



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA PENEIRA MOLECULAR
SBA-15 POR MEIO DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE**

Franciele Oliveira Costa

Campina Grande – PB

2015

Franciele Oliveira Costa

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA PENEIRA
MOLECULAR SBA-15 POR MEIO DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(a): Prof^ª. Dr^ª. Bianca Viana de Sousa

Campina Grande – PB

2015



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

C837o Costa, Franciele Oliveira.
Otimização das propriedades estruturais da peneira molecular
SBA-15 por meio de diferentes rotas de síntese / Franciele Oliveira
Costa. – Campina Grande, 2015.
74 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e
Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Bianca Viana de Sousa".
Referências.

1. SBA-15. 2. Co-Solvente. 3. Etanol. 4. Micro-Ondas.
I. Sousa, Bianca Viana de. II. Título.

CDU 66.097(043)

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA PENEIRA
MOLECULAR SBA-15 POR MEIO DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE**

Dissertação Aprovada em: 07 / 04 / 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Bianca Viana de Sousa

UFCG/CCT/UAEQ

Orientadora



Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos

UFCG/CCT/UAEQ

Examinador Interno



Prof.^a. Dr.^a. Lígia Maria Ribeiro Lima

UEPB/DESA

Examinadora Externa

CAMPINA GRANDE – PB

2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que cuidou de mim e me deu forças para que essa conquista se tornasse possível em minha vida.

Ao meu pai, Jorge Luís Costa, fonte de inspiração para meu crescimento intelectual. À minha mãe Lúcia e meu irmão Robson por terem batalhado pelo meu futuro mesmo quando tudo indicava que não era possível, obrigado por acreditarem em mim.

À minha orientadora, profa. Dra. Bianca Viana de Sousa, que me orientou pacientemente, me incentivando e compartilhando seus conhecimentos e experiências. Quero expressar o meu reconhecimento e admiração pela sua competência profissional e minha gratidão pela sua amizade.

A todos os meus companheiros de laboratório, em especial Carla Gabriela, Carlos Eduardo, Valdete Campos.

A meu amigo André Miranda, sempre presente nessa jornada qualquer que fosse à situação acreditando no meu potencial.

À profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima, uma grande professora que eu tive na vida acadêmica, profissional e pessoal, a quem eu agradeço pelas lições para a vida pessoal e profissional.

Ao professor Dr. Luis Gonzaga, por ter aceitado participar da avaliação deste trabalho.

Ao CAPES pela bolsa concedida.

Ao CETENE – Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste – pelas análises realizadas.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais, pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, pelas análises realizadas.

E para finalizar, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo sintetizar a peneira molecular SBA-15, por meio do aquecimento convencional utilizando diferentes proporções de co-solvente etanol melhorando a organização estrutural do material, e por meio da tecnologia de micro-ondas reduzindo o tempo de síntese dessa peneira molecular. Na síntese da SBA-15 o etanol atua essencialmente como um co-solvente na produção de partículas esféricas. A tecnologia de micro-ondas vem sendo amplamente utilizada em secagens, calcinações e sínteses, pois apresenta um menor tempo de processamento, uma maior taxa de aquecimento, possibilitando maiores rendimentos e menor decomposição térmica. Através dos difratogramas foi possível perceber que a estrutura hexagonal foi formada, para os dois métodos. A adição do co-solvente possibilitou uma melhoria na organização estrutural do material, bem como a obtenção de um maior parâmetro de arranjo hexagonal e maior tamanho de poro. Verificou-se através das difratometrias para o aquecimento de micro-ondas uma redução no tempo de cristalização para 30 minutos otimizando o tempo de síntese da peneira molecular SBA-15. A partir das análises de espectroscopia na região do infravermelho, para os dois métodos de aquecimento, foi possível identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais inorgânicos referentes à estrutura da peneira molecular SBA-15.

Palavras-Chave: SBA-15, co-solvente, etanol, micro-ondas.

ABSTRACT

This paper aims to synthesize the molecular sieve SBA-15 via conventional heating using different proportions of co-solvent ethanol improving the structural organization of material, and using the microwave technology reducing the time of synthesis of this molecular sieve. In the synthesis of SBA-15 ethanol essentially acts as a co-solvent in the production of spherical particles. The microwave technology has been widely used in drying, calcination and synthesis, as has a shorter processing time, higher heating rate, allowing higher yields and lower thermal decomposition. Through the XRD patterns was observed that the hexagonal structure was formed for the two methods. The addition of the cosolvent, improved the structural organization of the material as well as obtaining a hexagonal array parameter greater and greater pore size. It has been found through difratometrias to microwave heating in a reduction of crystallization time to 0.5 hours optimizing the time of synthesis of SBA-15 molecular sieve. From the spectroscopic analysis in the infrared region for both heating methods it was possible to identify vibrational frequencies and their respective roles relating to inorganic functional groups on the structure of SBA-15 molecular sieve.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de materiais micro, meso e macroporosos, mostrando domínios de tamanho de poros e distribuição de tamanho de poros... ..	17
Figura 2 – Representação das mesofases características da família M41S.....	18
Figura 3 – Estrutura hexagonal dos poros da SBA-15.....	19
Figura 4 – Precursor alcóxido orgânico tetraetilortosilicato (TEOS).....	20
Figura 5 – Mecanismo de reação da hidrólise em meio ácido.....	21
Figura 6 – Reação de condensação liberando água.....	21
Figura 7 – Síntese da peneira molecular SBA-15.....	22
Figura 8 – Representação geral dos tipos de surfactantes.....	23
Figura 9 – Representação da formação de micelas.....	24
Figura 10 – Estrutura química do copolímero tribloco – Pluronic 123.....	24
Figura 11 – Esquema representativo da estrutura de SBA-15 antes e após a calcinação.....	26
Figura 12 – Espectro eletromagnético.....	27
Figura 13 – Princípio de funcionamento de micro-ondas (rotação de dipolos).....	28
Figura 14 – Esquema para síntese da peneira molecular SBA-15 através do método de aquecimento convencional, para os tempos de 2 horas e 20 horas de maturação.....	33
Figura 15 – Esquema para síntese da peneira molecular SBA-15 através do método de aquecimento por micro-ondas.....	35
Figura 16 – Sistema de calcinação das peneiras moleculares SBA-15.....	35
Figura 17 – Esquema para o processo de calcinação da peneira molecular SBA-15.....	36
Figura 18 – Modelo ilustrativo para Lei de Bragg.....	38
Figura 19 – Geometria da célula unitária hexagonal.....	38
Figura 20 – Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso da peneira molecular SBA-15, antes e após a calcinação. Sendo T = temperatura, t = tempo, $d(100)$ = distância.....	39
Figura 21 – Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, Tipo I – V e Tipo VI.....	41

Figura 22 – Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio.....	43
Figura 23 – Curvas de TG e DTG para peneira molecular SBA-15 utilizando o etanol como co-solvente.....	46
Figura 24 – Difractometria de raios-X das amostras no tempo de envelhecimento de 2 horas, (A) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol, (B) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol, (C) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol, (D) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.....	48
Figura 25 – Difractometria de raios-X das amostras no tempo de envelhecimento de 20 horas, (A) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol, (B) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol, (C) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol, (D) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.....	49
Figura 26 – Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras no tempo de envelhecimento de 2 horas, (A) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol, (B) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol, (C) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol, (D) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.....	51
Figura 27 – Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras no tempo de envelhecimento de 20 horas, (A) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol, (B) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol, (C) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol, (D) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.....	52
Figura 28 – Isotermas de Adsorção-dessorção para todas as proporções de co-solvente para o tempo de envelhecimento de 2 horas.....	53
Figura 29 – Isotermas de Adsorção-dessorção para todas as proporções de co-solvente para o tempo de envelhecimento de 20 horas.....	54
Figura 30 – Espectros de infravermelho das amostras no tempo de envelhecimento de 2 horas, (A) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol, (B) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol, (C) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol, (D) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente	

Figura 31 – Espectros de infravermelho das amostras no tempo de envelhecimento de 20 horas, (A) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol, (B) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol, (C) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol, (D) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.....	58
Figura 32 – Difractometria de raios-X da peneira molecular SBA-15 sintetizada por tecnologia de micro-ondas utilizando o co-solvente etanol em diferentes tempos de cristalização.....	60
Figura 33 – Micrografias da peneira molecular SBA-15 sintetizada através da tecnologia de micro-ondas em diferentes tempos, (A) SBA-15_M0,5h; (B) SBA-15_M1h; (C) SBA-15_M1,5h e (D)SBA-15_M2h.....	62
Figura 34 – Espectros de infravermelho da peneira molecular SBA-15 sintetizada através da tecnologia de micro-ondas em diferentes tempos, (A) SBA-15_M0,5h; (B) SBA-15_M1h; (C) SBA-15_M1,5h e (D)SBA-15_M2h.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidades de reagentes utilizadas para síntese da peneira molecular SBA-15 com diferentes proporções molares de co-solvente etanol.....	32
Tabela 2 – Nomenclatura da utilizada para peneira molecular SBA-15 sintetizada nas quatro proporções molares (10,20,30,40) nos dois tempos de envelhecimento (2 e 20 horas).....	33
Tabela 3 – Nomenclatura da utilizada para peneira molecular SBA-15 sintetizada através do aquecimento por micro-ondas em diferentes tempos de cristalização.....	34
Tabela 4 – Valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (100).....	50
Tabela 5 – Análise textural da peneira molecular SBA-15 em diferentes proporções de etanol para os dois tempos de envelhecimento.....	55
Tabela 6 – Espessura da parede para todas as proporções molares nos dois tempos de envelhecimento.....	56
Tabela 7 – Resumo das atribuições para os espectros na região do infravermelho da peneira molecular SBA-15 no tempo de envelhecimento de 20 horas em todas as proporções de co-solvente etanol.....	59
Tabela 8 – Valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (100) das amostras da peneira molecular SBA-15 obtidas através da tecnologia de micro-ondas em diferentes tempos de cristalização.....	61

LISTA DE SIGLAS

SBA-15 – Santa Bárbara Amorphous nº 15

MCM-41 – Matriz de Composição da Móbil nº41

P₁₂₃ – Pluronic

PEO – Poli(Oxido de Etileno)

PPO – Poli(Oxido de Propileno)

DRX – Difração de Raios-X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

BET – Brunauer, Emmett e Teller, autores do método de BET

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

TEOS – Tetraetilortosilicato

TMOS – Tetrametilortosilicato

CMC – Concentração Micelar Crítica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	OBJETIVOS.....	14
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	15
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i>	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1	MATERIAIS MESOPOROSOS.....	16
2.2	PENEIRA MOLECULAR SBA-15.....	16
2.2.1	<i>Processo Sol-gel</i>	20
2.2.2	<i>Síntese da Peneira Molecular SBA-15</i>	22
2.2.3	<i>Aquecimento por tecnologia de micro-ondas</i>	26
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1	MATERIAIS.....	31
3.2	MÉTODOS.....	31
3.2.1	<i>Preparação da peneira molecular SBA-15 por aquecimento convencional</i>	31
3.2.2	<i>Preparação da peneira molecular SBA-15 por aquecimento em micro-ondas</i>	33
3.2.3	<i>Tratamento térmico da peneira molecular SBA-15</i>	35
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	37
3.3.1	<i>Análise termogravimétrica e derivada da termogravimetria (TG, DTG)</i>	37
3.3.2	<i>Difração de raios-x (DRX)</i>	37
3.3.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	40
3.3.4	<i>Adsorção física de nitrogênio – método BET</i>	40
3.3.5	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1	MÉTODO DE AQUECIMENTO CONVENCIONAL.....	46
4.1.1	<i>Análise termogravimétrica e derivada da termogravimetria (TG, DTG)</i>	46
4.1.2	<i>Difração de raios-x (DRX)</i>	47
4.1.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	51

4.1.4	Adsorção física de nitrogênio – método BET	53
4.1.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	56
4.2	MÉTODO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS	60
4.2.1	Difração de raios-x (DRX)	60
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
4.2.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	60
5.	CONCLUSÃO	63
6.	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

A peneira molecular SBA-15 é constituída basicamente de sílica e pode ser sintetizada com o auxílio do direcionador estrutural P₁₂₃ (poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)). Esta peneira molecular contém mesoporos conectados por microporos formando arranjos hexagonais uniformes e paredes espessas, dando-lhe uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica (ALBUQUERQUE, 2008). Este material tem uma ampla variedade de aplicações em áreas como a separação, catálise, adsorção entre outras. Materiais do tipo SBA-15 geralmente têm poros mais amplos do que MCM-41, obtendo diâmetros de até 300 Å. Devido a suas paredes espessas, esse material pode ser usado como um promissor suporte catalítico, particularmente para as reações que ocorrem em altas temperaturas (MUKADDES *et al.*, 2005).

A síntese hidrotermal de micro-ondas é utilizada como estratégia para fornecer condições de cristalização mais elevadas na síntese de materiais mesoporosos. Esta técnica é uma ferramenta poderosa para controlar a condensação de parede dos poros, bem como facilitar a síntese da SBA-15 que apresenta alta estabilidade hidrotérmica. Nos últimos anos, a síntese de sílicas mesoporosas por micro-ondas vem sendo muito pesquisada, em especial a SBA-15 (BELLA, 2012).

Algumas vantagens da síntese hidrotermal de micro-ondas são taxas de aquecimento mais elevadas que as do aquecimento convencional, aquecimento volumétrico e instantâneo, aquecimento seletivo pois os produtos químicos e os materiais de contenção para as reações químicas não interagem igualmente com as micro-ondas. (LI, Y.; YANG, W, 2008), além de uma redução nos tempos de processamento e economia de energia (THOSTENSON & CHOU, 1999).

A SBA-15 com estrutura em forma de canal 2D foi sintetizada utilizando micro-ondas a temperatura programada em todas as etapas da síntese, isto é, o processo de auto-montagem, a 40 °C e o tratamento hidrotérmico a uma temperatura mais elevada CELLER e JANORIEC (2006). As amostras resultantes mostraram alta qualidade refletida por muito boas propriedades de adsorção (área superficial específica elevada e grande volume de poros) e alto ordenamento estrutural.

Diante deste contexto o presente trabalho estudou a síntese hidrotermal de micro-ondas visando otimizar o tempo de síntese da peneira molecular SBA-15.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 *Objetivo Geral*

O objetivo geral desta pesquisa é sintetizar a peneira molecular SBA-15 por meio de diferentes rotas de síntese para obtenção de uma estrutura mais organizada utilizando um co-solvente (etanol) e a tecnologia de micro-ondas.

1.1.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar a peneira molecular SBA-15 através do método convencional, utilizando diferentes proporções do etanol como co-solvente.
- Sintetizar a peneira molecular SBA-15 utilizando a tecnologia de micro-ondas.
- Ativar as peneiras moleculares obtidas através do processo de calcinação.
- Caracterizar os materiais obtidos através dos dois métodos de síntese antes e após o processo de calcinação por meio das técnicas de difração de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção física de nitrogênio – (método BET), e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS MESOPOROSOS

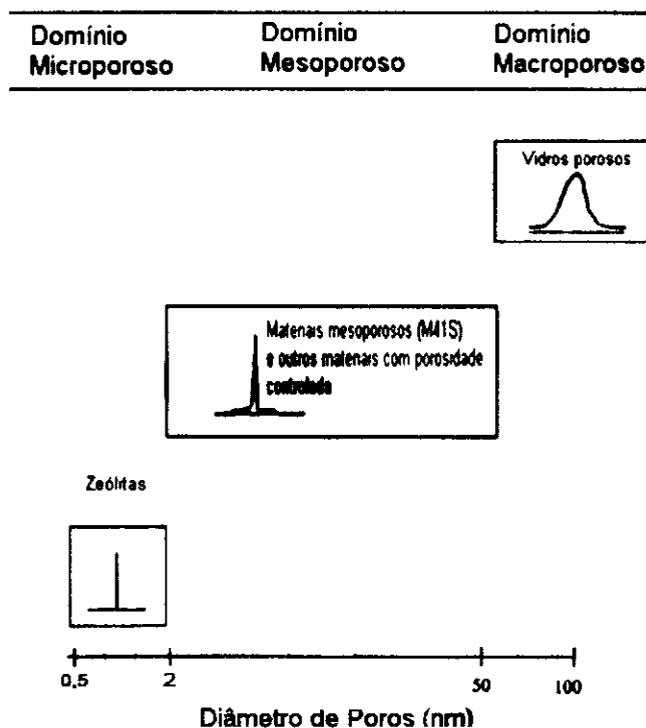
A natureza, mais especificamente o reino mineral, é abundante em exemplos de materiais porosos. O que parece ao olho humano como compacto e denso, com uma superfície lisa e contínua, pode ser na realidade uma superfície constituída de poros extremamente pequenos, perceptíveis somente com o auxílio de equipamentos especiais (MASCARENHAS, 2001).

O desenvolvimento dessa porosidade em minerais na natureza, depende de uma série de fatores que controlam a cristalização do magma em médias e grandes profundidades, sendo as altas pressões e temperaturas os principais. Nessas condições, compostos anidros cristalizam primeiro, fazendo com que componentes voláteis, água na forma de soluções salinas ou alcalinas, fiquem retidos no interior do cristal. A incorporação desses componentes seria responsável pela estabilização da estrutura porosa formada, uma vez que a mesma poderia colapsar em altas pressões caso seus poros não estivessem preenchidos (MASCARENHAS, 2001).

A distinção de moléculas baseada nas suas dimensões moleculares é conhecida como efeito do peneiramento molecular. Esta propriedade resulta tão somente da estrutura cristalina rígida dos materiais, com poros de dimensões homogêneas e periodicamente distribuídos. Por causa dessa relação estrutura-discriminação e do fato de que hoje são conhecidas várias estruturas sem análogos naturais e várias composições diferentes de aluminossilicatos e aluminofosfatos, os materiais sólidos porosos com uma estreita distribuição de dimensões de poros são atualmente conhecidos, coletivamente, como peneiras moleculares (MASCARENHAS, 2001).

Esses materiais porosos tem sido intensivamente estudados com relação a aplicações como catalisadores, suportes e adsorventes. Segundo a definição da Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), esses materiais podem ser classificados em função do tamanho de poros como (SING *et al.*, 1985) conforme mostrado pela Figura1:

Figura 1 – Exemplos de materiais micro, meso e macroporosos, mostrando domínios de tamanho de poros e distribuição de tamanho de poros.



