições neutras (WAN e ZHAO, 2007).

Em 1998, uma nova família de materiais a base de sílica com mesoporos altamente ordenados foi sintetizada em um meio de acidez média pelo uso de copolímeros tri-blocos não iônicos comercialmente disponíveis ( $\text{EOnPOmEOn}$ , onde  $n$  e  $m$  são os números de monômeros) com extensos blocos de óxidos de polietileno ( $\text{(EO)}_n$  e óxidos de polipropileno ( $\text{(PO)}_m$ ) (ZHAO, FENG e HUO, 1998). Diferentes materiais com diversos arranjos periódicos foram preparados e denominados materiais SBA (Santa Barbara acids). Uma extensa variedade de materiais SBA's foram reportados na literatura, entre eles SBA-1 (cúbico) (KAO, WU e CHENG, 2006), SBA-11 (cúbico), SBA-12 (rede 3D hexagonal) (KIM e STUCKY, 2000), SBA-14 (lamelar) (ZHAO, HUO e FENG, 1998), SBA-15 (2D-hexagonal) (KIM e STUCKY, 2000) e SBA-16 (cúbico de corpo centrado) (VOORT, BENJELLOUN e VANSANT, 2002) A SBA-15 atraiu imediatamente muita atenção e agora é a mais intensamente estudada estrutura SBA (MEYNEN, COOL e VANSANT, 2009).

### 2.3. SBA-15 E SBA-16 – Obtenção de Materiais com Poros Grandes

#### 2.3.1. SBA-15

Dongyuan Zhao (ZHAO, FENG e HUO, 1998) reportou a síntese da SBA-15 com poros uniformes e largos e paredes finas, de 31 a 64 Å, usando condições ácidas e baixas concentrações do copolímero tri-bloco de estrutura  $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{65}\text{-EO}_{20}$ . O tamanho dos poros e a espessura da parede podem ser ajustados variando a temperatura (35° a 140°C) e o tempo (11 a 72 horas) da reação. A difração de raios-X de materiais SBA-15 revelou em baixo ângulo uma estrutura de poros 2D hexagonal do grupo espacial  $p6mm$  (figura 5), enquanto que nenhum padrão de difração pode ser observado em alto ângulo devido à natureza amorfa das paredes dos poros.



**Figura 5-** Estrutura 2D hexagonal da SBA-15 (WAN e ZHAO, 2007).

Apesar de que várias estratégias têm sido desenvolvidas para manipulação de sua morfologia, estas freqüentemente vêm acompanhadas com o sacrifício do grau de ordem das mesoestruturas. Porém em estudos de Zhang et al., decano foi usado para regular o comprimento das micelas do surfactante, tendo como resultado um material SBA-15 com canais paralelos curtos. Nesses estudos, foi mostrado que diferentes alcanos interagem de forma díspar com as micelas do surfactante. Pelo controle da temperatura inicial da reação, alcanos de cadeia curta podem ser usados para construir uma SBA-15 altamente ordenada (ZHANG, SUN e MA, 2006).

A expansão do poro da SBA-15 possui uma tendência diferente da MCM-41. No caso da MCM-41, onde um tradicional surfactante catiônico foi usado, o poro deve tornar-se mais largo com o aumento da cadeia do alcano usado. Isso é possivelmente associado à natureza da interação entre diferentes alcanos e surfactantes. Surfactantes co-polímeros não iônicos possuem um grande número de monômeros e por essa razão podem possuir várias configurações.

A solubilização de diferentes alcanos em regiões hidrofóbicas, que pode moldar a diluição de blocos PO e expandir as micelas do co-polímero não iônico, foi estudada por Sun et al. (SUN, ZHANG e MA, 2005). Com o decréscimo da cadeia do alcano, a capacidade de solubilização deste no núcleo hidrofóbico do surfactante aumenta. As cadeias mais curtas que se acomodam no núcleo das micelas geram uma expansão da mesma. Por essa razão, pode-se concluir que uma maior capacidade de solubilização das cadeias mais curtas de alcanos (tais como hexano) gera poros largos para a SBA-15. Em adição, um relativo aumento na temperatura inicial da reação desorganiza a estrutura, isso pode estar também ligado a solubilidade do alcano.

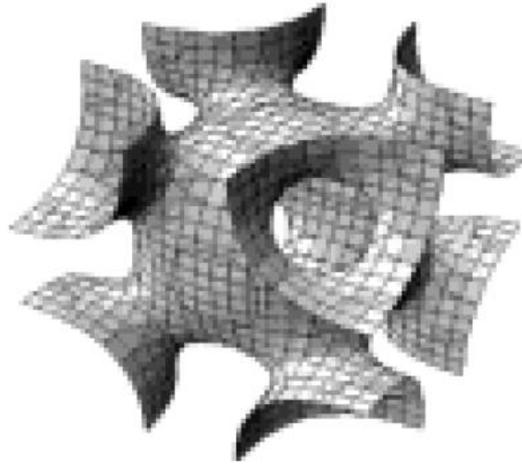
Para cada alcano, há uma temperatura de transição da fase ordenada com estrutura mesoporosa para estruturas desordenadas. No caso do hexano, a reação deve ser rigorosamente menor do que 290 K, ao contrário outras estruturas serão formadas. No caso do heptano e do octano, a temperatura inicial deve ser menor do que 295 K e 300K, respectivamente. Desta forma para cadeias mais curtas de alcanos, menor deve ser a temperatura aplicada. Entretanto, quando a temperatura inicial da reação é menor do que 283K, apenas estruturas amorfas são obtidas, independentemente do alcano utilizado.

Por outro lado, o efeito de sais inorgânicos na organização de surfactantes não iônicos tem sido amplamente estudado, e a temperatura de síntese da SBA-15 tem sido abrandada consideravelmente com a adição da apropriada quantidade de sal inorgânico. (YU, TIAN e FAN, 2001). Sem o uso de alcanos, e em temperaturas abaixo de 290 K, apenas sílica amorfa é obtida na presença de  $\text{NH}_4\text{F}$ , e igualmente mesoporos desordenados são obtidos com alcanos na ausência de fluoreto a 290 K. Porém, a junção de ambos gera estruturas organizadas a baixa temperatura (ZHANG, SUN e MA, 2004), o que é um benefício, pois normalmente os blocos PO do surfactante aumentam sua tendência hidrofílica com o decréscimo da temperatura, sendo facilmente hidratados e resultando em nenhuma agregação do surfactante a baixa temperatura. Os blocos hidrofóbicos PO são os principais responsáveis pela formação da micela e, deste modo, servem como molde para o mesoporo SBA-15. Foi proposto (SUN, ZHANG e MA, 2005) que injeção dos alcanos nos blocos PO deve suprimir a hidratação dos blocos PO hidrofóbicos, ao mesmo tempo em que a solubilização do alcano com o auxílio do  $\text{NH}_4\text{F}$  expande o núcleo hidrofóbico das micelas. A temperatura relativamente baixa é possível sintetizar SBA-15 com poros largos e altamente ordenados.

## **SBA-16**

SBA-16 é um material mesoporoso com estrutura cúbica, sintetizada utilizando copolímeros com extensos blocos de óxido de polietileno ( $\text{EO}_{106}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{106}$ ), podendo ser formada a temperatura ambiente sobre condições ácidas. A difração de raios-X da SBA-16 revelou uma estrutura tridimensional cúbica de corpo centrado do grupo espacial  $\text{Im}3\text{m}$  apresentado na figura 6. Em 2000, Sakamoto et al. apresentaram um modelo claro para estrutura da SBA-16 baseada em microscopia eletrônica de transmissão de alta

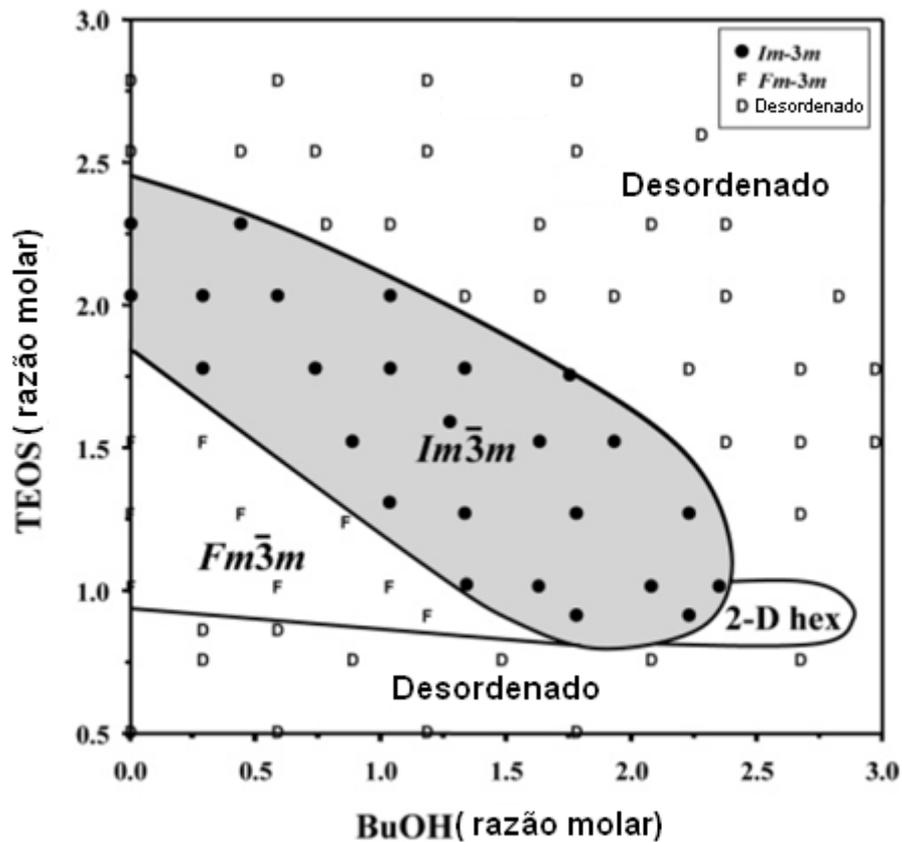
resolução (VOORT, BENJELLOUN e VANSANT, 2002).



**Figura 6-** Estrutura 3D cúbica da SBA-16 (WAN e ZHAO, 2007).

Em baixa concentração de HCl, butanol foi sugerido como um agente co-surfactante para a formação das micelas, provendo uma modificação no comportamento da mesofase. Desta forma, pode-se esperar que um sistema de copolímero-H<sub>2</sub>O-BuOH seja uma versátil estratégia para a preparação da sílica usando Pluronic® F-127 (EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>) como direcionador de estrutura. Kleitz et al. mostrou que de fato há a possibilidade de controlar a estrutura do SiO<sub>2</sub>-F127 na mesofase em presença de butanol (KLEITZ, SOLOVYOV e ANILKUMAR, 2004). No sistema descrito, a razão mássica butanol/ copolímero tri-bloco foi ajustada para gerar uma fase dominante de alta qualidade com estrutura cúbica Im3m, permitindo a geração de poros largos e paredes finas.

