



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA



CAROLINE PEREIRA DUTRA

OBTENÇÃO DE SÍLICA COM TEXTURA PLANEJADA

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAROLINE PEREIRA DUTRA

OBTENÇÃO DE SÍLICA COM TEXTURA PLANEJADA

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharelado em Química

Eliana Weber de Menezes
Orientadora

Porto Alegre, 2015

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Dra Eliana Weber de Menezes, por todo apoio que me deu desde que cheguei à UFRGS, e principalmente na elaboração do TCC.

Ao Prof. Dr. Edilson Benvenuti e a todos os colegas do LSS por todo suporte que me deram quando precisei.

A minha mãe que sempre me colocou a frente dos próprios interesses para que eu realizasse todos os meus objetivos.

“Tentaram nos enterrar, mas não sabiam que éramos sementes...”

(Provérbio Mexicano)

RESUMO

No presente trabalho foi estudado o efeito da adição de diferentes quantidades de catalisador nas propriedades texturais de sílica obtida pelo método sol-gel. Foi utilizado como precursor molecular tetraetilortosilicato (TEOS) e variadas quantidades de catalisador. As propriedades texturais das amostras de sílica foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂, das quais foram extraídas as áreas específicas BET, volumes de poros BJH e as distribuições de tamanho de poros BJH. As características morfológicas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras também foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados mostraram que a adição do catalisador promove um aumento na velocidade de gelificação das amostras, assim como, confere mudanças nas propriedades texturais e morfológicas. A partir desse trabalho é possível estabelecer protocolos de síntese que permitem obter sílicas com propriedades texturais planejadas.

Palavras-chave: Sílica mesoporosa. Sol-gel. Textura planejada. Tamanho de poros controlados.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Influência da quantidade de catalisador sobre o tempo de gelificação dos materiais.....	21
Tabela 2	Influência da quantidade de catalisador sobre a área específica dos materiais..	25
Tabela 3	Influência da quantidade de catalisador sobre o volume específico dos materiais.....	27
Tabela 4	Influência da quantidade de catalisador sobre a distribuição de tamanho de poros dos materiais.....	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática das etapas durante a transição sol-gel.....	12
Figura 2	Tipos de isotermas de fisissorção.....	17
Figura 3	Tipos de histereses.....	18
Figura 4	Influência da quantidade de catalisador sobre o tempo de gelificação.....	22
Figura 5	Velocidade de gelificação em função da concentração de catalisador no processo sol-gel.....	22
Figura 6	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das amostras preparadas com diferentes quantidades de catalisador.....	23-24
Figura 7	Influência da quantidade de catalisador sobre a área específica dos materiais.....	26
Figura 8	Influência da quantidade de catalisador sobre volume específico de poros dos materiais.....	27
Figura 9	Influência da quantidade de catalisador sobre a distribuição de tamanho de poros dos materiais.....	29
Figura 10	Influência da quantidade de catalisador sobre a morfologia das amostras 1, 5, 12, 15.....	30
Figura 11	Espectros na região do infravermelho obtidos na temperatura ambiente com as amostras 1, 5, 12 e 15 previamente tratadas a 150 °C, sob vácuo.....	31
Figura 12	Representação de grupos silanóis.....	32

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 OBJETIVOS.....	10
2.1 OBJETIVO GERAL.....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1 PROCESSO SOL-GEL.....	11
3.1.1 Química do processo sol-gel.....	12
3.1.1.1 Natureza do precursor.....	13
3.1.1.2 Reações envolvidas no processo sol-gel.....	13
3.2 ANÁLISE TEXTURAL.....	16
4 METODOLOGIA.....	19
4.1 MATERIAIS.....	19
4.2 SÍNTESE DOS XEROGÉIS A BASE DE SÍLICA.....	19
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS XEROGÉIS A BASE DE SÍLICA.....	20
4.3.1 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂.....	20
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂	23
5.1.1 Área específica (m²g⁻¹) e volume específico de poros (m³g⁻¹).....	25
5.1.2 Distribuição de tamanho de poros.....	28
5.2 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR SOBRE A MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS.....	29
5.3 ANÁLISE NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS.....	31
6 CONCLUSÕES.....	32
REFERÊNCIAS.....	33

1 INTRODUÇÃO

Materiais mesoporosos a base de sílica, apresentando alta área específica e estreita distribuição de tamanho de poros, tem atraído grande interesse tecnológico e científico devido as suas inúmeras aplicações em diversas áreas, como: catálise, separação química, sensores químicos, liberação de fármacos, etc. Esses materiais usualmente são obtidos pelo método sol-gel de síntese, que consiste na formação de uma rede polimérica inorgânica através de reações de gelificação (hidrólise e condensação) de precursores moleculares, geralmente alcóxidos de silício, à baixas temperaturas. Suas características texturais e morfológicas são influenciadas pelas condições de síntese, tais como, temperatura, pH, pressão, precursor molecular e catalisador utilizado ou ainda com o uso de direcionadores de estrutura. Esses últimos, usualmente são surfactantes (neutros ou iônicos) que são usados como “moldes” dos poros, sendo posteriormente removidos por calcinação ou extração com solvente. Entretanto, rotas que não requerem o uso de direcionadores de estrutura são interessantes, pois são mais simples e econômicas, porque evitam etapas. Por isso, essas rotas diretas são mais atrativas para a produção de materiais mesoporosos em escala industrial.

Sílicas com variadas características têm sido obtidas e utilizadas em várias aplicações. Há inclusive uma diversidade de sílicas, com granulometria e porosidades diferentes que estão disponíveis comercialmente. Entretanto, há dificuldade de se encontrar comercialmente sílicas com tamanhos de poros maiores que 10 nm. Esse tem sido um desafio para a imobilização de macromoléculas ou biomoléculas como proteínas, que muitas vezes apresentam dimensões maiores que 10 nm. Nesses casos, a imobilização é interpretada como sendo na superfície externa da partícula ao invés de acontecer no interior dos poros. É nesse contexto que essa proposta se insere, na obtenção de sílicas com tamanhos de poros maiores que as comercialmente disponíveis, que apresentem potencial aplicação para a imobilização de macromoléculas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- O presente trabalho tem como objetivo geral a obtenção de sílica com propriedades texturais planejadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos visam:

- A obtenção de sílica, com tamanhos de poros variados, empregando o método sol-gel de síntese;
- A obtenção de sílicas com poros grandes, acima de 10 nm, que apresentem potencial aplicação para imobilização de macromoléculas;
- A caracterização textural, morfológica e também a análise no infravermelho das amostras de sílica sintetizadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em muitas áreas da ciência o emprego de materiais, como a sílica comercial, tem sido limitado devido às características que apresentam. Desta forma, materiais que apresentam propriedades texturais mais adequadas para aplicações específicas, que os encontrados comercialmente, têm recebido especial atenção. A síntese de materiais mesoporosos, com diferentes características pode ser realizada através do processo sol-gel. Este processo tem sido bastante estudado e aplicado como rota de síntese para a obtenção de materiais com propriedades específicas.