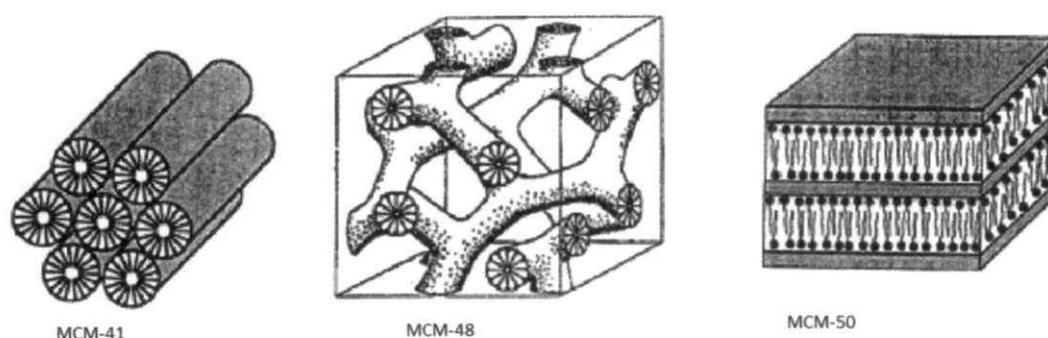
Fonte: Adaptado de SOLER-ILLIA (2002).

- **Materiais Microporosos:** São materiais que apresentam diâmetro de poros inferior a 2nm;
- **Materiais Mesoporosos:** São materiais que apresentam diâmetro de poros entre 2 e 50nm;
- **Materiais Macroporosos:** São materiais que apresentam diâmetro de poros superior a 50nm.

Conforme os autores WANG *et al.* (2005), ARAUJO e JARONIEC (2000) e YIN *et al.* (2007), em 1992 os pesquisadores da Mobil Oil Corporation realizaram uma das mais importantes descobertas na área de materiais, que foi a formação de peneiras moleculares mesoporosas de silicatos e aluminossilicatos, as quais geraram um material com excelentes características, como: grande área de superfície específica, tamanho dos poros uniforme e estabilidade estrutural. A referida classe de materiais é conhecida como a família M41S (*Mobil 41: Synthesis*) e inclui estruturas como MCM 41 (arranjo hexagonal), MCM 48 (arranjo cúbico) e MCM 50 (arranjo lamelar), conforme mostrado na Figura 2.

Em essência, possuem canais ordenados e áreas superficiais acima de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Figura 2 – Representação das mesofases características da família M41S



Fonte: PAULINO (2011).

Materiais mesoporosos possuem diâmetro de poros bem definidos e um ordenamento de poros a longo alcance. Esses materiais, ainda, podem ser promissores para uso comercial por serem economicamente favorável e possuir uma estabilidade que favorece sua produção em larga escala. Além desses fatores, a presença de geometria regular, possibilita diversificadas atuações desses materiais devido ao elevado potencial nas aplicações como: catálise, adsorção, separação, uso médico, ecológico e em nanotecnologia (VINU, 2006).

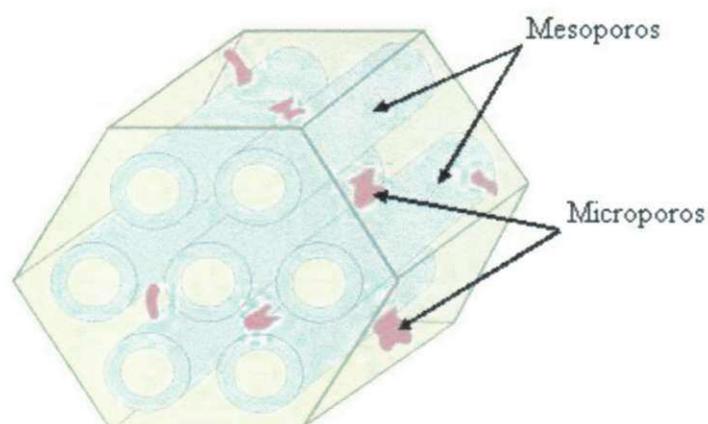
Segundo PAULINO (2011), após a descoberta da MCM 41, nenhum material mesoporoso ganhou grande destaque na literatura até o final da década de 1990, especificamente em 1998, quando pesquisadores da Universidade da Califórnia – Santa Bárbara EUA (ZHAO et al., 1998a e b) sintetizaram um material mesoporoso, com elevadas áreas superficiais, com paredes largas de espessuras 3,1 a 6,4nm e estabilidade térmica maior do que as obtidas pelos materiais MCM-41. Esse material foi chamado de SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*).

2.2 PENEIRA MOLECULAR SBA-15

A estrutura da peneira molecular SBA-15 é formada por um arranjo hexagonal mesoporoso similar à estrutura MCM-41, porém com espessuras da parede dos mesoporos superiores. Devido à maior espessura da parede, a SBA-15 possui uma estabilidade térmica e hidrotérmica maior do que a MCM-41, o que aumenta o seu potencial de aplicação em catálise e em processos industriais. Essas paredes

espessas são formadas por uma matriz de sílica microporosa. A SBA-15 é um material composto por microporos e mesoporos, como mostrado na Figura 3. Essa estrutura apresenta um arranjo mesoporoso altamente ordenado e o diâmetro dos microporos pode variar dependendo das condições empregadas na síntese (MEYNEN; COOL E VANSANT, 2009).

Figura 3 – Estrutura hexagonal dos poros da SBA-15



Fonte: LUZ JR (2010).

Segundo LUZ JR (2010) dentro da família SBA de materiais, a SBA-15 vem recebendo maior atenção da comunidade científica em decorrência da sua estrutura mesoporosa unidirecional, seu elevado diâmetro médio de poros e da sua grande estabilidade térmica e hidrotérmica. Os seus mesoporos, ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, como apresentado na Figura 3, possibilitam o alojamento ou a difusão de grandes moléculas o que confere a este material uma grande potencialidade na área de adsorção (JANG *et al.*, 2004; HIYOSHI *et al.*, 2005) e catálise (FORNÉS *et al.*, 2003, DAO *et al.*, 2008).

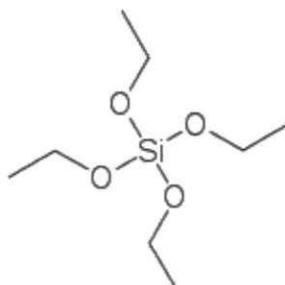
Zhao *et al.* (1998b) reportou a síntese de uma SBA-15 altamente ordenada com espaçamento $d(100)$ bem elevado, da ordem de 10,4 – 32,0 nm, utilizando como agente direcionador estrutural o copolímero tribloco (Plurônico) poli (óxido de etileno) – poli (óxido de propileno) – poli(óxido de etileno), P₁₂₃ (EO₂₀-PO₇₀- EO₂₀). A difração de raios-X desse material revelou em baixo ângulo uma estrutura de poros 2D hexagonal do grupo espacial $p6mm$, enquanto que nenhum padrão de difração pode ser observado em alto ângulo devido à natureza amorfa das paredes dos poros.

2.2.1 Processo sol-gel

O processo sol-gel consiste basicamente na transformação de um sol em um gel. Em que esse sol é uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1nm e 1µm) em um líquido. Quando o solvente for imobilizado nos interstícios das cadeias moleculares ou entre as partículas ocorre a formação do gel.

A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e condensação dos precursores moleculares. Os precursores mais utilizados são os alcóxidos metálicos do tipo $M(OR)_n$, onde "R" representa o ligante, "n" o número de ligantes que estão ligados quimicamente ao metal e "M" o átomo do metal (Figura 5), dentre estes alcóxidos os mais extensamente utilizados são os de silício, como o tetraetilortossilicato (TEOS) e o tetrametilortossilicato (TMOS) (BRINKER e SCHERER, 1990).

Figura 4 – Precursor alcóxido orgânico tetraetilortossilicato (TEOS).

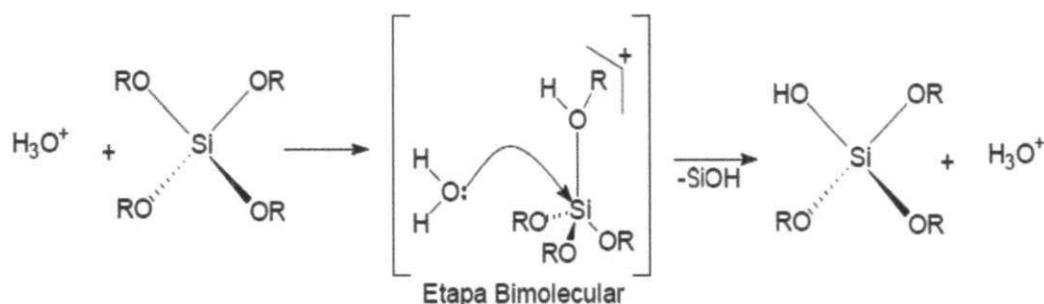


Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethyl_orthosilicate.

A preparação de uma sílica gel se inicia com um alcóxido apropriado, a presente pesquisa utilizou o TEOS como precursor molecular, misturado em água e em um solvente comum, etanol, para formar uma solução. A alta eletronegatividade do grupo alcóxido (Si–O) faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques de grupos substituintes. A etapa de hidrólise conduz a formação dos grupos silanóis Si–OH. Esta reação segue o mecanismo de substituição nucleofílica do tipo SN_2 , caracterizada pela formação de um intermediário (etapa bimolecular, determinante na velocidade da reação) e ataques sofridos pela molécula precursora, desses grupos substituintes que se aproximam (nucleófilo, moléculas que possuem pares de elétrons livres capazes de realizar este ataque). O grupo OH irá aproximar-se

primeiramente do metal, para que então o ligante (grupo Si–O) possa abandonar a molécula precursora. No caso da SBA-15, a hidrólise ocorre em meio ácido (Figura 6) onde há a protonação da molécula precursora, e então a aproximação do grupo H_3O^+ (nucleófilo) (BRINKER e SCHERER, 1990; HIRATSUKA *et al.*, 1995 e SOLOMONS, 1996).

Figura 5 – Mecanismo de reação da hidrólise em meio ácido.



Fonte: SALIBA (2009)

A segunda etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies Si–OH, levando à formação de grupos siloxanos Si–O–Si e liberação de água (Figura 7). À medida que as reações de hidrólise e condensação continuam, a viscosidade da solução aumenta e o fluxo do sol cessa para formar o gel.

Figura 6 – Reação de condensação liberando água.

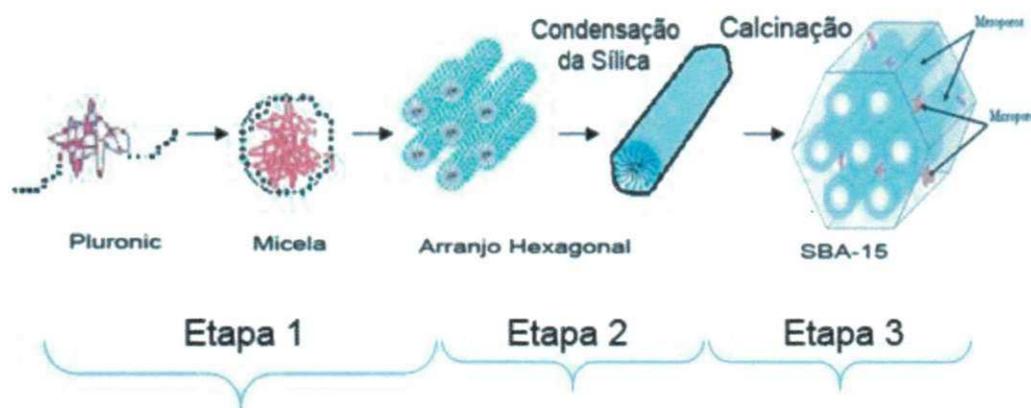


Fonte: SALIBA (2009)

2.2.2 Síntese da peneira molecular SBA-15

A peneira molecular SBA-15 é normalmente sintetizada em meio fortemente ácido, utilizando o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco Pluronic P₁₂₃ (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) como direcionador (ZHAO *et al.*, 1998a, b).

Figura 7 – Síntese da peneira molecular SBA-15.



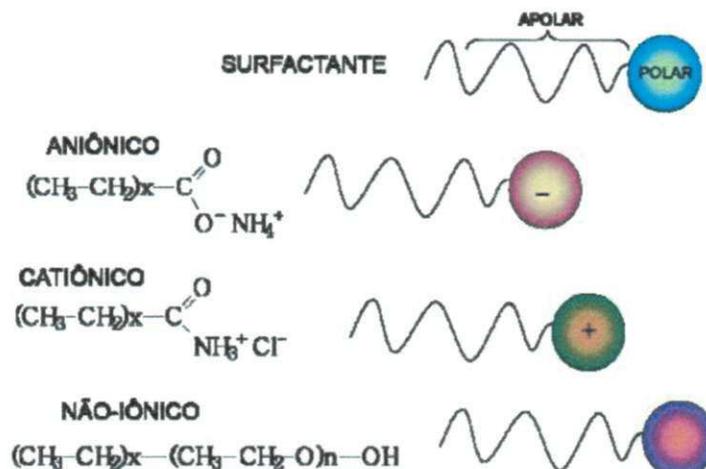
Fonte: Adaptado de LUZ JR, 2010 e ALBUQUERQUE, 2008.

A peneira molecular SBA-15 (Figura 7) é sintetizada a partir de um direcionador (P_{123}) que é solubilizado, em solução aquosa concentrada de ácido clorídrico. Em função da natureza tensoativa do copolímero utilizado como direcionador e dessa solubilização ocorre a formação de uma estrutura micelar (etapa1). Micelas são agregados moleculares constituídos por uma região estrutural hidrofílica e outra hidrofóbica.

Em solução aquosa os copolímeros tendem a se concentrar nas interfaces do sistema por adsorção, pois minimizam as interações desfavoráveis e/ou maximizam as interações favoráveis, visando reduzir a energia livre do sistema onde se encontram. Por esse motivo elas são chamadas de surfactantes (*surface active agents*, que significa *agentes de superfície ativa*) (MYERS, 1992).

Os surfactantes podem ser classificados quanto a natureza do grupo polar, dentre os principais encontram-se os iônicos e os não-iônicos (Figura 8).

Figura 8 – Representação geral dos tipos de surfactantes



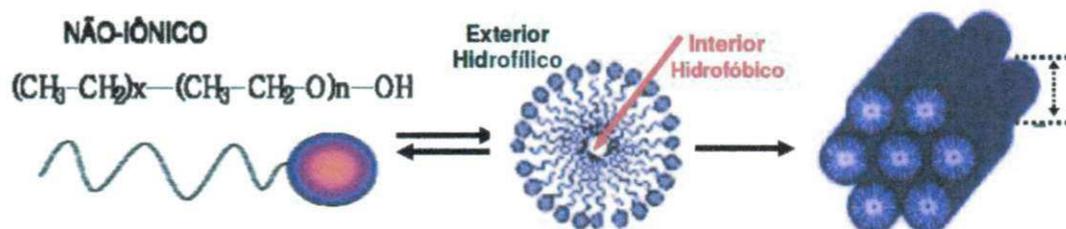
Fonte: SALIBA (2009).

Surfactantes catiônicos apresentam um *headgroup* com carga positiva e uma cauda formada por hidrocarbonetos, geralmente a estrutura hidrofóbica da molécula. Analogamente, surfactantes aniônicos possuem um grupo polar com carga negativa e uma cauda hidrofóbica. Os surfactantes constituídos com moléculas não iônicas nem ionizáveis em condições normais são denominados surfactantes não-iônicos, onde as cadeias hidrofóbicas formam geralmente uma cadeia de polioxidoetileno e a cauda é uma alifática, o alquilaromática ou um polioxidopropileno (WAN *et al.*, 2007).

Conforme apresentado na Figura 9, quando a concentração do surfactante excede um valor limitante, atinge-se um nível crítico denominado CMC1 (First Critical Micelle Concentration), formando-se micelas esféricas, onde do lado externo da micela fica o grupo hidrofílico das moléculas surfactantes, enquanto que a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela. Logo após a formação das micelas existe outra fase denominada CMC2 (Second Critical Micelle Concentration), que corresponde a uma agregação adicional das micelas esféricas formando barras cilíndricas (SAYARI, 1996).

O empacotamento das moléculas surfactantes é determinado pelo equilíbrio entre três forças: a tendência da cadeia alifática para minimizar seu contato com a água e maximizar suas interações orgânicas; as interações coulombianas entre os grupos hidrofílicos; e as energias de solvatação (SILVA, 2009).

Figura 9 – Representação esquemática da formação de micelas.

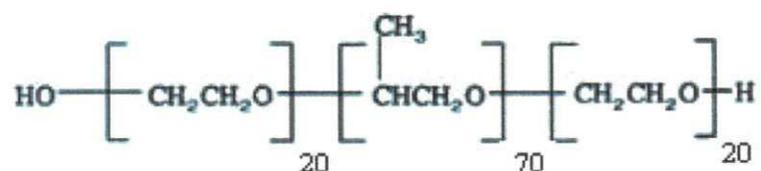


Fonte: Adaptado de SALIBA (2009), e PAULINO (2011).

Como dito anteriormente o surfactante utilizado na síntese da peneira molecular SBA-15 é o copolímero tribloco Pluronic – P₁₂₃, que é formado por um bloco central de poli(óxido de propileno) – PPO – e blocos laterais de poli(óxido de etileno) – PEO –, com fórmula molecular (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) (SOUSA, 2006).

A notação para um copolímero tribloco Pluronic começa com uma letra seguida por dois ou três números. A letra descreve a aparência do polímero: F (flocos), P (pasta) ou L (líquido). Os primeiros um ou dois números multiplicados com 300 indica o peso molecular do bloco de PPO e o último número dá a fração em peso de PEO. Assim, P₁₂₃ é uma pasta com ~3600 g/mol de PPO e 30% em peso de PEO (JOHANSEN, 2010).

Figura 10 – Estrutura química do copolímero tribloco – Pluronic₁₂₃



Fonte: FUSCO *et al.* (2006).

Uma interessante característica do SBA-15 é a possibilidade da presença de microporosidade em suas paredes, conforme observado na Figura 3. Isso ocorre devido as características do copolímero P₁₂₃, uma vez que as cadeias do polímero de óxido de etileno (PEO) são hidrofílicas, enquanto que as cadeias do polímero de óxido de propileno (PPO) são hidrofóbicas; isto conduz à formação de micelas cilíndricas, com as cadeias do polímero de óxido de etileno localizadas no lado externo das micelas. Desta forma, as cadeias do polímero de óxido de etileno podem ser ocluídas nas paredes do silicato. E após a calcinação, a estrutura

resultante possui mesoporos e microporos formados durante a remoção do polímero de óxido de etileno e do polímero de óxido de propileno, respectivamente (GRECCO e RANGEL, 2013).

Na segunda etapa da síntese acrescenta-se a fonte de sílica (Figura 7). A formação da sílica mesoporosa ocorre através de um fino balanço entre a sílica polimerizada e a interação entre sílica-micela. As espécies mais comuns usadas como monômeros na formação de sílicas mesoporosas são alcóxidos tetrafuncionais, como o tetraetilortosilicato que é hidrolisada em meio fortemente ácido e, posteriormente, passa a interagir com o grupo polar do surfactante e polimeriza-se ao longo do cilindro (TEOS) (KIM, STUCKY, 2000; KIM et al, 2002).