O butanol adicionado retarda a taxa de condensação de inorgânicos e pode facilmente produzir esta estrutura altamente ordenada (KIM, KLEITZ e PAUL, 2005). Contudo variando a razão mássica butanol/ copolímero tri-bloco pode-se obter outras além da cúbica Im3m, para isso Kleitz et al. desenvolveram vários diagramas ternários como o da figura 7. Outras estruturas possíveis são a cúbica Fm3m e a 2-D hexagonal. (KIM, KLEITZ e RYOO, 2006).



**Figura 7**-Diagrama de estrutura das mesofases estabelecida de acordo com medidas de DRX. Cada amostra foi preparada com razão molar de 0,0035 F127/x TEOS/y BuOH/0.91 HCl/117 H<sub>2</sub>O (KIM, KLEITZ e RYOO, 2006).

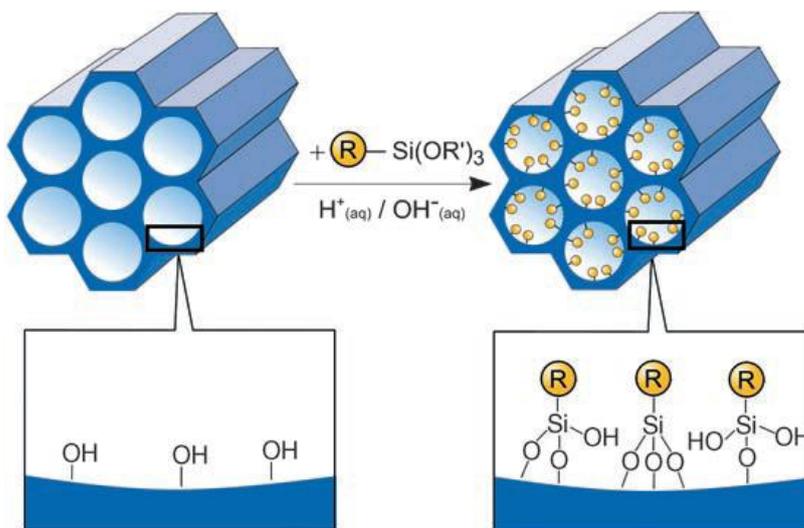
#### 2.4. Híbrido Orgânico- Inorgânicos – SBA Funcionalizada

Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro (JOSÉ e PRADO, 2005).

Os tetraortoalcoxissilanos são representados pela fórmula geral  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , sendo mais comuns os compostos formados a partir do metanol (TMOS) e etanol (TEOS). Ambos têm largo emprego na obtenção de novos materiais possibilitando, através do

polímero tridimensional formado, adicionar o silício na forma de óxido, o qual pode estar acompanhado de outro elemento desejado na mesma matriz. Com esta estrutura formada, pode-se trabalhar quimicamente no sentido de incrustar novos derivados na superfície inorgânica do material sintetizado, através de agentes sililantes adequados, que estão acompanhados de funções químicas, para se atingir uma determinada finalidade na utilização do novo material preparado. (AIROLDI e DE FARIAS, 2004)

Para a obtenção desses materiais híbridos destacam-se dois métodos: a funcionalização pós-síntese da sílica conhecido também como método do enxerto, e funcionalização pelo método de co-condensação. O enxerto refere-se à subsequente modificação da superfície interior da mesoestrutura da sílica com grupos orgânicos. Esse processo ocorre primariamente pela reação do organosilano do tipo  $(R'O)_3SiR$ , com grupos silanóis livres na superfície dos poros (Figura 8).



**Figura 8**-Funcionalização pós-síntese para organosilanos terminais do tipo  $(R'O)_3SiR$ . R= grupos funcionais orgânicos (FROBA, HOFFMANN e CORNELIUS, 2006).

Em princípio, a funcionalização com uma variedade de grupos orgânicos pode ser realizada desta maneira variando apenas o grupo R. Este método possui a vantagem de reter a mesoestrutura inicial da sílica, considerando que o revestimento das paredes é acompanhado pela redução da porosidade do material híbrido. Se os organosilanos reagem preferencialmente nas entradas dos poros durante o estágio inicial do processo de síntese, a difusão das moléculas mais afastadas para o centro dos poros pode ser prejudicadas, que pode resultar em uma distribuição não homogênea e um baixo grau de ocupação. Em casos extremos, isso pode gerar também a completa obstrução do poro.

Também é possível preparar mesoestruturas de sílica pela co-condensação de tetraalcoxilano [(RO)<sub>4</sub>Si (TEOS ou TMOS)] com extremidade de triaalcxiorganosilano do tipo (R'O)<sub>3</sub>SiR em presença do agente direcionados de estrutura com grupos orgânicos ancorados covalentemente a parede dos poros ( figura 9). Desde de que os grupos funcionais orgânicos são componentes diretos da matriz de sílica, bloqueio de poros não é um problema neste método. Além disso, as unidades orgânicas são bem mais homogeneamente distribuídas.

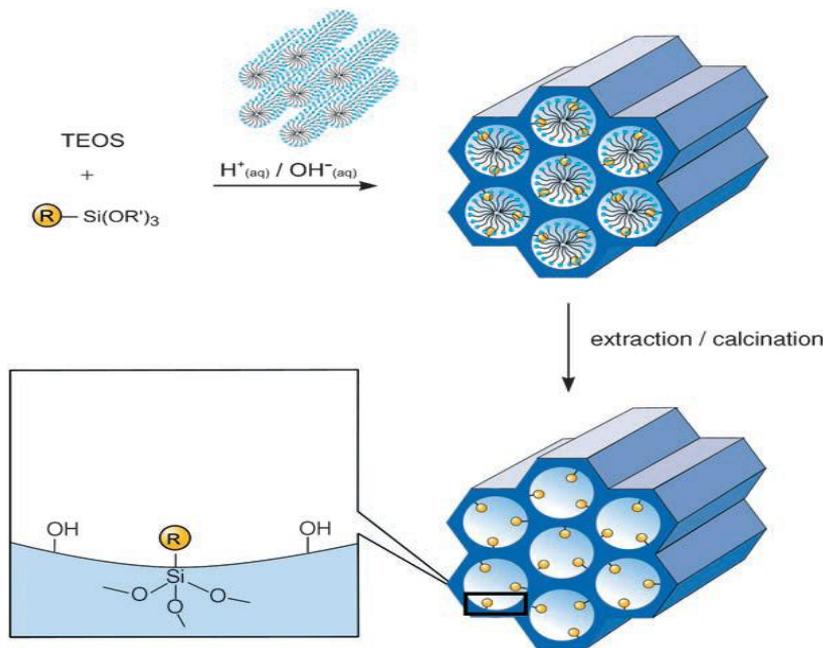


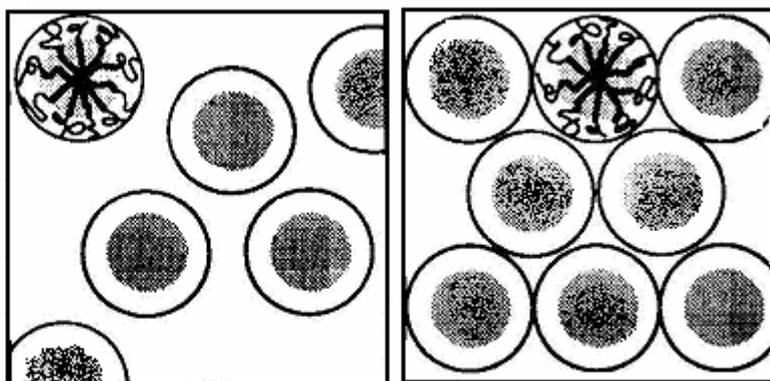
Figura 9- Método de co-condensação para funcionalização de sílica mesoporosa. R= grupos funcionais orgânicos (FROBA, HOFFMANN e CORNELIUS, 2006).

De qualquer modo, a co-condensação também possui desvantagens: em geral, o grau de ordem da mesoestrutura é reduzido com o aumento da concentração do (R'O)<sub>3</sub>SiR na mistura da reação, que basicamente gera produtos desordenados. Conseqüentemente, o teor de grupos funcionais orgânicos nesse método normalmente não ultrapassa 40mol%. Além disso, há uma fração de grupos orgânicos que são incorporados dentro das paredes de sílica. Essas observações podem ser explicadas pelo fato de que um incremento da proporção de (R'O)<sub>3</sub>SiR na reação favorece uma reação de condensação homogênea. Além disso, um aumento na carga de grupos orgânicos incorporados pode levar uma redução do diâmetro do poro, volume de poro e área superficial. Esse método também limita o meio utilizado para a remoção do surfactante de dentro da estrutura, pois a calcinação que é comumente usada, também remove parte

dos grupos funcionais orgânicos além dos surfactantes. (FROBA, HOFFMANN e CORNELIUS, 2006)

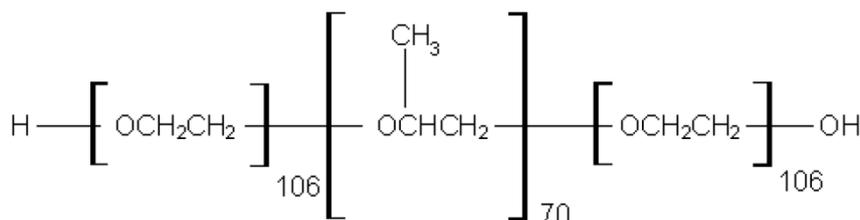
### 2.5. Agentes Direcionadores de Estrutura – Pluronic® F-127 E P-123

Pluronic® F-127 (PF-127) é um surfactante não iônico composto de copolímeros polioxietileno-polioxipropileno em uma faixa de concentração de 20-30%. São grãos brancos, moles, inodoros e insípidos, sendo que designação “F” refere-se a sua forma de floco. Em baixa concentração ( $10^{-4} - 10^{-5} \%$ ) ocorre formação de micelas isoladas, mas em alta concentração formam-se micelas agregadas constituídas por um centro hidrofóbico com cadeias hidrofílicas de polioxietileno na parte externa das micelas. (figura 10)



**Figura 10-**Formação de micelas isoladas e micelas agregadas (ESCOBAR-CHÁVEZ, LÓPEZ-CERVANTES e NAIK, 2006).

O PF-127 em solução aquosa é estável em presença de ácidos, álcalis e íons metálicos. É comercialmente disponível como copolímero tri-bloco de polioxietileno-polioxipropileno de formula geral  $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$  (figura 11), com massa molar média de 13000g/mol, contendo aproximadamente 70% de óxido de etileno, que é responsável pelo caráter hidrofílico (ESCOBAR-CHÁVEZ, LÓPEZ-CERVANTES e NAIK, 2006).