3.1 PROCESSO SOL-GEL

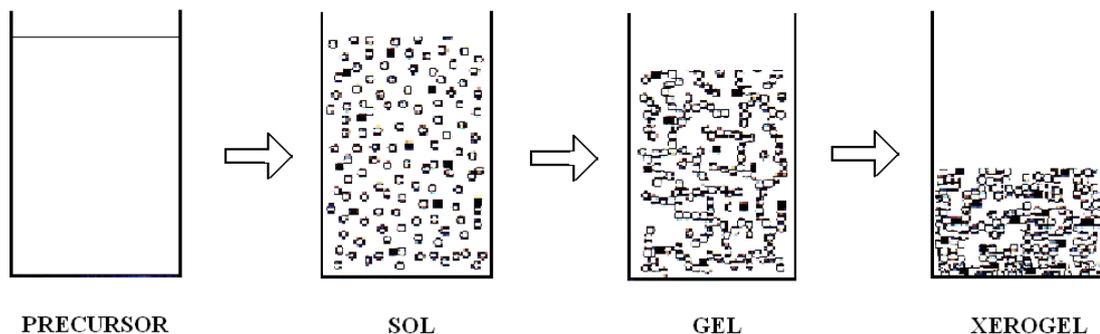
O processo sol-gel ganhou notória importância científica e tecnológica a partir da década de 80. Nessa época trabalhos importantes foram publicados, dentre eles destacam-se os de Brinker e Scherer¹⁻⁶ que descreveram detalhadamente as etapas do processo sol-gel. Posteriormente, outros trabalhos demonstraram a possibilidade de inserção de um componente orgânico para produzir materiais híbridos orgânico-inorgânicos⁷⁻⁹. Indiscutivelmente o processo sol-gel tornou-se uma rota para a síntese de materiais inorgânicos poliméricos, assim como, de híbridos orgânico-inorgânicos. Este fato é comprovado pelo expressivo número de trabalhos científicos publicados na *Web of Science*, chegando a aproximadamente 110.000 trabalhos, até o presente momento (novembro de 2015).

Como vantagens do processo sol-gel destacam-se: a) a alta pureza dos precursores moleculares, resultando na obtenção de materiais também com alta pureza; b) as reações podem ser processadas na temperatura ambiente, o que torna possível a incorporação de biomoléculas (como proteínas) na rede inorgânica, que não podem ser incorporadas por métodos que utilizam temperaturas mais elevadas; c) o controle dos processos químicos envolvidos, com possibilidade de arquitetar as características finais dos materiais; d) possibilidade de obtenção de materiais com diferentes configurações, como monolitos, fibras, corpos cerâmicos, filmes e pós. Já como desvantagem, pode-se destacar os longos tempos de processamento¹⁰⁻¹³.

3.1.1 Química do processo sol-gel

O processo sol-gel envolve a formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de hidrólise e condensação a baixas temperaturas. As reações resultam na transição de um líquido para um sólido, sendo que os reagentes encontram-se dissolvidos nesse líquido¹⁰. O sol corresponde a uma dispersão de partículas coloidais (com dimensões entre 1-100 nm) estável no meio líquido¹⁴ e o gel corresponde à etapa intermediária entre o líquido e o sólido, em que as partículas coloidais vão se interconectando para formar uma rede tridimensional, macroscopicamente observável^{10,15}. A Figura 1 representa esquematicamente este processo.

Figura 1 - Representação esquemática das etapas durante a transição sol-gel.



Na Figura 1, inicialmente o sistema é constituído por uma solução contendo o precursor molecular; posteriormente é representada a dispersão de partículas coloidais que vão se interconectando para constituir finalmente o sólido (xerogel). O gel pode exibir contração espontânea com o envelhecimento. A rede é inicialmente flexível e permite adicional condensação e a formação de ligações induz a contração da rede e a expulsão parcial do solvente dos poros. A extração de todo o solvente residual do xerogel dá origem a um sólido poroso que pode apresentar alta área específica, permitindo seu uso como suporte para catalisadores, filtros, materiais adsorventes, etc¹⁶. Eles também podem ser usados na preparação de materiais cerâmicos¹⁷.

3.1.1.1 Natureza do precursor

No processo sol-gel, para que um composto possa ser usado como precursor molecular é necessário que ele seja solúvel no meio reacional e apresente reatividade para participar das reações de formação do gel. Nesse sentido, os alcóxidos são os precursores mais amplamente utilizados no processo sol-gel, pois são facilmente hidrolisáveis e são solúveis na maioria dos solventes orgânicos¹⁸. Os precursores alcóxidos podem ser metálicos [M(OR)_n, onde M=Al, Sn, Nb, Ce, Ti, Zr, etc.] ou de silício [Si(OR)_n, onde R=grupo alquila]¹⁸. Dentre os alcóxidos de silício pode-se destacar tetrametilortosilicato (TMOS) e tetraetilortosilicato (TEOS), que reagem mais facilmente com a água em presença de álcool. Os alcóxidos metálicos são muito mais reativos do que os alcóxidos de silício¹⁹. Por isso, os alcóxidos de silício têm sido mais estudados, uma vez que eles apresentam cinética lenta nas reações de gelificação, permitindo o uso de catalisadores para acelerar o processo.

3.1.1.2 Reações envolvidas no processo sol-gel

As reações químicas que ocorrem no processo sol-gel influenciam fortemente a composição e as características do produto final. Por isso, a compreensão das reações envolvidas neste processo é importante para a preparação de materiais com características controladas.