Na presença de álcoois, a taxa de hidrólise de TEOS é reduzida. A elevada concentração de álcool na solução vai retardar a reação de hidrólise do TEOS em grande escala, devido a uma solvatação preferencial para a fase alcoólica, esta dissolução preferencial do TEOS para o álcool também vai ajudar na homogeneização da solução mãe. A hidrólise do TEOS diminui o número de partículas de silicato carregadas na solução. Quanto menos carga de compensação na solução maior a força de repulsão entre os grupos polares adjacentes do surfactante, conseqüentemente a área de superfície eficaz do *headgroup*, a_0 , das moléculas de surfactante tornam-se maior favorecendo a formação da fase hexagonal (LIU, S. , *et al*, 2003).

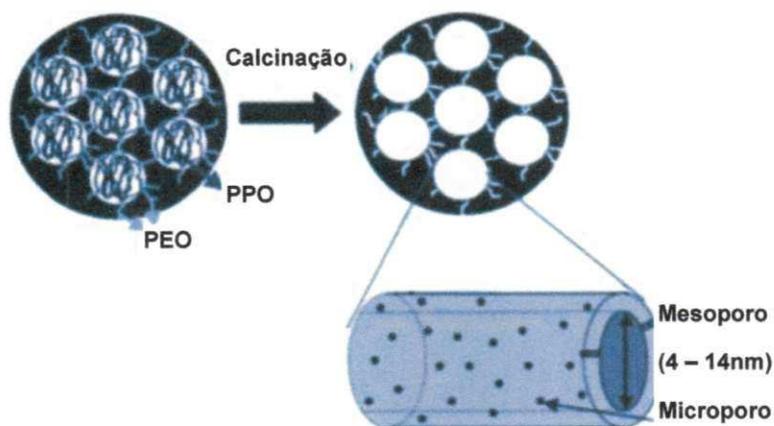
O etanol atua essencialmente como um co-solvente na produção de partículas esféricas. Em concentrações mais baixas do álcool, impulsionadas pelas forças hidrofóbicas, as moléculas de álcool penetram as micelas do surfactante. Isto resulta num aumento do volume real do surfactante e, por conseguinte, transições elevadas para menor fase de curvatura. Conseqüentemente, mesofases com menos curvatura são formadas sequencialmente, indo desde hexagonal para cúbico. Este fato é referido como o efeito de co-agente tensoativo dos álcoois (LIU, S. , *et al*, 2003).

Em uma concentração elevada, mais e mais moléculas do álcool passam a residir nos limites exteriores das micelas do surfactante, aumentando a proporção do álcool na solução aquosa, sendo esperado um aumento nas micelas. Isto significa que o papel do álcool está deslocando de um co-agente tensoativo para uma função de co-solvente. Este co-solvente terá um efeito de diluição sobre as eventuais micelas, tornando-as menos compactada, favorecendo automaticamente curvaturas de superfície elevadas (LIU, S. , *et al*, 2003).

O gel formado a partir das etapas anteriores é submetido a um tratamento hidrotérmico, onde ocorre a intensificação da condensação das espécies de sílica sobre a estrutura micelar do direcionador formando uma estrutura hexagonal de íons silicato-surfactante a qual dá origem à estrutura mesoporosa da SBA-15.

Na terceira etapa (Figura 7), ocorre a remoção total do direcionador, e consequentemente desobstrução dos mesoporos da peneira molecular, através da calcinação. A forma e a curvatura dos poros se dão após a decomposição térmica do copolímero de blocos realizada na etapa de calcinação do material. Os microporos nas paredes dos mesoporos da SBA-15 são originados após a decomposição da parte óxido de polietileno (PEO) do copolímero enquanto a mesoporosidade é formada pela decomposição da parte óxido polipropileno (Figura 11).

Figura 11 – Esquema representativo da estrutura de SBA-15 antes e após a calcinação.

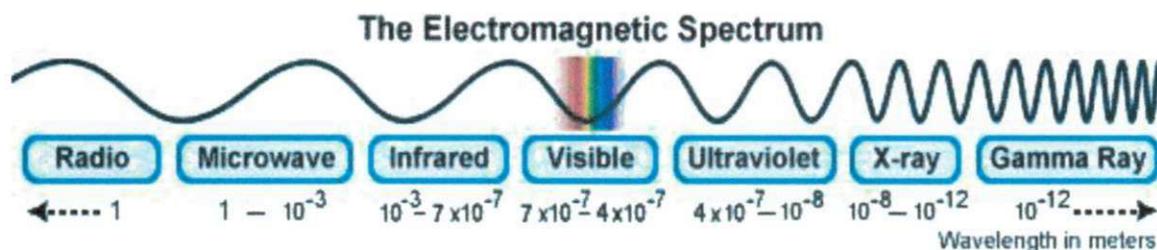


Fonte: Adaptado de MEYNEN (2009).

2.2.3 Aquecimento por tecnologia de micro-ondas

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não-ionizantes nas bandas de frequência entre 0,3 e 300 GHz (KINGSTON & JASSIE, 1988; ROUSSY & PEARCE, 1995). Quatro delas são utilizadas nas áreas industriais e científicas: 915 ± 25 ; 2450 ± 13 ; 5800 ± 75 e 22125 ± 125 MHz. A Figura 12 mostra o espectro eletromagnético e suas regiões com seus respectivos comprimentos de onda.

Figura 12 – Espectro eletromagnético.



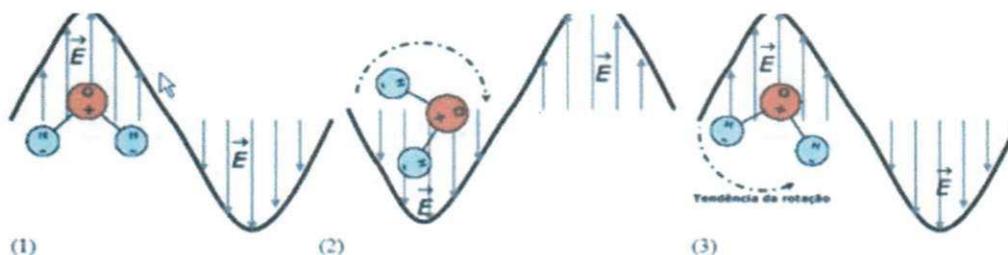
Fonte: <http://www.if.ufrgs.br/oei/stars/espectro.htm>

Todos os experimentos com micro-ondas relatados são realizados em 2450MHz (o comprimento de onda correspondente a 12,24 centímetros). Uma razão é que próximo desta frequência, a absorção de energia de micro-ondas, por água líquida é máxima. Outro provável motivo é que magnetrons 2450MHz são mais frequentemente utilizados nos equipamentos de micro-ondas comerciais disponíveis. A interação de materiais dielétricos com micro-ondas leva ao que é geralmente descrito como aquecimento dielétrico devido a uma polarização líquida da substância (LI, Y.; YANG, W, 2008).

Segundo BERLAN (1995), THUÉRY (1989) e KU (2002), durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o seio do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura, diferentemente do aquecimento convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas. Na faixa das micro-ondas, as energias correspondentes aos fótons são insuficientes para provocar a ruptura de ligações químicas e a consequente modificação da estrutura das moléculas.

De fato, o efeito que as micro-ondas ocasionam é baseado na reorganização das cargas das moléculas polares (polarização) e dos íons livres de materiais dielétricos, induzida pelo campo elétrico das radiações conforme mostrado na Figura 12.

Figura 13 – Princípio de funcionamento de micro-ondas (rotação de dipolos).



Fonte: http://www.refrigeracao.net/topicos/microondas/microondas_6.htm

No instante (1) a molécula de água está alinhada com o campo elétrico; no instante (2) o campo inverteu seu sentido e a molécula tende a girar; no instante (3) a onda muda de sentido novamente e a molécula tende a acompanhar o campo. A composição de cada material e o seu estado físico (líquido ou sólido) determinam o tipo de deslocamento das cargas, assim como sua capacidade em transformar a energia das micro-ondas em calor. Para materiais constituídos de moléculas polarizáveis, os dipolos se alinham na direção do campo elétrico quando este se encontra ativo e se deslocam de forma aleatória quando o campo se anula. A variação cíclica desta orientação promove o movimento rotacional dos dipolos como resultado da ação do campo elétrico e das forças de interação entre as moléculas (MEREDITH, 1988, THUÉRY, 1989 e BARBOZA *et al.*, 2001). Esta energia será transformada em calor, devido ao atrito dos dipolos com as moléculas vizinhas (FILHO, 2009).

Geralmente, os materiais podem ser classificados em três categorias baseadas em sua interação com o micro-ondas: materiais que refletem micro-ondas (metais e ligas a granel), materiais que são transparentes às micro-ondas (quartzo, vários copos, cerâmica, teflon, etc.), e os materiais que absorvem as micro-ondas que constituem a classe mais importante dos materiais para a síntese de micro-ondas, por exemplo, solução aquosa e solvente polar (LI, Y.; YANG, W, 2008).

O fator de dissipação (muitas vezes chamado a tangente de perda, $\tan \delta$), numa proporção de perda dielétrica (fator de perda) com a constante dielétrica, é utilizado para prever o comportamento do material num campo de micro-ondas. A capacidade de absorção de micro-ondas de um material é diretamente proporcional ao seu fator de dissipação (LI, Y.; YANG, W, 2008).

A eficiência de um material de converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura é calculada conforme descrito pela Equação (1) (HENCH & WEST, 1990):

$$\tan.\delta = \epsilon''/\epsilon' \quad (1)$$

O fator de perda dielétrica (ϵ'') mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica (ϵ') quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética. Já a razão, ϵ''/ϵ' , chamada de fator de dissipação, significa a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor.

Segundo FILHO (2009), Os fornos de micro-ondas são utilizados para diversas finalidades, tais como secagem de amostras (REH & GERBER, 2003; ORTIZ *et al.*, 2002), sínteses (RAO *et al.*, 2003; SUBASRI *et al.*, 2003), extração de compostos orgânicos (CONCHA-GRANA *et al.*, 2003; SHU *et al.*, 2003). Os princípios envolvidos no aquecimento por micro-ondas englobam conceitos químicos e físicos, tais como temperatura, ligação química, estrutura molecular, momento de dipolo, polarização, capacidade calorífica e constante dielétrica (WATKINS, 1983).

Em comparação com o aquecimento convencional, o forno de micro-ondas tem as seguintes vantagens para a síntese química (efeitos térmicos do forno): (1) a introdução de energia de micro-ondas para uma reação química pode conduzir a taxas de aquecimento muito mais elevadas do que aquelas que são obtidos convencionalmente; (2) a energia de micro-ondas é introduzida no reator químico remotamente sem contato direto entre a fonte de energia e os produtos químicos que reagem; (3) aquecimento volumétrico e instantâneo (ou rápido), sem efeitos de parede ou de difusão de calor; (4) pode realizar o aquecimento seletivo porque os produtos químicos e os materiais de contenção para as reações químicas não interagem igualmente com micro-ondas; (5) "hot spots" gerados por fronteiras locais por reflexões e refrações pode resultar em um efeito de "super-aquecimento", que pode ser melhor descrito como o superaquecimento local e é comparável à ebulição retardada de líquidos superaquecidos, em condições convencionais (LI, Y.; YANG, W, 2008); (6) As micro-ondas 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 (CUNDY *et al.*, 1998).

A primeira síntese da peneira molecular SBA-15 por aquecimento em micro-ondas foi realizada em 2000, e bons resultados foram obtidos com um tempo de 15 minutos (NEWALKAR *et al.*, 2000). Segundo EUNYOUNG (2007), a síntese convencional da peneira molecular SBA-15, tipicamente requer cerca de 24 horas de envelhecimento à uma temperatura de 35 à 40 °C, para direcionar o surfactante, ou o molde, e aquecimento da solução à temperatura de 80 à 100 °C com o tempo variando de 12 horas a dois dias para que ocorra a cristalização. Observa-se claramente uma redução significativa no tempo de síntese dessa peneira molecular.

Sílicas mesoporosas ordenadas de boa qualidade foram obtidas através da síntese por micro-ondas, NEWALKAR, *et al.* (2000), NEWALKAR, *et al.* (2002), HWANG, *et al.* (2004), PARK, *et al.* (2004), TOPSETT, *et al.* (2006), e CELLER e JANORIEC (2006). A irradiação de micro-ondas tem sido utilizada para obter materiais mesoporosos de surfactante-modelado como a MCM-41 e MCM-48, bem como materiais modelados por copolímero como SBA-15, SBA-16 PARK, *et al.* (2004), e TOPSETT, *et al.* (2006).

Conforme relatado por SILVA (2007), a sílica mesoporosa ordenada SBA-15 foi preparada por síntese assistida em forno de micro-ondas variando a temperatura de 40 até 200 °C. Neste artigo os autores focaram nas sílicas mesoporosas ordenadas sintetizadas a altas temperaturas (160, 180 e 200 °C), estas amostras de SBA-15 apresentaram uma maior estabilidade térmica, e maior tamanho de poros. Entretanto observaram uma pequena decomposição do molde que não veio a comprometer a formação de amostras bem ordenadas de SBA-15 e também eliminou as interconexões microporosas (CELLER e JARONIEC, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais e métodos utilizados para obtenção da peneira molecular SBA-15, por meio de dois métodos de aquecimento: o convencional e o de micro-ondas, assim como suas caracterizações.

3.1 MATERIAIS

As peneiras moleculares de SBA-15 foram sintetizadas utilizando os seguintes reagentes:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) – fonte de sílica utilizada.
- Pluronic P₁₂₃: Copolímero Tribloco – direcionador estrutural.
- Ácido clorídrico 2M (HCl) – diluente.
- Etanol – co-solvente.
- Água destilada – solvente.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação da peneira molecular SBA-15 por aquecimento convencional

A peneira molecular SBA-15 utilizando o etanol como co-solvente foi sintetizada através de uma adaptação da metodologia descrita por ZHAO *et al.*, 1998a e b. Foram utilizadas as proporções de co-solvente etanol 10, 20, 30, e 40, para dois tempos de envelhecimento 2 horas e 20 horas. O gel obtido apresenta a seguinte composição molar:



Em que, X: Proporção molar do etanol.

Na primeira etapa da síntese o direcionador copolímero tribloco Pluronic[®] P₁₂₃, o co-solvente etanol (EtOH) e o ácido clorídrico (HCl – 2M) foram misturados à água destilada (H₂O) e agitados até total dissolução do direcionador. Em seguida, a fonte de sílica, TEOS (Si(OC₂H₅)₄(C₈H₂₀O₄Si)), foi gotejada no meio reacional mantendo-se sob agitação contínua até obter-se uma mistura homogênea. Posteriormente, a

solução permaneceu sob agitação magnética a uma temperatura de aproximadamente 35 °C, após 2 horas retirou-se uma alíquota, e manteve-se a solução sob as mesmas condições durante 20 horas. Ao término das 2 e 20 horas, o gel formado foi transferido para autoclaves de inox e levado a uma estufa permanecendo durante 24 horas a uma temperatura de aproximadamente 80 °C.

Após às 24 horas de aquecimento o material foi resfriado à temperatura ambiente e em seguida lavado com água deionizada para auxiliar na remoção do excesso de direcionador orgânico. Após a lavagem, o material foi filtrado a vácuo e seco em uma estufa a 60 °C, durante 24 horas. O material resultante após a secagem foi pesado e calcinado para remoção total do direcionador.

Na Tabela 1 são apresentadas as quantidades dos reagentes que foram utilizadas para as sínteses das peneiras moleculares.

Tabela 1 – Quantidades de reagentes utilizadas para síntese da peneira molecular SBA-15, com diferentes proporções molares de co-solvente etanol.

PROPORÇÃO MOLAR (X)	TEOS (mL)	PLURONIC – P ₁₂₃ (g)	HCl (mL)	H ₂ O (mL)	ETANOL – EtOH (mL)
10	10,91	4,82	139,27	21,68	3,51
20	9,81	4,33	125,18	19,48	6,31
30	8,91	3,93	113,68	17,69	8,59
40	8,16	3,60	104,11	16,20	10,49

Para uma melhor compreensão dos resultados, foram utilizadas as nomenclaturas apresentadas na Tabela 2 para as amostras sintetizadas por aquecimento convencional.

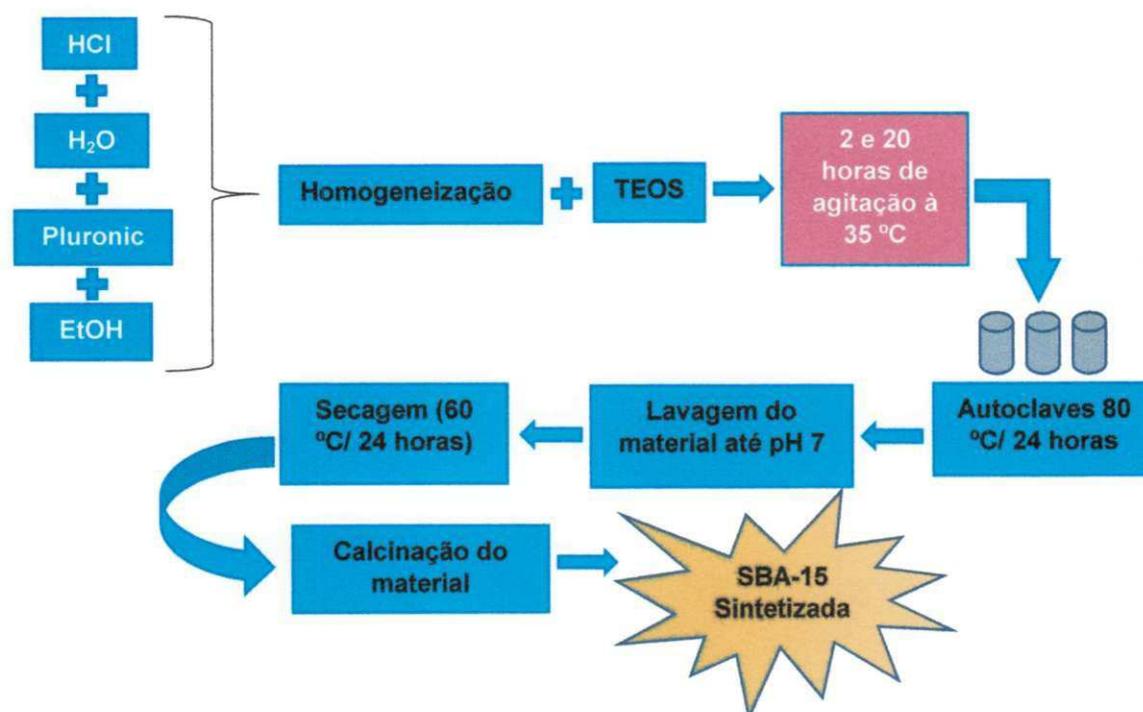
Tabela 2 – Nomenclatura utilizada para peneira molecular SBA-15 sintetizada nas quatro proporções molares (10,20,30,40), nos dois tempos de envelhecimento (2 e 20 horas).

