

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20794
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE DE SÍLICA MESOESTRUTURADA
EMPREGANDO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO
EM FORNO DE MICROONDAS**

Luis Carlos Cides da Silva

Dissertação de Mestrado

Prof^o Dr. Jivaldo do Rosário Matos

ORIENTADOR

SÃO PAULO

Outubro de 2003

DEDALUS - Acervo - CQ



30100006049

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

| | |
|-------|--|
| S586s | Silva, Luis Carlos Cides da Síntese de sílica mesoestruturada empregando tratamento hidrotérmico em forno de microondas / Luis Carlos Cides da Silva. -- São Paulo, 2003. 86p. |
| | Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Matos, Jivaldo do Rosário |
| | 1. Métodos térmicos : Química analítica 2. Materiais porosos: Engenharia 3. Catálise : Físico química I. T. II. Matos, Jivaldo do Rosário, orientador. |
| | 543.086 CDD |

***“Síntese de sílica mesoestruturada
empregando tratamento hidrotérmico em
forno de microondas”***

LUIS CARLOS CIDES DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Mestre em Química - Área: Química Analítica.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. MARIA ENCARNACION VÁZQUEZ SUÁREZ IHA
IQ - USP

Profa. Dra. MARCIA CARVALHO DE ABREU FANTINI
IF - USP

SÃO PAULO
01 DE OUTUBRO 2003.

Somos aprendizes de uma arte na qual ninguém se torna mestre.

Ernest Hemingway

A Deus

A meus Pais

A minha avó Joana

A minha mulher Cláudia

A minhas filhas Leticia e Sophia

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade de realização do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos, pela orientação, paciência, confiança e ajuda na realização deste trabalho.

Aos amigos do LATIG, Adriano, Ana Carolina, Cláudia, Floripes, Lucildes, Marco, Mery, Nara, Omara e Renato pelos bons momentos de descontração e amizade.

Ao Prof. Dr Antonio Fonseca Machado Neto (in memoriam) pelo apoio no início desta senda acadêmica.

A Prof^a. Dra Elizabeth de Oliveira do Instituto de Química da USP pela grande colaboração e valiosas sugestões no uso do forno de microondas do Laboratório de Emissão Atômica.

A Prof^a Márcia Fantini do Instituto de Física da USP, pelas medidas de difração de raios X a baixo ângulo, sua paciência, sua atenção, preocupação e pelas madrugadas trabalhando no tratamento dos difratogramas (sei disso pelas horas que recebia seus e-mails).

Ao Prof^o Mietek Jaroniec da Kent State University pela imensa colaboração na obtenção das isotermas de adsorção de nitrogênio.

A Deus pela oportunidade de estar vivo e estar sempre tentando encontrar a felicidade.

SUMÁRIO

| | Pág. |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS | vii |
| LISTA DE TABELAS | x |
| LISTA DE ABREVIATURAS | xi |
| RESUMO | xii |
| ABSTRACT | xiii |
| | |
| CAPÍTULO I | 1 |
| INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 1 |
| | |
| CAPÍTULO II | 3 |
| 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS | 3 |
| 2.1. Materiais mesoporosos | 3 |
| 2.2. Síntese e mecanismo de formação de sílicas mesoporosas. | 7 |
| 2.3. Microondas | 16 |
| 2.3.1. A natureza do aquecimento por microondas | 16 |
| 2.3.2. Equipamentos de laboratório | 17 |
| 2.3.3. Efeitos das microondas. | 19 |
| 2.3.4. Seletividade | 20 |
| 2.3.5. Síntese de materiais mesoporosos por microondas. | 22 |
| 2.4. Principais técnicas de caracterização. | 22 |
| 2.4.1. Espalhamento de raios X a baixo ângulo | 22 |
| 2.4.2. Isotermas de adsorção de N ₂ | 23 |
| 2.4.3. Microscopia eletrônica de transmissão | 27 |
| 2.4.4. Aplicação das técnicas de caracterização | 30 |
| | |
| CAPÍTULO III | 33 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 33 |
| 3.1. Materiais e métodos | 33 |

| | Pág. |
|--|------|
| 3.1.1. Materiais | 33 |
| 3.1.2. Métodos | 34 |
| 3.1.2.1. Procedimento de síntese por tratamento hidrotérmico em forno de microondas. | 34 |
| 3.1.2.2. Procedimento de síntese por tratamento hidrotérmico em estufa. | 35 |
| 3.1.2.3. Diagrama de síntese de sílica mesoporosa em forno de microondas. | 36 |
| 3.1.2.4. Diagrama de síntese de sílica mesoporosa em estufa. | 37 |
| 3.2. Caracterização | 38 |
| 3.2.1. Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) | 38 |
| 3.2.2. Análise elementar | 38 |
| 3.2.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). | 39 |
| 3.2.4. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) | 39 |
| 3.2.5. Isotermas de adsorção de N ₂ a 77K | 39 |
| CAPITULO IV | 41 |
| 4. Resultados e discussões | 41 |
| 4.1. Aspectos gerais | 41 |
| 4.1. Análise elementar e medidas termoanalíticas | 42 |
| 4.2. Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) | 49 |
| 4.3. Determinação da % de grupos silanóis nas amostras por TG/DTG e FTIR. | 54 |
| 4.4. Espalhamento de raios X a baixo ângulo | 58 |
| 4.5. Isotermas de adsorção de N ₂ | 64 |
| 4.6. DRX a baixo ângulo associados às isotermas de adsorção de N ₂ | 69 |
| Capitulo V | 71 |
| 5. Considerações finais | 71 |
| CAPÍTULO VI | 74 |
| 6. Bibliografia | 74 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | Agentes direcionadores de estruturas (a) surfactante de cadeia curta para formação de peneiras moleculares microporosas; (b) surfactante de cadeia longa para formação de peneiras moleculares mesoporosas. | 8 |
| Figura 2 | Seqüência de fases de um sistema binário surfactante-água. | 9 |
| Figura 3 | Dois caminhos mecanísticos possíveis de formação do MCM-41 | 10 |
| Figura 4 | Mecanismo <i>Templating</i> cooperativo. | 12 |
| Figura 5 | Mecanismo de molde neutro. | 14 |
| Figura 6 | Tipos de fornos de microondas para laboratório. (a) M.O. dispersa, (b) M.O. focalizada. | 18 |
| Figura 7 | Distribuição de produtos isoméricos (P_1 e P_2) como uma função da razão de aquecimento β . | 21 |
| Figura 8 | Tipos de Isoterma de adsorção | 25 |
| Figura 9 | Tipos de <i>loops</i> de histerese | 26 |
| Figura 10 | Difratogramas propostos para os materiais MCM-41, MCM-48 e MCM-50. | 30 |
| Figura 11 | Micrografia eletrônica de transmissão de materiais MCM-41. | 32 |
| Figura 12 | Isotermas de adsorção de N_2 para amostras de MCM-41. | 32 |
| Figura 13 | Diagramas de síntese da SMOdo tipo FDU-1 por tratamento hidrotérmico em forno de microondas. | 36 |
| Figura 14 | Diagramas de síntese da SMOdo tipo FDU-1 por tratamento hidrotérmico em estufa. | 37 |
| Figura 15 | Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas β de 5 e $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TMO15S. | 45 |
| Figura 16 | Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas β de 5 e $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TMO30S. | 46 |

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 17 | 46 |
| Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N ₂ e ar, nas β de 5 e 10°C/min., com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TMO45S. | |
| Figura 18 | 47 |
| Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N ₂ e ar, nas β de 5 e 10°C/min., com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TMO60S. | |
| Figura 19 | 47 |
| Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N ₂ e ar, nas β de 5 e 10°C/min., com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TMO120S. | |
| Figura 20. | 48 |
| Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N ₂ e ar, nas β de 5 e 10°C/min., com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TMO180S. | |
| Figura 21. | 48 |
| Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N ₂ e ar, nas β de 5 e 10°C/min., com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TH6hS. | |
| Figura 22 | 50 |
| Espectros de absorção de FTIR da amostra TMO15S e TMO15C | |
| Figura 23 | 51 |
| Espectros de absorção de FTIR da amostra TMO30S e TMO30C | |
| Figura 24 | 51 |
| Espectros de absorção de FTIR da amostra TMO45S e TMO45C | |
| Figura 25 | 52 |
| Espectros de absorção de FTIR da amostra TMO60S e TMO60C | |
| Figura 26 | 52 |
| Espectros de absorção de FTIR da amostra TMO120S e TMO120C | |
| Figura 27 | 53 |
| Espectros de absorção de FTIR da amostra TMO180S e TMO180C | |
| Figura 28 | 53 |
| Espectros de absorção de FTIR da amostra TH6hS e TH6hC. | |
| Figura 29 | 55 |
| Curvas T/TG/DTG das amostras sintetizadas obtidas por tratamento hidrotérmico em forno de microondas (a) 60 min e (b) 120 min. | |

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 30 Espectros de FTIR das amostras de FDU-1 identificadas com (a) TMO60S, (b) TMO60C e (c) TMO60C submetida a tratamento térmico até 1200 °C. | 56 |
| Figura 31 DRX a baixo ângulo das amostras TH6hS e TMOXS. | 60 |
| Figura 32 DRX a baixo ângulo das amostras TH6hC e TMOXC. | 61 |
| Figura 33 Gráfico comparativo dos parâmetros de rede da célula cúbica entre as amostras TMOXS versus o tempo do tratamento hidrotérmico em forno de microondas. | 62 |
| Figura 34 Gráfico comparativo da relação da área dos picos (220) e (310) das amostras TMOXS versus o tempo do tratamento hidrotérmico em forno de microondas. | 63 |
| Figura 35 Isoterma de adsorção de nitrogênio para as amostras TH6h e TMOXC. | 63 |
| Figura 36 Gráfico da distribuição de tamanhos dos poros para as amostras TH6hC e TMOXC. | 65 |

LISTA DE TABELAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabela 1 Descrição da simbologia empregada na identificação das amostras. | 42 |
| Tabela 2 Dados termogravimétricos comparados aos de análise elementar para as amostras TH6hS e TMOXS | 43 |
| Tabela 3 Resultados da análise térmica das amostras TH6hS e TMOXS. | 45 |
| Tabela 4 Dados extraídos dos espectros de FTIR das amostras TH6hS, TH6hC, TMOXS e TMOXC. | 54 |
| Tabela 5 Resultados da penúltima e última etapa de perda de massa das amostras TH6hS, TMOXS e quantidade de grupos silanóis obtidos em % | 55 |
| Tabela 6 Parâmetros de adsorção para o FDU-1 obtido por tratamento hidrotérmico em estufa e forno de microondas | 68 |
| Tabela 7 Resultados de DRX a baixo ângulo combinado com os dados das isotermas de adsorção de N ₂ , para as amostras calcinadas. | 70 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|----------------------|---|
| % | Porcentagem |
| β | Razão de aquecimento |
| λ | Comprimento de onda |
| ν | Frequência |
| δ | Banda de deformação |
| $\Delta\%C$ | Varição da porcentagem de carbono |
| ξ' | Constante dielétrica |
| ξ'' | Perda dielétrica |
| ν_{assim} | Banda de estiramento assimétrico |
| Δm | Varição de massa |
| ν_{sim} | Banda de estiramento simétrico |
| AE | Análise elementar |
| DRX | Difração de raios X |
| DTG | Termogravimetria derivada |
| ED | Difração eletrônica |
| FTIR | Infravermelho com transformada de Fourier |
| HRTEM | Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução |
| LCT | Molde cristal líquido |
| PEO-PBO-PEO | Poli (óxido de etileno)-Poli (óxido de butileno)-Poli (óxido de etileno). |
| PPO | Poli(óxido de propileno) |
| SAXS | Espalhamento de raios X a baixo ângulo |
| SMO | Sílica mesoporosa ordenada |
| T | Temperatura |
| TEM | Microscopia eletrônica de transmissão |
| TEOS | Tetraetil ortossilicato |
| TG | Termogravimetria |
| TH | Tratamento hidrotérmico em estufa (convencional) |
| TMO | Tratamento hidrotérmico em forno de microondas |

RESUMO

Estruturas de sílica mesoporosa cúbica em forma de gaiola (originalmente identificadas como FDU-1) altamente ordenadas, estáveis térmica e hidrotermicamente, com tamanhos de poros da ordem de 12 nm, foram sintetizadas a partir de TEOS e como molde utilizou-se o copolímero tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno)-poli(óxido de etileno) B50-6600 ($\text{EO}_{39}\text{BO}_{47}\text{EO}_{39}$), em meio ácido. Foi desenvolvido um procedimento de síntese, empregando um forno de microondas no tratamento hidrotérmico para obtenção da sílica FDU-1. Após tratamento hidrotérmico, as amostras foram calcinadas a 540°C , em duas etapas, empregando atmosferas de N_2 e ar. Os materiais foram caracterizados por análise elementar, FTIR, TG, SAXS e Isotermas de adsorção de N_2 a 77 K. Os dados de SAXS, associados aos das Isotermas de adsorção de N_2 , demonstraram que os materiais obtidos com 45 e 60 min de exposição a microondas, apresentaram propriedades texturais compatíveis com aquelas do material obtido pelo método convencional. Os ensaios de termogravimetria evidenciam a faixa de temperatura em que ocorrem as decomposições térmicas do copolímero no material como sintetizado e conduziram a uma otimização das melhores condições para calcinação. As curvas TG/DTG indicaram que no aquecimento dos materiais até 1200°C , há a transformação completa dos grupos silanóis em siloxanos a partir da eliminação de água. Esse fato é confirmado a partir dos espectros de absorção na região do IV e possibilitou estimar que a quantidade dos grupos Si-OH na superfície do material varia com o tempo de tratamento hidrotérmico na etapa de síntese.

ABSTRACT

Highly ordered, thermally and hidrotermally stable, with large pore size of 12 nm, caged-like cubic mesoporous silica structures (originally denoted FDU-1) were synthesized from TEOS and poly(ethylene oxide)-poly(butylene oxide)-poly(ethylene oxide) B50-6600 triblock copolymer template (EO₃₉BO₄₇EO₃₉) under acidic conditions. The synthesis procedure was developed using microwave oven for hydrothermal treatment to obtain FDU-1 silica. After hydrothermal treatment, the samples were calcined to 540 °C, in two stages, using N₂ and air atmospheres. The materials characterized by elementary analysis, FTIR, TG, DRX and nitrogen adsorption isothermal at 77 K.

The data association of SAXS and the nitrogen adsorption isothermal demonstrated that the material isolated with 45 and 60 minutes of the exposition to the microwaves in the hydrothermal treatment showed testure properties compatible to that one of material obtained by the conventional method. Thermogravimetric experiments evidenced the temperature range where occur copolymer thermal decomposition according to the synthesis, as synthesized materials. This information was important to optimize the material calcination conditions. The TG/DTG curves indicated that, in the material heated up to 1200 °C, occurs complete transformation of silanol in to siloxane groups with water elimination. This fact is confirmed through the IR spectra and enabled to calculate the quantity of the Si-OH groups in the material surface which vary hydrothermal treatment time in the syntesis stage.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A descoberta das sílicas mesoporosas ordenadas (SMOs) por KRESGE^{A,B} et al., 1992, BECK et al., 1992, empregando direcionadores de estruturas supramoleculares (surfatantes iônicos), foi um marco na síntese de materiais porosos, fornecendo uma extensão das estruturas microporosas ordenadas das zeólitas e semelhantes para a faixa de mesoporo (2 a 50 nm). Vários estudos foram desenvolvidos para a otimização de rotas de síntese que conduzem à formação de SMOs de alta qualidade e que respondam adequadamente às expectativas quanto às potencialidades de aplicação. ZHAO et al., em 1998, ampliaram essa abordagem de síntese das SMOs, empregando como agentes direcionadores de estruturas, surfatantes neutros (copolímeros bloco). YU et al., 2000 e 2001; KRUK et al., 2002; MATOS et al., 2002^{a,b} e 2003 relataram a síntese e caracterização das SMOs com estrutura cúbica em forma de gaiola identificadas como FDU-1. Esses materiais foram obtidos, sob condições ácidas, empregando como *template* o copolímero tribloco B50-6600, poli(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno)-poli(óxido de etileno) [(EO)₃₉(BO)₄₇(EO)₃₉], TEOS (tetraetil ortossilicato) como fonte de sílica e estufa como fonte de aquecimento para o tratamento hidrotérmico. Em 1996, WU e BEIN relataram a síntese de MCM-41 empregando para o tratamento hidrotérmico forno de microondas e KORMANENI et al., 2000 descreveram a síntese de SBA-15 empregando essa mesma fonte de aquecimento. Entre as principais vantagens obtidas através das reações assistidas por microondas

sobre os métodos convencionais de síntese estão: a alta razão de aquecimento para se atingir a temperatura desejada; o aumento da velocidade de reação em 1 a 2 ordens de magnitude; a formação de novas fases e a ocorrência da formação seletiva de uma determinada fase sobre outra.

Com o objetivo de ampliar o conhecimento quanto às estratégias de síntese dos materiais FDU-1, este trabalho foi direcionado para a obtenção dessa sílica mesoporosa ordenada de estrutura cúbica em forma de gaiola (FDU-1) e obtida utilizando-se como molde o copolímero tribloco B50-6600 [(EO)₃₉(BO)₄₇(EO)₃₉], sob condições ácidas e tratamento hidrotérmico em forno de microondas. As características estruturais dessa sílica foram comparadas com aquelas do material obtido por tratamento hidrotérmico em fornos convencionais. Para a caracterização foram empregadas as técnicas de análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG/DTG), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e isotermas de adsorção de N₂.

CAPÍTULO II

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Materiais Mesoporosos

A partir dos avanços alcançados nas sínteses direcionadas com moldes das várias sílicas, que conduziram a zeólitas altamente seletivas no formato, como a ZSM-5 nos anos 70, as estratégias de síntese de materiais, usando um agente direcionador de estruturas, passaram a ser empregadas de forma sistemática. Essa abordagem de síntese propiciou, no início da década de 90, aos pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, a descoberta de uma nova família de peneiras moleculares denominadas M41S (KRESGE et al., 1992a; BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992b) e com isso, abriu-se um grande leque para novas pesquisas.

Estes materiais silicatos e aluminossilicatos mesoporosos, com tamanhos de poros na faixa de 2 a 10 nm, ultrapassaram a barreira do tamanho de poros das Zeólitas microporosas. As áreas superficiais extremamente altas ($>1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e o refinamento do tamanho dos poros estão entre as muitas propriedades desejáveis, o que tornou estes materiais alvo de grande interesse em diversas áreas do conhecimento.

A descoberta dos materiais da família M41S trouxe uma nova abordagem para os procedimentos de síntese de materiais; onde ao invés do uso de moléculas simples com *template* (como na síntese das zeólitas), emprega-se a auto-interação de agregados moleculares ou interações supramoleculares como agentes direcionadores de estrutura.

A preparação dos materiais mesoporosos requer pelo menos três reagentes em quantidades apropriadas: uma fonte de sílica, um surfatante e um solvente (usualmente, água). Outros reagentes, como ácidos, bases, sais, agentes dilatadores e co-solventes, também podem ser utilizados. Dependendo das condições de síntese, os materiais obtidos consistem de uma fase hexagonal denominada MCM-41, uma fase cúbica conhecida como MCM-48 e uma fase lamelar, instável ao tratamento térmico, chamada de MCM-50. Os projetos de sínteses de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos com estruturas de poros controladas são importantes temas acadêmicos e industriais (GONZÁLES et al., 1997). As zeólitas, peneiras moleculares, argilas, carbonos porosos e polímeros são exemplos comuns de tais materiais. Um material poroso ideal deve apresentar as seguintes propriedades (SAYARI et al., 1997): a) estreita distribuição de poros, "exigência crítica para que o mesmo seja aplicado em catálise de forma seletiva ou em separações de gases e misturas de líquidos baseados no tamanho molecular"; b) tamanhos de poros ajustáveis de modo a serem combinados com as exigências de aplicação, além das propriedades mais comuns de uma substância química como: pureza, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica alta; tamanho de partícula apropriado; área superficial e volume de poros alto, etc. Zeólitas e semelhantes, freqüentemente, preenchem os requisitos acima e conseqüentemente, encontram aplicações importantes em adsorção e separação de gases (DYER et al., 1988), troca iônica (TOWNSEND et al., 1991) e catálise (HOLDERICH., 1991; SIE et al., 1994). Outras aplicações potenciais incluem a tecnologia de fabricação de intrazeólitas, tais como a encapsulação de *clusters* semicondutores, materiais avançados com excelentes propriedades eletrônicas e óticas (DAVIS et al., 1991; OZIN et al., 1989; SARDANOV et al., 1994;

SCHULZ-EKLOFF, 1994; BEHRENS e STUCKY, 1993). As zeólitas são utilizadas para várias aplicações importantes em que se exige um sistema microporoso bem definido. No entanto, houve uma crescente demanda por materiais mesoporosos ordenados devido às suas potenciais aplicações como: a) catalisadores em processos de hidrocraqueamento de óleos pesados e conversão catalítica de moléculas grandes; b) peneiras moleculares, c) suporte de moléculas volumosas para aplicação em materiais avançados.

O sucesso dos cientistas do Grupo Móbil gerou um grande interesse entre químicos, engenheiros e cientistas de materiais, sobretudo entre os que atuam na área de catálise. Posteriormente, muitos estudos foram dedicados à síntese, caracterização, mecanismo de formação e aplicações potenciais dessas sílicas mesoporosas. Após esta descoberta, STUCKY e colaboradores (HUO et al., 1994a e b; CIESLA et al., 1994) demonstraram que o método podia ser estendido para a síntese de materiais mesoestruturados, diferentes da sílica. No ano de 1998, STUCKY e colaboradores desenvolveram trabalhos empregando uma nova abordagem de síntese através do uso de novos agentes direcionadores de estruturas (moldes), ou seja, surfatantes de poli(óxido de etileno), alquilenos não iônicos e copolímeros bloco de poli(óxidos de alquilenos). Esses surfatantes são normalmente utilizados como emulsificantes, antiespumantes, aditivos para tintas, espessantes, solventes, agentes de limpeza, lubrificantes, demolhantes, produtos para indústrias farmacêuticas, carbo e petroquímicas e para aplicações domésticas. Apresentam excelentes propriedades de estabilidade interfacial, são de baixo custo, atóxicos, biodegradáveis e podem ser reciclados. Na síntese de materiais compósitos, copolímeros bloco não iônicos são uma interessante classe de agentes direcionadores de estruturas com características de auto-organização, levando

a estruturas satisfatórias. Essa classe de moldes possui a vantagem de que suas propriedades de auto-organização são facilmente ajustáveis, através da composição do solvente, massa molecular ou arquitetura do copolímero. Também permitem o preparo de soluções que apresentam características estruturais amplas, além daquelas possíveis com surfatantes de baixo peso molecular. A nova família de sílica mesoporosa altamente ordenada, sintetizada através do uso de surfatantes oligoméricos de poli(óxidos de etileno) (PEO), alquilenos não iônicos e copolímeros bloco em meio ácido, foi identificada como estrutura cúbica (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal (SBA-15) e cúbica em forma de gaiola SBA-16 (ZHAO et al., 1998a e b), com tamanhos de poros na faixa de 5 a 30 nm. Essas mesoestruturas com alta ordenação apresentam paredes mais espessas e são hidrotérmica e termicamente estáveis. Surfatantes desse tipo, copolímeros tribloco, também possibilitam a síntese de estruturas de óxidos metálicos com poros largos, tais como: TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , WO_3 , HfO_2 , e óxidos mistos $SiAlO_3$, Al_2TiO_y , $ZrTiO_y$, $SiTiO_y$, ZrW_2O_y . (YANG et al., 1999) Entre as estruturas apresentadas, as mesoporosas cúbicas 3D, tais como: MCM-48, SBA-1 e SBA-16 devido à morfologia apresentam vantagens quando comparadas com as estruturas mesoporosas hexagonais com canais unidimensionais. Entretanto estas estruturas são sintetizadas somente sob condições restritas. O SBA-16 calcinado, sintetizado com o copolímero tribloco (PEO-PPO-PEO), entre as estruturas de sílica cúbicas, é aquele que apresenta o maior tamanho de poro (5,4 nm) mas, só pode ser sintetizado com grandes segmentos PEO anfífilos de copolímeros bloco, tal como o F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$) em uma estreita faixa de composição da reação. A pequena diferença de hidrofobicidade entre os segmentos PEO e PPO, à temperatura ambiente, pode ser uma das razões

que limita o tamanho do poro. Em 2000 YU et al., utilizando um copolímero tribloco com seguimento PBO mais hidrofóbico, contido no copolímero tribloco PEO-PBO-PEO, como agente direcionador de estrutura produziu, em condições ácidas, uma estrutura cúbica altamente ordenada em forma de gaiola, hidrotérmicamente estável com tamanho de poro de 12 nm e denominada sílica FDU-1. Esta nova estrutura pode ser de grande valor na eletroquímica, catálise e separação de grandes moléculas (YANG et al., 1999; YU et al., 2000 e 2001).

2.2. Síntese e Mecanismos de Formação

Há várias propostas de modelos para esclarecer a formação de materiais mesoporosos, fornecendo base para o estabelecimento de várias rotas de síntese. Estes modelos, inicialmente, foram propostos a partir das soluções de surfatantes para a orientação da formação das estruturas dos precursores inorgânicos solubilizados (LAWRENCE, 1994). Semelhantes às sínteses das zeólitas, moléculas orgânicas (surfatantes) funcionam como moldes para formar um material compósito orgânico-inorgânico ordenado (Figura 1) e através da calcinação, o surfatante é removido, restando a estrutura porosa de sílica.