Tomando-se como exemplo precursores de silício do tipo tetraalquilortosilicato [Si(OR)₄], a reação de polimerização sol-gel pode ser dividida em duas etapas básicas²⁰:

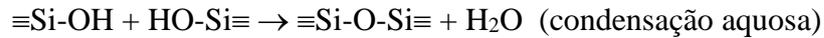
(1) hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol:



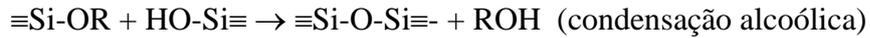
Dependendo da quantidade de água presente no sistema, a reação de hidrólise poderá ser completa:



(2) condensação do grupo silanol, conduzindo à formação de siloxano, Si-O-Si:

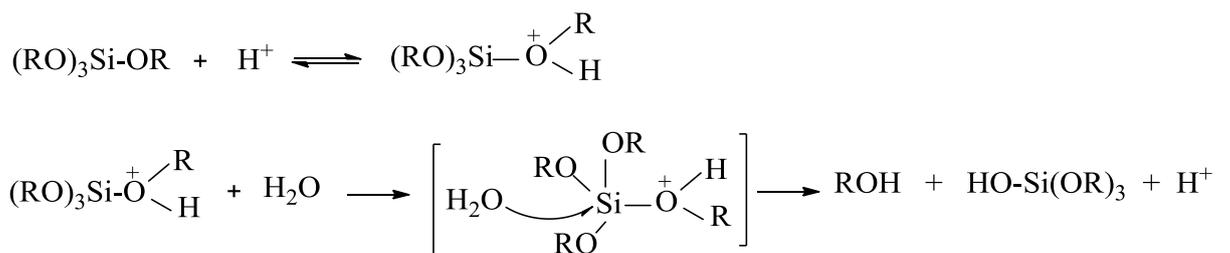


ou



As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício (S_N2-Si). Essas reações ocorrem simultaneamente¹⁴. Como os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade, em relação aos alcóxidos metálicos, catalisadores ácidos (H₃O⁺), básicos (OH⁻) e/ou nucleofílicos são adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação^{14,17}. A seguir são descritas as etapas das reações que envolvem catálise ácida, básica e nucleofílica.

- 1) Catálise ácida: O 1º passo é a protonação reversível do grupo alcóxido (que confere a ele um caráter de um grupo de saída melhor), seguido pelo ataque nucleofílico do H₂O (ou por silanol) no átomo de silício, formando um intermediário pentacoordenado. Por último ocorre a eliminação de um álcool e de um H⁺. Estas reações são descritas a seguir^{14,17}.



- 2) Catálise básica: o íon hidróxido nucleofílico reage com o alcóxido de silício por substituição nucleofílica via formação de intermediário pentacoordenado carregado negativamente, seguido pela eliminação do ânion alcóxido RO⁻ que regenera o catalisador com formação de álcool^{17,21}.

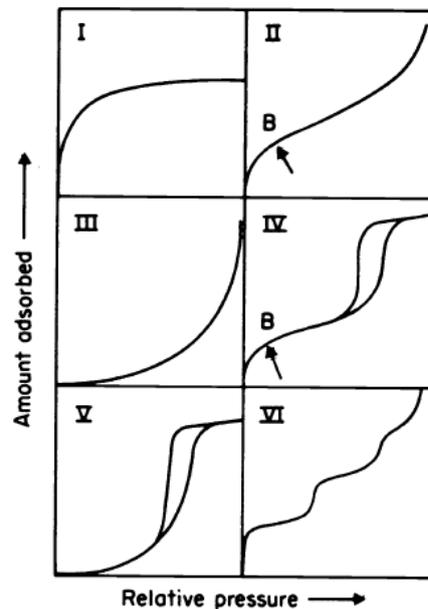
porosos²³. Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro e poros de tamanhos pequenos²⁴. Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade e poros de tamanhos grandes²⁵. A velocidade das reações de hidrólise e condensação também é influenciada pelo tamanho do grupo alcóxido, devido a fatores estéreos. O aumento no tamanho do grupo alcóxido e o maior número de ramificações diminuem a velocidade de hidrólise^{14,26}.

3.2 ANÁLISE TEXTURAL

As características texturais de um material, tais como, área específica, volume específico de poros e distribuição de tamanho de poros podem ser determinadas por isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio. Essa análise é feita submetendo-se a amostra a diferentes pressões do gás na temperatura de ebulição do nitrogênio (77 K)²⁷. A fisissorção do nitrogênio nos poros depende da pressão aplicada. Quanto maior o tamanho dos poros, maior é a pressão necessária para o preenchimento dos mesmos. De uma forma geral, dependendo do tamanho de poros, os materiais podem ser classificados como: microporosos (poros < 2 nm), mesoporosos (poros entre 2 e 50 nm) e macroporosos (poros > 50 nm)²⁸.

O primeiro passo na interpretação das isotermas de fisissorção é identificar o tipo de isoterma. As isotermas podem ser agrupadas em seis tipos, sendo que as mais comuns são as do tipo I e IV (para materiais micro e mesoporosos). A Figura 2 apresenta os tipos de isoterma, conforme classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)²⁸.

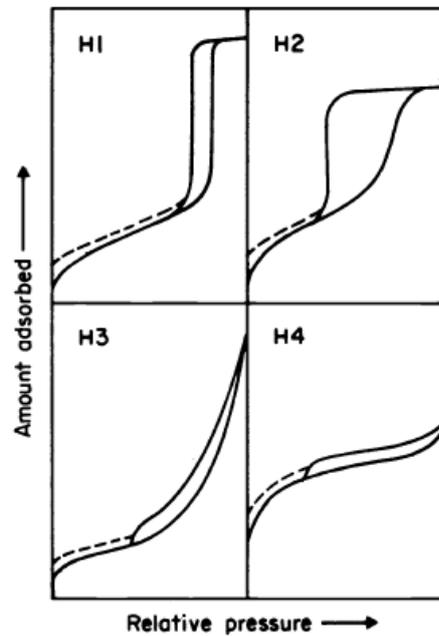
Figura 2 – Tipos de isotermas de fisissorção.



Fonte: IUPAC, 1985²⁸.

A isoterma do tipo I é característica de materiais microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (exemplo, carvão ativado, peneira molecular e zeólitas), onde a adsorção ocorre em baixos valores de pressão. As isotermas do tipo II e III são características de materiais não porosos ou macroporosos, nestes casos, a quantidade adsorvida tende ao ∞ quando a pressão relativa tende a 1 ($p/p_0 \rightarrow 1$, em que p_0 é a pressão de saturação do N_2 adsorvido). As isotermas do tipo IV e V caracterizam materiais mesoporosos, nestes casos, a adsorção ocorre em maiores pressões e ocorre a formação de histerese, em que a curva de dessorção (curva superior) não coincide com a curva de adsorção (curva inferior). A curva de dessorção é muito importante, pois geralmente é utilizada na determinação da distribuição de tamanho de poros (método BJH)^{29,30}. A isoterma do tipo VI (em degraus) ocorre em materiais não porosos. Na Figura 3 são apresentadas as histereses mais comuns.

Figura 3 – Tipos de histereses.



Fonte: IUPAC, 1985²⁸.