**Figura 11-** Estrutura química do Pluronic F127.

O Pluronic<sup>®</sup> P-123, semelhante ao F127, também é um copolímero tri-bloco cuja fórmula molecular é diferenciada pela menor cadeia de oxido de polietileno ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{65}\text{EO}_{20}$ ). É um material branco, não tóxico, com massa molar média de 5750 g/mol, sendo que designação “P” é determinada pela sua forma de pasta. Galarneau et al. estudou a estrutura da micela da fase hexagonal da SBA-15 criada com o Pluronic<sup>®</sup> P-123 (GALARNEAU, CAMBON e DI RENZO, 2003). À baixa temperatura (cerca de 60° C) as micelas do P-123 em água são cercadas por uma fina coroa de 1nm de cadeias hidratadas de oxido de polietileno (EO). A repulsão entre as cadeias hidratadas de EO mantém as micelas a uma distancia de pelo menos 3-4nm.

Com o aumento da temperatura ocorre uma desidratação parcial das cadeias de EO e uma redução do volume da coroa hidrofílica, conseqüentemente a repulsão entre elas. Por meio disso o raio do núcleo da micela aumenta como mostrado na figura 12. Isso molda os grandes mesoporos em função do aumento da temperatura. Ambos os copolímeros, Pluronic<sup>®</sup> F-127 e P-123 são marcas registradas da BASF corporation.

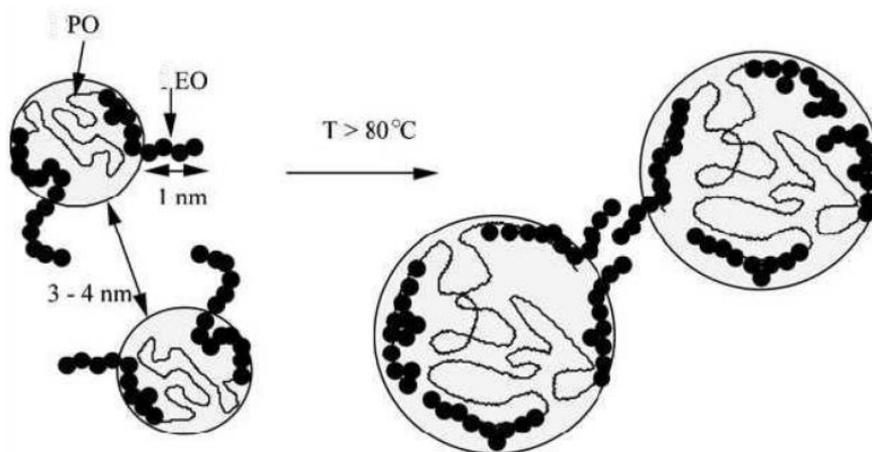


Figura 12- Representação esquemática da desidratação da micela com o aumento da temperatura (GALARNEAU, CAMBON e DI RENZO, 2003).

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Procedimento Experimental

##### 3.1.1. Reagentes e Solventes Utilizados

- ❖ Tetraetoxisilano (TEOS, 98%, Sigma Aldrich).
- ❖ Copolímero tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)[EO106PO70EO106] – Pluronic F127, Mmédia = 12600, BASF).
- ❖ Copolímero tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)[EO20PO65EO20] – Pluronic P123, Mmédia = 5800, Aldrich).
- ❖ N-Butanol (Vetec)
- ❖ N-Octano(Vetec)
- ❖ Ácido clorídrico (HCl 37%, Sigma Aldrich)
- ❖ Fluoreto de Amônio (NH<sub>4</sub>F, Vetec)
- ❖ Cloreto de Sódio (NaCl, vetec)
- ❖ Água deionizada
- ❖ Etanol (95%, vetec)

##### 3.1.2. Procedimento para Preparação de SBA-15

Em um frasco de polipropileno autoclavável foram colocados 1,14g (0,20 mmol) de surfactante Pluronic P-123, 0,0130g (0,35 mmol) de NH<sub>4</sub>F e 40 mL de HCl 1,3 mol/L. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por três horas até a total dissolução do surfactante.

Em seguida, uma solução de 2,44g (11,65 mmol) de TEOS em 5,43g (0,47 mmol) de n-octano foi adicionada gota a gota ao frasco contendo a solução de Pluronic P-123. A mistura foi deixada sob agitação a 25°C(± 2 °C) durante 24 horas. Posteriormente, para o tratamento hidrotérmico, a mistura foi transferida para uma autoclave de teflon e aquecida a 100°C durante 48 horas.

O produto é então filtrado e lavado com 50 mL de água destilada e seco em estufa durante 24 horas a 100°C. Para a remoção do surfactante, o material é calcinado sob fluxo de ar numa temperatura de 550°C durante 5 horas. Iniciando-se a partir de 100°C com uma taxa de aquecimento de 3°C/ minuto (SUN, ZHANG e MA, 2005).

### 3.1.3. Procedimento para Preparação de SBA-16

Uma mistura de 2,0 g (0,15 mmol) do surfactante Pluronic® F127, 7,05g (120 mmol) de NaCl e 80 mL de HCl 0,5 mol/L foi agitada em um frasco de polipropileno por 3 horas à 40°C para que ocorresse a dissolução do surfactante. Em seguida adicionou-se 8,4 g (40,10 mmol) de TEOS e a mistura resultante, que possuía uma composição molar de 1 TEOS: 0,00367 F127 : 0,864 HCl : 2,7699 NaCl : 100,321 H<sub>2</sub>O, foi mantida sob agitação à 40°C por 20 horas .

Para o tratamento hidrotérmico a mistura foi transferida para autoclave de teflon e aquecida em estufa a 100°C durante 24 horas. Após filtração, o sólido foi lavado com 2 L de água desionizada, e 30 mL de álcool etílico. O material foi seco em estufa por 5 horas em uma temperatura de 80°C.

A fim de extrair o surfactante, seguiram-se dois procedimentos de forma a verificar qual seria o mais eficaz. No primeiro, parte do material obtido passou por um processo de extração em uma solução de etanol e HCl. Desta forma uma massa de 1,6150g do material obtido foi misturada a 323 mL de etanol e 6,46 mL de ácido clorídrico 37% a uma temperatura de 70°C e agitado durante 24 horas. O material pré-extraído foi calcinado a uma temperatura de 350°C com uma taxa de aquecimento de 3°C/ minuto e sob fluxo de ar durante 4 horas.

O material que não passou pela extração com álcool foi diretamente calcinado a uma temperatura de 550°C com uma taxa de aquecimento de 3°C/minuto e sob fluxo de ar durante 4 horas (RAFAL, BOGNA e MIETEK, 2006).

### 3.1.4. Procedimento para Preparação de SBA-16 com Butanol

Uma mistura de 0,80g (0,06mmol) do surfactante Pluronic F127 e 40 mL de HCl 0,4 mol/L foi agitada em um frasco de polipropileno por 3 horas à temperatura ambiente para a dissolução do surfactante. A temperatura do sistema foi aumentada para 45°C, então 2,75g (0,37 mmol) de n-butanol foram adicionadas e a mistura foi agitada por mais 1 hora. Em seguida 3,86 g (18,4mmol) TEOS foram adicionadas e agitou-se a 45°C durante 24 horas. A composição molar da mistura nesse ponto é de 1,00 TEOS : 0,0035 F127 : 1,78 BuOH : 0,88 HCl : 119 H<sub>2</sub>O. Para o tratamento hidrotérmico o material foi posto em uma autoclave de teflon e levado a estufa a 100°C por 24 horas.

O produto foi filtrado ainda quente, cerca de 60°C, sem lavar. O material obtido foi levado para secar em estufa a 100°C durante 24 horas. Para extração do surfactante, o sólido foi misturado a 200 mL de etanol 95% e 4mL de ácido clorídrico concentrado, posto sob agitação por 20 minutos e filtrado. Posteriormente o material foi filtrado e secado a 100°C por 24 horas e então calcinado a 550°C, aquecido numa taxa de 3°C/minuto e sob fluxo de ar por 2 horas (KLEITZ, CZURYSZKIEWICZ e SOLOVYOV, 2006).

### **3.2. Técnicas de Caracterização e Instrumentação**

#### **3.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporosos foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu FTIR 8300, e registrados no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os materiais foram confeccionados em pastilhas de KBr, na concentração de 2,8% (p/p). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Bioinorgânica (UFC, CE).

#### **3.2.2. Isotermas de Adsorção de Nitrogênio**

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas a -196 °C em um equipamento modelo Autosorb 1 Quantachrome Instrument, as amostras foram previamente degasadas por 3 h a 300°C. As áreas superficiais foram determinadas usando-se a teoria das isotermas de adsorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). Os diâmetros de poros foram determinados usando o método Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT, JOYNER e HALENDA, 1951). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais (LCTM, UFC, CE).

#### **3.2.3. Análise Termogravimétrica**

As curvas termogravimétricas das sílicas neste trabalho foram conduzidas de 20-1000°C em uma termobalança modelo Shimadzu TA-60WS, utilizando-se massas entre 2 mg e 5 mg, sob atmosfera de hélio. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais (LCTM, UFC, CE).

### 3.2.4. Espectroscopia de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (Small Angle X-Rays Scattering SAXS)

Os materiais foram analisados por SAXS no Laboratório Nacional de Luz de Síncrotron (LNLS, Campinas, SP). Amostras em pó foram adicionadas perpendicularmente ao feixe de raios X, em uma célula selada de aço inox com 1mm de espessura e janelas de mica. As análises foram realizadas com raios X de comprimento igual a 1,488 Å e a razão detector/canal igual a 0,158. Foram obtidos conjuntos de dados em baixo ângulo, cuja distância do detector-amostra é de 2285,84 nm e a faixa de vetores de espalhamento utilizado foi de  $0,2182 \text{ nm}^{-1} < q < 8,4686 \text{ nm}^{-1}$ . Os dados coletados foram corrigidos pelo arquivo de homogeneidade do detector e normalizados levando-se em conta o decréscimo na intensidade do feixe de raios X durante a análise.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Classificação das Amostras

As amostras de SBA-15 e SBA-16 sintetizadas estão classificadas segundo seu estágio e rota de síntese e extração do surfactante. As amostras SBA-15 são duas SBA 15-P123 e SBA 15-C, sendo a primeira o material seco que está ainda com o surfactante utilizado na síntese e o segundo refere-se ao material depois de calcinado.