Ao contrário das zeólitas, os moldes não são moléculas orgânicas simples, isto é, esses surfatantes são moléculas grandes, compostas de uma cauda longa hidrofóbica e um grupo cabeça hidrofílico em uma mesma molécula, que se auto-agrega de modo a minimizar o contato entre as pontas incompatíveis. A maneira como o precursor inorgânico interage com o surfatante é um assunto no qual os modelos divergem quanto à formação e às classes de materiais mesoporosos. Isto é visto como uma diferença significativa entre as várias rotas de síntese.

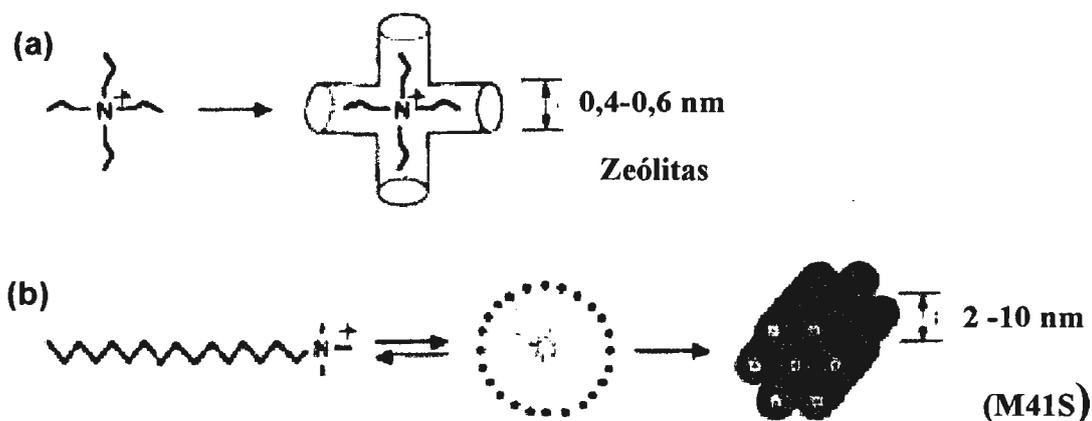


Figura 1: Agentes direcionadores de estruturas (a) surfatante de cadeia curta para formação de peneiras moleculares microporosas; (b) surfatante de cadeia longa para formação de peneiras moleculares mesoporosas

A família original de peneiras moleculares mesoporosas M41S foi sintetizada, de maneira geral, pela combinação de quantidades apropriadas de uma fonte de sílica (TEOS), um surfatante (haleto de alquil trimetilamônio), uma base (TMAOH) e água. A mistura foi aquecida a temperaturas superiores a 100°C de 24 a 144 h, resultando num precipitado. O produto obtido foi filtrado, lavado com água e seco ao ar. Em seguida, foi calcinado a 540°C sob atmosfera dinâmica de N_2/ar para eliminação do surfatante, sem comprometer a integridade dos poros, obtendo assim o material mesoporoso. Um mecanismo do tipo molde cristal-líquido (LCT) foi proposto pelos pesquisadores da Móbil (KRESGE et al., 1992a; BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992b), baseado na similaridade entre as agregações cristal-líquido de surfatantes (fases liotrópicas) e formação dos materiais da família M41S. As características comuns foram de mesoestruturas que dependiam do comprimento da cadeia do hidrocarboneto do grupo pertencente à cauda do surfatante (BECK et al., 1994); da variação da concentração do molde; da temperatura e influência dos agentes dilatadores

orgânicos. Num sistema binário simples de água-surfatante, as moléculas do surfatante se auto-organizam de acordo com o aumento da concentração, conforme é mostrado na Figura 2. Em baixas concentrações, elas existem energeticamente como monomoléculas. Com o aumento da concentração, auto-agregam-se para formarem micelas, diminuindo a entropia do sistema. A concentração limite em que agregados de moléculas formam micelas isotrópicas é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Prosseguindo com o aumento da concentração, surgem arranjos cilíndricos e/ou esféricos produzindo as fases hexagonais. A fase cúbica consiste de cadeias entrelaçadas de agregados em forma de cilindros. A etapa seguinte do processo é denominada de coalescência do adjacente, em que cilindros paralelos produzem a fase lamelar.

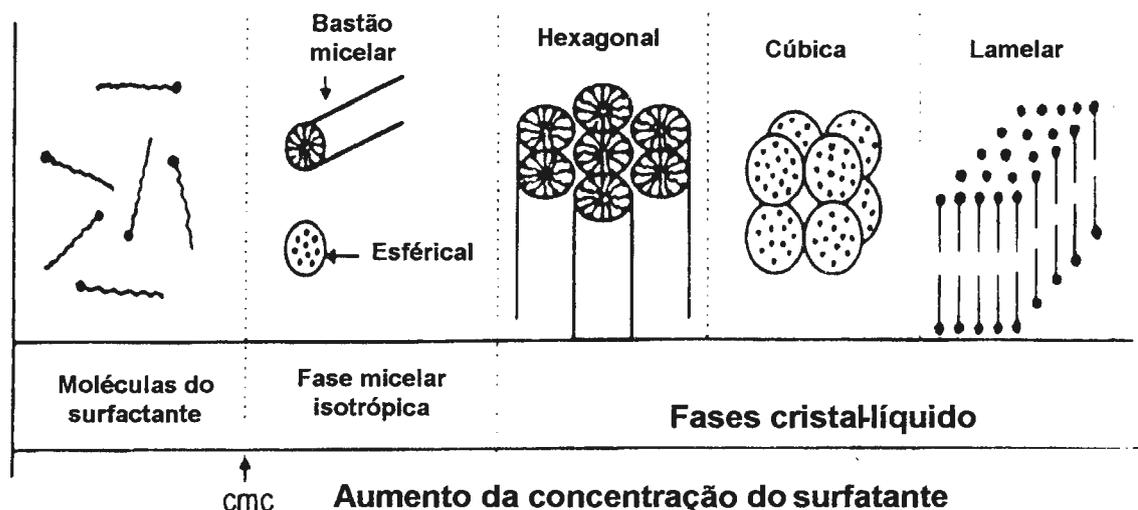


Figura 2: Seqüência de fases de um sistema binário surfatante-água.

Para o MCM-41 de estrutura hexagonal e material representativo da família M41S, dois caminhos mecanísticos (Figura 3) foram propostos pelos pesquisadores da Mobil (KRESGE et al., 1992a; BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992b). O primeiro é aquele em que as moléculas do surfatante sofrem uma

auto-agregação formando a fase cristal-líquido e atua como molde. As espécies silicatos adicionadas polimerizam formando uma camada rígida ao redor das partes hidrofílicas dos agregados surfatantes. No segundo caminho proposto, as espécies silicato adicionadas à mistura de reação influenciam a ordenação das micelas isotrópicas e desenvolvem uma função mais ativa em direcionar a formação da mesofase orgânica-inorgânica através do balanço das cargas com os íons surfatantes, como por exemplo, na formação da fase hexagonal. Em vista disso, a estrutura e a morfologia da mesofase formada são direcionadas pela existência das micelas cristal-líquido e/ou das mesofases. Essas propostas mecanísticas surgiram a partir da impressionante semelhança entre a morfologia dos silicatos da família M41S e as conhecidas fases cristal-líquido de surfatantes de cadeia longa em soluções aquosas.

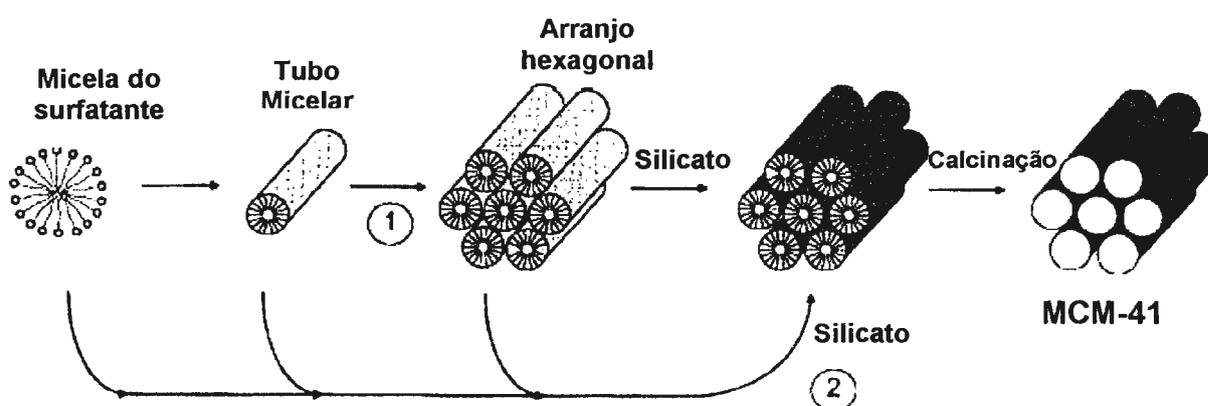


Figura 3. Dois caminhos mecanísticos possíveis de formação do MCM-41(Beck et al, 1992).

Além disso, o bem sucedido uso de dilatadores orgânicos que permite produzir estruturas com poros mais largos, também é indicativo da ocorrência de uma química micelar. Estudos posteriores desenvolvidos pelo mesmo grupo (BECK et al.,1994; VARTULLI et al., 1994a e b) e outros (HUO et al.,1994;CHENG et al.,1995), forneceram amplas evidências que não é

necessária a pré-existência da fase cristal-líquido para a formação dos silicatos M41S. Algumas das razões são: a) é possível fazer qualquer uma das três fases previamente mencionadas, variando apenas as quantidades da fonte de sílica, sem alterar mais nada; b) materiais mesoporosos podem ser feitos na presença de concentrações de surfatantes bem abaixo da concentração necessária para formar a fase cristal-líquido e mesmo abaixo da concentração micelar crítica; c) Silicatos MCM-41 podem ser sintetizados na presença de surfatantes de cadeias curtas, tal como $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3OH$, que não forma cilindros micelares em água; d) os silicatos MCM-41 e MCM-48 podem ser formados a temperaturas acima de $70^\circ C$ em que os cilindros micelares não são estáveis. Uma das contribuições mais importantes para a elucidação do mecanismo de formação dos silicatos mesoporosos modelados por surfatantes foi dada por STUCKY et al. (HUO et al., 1994; CIESLA et al., 1994; MONNIER et al., 1993; FIROUZI et al., 1995; FIROUZE et al., 1997). Eles propuseram o chamado mecanismo *Templating* cooperativo (esquemáticamente mostrado na Figura 4), usando um surfatante catiônico (S^+) sob condições nas quais as espécies inorgânicas são de natureza aniônica (I^-). Antes da adição do silicato, o surfatante apresenta um equilíbrio entre as micelas esféricas e/ou cilíndricas e as moléculas simples.

Quando se adiciona a fonte de sílica, as espécies de silicatos multicarregadas deslocam os contra íons dos surfatantes para formar pares iônicos orgânico-inorgânicos que inicialmente se auto-organizam dentro de uma mesofase silicatrópica seguida pelo *cross-linking* da sílica. A natureza da mesofase é controlada pela interação multidentada via empacotamento denso da interface. Além disso, um processo de organização cooperativa não é limitada aos pares iônicos formados entre surfatantes catiônicos (S^+) e as

espécies inorgânicas aniônicas (I^-), mas pode ser generalizado para incluir outros três caminhos (YANG et al., 1999; YU et al., 2000). O caminho ST^+ envolve a organização de uma espécie inorgânica catiônica e um surfatante aniônico. As duas rotas restantes envolvem interações entre surfatantes e íons inorgânicos com cargas similares aos da mediação de pequenos íons com cargas opostas. Esses caminhos são referidos como S^+XI^- ($X = Cl^-, Br^-$) e S^-

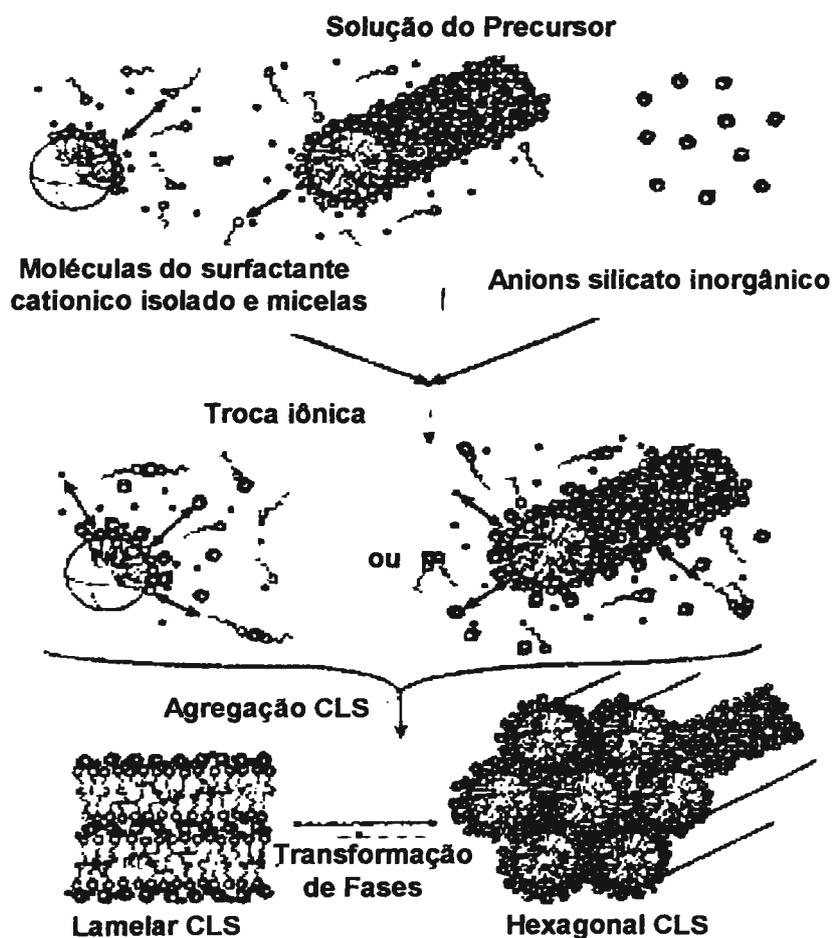


Figura 4. Mecanismo Templating cooperativo (FIROUZI et al., 1995).

M^+I^- ($M^+ = Na^+, K^+$). As sínteses que ilustram esses caminhos foram relatadas por STUCKY et al. (HUO et al., 1994; CIESLA et al., 1994). Além desses mecanismos baseados em interações eletrostáticas, PINNAVAIA et al. (TANNEV et al., 1995a e b; TANNEV et al., 1996; BAGSHAW et al., 1995)

introduziram os mecanismos de *Templating* neutro (S^0I^0) e não iônica (N^0I^0) para preparar silicatos com mesoporos cilíndricos denominados HMS e MSU-n, respectivamente. No primeiro caso, eles mostraram que sílicas mesoporosas podiam ser preparadas a partir de um grupo cabeça de uma alquilamina (S^0) e TEOS hidroxilado (I^0). Como pode ser visto na Figura 5, a espécie neutra formada pela hidrólise parcial do TEOS interage com o grupo cabeça do surfatante via ligação de hidrogênio. O complexo orgânico-inorgânico obtido pode ser considerado como uma espécie anfifílica com um grupo cabeça volumoso. A ocorrência de um grupo cabeça volumoso aumenta a probabilidade para a formação de micelas similares a cilindros com uma tendência natural de se auto-organizar a partir de um empacotamento hexagonal, seguido pela condensação de grupos silanóis e formação de paredes rígidas de sílica. Porém, os materiais obtidos apresentam falta de ordenação dos poros de longo alcance e têm uma quantidade de microporosidade interpartículas mais alta, por causa da ausência dos efeitos de longo alcance das interações eletrostáticas, que controlariam o empacotamento dos cilindros micelares.

Esta rota de síntese de *Templating* neutra produziu silicatos mesoporosos com paredes mais espessas e estabilidade térmica mais alta comparada aos silicatos derivados da rota LCT (NEWALKAR et al.,2001). A estruturação do silicato na mesofase resultante era eletricamente neutra, de modo que os surfatantes podiam ser removidos por extração com solvente. Na outra rota de síntese, por ligação de hidrogênio, eles usaram copolímeros bloco com grupo cabeça de poli (óxido de etileno). Devido ao comprimento do grupo cabeça e do grupo cauda, poder-se-iam ajustar poros tão grandes quanto 5,4 nm, sem a necessidade da utilização de agentes dilatadores.

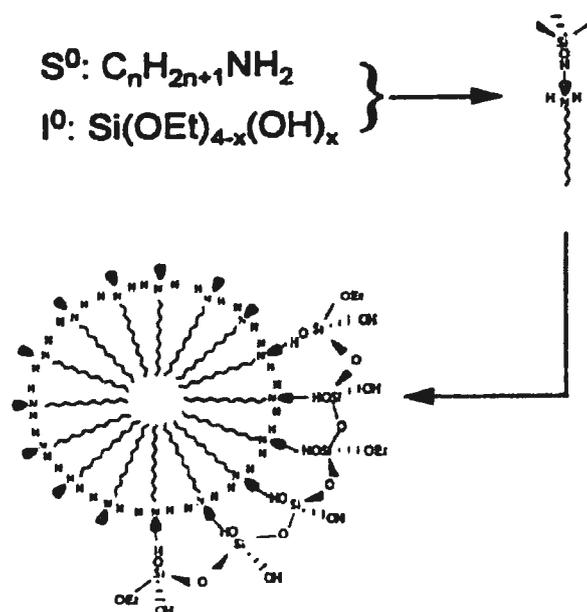


Figura 5. Mecanismo de molde neutro (Tannev et al.,1995b).

STUCKY et al. (HUO et al.,1996; ZHAO et al.,1998; SCHMIDT-WINKEL et al.,1999) a partir da rota de síntese *templating* neutro, sintetizaram estruturas mesoporosas usando copolímeros bloco em meio fortemente ácido. Na solubilização de copolímeros bloco em meio aquoso ocorre a associação de moléculas de água com os agrupamentos óxido de alquilenos via ligação de hidrogênio (curto alcance), porém, em meio fortemente ácido, os íons H^+ , ao invés da água, associar-se-ão aos átomos de oxigênio do alquilenos, e assim aumentam as interações eletrostáticas de longo alcance para o processo de co-agregação. Como esses materiais são agregados sob condições fortemente ácidas, ocorrem interações, mediadas pelo contra-íon, do tipo $(N^0H^+)(X^-)$, em que X^- é o contra íon (Cl^-) e I^+ é o ácido silícico protonado, derivado de um reagente alcoóxido de silício. Quando o *template* é mudado, as interações entre o surfactante (S) e o componente inorgânico (I) são modificadas (S^+I^-, S^+X^-

I^+ , S^0I^0 , ST^+); as propriedades dos materiais resultantes são afetadas, tais como a química da parede do poro, concentração de silanol na superfície, estabilidade térmica e hidrotérmica e tamanho do poro. As investigações meticolosas sobre os mecanismos de síntese do conjunto destes materiais mostraram como: temperatura, pH, precursores, aditivos, surfactantes e concentração dos reagentes, certamente afetam a química de interface na mistura de reação e, portanto, a natureza físico-química dos produtos. Muitos mecanismos de síntese foram propostos a partir de um grande número de técnicas de caracterização e várias rotas de síntese (BECK et al.,1992; HUO et al.,1994b, TANNEV et al.,1995a). Um dos mais recentes avanços foram às sínteses de materiais mesoporosos assistidas por microondas (NEWALKAR et al.,2001a e b; YAO et al.,2001; NEWALKAR et al.,2002; KOMARNENI et al.,2003). Além disso, cientistas têm conseguido sintetizar filmes finos de sílica mesoporosa (YANG et al.,1996), esferas(HUO et al., 1997a), fibras(HUO et al., 1997b), e monolitos(ANDERSSON et al.,1997) utilizando técnicas sol-gel e química das emulsões (VELEV et al.,1997; SCHSCHT et al.,1996; OGAWA et al., 1996). Trabalhos recentes têm descrito a utilização de fontes de sílica de menor custo, tal como o silicato de sódio para obtenção de estruturas cúbicas altamente ordenadas (KIM e STUCKY,2000; MATOS et al.,2002), o ajuste dos tamanhos de poros por tratamento térmico (Kruk et al.,2002) e a melhor definição quanto à estrutura da sílica mesoporosa ordenada em forma de gaiola FDU-1. Este material, inicialmente, foi caracterizado como uma estrutura cúbica $Im3m$ (YU et al., 2000; YU et al.,2001) e depois, através de técnicas mais apuradas, foi caracterizado como estrutura cúbica $fm3m$ (MATOS et al.,2003).

2.3. Microondas

Não se pode simplesmente olhar o aquecimento por microondas como uma alternativa equivalente aos sistemas de aquecimento convencionais, os potenciais de interesse das sínteses convencionais são limitados. Contudo, a entrada da energia das microondas dentro de uma mistura de reação é completamente diferente do aquecimento convencional. As microondas podem aquecer uma mistura de reação de forma muito rápida, direta, uniforme e sem problema algum de transferência de calor através das paredes do frasco. Há várias possibilidades para efeitos seletivos, mas suas limitações precisam ser mais bem entendidas (CUNDY, 1998)

2.3.1. A Natureza do aquecimento por microondas

Microondas são radiações eletromagnéticas, com um λ na faixa de 1 mm até 1 m e ν na faixa de 0,3 até 300 GHz. A maior parte do espectro das microondas é usada para propósitos de comunicação e somente uma estreita faixa deste, entre 900 MHz e 2,45 GHz é aplicada para aquecimento (RAO et al., 1999). As microondas são produzidas por magnétrons, que são constituídos principalmente por diodos termiônicos com os cátodos aquecidos atuando como fonte de elétrons (MEEK et al., 1985). O efeito do aquecimento por radiação microondas ocorre através de processos de perda dielétrica (MINGOS e BAGHURST, 1991).

A interação dos materiais dielétricos com as microondas leva ao que, geralmente, é descrito como aquecimento dielétrico (GABRIEL et al., 1998). Dipolos elétricos presentes em tais materiais respondem pelo campo elétrico aplicado por microondas. A reorientação dinâmica dos dipolos no campo alternado aplicado é significativa para o aquecimento por microondas. Nos

líquidos nos quais a rotação dos dipolos ocorre livremente, a frequência rotacional dos dipolos determina a dissipação da energia originária do campo aplicado (RAO et al., 1999). O dielétrico torna-se polarizado e também se carrega no meio alvo, podendo migrar, conduzindo aos resultados tão esperados. Um efeito do aquecimento surge como um retardamento da fase causada pela incapacidade de se induzir mudanças seguidas de reversões rápidas do campo elétrico e também em regiões que podem ocorrer condução, geração de calor ôhmica (resistência).

A polarização dielétrica pode estar relacionada ao volume de dipolos ou a um acúmulo de cargas na interface (Efeito de Maxwell-Wagner). Sólidos ou líquidos altamente condutivos, líquidos polares e algumas suspensões ou materiais multifásicos estariam, portanto, exibindo uma grande perda dielétrica. Hidrocarbonetos e solventes pouco polares, como o tetracloreto de carbono, devem apresentar pequeno efeito de aquecimento. O efeito de aquecimento total para um dado meio depende da constante dielétrica (ξ'), da perda dielétrica (ξ''), da condutividade, da temperatura e da frequência do campo aplicado (CUNDY et al., 1998).

2.3.2. Equipamentos de laboratório

De maneira geral, dois tipos de equipamentos (Figura 6) de aquecimento por microondas são usados para a sínteses de materiais. Equipamentos especiais, com características específicas, foram construídos por alguns grupos de pesquisa independentes (Mingos et al., 1991; Svidov et al., 1997). Mais comumente são empregados fornos *multimode* (Distribuição do campo elétrico não-uniforme), em alguns casos, um forno de microondas doméstico; e, em

outros, uma unidade construída especificamente para ser usada em laboratórios.

O primeiro deles tem a vantagem de ser de menor custo, mas tem pouca flexibilidade no controle e monitoramento das reações. O segundo, mais caro, é feito sob medida e possui grandes facilidades para programação, permite agitação das misturas de reação e monitoramento contínuo da temperatura e pressão. Esses fornos de microondas podem acomodar muitas amostras (até 12 x 100 cm³) e normalmente operam a 2,45 GHz. Um outro tipo de forno utilizado em sínteses por microondas é um dispositivo de modelo simples no qual a energia da microonda é canalizada (até certo ponto focalizada) dentro de um reator, com capacidade de 1 a 2 cm³, através de guias de onda e que pode ser usado em diferentes faixas de frequência. Os frascos de reação dos equipamentos são feitos de um material transparente a microondas nas frequências de operação, como por exemplo, vidros borossilicatos, PTFE (para vasos de pressão) ou polímeros especiais ou compósitos.