Segundo a classificação da IUPAC podem identificar-se quatro tipos principais de histereses, que correspondem a diferentes estruturas de poros. A histerese do tipo H1 normalmente está associada a materiais com tamanho uniforme de poros, ordenados regularmente, com formato cilíndrico possuindo extremidades abertas. A histerese do tipo H2 está associada a materiais com poros de tamanho e forma não uniformes. Os poros podem ser cilíndricos, abertos ou fechados, com estrangulações, resultando em uma morfologia irregular do tipo tinteiro³¹. A histerese do tipo H3 está associada a materiais com poros em forma de placas paralelas ou fendas, com tamanho e/ou forma não uniformes³¹. A histerese do tipo H4 está associada a materiais com poros muito estreitos e uniformes, na forma de fenda.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Tetraetilortosilicato (TEOS, 98%) e catalisador X (omitido por orientação do SEDETEC – UFRGS, tendo em vista que o sistema está sendo submetido à patente) foram comprados da Sigma Aldrich, enquanto que etanol (P.A.) foi comprado da Merck. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

4.2 SÍNTESE DOS XEROGÉIS A BASE DE SÍLICA

As sílicas foram sintetizadas empregando-se o método sol-gel de síntese. TEOS foi utilizado como precursor inorgânico e o composto X foi usado como catalisador. Para cada síntese utilizou-se o seguinte procedimento: em um béquer de 100 mL foram colocados 5 mL de TEOS e 5 mL de etanol; a mistura ficou sob agitação por 5 min. Posteriormente foi colocado o volume total de 2 mL de uma mistura de X e água. As quantidades (μL) de X foram: 46, 91, 136, 182, 227, 273, 318, 364, 409, 455, 500, 546, 636, 727 e 818 μL . As amostras foram denominadas como: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15, respectivamente.

O tempo de envelhecimento, que é o tempo decorrente entre o ponto gel e a remoção do solvente, para todas as amostras, foi de 15 dias, nas condições ambientes. Posteriormente, as amostras foram trituradas, lavadas com água (6x) e etanol (2x) e secas em linha de vácuo a 90°C por 3h.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS XEROGÉIS A BASE DE SÍLICA

4.3.1 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das sílicas trituradas, previamente aquecidas a 120 °C por 12 h, foram obtidas na temperatura de ebulição do N₂, em um equipamento Micromeritics Tristar II Krypton 3020. As áreas específicas foram estimadas pelo método BET³⁰. O volume e a distribuição de tamanho de poros foram obtidos pelo método de BJH³⁰.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas utilizando-se um microscópio Zeiss, modelo 6060 operando com uma voltagem de aceleração de 30 kV. Cada amostra foi preparada dispersando-a em uma fita condutora dupla-face em um suporte de alumínio e revestida com um filme fino de carbono usando o equipamento Balted SCD 050 Sputter Coater.

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As amostras foram submetidas à análise de espectroscopia na região do infravermelho utilizando uma cela que permite a obtenção de espectros das amostras após tratamento térmico em vácuo, evitando exposição ao ar. Foram preparadas pastilhas auto-suportadas dos materiais, com diâmetro de 2,5 cm e massa aproximada de 100 mg. As pastilhas foram aquecidas a 150 °C, sob vácuo por 1 h. Os espectros foram obtidos na temperatura ambiente, utilizando o equipamento Shimadzu FTIR, Prestigie 21, com resolução de 4 cm⁻¹ e 100 varreduras cumulativas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

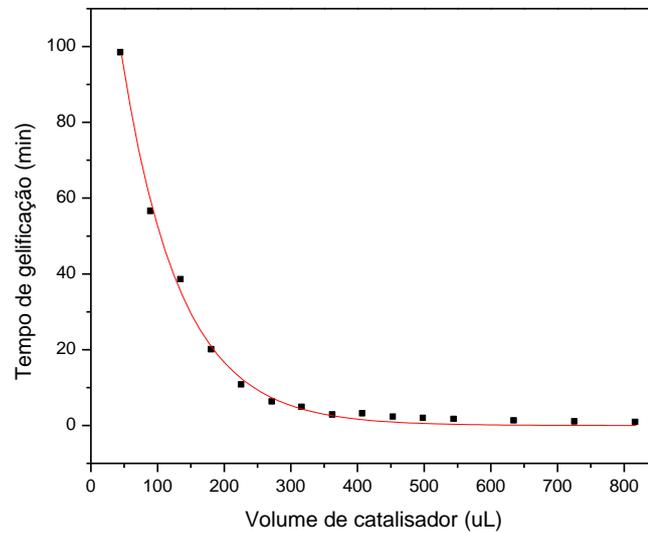
Uma vez que a cinética das reações de gelificação (hidrólise e condensação) de alcóxidos de silício é lenta, a utilização de um catalisador proporciona um aumento na velocidade dessas reações. Entretanto, já foi reportado que juntamente com o aumento da velocidade, ocorrem mudanças marcantes na textura e na morfologia dos materiais finais³²⁻³⁴.

Neste trabalho, primeiramente foi estudada a influência da quantidade de catalisador no tempo de gelificação das amostras, nas condições ambientes. O tempo de gelificação corresponde à transformação da dispersão coloidal do estado líquido para o ponto gel. O ponto de gel pode ser observado através do rápido aumento na viscosidade do sol, quando o sistema deixa de fluir. Os resultados são apresentados na Tabela 1 e Figura 4.

Tabela 1 – Influência da quantidade de catalisador sobre o tempo de gelificação dos materiais.

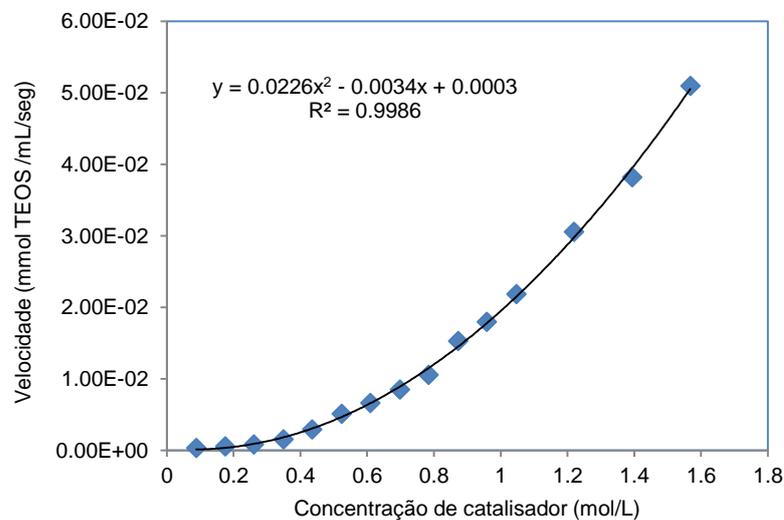
Amostra	Quantidade de catalisador (μL)	Tempo de gelificação (min)
1	46	98
2	91	56
3	136	38
4	182	20
5	227	11
6	273	6,0
7	318	4,6
8	364	3,6
9	409	2,9
10	455	2,0
11	500	1,7
12	546	1,4
13	636	1,0
14	727	0,8
15	818	0,6

Figura 4 - Influência da quantidade de catalisador sobre o tempo de gelificação.