NOMENCLATURA	PROPORÇÃO MOLAR DE ETANOL	TEMPO DE ENVELHECIMENTO
--------------	------------------------------	----------------------------

		(horas)
SBA-15_Et210	10	2
SBA-15_Et220	20	2
SBA-15_Et230	30	2
SBA-15_Et240	40	2
SBA-15_Et2010	10	20
SBA-15_Et2020	20	20
SBA-15_Et2030	30	20
SBA-15_Et2040	40	20

O fluxograma (Figura 14) apresenta a sequência da síntese e caracterização da peneira molecular SBA-15.

Figura 14 – Esquema para síntese da peneira molecular SBA-15 através do método de aquecimento convencional, para os tempos de 2 horas e 20 horas de maturação.



3.2.2 Preparação da peneira molecular SBA-15 por aquecimento em micro-ondas

A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada utilizando-se os seguintes tempos de cristalização: 0,5 hora; 1 hora; 1,5 horas e 2 horas, obedecendo a composição molar descrita a seguir:

1TEOS: 0,017 P₁₂₃:5,7 HCl: 173 H₂O: 40 ETOH

Inicialmente 3,60 g de Pluronic[®] P₁₂₃ foram dissolvidos em uma solução contendo 16,20 g de H₂O, 10,49 EtOH e 104,11 g de HCl 2M, sob agitação contínua e temperatura de 35°C. Após a homogeneização do material foram gotejados 8,16 g de TEOS à solução, e manteve-se sob agitação a 35 °C durante 20h. Em seguida a amostra foi transferida para cubetas de 25 mL e levada ao forno micro-ondas nos tempos de cristalização citados anteriormente. Posteriormente o material foi lavado com água deionizada e filtrado a vácuo. A secagem do material foi feita em uma estufa a 60 °C, durante 24 horas.

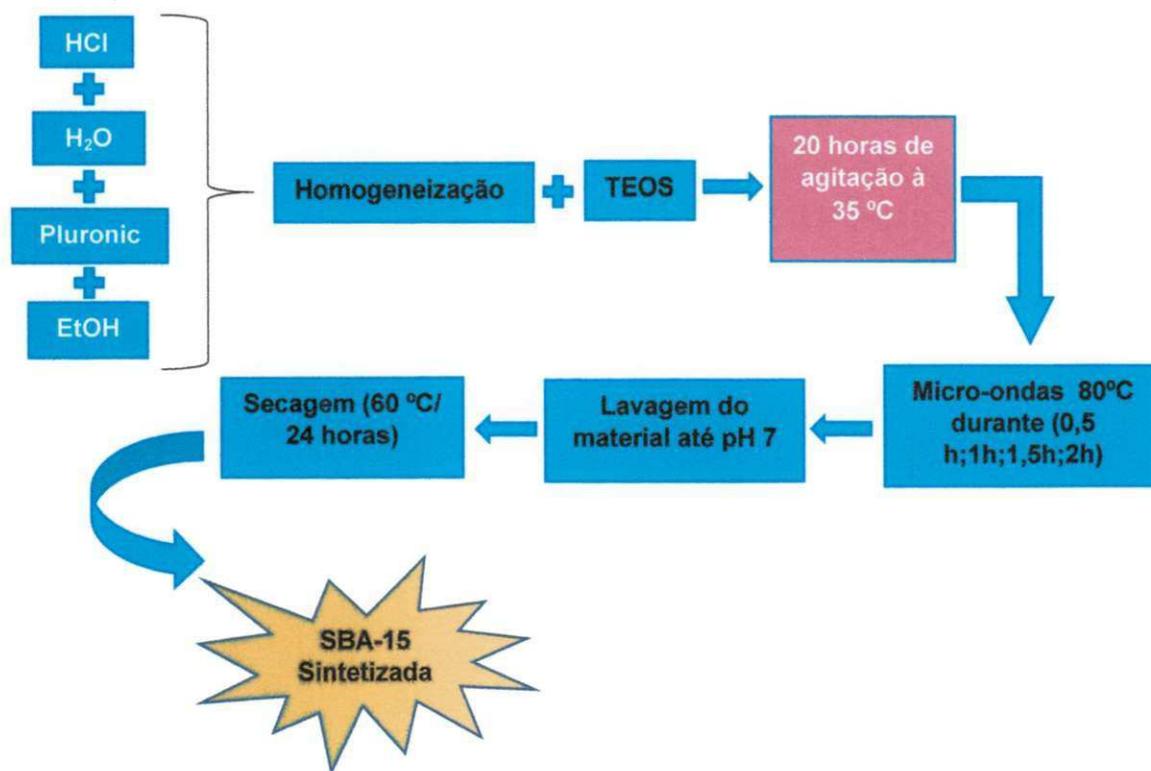
Para uma melhor compreensão dos resultados foram utilizadas as nomenclaturas, apresentadas na Tabela 3, para as amostras sintetizadas por meio do aquecimento em micro-ondas.

Tabela 3 – Nomenclatura utilizada para peneira molecular SBA-15, sintetizada por meio do aquecimento em micro-ondas a diferentes tempos de cristalização.

Amostra	Método de Aquecimento	Tempo de Cristalização (horas)
SBA-15_M0,5h	Micro-ondas	0,5
SBA-15_M1h	Micro-ondas	1,0
SBA-15_M1,5h	Micro-ondas	1,5
SBA-15_M2h	Micro-ondas	2,0

O fluxograma (Figura 15) a seguir apresenta a sequência da síntese da peneira molecular SBA-15.

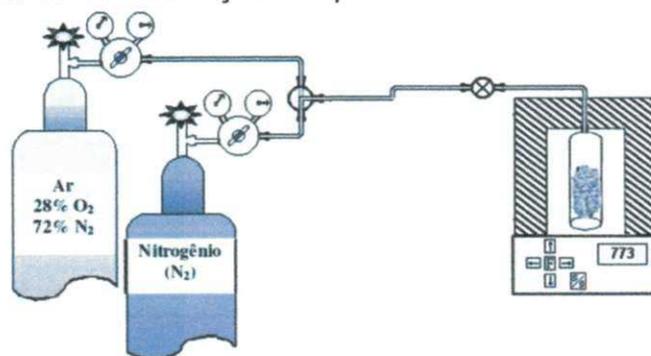
Figura 15. Esquema para síntese da peneira molecular SBA-15 através do método de aquecimento por micro-ondas.



3.2.3 Tratamento Térmico da Peneira Molecular SBA-15

Para total remoção do direcionador, o material obtido foi submetido ao processo de calcinação em um forno com temperatura programada (Figura 16).

Figura 16. Sistema de calcinação das peneiras moleculares SBA-15.



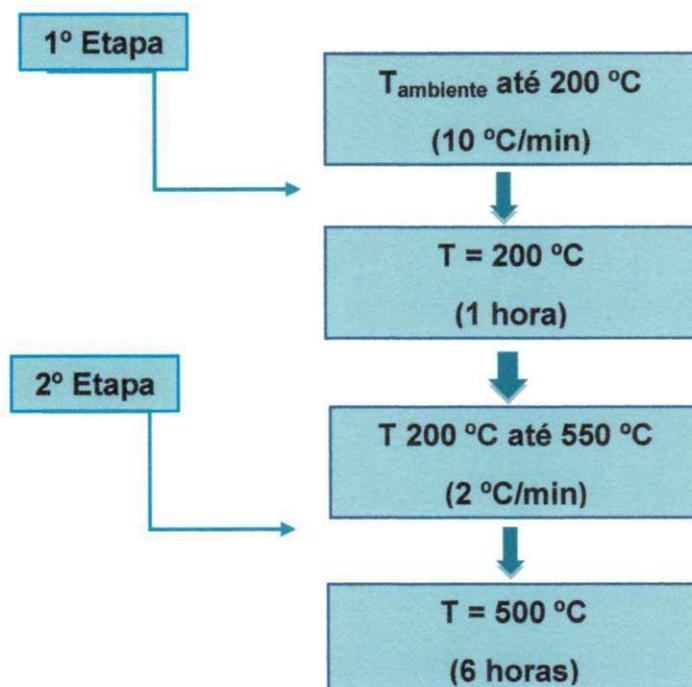
Fonte: Adaptado de QUINTELLA (2009).

A primeira Etapa consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio (N₂), de 30 até 200 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nessa

temperatura por 1 hora, para total remoção do direcionador inserido no interior dos poros do material. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético.

Na segunda Etapa, a amostra foi aquecida de 200 até 550 °C, sob uma razão de aquecimento de 2 °C/min durante 6 horas, para oxidação do direcionador orgânico remanescente (Figura 17). As etapas da calcinação são descritas no diagrama a seguir:

Figura 17 – Esquema para o processo de calcinação da peneira molecular SBA-15.



3.3 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

3.3.1 *Análise termogravimétrica e derivada da termogravimetria (TG, DTG)*

Segundo Kok e Pamir (1995), a análise térmica, definida pela International Confederation for Thermal Analysis, é um conjunto de métodos pelos quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, uma mistura e/ou um reativo são medidas com funções de temperatura ou tempo, enquanto a amostra está sujeita a um programa de temperatura controlada.

Na área de catálise as técnicas termoanalíticas mais empregados são a termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG). A análise térmica através da TG é um experimento que permite avaliar a perda de massa de uma

determinada substância em um ambiente que é aquecido ou resfriado a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (KEATTCH; DOLLIMORE, 1975). A curva da primeira derivada da perda de massa em função do tempo ou da temperatura (DTG) representa a velocidade da perda de massa e essa curva mostra a temperatura em que ocorre a taxa máxima de velocidade (Ribeiro et al., 2004).

Visando a obtenção de um material de boa qualidade a análise térmica foi utilizada para se estudar as melhores condições de calcinação, visando uma rápida eliminação das moléculas do direcionador sem comprometer a estrutura ordenada do material.

3.3.2 Difração de raios-x (DRX)

Para a determinação das fases cristalinas e dos parâmetros de arranjo hexagonal dos materiais sintetizados foi utilizada a difração de raios-X a baixo ângulo devido à grande distância interplanar típica de materiais mesoporosos como a SBA-15. Os parâmetros cristalográficos, distância interplanar e parâmetro de rede, foram determinados a partir da lei de Bragg descrita a seguir:

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \cdot \text{sen } \theta \quad (2)$$

Em que:

n é a ordem de reflexão ($n = \{1,2,3,\dots\}$).

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å.

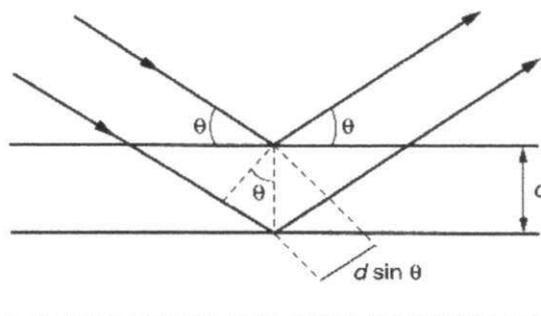
$d_{(hkl)}$: distância entre o índice de planos (hkl).

hkl: índice de Miller.

O método empregado para a análise de raios-X dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 é o método do pó proposto por SETTLE (1997). O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta amostra do equipamento um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de raios-X atravessa o material, um número significativo de partículas estão orientadas de tal forma que a condição de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar seja obedecida (Equação 2). A identificação da

fase ocorre quando se observa a obtenção de três a cinco picos referentes aos planos (100), (110), (200), (210) e (300), na faixa de 0,5 a 3,0°. Estes planos são, segundo a literatura (Zhao *et al.*, 1998 a, b), característicos de estruturas hexagonais dos materiais SBA-15 (QUINTELLA, 2009).

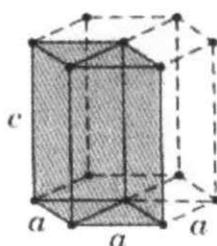
Figura 18 – Modelo ilustrativo para Lei de Bragg.



Fonte: Quintella (2009).

Segundo International Union of Crystallography (1969) para uma estrutura hexagonal $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, conforme apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Geometria da célula unitária hexagonal.



Fonte: <http://slideplayer.us/slide/373512/>

Assim espaçamento interplanar (h,k,l) é expresso da seguinte forma (Equação 3):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h.k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

(3)

Para o plano 1 0 0, temos

$$\frac{1}{d_{100}^2} = \frac{4}{(3a_0)^2} \gg a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

Em que, $d(hkl)$ é distância interplanar relativa ao plano (100) e a_0 é o parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa.

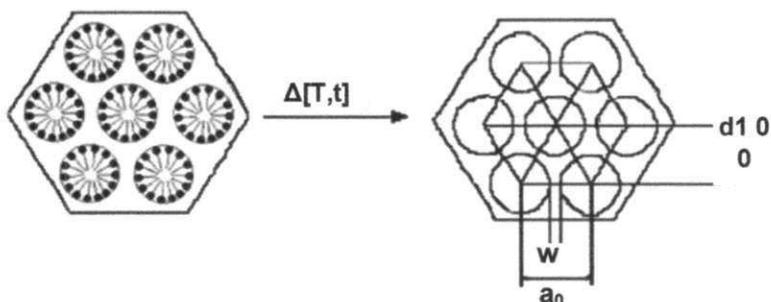
A espessura da parede (w_t) é calculada através da equação 5.

$$w_t = a_0 - D_p \quad (5)$$

Em que, D_p é o diâmetro do poro.

A Figura 20 explica o que realmente corresponde a distância interplanar $d(100)$, a espessura de parede (w_t) e o parâmetro de rede no arranjo mesoporoso do SBA-15.

Figura 20 – Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso da peneira molecular SBA-15, antes e após a calcinação. Sendo T = temperatura, t = tempo, $d(100)$ = distância interplanar no plano 1 0 0, w_t = espessura da parede de sílica e a_0 = parâmetro mesoporoso.



Fonte: (Beck *et al.*, 1992).

O parâmetro da estrutura mesoporosa (a_0) que representa a soma do diâmetro médio dos poros (d_p) do material e a espessura média da parede de sílica (w) pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar do plano (1 0 0), o qual é o mais intenso no difratograma de raios-X, o qual correlaciona às distâncias interplanares no plano (1 0 0) com o valor do parâmetro de estrutura mesoporosa (a_0) sendo calculado pela equação 4 (Beck *et al.*, 1992).

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais obtidos foi estudada mediante a microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada em equipamento SHIMADZU SSX-55.

Nesta técnica um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (MALISKA, 2014).

Duas grandes vantagens desta técnica são a gama de aplicações e a profundidade do campo da imagem. A profundidade do campo da imagem é a propriedade pela qual as imagens de MEV podem focar superfícies que se encontram a diferentes alturas (GUIMARÃES, 2008).

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

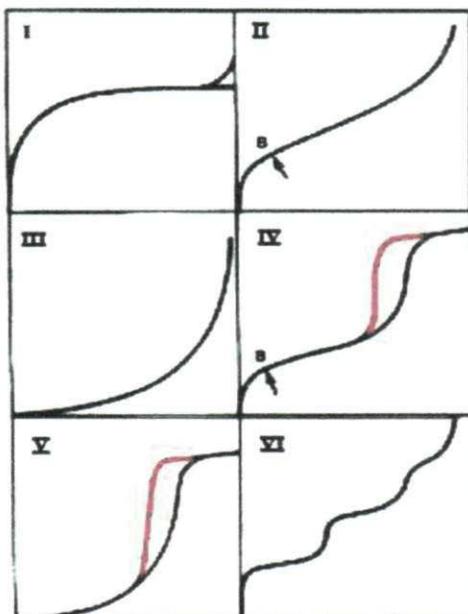
3.3.4 Adsorção física de nitrogênio – (método BET)

A adsorção é o fenômeno no qual as moléculas de um fluido se concentram de forma espontânea sobre uma superfície sólida. Este fenômeno resulta da ocorrência de forças não balanceadas na superfície do sólido, do tipo das descritas por Van der Waals, que retêm determinadas espécies químicas por um tempo finito. É um fenômeno exotérmico, espontâneo e que, portanto, ocorre com uma diminuição da energia livre do sistema.

Os métodos de adsorção são importantes para a determinação de áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos ou não, aplicados na catálise heterogênea. Com estes métodos, pode-se determinar a textura do catalisador e a área ativa de metais suportados (SCHMAL, 2011). A maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo, a maioria destas isotermas podem ser agrupadas em seis classes, enquadradas nos tipos de I a V da classificação proposta por Brunauer,

Emmett e Teller (GREGG e SING, 1982) e por PIERCE enquadrada o tipo VI (SMÍŠEK e CERNÝ, 1970). Na Figura 18 é apresentado um esboço destes tipos de isotermas.

Figura 21 – Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, Tipo I – V, e segundo PIERCE, Tipo VI (SMÍŠEK e CERNÝ, 1970).



Fonte: PORPINO, 2009.

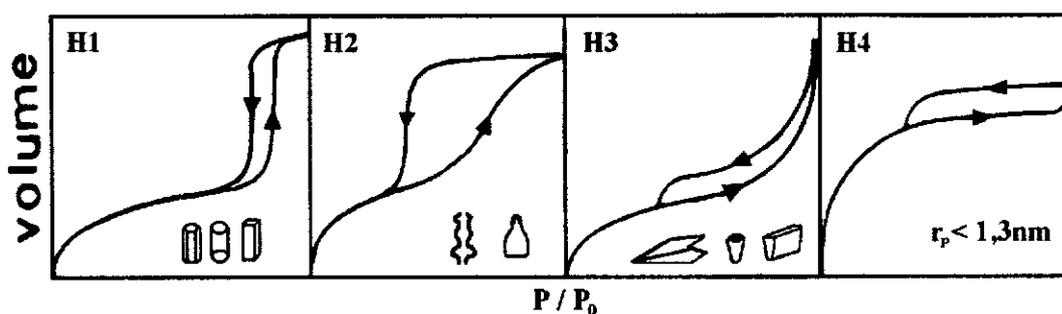
A isoterma do tipo I é característica de poros microporosos e a adsorção ocorre em pressões relativas baixas devido da interação forte entre as paredes do poro e adsorbato. A condensação capilar ocorre na região de pressões baixas (<0.3). Este processo é indistinguível do processo de formação da monocamada. Uma vez que os microporos são preenchidos a adsorção continua na superfície externa, seguindo o comportamento descrito para sólidos macro ou mesoporosos. As isotermas do tipo II são encontradas quando a adsorção ocorre em pós não-porosos ou com poros de grande diâmetro. Neste tipo de isoterma a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada ficar completa. Em pressões altamente relativa ocorre adsorção na multicamada até que na saturação seu número será infinito. A pressão de formação da monocamada é baixa se a interação entre o adsorbato e o adsorvente for forte, mas os processos de formação da monocamada e da multicamada são sempre sobrepostos. A isoterma tipo III, é caracterizada

principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Características de sólidos mesoporosos as isotermas do tipo IV é a mais frequente em catalisadores heterogêneos. Neste tipo de isoterma a baixas pressões relativas o processo não difere do que acontece em sólidos macroporosos. Em pressões relativas elevadas a adsorção nos mesoporos conduz à formação das multicamadas. O segundo ponto de inflexão indica a adsorção na faixa de mesoporos. Normalmente, este tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para adsorção e dessorção. Para isoterma do tipo VI, sólidos ultramicroporosos uniformes, a pressão em que a adsorção ocorre depende de interação entre a superfície e o adsorbato. Assim, se é energeticamente uniforme o processo inteiro acontece a uma pressão bem definida. Se a superfície contem poucos grupos de sítios energeticamente uniformes, uma isotermas de degraus deve-se esperar. Cada degrau na isoterma corresponde a adsorção em um grupo de sítios (SOUSA, 2009).