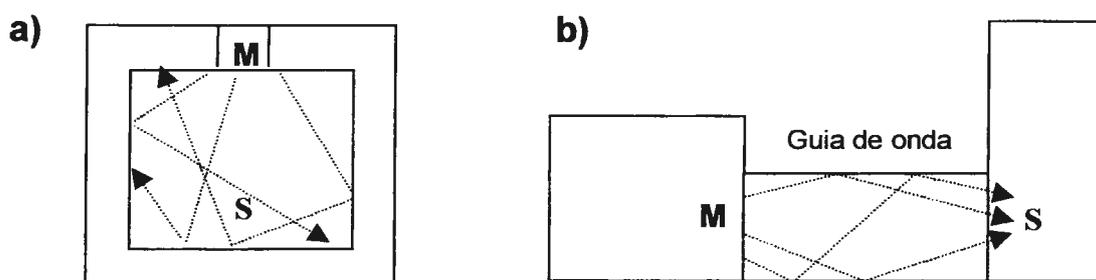


Figura 6. Tipos de Fornos de microondas para laboratório. (a) *multimode*, (b) *monomode*

O controle da temperatura é um enorme problema nas sínteses por microondas. Para fornos de microondas, são usados placas, termopares ou

dispositivos de fibra óptica. Para os tipos *multimode*, estão incluídas técnicas adicionais como pirometria óptica e medidas das diferenças de temperatura de um fluxo gasoso.(Cundy et. al., 1998)

2.3.3. Efeitos das microondas

Muito se tem escrito sobre o especial (não térmico) “efeito da microonda”, particularmente que tem demonstrado rápidos processos de reação comparado àqueles sob condições convencionais na mesma temperatura. Contudo, já se sabe que muitos destes primeiros resultados foram obtidos através de protótipos experimentais (Whittaker e Mingos, 1994; Berlan, 1995; Strauss e Trainor, 1995; Chemat et al., 1998); em geral é desejável um sistema de controle de temperatura em meio homogêneo. Além disso, a energia conduzida por microondas na frequência usual de 2,45 GHz (ca 1 J mol^{-1}) é muito pequena para fazer alguma mudança significativa na ativação molecular direta (tal como ocorre em fotoquímica). Todavia, com a entrada da radiação microonda, seus benefícios são assim relacionados:

- 1) Podem ser atingidas razões de aquecimento muito altas , mesmo para grandes quantidades de amostras ($1\text{-}2^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ para 100 g de amostra em fornos de microondas de laboratórios; dispositivos de modelo único podem aumentar em dez vezes esta razão de aquecimento para pequenas massas).
- 2) Pode ser atingido um volume considerável de aquecimento. Operando na pressão atmosférica, o corpo de um líquido em ebulição pode estar de $10\text{-}30^{\circ}\text{C}$ superior à temperatura de ebulição convencional (em que a superfície atingiu a pressão máxima de vapor e o líquido o seu ponto ebulição). Em sistemas não homogêneos, pode haver um efeito significativo no aquecimento devido a variações no dielétrico e a presença de regiões na interface, que neste caso é

possível existirem algumas regiões mais quentes que outras, em macro ou micro escala. Em larga escala, esta situação é reflexo de um aquecimento muito rápido. Assim, em um experimento no qual dois líquidos imiscíveis são aquecidos por microondas, a água, que fica na camada superior, pode ser mantida a 110°C enquanto o clorofórmio, que está na camada inferior, permanece a uma temperatura de aproximadamente 50°C. (Raner et al., 1995)

O primeiro e segundo fatores são relatados em muitos artigos, ressaltando-se a quais desses fatores são atribuídos os efeitos da microonda, em que há uma combinação de aquecimento a 30°C acima do ponto de ebulição (superaquecimento) e pode produzir uma redução no tempo de reação de 10%-50%-dobrar, baseado puramente em observações diretas. (Mingos, 1994)

2.3.4. Seletividade

Há pelo menos dois mecanismos cujos efeitos genuínos de seletividade podem ser produzidos em reações assistidas por microondas. Em primeiro lugar, a obtenção de uma rápida razão de aquecimento pode fornecer um caminho de reação mais favorável para a rota desejada. STUERGA et al em 1993 registraram um efeito de seletividade na sulfonação do naftaleno, quando a razão de 2 isômeros pôde ser mudada de aproximadamente 55:45 para 95:5 como uma função da razão de aquecimento. O efeito depende da cinética de duas reações reversíveis competindo com um reagente comum. Usando um modelo cinético tipo Arrhenius e dependendo da escolha dos parâmetros de reação, duas situações são previstas. O resultado encontrado na prática está muito próximo ao primeiro destes modelos e é apresentado esquematicamente na Figura 7. Como a razão de aquecimento é aumentada, a razão do produto de reação P_1/P_2 também aumenta. O segundo modelo previsto, no qual as linhas

se cruzam (inversão), assim que P_1/P_2 é diminuída a baixas razões de aquecimento e aumentada a altas razões de aquecimento, ainda não foi observado experimentalmente. Tal resultado diretamente da seletividade para perfis de temperatura de reação, não deve depender do método de aquecimento. De qualquer modo, uma rampa de aquecimento adequada (razões de aquecimento extremamente altas) não pode ser conseguida por métodos convencionais de aquecimento, tanto que somente experimentos de microondas apresentam este efeito.

A segunda fonte potencial de seletividade está na possibilidade do aquecimento diferencial, pois há uma pequena possibilidade de que seus efeitos sejam observados na síntese das zeólitas (POCHEM et al., 1990), na modificação de zeólitas (CHEN et al., 1997) em que o meio não é homogêneo e dificulta a formação de uma fase sobre a outra conforme se observa nas reações orgânicas assistidas por microondas (KOOYMAN et al., 1996).

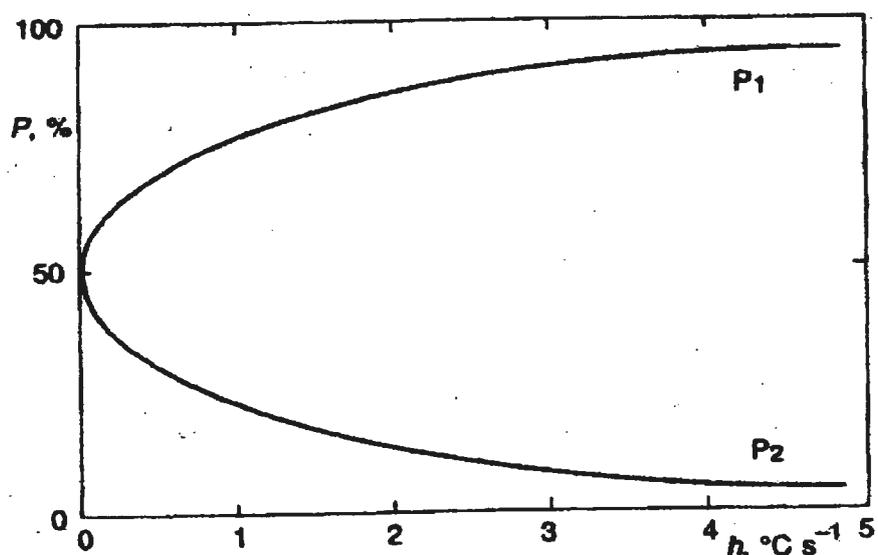


Figura 7. Distribuição de produtos isoméricos (P_1 e P_2) como uma função da razão de aquecimento β .

2.3.5. Síntese de materiais mesoporosos por microondas

A sílica mesoporosa da família M41S foi sintetizada em uma temperatura considerada ótima de 150°C pelo tempo de 1 h, e o material obtido apresentou boa estabilidade térmica. O benefício atribuído ao efeito do aquecimento por microondas foi o da aceleração da reação de condensação da estrutura do silicato (WU e BEIN, 1996).

SUN e colaboradores, em 1997, descreveram rotas para sínteses de Si,Al-MCM-41 em um forno de microondas com uma potência de 650 W por um período de tempo variando na faixa de 1 até 30 minutos (SUN et al., 1997). Outro artigo menciona o mecanismo de formação do MCM-41 sob aquecimento por microondas que foi estudado usando espectroscopia de fotoluminescência (PARK et al., 1998). Com o desenvolvimento de novos materiais mesoporosos, tal como o SBA-15 (ZHAO et al., 1998), que apresenta uma estabilidade térmica e hidrotérmica muito superior aos materiais da família M41S, no ano 2000, foi feita a primeira síntese por aquecimento em microondas deste material e bons resultados foram obtidos com um tempo de 15 minutos (NEWALKAR et al., 2000).

2.4. Principais técnicas de caracterização

2.4.1. Espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS)

A técnica de SAXS analisa o espalhamento a baixos ângulos com um valor mínimo, em geral, limitado pelas condições experimentais. Por isso, somente heterogeneidades da densidade eletrônica de dimensões coloidais podem ser observadas (dezenas a milhares de Å). Já, as flutuações da densidade eletrônica em nível das distâncias interatômicas não se observam na

região angular de interesse. A técnica de SAXS se limita ao estudo de pequenos ângulos, que correspondem a estruturas da ordem de 10 – 1000 Å no espaço direto e a difração de raios X a altos ângulos lida somente com estruturas de resolução atômica. O que se observa em SAXS é somente uma média da densidade eletrônica em um volume de dimensão da ordem de 10 Å. A técnica de SAXS fornece informações da estrutura numa escala grande, quando comparada com o comprimento de onda dos raios X. Experimentalmente, visualiza-se este tipo de espalhamento, quando feixes de raios X atravessam amostras constituídas por partículas coloidais de tamanho submicroscópicas, porém maior que o de átomos isolados. Este espalhamento foi primeiramente observado por KRISHINAMURTI e WARREN (GUINIER, 1955). No caso dos raios X, não são as partículas ou os poros os responsáveis pelo espalhamento mas os elétrons que compõem a matéria e da mesma forma que as ondas visíveis, os raios X são espalhados em fase (há uma mudança de fase em π radianos) na direção paralela do feixe incidente (espalhamento frontal) com a defasagem aumentando à medida que o ângulo cresce. A técnica de SAXS pode dar informações estruturais somente para partículas que se encontram dentro de certos limites. Se a partícula é grande demais, o espalhamento fica limitado a ângulos muito pequenos, às vezes inacessíveis experimentalmente e se for pequeno demais, da ordem do comprimento de onda, o espalhamento se produz a altos ângulos (Fisher, 2000).

2.4.2. Isotermas de adsorção

Técnica utilizada para determinação das propriedades texturais da amostra. A determinação experimental das isothermas de adsorção permite a determinação das propriedades texturais e pode se dar através de métodos

estáticos e dinâmicos. Para isso é necessário degaseificar a amostra, por aquecimento a baixas pressões. Nos métodos estáticos, admitem-se adsorver quantidades sucessivas da substância e um volume previamente removido por vácuo em que se encontra a amostra, determinando-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão. A quantidade adsorvida pode ser determinada gravimetricamente, usando uma balança analítica ou volumetricamente. Neste caso, o cálculo baseia-se na aplicação da equação dos gases ideais, uma vez conhecido o volume do sistema. A quantidade adsorvida pode ser expressa em diferentes unidades: mols, gramas, centímetros cúbicos nas condições normais de temperatura e pressão. Recomenda-se, no entanto, que a quantidade adsorvida seja expressa em mols por grama de amostra degaseificada (n^a). As isotermas são apresentadas sob forma gráfica, representando n^a em função da pressão relativa (P/P^0), em que P^0 é a pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura do ensaio, ou em função da pressão (P), quando a determinação é feita à temperatura superior à crítica. O exame de numerosos resultados experimentais permitiu classificar as isotermas de adsorção em seis tipos característicos, apresentados na Figura 8.

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfície externas relativamente pequenas (por exemplo, carvão ativo e peneiras moleculares). A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando $P/P^0 \rightarrow 1$, dependendo do volume de microporos. Esta isoterma representa também uma adsorção química, caso em que o valor limite corresponda à formação de uma monocamada adsorvida. Nas isotermas do tipo II e III, a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $P/P^0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorrem em

sólidos não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo IV e V correspondem, respectivamente, às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (2-50nm), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar.

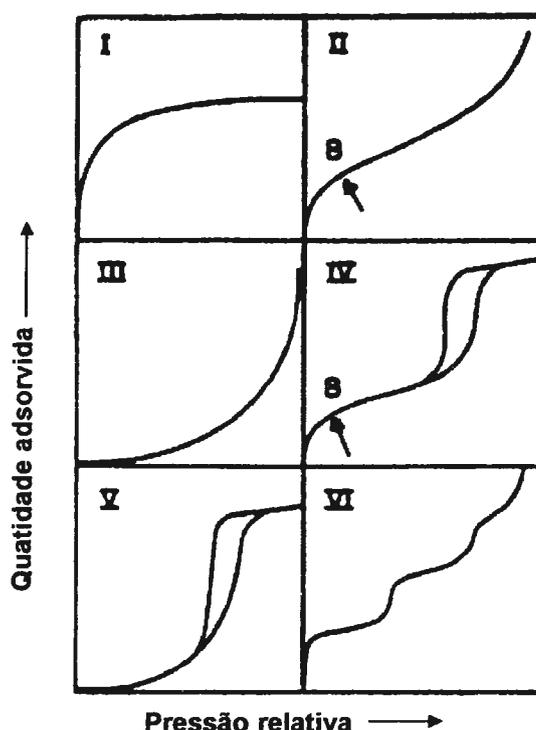


Figura 8. Tipos de isotermas de adsorção (SING et al., 1985).

A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondendo ao preenchimento completo dos capilares com adsorbato no estado líquido. A isoterma do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade de adsorção da monocamada em cada camada adsorvida. As isotermas III e V são pouco freqüentes. O fenômeno da histerese, nas isotermas de adsorção, está associado ao fenômeno da condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva de desadsorção, isto é, não há

reversibilidade, como indicado na figura 9 para as isotermas do tipo IV e V. As histereses são classificadas segundo a IUPAC em:

1) Histerese tipo H_1 , caracterizado por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo da ordenada (quantidade adsorvida). Normalmente, está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Daqui resulta uma estreita distribuição de tamanho de poros.

2) Histerese tipo H_2 , tipo de histerese em que só o ramo de dessorção é praticamente vertical. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a que corresponde uma distribuição de tamanhos e formato de poros bem definida. Por vezes associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação dos poros em forma de tinteiro.

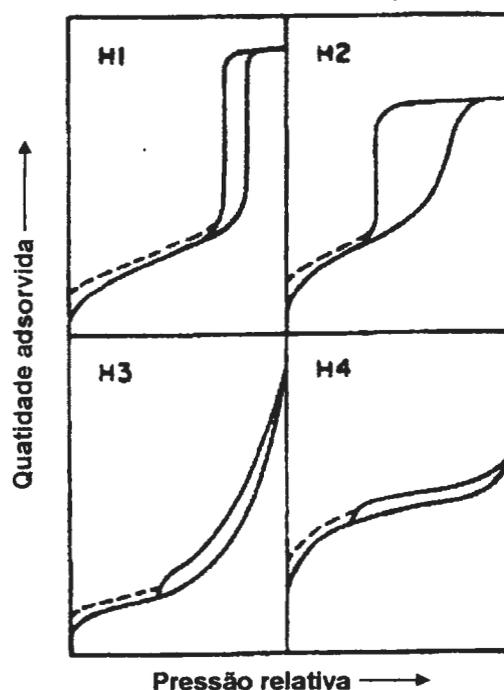


Figura 9. Tipos de *loops* de histerese (SING et, al., 1985).

3) Histerese tipo H_3 , caracterizado por dois ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical $P/P^0 = 1$. Está associado a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em formato de fenda.

4) Histerese tipo H_4 , caracteriza-se por dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abcissa. Este tipo também está associado a poros estreitos em forma de fenda; o aspecto da isoterma do tipo I indica a presença de microporos (Figura 9). Este fenómeno pode ser interpretado pela equação de Kelvin. (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1989).

2.4.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Um dos instrumentos para o estudo e análise de materiais é o microscópio eletrônico de transmissão (TEM). Neste é possível que a microestrutura seja analisada, em amostras suficientemente finas, para que o feixe de elétrons seja facilmente transmitido, sem grande perda de intensidade. A máxima espessura para que isso ocorra depende do número atômico Z do material. A maior energia do elétron gera uma melhor transmissão através da amostra e isto leva à construção de instrumentos com tensões aceleradoras na faixa de 100 kV a 3 MV. A parte mais importante do equipamento é a coluna, na qual o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra, onde a imagem é ampliada para ser observada na tela do computador ou ser registrada na chapa fotográfica. O vácuo da coluna deve atingir pressões da ordem de 10^{-5} milibar nas posições mais críticas (canhão e amostra) e, nos microscópios modernos, é controlado por um sistema pneumático de válvulas. Completam o equipamento um sistema de geração de alta tensão (100 ou 200 kV nos microscópios tradicionais) e os sistemas de alimentação e de controle de corrente nas diversas lentes eletromagnéticas e bobinas de alinhamento do

feixe. Um filamento (tungstênio ou hexaboreto de lantânio), o cilindro de Wehnelt e um ânodo compõem o canhão de elétrons que é a fonte de elétrons; com passagem de corrente no filamento e a aplicação de uma diferença de potencial entre o filamento e o ânodo fazem com que elétrons sejam “arrancados” do filamento e acelerados através do ânodo em um orifício na sua parte central. Este feixe de elétrons formado no canhão prossegue no interior da coluna sendo focalizado de tal forma que todo o feixe permanece centrado através de lentes convergentes até atingir o meio da coluna onde se posiciona a amostra a ser observada. O feixe de elétrons atinge a amostra onde vão ocorrer espalhamentos elásticos e inelásticos podendo-se conseqüentemente aplicar a lei de Bragg. Para que o feixe consiga atravessar a amostra é necessário que a referida região tenha uma espessura da ordem de 100 a 300 nm aproximadamente. O principal fenômeno que ocorre entre o feixe de elétrons (acelerados com energia desde 100 keV até 1 MeV, dependendo do equipamento disponível) e a amostra é a difração eletrônica. Uma parte deste feixe passará direto pela amostra (feixe transmitido) e outra vai sofrer espalhamento (feixe difratado). O conjunto destes feixes nos dará, após a interação com a amostra, uma imagem eletrônica. Após passarem por lentes eletromagnéticas, inicialmente, por lentes convergentes e em seguida, por uma lente objetiva em que os feixes são focalizados e vão dar origem à primeira imagem de dimensão muito reduzida, necessitando de um processo de aumento por outras lentes chamadas de lentes intermediárias e projetora, chegando a um anteparo, tela fluorescente, com um aumento final que pode atingir um milhão e meio de vezes. O poder de resolução do TEM atinge hoje valores na faixa de 0,2 nm e permite a observação, não apenas, de detalhes morfológicos da microestrutura, mas também, da estrutura cristalina dos materiais. Enquanto o

feixe incidente é formado e controlado pelo sistema de iluminação, o sistema de formação e projeção da imagem determina as trajetórias dos elétrons após sua passagem pela amostra. A função mais importante cabe à lente objetiva que, não apenas, gera uma primeira imagem, mas também, e simultaneamente, forma no seu plano focal, um diagrama de difração da amostra. A imagem que se observa no TEM nada mais é que uma reprodução fiel e ampliada da distribuição dos elétrons que deixam a amostra pela superfície interior. O contraste na imagem aumenta quando a objetiva bloqueia todos os elétrons espalhados ou difratados e permite a passagem apenas dos elétrons transmitidos, conhecidos como imagens em campo claro. Se a imagem for formada pelos elétrons difratados, tem-se uma imagem pouco clara, por isto chamada imagem em campo escuro. Pode-se ainda utilizar os elétrons espalhados ou difratados e transmitidos, gerando o chamado diagrama de difração. Outras consequências da interação elétron - amostra é a produção de raios X, fótons, elétrons com perda de parte da energia inicial (espalhamento inelástico), fons, etc. Todas podem trazer informações adicionais ligadas à identificação química dos elementos presentes na amostra, a chamada microanálise. As técnicas concernentes são EDS (espectroscopia eletrônica de raios-X por energia dispersiva), EELS (espectroscopia por perda de energia de elétrons), catodo luminescência, etc (WILLIAMS, D.B. & CARTER, C.B., 1996).

2.4.4. Aplicação das técnicas de caracterização

Os materiais da família M41S apresentam três estruturas bem definidas : MCM-41(estrutura hexagonal), MCM-48 (estrutura cúbica) e MCM-50 (estrutura lamelar instável). A caracterização precisa destas mesoestruturas exige o uso de três técnicas independentes (CIESLA et al., 1995): Difração de raios X a baixo ângulo (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e as análises das isotermas de adsorção. A Figura 10 apresenta as estruturas propostas e os difratogramas de raios X das três mesoestruturas. Para o MCM-48, o difratograma de raios X consiste de vários picos que podem ser atribuídos ao grupo espacial $Ia3d$. A estrutura pode ser pensada como duas redes entrelaçadas de gaiolas esféricas separadas por uma estrutura de silicato contínua. O MCM-50 contém uma estrutura lamelar na forma não calcinada; o difratograma de raios X consiste de vários picos a baixo ângulo indexado às reflexões $h00$ (VARTULLI et al., 1995).

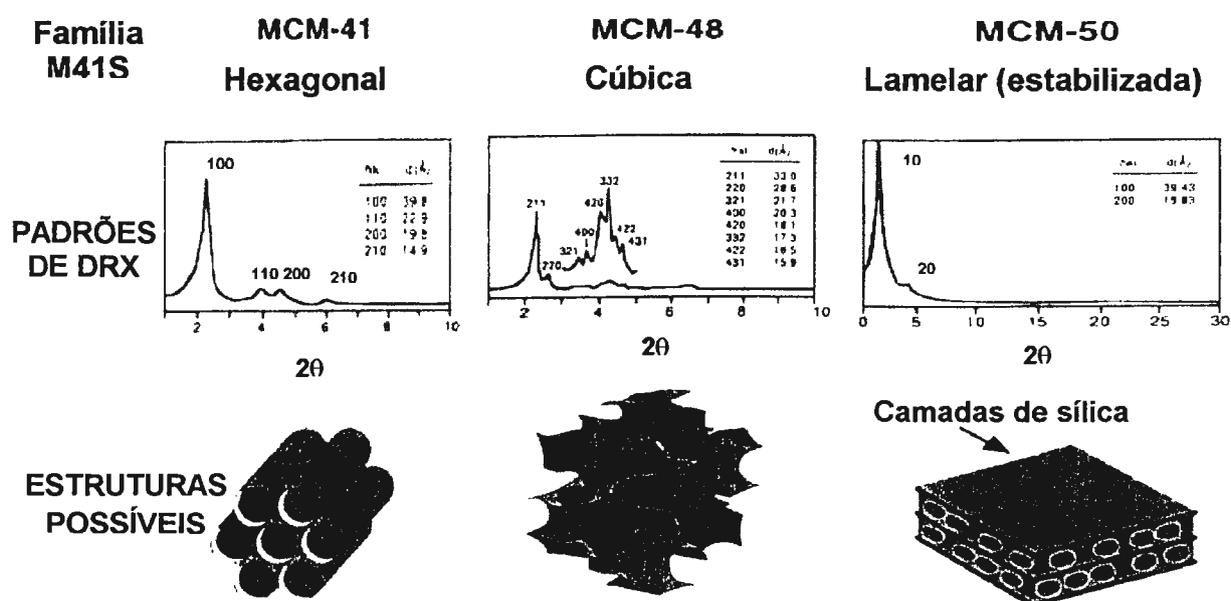


Figura 10. Difratogramas propostos para os materiais MCM-41, MCM-48 e MCM-50.

O MCM-41, material mais estudado da família M41S, tem uma estrutura com formato de favo de mel, resultante do empacotamento hexagonal de poros cilíndricos unidimensionais, sem interconecção. O difratograma de raios X do MCM-41 mostra, tipicamente, de três a cinco reflexões entre $2\theta = 0$ e 10° , embora amostras com mais reflexões já tenham sido relatadas (KHUSHALANI et al., 1996; EDLER e WHITE, 1997).

As reflexões são devido ao arranjo hexagonal ordenado dos tubos de sílica paralelos que podem ser indexados assumindo uma célula unitária hexagonal como (100), (110), (200), (210) e (300). Visto que os materiais não são cristalinos a nível atômico, nenhuma reflexão em ângulos mais altos é observada. Além disso, estas reflexões somente seriam muito fracas em qualquer caso, devido à forte diminuição do fator de estrutura a alto ângulo. Por meio da difração de raios X não é possível quantificar a pureza do material. Foram encontradas amostras com somente uma reflexão distinta e estas apresentavam quantidades significativas de MCM-41. KRUK et al. em 2000 propuseram a correlação de dados de difração de raios X, medidas de adsorção de N_2 e termogravimetria para determinação do conteúdo da fase lamelar em MCM-41.

Para elucidar a estrutura do poro do MCM-41 a microscopia eletrônica de transmissão é normalmente utilizada. A Figura 11 (CIESLA e SCHUTH, 1999) mostra uma imagem de TEM do arranjo hexagonal uniforme, tamanho de poros de 4 nm em uma amostra de MCM-41. Porém, a análise exata do tamanho dos poros e a espessura das paredes são muito difíceis e não é possível sem simulações adicionais. A adsorção de moléculas sonda tem sido largamente usada para determinar a área superficial e distribuição de tamanhos de poros (SCHMIDT et al., 1995). A isoterma de adsorção de nitrogênio para o MCM-41

com poros ao redor de 4 nm , que é do tipo IV pela classificação da IUPAC (GREGG e SING, 1995), mostra duas características distintas : uma etapa de condensação capilar abrupta à pressão relativa de 0,4 e nenhuma histeresi entre as linhas de adsorção e dessorção, Figura 12 (BRANTON et al.,1993). A adsorção em pressão relativa muito baixa, P/P^0 , é devida a adsorção de nitrogênio na monocamada das paredes dos mesoporos e não representa a presença de qualquer microporo (RAVIKOVITCH et al., 1997). Porém, no caso de materiais com poros maiores do que 4 nm (LLEWELLYN et al., 1994), surgem loops de histereses bem definidos do tipo H1(GREGG e SING, 1995). A presença e tamanho dos loops de histerese dependem do adsorbato (BRANTON et al.,1994), tamanho do poro (LLEWELLYN et al., 1994) e temperatura (RATHOUSKY et al., 1995) Para determinar as distribuições de tamanho de poros em poros cilíndricos, são conhecidos vários métodos baseados em considerações geométricas (KRUK et al., 1997) , termodinâmicas (GREGG e SING, 1995) e uma abordagem termodinâmica estatística (RAVIKOVITCH et al., 1995). O método tradicional para analisar as distribuições de tamanho de poros na faixa de mesoporos é o método Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET et al., 1951; KRUK et al., 1997), baseado na equação de Kelvin.