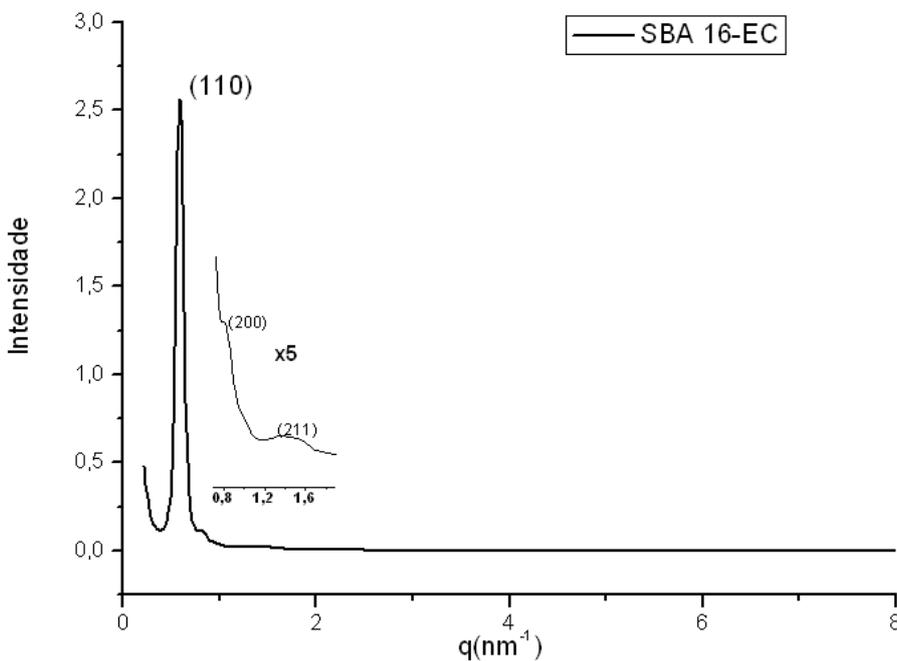
As amostras de SBA 16 que não passaram por nenhuma etapa de calcinação são classificadas como SBA 16-F127 e SBA 16 BuOH-F127, sendo que o segundo refere-se ao material preparado com butanol. A amostra classificada como SBA 16-EXT refere-se ao material que passou por uma extração em meio etanol/HCl e a amostra SBA 16-EC refere-se ao material SBA 16-EXT que foi posteriormente calcinado. Por fim, a amostra SBA 16 BuOH- C refere-se ao material SBA 16 BuOH-F127 após ser calcinado.

### 4.2. Espectroscopia de Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)

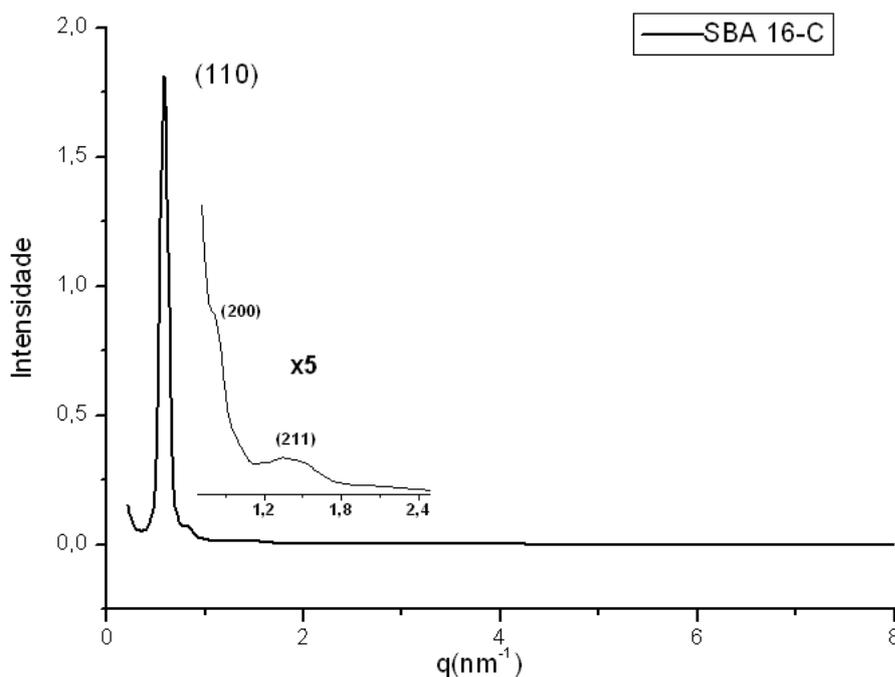
As análises de SAXS permitiram obter informações a respeito da geometria do material mesoporoso e o grupo espacial a qual ela pertence. As distâncias interplanares foram obtidas a partir do máximo dos picos de difração. Os óxidos mesoporosos de silício apresentam padrões de difração característicos frente à interação com a radiação X.

Para as amostras SBA-16 estruturadas pelo copolímero tri bloco F127 a extensão da periodicidade de sua estrutura ordenada a qual da origem ao arranjo de poros é inversamente proporcional a faixa de vetores de onda referente ao plano d110. Isto significa que, no caso deste grupo de amostras, maiores valores para o tamanho de diâmetro médio dos poros provocam o deslocamento do referido plano a uma região mais baixa. Sílicas como SBA-15 e SBA-16 apresentam esta reflexão em torno de  $q = 0,5 \text{ nm}^{-1}$  (Liu, Shi e Zhao, 2006).

Nas Figuras 13 e 14 é possível observar os gráficos de espalhamento de raios X em baixo ângulo das amostras de SBA 16-EC e SBA-16-C. Pela semelhança dos gráficos podemos observar que os dois diferentes métodos de extração de surfactante não comprometeram a estrutura tridimensional cúbica de corpo centrado do grupo espacial  $Im3m$ , que é característico desse material. É possível identificar em ambos o pico característico do material da SBA-16 identificado como o plano (110), e dois picos menos resolvidos referentes aos planos (200) e (211).



**Figura 13** - Espalhamento de raios X em baixo ângulo da amostra SBA 16- EC.



**Figura 14** - Espalhamento de raios X em baixo ângulo da amostra SBA 16- C.

Porém percebe-se que a amostra que passou por uma extração em meio etanol/HCl e em seguida calcinada em temperatura de 350°C, a SBA 16-EC, mostrou o pico principal mais intenso do que a amostra que foi somente calcinada a 550°C, a SBA 16-C. Isso significa que a amostra SBA 16-EC possui uma maior organização estrutural de mesoporos do que a SBA 16-C. Tal resultado deve-se ao fato que calcinação em maiores temperaturas, neste caso 550°C para SBA 16-C, leva ao colapso da estrutura mesoporosa e conseqüentemente a diminuição da cristalinidade. Uma remoção previa do surfactante em meio etanol/HCl e subsequente calcinação resulta na preservação da estrutura.

A amostra de SBA-16 preparada com butanol também apresentou um gráfico característico para o material mesoporoso de estrutura tridimensional cúbica de corpo centrado (figura 15). Pela intensidade do pico principal designado ao plano (110), a organização estrutural desse material está no nível da SBA 16-EC, mesmo que seu procedimento de remoção de surfactante não possua uma etapa de extração em meio etanol/HCl. Isso se deve ao fato que o butanol age como um agente co-surfactante para a formação das micelas e produzindo esta estrutura altamente ordenada. Desta forma, caso o processo de remoção do surfactante da SBA-16 preparada com butanol fosse semelhante a da amostra SBA 16-EC, a organização desse material seria incrementada.

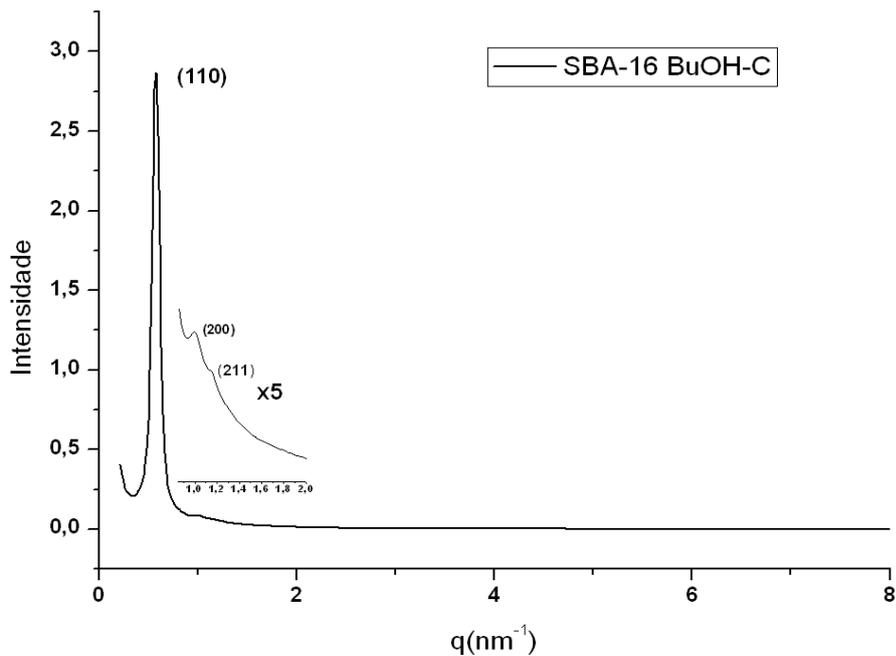


Figura 15- Espalhamento de raios X em baixo ângulo da amostra SBA 16- BuOH-C.

Para a sílica mesoporosa SBA 15 a estrutura de poros 2D hexagonal é caracterizada por um pico intenso referente ao plano (100) e dois picos menores referentes aos planos (110) e (200). Este padrão pode ser observado na espectroscopia de espalhamento de raios X em baixo ângulo da SBA 15-C (figura 16).