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros (GREG and SING, 1982).

Os tipos mais frequentes de histereses observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo a IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), em quatro tipos (SANTILLI; PULCINELLI, 1993) representados na Figura 22.

Figura 22 – Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio.



Fonte: RODELLA, 2001

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos e abertos ou fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro r_p é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida (RODELLA, 2001).

A técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extrai-se informações como a área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros (RODELLA, 2001).

a) Área Superficial BET

Uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m) requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido (LOWELL, 1991).

Conhecendo-se a área S ocupada por molécula do gás adsorvente, a área superficial (S_w) do material estudado pode ser determinada pela equação (6):

$$S_w = \frac{V_m \cdot S \cdot N}{M} \quad (6)$$

onde N é o número de Avogrado e M o volume molecular do gás.

A área específica S_{BET} é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando-se a adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se:

$$S_{BET} \left(m^2/g \right) = 4,35 \cdot V_m \quad (7)$$

b) Distribuição do Tamanho de Poros

As histereses do tipo H 1, H 2 e H 3 (Figura 3) são típicas de materiais contendo poros entre 2,5 a 100 nm, denominados mesoporos. Neste caso a condensação do gás adsorvente nas paredes dos poros (condensação capilar) ocorre para valores de pressão inferior a pressão de saturação (P_0), devido ao raio de curvatura (r) do poro (capilar). Este fenômeno é descrito pela equação de Kelvin (SANTILLI e PULCINELLI, 1993):

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{(2 \cdot \gamma \cdot \omega_m \cdot \cos \theta)}{R \cdot T \cdot r_c} \quad (8)$$

Onde r_c representa o raio para os poros cilíndricos (a distância entre paredes para poros em forma de fenda), γ a tensão superficial, ω_m o volume molar, θ o ângulo de contato, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

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

Na espectroscopia na Região Do Infravermelho Com Transformada de Fourier (FT-IR), a radiação contendo todos os comprimentos onda de interesse (400 a 4.000 cm^{-1} , por exemplo) é separada em dois feixes um deles permanece fixo e o outro se move com o espelho móvel. Fazendo-se variar as distancias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. uma transformada de Fourier converte o interferograma assim obtido, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. Passando-se a radiação pela amostra, a

transformada de Fourier, em posições sucessivas do espelho móvel, da origem ao espectro completo de infravermelho (ALISKE, 2010).

A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais presentes no material mesoporoso do tipo SBA-15, os espectros foram obtidos no infravermelho médio na faixa de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

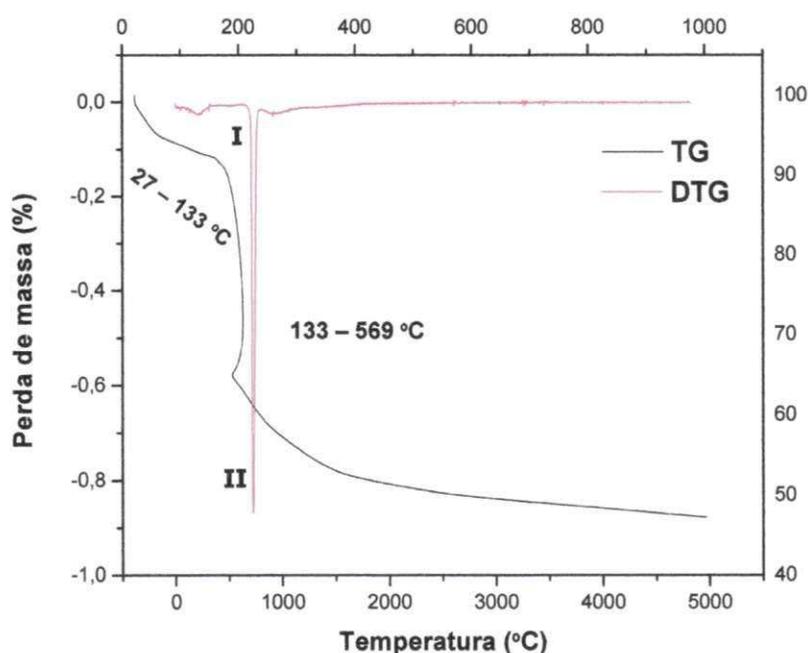
4.1 MÉTODO DE AQUECIMENTO CONVENCIONAL

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes as caracterizações das peneiras moleculares SBA-15 sintetizadas por duas rotas de síntese, aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas. O aquecimento convencional utilizando o etanol como co-solvente em diferentes proporções molares (10, 20, 30 e 40) e dois tempos de envelhecimento (2 e 20 horas), e o aquecimento por micro-ondas utilizando diferentes tempos de cristalização.

4.1.1 Análise termogravimétrica e derivada da termogravimetria (TG, DTG)

Para determinar a temperatura de decomposição do direcionador realizou-se a análise termogravimétrica da peneira molecular SBA-15, o resultado encontra-se na Figura 23.

Figura 23 – Curvas de TG e DTG para peneira molecular SBA-15 utilizando o etanol como co-solvente.



As curvas termogravimétricas (TG/DTG) para o material mesoporoso SBA-15 utilizando etanol como co-solvente, apresentaram tipicamente duas faixas de perda de massa nas temperaturas abaixo de 569°C. Na primeira faixa de temperatura que vai de 27 à 133 °C houve uma perda de massa de 5,68%, na segunda faixa de 133 à 569 °C a perda foi de 43% de massa. Araújo e Jeroniec (1999) atribuem em materiais nanoestruturados, como sendo a primeira faixa de temperatura resultado da remoção da água fisissorvida na cavidade porosa da peneira molecular e materiais voláteis, como o etanol, a segunda faixa de temperatura está relacionada com a decomposição de moléculas do direcionador (P₁₂₃). Os parâmetros de temperatura referentes a decomposição do direcionador foram utilizados no processo de ativação dos catalisadores.

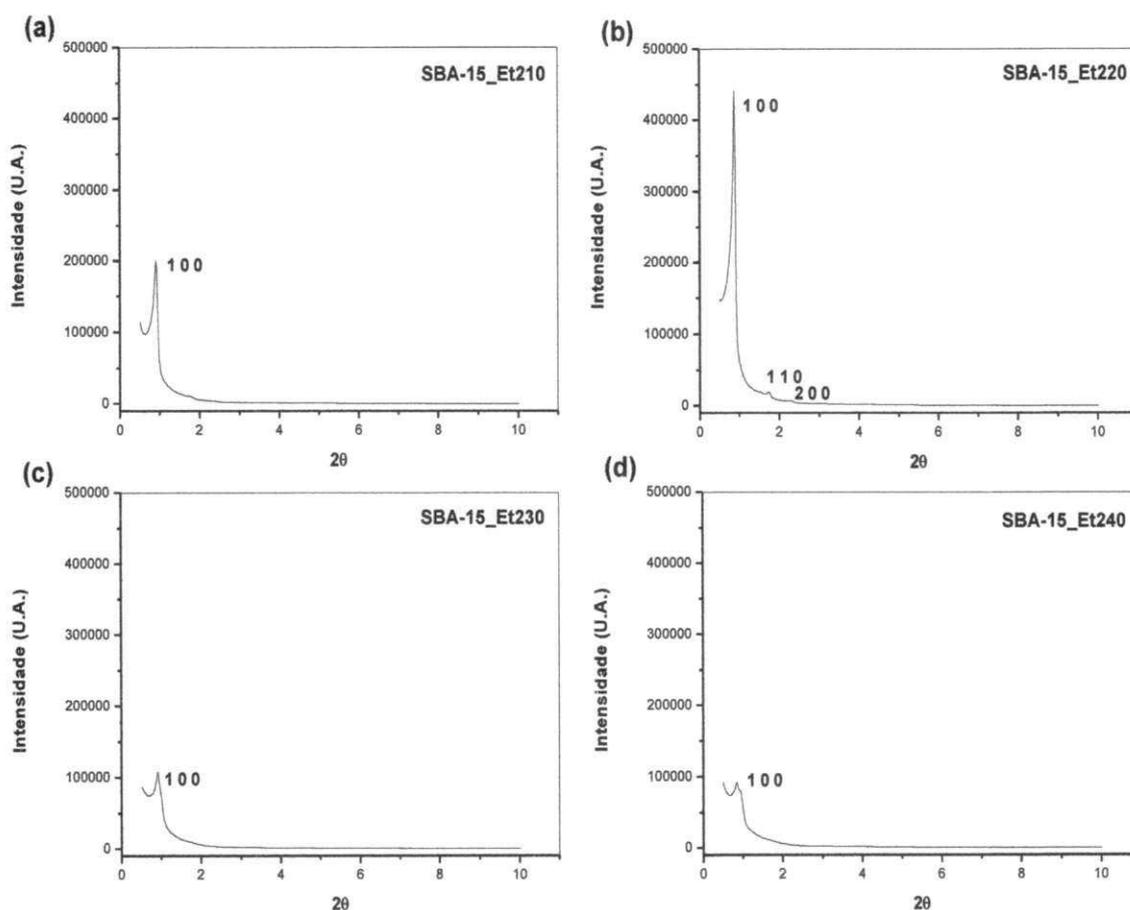
4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

A Figura 24 (a,b,c,d) apresenta os difratogramas das peneiras moleculares SBA-15 sintetizadas em diferentes proporções molares no tempo de envelhecimento de 2 horas.

Observando os difratogramas de raio X, apresentados na Figura 24 (a,b,c,d), pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa SBA-15 para todas as proporções molares de co-solvente etanol.

A presença de picos característicos, entre $2\theta = 0,75$ e 1° é uma peculiaridade de um material com estrutura bem definida.

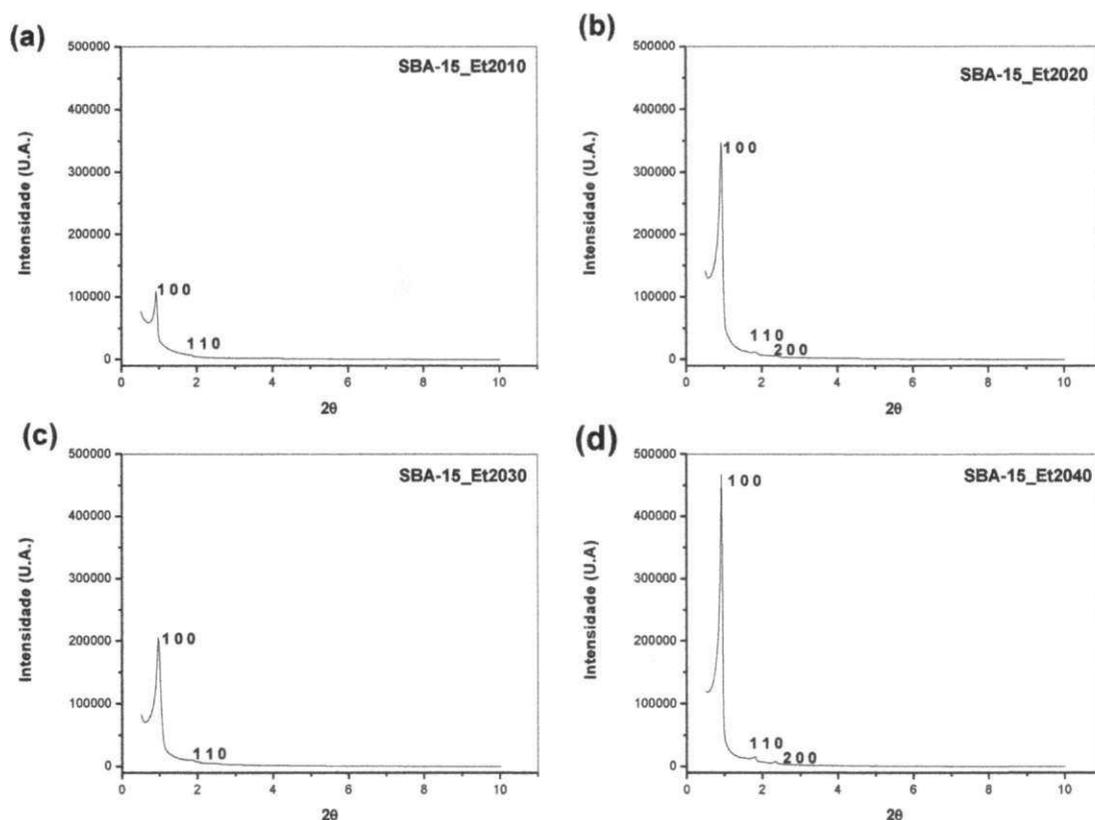
Figura 24 – Difratometria de raios-X das amostras no tempo de envelhecimento de 2 horas, (a) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol, (b) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol, (c) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol, (d) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.



O pico com elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (1 0 0) e outro com menor intensidade atribuído à reflexão do plano (1 1 0), são descritos pelos pesquisadores da Universidade de Santa Barbara como característicos da estrutura hexagonal da peneira molecular SBA-15 (Zhao *et al.*, 1998b). Ambos os picos foram obtidos na síntese que teve proporção molar final do gel 1 TEOS: 20 EtOH (amostra b), sendo esta a amostra que apresentou melhor organização estrutural.

A Figura 25(a,b,c,d) apresenta os difratogramas para o tempo de envelhecimento com 20 horas, em diferentes proporções molares.

Figura 25 – Difratometria de raios-X das amostras no tempo de envelhecimento de 20 horas, (a) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol, (b) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol, (c) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol, (d) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.



Nos difratogramas das amostras da peneira molecular SBA-15 para diferentes proporções molares de co-solvente e um tempo de envelhecimento de 20 horas, apresentados na Figura 25, observa-se a obtenção do pico principal de difração referente ao plano cristalino cujo índice de Miller é 1 0 0, sinal característico da rede hexagonal bem organizada, conforme relatado por (Zhao *et al.*, 1998 a e b). A medida que a proporção do co-solvente aumenta o pico correspondente aos índices de 1 0 0 torna-se mais intenso, e ocorre a formação dos picos correspondentes aos índices 1 1 0 e 2 0 0, evidenciando um aumento no ordenamento estrutural da amostra.

Diante dos difratogramas obtidos para a peneira molecular SBA-15, na presença do co-solvente etanol, observamos uma maior organização estrutural para um maior tempo de envelhecimento (20 horas) e uma maior proporção molar de co-solvente.

A Lei de Bragg foi utilizada para calcular parâmetros cristalográficos das amostras. Os resultados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (1 0 0).

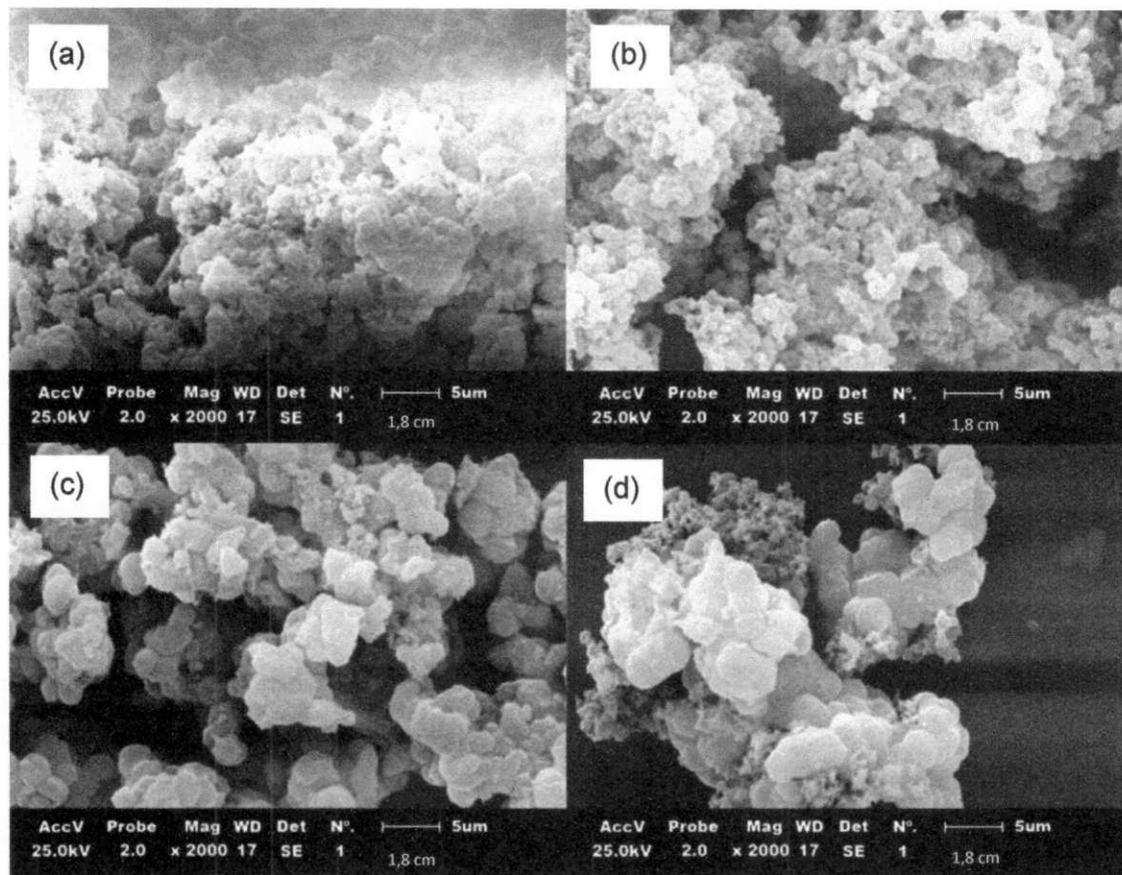
Amostra	2θ	hkl	$d_{(100)}(\text{Å})$	$a_0(\text{Å})$
SBA-15_Et210	0,93	1 0 0	94,99	109,68
SBA-15_Et220	0,93	1 0 0	94,99	109,68
SBA-15_Et230	0,96	1 0 0	92,02	106,26
SBA-15_Et240	0,92	1 0 0	96,02	110,88
SBA-15_Et2010	0,90	1 0 0	98,69	113,96
SBA-15_Et2020	0,87	1 0 0	101,01	116,63
SBA-15_Et2030	0,91	1 0 0	97,19	112,23
SBA-15_Et2040	0,84	1 0 0	105,53	121,86

De acordo com a Tabela 4 verificou-se para todas as amostras o pico 1 0 0, refletiu espaçamentos $d_{(1\ 0\ 0)}$ no intervalo 92,02 – 105,53 Å, correspondendo a um parâmetro de unidade de célula a_0 no intervalo 106,26 – 121,86 Å, estes valores encontram-se em conformidade com a literatura descrita por (ZHAO,1998b). Verifica-se também, que a peneira molecular SBA-15 obtida com maior proporção molar de etanol, para os dois tempos de envelhecimento, apresentou maior espaçamento interplanar e conseqüentemente, maior parâmetro de arranjos hexagonais e maior tamanho de poro.