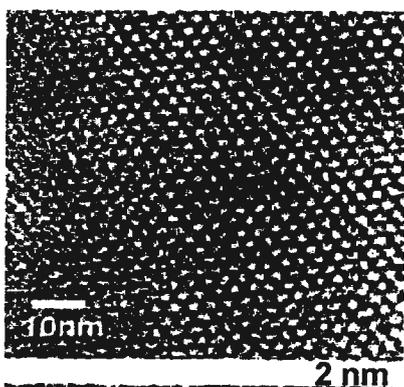


Figura 11: Micrografia eletrônica de transmissão do material MCM-41.

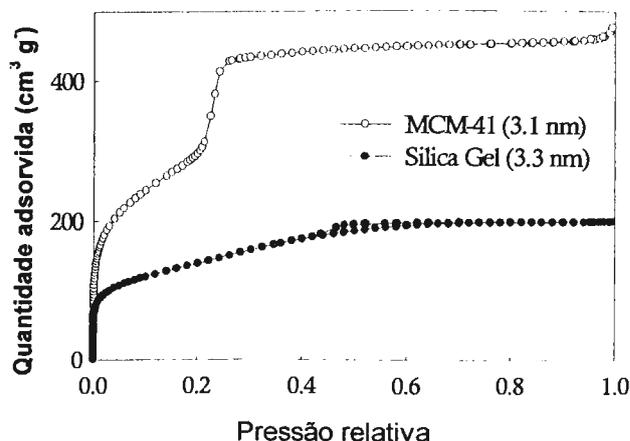


Figura 12: Isotermas de adsorção de N_2 para amostras de MCM-41 e sílica Gel.

CAPÍTULO III

3. Parte experimental

3.1. Materiais e métodos

3.1.1. Materiais

- Copolímero tribloco EO₃₉PO₄₇EO₃₉ [B50-6600 (Dow Chemicals) M=6800]
- Solução de HCl 2M, preparada a partir da solução a 37 % da Merck
- Tetraetil ortossilicato (TEOS) 98% da marca Aldrich
- Agitador mecânico da marca Fisatrom, modelo 713
- Haste de agitação de vidro
- Base de aquecimento e agitação magnética da marca Fisatrom, mod. 752A
- Barra de agitação magnética
- Copo Becker de 250 mL
- Bastão de vidro
- Termômetro digital da marca Sunbean
- Funil de Buchner de 70 mm de diâmetro da placa.
- Kitassato de 2000 mL
- Dessecador
- Trompa de vácuo
- Água destilada
- Papel filtro *Whatman* 41

- Forno tubular com resistência de Carbetto de Silício fabricado no Instituto de Física da USP
- Estufa da marca Fanem, modelo 306
- Forno de microondas da marca Questron Co, mod. Q Wave 3000 microwave digestion system
- Frasco tipo autoclave de *teflon* para sínteses em estufa
- Frasco de média pressão de *teflon* para fornos de microondas

3.1.2. Métodos

3.1.2.1. Procedimento de síntese por tratamento hidrotérmico em forno de microondas.

As amostras de SMO do tipo FDU-1 foram sintetizadas usando o copolímero tribloco $\text{EO}_{39}\text{BO}_{47}\text{EO}_{39}$ [B50-6600] como agente direcionador de estrutura em meio ácido. Em uma típica síntese (YU et al., 2000), 2 g do copolímero B50-6600 foram dissolvidos em 120 g de uma solução de ácido clorídrico 2M sob agitação mecânica e magnética. Após completa dissolução, foram adicionados 8,32 g de TEOS sob vigorosa agitação por um período de 24 h. O sólido obtido foi transferido para um recipiente fechado de Teflon de média pressão para microondas e levado para um forno de microondas por períodos de 15 min, 30 min, 60 min, 120 min e 180 min para cada rota de síntese. Os produtos foram isolados por filtração, lavados várias vezes com água destilada e secados à temperatura ambiente. O sólido resultante de cada uma das rotas, foi levado a um forno tubular e calcinado em atmosfera dinâmica de N_2 com uma vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 540°C , mantido em isoterma por 2 h, a atmosfera foi mudada para ar com vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantida por mais 4h. O material calcinado foi esfriado até a temperatura

ambiente, acondicionado e levado para um dessecador. O Diagrama da Figura 13 ilustra as etapas envolvidas.

3.1.2.2. Procedimento de síntese por tratamento hidrotérmico em estufa

As amostras de SMO tipo FDU-1 foram sintetizadas usando o copolímero tribloco $\text{EO}_{39}\text{BO}_{47}\text{EO}_{39}$ [B50-6600] como agente direcionador de estrutura em meio ácido. Em uma síntese típica (Yu et al., 2000), 2 g do copolímero B50-6600 foi dissolvido em 120 g de uma solução de ácido clorídrico 2M sob agitação mecânica e magnética. Após completa dissolução, foram adicionadas 8,32 g de TEOS sob vigorosa agitação por um período de 24 h. O sólido obtido foi transferido para um frasco de Teflon e levado para uma estufa à 100°C por 6 h (MATOS et al., 2002). O produto sólido obtido foi isolado por filtração, lavado várias vezes com água destilada e seco a temperatura ambiente. O sólido resultante foi levado a um forno tubular e calcinado em atmosfera dinâmica de N_2 com uma vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 540°C e foi mantido em isoterma por 2 h, na seqüência, a atmosfera foi mudada para ar com vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantida por mais 4h. O material calcinado foi esfriado até temp. ambiente, acondicionado em frasco de vidro e levado para um dessecador. O Diagrama da Figura 14 ilustra as etapas envolvidas.

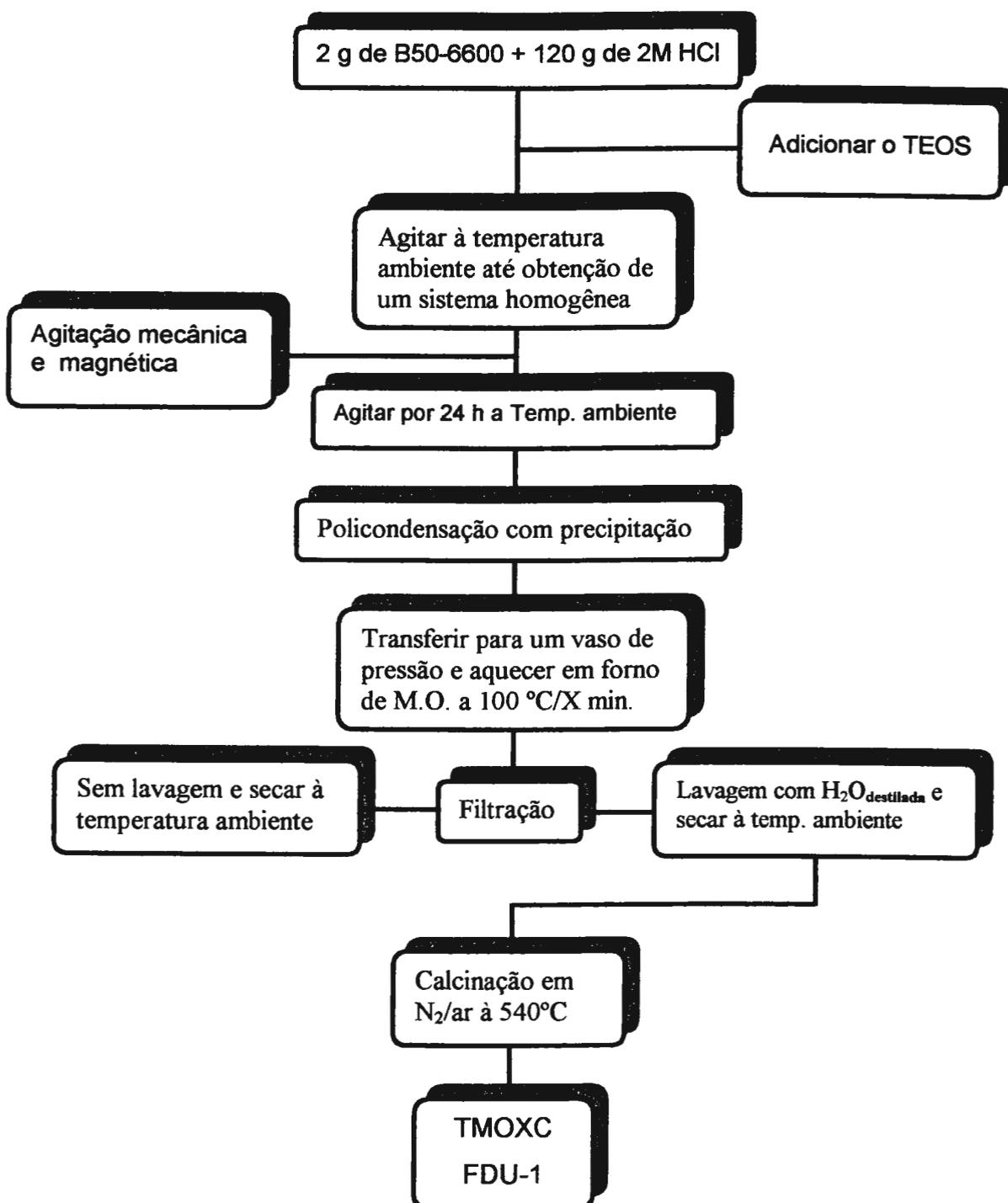


Figura 13: Diagrama de síntese da SMO do tipo FDU-1 por tratamento hidrotérmico em forno de microondas.

Obs: X= 15, 30, 45, 60, 120, e 180 minutos.

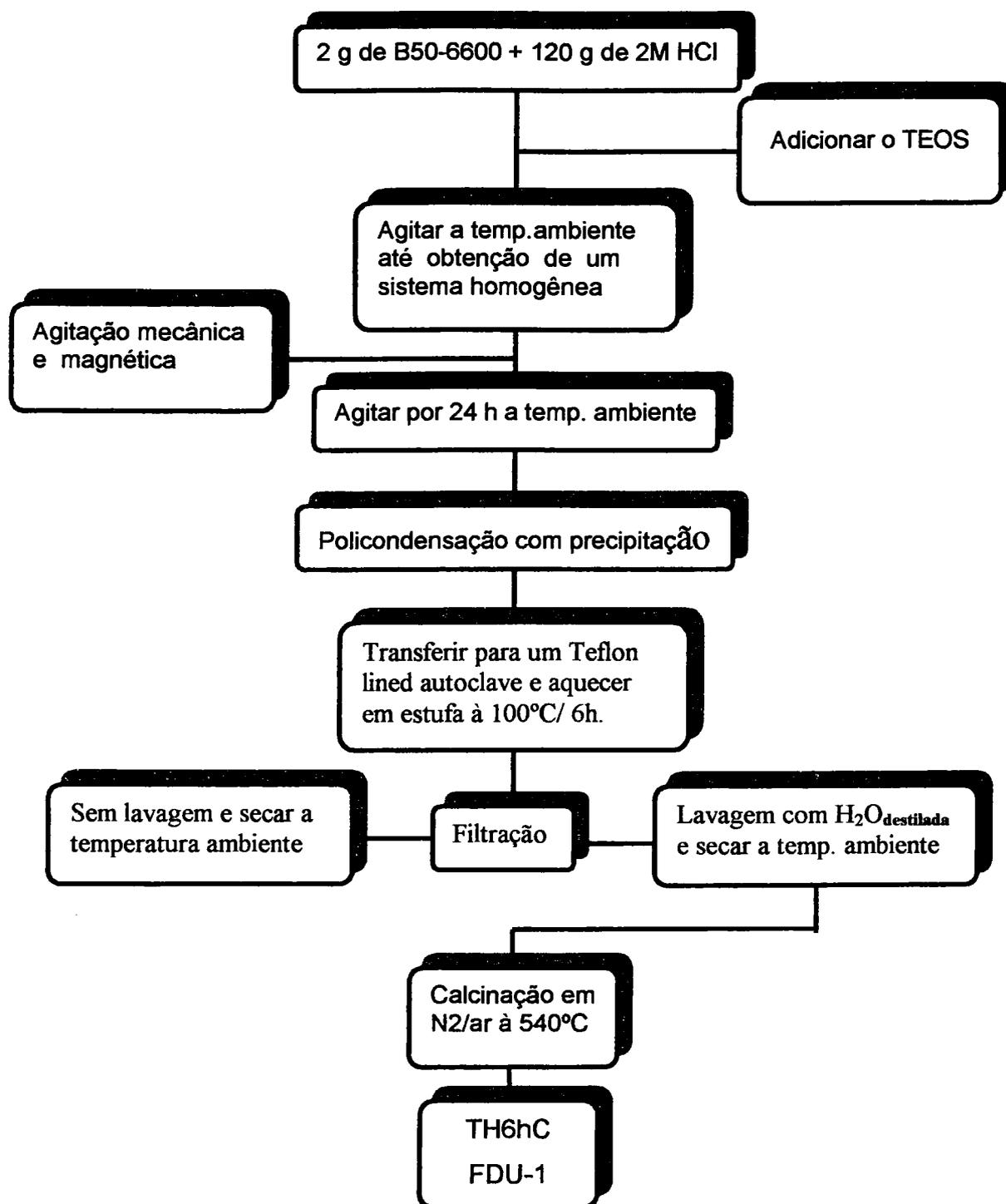


Figura 14: Diagrama de síntese da SMO do tipo FDU-1 por tratamento hidrotérmico em estufa convencional.

3.2. Caracterização

3.2.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada(TG/DTG)

As curvas TG foram obtidas em uma termobalança da marca Shimadzu modelo TGA-51, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razões de aquecimento de 5°C/min até 540°C; manteve-se, essa temperatura, em isoterma por 30 minutos e depois aquecida até 1200°C numa razão de aquecimento de 10°C/min, utilizando uma massa de amostra de aproximadamente 15 mg em cadinho de platina. Na temperatura de 400°C a atmosfera foi trocada para ar comprimido mantendo-se a mesma vazão. Para verificar a performance da TG, antes dos ensaios, fez-se uma curva em branco (ocorre um ganho de massa de aproximadamente 0,1 mg no conjunto estribo/cadinho, isoladamente, devendo ser subtraído da curva TG da amostra) e em seguida uma curva TG/DTG de uma amostra de oxalato de cálcio monohidratado conforme norma ASTM (E1582 – 93).

3.2.2. Análise Elementar (AE)

A determinação quantitativa de C e H nas estruturas, como sintetizadas nesse estudo, foram determinadas no Laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), utilizando o equipamento ELEMENTAL ANALYZER CHN, modelo 2400 da Perkin Elmer.

3.2.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras, antes e após calcinação, foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho da marca Nicolet, modelo Magna IR 550 série II na região de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando a metodologia da pastilha, obtida com aproximadamente 2% da amostra diluída em KBr.

3.2.4. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Os experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo foram obtidos em um gerador de raios X de anodo rotatório da marca Rigako, operando a 50kW, 200mA e utilizando uma radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$). As distâncias interplanares foram calculadas a partir da posição de máximo dos picos de difração. A faixa de vetores de onda utilizada foi $0,008 \text{ \AA}^{-1} < q < 35 \text{ \AA}^{-1}$. Foi empregado um caminho de vácuo entre a amostra e o detector, a detecção foi feita por 1 h em um detector de placa de imagem (*image plate*) para registrar o vetor de espalhamento $(4\pi\text{sen}\theta)/\lambda$, sendo "q" metade do ângulo de espalhamento. A geometria da linha e o foco do sistema foram obtidos por colimação em fenda. O espalhamento do suporte da amostra foi subtraído da medida de intensidade total. As amostras foram acondicionadas dentro de um tubo de quartzo de 1,5 mm de espessura.

3.3.5. Isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K

As medidas de adsorção de nitrogênio das amostras calcinadas foram realizadas utilizando um analisador de adsorção, marca Micromeritics, modelo

ASAP 2010 (Norcross, GA). Antes da realização das medidas as amostras são submetidas a degaseificação sob vácuo à temperatura de 473 K por 2 h. As isotermas de adsorção são medidas a 77 K, sobre um intervalo de pressão relativa de 10^{-6} a 0,995, usando nitrogênio com 99,998% de pureza. As áreas superficiais específicas foram avaliadas usando o método BET variando a pressão relativa (P/P^0) de 0,02 a 0,15 (SING et al., 1985). O volume total do poro é calculado da quantidade adsorvida para a pressão relativa de cerca de 0,99. O volume do poro primário (definido como uma soma de volumes de poros ordenados e complementares) e a área superficial externa foram avaliadas usando o método α_s plot (MATOS et al., 2002) A distribuição do tamanho de poros foi calculada pelo método BJH (BARRET et al., 1951).

CAPÍTULO IV

4. Resultados e Discussões

4.1. Aspectos gerais

Os materiais foram isolados como sólidos na forma de pó leve e muito fino. A coloração branca em todos os casos indicou que não houve degradação térmica do copolímero durante o tratamento hidrotérmico. Após tratamento hidrotérmico, o produto foi dividido em duas partes (parte A e parte B). A parte A foi filtrada e lavada várias vezes com água deionizada e em seguida submetida a secagem à temperatura ambiente. A parte B foi submetida a uma secagem direta sob pressão reduzida na temperatura de aproximadamente 60^oC. Esse material, não lavado, foi submetido apenas a alguns ensaios de caracterização, porém foi abandonado devido ao longo tempo exigido para a secagem, à segurança quanto à exposição no trabalho com vapores de HCl e também quanto ao excessivo número de ensaios de caracterização necessários para um estudo mais amplo. O material lavado exaustivamente com água deionizada, identificado nesse trabalho como amostras "como sintetizadas", foi calcinado a 540^oC empregando inicialmente uma atmosfera dinâmica de N₂ e posteriormente, ar comprimido. Esse tratamento permite, em N₂, a remoção quase completa do copolímero e a formação de uma pequena quantidade de material carbonáceo. Esse procedimento permite que a liberação do produto da decomposição seja gradual, para manter a perfeição dos poros, evitando o seu colapso, que poderia ocorrer se a calcinação fosse feita diretamente em atmosfera dinâmica de ar. A troca de

atmosfera por ar comprimido conduziu à obtenção das SMOs livres de resíduos oriundos da degradação parcial do molde.

Para facilitar a apresentação dos resultados e discussão, as amostras foram identificadas por TH6hS, TH6hC, TMOXS e TMOXC; a Tabela 1 esclarece cada notação empregada.

Nos itens seguintes, estão apresentados os resultados de caracterização e a discussão relativa aos materiais TH6hS, TH6hC, TMOXS e TMOXC.

Tabela 1. Descrição da simbologia empregada na identificação das amostras.

| Notação | Descrição das amostras |
|---------|---|
| TH6h | Amostra obtida após tratamento hidrotérmico em estufa por 6 horas. |
| TMO | Amostra obtida após tratamento hidrotérmico em forno de microondas. |
| X | Tempo em minutos (15, 30, 45, 60, 120 e 180) usado no tratamento hidrotérmico em forno de microondas. |
| S | Amostra como sintetizada. |
| C | Amostra calcinada a 540 °C em atmosfera de N ₂ e ar |

4.2. Análise Elementar e Medidas Termogravimétricas

As % de C e H obtidas a partir da análise elementar estão listadas na Tabela 2. Esses dados foram correlacionados aos de termogravimetria em relação ao teor do copolímero presente nos materiais “como sintetizados”.

Os ensaios de termogravimetria foram executados, inicialmente, com objetivo de entender o comportamento térmico e otimizar a metodologia de

calcinação dos materiais. As curvas T/TG/DTG estão ilustradas nas Figuras 15 a 21 e os dados extraídos dessas curvas, na Tabela 3.

Tabela 2: Dados termogravimétricos comparados aos de análise elementar para as TH6hS e TMOXS.

| Amostra | Δm Polímero (%) | %C | | %H | $\Delta\%C$ calc. por TG e AE |
|------------|-------------------------|------------|-----------------|----------------|-------------------------------|
| | | Calc. (TG) | Exp. AE | Exp. AE | |
| TH6Hs | 40,2 | 24,0 | 22,3 | 4,43 | 1,7 |
| TMO15S | 39,3 | 23,5 | 22,6 | 4,21 | 0,9 |
| TMO30S | 43,7 | 26,1 | 24,3 | 4,25 | 1,8 |
| TMO45S | 40,6 | 24,3 | 23,1 | 4,31 | 1,2 |
| TMO60S | 38,6 | 23,1 | 21,8 | 4,18 | 1,3 |
| TMO120S | 43,5 | 26,0 | 24,9 | 4,57 | 1,1 |
| TMO180S | 40,0 | 23,9 | 22,2 | 5,24 | 1,7 |
| Copolímero | 99,99 | - | 59,72 60,53* | 9,70 10,16* | - |

(*) Calculado a partir da massa molar média 6825,07 g/mol

De maneira geral podemos observar claramente que na temperatura de 540°C os materiais mantêm-se termicamente estáveis, indicando que a calcinação das amostras “como sintetizadas” podem ser promovidas sob atmosfera de N₂ e ar nessa temperatura”. As curvas T/TG/DTG evidenciam perda de massa a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 150°C. Entre as amostras, a temperatura de pico na DTG variou de 37,7 a 56,5°C e as perdas de massa, entre 5,8 e 15,5%, que corresponde à eliminação de água fisiossorvida. O segundo evento de perda de massa ocorreu rapidamente entre, aproximadamente, 170 e 400°C (temperatura *onset* variou entre 153 e 175°C e a temperatura de pico na curva DTG variou de 183 a 194°C, Tabela 3) e corresponde à decomposição térmica do copolímero tribloco com a parcial

formação de material carbonáceo, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. Entre 400 e 540°C a perda de massa ocorre mais lentamente e pode ser atribuída ao fim da etapa de decomposição térmica do molde e início da eliminação do material carbonáceo que é completada a partir da troca de atmosfera de N₂ para ar comprimido. A amostra TMO120S apresentou um comportamento térmico distinto em relação às outras. A decomposição térmica do copolímero ocorreu claramente em duas etapas com temperaturas de pico na curva DTG de 182,9 e de 241,3°C. A primeira etapa, estranhamente, ocorreu de modo muito rápido, porém até o momento não se encontrou uma explicação plausível para justificar essa diferença. Os únicos fatos observados foram os picos de temperatura que ocorreram, na síntese dos materiais, devido a algum problema instrumental com o forno de microondas, durante o tratamento hidrotérmico. No entanto, esses sobressaltos de temperatura não provocaram a degradação do molde e, prosseguiu-se com os ensaios de caracterização. Na temperatura de 540°C foi mantida uma isoterma de 30 minutos e ao final desse tempo as variações de massa (Δm_1 para as amostras TH6hS, TMO15S, TMO30S, TMO45S, TMO60S e TMO180S; e Δm_1 e Δm_2 para a amostra TMO120S) indicadas na Tabela 3 permitem calcular o teor de copolímero presente nas amostras. Isso pode ser feito, a partir do teor total de copolímero nas amostras determinado por TG (Tabela 2), do teor de água fisiossorvida (Δm_1 , Tabela 3), transformando-se, estequiometricamente, a amostra para a base seca, considerando a massa molar média do copolímero, foi possível estimar o teor de carbono em cada caso. Entre 540 e 1200°C a perda de massa variou entre 0,9 e 1,4% e pode ser atribuída à liberação de água proveniente da transformação dos grupos silanóis em siloxanos

na superfície das sílicas. Esse evento de perda de massa foi utilizado para estimar a % de grupos silanóis nestes materiais.

Tabela 3: Resultados da análise térmica das amostras TH6hS e TMOXS.

| Amostras | Δm_1 (%) | Δm_2 (%) | Δm_3 (%) | Δm_4 (%) | T_{Onset} (°C) | 1ª T_{Pico} DTG (°C) | 2ª T_{Pico} DTG (°C) |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| TH6hS | 8,9 | 40,2 | 1,1 | - | 172,4 | 38,8 | 190,8 |
| TMO15S | 5,8 | 39,3 | 0,9 | - | 173,7 | 56,5 | 192,4 |
| TMO30S | 6,2 | 43,7 | 1,3 | - | 159,5 | 39,6 | 185,7 |
| TMO45S | 9,4 | 40,6 | 1,1 | - | 174,6 | 45,2 | 194,1 |
| TMO60S | 5,5 | 38,6 | 1,4 | - | 152,6 | 38,7 | 187,7 |
| TMO120S | 4,6 | 24,0 | 19,5 | 2,0 | 169,3 | 37,7 | 182,9 |
| TMO180S | 15,5 | 40 | 1,0 | - | 169,8 | 46,7 | 186,4 |

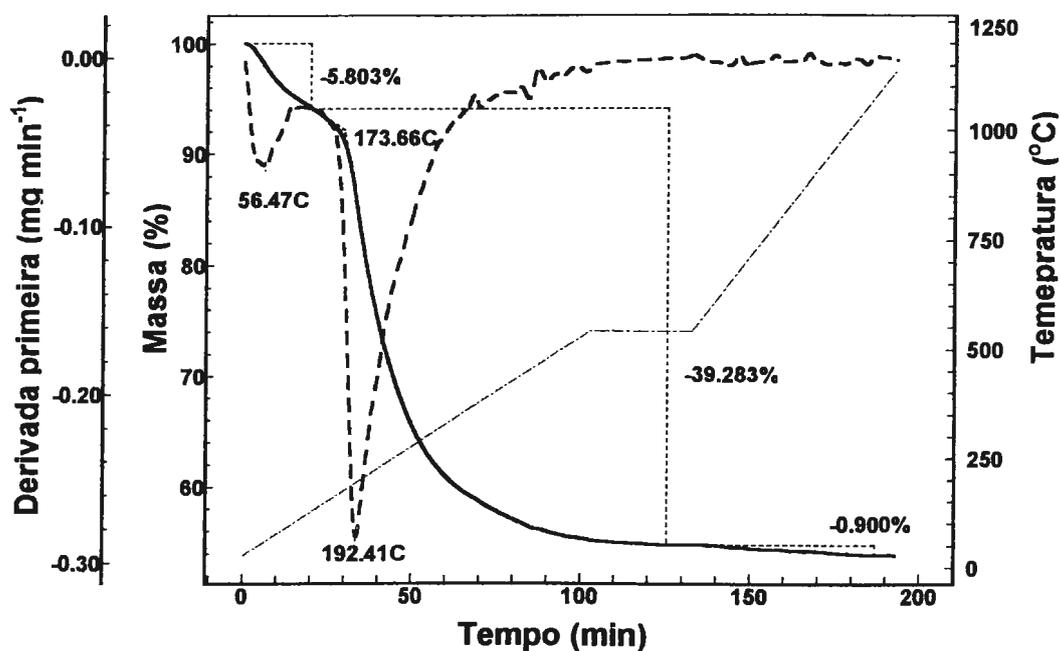


Figura 15: Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas β de 5 e $10^\circ C$, com isoterma em $540^\circ C$ de 30 minutos da amostra TMO15S.