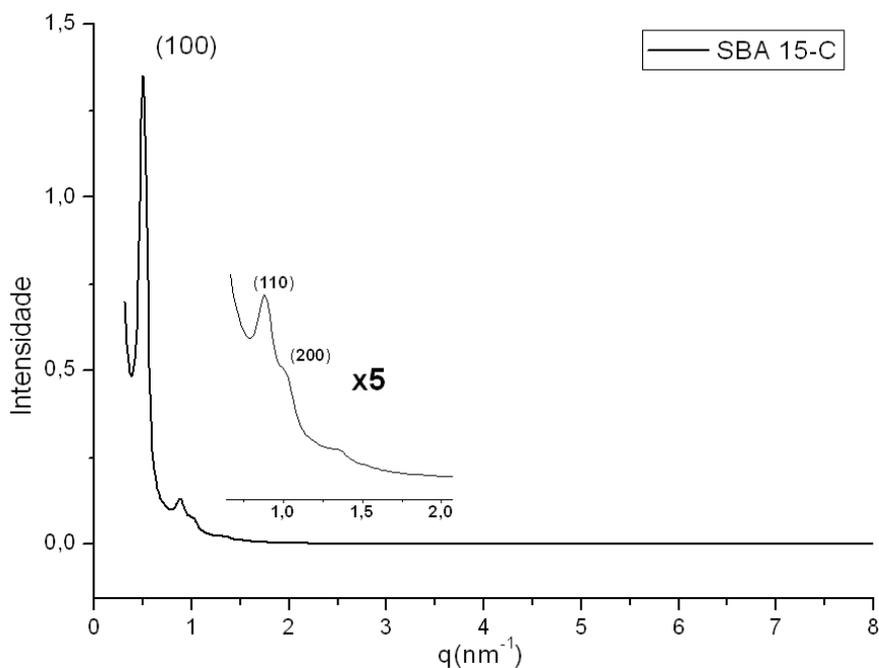


Figura 16- Espalhamento de raios X em baixo ângulo da amostra SBA 15- C.

Sendo as SBA-16 e SBA-15 materiais de estruturas distintas, não podemos simplesmente comparar os seus níveis de organização estrutural, pois apesar da intensidade do pico principal da SBA-15 ser menor do que das amostras SBA-16 sintetizadas, podemos alegar que esse material também possui uma boa organização estrutural. O que é evidenciado por seus dois picos secundários, referentes aos planos (110) e (200), que são mais bem definidos do que observados nas outras amostras.

Através das análises de raios X podemos calcular o parâmetro de célula  $a_0$  para esses materiais, sendo este calculado a partir do valor da distancia interplanar ( $d_s$ ) dos planos (110) e (100) das SBA-16 e SBA-15, respectivamente. Sendo que  $d_s$  pode ser calculado pela formula  $d_s = \frac{2\pi}{q_m}$ , onde  $q_m$  é o valor correspondente máximo de  $q$  do pico avaliado. Para a SBA-15, uma estrutura 2D hexagonal, o parâmetro de cela é calculado pela formula  $a_0 = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}}$ , para a SBA-16, estrutura cúbica de corpo centrado, a formula usada é  $a_0 = d_{110} \cdot \sqrt{2}$  (Craievich, 2002). Os valores calculados estão na tabela bela a seguir:

**Tabela 1** -Propriedades estruturais obtidas por SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-16.  $d_s$ : distancia interplanar;  $a_0$ : parâmetro de célula.

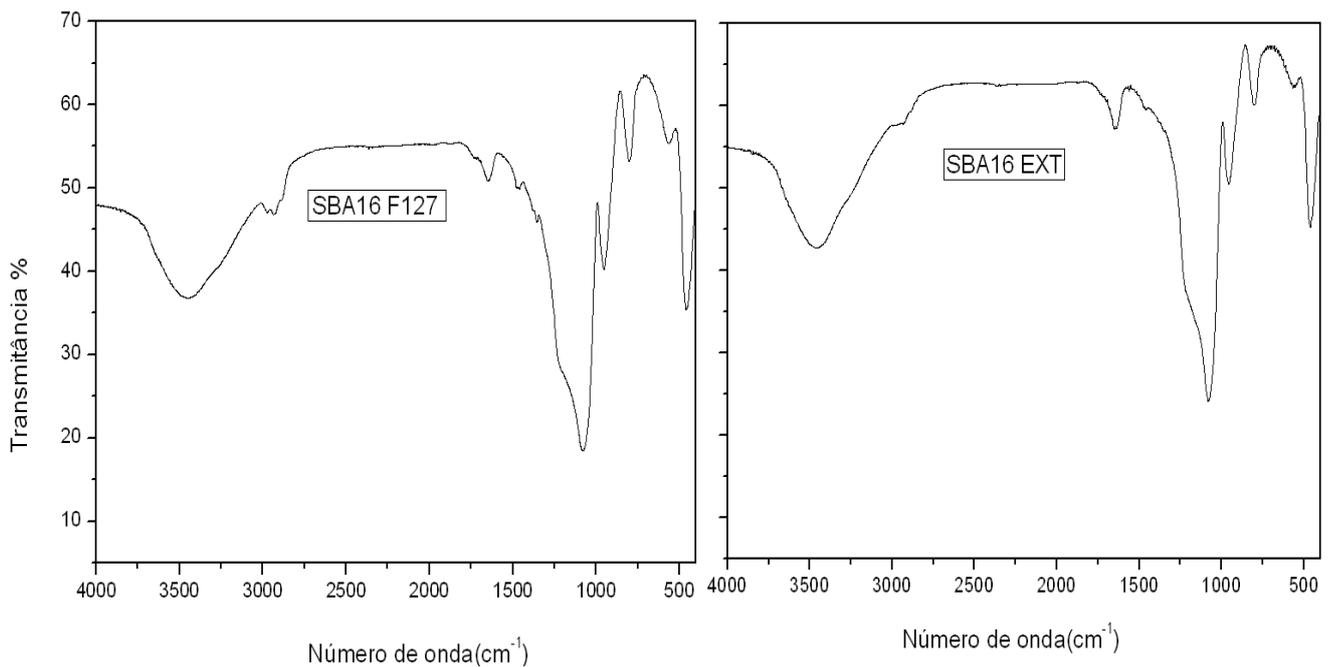
Amostras	$d_s$ (nm)	$a_0$ (nm)
SBA 16-EC	10,8	15,3
SBA 16-C	9,8	13,9
SBA 16 BuOH-C	11,4	16,12
SBA 15-C	12,6	14,5

#### 4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR permitiu identificar os grupos presentes na superfície do material sintetizado. Os espectros das amostras, como sintetizadas e extraídas, de SBA 16 e SBA 15, mostraram uma banda de absorção larga em torno de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação OH da água e silanóis. Na região de  $2930$  e  $2970 \text{ cm}^{-1}$ , os espectros apresentaram bandas relativas ao estiramento C–H de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  do agente direcionador de estrutura. Em  $1650 \text{ cm}^{-1}$  e  $1460 \text{ cm}^{-1}$ , observaram-se bandas de deformação da ligação HOH da água e da ligação C–H de grupos  $\text{CH}_2$  do direcionador de estrutura, respectivamente. Na região de  $1400$  a  $700 \text{ cm}^{-1}$ , notou-se uma

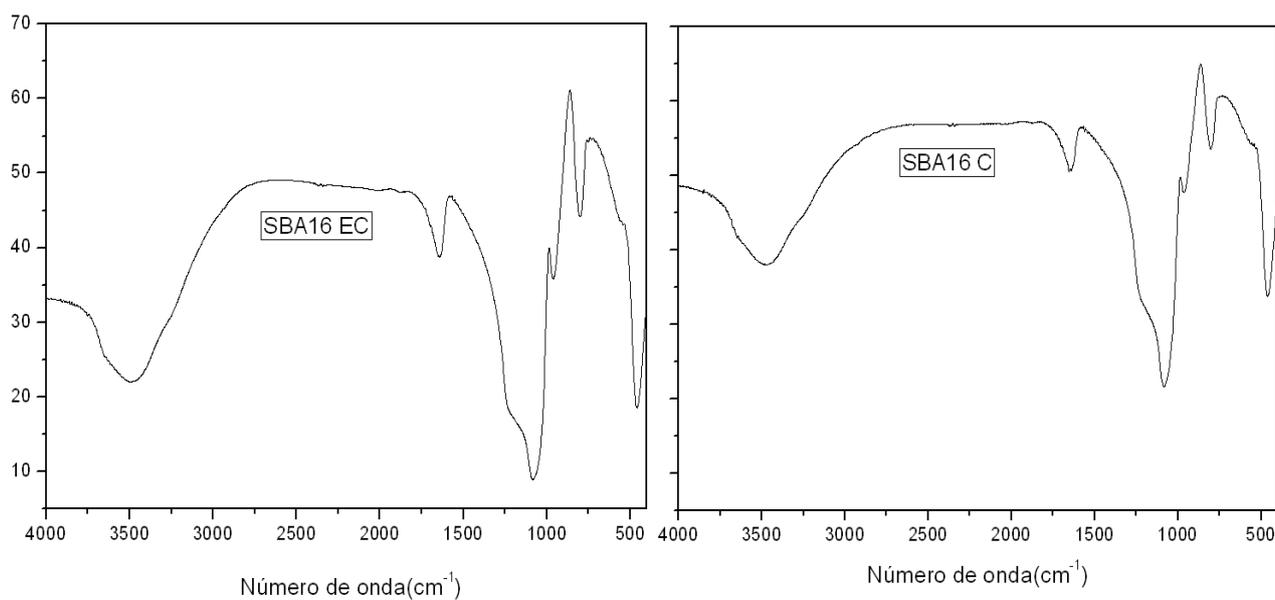
banda devido a vibrações fundamentais da rede. As bandas em 1200, 1080 e 800 foram designadas ao estiramento Si – O – Si.

Na figura 17 é possível perceber claramente a diminuição das bandas referentes ao estiramento C-H na região de 2930 e 2970  $\text{cm}^{-1}$  e deformação da ligação C–H de grupos  $\text{CH}_2$  em 1460  $\text{cm}^{-1}$  entre a amostra rica em surfactante SBA16-F127 e a amostra SBA16-EXT, isso é devido à extração do surfactante em meio etanol/ácido. A extração reduz a quantidade do surfactante, mas não o elimina totalmente, desta forma havendo a necessidade de uma calcinação para que ocorra a total desobstrução dos poros.