4.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 26 (a, b, c,d) apresenta as micrografias das amostras obtidas no tempo de envelhecimento de 2 horas.

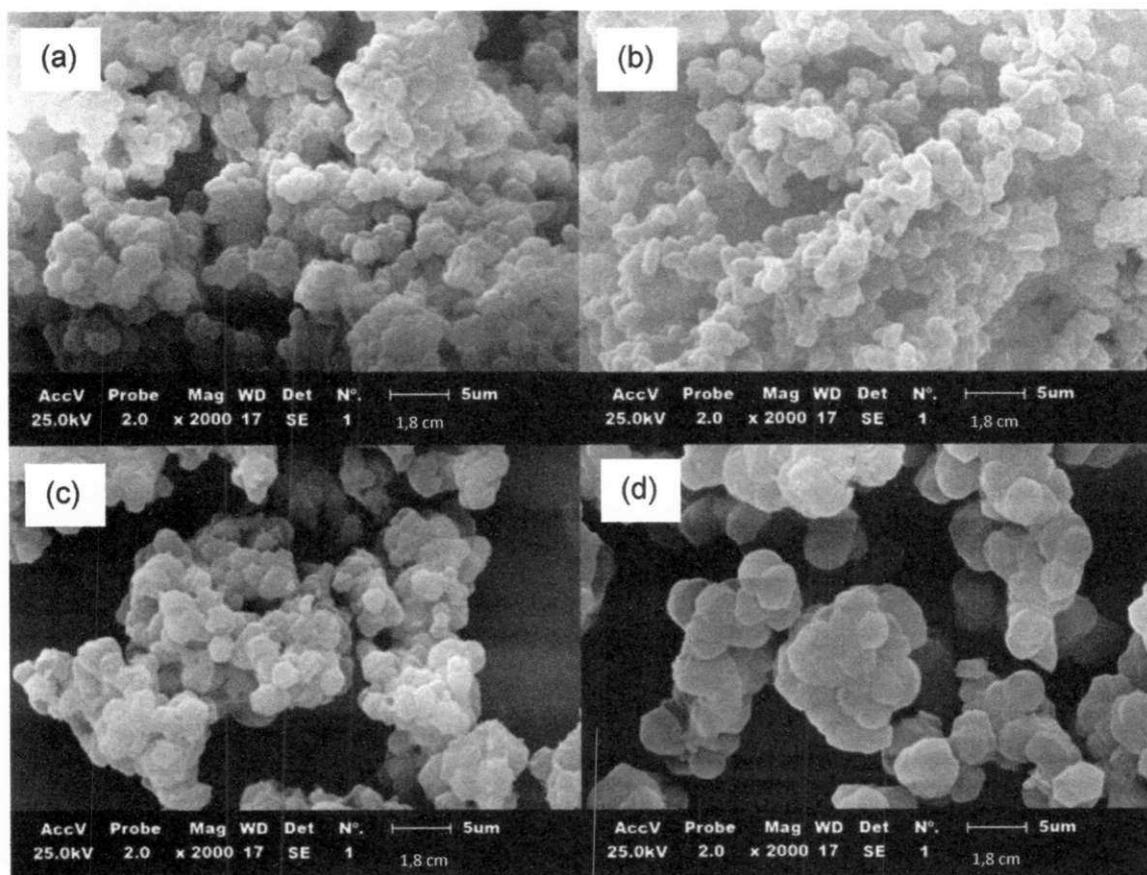
Figura 26 – Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras no tempo de envelhecimento de 2 horas: (a) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol; (b) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol; (c) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol; (d) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.



É possível identificarmos aglomerados de partículas esféricas, observando a Figura 26, com diâmetro de aproximadamente a) 3,89 μm , b) 2,31 μm ; c) 3,15 μm ; d) 3,98 μm , separadas por espaços vazios.

Analisando as micrografias das amostras obtidas no tempo de envelhecimento de 20 horas, apresentadas na Figura 26, é possível identificarmos aglomerados de partículas esféricas com diâmetros de aproximadamente a) 3,06 μm , b) 3,98 μm , c) 4,72 μm e d) 5,56 μm , separadas por espaços vazios.

Figura 27 – Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras no tempo de envelhecimento de 20 horas: (a) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol; (b) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol; (c) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol; (d) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.



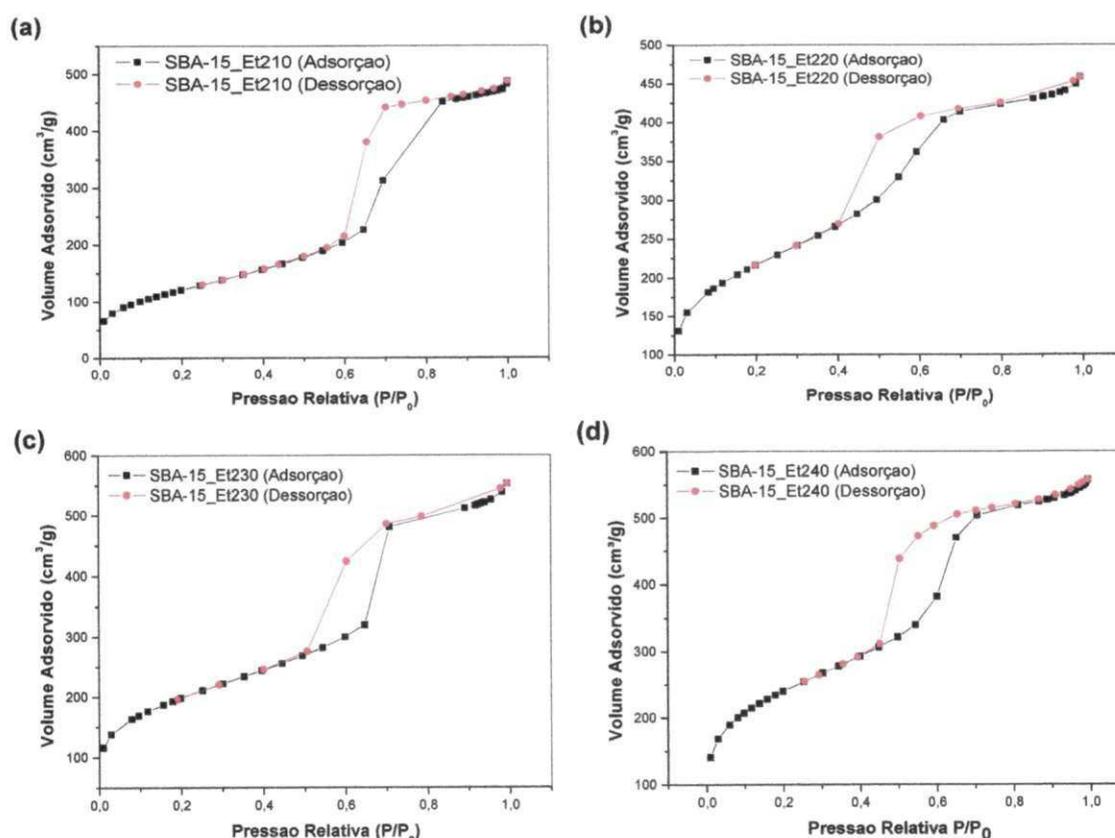
Pode-se observar que a adição do co-solvente etanol favorece a formação de partículas esféricas, pois o etanol diminui a taxa de hidrólise de TEOS e reduz a polaridade da solução aquosa, fazendo com que seja possível sintetizar esta morfologia (LIU, *et al.* 2003).

Observa-se ainda que com o aumento da proporção molar do co-solvente etanol os aglomerados de esferas tornam-se mais definidos para os dois tempos de envelhecimento, no entanto, para o tempo de envelhecimento de 20 horas temos que à medida que a proporção de co-solvente aumenta o diâmetro das esferas dos aglomerados também aumenta.

4.1.4 ADSORÇÃO FÍSICA DE NITROGÊNIO – (MÉTODO BET)

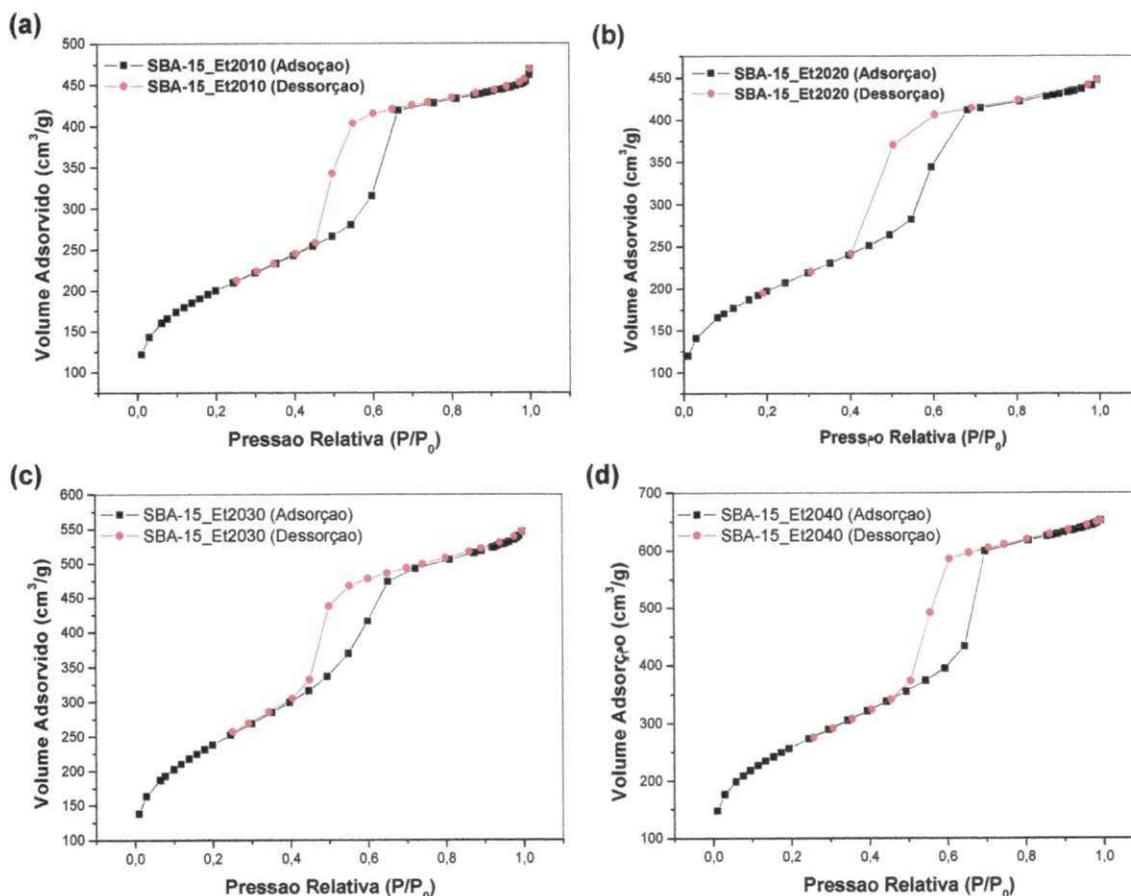
A Figura 28(a,b,c,d) apresenta as isotermas de adsorção e dessorção para as amostras da peneira molecular SBA-15 em diferentes proporções molares de co-solvente etanol no tempo de envelhecimento de 2 horas.

Figura 28 – Isotermas de Adsorção-dessorção no tempo de envelhecimento de 2 horas: (a) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol; (b) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol; (c) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol; (d) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.



As isotermas de adsorção e dessorção para as amostras da peneira molecular SBA-15 em diferentes proporções molares de co-solvente etanol no tempo de envelhecimento de 20 horas encontram-se na Figura 29(a,b,c,d).

Figura 29 – Isotermas de Adsorção-dessorção no tempo de envelhecimento de 20 horas: (a) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol; (b) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol; (c) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol; (d) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.



Nas Figuras 28(a,b,c,d) e 29(a,b,c,d) pode-se observar que em todas as amostras foram obtidas isotermas do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer *et al.* (1938) este comportamento é característico de materiais mesoporosos.

Três regiões podem ser distinguidas nas isotermas das Figuras 28 e 29: a primeira, dada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,4 - 0,8$, ocorre a condensação capilar característica de materiais mesoporosos e a terceira ($P/P_0 > 0,9$), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa (SOUSA, 2009). As curvas apresentaram “loops” de histereses do tipo H_1 à pressões parciais (P/P_0) entre $0,4 - 0,8$, características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais

com poros de tamanhos uniformes que apresentam-se de acordo com a *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC* (SING *et al.*, 1985).

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados, calculados a partir das isotermas, do diâmetro e volume de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET.

A partir da tabela 5, observou-se que a medida que aumentamos a proporção do co-solvente etanol para os dois tempos de envelhecimento ocorre um aumento da área de superfície específica (S_{BET}) e no volume de mesoporos. Para os dois tempos de envelhecimento verificou-se que os valores da área externa são menores do que os de área superficial específica, apontando a natureza porosa do material e sugerindo a presença de mesoporos.

Tabela 5 - Análise textural da peneira molecular SBA-15 em diferentes proporções de etanol (10, 20, 30 e 40), para os dois tempos (2 e 20 horas) de envelhecimento.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S^{ext} (m^2/g)	V_p^{micro} (cm^3/g)	V_p^{mes} (cm^3/g)	V_p^{Total} (cm^3/g)	D_p (nm)	D_p^{Ads} (nm)	D_p^{Des} (nm)
SBA-15_Et210	545.06	513.51	0.008	0,572	0.58	4,26	4,72	4,05
SBA-15_Et220	770.54	634.46	0.057	0,643	0.70	3,63	4,39	3,84
SBA-15_Et230	711.60	617.71	0.036	0,806	0.84	4,74	5,72	4,99
SBA-15_Et240	861.55	714.46	0.059	0,800	0.85	3,94	4,67	4,32
SBA-15_Et2010	715,06	571,07	0,059	0,641	0,70	3,92	4,72	4,29
SBA-15_Et2020	701.95	574.83	0.053	0,629	0.68	3,89	4,73	3,91
SBA-15_Et2030	860,44	778,23	0,028	0,803	0,83	3,87	4,27	4,14
SBA-15_Et2040	934,13	842,05	0,031	0,968	1,00	4,28	4,80	4,68

Utilizando os valores obtidos nas análises de difração de raios-x e adsorção física de nitrogênio foi calculada a espessura de parede através da equação 5, os dados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Espessura da parede da peneira molecular SBA-15 em diferentes proporções de etanol (10, 20, 30 e 40), para os dois tempos (2 e 20 horas) de envelhecimento.

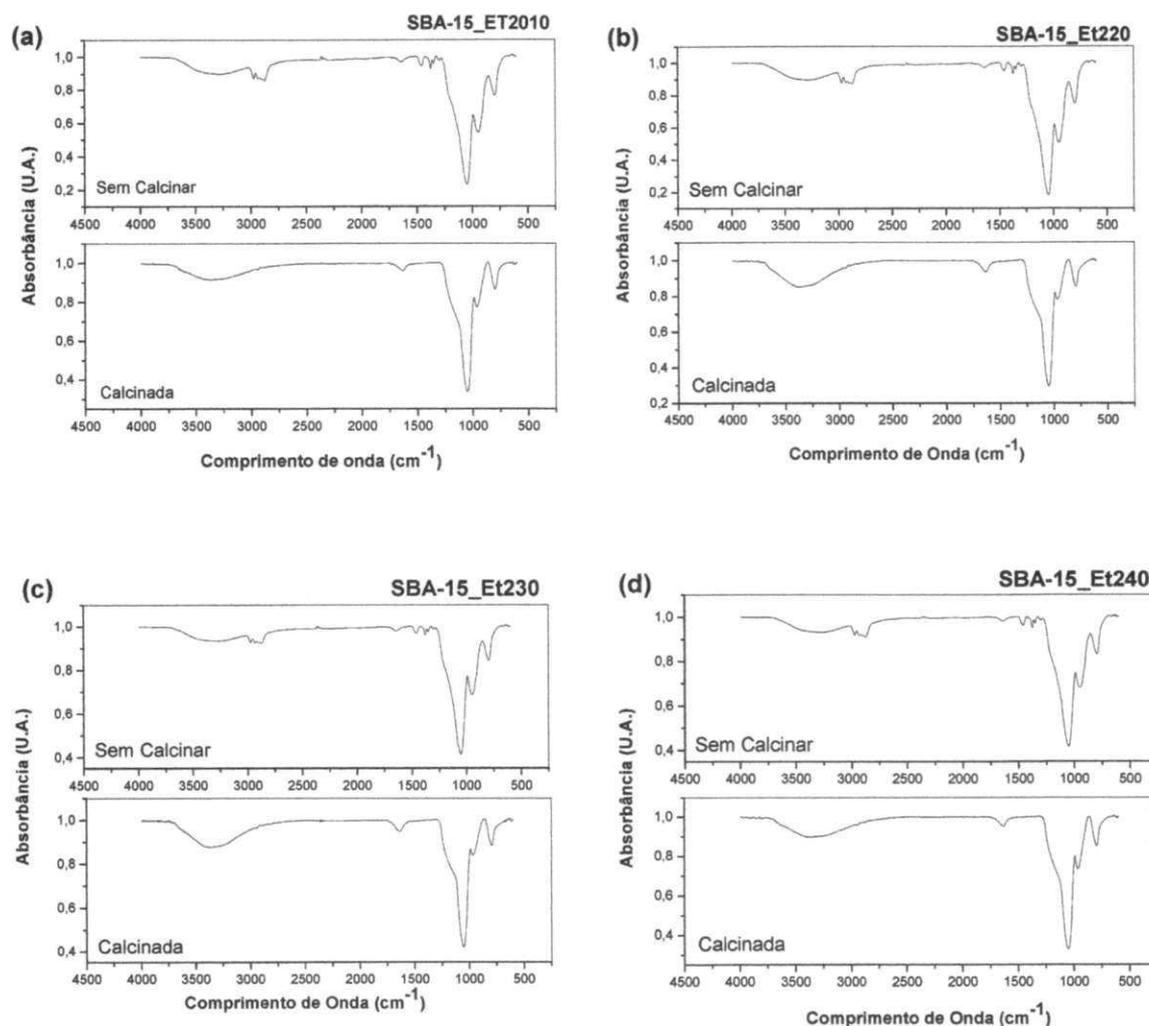
Amostra	a_0 (Å)	D_p (Å)	W_t (Å)
SBA-15_Et210	109,68	42,6	67,08
SBA-15_Et220	109,68	36,3	73,38
SBA-15_Et230	106,26	47,4	58,86
SBA-15_Et240	110,88	39,4	71,48
SBA-15_Et2010	113,96	39,2	74,76
SBA-15_Et2020	116,63	38,9	77,73
SBA-15_Et2030	112,23	38,7	73,53
SBA-15_Et2040	121,86	42,8	79,06

Observa-se para o tempo de envelhecimento de 20 horas que a medida que a proporção do co-solvente aumenta a espessura de parede também aumenta, tornando o material mais estável, como também, o diâmetro de poro. Neste caso, isso ocorre porque tempos de reação mais longos resultam em tamanhos de poros maiores, que podem ser causadas por protonação ou hidroflicidade do bloco de poli(óxido de etileno) – (PEO) do copolímero sob as condições de síntese ácida, ou uma combinação de ambas. Os blocos hidrofóbicos do direcionador (PEO) prevalecem, resultando no aumento do volume do domínio hidrofóbico, e consequentemente, no tamanho dos poros (ZHAO, 1998b).