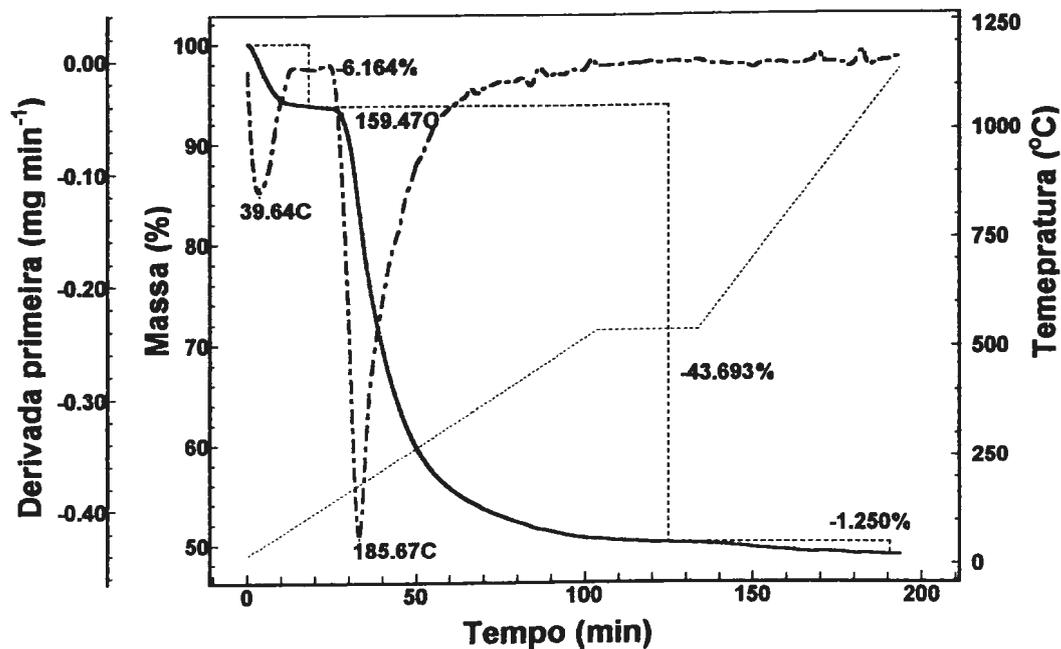


Figura 16: Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas β de 5 e $10^\circ C$, com isoterma em $540^\circ C$ de 30 minutos da amostra TMO30S.

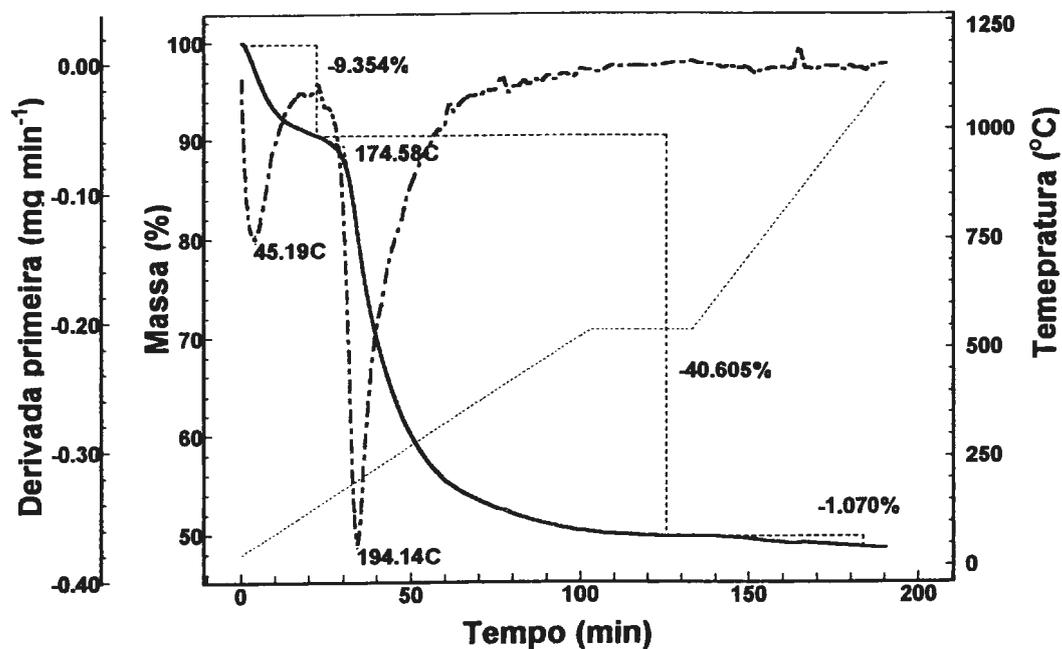


Figura 17: Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas β de 5 e $10^\circ C$, com isoterma em $540^\circ C$ de 30 minutos da amostra TMO45S.

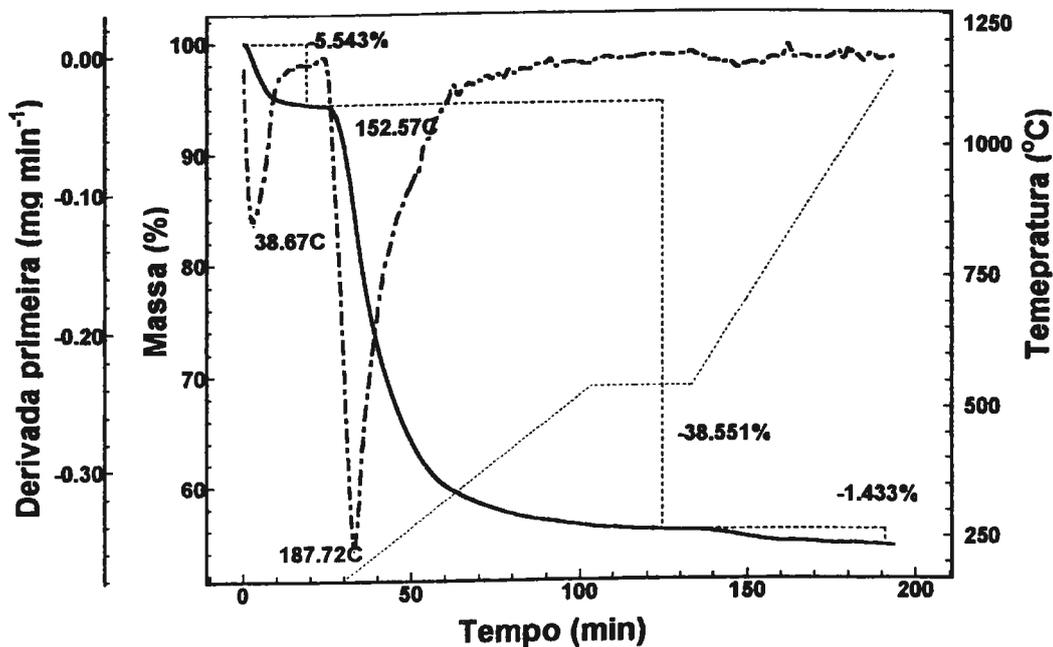


Figura 18: Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N₂ e ar, nas β de 5 e 10°C, com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TMO60S.

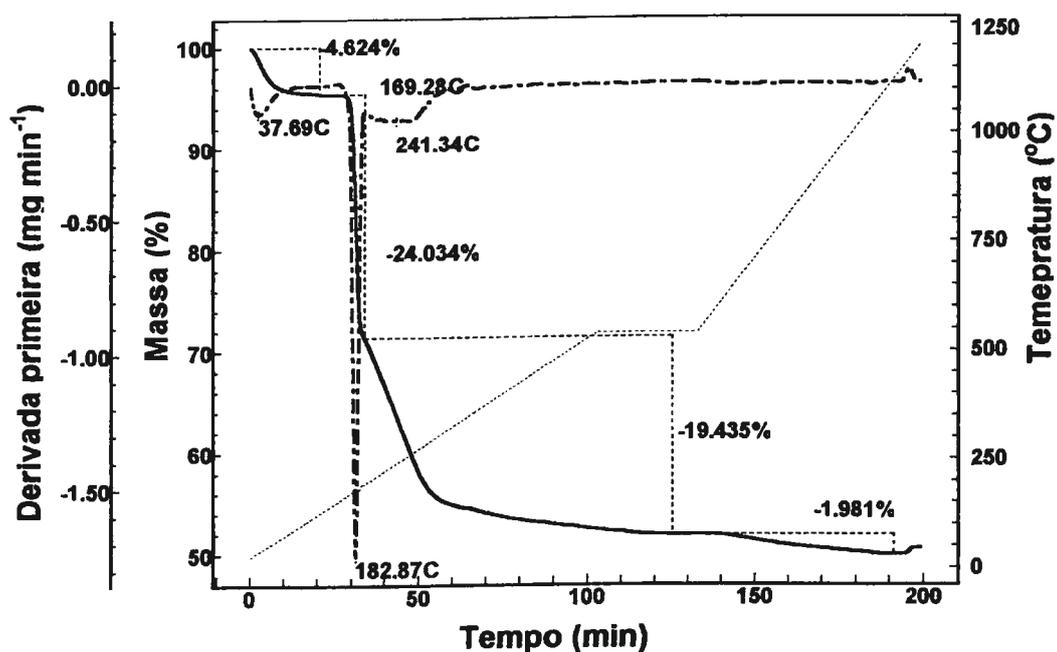


Figura 19: Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N₂ e ar, nas β de 5 e 10°C, com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TMO120S.

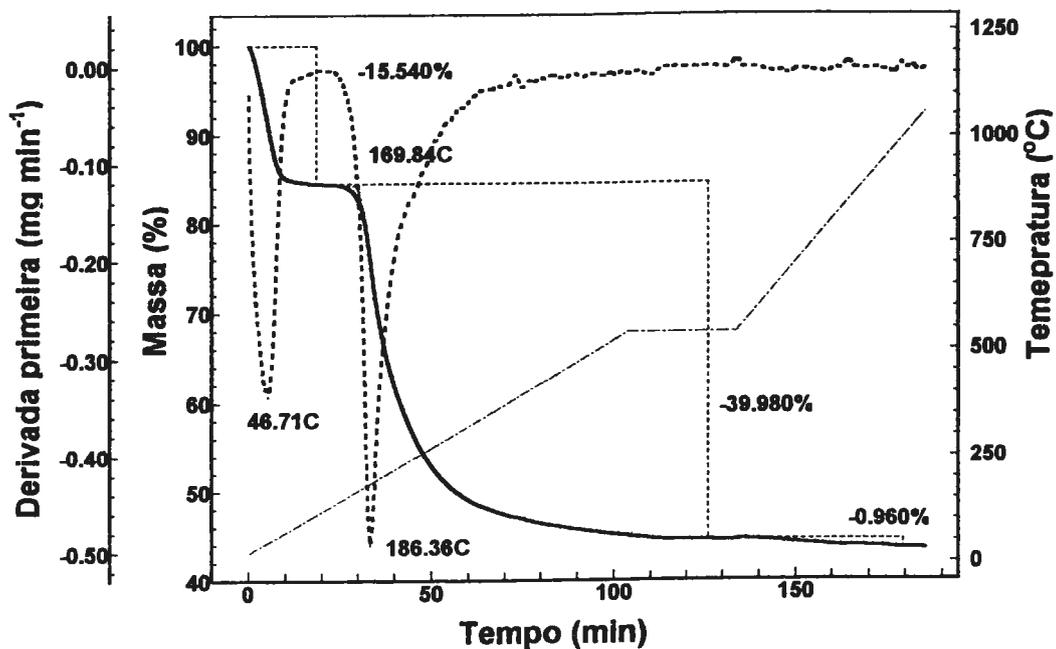


Figura 20: Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N₂ e ar, nas β de 5 e 10°C, com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TMO180S.

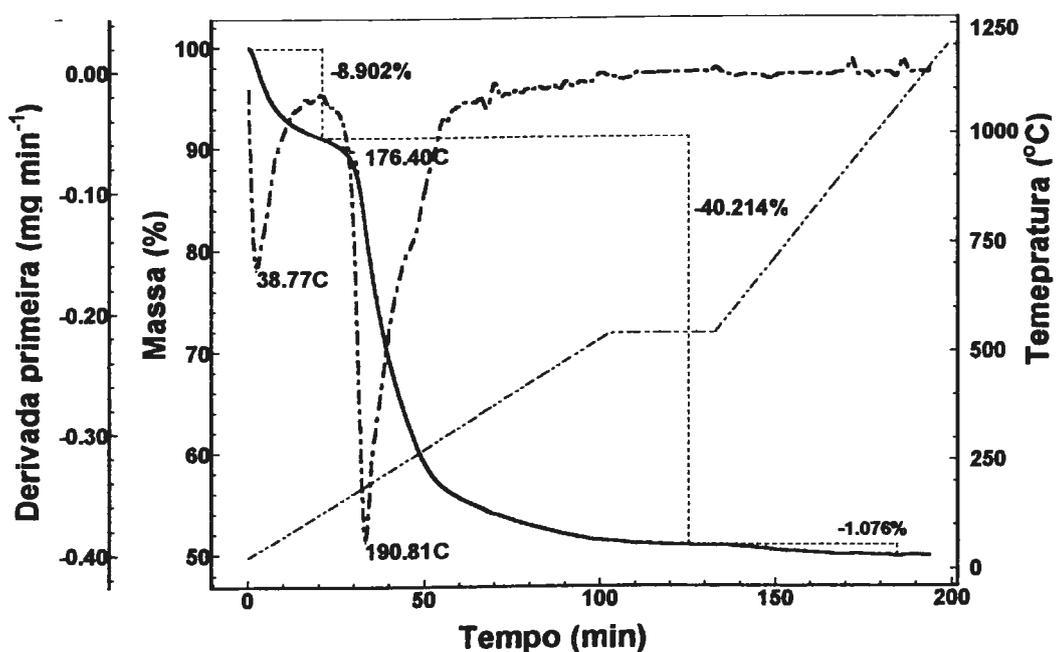


Figura 21: Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N₂ e ar, nas β de 5 e 10°C, com isoterma em 540°C de 30 minutos da amostra TH6hS.

4.3. Espectros de absorção na região do infravermelho

As Figuras 22 a 28 ilustram os espectros de absorção na região do infravermelho de todas as amostras e a Tabela 4 lista os dados extraídos desses espectros. Cada Figura apresenta a sobreposição do espectro IV da amostra como sintetizada e calcinada. Independente do tempo ou do tratamento hidrotérmico empregado, as amostras apresentam espectro no IV com perfis muito semelhantes. Pode-se observar um deslocamento das bandas de absorção referentes à sílica após calcinação (Tabela 4). Enquanto a banda característica do estiramento assimétrico Si-O ($\nu_{\text{assim Si-O}}$) sofreu deslocamento para um número de onda menor aquelas referentes a deformação Si-OH ($\delta\text{Si-OH}$), estiramento simétrico Si-O ($\nu_{\text{sim Si-O}}$) e deformação Si-O ($\delta\text{Si-O}$), de maneira geral, foram deslocadas para número de onda maior após calcinação. No caso da banda $\nu_{\text{assim SiO}}$, MATOS et al., 2001, também observaram deslocamento para números de onda menores em amostras de sílica do tipo MCM-41. A banda que aparece em aproximadamente 965 cm^{-1} está presente em todos os espectros. Para os silicatos e aluminossilicatos puros, esta banda indica as vibrações de estiramento dos grupos Si-O representando os grupos $\text{Si-O}^- \text{R}^+$, com $\text{R}^+ = \text{H}^+$ no estado calcinado. A forte intensidade desta banda em sílicas mesoporosas é devido a grandes porções de grupos silanóis presentes no material calcinado (BLASCO et al., 1995). Essa banda não aparece nas estruturas microporosas das zeólitas, parece ser característica, tanto dos silicatos amorfos como das sílicas mesoporosas. Para as sílicas mesoporosas a banda δSiOH desaparece se a amostra for calcinada a temperaturas superiores a 1000°C . A banda que aparece em $796 - 804\text{ cm}^{-1}$ está presente em todas as amostras e é correspondente ao estiramento simétrico Si-O

(SOUZA-AGUIAR et al.,1999). A banda de absorção em $459 - 467 \text{ cm}^{-1}$ é observada para todas as amostras e é atribuída à deformação Si-O (SOUZA-AGUIAR et al.,1999). Os principais modos de vibração do molde, o copolímero tribloco $(\text{EO})_{37}(\text{BO})_{47}(\text{EO})_{37}$, nas amostras como sintetizadas, aparecem na região entre 3000 a 2800 cm^{-1} ; 1464 e 1380 cm^{-1} devido às frequências de estiramentos assimétricos, simétricos e deformações angulares dos grupos CH_3 e CH_2 , estão presentes em todas as amostras nos mesmos números de onda e não fornecem nenhuma informação adicional.

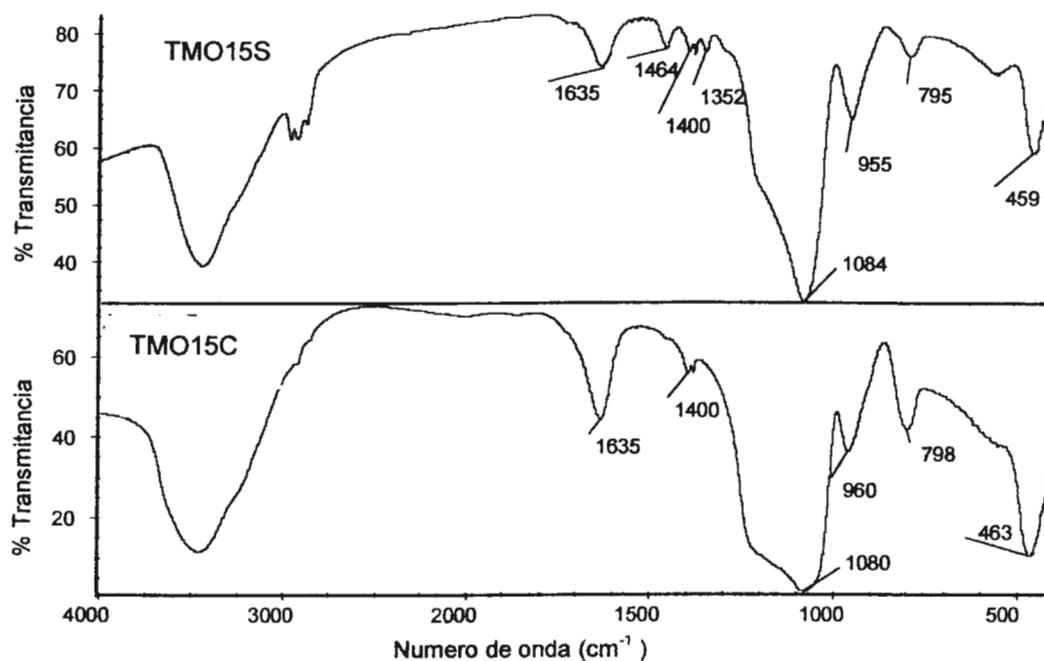


Figura 22: Espectros de adsorção na região do infravermelho das amostras TMO15S e TMO15C.

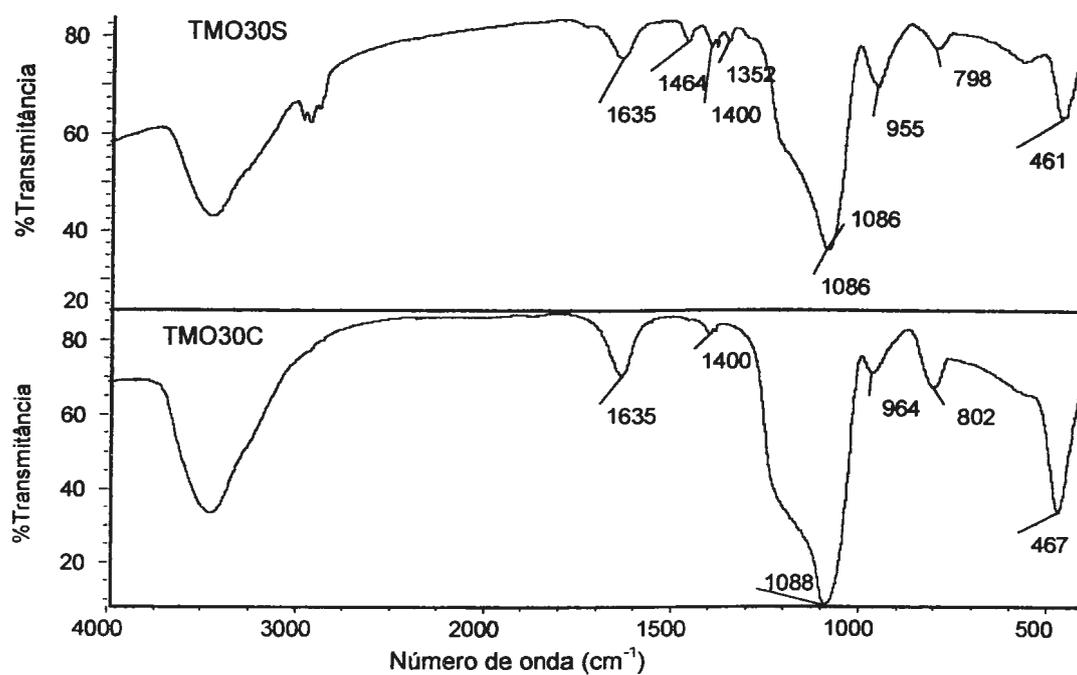


Figura 23: Espectros de adsorção na região do infravermelho das amostras TMO30S e TMO30C.

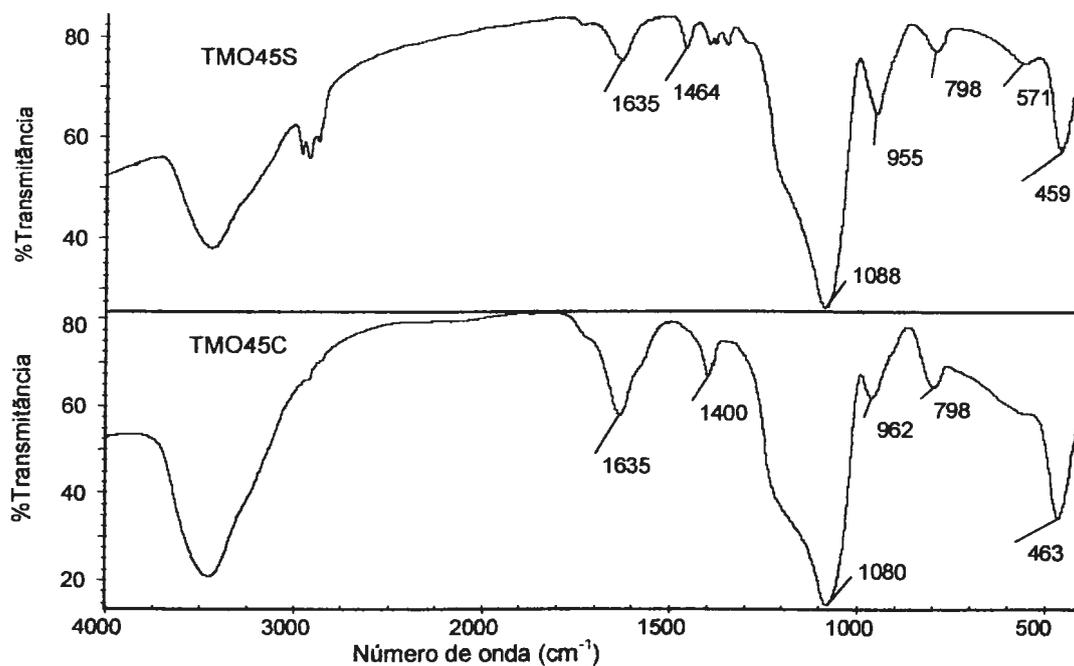


Figura 24: Espectros de adsorção na região do infravermelho das amostras TMO45S e TMO45C.