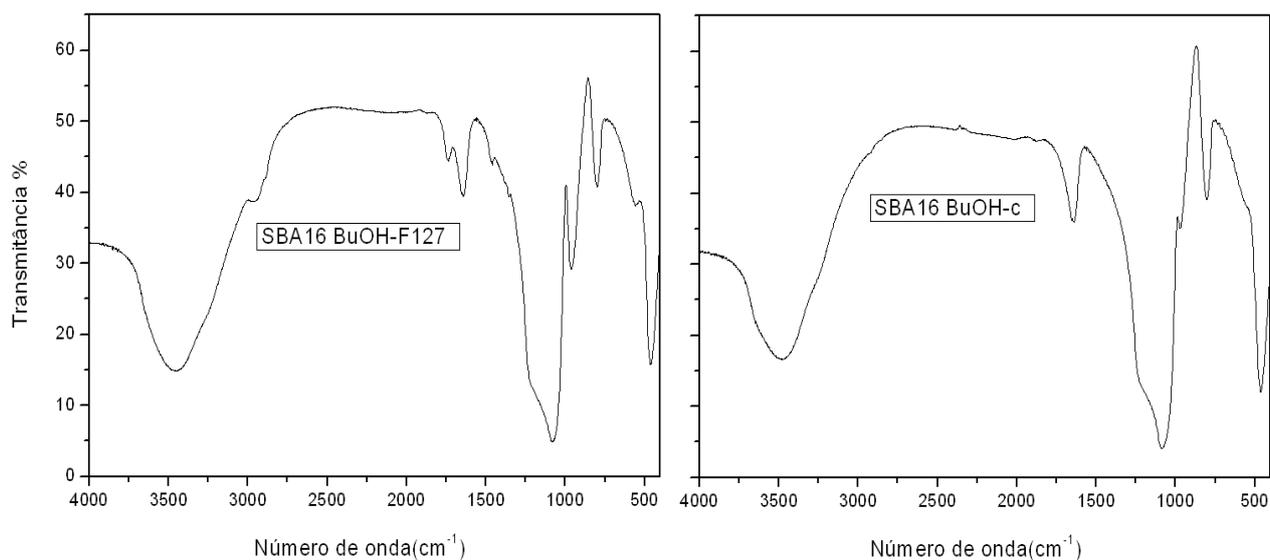


**Figura 17-** Espectros de FTIR das amostras SBA 16-F127 e SBA 16-EXT

Nos espectros das amostras calcinadas SBA16-EC e SBA16-C (figura 18) as bandas referentes ao surfactante já não ocorrem, assim confirmando que o surfactante foi totalmente extraído. Nos materiais preparados com butanol (figura 19) é possível também perceber o desaparecimento das bandas do surfactante após sua extração.

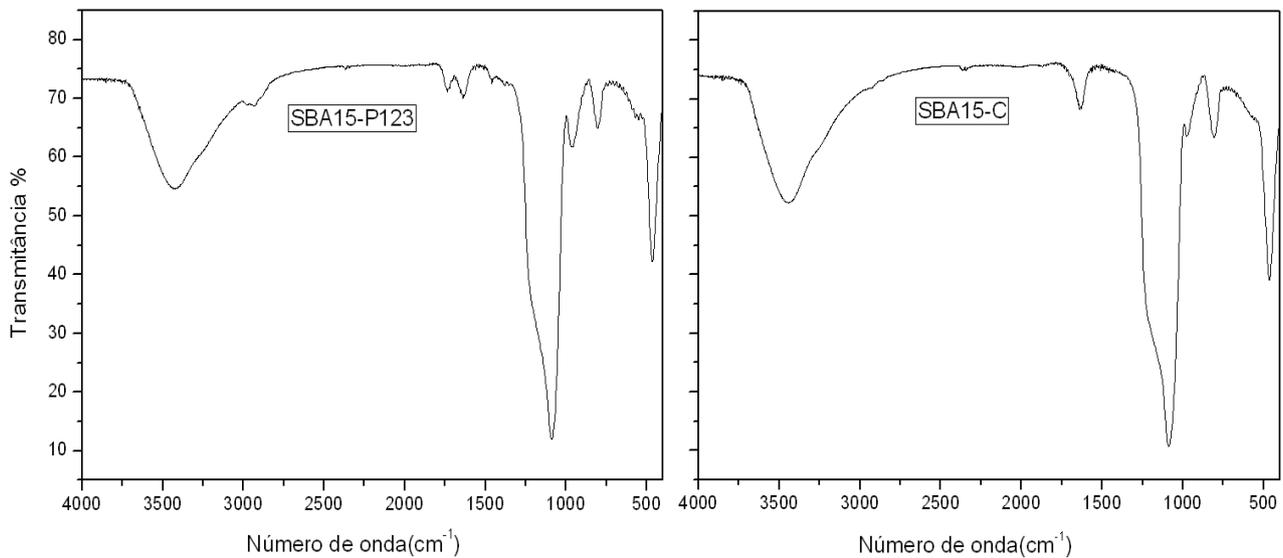


**Figura 18**-Espectros de FTIR das amostras SBA16-EC e SBA16-C



**Figura 19**-Espectros de FTIR das amostras SBA16 BuOH-F127 e SBA16 BuOH-C

As amostras de SBA-15 possuem um espectro semelhante (figura 20), pois tanto o material formado quanto o surfactante utilizado possuem a mesma composição.



**Figura 20**-Espectros de FTIR das amostras SBA15-P123 e SBA15-C

#### 4.4. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos materiais sintetizados foram conduzidas a partir da temperatura ambiente até 1000°C. Os experimentos de análises térmicas referentes à termogravimetria geram curvas de perda de massa em função do aumento de temperatura (TGA), e sua derivada também com relação a este parâmetro (DTA). Com isso, é possível obter importantes informações sobre a temperatura de degradação dos grupos pendentes à superfície dos materiais. Através desses resultados são observadas perdas de massa em regiões características para cada tipo de material. Em superfícies modificadas como aquelas aqui produzidas, as curvas têm um aspecto bastante peculiar e em geral são observadas duas perdas. Uma perda de massa abaixo de 135°C devida à água adsorvida na superfície da sílica e etanol no interior dos poros é comumente observada para os materiais porosos.

A segunda perda entre 140°C e 400°C está relacionada à remoção do surfactante, cujo evento aparece na amostra extraída, SBA16-EC, em menor intensidade. Como mostra a figura 21, a SBA 16-F127 apresenta uma menor quantidade de água adsorvida, a qual é observada pela perda de massa, devido à obstrução dos poros pelo surfactante.

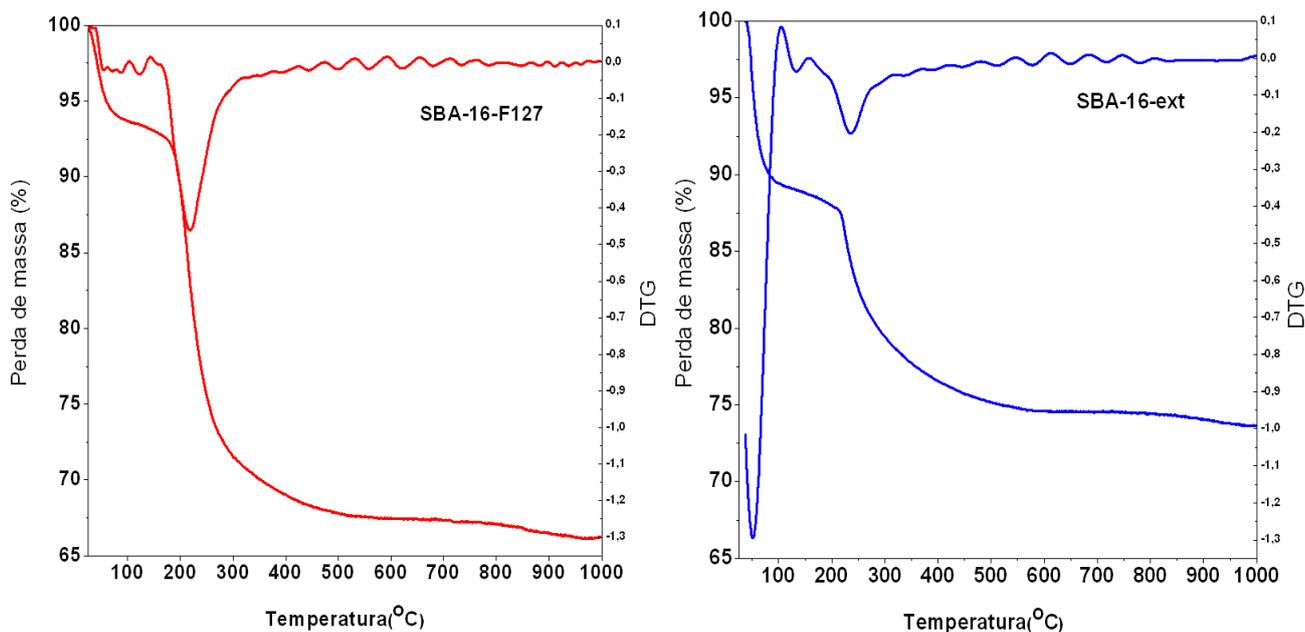


Figura 21-Curvas de TGA e DTG das amostras SBA16-F127 e SBA16-EXT

Na análise da amostra SBA16-EXT pode-se notar que o evento de perda de surfactante é menor do que da amostra SBA16-F127 e nas amostras calcinadas (figura 22), SBA16-EC e SBA16-C, ocorrem apenas eventos de perda de água, assim confirmando os resultados obtidos da análise de FTIR.

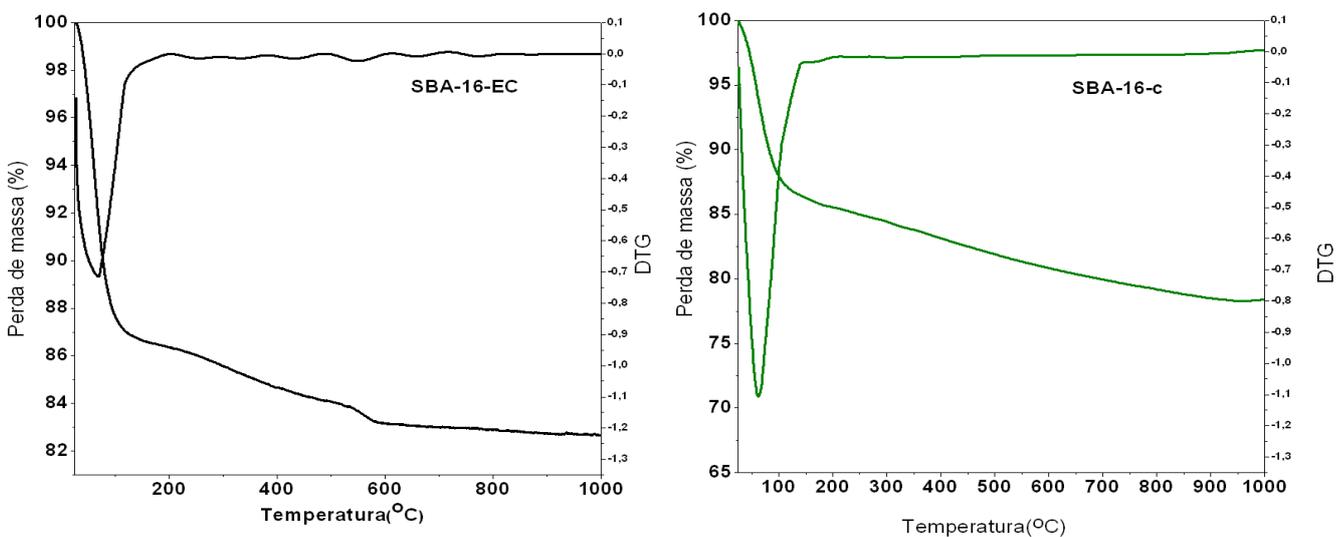


Figura 22-Curvas de TGA e DTG das amostras SBA16-EC e SBA16-C

Os dados permitem quantificar percentuais de perda total de cada material. Estes parâmetros indicam que para o maior teor incorporado está em torno de 24%, que corresponde à parte orgânica introduzida na estrutura. As perdas de massa de cada amostra estão relacionadas na tabela a seguir:

**Tabela 2-** Resultados de TG para decomposição térmica de amostras de SBA16

<b>Amostras</b>	<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
<b>SBA16-F127</b>	25 – 130	7,2
	120 – 400	23,74
<b>SBA16-EXT</b>	37 – 140	11,1
	200 – 430	14,2
<b>SBA16-EC</b>	27-140	14
<b>SBA16-C</b>	25 – 145	5

Por esses dados pode-se concluir que a temperatura efetiva usada na calcinação dos materiais seria de 450°C, que está abaixo da que foi aplicada a amostra SBA 16-C.