4.1.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho na faixa de 450 a 4500 cm^{-1} , da peneira molecular SBA-15 para o tempo de envelhecimento de 2 horas em diferentes proporções molares de co-solvente etanol são apresentados na Figura 30 (a, b, c, d).

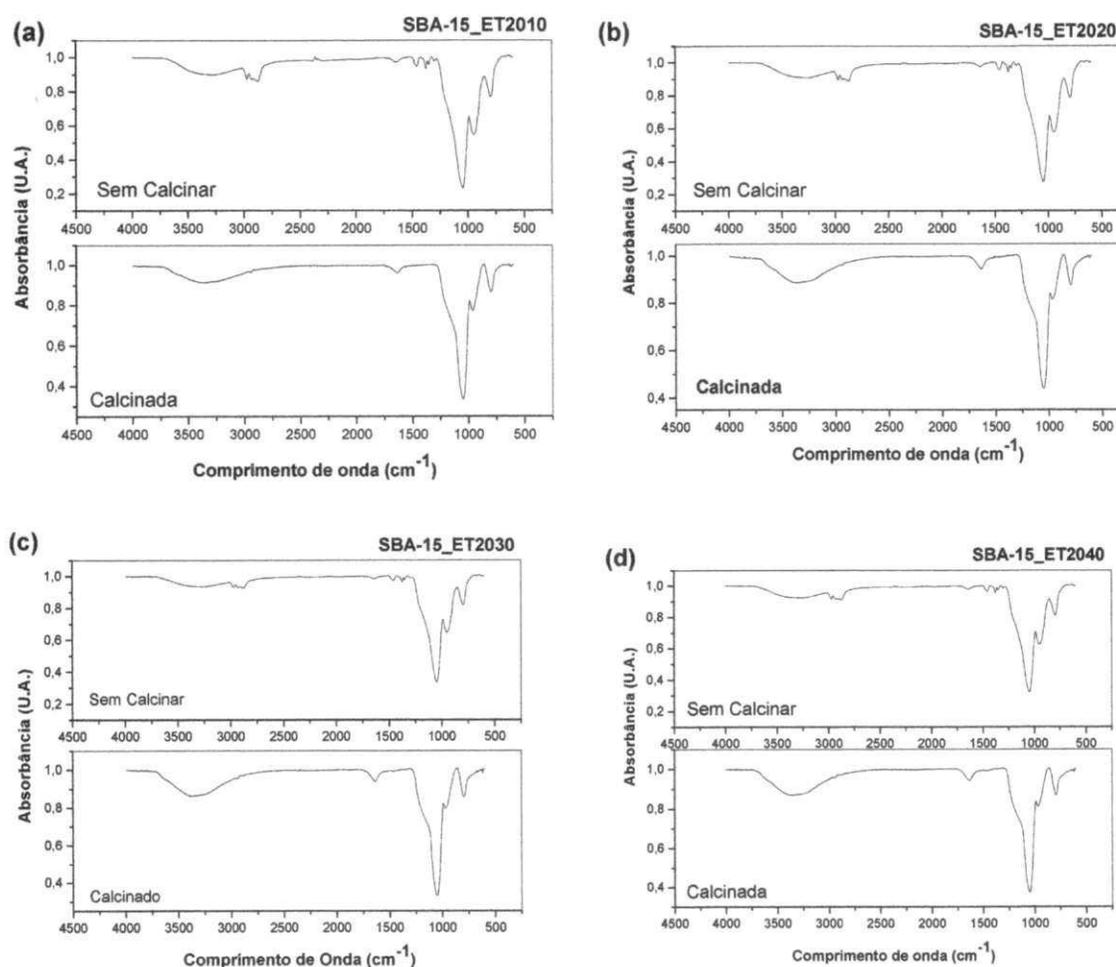
Figura 30 – Espectros de infravermelho das amostras no tempo de envelhecimento de 2 horas: (a) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol; (b) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol; (c) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol; (c) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.



Os espectros de infravermelho para todas as proporções de co-solvente no tempo de 2 horas de envelhecimento, sem calcinação, apresentaram as mesmas bandas com variações de absorbância mínimas. Observam-se bandas típicas referentes a estiramentos assimétricos da ligação Si–O–Si em torno de 1051,64 cm⁻¹, e em 796,99 cm⁻¹ devido a estiramentos simétricos das ligações Si–O, fato bastante comum em silicatos e aluminosilicatos (WANG *et al.*, 2005). O pico em torno de 940 cm⁻¹ pode ser atribuído a vibrações Si–OH geradas pela presença de sítios defeituosos na estrutura.

A Figura 31 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho da peneira molecular SBA-15 para o tempo de envelhecimento de 20 horas.

Figura 31 – Espectros de infravermelho das amostras no tempo de envelhecimento de 20 horas: (a) SBA-15 para proporção 10 do co-solvente etanol; (b) SBA-15 para proporção 20 do co-solvente etanol; (c) SBA-15 para proporção 30 do co-solvente etanol; (d) SBA-15 para proporção 40 do co-solvente etanol.



Observa-se que os espectros apresentaram as mesmas bandas com variações de absorbância mínimas tanto para o tempo de envelhecimento de 2 horas quanto para o tempo de 20 horas.

Na Tabela 7 está descrito um resumo dos dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições para o espectro de infravermelho da peneira molecular SBA-15, para todas as proporções de co-solvente etanol nos dois tempos de envelhecimento estudados (2 horas e 20 horas).

Tabela 7 – Resumo das atribuições para os espectros na região do infravermelho da peneira molecular SBA-15 em diferentes proporções de etanol (10, 20, 30 e 40), para os dois tempos (2 e 20 horas) de envelhecimento.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3013,46 – 3314,90	Estiramento dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa
1640,00	Água adsorvida na superfície do material
1458,90	Deformação da ligação $-(CH_2)_n$ da cadeia do direcionador P123
1374,32	Deformação da ligação C–O–C do direcionador P123
1051,64	Estiramentos assimétricos das ligações Si–O–Si
949,60	Vibrações Si–OH de sítios defeituosos na estrutura
796,99	Estiramentos simétricos das ligações Si–O

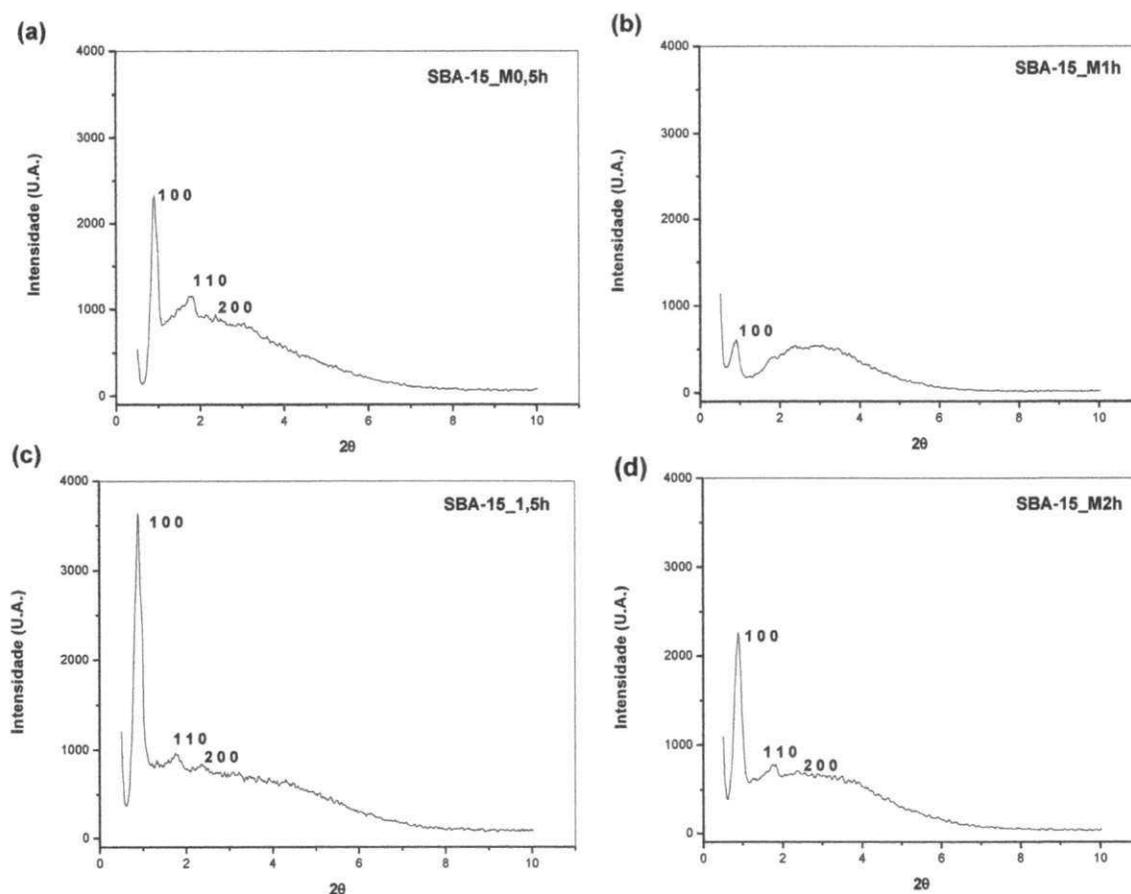
Fonte: Baseado na literatura de PAULINO (2011).

4.2 MÉTODO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

Na Figura 32 (a,b,c,d) estão apresentados os difratogramas obtidos por meio do aquecimento utilizando a tecnologia de micro-ondas em diferentes tempos.

Figura 32 – Difratomia de raios-X da peneira molecular SBA-15 sintetizada através da tecnologia de micro-ondas em diferentes tempos: (a) SBA-15_M0,5h; (b) SBA-15_M1h; (c) SBA-15_M1,5h e (d) SBA-15_M2h.



É possível perceber a presença de picos característicos entre $2\theta = 0,75$ e 1° , uma peculiaridade de um material com estrutura organizada bem definida. O pico com elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (1 0 0) e outros com menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (1 1 0) (2 0 0), são descritos pelos pesquisadores da Universidade de Santa Barbara como característicos da estrutura hexagonal da peneira molecular SBA-15 (ZHAO, 1998a,b). Ambos os picos foram obtidos na amostra SBA-15_M1,5, sendo esta, a que apresentou melhor organização estrutural.

Os parâmetros cristalográficos das amostras da peneira molecular SBA-15 sintetizada por meio do aquecimento por micro-ondas encontram-se descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (1 0 0) das amostras da peneira molecular SBA-15, obtidas por meio da tecnologia de micro-ondas em diferentes tempos de cristalização.

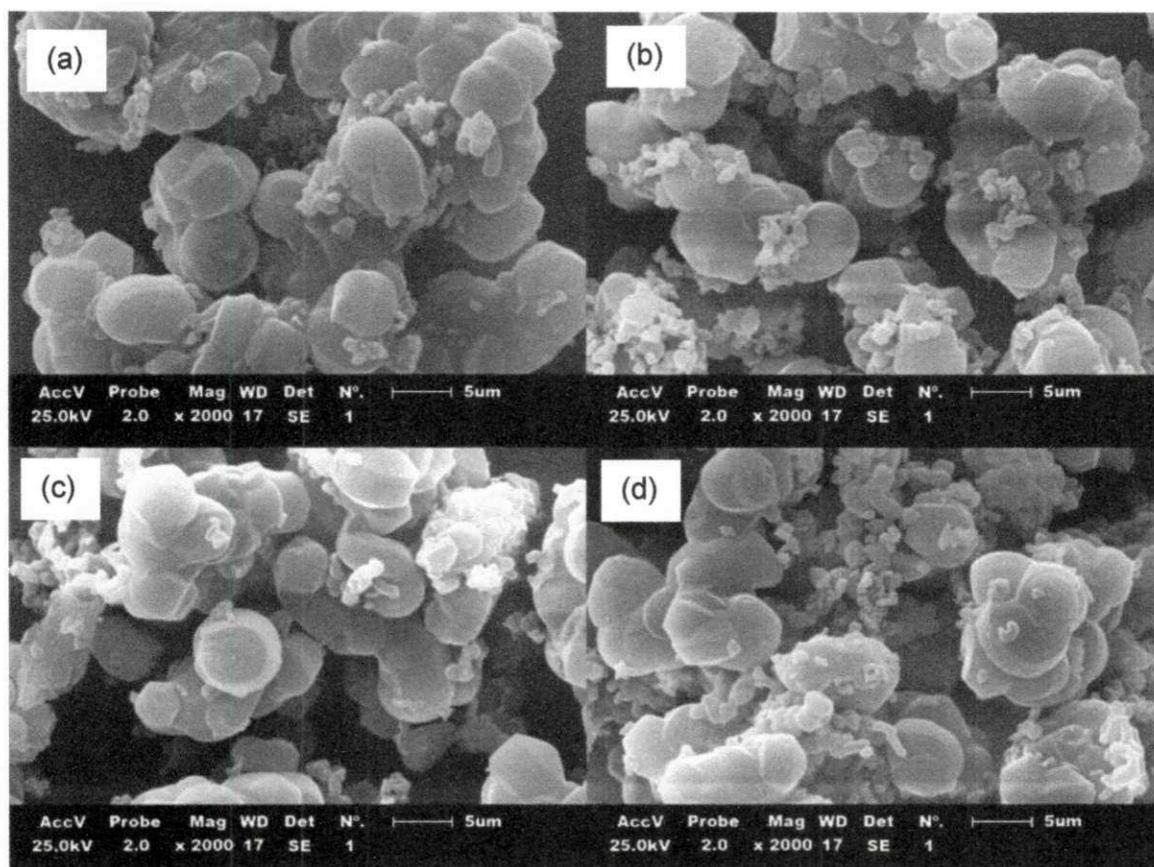
Amostra	2θ	hkl	$d_{(1\ 0\ 0)}(\text{Å})$	$a_0(\text{Å})$
SBA-15_M0,5h	0,89	1 0 0	98,45	113,82
SBA-15_M1h	0,92	1 0 0	95,88	110,85
SBA-15_M1,5	0,89	1 0 0	99,21	114,69
SBA-15_M2h	0,88	1 0 0	101,16	116,96

Observam-se que os parâmetros de célula obtidos por meio do aquecimento hidrotermal por micro-ondas apresentaram valores bem próximos aos obtidos no método do aquecimento convencional (estufa). Verificou-se que para todas as amostras sintetizadas o pico na linha de reflexão do plano (1 0 0) refletiu espaçamentos $d_{(1\ 0\ 0)}$ no intervalo 95,88 – 100,12 Å, correspondendo a um parâmetro de unidade de célula a_0 no intervalo 110,85 – 115,74 Å, estes valores encontram-se em conformidade com a literatura descrita por Zhao (1998a,b). Verifica-se também, que a peneira molecular SBA-15 obtida com o tempo de cristalização de 2 horas apresentou maior espaçamento interplanar, conseqüentemente, maior parâmetro de arranjos hexagonais e maior tamanho de poro.

4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 33(a,b,c,d) encontram-se as micrografias das amostras obtidas por meio da tecnologia de micro-ondas em diferentes tempos de cristalização.

Figura 33 – Micrografias da peneira molecular SBA-15 sintetizada através da tecnologia de micro-ondas em diferentes tempos: (a) SBA-15_M0,5h; (b) SBA-15_M1h; (c) SBA-15_M1,5h e (d) SBA-15_M2h.



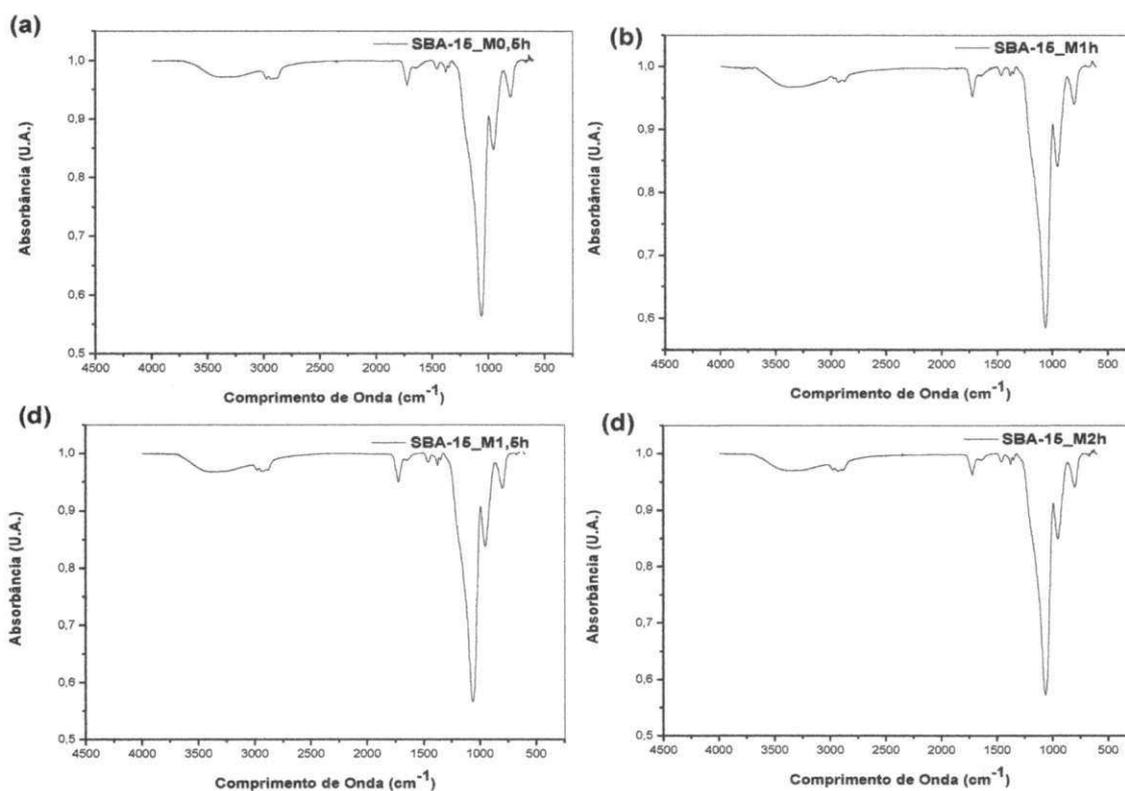
Analisando as micrografias apresentadas na Figura 32 (a,b,c,d) é possível identificarmos aglomerados de partículas esféricas com diâmetro de aproximadamente (a) 7,31µm, (b) 7,68µm, (c) 8,06 µm e (d) 7,40 µm separados por espaços vazios. Todas as amostras apresentaram valores próximos para o diâmetro de partículas esféricas aglomeradas.