Os resultados da Tabela 1 e Figura 4 mostram uma diminuição exponencial do tempo de gelificação com a quantidade de catalisador adicionado. A partir dos dados acima, é possível encontrar uma relação entre a concentração de catalisador (mol L^{-1}) e a velocidade de gelificação [$\text{mmol TEOS mL}^{-1} \text{ tempo}^{-1}$]. A velocidade é expressa como a quantidade de TEOS (22 mmol) em um volume total, nesse caso 12 mL, dividido pelo tempo de gelificação (seg). A Figura 5 mostra graficamente essa relação.

Figura 5 - Velocidade de gelificação em função da concentração de catalisador no processo sol-gel.



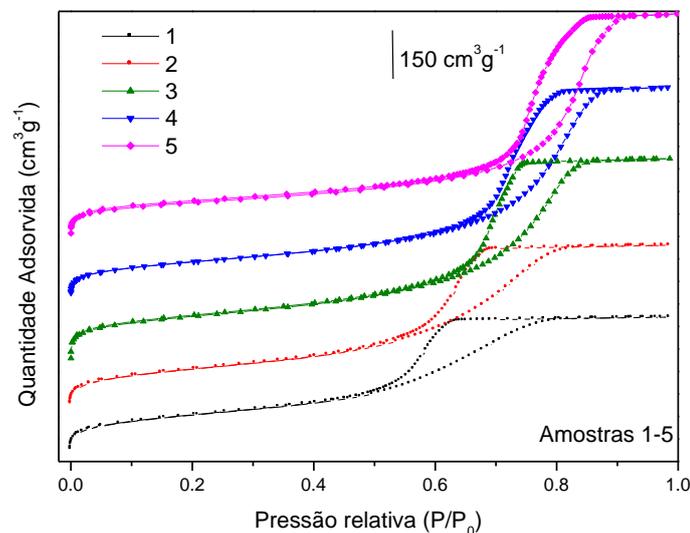
A linha de tendência no gráfico da Figura 5 ajusta-se a uma equação polinomial de 2º grau, com um coeficiente de correlação (R^2) próximo de 1. Uma vez que na equação, os valores 0,0034 e 0,0003 são próximos de zero, podemos reescrevê-la como: $y=0,0226 x^2$ e assumi-la como a lei da velocidade. Neste caso, o coeficiente 0,0226 corresponde ao valor de k. Desta forma, podemos dizer que a velocidade de gelificação é de segunda ordem em relação à concentração de catalisador.

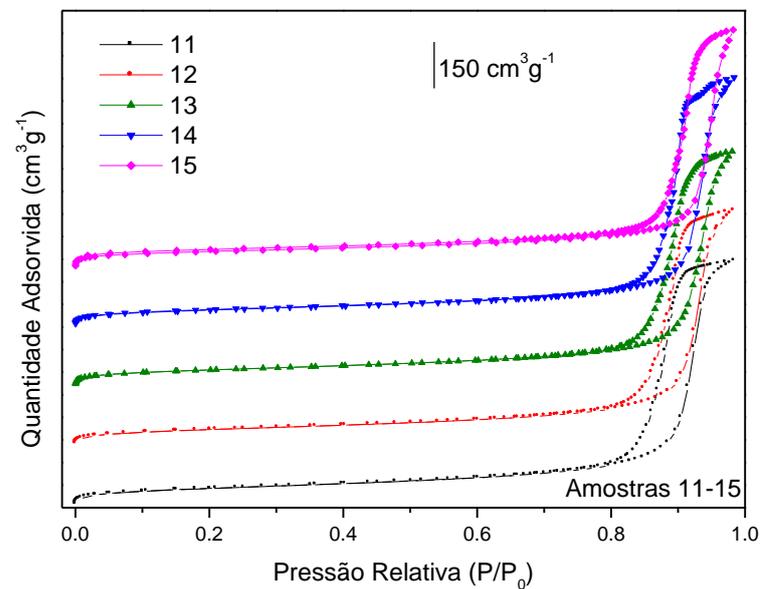
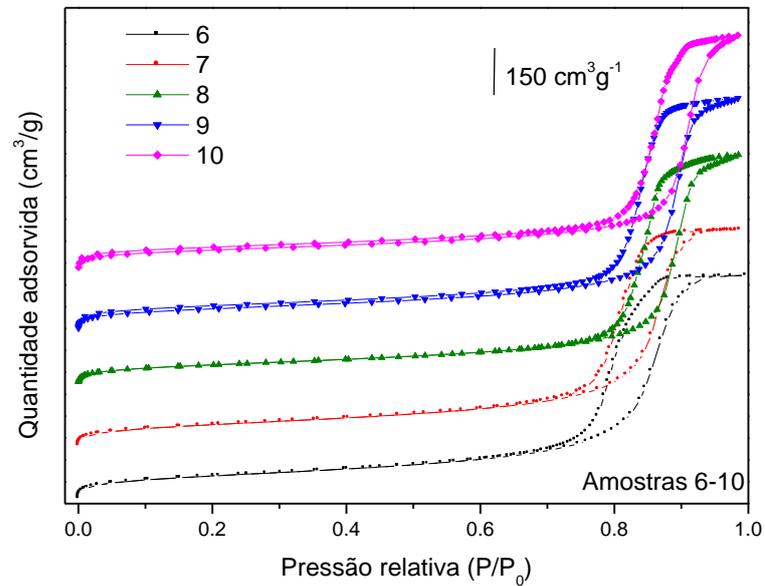
A adição do catalisador além de acelerar o processo de gelificação, também confere mudanças nas propriedades texturais das amostras, as quais podem ser verificadas através de suas isotermas de adsorção-dessorção, áreas específicas, volumes específicos de poros e distribuição de tamanho de poros. A seguir, serão avaliadas cada uma dessas características.

5.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , obtidas na temperatura de 77 K, relacionam a quantidade de N_2 adsorvida em equilíbrio com a sua pressão. As isotermas para todas as amostras são apresentadas na Figura 6.