#### 4.4.1. Isotermas de Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção de nitrogênio para as SBA-16 estão apresentadas na figura 23 e 24. Caracterizadas de acordo com a IUPAC como uma isoterma do tipo IV, a qual é típica de materiais porosos na faixa de mesoporos, compreendidos entre 2 e 50 nm (20 – 500 Å). Observa-se uma histerese típica desses materiais, apresentando o ramo de dessorção paralelo aos valores da ordenada, classificados como H2, visto em região de pressão relativamente alta, que é um indicativo da homogeneidade da rede porosa em relação ao arranjo de poros.

A área superficial calculada pelo método BET para a amostra SBA 16-EC é 775,4 m<sup>2</sup>/g e volume de poro cumulativo de adsorção pelo método BJH (Barrett–Joyner–Halenda) é de 0,3125 cm<sup>3</sup>/g. Agora para área superficial da amostra SBA 16-C é 620,1 m<sup>2</sup>/g e volume de poro cumulativo de adsorção é de 0,2362 cm<sup>3</sup>/g. Esses valores assinalam que o método de remoção de surfactante da amostra SBA 16-EC além de

gerar uma estrutura mais ordenada, também propicia uma maior área superficial, cerca de 20% maior, e um maior volume de adsorção, cerca de 25%.

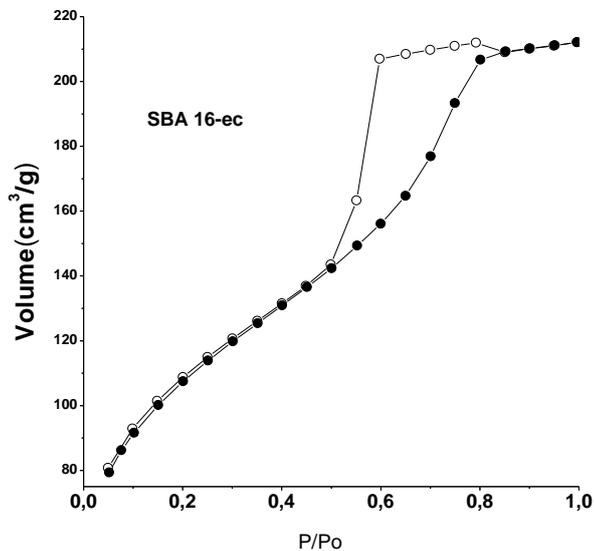


Figura 23-Isoterma de adsorção da SBA 16-EC.

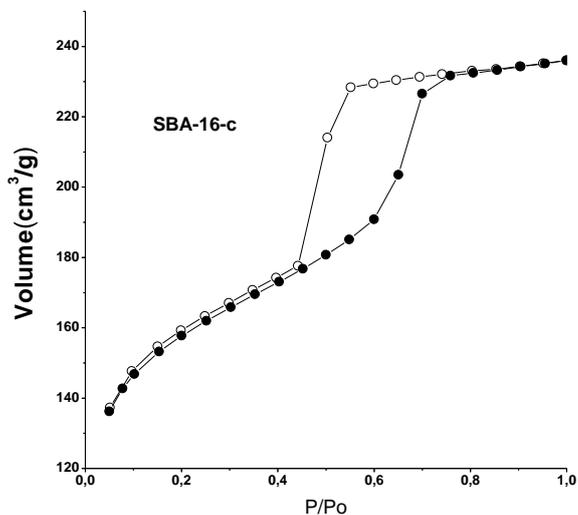


Figura 24-Isoterma de adsorção da SBA 16-C.

A isoterma de adsorção de nitrogênio para a SBA-15 esta apresentada na figura 25. Caracterizadas como uma isoterma do tipo IV observa-se uma histerese classificada como H1 caracterizada por dois ramos de isotermas quase verticais e paralelas durante uma extensa gama de valores do eixo das ordenadas (quantidade adsorvida), isotermas semelhantes para esse tipo de material já foram observadas pela literatura (Sun, Zhang e

Tian, 2006), (Morell, Wolter e Froba, 2005). A área superficial calculada pelo método BET para a amostra SBA 15-C é 908,1 m<sup>2</sup>/g e volume de poro cumulativo de adsorção pelo método BJH (Barrett–Joyner–Halenda) é de 1, 276 cm<sup>3</sup>/g.

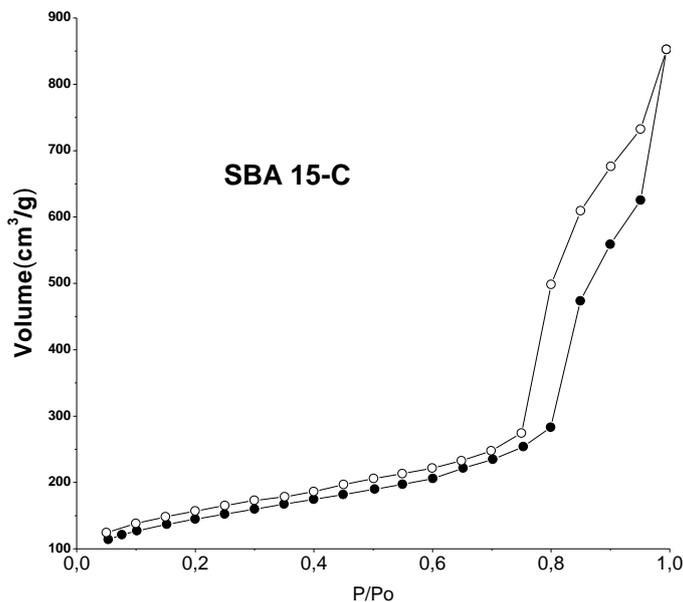


Figura 25-Isoterma de adsorção da SBA 15-C.

As figuras 26, 27 e 28 mostram ainda um gráfico no qual se representa a curva de distribuição de tamanhos de poros. A partir destas curvas pode-se confirmar o caráter homogêneo da distribuição de poros.

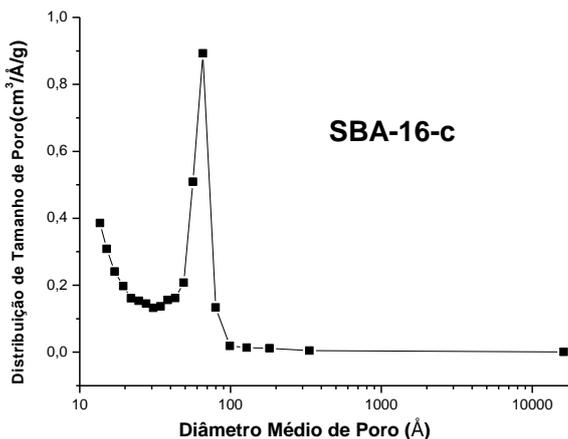
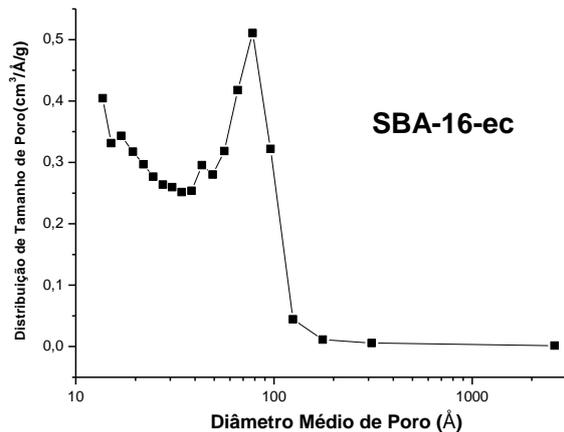
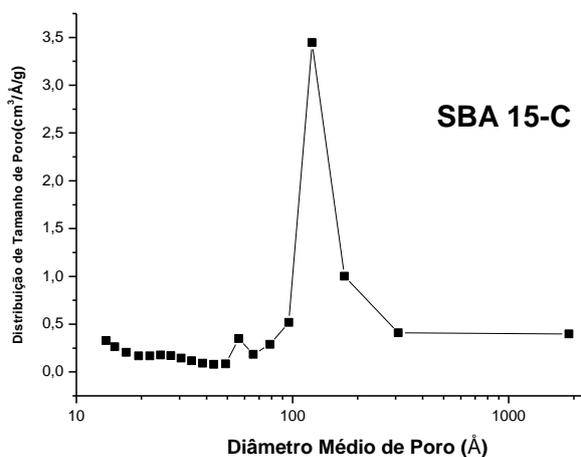


Figura 26- Curva de distribuição de tamanhos de poros da SBA 16-C.



**Figura 27-** Curva de distribuição de tamanhos de poros da SBA 16-EC.

Comparando o gráfico das duas amostras de SBA-16 percebemos que a SBA 16-C possui uma quantidade menor de poros na região de transição entre mesoporos e microporos, em torno de 20 Å, e menor diâmetro médio de poros do que a SBA 16-EC. Tanto isto, quanto uma menor área superficial e volume de poro menor é causada pelo colapso da estrutura quando está é calcinada a alta temperatura.



**Figura 28-** Curva de distribuição de tamanhos de poros da SBA 15-C.

A respeito da SBA 15-C, ela possui o maior diâmetro médio de poro dentre as amostras preparadas, comprovando que a inclusão de octano na síntese do material aumenta o tamanho da micela, por conseguinte originando mesoporos maiores.