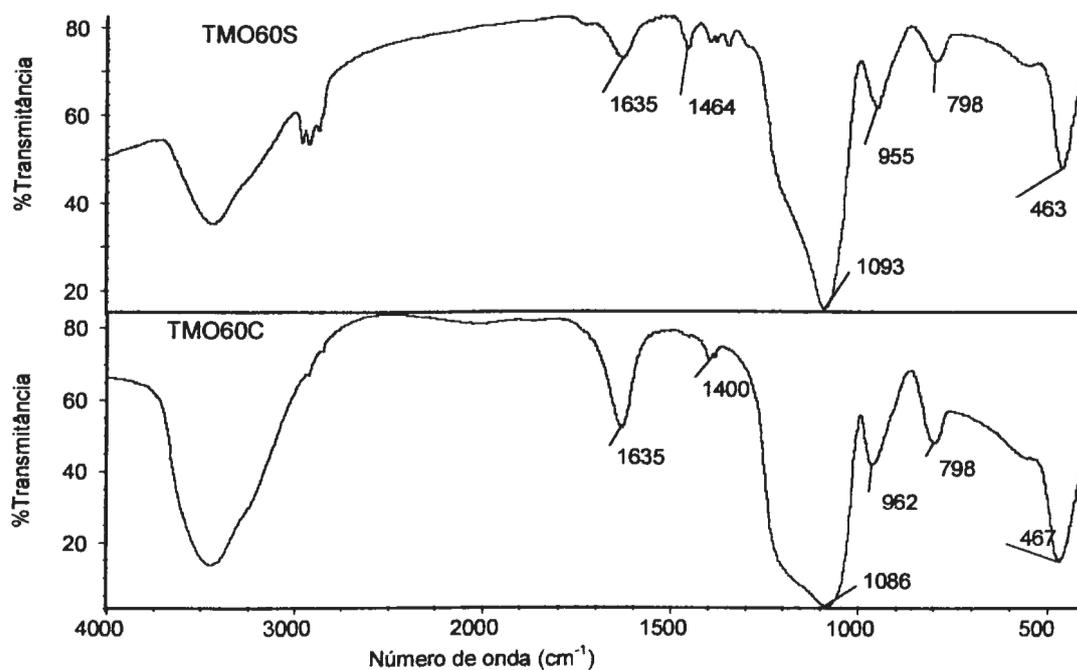


Figura 25: Espectros de adsorção na região do infravermelho das amostras TMO60S e TMO60C.

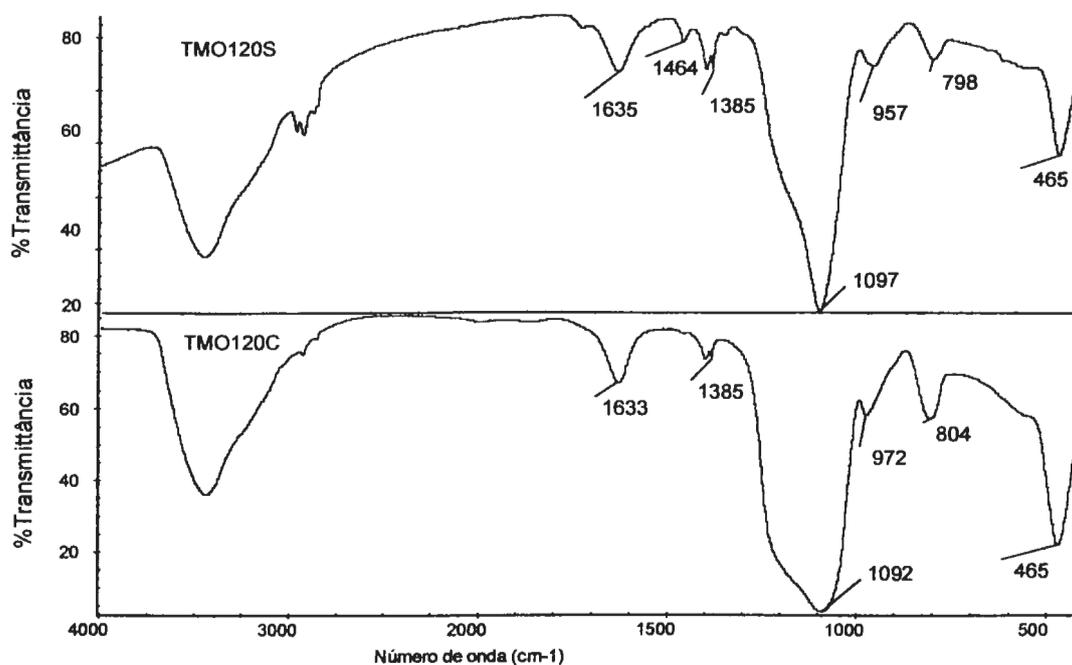


Figura 26: Espectros de adsorção na região do infravermelho das amostras TMO120S e TMO120C.

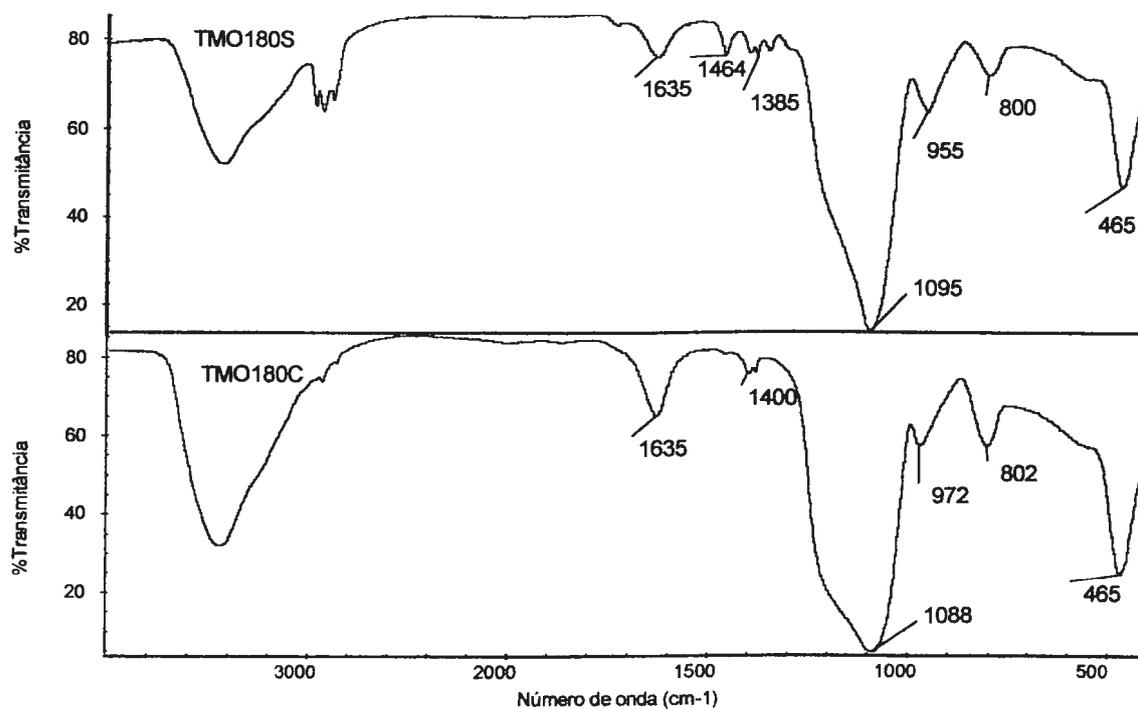


Figura 27: Espectros de adsorção na região do infravermelho das amostras TMO180S e TMO180C.

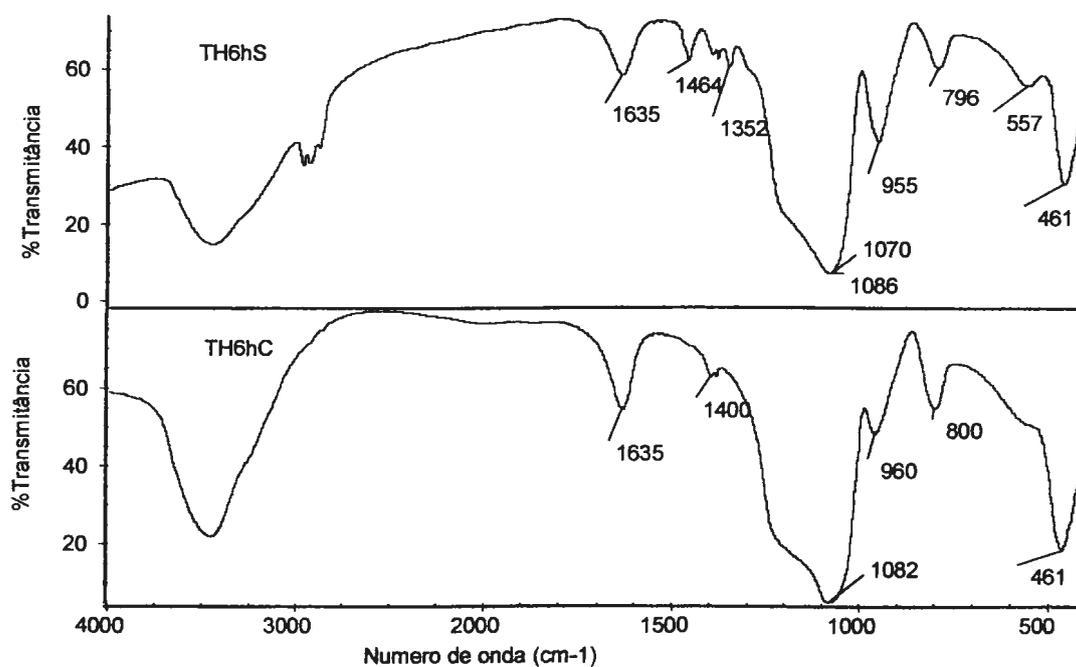


Figura 28: Espectros de adsorção na região do infravermelho das amostras TH6hS e TH6hC.

Tabela 4: Dados extraídos dos espectros de FTIR das amostras de sílica TH6hS, TH6hC, TMOXS e TMOXC.

| Amostra | ν_{asymSiO} | | δ_{SiOH} | | ν_{symSiO} | | δ_{SiO} | |
|---------|------------------------|---------|------------------------|-------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|
| | S | C | S | C | S | C | S | C |
| TH6h | 1086 vs | 1082 vs | 955 w | 960 w | 796 w | 800 w | 461 m | 461 m |
| TMO15' | 1084 vs | 1086 vs | 955 w | 960 w | 795 w | 798 w | 459 m | 463 m |
| TMO30 | 1086 vs | 1086 vs | 955 w | 964 w | 798 w | 802 w | 461 m | 467 m |
| TMO45 | 1088 vs | 1086 vs | 955 w | 962 w | 798 w | 798 w | 459 m | 463 m |
| TMO60 | 1093 vs | 1086 vs | 955 w | 962 w | 798 w | 798 w | 463 m | 467 m |
| | | 1086vs* | | - | | 798 w* | | 472 m* |
| TMO120 | 1097 vs | 1086 vs | 957 w | 972 w | 798 w | 804 w | 465 m | 465 m |
| TMO180 | 1095 vs | 1086 vs | 955 w | 972 w | 800 w | 802 w | 465 m | 465 m |

F = muito forte fr = fraca m = média () FTIR das amostras calcinadas a 1200 °C*

4.4. Determinação da % de grupos silanóis nas amostras por TG/DTG e FTIR.

Como já apresentado anteriormente, os perfis das curvas T/TG/DTG das amostras TH6hS e TMOXS são muito semelhantes, com exceção da amostra TMO120S que além de apresentar uma etapa a mais de perda de massa em relação às outras, a decomposição térmica do copolímero inicia-se abruptamente. A Figura 29 mostra a sobreposição das curvas T/TG/DTG das amostras de TMO60S e TMO120S aquecidas até 1200°C sob atmosfera dinâmica de N₂/ar que permite evidenciar com maior nitidez a diferença no perfil, referente ao início da decomposição do *template*, conforme discutido no item 4.2. Para ambas as amostras é nítida a pequena perda de massa observada entre 540 e 1200°C e

independente da amostra esse perfil termogravimétrico é idêntico. Nessa etapa a perda de massa corresponde à eliminação de água devido à transformação dos

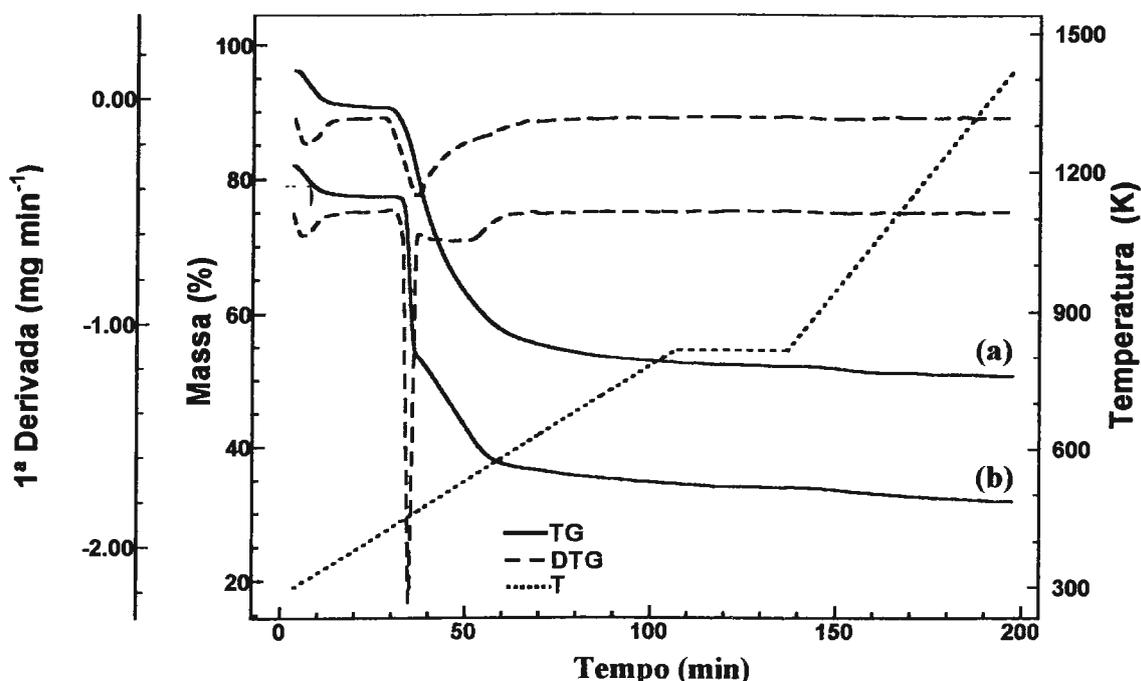


Figura 29: Curvas T/TG/DTG das amostras sintetizadas obtidas por tratamento hidrotérmico em forno de microondas (a) 60 min e (b) 120 min.

grupos silanóis, distribuídos sobre a superfície da mesoestrutura, em siloxanos. Através de cálculo estequiométrico pode-se estimar a quantidade de grupos silanóis nessas mesoestruturas. A completa eliminação dos grupos silanóis sob aquecimento pode ser confirmada a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho da amostra isolada após tratamento térmico na temperatura de 1200°C. A Figura 30 apresenta a sobreposição dos espectros IV da amostra TMO60S (a) e das calcinadas a 540 (b) e 1200°C (c). Claramente observa-se que as bandas de absorção referentes à deformação Si-OH (~960 cm⁻¹) e à deformação -OH (1636), presentes nos espectros (a) e (b), Tabela 4, desaparecem

completamente no espectro (c), confirmando a transformação total dos grupos silanóis em siloxanos.

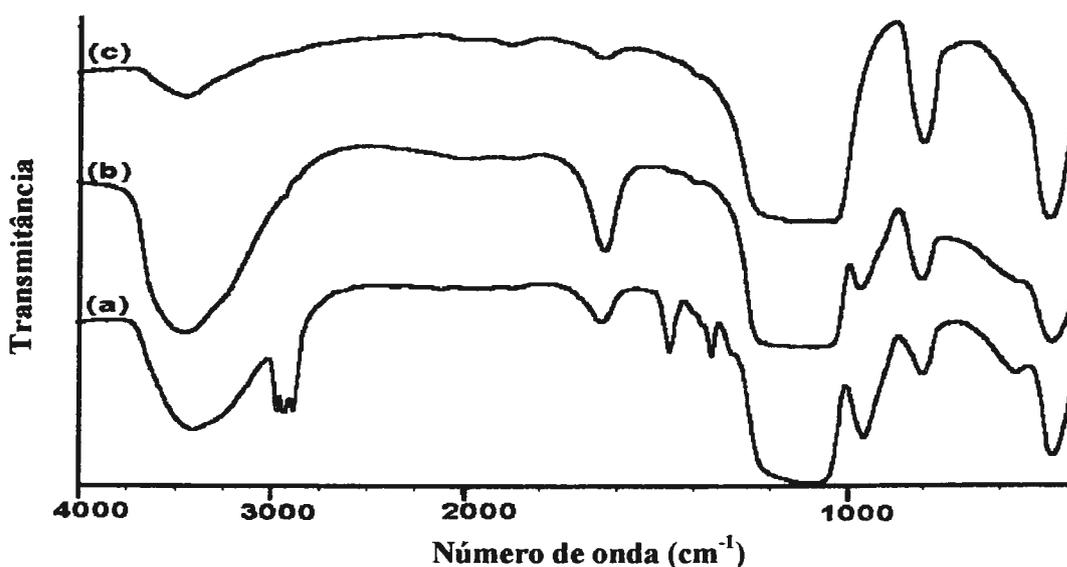
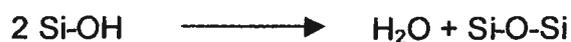
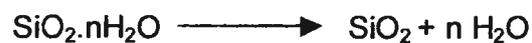


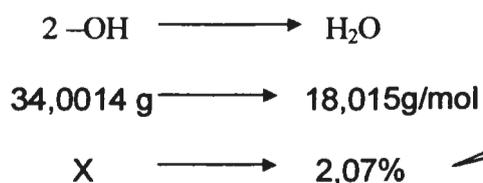
Figura 30: Espectros de FTIR das amostras de FDU-1 identificadas com (a)TMO60S,(b) TMO60C e (c) TMO60C submetidas a tratamento térmico até 1200°C.

A partir dos dados obtidos na última etapa de perda de massa nas curvas T/TG/DTG, referentes à eliminação da água da transformação silanol/siloxano, pode-se, por cálculo estequiométrico simples, estimar os valores percentuais e concentração molar dos grupos silanóis nas amostras. A seguir, esses cálculos são demonstrados para a amostra TMO120S.

Considerando-se as equações de reação:



tem-se que cada molécula de água liberada está associada estequiometricamente a dois grupos silanóis, então:



Quantidade de água (%) obtida na última etapa de perda de massa para a amostra TMO120S por TG.

Os dados obtidos estão listados na Tabela 5. Pode-se observar que ocorreu um aumento na percentagem de grupos silanóis na superfície da sílica com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico em forno de microondas, exceto para a amostra TMO180S, possivelmente isso esteja associado à degradação do copolímero .

Tabela 5: Resultados da penúltima e última etapa de perda de massa das amostras TH6hS, TMOXS e a quantidade de grupos silanóis obtidos em %

| Amostras | SiO ₂ .nH ₂ O (%) (540°C) | SiO ₂ (%) (1200°C) | Si-OH (%) (silanóis) | Si-OH $\left(\frac{\text{mmol de OH}}{\text{g de SiO}_2} \right)$ |
|----------|--|----------------------------------|-------------------------|---|
| TH6hS | 55,86 | 54,68 | 2,23 | 4,58 |
| TMO15S | 58,30 | 57,35 | 1,79 | 3,46 |
| TMO30S | 53,44 | 52,11 | 2,13 | 4,54 |
| TMO45S | 55,20 | 54,02 | 2,23 | 4,58 |
| TMO60S | 59,19 | 57,68 | 2,85 | 5,49 |
| TMO120S | 54,43 | 52,36 | 3,89 | 8,25 |
| TMO180S | 53,68 | 52,55 | 2,13 | 4,49 |

4.5. Espalhamento de raios X a baixo ângulo(SAXS)

As Figuras 31 e 32 ilustram, respectivamente, os difratogramas de raios X a baixo ângulo das amostras de SMOs como sintetizadas e calcinadas. A posição dos picos de difração são compatíveis com a presença de uma estrutura cúbica fcc similar às SMOs cúbicas em forma de gaiola do tipo FDU-1(MATOS et al.,2003). Mas, a existência de fases hexagonais espúrias não deve ser rejeitada, visto que a indexação dos picos de difração, também são consistentes com os de uma estrutura hexagonal. A existência de fases hexagonais pode explicar a diferença de 5% nos cálculos de parâmetros de rede obtidos com os picos (111), (220) e (311). A Figura 33(a) apresenta o gráfico comparativo dos parâmetros de rede da cela cúbica entre as amostras TMOXS versus o tempo do tratamento hidrotérmico em forno de microondas. O parâmetro de rede tende a aumentar à medida que cresce o tempo de tratamento hidrotérmico. Para as amostras como sintetizadas, o tempo de 30 min para o tratamento em forno de microondas (Fig. 31) é suficiente para promover a organização estrutural dos poros. Para os tempos menor e maior de tratamento hidrotérmico por microondas, 15 e 180 min, produziram amostras menos estruturadas. Por outro lado, as amostras calcinadas não apresentaram diferenças consideráveis nas intensidades de difração, indicando que o processo de calcinação também induz a modificações na estrutura. Os parâmetros de rede das amostras calcinadas são menores do que aqueles obtidos para as amostras como sintetizadas, devido a um encolhimento da estrutura, como consequência da eliminação do molde. Os maiores parâmetros de rede foram observados para as amostras TMO60S e TMO60C. Para que os picos de menor intensidade pudessem ser visualizados, procedeu-se a remoção de *Background* (BG) linear e as

intensidades menores foram multiplicadas por um fator de 4X. A indexação foi feita com base em uma estrutura cúbica fcc (estrutura de diamante), as distâncias interplanares foram calculadas bem como os parâmetros de rede, de acordo com a Lei de Bragg (eq. 1) e simetria cristalina (eq. 2).

$$\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta_{hkl} \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda ($\text{CuK}\alpha=0,15418$ nm), d_{hkl} é a distância interplanar e θ_{hkl} o ângulo de incidência dos raios X.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (2)$$

Os difratogramas das amostras TH6h e TMOX têm perfis muito semelhantes, porém no caso das amostras sintetizadas pelo método de microondas a área sob o pico de difração correspondente à reflexão (111) é, para certos tempos de tratamento hidrotérmico, maior que a da amostra preparada pelo método convencional, indicando uma melhora estrutural. Outro resultado interessante foi verificar a relação entre as áreas sob os picos correspondentes às reflexões (220) e (311), mostrados na Figura 34. A razão A 220/A 311 aumenta com o aumento do tempo de tratamento em microondas. Combinando estes resultados com os dados das isotermas de adsorção de N_2 , como veremos mais adiante, as paredes dos poros diminuem quando o tamanho dos poros aumenta.

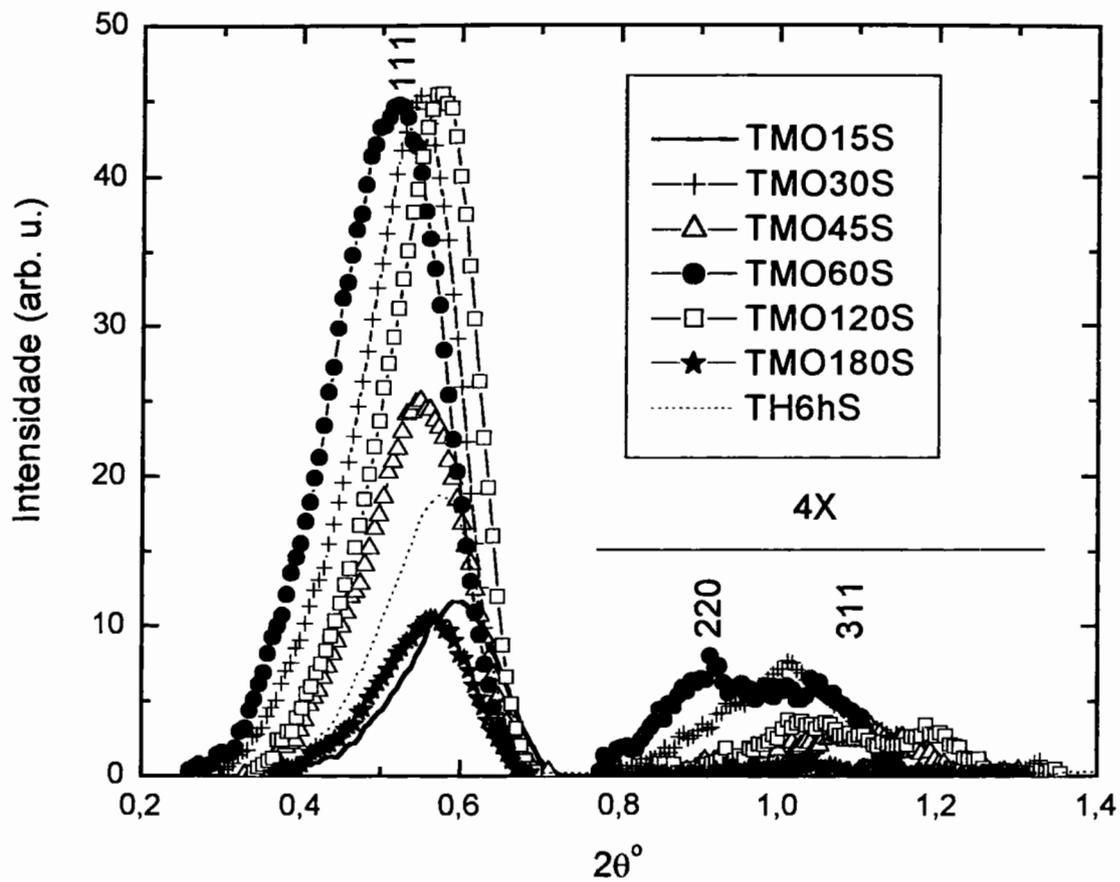


Figure 31: DRX à baixo angulo das amostras TH6hS e TMOXS.