Figura 6 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras preparadas com diferentes quantidades de catalisador.





Pode ser observado na Figura 6, que todas as amostras apresentam isothermas do tipo IV, conforme classificação da IUPAC²⁸, que corresponde a materiais mesoporosos. Pode-se observar que nessas isothermas a quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos poros com N_2 , no estado líquido. Nessas isothermas ocorre o fenômeno de condensação capilar, que é observado através das histereses.

As histereses da Figura 6 não coincidem exatamente com nenhum dos modelos classificados pela IUPAC²⁸. As amostras 1, 2 e 3 apresentam ramos distintos da isoterma de adsorção e dessorção. As histereses dessas amostras tem um comportamento intermediário entre as do tipo H₁, (em que os dois ramos da isoterma são quase verticais e paralelos durante uma faixa de valores da ordenada) e H₂ (em que só um ramo da dessorção é praticamente vertical). Já, as demais amostras se enquadram mais no perfil de histerese do tipo H₁. Normalmente a histerese do tipo H₁ está associada a materiais porosos que apresentam uma distribuição estreita de tamanho de poros. O fato das amostras 4-15 não apresentarem curvas com inclinação vertical perfeita é um indicativo de que existe uma larga distribuição de tamanho de poros, ou seja, não há uma distribuição estreita (unimodal) de tamanho de poros.

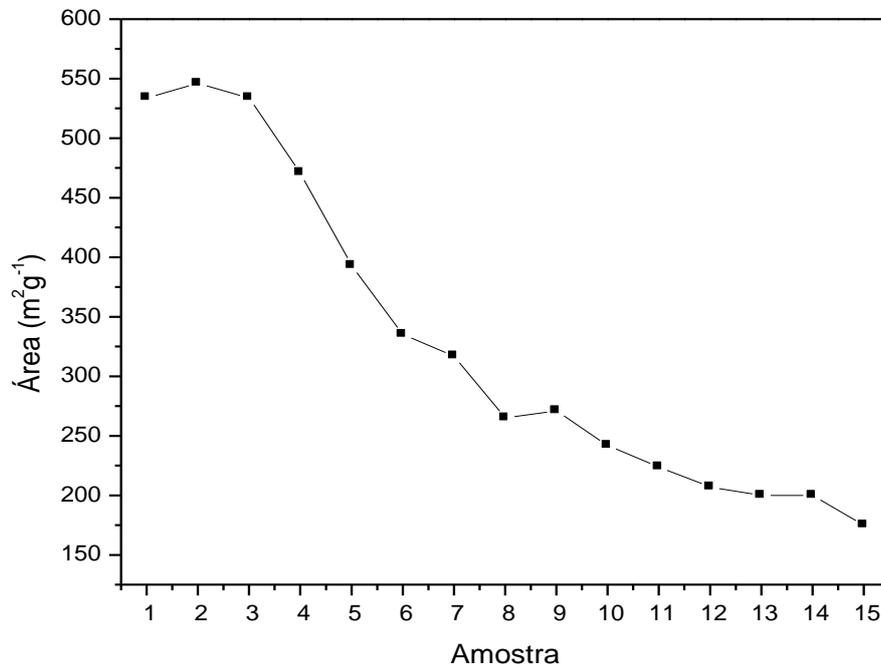
5.1.1 Área específica (m²g⁻¹) e volume específico de poros (m³g⁻¹)

As áreas específicas dos materiais foram obtidas pelo método BET³⁰ a partir das isotermas de adsorção de N₂. A Tabela 2 e Figura 7 apresentam as áreas específicas para todas as amostras.

Tabela 2 - Influência da quantidade de catalisador sobre a área específica dos materiais.

Amostra	Área específica (± 5 m ² g ⁻¹)
1	533
2	545
3	533
4	471
5	393
6	333
7	317
8	265
9	271
10	242
11	224
12	207
13	200
14	200
15	156

Figura 7 - Influência da quantidade de catalisador sobre a área específica dos materiais.



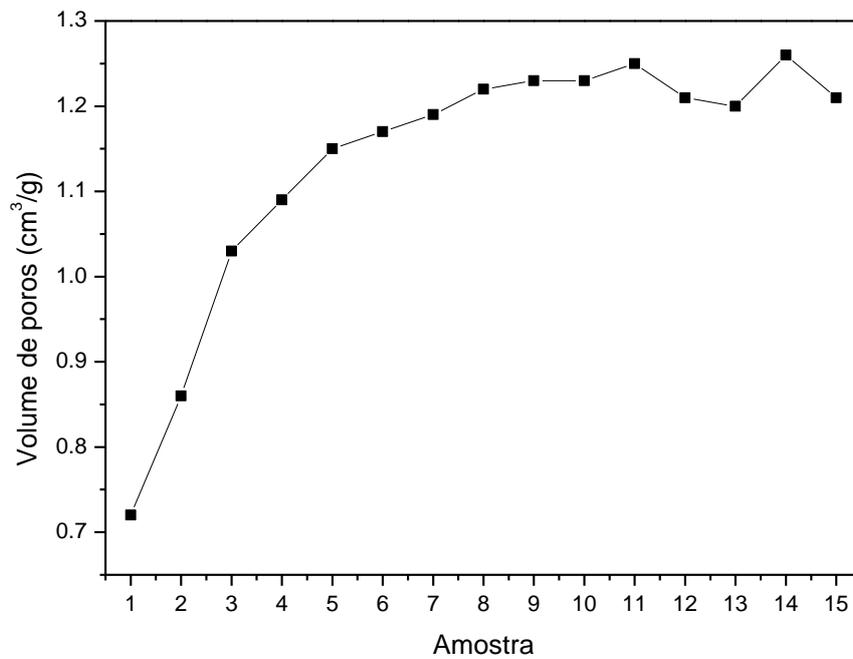
Através dos resultados apresentados na Tabela 2 e Figura 7, pode-se observar uma tendência em que o aumento da quantidade de catalisador diminui a área específica do material. Enquanto que as amostras 1, 2 e 3, onde foram adicionados menores quantidades de catalisador, apresentam áreas acima de $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, o aumento sucessivo de catalisador conduz a uma diminuição da área específica até valores abaixo de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

A influência da quantidade de catalisador sobre o volume específico de poros está apresentado na Tabela 3 e Figura 8.

Tabela 3 - Influência da quantidade de catalisador sobre o volume específico dos materiais.

Amostra	Volume de poros ($\pm 0,01 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$)
1	0,72
2	0,86
3	1,03
4	1,09
5	1,15
6	1,13
7	1,17
8	1,22
9	1,23
10	1,23
11	1,26
12	1,21
13	1,20
14	1,28
15	1,21

Figura 8 - Influência da quantidade de catalisador sobre volume específico de poros dos materiais.