A partir dos de diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) e dos parâmetros de cela ( $a_0$ ) pode-se calcular a espessura da parede ( $h_w$ ) entre dois poros. Para a SBA-16 a formula para

esse cálculo é  $hw = \frac{ao\sqrt{3}}{2} - Dp$  (VOORT, BENJELLOUN e VANSANT, 2002), e para a SBA-15 usa-se  $hw = ao - Dp$  (Leonard, Blin e Robert, 2003). Os dados obtidos a partir das isotermas de adsorção e das curvas de distribuição de tamanhos de poros estão relacionados na tabela abaixo:

**Tabela 3-** Dados das isotermas de adsorção e das curvas de distribuição de tamanhos de poros.  $VP_{BJH}$ : Volume de poro cumulativo;  $Dp$ : diâmetro de poro médio;  $hw$ : espessura de parede de poro.

Amostras	$AS_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$VP_{BJH}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)	$hw$ (nm)
SBA 16-EC	775,4	0,3125	7,81	5,44
SBA 16-C	620,1	0,2362	6,56	5,47
SBA 15-C	908,1	1,2760	12,3	2,20

Os resultados de área superficial e diâmetro de poros obtidos por Rafal et al. (RAFAL, BOGNA e MIETEK, 2006) para a síntese da SBA-16, cuja a metodologia foi utilizado nesse trabalho, são para SBA 16-EC e SBA 16-C, respectivamente:  $AS_{BET} = 1187$  e  $941$  m<sup>2</sup>/g e  $D_p = 8,56$  e  $7,02$  nm. Já os resultados de Zhang et al. (ZHANG, SUN e MA, 2006) para a síntese da SBA-15 cujo procedimento foi utilizado nesse trabalho são:  $AS_{BET} = 620$  m<sup>2</sup>/g e  $D_p = 13,0$  nm.

## 5. Conclusão

As pesquisas com intuito de aperfeiçoar os processos de síntese dos materiais porosos a base de sílica é uma área em ascensão, abrangente e com poucas restrições na busca de estruturas variadas com as mais distintas características.

A fim de fomentar e contribuir para esta área de pesquisa este trabalho conseguiu avaliar alguns fatores que podem levar à obtenção de sílicas mesoporos de poros largos e maiores volumes de poro, que são buscadas quando se deseja incluir na matriz mesoporosa moléculas orgânicas de maior massa e volume, ou maior quantidade de grupos orgânicos e desta forma alcançar uma maior contagem de sítios reativos, também sendo o caso quando se deseja um meio com menores resistências à transferência de massa, dentre outras possibilidades.

Dentre os fatores verificados para alcançar a estrutura desejada, verificamos que um procedimento de extração de surfactante é menos agressivo à estrutura do material, valendo-se de uma extração em meio etanol/HCl antecedendo uma calcinação em

temperatura relativamente menor do que a usual. Este procedimento resulta em um material de maior diâmetro médio de poro e área superficial, pois previne a diminuição do poro causada pelo colapso da estrutura.

Além do mais verificamos que a utilização de argentes co-surfactantes que agem na formação e organização das micelas de surfactante leva a uma estrutura final mais organizada, o que foi verificado com a utilização de butanol na síntese da SBA-16. Verificamos, também na síntese de SBA-15, que utilização de  $\text{NH}_4\text{F}$  e octano propiciou a obtenção uma estrutura bem organizada e de grandes poros de caráter homogêneo, resultado atribuído ao aumento da micela causada pela inserção do grupo orgânico e a preservação do caráter hidrofóbico dos monômeros de óxido de polipropileno, o que é essencial para a constituição da micela, através da inserção do hidrocarboneto e do catalisador  $\text{NH}_4\text{F}$  em sínteses a baixa temperatura.

Por fim este trabalho deixa a possibilidade para posteriormente buscar uma forma eficaz de combinar esses diversos fatores a fim de se alcançar uma qualidade SBA-15 e SBA-16 ainda melhores estruturadas com poros grandes e homogêneos.

## 6. Bibliografia

AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. Alcóxidos Como Precursores Na Síntese De Novos Materiais Através Do Processo Sol-Gel. **Quim. Nova**, v. Vol 27, n. No. 1, p. 84-88, 2004.

ATTARD, G. S.; GLYDE, J. C.; GOLTNER, C. G.. Liquid-Crystalline Phases As Templates For The Synthesis Of Mesoporous Silica. **Nature**, v. 378, p. 366 –368., 1995.

BALLEM, M. A.; CÓRDOBA, J. M.; ODÉN, M. Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 129, p. 106-111, 2010.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. C.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. **J. Am. Chem.**, v. 73, p. 373, 1951.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309, 1938.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chem. Rev.**, v. 97, p. 2373-2419, 1997.

- CRAIEVICH, A. F. Synchrotron SAXS Studies of Nanostructured Materials. **Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 1-11, 2002.
- ESCOBAR-CHÁVEZ, J. J.; LÓPEZ-CERVANTES, M.; NAIK, A. Applications of thermoreversible pluronic F-127 gels in pharmaceutical formulations. **Pharm. Pharmaceut Sci.**, v. 9, n. 3, p. 39-358, 2006.
- FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos. **Química Nova.**, v. 26, p. 699-707, 2003.
- FROBA, M.; HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M. SILICA-BASED MESOPOROUS ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS. **ANGEW. CHEM. INT. ED.**, v. 45, p. 3216 – 3251, 2006.
- GALARNEAU, A.; CAMBON, N.; DI RENZO, F. Microporosity and connections between pores in sba-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. **NEW JOURNAL OF CHEMISTRY**, v. 27, n. 1, p. 73–79, 2003.
- IUPAC. Manual of Symbols and Terminology. **Colloid and Surface Chemistry**, Part I, n. Appendix 2, 1972. 578.
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação E Algumas Aplicações. **Quim. Nova**, v. Vol. 28, n. No. 2, p. 281-288, 2005.
- KAO, H. M.; WU, J. D.; CHENG, C. C. Direct Synthesis of Vinyl-Functionalized Cubic Mesoporous Silica SBA-1. **MICROPOR. MESOPOR. MATER.**, v. 88, p. 319, 2006.
- KIM, J. M.; STUCKY, G. D. Synthesis Of Highly Ordered Mesoporous Silica Materials Using Sodium Silicate And Amphiphilic Block Copolymers. **CHEM. COMMUN.**, p. 1159, 2000.
- KIM, T. W.; KLEITZ, F.; PAUL, B. X-ray Structural Modeling and Gas Adsorption Analysis of Cagelike SBA-16 Silica Mesophases Prepared in a F127/Butanol/H<sub>2</sub>O System. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 7601, 2005.
- KIM, T. W.; KLEITZ, F.; RYOO, R. Phase Domain of the Cubic Im3m Mesoporous Silica in the EO106PO70EO106-Butanol-H<sub>2</sub>O System. **Langmuir**, v. 22, p. 440, 2006.
- KIM, T. W.; RYOO, R.; KRUK, M. Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time. **Journal of Physical Chemistry B.**, v. 108, n. 2, p. 192-199, 2004.
- KLEITZ, F.; CZURYSZKIEWICZ, T.; SOLOVYOV, L. A. . X-ray Structural Modeling and Gas Adsorption Analysis of Cagelike SBA-16 Silica Mesophases Prepared in a F127/Butanol/H<sub>2</sub>O System. **Chem. Mater.**, v. 18, n. 21, p. 5071-5079, 2006.
- KLEITZ, F.; SOLOVYOV, L. A.; ANILKUMAR, G. M. Transformation of Highly Ordered Large Pore Silica Mesophases (Fm-3m, Im-3m and p6mm) in Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System. **CHEM. COMMUN.**, p. 1536, 2004.
- KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-12, 1992.
- LEONARD, A.; BLIN, J. L.; ROBERT, M. Toward a Better Control of Internal Structure and External Morphology of Mesoporous Silicas Synthesized Using a Nonionic Surfactant. **Langmuir** 2003, **19**, 5484-5490, v. 19, p. 5484-5490, 2003.

LIU, R.; SHI, Y.; ZHAO, D. Triconstituent Co-assembly to Ordered Mesostructured Polymer-Silica and Carbon-Silica Nanocomposites and Large-Pore Mesoporous Carbons with High Surface Areas. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 128, p. 11652-11662, 2006.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170-223, 2009.

MONNIER, A.; SCHETH, F.; HUO, Q. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. **Science**, v. 261, p. 1299 – 1303, 1993.

MORELL, J.; WOLTER, G.; FROBA, M. Synthesis And Characterization Of Highly Ordered Thiophene-Bridged Periodic Mesoporous Organosilicas With Large Pores. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 804-808, 2005.

RAFAL, M. G. ; BOGNA, E. G.; MIETEK, J. Effective method for removal of polymeric template from SBA-16 silica combining extraction and temperature-controlled calcination. **J. Mater. Chem.**, v. 16, p. 819-823, 2006.

SAKAMOTO, Y.; KANEDA, M.; TERASAKI, O. Direct Imaging Of The Pores And Cages Of Three-Dimensional Mesoporous Materials. **Nature**, v. 408, p. 449, 2000.

SCOTT, S. L.; CRUDDEN, C. M.; JONES, C. W. **Nanostructured Catalysts**. 1ª. ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.

SOLER-ILLIA, G. J. D. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. **Chem. Rev.**, v. 102, p. 4093-4138, 2002.

SUN, J.; ZHANG, H.; MA, D. Alkanes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15. **Chem. Commun.**, p. 5343-5345, 2005.

SUN, J.; ZHANG, H.; TIAN, R. Ultrafast enzyme immobilization over large-pore nanoscale mesoporous silica particles. **Chem. Commun.**, p. 1322-1324, 2006.

TANEV, P. T.; PINNAVAIA, T. J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. **Science**, v. 267, p. 865, 1995.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P. V. C. Characterization and chemical modification of the silica surface. **Elsevier**, Amsterdam, 1995.

VOORT, P. V.; BENJELLOUN, M.; VANSANT, E. F. Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 9027, 2002.

WAN, Y.; ZHAO, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. **American Chemical Society**, v. Vol. 107, n. No. 7, 2007.

YU, C. Z.; TIAN, B. Z.; FAN, B. Salt effect in the synthesis of mesoporous silica templated by non-ionic block copolymers. **CHEM. COMMUN.**, v. 24, p. 2726, 2001.

ZHANG, H.; SUN, J. M.; MA, D. Unusual Mesoporous SBA-15 with Parallel Channels Running along the Short Axis. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 126, p. 7440, 2004.

ZHANG, H.; SUN, J.; MA, D. Engineered Complex Emulsion System: Toward Modulating the Pore Length and. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 25908-25915, 2006.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q. TRIBLOCK COPOLYMER SYNTHESIS OF MESOPOROUS SILICA WITH PERIODIC 50 TO 300 Å PORES. **SCIENCE**, v. 279, p. 548, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 6024, 1998.

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng Aspects**, v. 173, p. 1-38, 2000.