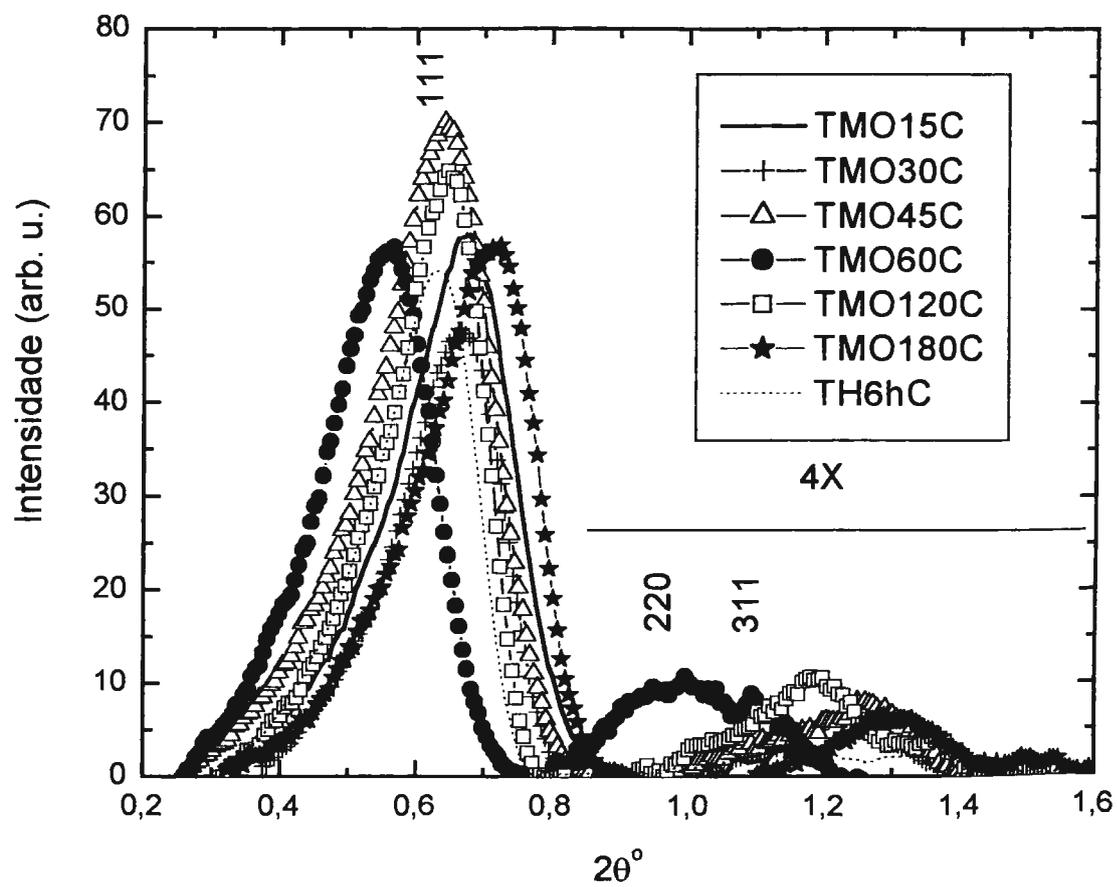


Figure 32: DRX à baixo angulo das amostras TH6hC e TMOXC.

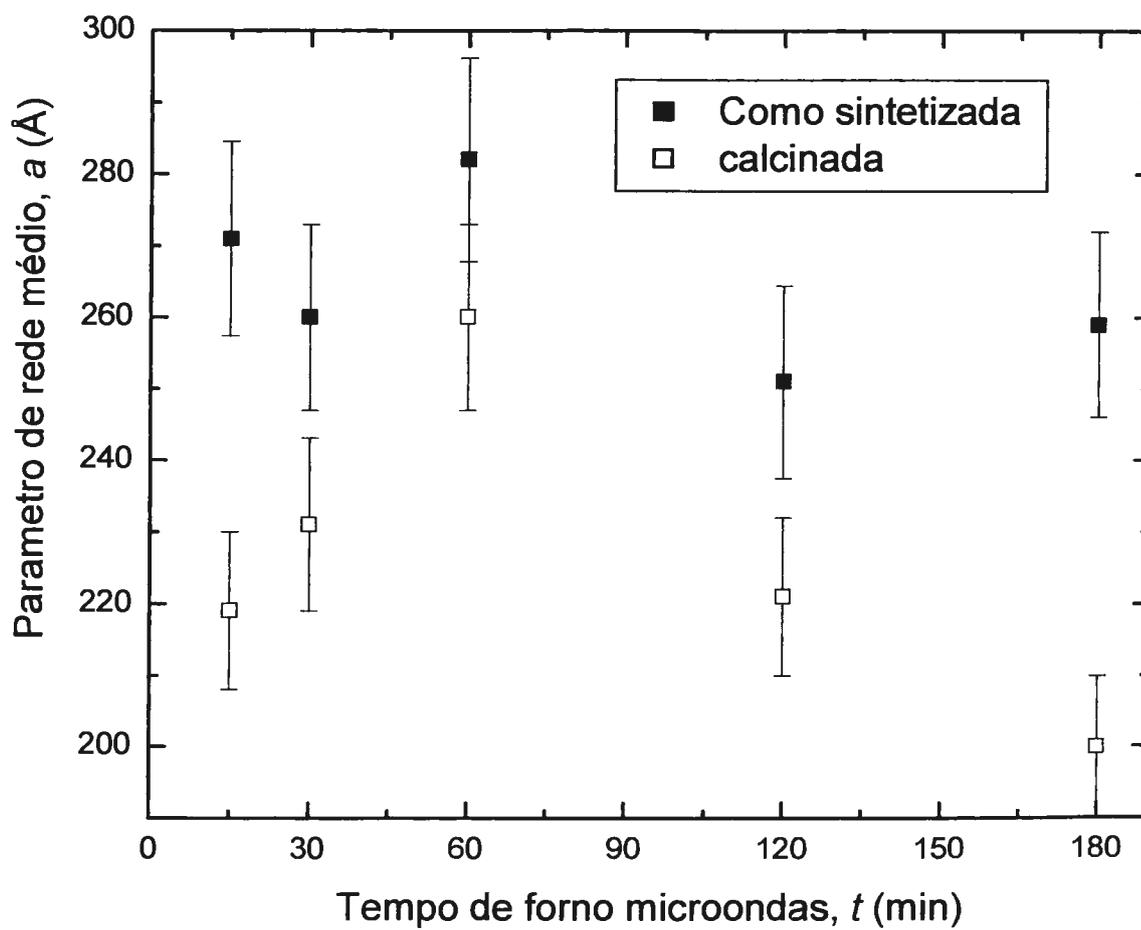


Figure 33: Gráfico comparativo dos parâmetros de rede da cela cúbica entre as amostras TMOXS versus o tempo do tratamento hidrotérmico em forno de microondas

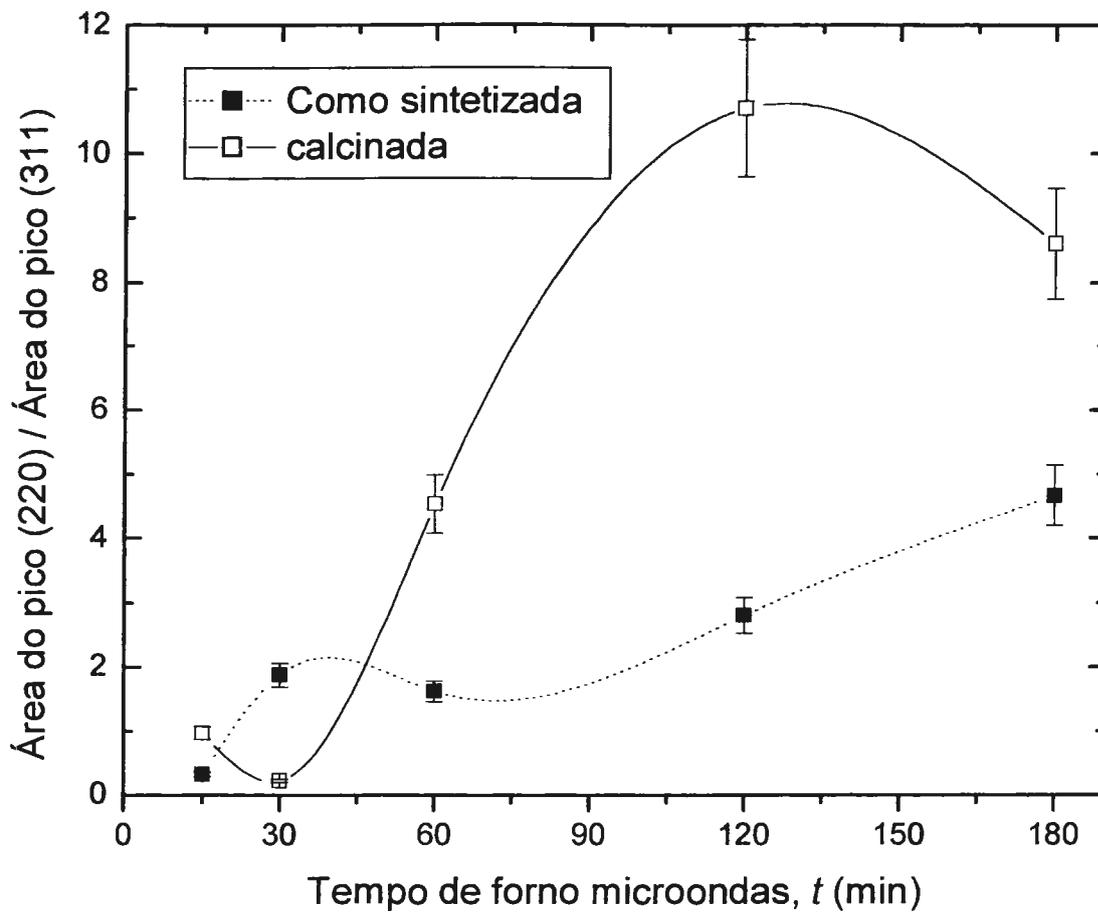


Figure 34: Gráfico comparativo da relação da área entre os picos (220) e (310) das amostras TMOXS versus o tempo do tratamento hidrotérmico em forno de microondas.

4.5. Isotermas de adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção de nitrogênio para as amostras de sílica sintetizadas, via tratamento hidrotérmico em estufa e forno de microondas em diferentes tempos de síntese são apresentadas na Figura 34. As isotermas desses materiais se caracterizam por apresentar mesoporos grandes, uniformes e em forma de gaiola (MATOS et al.,2003), Esses mesoporos possuem entradas muito mais estreitas do que o seu interior (MATOS et al.,2003). Durante a adsorção o interior da cavidade do poro vai controlar a condensação capilar, enquanto que na dessorção é a saída estreita dele, que controla a evaporação do líquido, porque a evaporação capilar (a pressões relativas de 0,45-0,50) foi significativamente atrasada em relação à condensação capilar [$(P/P_0)_{ads} > (P/P_0)_{dés}$] e conduziu a um *loop* de histerese do tipo H₂. Se a estrutura do poro fosse mais aberta, como nos casos similares a canais ou cilindros (sem constrictões), o *loop* de histerese também seria observado acima da menor pressão limite da histerese de adsorção-dessorção (P/P^0 de 0,4-0,5 para o nitrogênio a 77 K), mas, usualmente, este *loop* é estreito (KRUK et al.,1997). O evidente atraso na evaporação capilar observado em materiais com poros em forma de gaiola está relacionado à falta de acesso direto do adsorbato (gás) condensado no interior dos poros em relação às vizinhanças da fase gasosa, devido a presença do adsorbato condensado nas conexões formadas por poros mais estreitos (RAVIKOVITCH e NEIMARK, 2002). Sabe-se que a evaporação capilar, a partir do interior de um poro em forma de gaiola, ocorre à mesma pressão a partir de qualquer interconexão dos poros, ou ao menor limite da histerese de adsorção-dessorção. O comportamento observado para as amostras sintetizadas em forno de microondas corresponde ao da descrição

relatada, a qual evidência que os poros têm o formato de gaiola e o tamanho da entrada desses é relativamente pequeno. Com base em estudos recentes de adsorção-dessorção para poros cilíndricos (KRUK et al.,1997 e KRUK et al.,2000), concluiu-se que ao se observar um atraso na evaporação capilar do nitrogênio à 77 K, a partir de poros em forma de gaiola para um limite de pressão abaixo da histerese, o diâmetro de entrada de poros tem que ser abaixo de cerca de 5 nm. As isotermas de adsorção de nitrogênio representadas na Figura 34, respectivamente, como TMO15C, TMO30C, TMO45C e TMO60C, são características de isotermas do tipo IV e *loop* de histerese tipo H₂, similares àquela da amostra obtida após 6h de tratamento hidrotérmico em forno convencional à temperatura de 100 °C (TH6hC). Porém, as isotermas das amostras obtidas, após tratamento em forno de microondas nos tempos de 120 e 180 minutos (TMO120C e TMO180C), apresentaram um *loop* de histerese mais próximo do tipo H₁. Os dados obtidos nas análises das isotermas de adsorção de nitrogênio estão listados na Tabela 4. As amostras apresentaram área superficial BET de 426 - 818 m².g⁻¹, volume de poro avaliado pelo método single-point de 0,43 - 1,02 cm³.g⁻¹; pela análise α -plot determinou-se um volume de poro total entre 0,41 a 1,00 cm³.g⁻¹, área superficial externa de 3,3 - 35 m².g⁻¹ e volume de microporos na faixa de 0,08 - 0,18 cm³.g⁻¹ exceto para as amostras TMO120C e TMO180C, que não apresentaram microporos. A partir da análise da distribuição de tamanho de poros (PSD), determinou-se o volume de poro total de 0,41 - 1,01 cm³.g⁻¹, volume de microporo de 0,04 - 0,15 cm³.g⁻¹ e tamanho dos poros numa faixa entre 9,97-15,1 nm. Os gráficos da distribuição de tamanho de poros estão representados na Figura 32, foram obtidos através do método de análise de distribuição de tamanhos de poros (PSD). Observa-se

o comportamento bimodal no caso da amostra identificada como TMO120C, indicando que tempos de tratamento de microondas longos podem conduzir a uma modificação na estrutura do material.

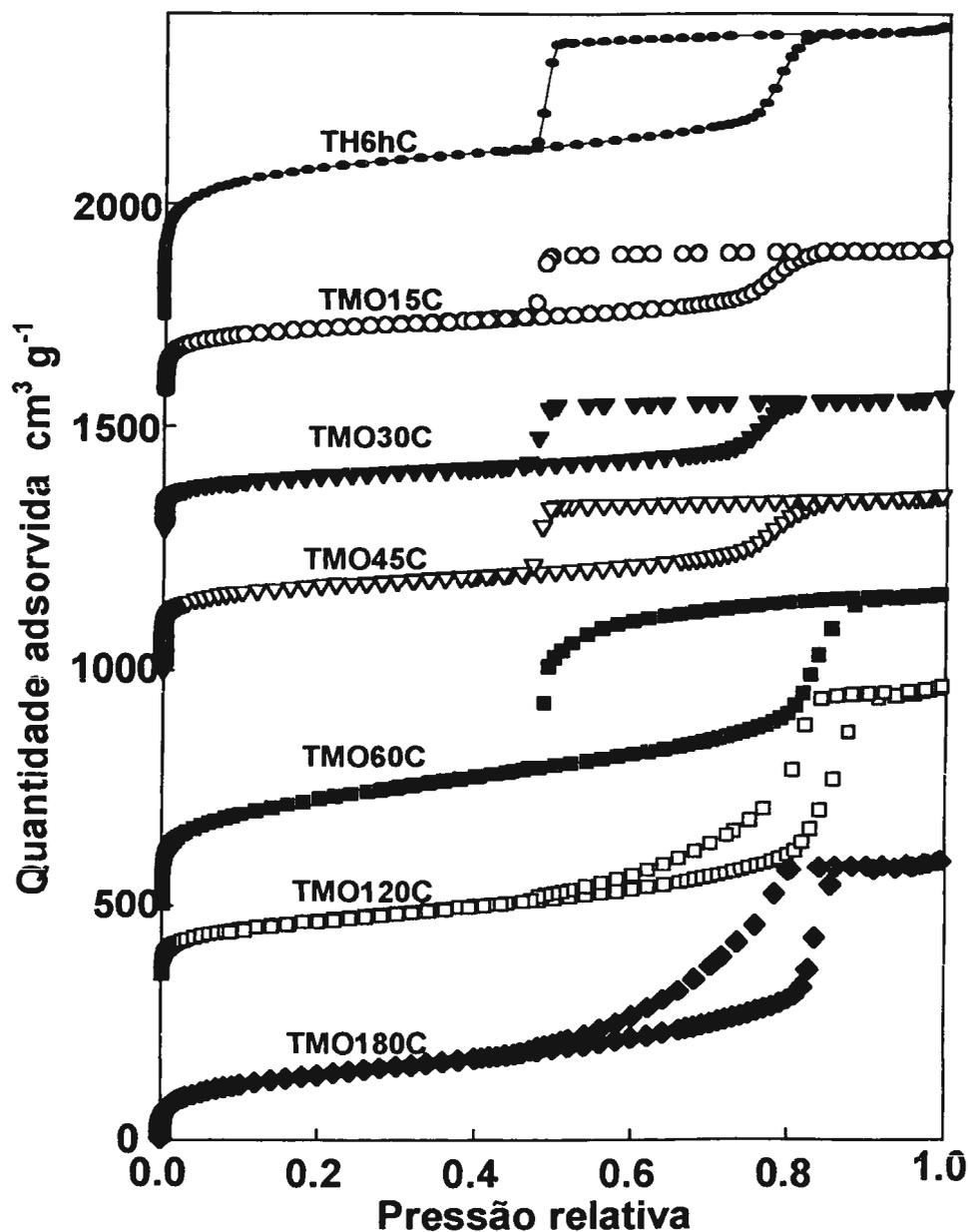


Figura 35: Isotherma de adsorção de nitrogênio para as amostras TH6h e TMOXC. As amostras foram posicionadas verticalmente em 0, 350, 500, 1000, 1330, 1550 e 1700 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente, para TMOXC e TH6hC.

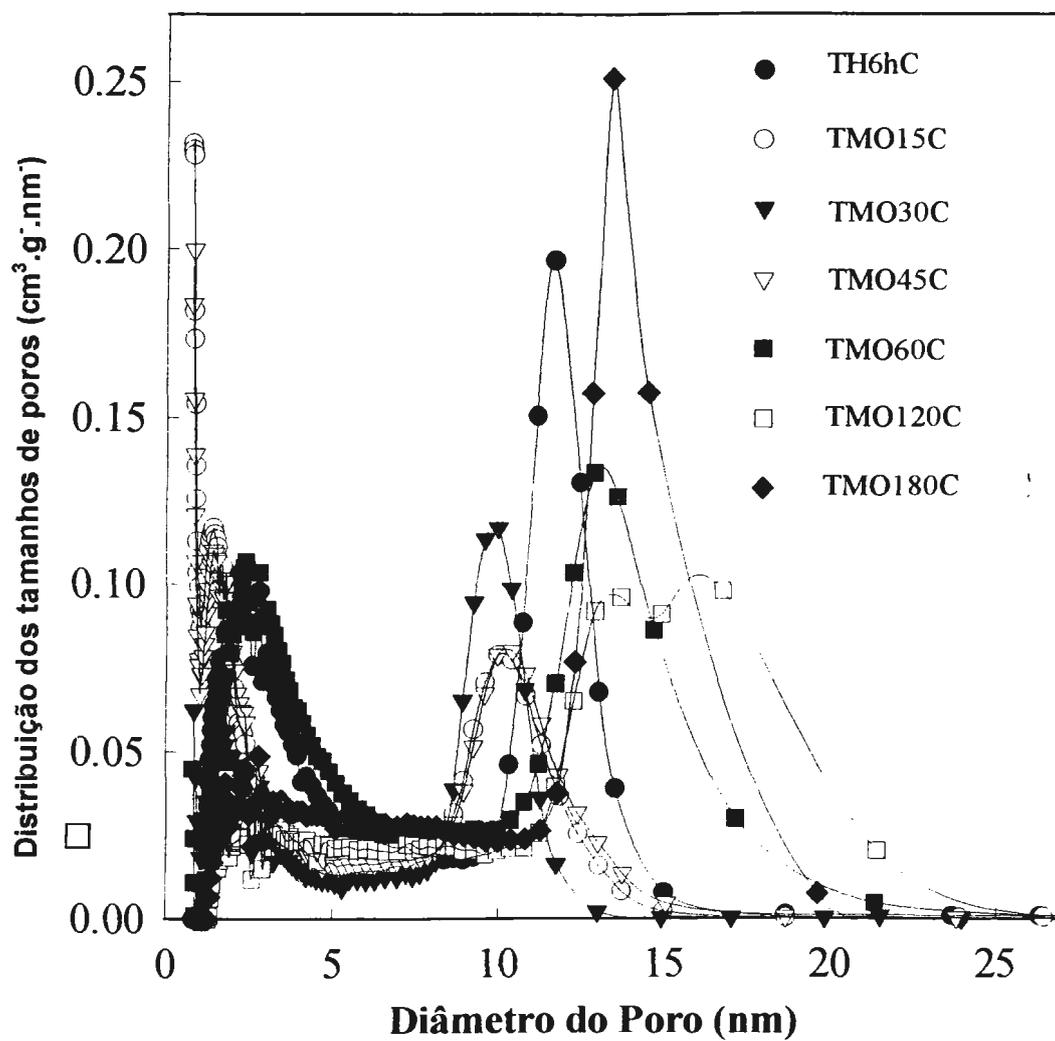


Figura 36: Gráfico da distribuição de tamanhos dos poros para as amostras TH6hC e TMOXC .

Tabela 6: Parâmetros de adsorção para as amostras TH6hC e TMOXS.

| Amostras | S_{BET} $m^2 g^{-1}$ | V_P <i>Single-point</i> $cm^3 g^{-1}$ | Análise α_s -plot | | | Análise PSD | | |
|----------|---------------------------|---|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|
| | | | V_{pt} $cm^3 g^{-1}$ | V_{mp} $cm^3 g^{-1}$ | S_{SExt} $m^2 g^{-1}$ | V_{Tp} $cm^3 g^{-1}$ | V_{MP} $cm^3 g^{-1}$ | W_P nm |
| TMO15C | 663 | 0.54 | 0.53 | 0.18 | 3.3 | 0.54 | 0.14 | 9.97 |
| TMO30C | 426 | 0.43 | 0.41 | 0.08 | 13 | 0.41 | 0.08 | 9.97 |
| TMO45C | 662 | 0.57 | 0.54 | 0.16 | 15 | 0.53 | 0.14 | 10.4 |
| TMO60C | 818 | 1.02 | 1.00 | 0.12 | 6.3 | 1.01 | 0.15 | 12.8 |
| TMO120C | 425 | 0.94 | 0.88 | 0 | 35 | 0.96 | 0.04 | 15.1 |
| TMO180C | 497 | 0.92 | 0.86 | 0 | 34 | 0.94 | 0.05 | 13.4 |
| TH6hC | 830 | 0.75 | 0.61 | 0.19 | 70 | 0.77 | 0.21 | 10.8 |

a) BET Área superficial na faixa de P/P^0 de 0.02 - 0.15 (para pressões maiores a constante BET é negativa)

b) Análise α_s -plot : volume de poro total na faixa de 2.0-3.0 e volume de microporos na faixa de 1.0-1.3.

c) Análise da distribuição de tamanhos de poros (PSD) : Largura do poro ao máximo da PSD e volume de microporos na faixa abaixo de 3nm.

4.6 – DRX a baixo ângulo associados às Isotermas de adsorção de N₂

As informações estruturais sobre as amostras estudadas, foram determinadas através dos dados de adsorção de N₂ e de difração de raios X a baixo ângulo de forma independente e também combinada. O diâmetro de poro (**D_d**) pode ser calculado utilizando a equação proposta por Ravikovitch e Newmark em 2002 para materiais com estrutura cúbica de face centrada (fcc):

$$D_d = a \left(\frac{6 \epsilon_{me}}{\pi v} \right)^{1/3}$$

Onde os parâmetros de rede da cela (**a**) foram obtidos por difração de raios X a baixo ângulo, **v** é o número de poros esféricos por unidade de cela (**v** = 4 para a estrutura fcc) e **ε_{me}** é a fração do volume do mesoporo ordenado na estrutura:

$$\epsilon_{me} = \left(\frac{\rho V_p}{1 + \rho (V_p + V_m)} \right)$$

Onde **ρ** é a densidade da parede do poro (assumida como 2,2 g cm⁻³, característica de sílicas com estruturas amorfas). A média da espessura de parede dos poros (**b**) em estruturas fcc foi determinada usando a equação:

$$b = \frac{D_p (1 - \epsilon_{me})}{3 \epsilon_{me}}$$

A espessura de parede mínima (**b_{min}**) é estimada como:

$$b_{min} = \frac{a}{\sqrt{2}} - D_p$$

A Tabela 7 combina os dados de difração de raios X a baixo ângulo com os dados das isotermas de adsorção de nitrogênio, para as amostras calcinadas.