De acordo com a Figura 8, observa-se uma tendência de aumento no volume de poros com a adição de catalisador até atingir um patamar em torno da amostra 10. Portanto, observa-se que da mesma forma que a área específica, o volume específico também é influenciado pela quantidade de catalisador.

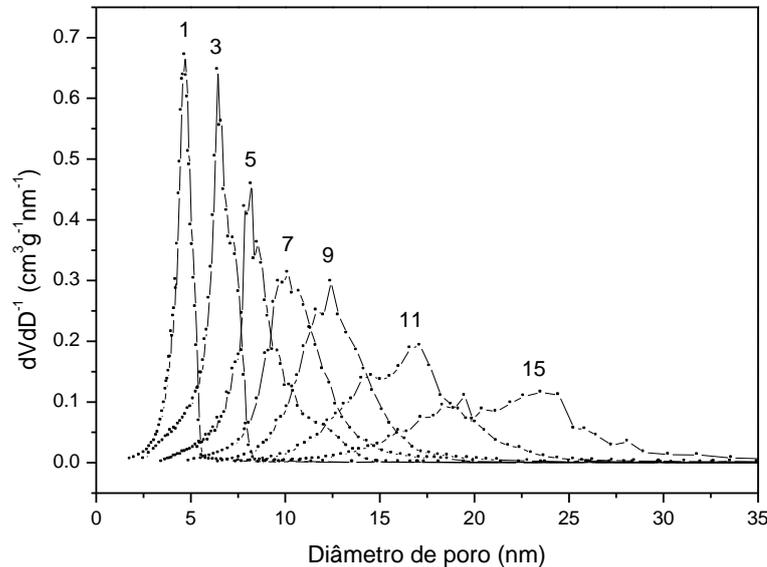
5.1.2 Distribuição de tamanho de poros

Outra característica textural muito importante é a distribuição do tamanho de poros, que juntamente com os valores de área e volume de poros, possibilita uma visão textural mais completa do sistema. Na Tabela 4 são apresentados os máximos das curvas de distribuição de tamanho de poros, obtidas usando-se o método BJH³⁰, e na Figura 9 são apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de poros de algumas amostras.

Tabela 4 - Influência da quantidade de catalisador sobre a distribuição de tamanho de poros dos materiais.

Amostra	Máximo da curva de distribuição de tamanho de poros
1	4,6
2	5,5
3	6,5
4	7,1
5	8,2
6	9,5
7	10,2
8	12,4
9	12,7
10	14,4
11	16,8
12	18,2
13	18,8
14	19,8
15	22,0

Figura 9 - Influência da quantidade de catalisador sobre a distribuição de tamanho de poros dos materiais.

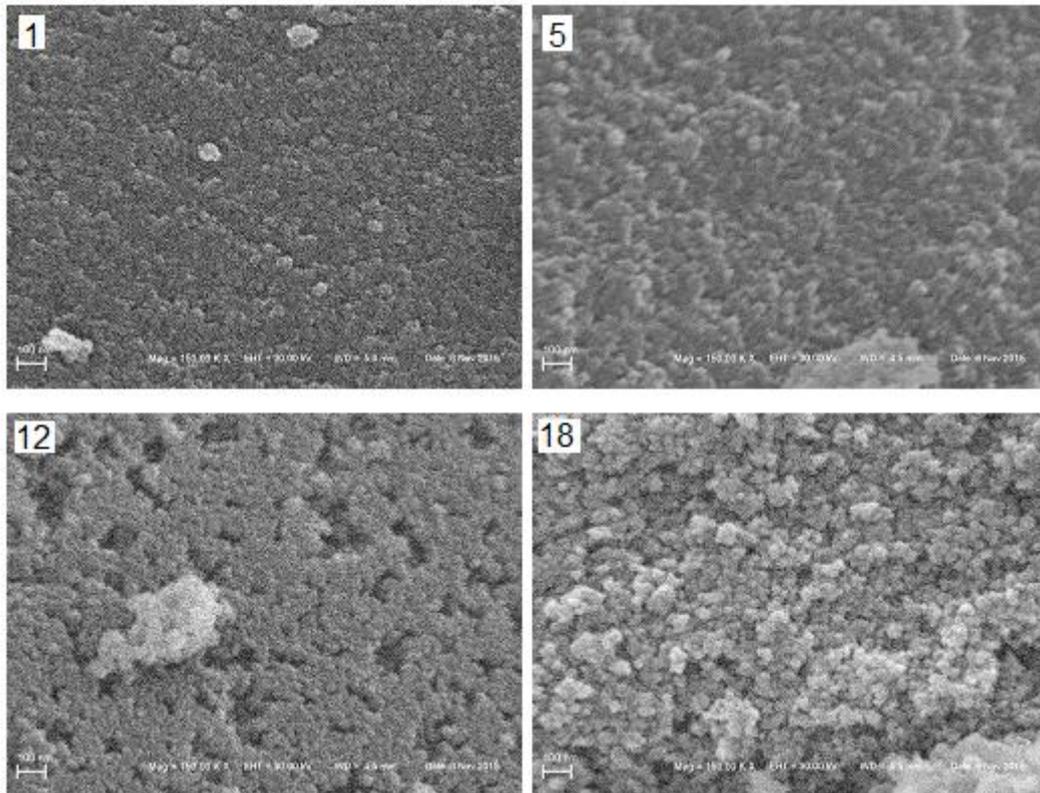


Conforme as curvas apresentadas na Figura 9 pode-se observar que todas as amostras são mesoporosas e que o aumento da quantidade de catalisador promove dois efeitos na distribuição de tamanho: i) um aumento no tamanho de poros, que vai desde máximos em torno de 4,6 nm até máximo de 22 nm; ii) uma distribuição mais larga, visto que pode-se observar claramente que as amostras 1 - 3 têm distribuição estreita de tamanho, enquanto que o aumento progressivo de catalisador conduz à curvas com grandes frações de tamanho. A partir da análise textural é possível inferir que o aumento na quantidade de catalisador conduz a uma tendência clara de diminuição de área específica, aumento no volume específico, aumento no tamanho dos poros e distribuição mais larga de tamanho.

5.2 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR SOBRE A MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS

A influência da quantidade de catalisador sobre a morfologia das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e algumas imagens são apresentadas na Figura 10.

Figura 10 - Influência da quantidade de catalisador sobre a morfologia das amostras 1, 5, 12, 15.
 Nas imagens, a barra corresponde a 100 nm.