Quando comparadas, as micrografias da peneira molecular SBA-15 obtidas pelos dois métodos de aquecimento (convencional e micro-ondas), é possível observar que o aquecimento utilizando a tecnologia de micro-ondas apresenta aglomerados de partículas esféricas bem mais definidas e maiores que aquelas apresentadas pelo método de aquecimento convencional (estufa). Isso pode ser atribuído ao fato de que o aquecimento por meio desse método se dá do centro das micelas formadas para extremidades de maneira uniforme.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na Figura 34 (a,b,c,d) estão ilustrados os espectros de absorção na região do infravermelho na faixa de 4500-450 cm^{-1} , para as amostras da peneira molecular SBA-15 sintetizada por meio da tecnologia de micro-ondas em diferentes tempos de cristalização.

Figura 34 – Espectros de infravermelho da peneira molecular SBA-15 sintetizada através da tecnologia de micro-ondas em diferentes tempos: (a) SBA-15_M0,5h; (b) SBA-15_M1h; (c) SBA-15_M1,5h e (d) SBA-15_M2h.



Nestes espectros, pode-se identificar as principais bandas de absorção presentes em materiais a base de sílica mesoporosa como a SBA-15. É possível identificar a banda em 3500 cm^{-1} que corresponde ao estiramento vibracional dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa. Pequenos picos em 2983 e 2889 cm^{-1} , mostram a presença de CO_2 do direcionador P_{123} adsorvido no material. Fortes picos, típico do estiramento vibracional assimétrico da ligação Si-O-Si podem ser observados em 1058 cm^{-1} , com ombro em 1370 cm^{-1} , enquanto o

modo de estiramento simétrico ocorre em 798 cm^{-1} . . As bandas observadas em 1714 e 3732 cm^{-1} são associadas a absorção da interação da água com o suporte mesoporoso.

4 CONCLUSÃO

A partir das curvas de TG e DTG da peneira molecular SBA-15, observou-se que a decomposição do direcionador P₁₂₃ (segunda perda) se deu a temperatura 569 °C) seguido da estabilidade térmica do material.

Diante dos difratogramas obtidos para a peneira molecular SBA-15, na presença do co-solvente etanol, observamos uma maior organização estrutural para um maior tempo de envelhecimento (20 horas) e uma maior proporção molar de co-solvente. Para o tempo de envelhecimento de duas horas observou-se que a amostra (SBA-15_Et220) apresentou uma melhor organização estrutural, quando comparada as demais amostras do mesmo tempo. A redução do tempo de envelhecimento para 2 horas visando a obtenção da peneira molecular SBA-15, na presença do co-solvente etanol, mostrou-se favorável, visto que, a organização estrutural do material não foi comprometida. A maior proporção molar de etanol para os dois tempos de envelhecimento apresentou maior espaçamento interplanar, conseqüentemente, maior parâmetro de arranjos hexagonais e maior tamanho de poro.

Os difratogramas obtidos para a peneira molecular SBA-15 sintetizada por meio da tecnologia de micro-ondas, mostraram uma redução do tempo de cristalização de 24 para 0,5 hora. No entanto, observou-se uma maior organização estrutural, espaçamento interplanar e, conseqüentemente, maior parâmetro de arranjos hexagonais e tamanho de poro para o tempo de cristalização de 1,5 horas. Os parâmetros de célula obtidos através do aquecimento hidrotermal por micro-ondas apresentaram valores bem próximos aos obtidos através do aquecimento por método convencional.

As micrografias indicaram que a medida que aumentava a proporção de etanol no gel, as esferas que formavam os aglomerados tornaram-se mais definidos para os dois tempos de envelhecimento estudados. No entanto, para as amostras sintetizadas utilizando a tecnologia de micro-ondas esses aglomerados de esferas mostraram-se mais definidos e maiores que para o aquecimento convencional.

Com base nas análises de adsorção e dessorção de nitrogênio, da peneira molecular SBA-15, pôde-se observar que as isotermas de adsorção e dessorção apresentam-se com perfil do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer, as quais

são características de materiais mesoporosos. Por meio do método BET foi observado que as amostras apresentam áreas específicas na faixa de 545 a 934 m^2/g^{-1} . A combinação das técnicas de difratometria de raios X e análise textural, foi possível observar que as paredes do material tornaram-se mais estáveis a medida que aumentava-se a proporção do etanol no tempo de envelhecimento de 20 horas.

A partir das análises de espectroscopia na região do infravermelho, para os dois métodos de aquecimento, foi possível identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais inorgânicos referentes à estrutura da peneira molecular SBA-15.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biocombustíveis**. 2008, 129p. Tese (Doutorado Química) – UFC. Fortaleza–CE, Brasil.

ALISKE, M. A. **Medidas de espectrometria no infravermelho medio para determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. T. **Synthesis and properties of lanthanide incorporated mesoporous molecular sieves**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218, 462-467, 1999.

BAO, X.Y.; ZHAO, X.S. **Morphologies of large-pore periodic mesoporous organosilicas**. *Journal of Physical Chemistry B*, V. 109, p.10727-10736, 2005.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. SABADINI, E. C. F., **Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais**. *Química. Nova*, v.24, p.901, 2001.

BECK J. S., et al. **A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates**. *Journal of the American Chemical Society*, v.114, p.10834-10843, 1992.

BELA, R.V. **síntese e caracterização de sílicas mesoporosas com ferro e cobalto associados**. PUC – Rio de Janeiro, 2012.

BENAMOR, T.; VIDAL, L.; LEBEAU, B e MARICHAL, C. **Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous sílica**. *Microporous and Mesoporous Materials*, V 153, p. 100–114, 2012.

BERLAN, J.; **Microwaves in chemistry: Another way of heating reaction mixtures**. *Radiat. Phys. Chem.*, v.45, Issue 4, p.581-589, 1995.

BRUNAUER, S. **The Adsorption of Gases and Vapors**. Oxford: University Press, 1945.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press. p. 10-150, 1990.

CALIN, N.; GALARNEAU, A.; CACCIAGUERRA, T.; DENOYEL, R.; FAJULA, F. **Epoxy-functionalized large-pore SBA-15 and KIT-6 as affinity chromatography supports**. *Comptes Rendus Chimie*, V 13, p. 199-206, 2010.

CELER, E.B; JARONIEC, M. **Temperature-programmed microwave-assisted synthesis of SBA-15 ordered mesoporous silica.** *Journal of the American Chemical Society*, V. 128, p. 14408-14414, 2006.

CONCHA-GRANA, E.; BARRIADA-PEREIRA, M.; TURNES-CAROU, M. I.; MUNIATEGUI- LORENZO, S.; LOPEZ-MAHIA, P.; RODRIGUEZ, D. P.; **Microwave extraction of organochlorine pesticides from soils.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.375(8), p.1225-1228, 2003.

CUNDY, C.S. **Microwave techniques in the synthesis and modification of zeolite catalysts: a review.** *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v.63, p.1699-1723, 1998.

DAO, L.; GUOPING, C.; XINGYI, W. **Incorporation of lanthanum into SBA-15 and its catalytic activity in trichloroethylene combustion.** *Journal of Rare Earth*, v. 26, p. 717-721, 2008.

EUNYOUNG, Y. **Synthesis and adsorption studies of the micro-mesoporous material sba-15.** 2007, 66p. Tese (Master of science in chemical engineering) - University of Massachusetts Amherst.

FILHO, A. A. da S. **Produção de biodiesel pela transesterificação alcalina homogênea do óleo de soja com metanol utilizando irradiação de micro-ondas.** 2009, 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica(RJ).

FORNÉS, V.; LÓPEZ, C.; LÓPEZ, H. H.; MARTÍNEZ, A. **Catalytic performance of mesoporous VOx/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde.** *Applied Catalysis A: General*, v. 249, p. 345-354, 2003.

FULVIO, P.F.; PIKUS S.; JARONIEC M. **Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis.** *Journal of Material Chemistry*, V. 15, p. 5049-5053, 2005a.

FULVIO, P.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. **Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources.** *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 287, N°. 2., p. 717-720, 2005b.

FUSCO S., BORZACCHIELLO A., NETTI P. A. **Perspectives on: PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers and their Biomedical Applications Interdisciplinary.** *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, v.21, p.149-163, 2006.

GUIMARÃES, M.C.A. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis.** 2008, 147p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

GRECCO, S.T.F. e RANGEL, M.C. **ZEÓLITAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS.** *Química Nova*, São Paulo, v. 36, n.1, p. 131 – 142, 2013.

GREGG S. J.; SING K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", *Academic*

Press, London, 4, 1982.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma revisão físico-química.** Química Nova, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HIYOSHI, N.; YOGO, K.; YASHIMA, T. **Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 84, p. 357- 365, 2005.

HWANG, Y. K.; CHANG, J.-S.; KWON, Y.-U.; PARK, S.-E. **Microwave synthesis of cubic mesoporous silica SBA-16.** Microporous and Mesoporous Materials, V.68, p. 21- 27, 2004.

International Union of Crystallography. **International Tables for Crystallography, Symmetry Groups.** V.1, 3rd Ed., Kynoch Press, Birmingham England, 1969.

JANG, M.; PARK, J. K.; SHIN, E. W. Lanthanum functionalized highly ordered mesoporous media: implications of arsenate removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, p.159-168, 2004.

JOHANSSON, E. M. **Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica.** Nanostructured Materials Division - Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM). Linköping University, 2010. Tese, 97p.

KOK, M. V.; PAMIR, M. R. **Pyrolysis and combustion studies of fossil fuels by thermal analysis methods.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 35, 145 156, 1995.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. **An Introduction to Thermogravimetry.** New York: Heyden, 1975.

KIM, J. M., SAKAMOTO, Y., HWANG, Y. K., UK-KWON, Y., TERASAKI, O., PARK, S. E., STUCKY, G. D. **Structural design of mesoporous silica by micelle-packing control using blends of amphiphilic block copolymers.** The Journal of Physical Chemistry, V. 106, p. 2552, 2002.

KIM, J. M., STUCKY, G. D. **Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers.** Chemical Communications, p. 1159, 2000.

KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; **Introduction to Microwave Sample Preparation,** ACS: Washington, 1988.

KLIMOVA, T.; ESQUIVEL, A.; REYES, J.; RUBIO, M.; BOKHIMI, X.; Aracil, J. **Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters**

upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 93, Nº. 1-3, p. 331-343, 2006.

KU, H. S., SIORES, E.; TAUBE, A.; BALL, J. A. R.; ***Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies***. *Computers & Industrial Engineering.*, v.42, p.281-290, 2002

LOWELL, S. Lowell and SHIELDS, J. E. ***Power Surface Area and Porosity***, Springer, 1991, 4, 14.

LI, Y.; YANG, W. ***Microwave synthesis of zeolite membranes: A review***. *Journal of Membrane Science*, v. 316, p. 3–17, 2008.

LIU, S.; COOL, P.; COLLART, O.; VOORT, P. V. D.; VANSANT, E. T.; LEBEV, O. L.; TENDELOO, G.V. e JIANG, M. ***The Influence of the Alcohol concentration on the Structural Ordering of Mesoporous Silica: Cosurfactant versus Cosolvent***. *The Journal of Physical Chemistry* , 107, p 10405 – 10411, 2003.

LUZ JR, G.E. ***Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15***. 2010, 114p. Tese (Doutorado em Química) – UFRN. Natal – RN, Brasil.

MALISKA, A.M. ***MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA***. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm>. Acesso em: 21 de agosto de 2014.

MASCARENHAS, A. J. S., OLIVEIRA, E. C., PASTORE, H. O., ***Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola***, Ed. Especial 25, Universidade de Campinas, 2001.

MEREDITH, R.; ***Engineer's Handbook of Industrial Microwave Heating***, The Institution of Electrical Engineers: Herts, 1988.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F.; ***Verified syntheses of mesoporous materials***. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, V.125, 170 – 223.

NEWALKAR, B.L.; KOMAMENI, S.; KATSUKI, H. ***Rapid synthesis of mesoporous SBA-15 molecular sieve by a microwave-hydrothermal process***. *Chemical Communications*, V. 23, p. 2389-2390, 2000.

NEWALKAR, B.L.; KOMARNENI, S. ***Simplified synthesis of microporous-free mesoporous silica, SBA-15, under microwave-hydrothermal conditions***. *Chemical Communications*, p. 1774-1775, 2002.

ORTIZ, A. I. C.; ALBARRAN, Y. M.; RICA, C. C.; **Evaluation of different sample pre-treatment and extraction procedures for mercury speciation in fish samples.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry., v.17, p.1595, 2002.

PAULINO, A. A. D. **Degradação Térmica e Catalítica da Borra Oleosa de Petróleo com Materiais Nanoestruturados AIMCM-41 e AISBA-15.** 2011, 110p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – UFRN. Natal – RN, Brasil.

PARK, S.-E.; CHANG, J.S.; HWANG, Y.K.; KIM, D.S.; JHUNG, S.H.; HWANG, J.S. **Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials.** Catalysis surveys from Asia, V 8 , p. 91-110, 2004.

QUINTELLA, S.A. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio.** 2009, 88p. Tese (Doutorado em Química) – UFRN. Natal – RN, Brasil.

RAO, V. V. V. N. S. R; RAVIKANTH, S.; REDDY, G. V.; MAITRAIE, D.; YADLA, R.; RAO, P. S., **Microwave Assisted Intramolecular Wittig Reaction: A Facile Method for the Synthesis of Conjugated Acetylenes.** Synthetic communications., v.33, Issue 9, p.1523-1529, 2003.

REH, C. T.; GERBER, A.; **Total solids determination in dairy products by microwave oven technique.** Food Chemistry, v.82, p.125-131, 2003.

RIBEIRO, D. A. et al. **Estudos por análise termica da influência dos asfaltenos no craqueamento de residuo de destilacao atmosferica de petroleos brasileiros.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETROLEO E GAS, 3. Anais... Salvador, 2004, 6p.

RODELLA, C.B. **Preparação de catalisadores de V₂O₅ Suportados por TiO₂.** 2001, 155p. Tese (Ciência e Engenharias de Materiais) – São Carlos.

ROUSSY, G.; PEARCE, J. A.; **Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields: Physical and Chemical Processes,** John Wiley & Sons: Chichester, 1995.

SALIBA, L. F. **Interação do complexo luminescente [Eu(tta)₃] com sílica mesoporosa.** 2009, 45p. Dissertação (mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista – UNESP. Ilha Solteira – SP.

SANTILLI, C. V. E PULCINELLI, S. H. **Análise da Textura de Materiais Cerâmicos a Partir das Isotermas de Adsorção de Gases.** Cerâmica, v. 39, n. 259, p. 11 – 16, 1993.

SAYARI, A., **Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications,** Studies in Surface Science and Catalysis., v. 102, p. 1-32, 1996.

SETTLE, F.. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. USA: Prentice Hall, 1997.

SILVA, M.L.P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. 2009, 68p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – UFRN. Natal – RN, Brasil.

SILVA, L.C.C. **Síntese, caracterização e potenciais aplicações de materiais nanoporosos altamente ordenados**. 2007, 253P. Tese (doutorado em química Analítica) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP.

SING, K. S. W., et. al. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**. Pure and Applied Chemistry, v.57, p. 603-619, 1985.

SMÍSEK, M.; CERNY, S. **Active carbon: manufacture, properties and applications**. New York: Elsevier, 1970.

SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. **Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures**. Chemical Reviews, v. 102, p. 4093-4138, 2002.

SOLOMONS, G. T. W. **Química orgânica**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC. p.294, 1996.

SOUSA, B.V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch**. 2009, 164p. Tese (Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Programa de recursos humanos da agência nacional do petróleo (PRH-25) para setor de petróleo e gás PRH-ANP/MCT) – Campina Grande, PB.

SOUSA, A. **Materiais mesoporosos ordenados aplicados Como sistemas para liberação controlada de drogas**. 2006, 95p. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte – MG.

SUBASRI, R.; MATHEWS, T.; SWAMINATHAN, K.; SREEDHARAN, O. M. **Microwave assisted synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($X = 0.05, 0.15$ and 0.30) and their thermodynamic characterization by fluoride emf method**. Journal of Alloys and Compounds, V.354, p.193 - 197, 2003.

SHU, Y. Y.; KO, M. Y.; CHANG, Y. S.; **Microwave-assisted extraction of ginsenosides from ginseng root**. Microchemical Journal, v.74, Issue 2, p.131-139, 2003.

THUÉRY, J.; **Les microondes et leurs effets sur la matière**, Lavoisier: Paris, 1989.

TOMPSETT, G.A.; CONNER, W.C.; YNGVESSON, K.S. **Microwave synthesis of nanoporous materials**. Chemphyschem, V. 7, p. 296-319, 2006.

VINU, A., MORI, T., ARIGAB, K. **New families of mesoporous materials**, Science and Technology of Advanced Materials, v. 7, p. 753–771, 2006.

WANG, X. et al. **Characterization and catalytic properties of tin containing mesoporous silicas prepared by different methods**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 238, 185–191, 2005.

WAN Y., SHI Y., ZHAO D. **Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic surfactant templating approach**. Chemical Communications, p.897–926, 2007.

WATKINS, K. W. **Heating in microwave ovens**. Journal Chemical Education, V.60, p.1043, 1983.

YIN, L. F.; WANG, F. F.; FU, J. Q. **Effects of post synthesis treatments on the pore structure and stability of MCM 41 mesoporous silica**. Materials Letters, 61, 3119–3123, 2007.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores**. Science, v.279. n.5350, p.548 - 552, 1998a.

ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures**. Journal of the American Chemical Society, v.120, p.6024–6036, 1998b.

ZHAO, D.; SUN, J.; LI, Q.; STUCKY, G.D. **Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15**. Chemistry of Materials, v. 12, p. 275–279, 2000.