Tabela 7: Resultados de DRX a baixo ângulo combinado com os dados das isotermas de adsorção de N₂, para as amostras calcinadas.

| Amostra | a (nm) "DRX" | W _d (nm) "BJH" | D _p (nm) "NLDFT" | V _M (cm ³ g ⁻¹) | V _m (cm ³ g ⁻¹) | ε _{me} | b _{min} (nm) | b (nm) |
|---------|-----------------|------------------------------|--------------------------------|--|--|-----------------|--------------------------|-----------|
| TMO15C | 21,9 | 10,0 | 13,4 | 0,54 | 0,14 | 0,476 | 2,1 | 4,9 |
| TMO30C | 23,1 | 10,0 | 13,7 | 0,41 | 0,08 | 0,434 | 2,6 | 6,0 |
| TMO45C | 23,9 | 10,4 | 14,6 | 0,53 | 0,14 | 0,471 | 2,3 | 5,5 |
| TMO60C | 26 | 12,8 | 17,5 | 1,01 | 0,15 | 0,626 | 1,0 | 3,5 |
| TMO120C | 22,1 | 15,1 | 15,1 | 0,96 | 0,04 | 0,660 | 0,6 | 2,6 |
| TMO180C | 20,0 | 13,4 | 13,4 | 0,94 | 0,05 | 0,650 | 0,6 | 2,4 |
| TH6hC | 23,6 | 10,6 | 15,3 | 0,77 | 0,21 | 0,564 | 1,4 | 3,9 |

a = parâmetro de rede obtido por DRX a baixo ângulo, W_d= diâmetro de poro obtido pelo método BJH corrigido, D_p= diâmetro de poro obtido pelo método NLDFT, V_M= volume de mesoporos, V_m=volume de microporos, ε_{me}=Fração do volume da cavidade regular como mesoporosidade, b_{min}=espessura de parede mínima e b= espessura de parede média.

Como podemos observar os diâmetros e a espessura das paredes dos poros das amostras sintetizadas em forno de microondas pelos tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos são similares à amostra preparada pelo método convencional, mais uma vez mostrando a adequação deste método na preparação desta sílica mesoporosa. As amostras TMO120C e TMO180C apresentaram uma estimativa da espessura de parede mínima de poro (b_{min}) e espessura média menores do que nas outras amostras, provavelmente por causa do maior diâmetro de poros obtidos sob maior exposição a microondas.

CAPÍTULO V

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

5. Considerações finais

Neste trabalho de síntese e caracterização de sílica mesoporosa ordenada cúbica do material denominado FDU-1 por tratamento hidrotérmico em estufa e em forno de microondas foi possível concluir:

1. Através das técnicas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) podem-se determinar as quantidades do *template* PEO-PBO-PEO para as amostras sintetizadas em diferentes tempos de exposição a microondas (15, 30, 45, 60, 120 e 180min) e da amostra submetida ao tratamento hidrotérmico em estufa, os valores obtidos estavam muito próximos, variando de 38,3 - 48,7%.
2. Os resultados obtidos por Análise elementar apresentaram uma diferença de 0,9 – 1,8% em relação aos valores obtidos pela análise térmica.
3. Pela associação das técnicas termogravimétricas (TG/DTG) com espectrofotometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), conseguiu-se determinar a quantidade de grupos silanóis presentes nas amostras sintetizadas em estufa e forno de microondas.
4. A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foi essencial para determinar a estrutura obtida, que demonstrou ser compatível com a estrutura cúbica fcc com crescimento de fases hexagonais espúrias.
5. Pôde-se determinar o menor tempo de exposição, a microondas, necessário para obter a mesoestrutura desejada, de 15 min para o material calcinado.

6. Observou-se a influência do processo de calcinação na estruturação do material pela diferença observada nas estruturas das amostras de 15 e 180 min, em que as mesoestruturas obtidas para os materiais como sintetizados eram menos estruturadas e para as mesmas amostras depois de calcinadas, não se perceberam mais diferenças significativas entre os materiais.
7. Os parâmetros de rede das amostras calcinadas são menores do que os obtidos para as amostras como sintetizadas, devido a um encolhimento que acontece após o processo de calcinação.
8. Os parâmetros de rede das amostras calcinadas são menores do que aqueles obtidos para as amostras como sintetizadas.
9. A melhor amostra obtida conforme parâmetros de rede obtidos foi àquela submetida à exposição de 60 min no forno de microondas.
10. As isotermas de adsorção de nitrogênio associadas com a técnica de SAXS forneceram a evidência que faltava para se concluir que as sínteses por tratamento em microondas obtiveram êxito para os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.
11. O formato das isotermas obtido foi altamente conclusivo (Isotermas do tipo IV), característica de materiais mesoporosos e loop de histerese do tipo H_2 para quase todas as amostras, exceto para a amostra TMO120min.
12. Os resultados de área superficial, volume de poros, diâmetro do poro, pequeno volume de microporos (compatível com o obtido pelo método convencional), demonstraram a eficiência da rota de síntese ao se utilizar como fonte de calor, um forno de microondas.
13. O tamanho de poros obtido para as amostras sintetizadas em forno de microondas em ordem crescente do tempo de exposição foi de 10,0; 10,0; 10,4; 12,8; 15,1 e 13,4, aumentando até o tempo de exposição de 120 minutos.

14. Em função de todos os resultados as melhores amostras obtidas foram àquelas submetidas à exposição de 45 e 60 min no forno de microondas.

CAPÍTULO VI

6. BIBLIOGRAFIA

ANDERSSON, M.T.; MARTIN, J.E.; ODINEK, J.G.; NEWCOMER, P.P.; WILCOXON, J.P. Monolithic periodic mesoporous silica gels. **Microporous Mater.**, Amsterdam, v.10, n.1, p.13-24, 1997.

BAGSHAW, A.S.; PROUZET, E.; PINNAVAIA, T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. **Science**, Washington, v.269, n.9, p.1242-1244, 1995.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALLEND, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.73, n.1, p.373-380, 1951.

BECK, J.S.; VARTULLI, J.C.; KENNEDY, G.J.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; SCHRAMM, S.E. Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves. **Chem. Mater.**, Columbus, v.6, n.10, p.1816-1821, 1994.

BECK, J.S.; VARTULLI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICS, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHIMIDT, K.D.; CHU, W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; McCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.114, p.10834-10843, 1992.

Nota: As referências bibliográficas estão de acordo com a norma NBR 6023/2000 preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e as abreviaturas dos títulos dos periódicos seguem o Chemical Abstract Service Source Index (Cassi) 2002.

- BEHRENS, P.; STUCKY, G.D. Ordered molecular arrays as templates: a new approach to the synthesis of mesoporous materials. **Angew. Chem., Int. Ed.**, Weinheim, v.32, n.5, p.696-699, 1993.
- BERLAN, J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures. **Radiat. Phys. Chem.**, Oxford, v.45, n.4, p.581-589, 1995.
- BLASCO, T.; CORMA, A.; NAVARRO, M.T.; PARIENTE, J.P. Synthesis, characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures. **J. Catal.**, Orlando, v.156, n.1, p.65-74, 1995.
- BRANTON, P.J.; HALL, P.G.; SING, K.S.W. Physisorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, London, v.90, n.19, p.2965-2967, 1994.
- BRANTON, P.J.; HALL, P.G.; SING, K.S.W. Physisorption of nitrogen and oxygen by mcm-41, a model mesoporous adsorbent. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, Cambridge, v.16, p.1257-1258, 1993.
- CHEM, H.Y.; CHEN, L.; LIN, J.; TAN, K.L.; LI, J. Cooper sites in cooper-exchanged ZSM-5 for CO activation and methanol synthesis: XPS an FTIR studies. **Inorg. Chem.**, Columbus, v.36, n.7, p.1417-1423, 1997.
- CHEMAT, F.; ESVELD, D.C.; POUX, M.; DiMARTINO, J.L. The role of seletive heating in the microwave activation of hetrogeneous catalysis reactions using a continuous microwave reactor. **J. Microw. Power Eletromagn. Energy**, Vienna, v.33, n.2, p.88-94, 1998.
- CHENG, C.F.; LUAN, Z.; KLINOWSKI, J. The role of surfactant micelles in the synthesis of the mesoporous molecular sieve MCM-41. **Langmuir**, Columbus, v.11, n.7, p.2815-2819, 1995.

CIESLA, U.; DEMUTH, D.G.; LEON, R.; PETROFF, P.M.; STUCKY, G.D.; UNGER, K.; SCHUTH, F. Surfactant controlled preparation of mesostructured transition-metal oxide compounds. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, Cambridge, v.11, p.1387-1388, 1994.

CIESLA, U.; GRUN, M.; ISAJEVA, T.; KURGANOV, A.A.; NEIMARK, A.V.; RAVIKOVITCH, P.; SCHACHT, S.; SCHUTH, F.; UNGER, K.K. Critical appraisal of the pore structure of MCM-41. In: PINNAVAIA, T.J.; THORPE, M.F., eds. **Access in nanoporous materials**. New York: Plenum Press, 1995. p.231-240. (Fundamental materials research).

CIESLA, U.; SCHUT, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous Mesoporous Mater.**, Amsterdam, v.27, n.2/3, p.131-149, 1999.

CUNDY, C.S. Microwave techniques in the synthesis and modification of zeolite catalysts: a review. **Collect. Czech. Chem. Commun.**, Prague, v.63, p.1699-1723, 1998.

DAVIS, M.E. Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalyts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Columbus, v.30, n.8, p.1675-1683, 1991.

DYER, A. Zeolites as molecular sieves and drying agents. In: NATIONAL MEETING DIVISION OF PETROLEUM CHEMISTRY. **An introduction to zeolite molecular sieves**. Chichester: John Wiley, 1988. cap.7, p.87-106.

EDLER, K.J.; WHITE, J.W. Further improvements in the long-range order of MCM-41 materials. **Chem. Mater.**, Columbus, v.9, n.5, p.1226-1233, 1997.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Porto: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 352p.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A.G.; STUCKY, G.D.; CHMELKA, B.F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.119, n.15, p.3596-3610, 1997.

- FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L.M.; BEISER, T.; SIEGER, P.; HUO, Q.; WALKER, S.A.; ZASADZINSKI, J.Á.; GLINKA, C.; NICOL, J.; MARGOLESE, D.; STUCKY, G.D.; CHMELKA, B.F. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. **Science**, Washington, v.267, n.2, p.1138-1143, 1995.
- FISHER, H. **Estudos estruturais de xerogéis de óxidos de níquel**. São Paulo, 2000, 119p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física - Universidade de São Paulo.
- GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E.H.; HALSTEAD, B.S.J.; MINGOS, D.M.P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chem. Soc. Rev.**, Letchworth, v.27, n.3, p.213-224, 1998.
- GONZALEZ, R.D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-gel preparation of supported metal catalysts. **Catal. Today**, Amsterdam, v.35, n.3, p.293-317, 1997.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2.ed. London: Academic Press, 1995. 371p.
- GUINIER A. AND FOURNET G. **Small-angle scattering of X-ray**. New York: John Wiley & Sons, 1955. 268 p.
- HOLDERICH, W.F.; VAN BEKKUM, H. Zeolites in organic synthesis. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, Amsterdam, v.58, p.631-726, 1991.
- HUO, Q.; FENG, J.; SCHUTH, F.; STUCKY, G.D. Preparation of hard mesoporous silica spheres. **Chem. Mater.**, Columbus, v.9, n.1, p.14-17, 1997.
- HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D.G.; FENG, P.; GIER, T.E.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B.F.; SCHUTH, F.; STUCKY, G.D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays? **Chem. Mater.**, Columbus, v.6, n.8, p.1176-1191, 1994.

HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; CIESLA, U.; FENG, P.; GIER, T.E.; SIEGER, P.; LEON, R.; PETROFF, P.M.; SCHUTH, F.; STUCK, G.D. Generalized síntesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. **Nature**, London, v.368, p.317-321, 1994.

HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; STUCKY, G.D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. **Chem. Mater.**, Columbus, v.8, n.5, p.1147-1160, 1996.

HUO, Q.; ZHAO, D.; FENG, J.; WESTON, K.; BURATTO, S.K.; STUCKY, G.D.; SCHACHT, S.; SCHUTH, F. Room-temperature growth of mesoporous silica fibers: a new high-surface-area optical waveguide. **Adv. Mater.**, Weinheim, v.9, n.12, p.974-978, 1997.

KHUSHALANI, D.; KUPPERMAN, A.; COOBS, N.; OZIN, G.A. Mixed surfactants assemblies in the synthesis of mesoporous silicas. **Chem. Mater.**, Columbus, v.8, n.8, p.2188-2193, 1996.

KIM, J.M.; STUCKY, G.D. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers. **Chem. Commun.**, Stockholm, v.13, p.1159-1160, 2000.

KOOYMAN, P.J.; LUIJKX, G.C.A.; ARAFAT, A.; VAN BEKKUN, H. Microwave heating in the TS-1 catalyzed oxyfunctionalisation of n-hexane. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, Amsterdam, v.111, n.1/2, p.167-174, 1996.

KRESGE, C.T.; LEONOWICS, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULLI, J.C.; BECK, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, London, v.359, p.710-712, 1992a.

KRESGE, C.T.; LEONOWICS, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULLI, J.C.; BECK, J.S. Synthetic mesoporous crystalline material having high adsorption capacity for benzene. U.S. 5,098,684, 24 mar. 1992b. 1p.

KRUK, M.; ANTOCHSHUK, V.; MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; JARONIEC, M. Determination and tailoring the pore entrance size in ordered silicas with cage-like mesoporous structures. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.124, n.5, p.768-769, 2002.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYOO, R.; KO, C.H. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction. **J. Phys. Chem. B**, Columbus, v.104, n.2, p.292-301, 2000.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different. **J. Phys. Chem. B**, Columbus, v.101, n.4, p.583-589, 1997.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. **Langmuir**, Columbus, v.13, n.23, p.6267-6273, 1997.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements, **Langmuir**, Columbus, v.13, n.23, p.6267-6273, 1997.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; YANG, Y.; SAYARI, A. Determination of the lamellar phase content in MCM-41 using X-ray diffraction, nitrogen adsorption, and thermogravimetry. **J. Phys. Chem. B**, Columbus, v.104, n.7, p.1581-1589, 2000.

LAWRENCE, M.J. Surfactant systems: their use in drug-delivery. **Chem. Soc. Rev.**, Letchworth, v.23, n.6, p.417-424, 1994.

LLEWELLYN, P.L.; GRILLET, Y.; SCHUTH, F.; REICHERT, H.; UNGER, K.K. Effect of pore size on adsorbate condensation and hysteresis within a potential model adsorbent: M41S. **Microporous Mater.**, Amsterdam, v.3, n.3, p.345-349, 1994.

MATOS, J.R.; KRUK, M.; MERCURI, L.P.; JARONIEK, M.; ASEFA, T.; COOMBS, N.; OZIM, G.A.; KAMIYAMA, T.; TERASAKI, O. Periodic mesoporous organosilica with large cage-like pores. **Chem. Mater.**, Columbus, v.14, n.5, p.1903-1905, 2002.

MATOS, J.R.; KRUK, M.; MERCURI, L.P.; JARONIEK, M.; ZHAO, L.; KAMIYAMA, T.; TERASAKI, O.; PINNAVAIA, J.; LIU, Y. Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.125, n.3, p.821-829, 2003.

MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; KRUK, M.; JARONIEK, M. Synthesis of large-pore silica with cage-like structure using sodium silicate and triblock copolymer template. **Langmuir**, Columbus, v.18, n.3, p.884-890, 2002.

MEEK, T.T.; BLAKE, R.D.; PETROVIC, J.J. Microwave sintering of alumina and alumina-silicon carbide whisker. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, Westerville, v.8, n.7/8, p.861-871, 1987.

MINGOS, D.M.P. The applications of microwaves in chemical syntheses. **Res. Chem. Intermed.**, Zeist, v.20, n.1, p.85-91, 1994.

MINGOS, D.M.P.; BAGHURST, D.R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chem. Soc. Rev.**, Letchworth, v.20, n.1, p.1-47, 1999.

MONNIER, A.; SCHUTH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.I.; MAXWELL, R.S.; STUCKY, G.D.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B.F. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. **Science**, Washington, v.262, n.9, p.1299-1303, 1993.

NEWALKAR, B.L.; OLANREWAJU, J.; KOMARNENI, S. Direct synthesis of titanium-substituted mesoporous SBA-15 molecular sieve under microwave-hydrothermal conditions. **Chem. Mater.**, Columbus, v.13, p.552-557, 2001.

- NEWALKAR, B.L.; OLANREWAJU, J.; KOMARNENI, S. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of zirconium substituted SBA-15 mesoporous silica. **J. Phys. Chem. B**, Columbus, v.105, p.8356-8360, 2001.
- NEWALKAR, B.L.; KOMARNENI, S. Simplified synthesis of micropore-free mesoporous silica, SBA-15, under microwave-hydrothermal conditions. **Chem. Commun.**, Stockholm, v.16, p.1774-1775, 2002.
- OGAWA, M. A simple set-gel route for the preparation of silica-surfactant mesostructured materials. **Chem. Commun.**, Washington, v.10, p.1149-1150, 1996.
- OZIN, G.A.; KUPPERMAN, A.; STEIN, A. Advanced zeolite materials science. **Angew. Chem., Int. Ed.**, Weinheim, v.28, n.3, p.359-376, 1989.
- PARK, S.E.; KIM, D.S.; CHANG, J.S.; KIM, W.Y. Oxidative dehydration of ethylbenzene with carbon dioxide over ZSM-5-supported iron oxide catalysts. **Stud. Surf. Sci. Cat.**, Amsterdam, v.117, p.387-390, 1998.
- POCHEM, C.; DWYER, F.G.; VARTULLI, J.C. Crystallization method employing microwave radiation and its application in zeolite synthesis (Mobil Oil Corp.). U.S. 4778666, 1988. 1p.
- RANER, K.D.; STRAUSS, C.R.; TRAINOR, R.W.; THORN, J.S. A new microwave reactor for batch wise organic-synthesis. **J. Org. Chem.**, Columbus, v.60, n.8, p.2456-2460, 1995.
- RAO, K.J.; VAIDHYANATHAN, M.G.; RAMAKRISHNAN, P.A. Synthesis of inorganic solids using microwaves. **Chem. Mater.**, Columbus, v.11, n.4, p.882-895, 1999.
- RATHOUSKY, J.; ZUKAL, A.; FRANKE, O.; SCHULZEKLOFF, G.J. Adsorption on MCM-41 mesoporous-sieves. 2. Cyclopentane isotherms and their temperature dependence. **Chem. Soc. Faraday Trans.**, London, v.91, n.5, p.937-940, 1995.

RAVIKOVITCH, P.I.; O'DOMHHNAIL, S.C.; NEIMARK, A.V.; SCHUTH; F.; UNGER, K.K. Capillary hysteresis in nanopores: theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41. **Langmuir**, Columbus, v.11, n.12, p.4765-4772, 1995.

RAVIKOVITCH, P.I.; WEI, D.; CHUEH, W.T.; HALLER, G.L.; NEIMARK, A.V. Evaluation of pore structure parameters of MCM-41 catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption. **J. Phys. Chem. B**, Columbus, v.101, n.19, p.3671-3679, 1997.

RAVIKOWICH, P.I.; NEIMARK, A.V. Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures. **Langmuir**, Columbus, v.18, n.5, p.1550-1560, 2002.

SAYARI, A. Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves. **Chem. Mater**, Washington, v.8, n.8, p.1840-1852, 1996.

SAYARI, A.; LIU, P. Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress. **Microporous Mater.**, Amsterdam, v.12, n.4/6, p.149-177, 1997.

SCHMIDT, R.; STOCKER, M.; HANSEN, E.; AKPORIAYE, D.; ELLESTAD, O.H. MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous materials. **Microporous Mater.**, Amsterdam, v.3, n.4/5, p.443-448, 1995.

SCHMIDT-WINKEL, P.; LUKENS, W.W.; ZHAO, D.; YANG, P.; CHMELKS, B.F.; STUCKY, G.D. Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.121, n.1, p.254-255, 1999.

SCHSCHT, S.; HUO, Q.; VOIT-MARTIN, I.G.; STUCKY, G.D.; SCHUTH, F. Oil-water interface templating of mesoporous macroscale structures. **Science**, Washington, v.273, n.8, p.768-771, 1996.

SCHULZEKLOFF, G. Nonlinear-optical effects of dye-loaded molecular sieves. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, Amsterdam, v.85, p.145-175, 1994.

- SIE, S.T. Past, present and future: role of microporous catalysts in the petroleum-industry. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, Amsterdam, v.85, p.587-631, 1994.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HANL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, Research Triangle Park, v.57, n.4, p.603-619, 1985.
- SOUSA-AGUIAR, E.F.; CAMORIM, V.L.D.; ZOTIN, F.M.Z.; SANTOS, R.L.C. A fourier transform infrared spectroscopy study of La-, Nd-, Sm-, Gd- and Dy-containing Y zeolites. **Microporous Mesoporous Mater.**, Amsterdam, v.25, p.25-34, 1998.
- SRDANOV, V.I.; BLAKE, N.P.; MARKGRABER, D.; METIU, H.; STUCKY, G.D. Alkali-metal and semiconductor clusters in zeolites advanced zeolite science and applications. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, Amsterdam, v.85, p.115-144, 1994.
- STRAUSS, C.R.; TRAINOR, R.W. Invited review: developments in microwave-assisted organic-chemistry. **Aust. J. Chem.**, Collingwood, v.48, n.10, p.1665-1692, 1995.
- SUN, Y.; LIN, W.Y.; CHEN, J.S.; YUE, Y.; PANG, W.Q.; New routes for synthesizing mesoporous material. Progress in zeolite and microporous materials. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, Amsterdam, v.105, p.77-84, pt.A-C, 1997.
- TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. **Science**, Washington, v.267, n.2, p.865-867, 1995.
- TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties. **Chem. Mater.**, Columbus, v.8, n.8, p.2068-2079, 1996.

- TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. Recent advances in synthesis and catalytic applications of mesoporous molecular sieves. In: PINNAVAIA, T.J.; THORPE, M.F., eds. **Acces in nanoporous materials**. New York: Plenum Press, 1995. p.13-27. (Fundamental materials research).
- TOWNSEND, R.P. Ion exchange in zeolites. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, Amsterdam, v.58, p.389-390, 1991.
- VARTULI, J.C.; KRESGE, C.T.; LEONOWICS, M.E.; CHU, A.S.; MCCULLEN, S.B.; JOHNSON, I.D.; SHEPPARD, E.W. Synthesis of mesoporous materials: liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates. **Chem. Mater.**, Columbus, v.6, n.11, p.2070-2077, 1994.
- VARTULI, J.C.; SCHMITT, K.D.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; LEONOWICS, M.E.; McCULLEN, S.B.; HELLRING, S.D.; BECK, J.S.; SCHLENKER, J.L.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. **Chem. Mater.**, Columbus, v.6, n.12, p.2317-2326, 1994.
- VARTULLI, J.C.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; MCCULLEN, S.B.; BECK, J.S.; SCHMITT, K.D.; LEONOWICS, M.E.; LUTNER, J.D.; SHEPPARD, E.W. Designed synthesis of mesopore molecular-sieve systems using surfactant directing agents. In: NATIONAL MEETING DIVISION OF PETROLEUM CHEMISTRY, 209, 1995. **Proceedings. Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society** : ACS, 1995. p.21.
- VELEV, O.D.; JEDE, T.A.; LOBO, R.F. Porous silica via colloidal cristallization. **Nature**, London, v.389, n.10, p.447-448, 1997.
- WHITTAKER, A.G.; MINGOS, D.M.P. The application of microwave heating to chemical syntheses. **J. Microw. Power Eletromagn. Energy**, Vienna, v.29, n.4, p.195-219, 1994.

- WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B. **Transmission electron microscopy**. New York, London: Plenum Press, 1996. 729p.
- WU, C.G.; BEIN, T. Microwave synthesis of molecular sieve MCM-41. **Chem. Commun.**, Stockholm, v.8, p.925-926, 1996.
- YANG, H.; COOMBS, N.; SOKOLOV, I.; OZIN, G.A. Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface. **Nature**, London, v.381, n.6, p.589-591, 1996.
- YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D.I.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. **Chem. Mater.**, Columbus, v.11, n.10, p.2813-2816, 1999.
- YAO, Y.; ZHANG, M.; SHI, J.; GONG, M.; ZHANG, H.; YANG, Y. Encapsulation of fluorescein into MCM-41 mesoporous molecular sieve by a sol-gel method. **Mater. Lett.**, Amsterdam, v.48, n.1, p.44-48, 2001.
- YU, C.; YU, Y.; MIAO, L.; ZHAO, D. Highly ordered mesoporous silica structures templated by poly(butylene oxide) segment di- tri-block copolymers. **Microporous Mesoporous Mater.**, Amsterdam, v.44/45, p.65-72, 2001.
- YU, C.; YU, Y.; ZHAO, D. Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer. **Chem. Commun.**, Stockholm, v.7, p.575-576, 2000.
- ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstroms pores. **Science**, Washington, v.279, n.1, p.548-552, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.120, n.24, p.6024-6036, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, F.; STUCKY, G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.120, n.24, p.6024-6036, 1998.