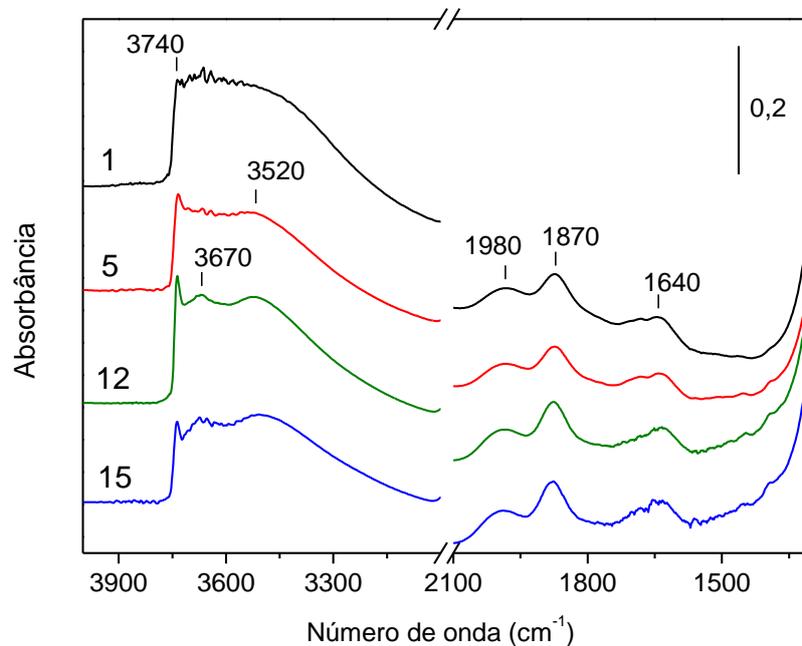
As imagens apresentadas na Figura 10, com ampliação de 150.000 vezes, mostram que todas as amostras apresentam partículas primárias esféricas. Entretanto, é possível observar claramente que à medida que aumenta a quantidade de catalisador, diminui a compactação das amostras, no nível observado. Essa menor compactação pode estar associada à formação de poros com maiores tamanhos.

Também constatou-se que o aumento da quantidade de catalisador faz com que as mesmas fiquem opacas durante o período de envelhecimento e isso pode ser justificado pela mudança no índice de refração devido ao aumento do tamanho dos poros dos materiais. Na etapa de trituração dos xerogéis, observou-se que as amostras com maiores quantidades de catalisador são mais “macias”, ou seja, mais fáceis de triturar, justamente, devido ao maior tamanho de poros desses materiais.

5.3 ANÁLISE NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS

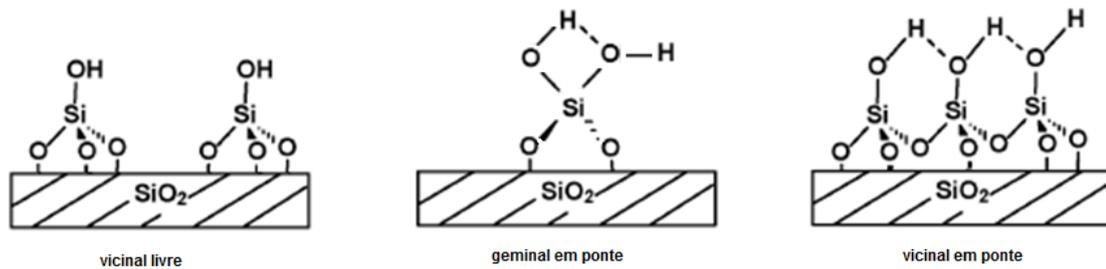
A Figura 11 mostra os espectros na região do infravermelho, obtidos na temperatura ambiente, de algumas amostras previamente tratadas a 150 °C, sob vácuo.

Figura 11 - Espectros na região do infravermelho obtidos na temperatura ambiente com as amostras 1, 5, 12 e 15 previamente tratadas a 150 °C, sob vácuo.



Os espectros apresentados na Figura 11 são típicos de sílica. Nesses espectros, as bandas em 1640, 1870 e 1980 cm^{-1} correspondem aos “overtones” de sílica³⁵. Acima de 3000 cm^{-1} tem-se a absorção de estiramento O-H, que nesse caso é apenas devido à grupo silanol (SiOH), não podendo ser atribuída a presença de água fisicamente adsorvida, visto que os espectros foram obtidos após tratamento térmico sob vácuo. O grupo silanol livre absorve em 3740 cm^{-1} , enquanto que o silanol formando ponte ou interagindo com outras espécies adsorvidas na superfície, absorve em menor número de onda e, em geral, produz bandas largas^{36,37}. Na Figura 12 estão representadas algumas formas de grupos silanóis.

Figura 12 - Representação de grupos silanóis:



É importante destacar que à medida que aumenta o tamanho dos poros, há uma mudança no perfil dos espectros. Na amostra 1 tem-se uma banda bastante larga, que foi atribuída a silanóis que estão próximos formando pontes. Na medida em que aumenta o tamanho dos poros, diminui o ângulo de curvatura da superfície dos poros e, conseqüentemente, a distância entre os grupos silanóis aumenta. Isso justifica porque, a partir da amostra 5, é possível se observar também silanóis livres em 3740 cm^{-1} ^{38,39,9}. Nas amostras com maior tamanho de poros, amostras 12 e 15, além do silanol livre, surgem dois máximos na região de silanol em ponte, em 3520 cm^{-1} e 3670 cm^{-1} . O máximo em 3520 cm^{-1} é atribuído a grupos silanóis vicinais em ponte^{40,41}, enquanto o máximo em 3670 cm^{-1} foi atribuído a grupos silanóis geminais em ponte⁴².

6 CONCLUSÕES

- ❖ No presente trabalho foi possível a obtenção de sílica pelo método sol-gel com propriedades texturais e morfológicas planejadas a partir da variação da quantidade de catalisador adicionado;
- ❖ A adição crescente do catalisador acelera o processo de gelificação;
- ❖ A adição crescente de catalisador conduz a um evidente aumento no tamanho dos poros, que é acompanhado por uma tendência de aumento de volume específico dos poros e aumento da área específica;
- ❖ Quanto maior o tamanho dos poros, mais larga é a distribuição de tamanho de poros;

- ❖ O catalisador também influencia na morfologia das amostras, sendo que, quanto maior a quantidade de catalisador menos compacta é a amostra, no nível micrométrico;
- ❖ A análise no infravermelho mostrou que nos materiais com poros menores há uma maior interação dos grupos silanóis da superfície. À medida que aumenta o diâmetro dos poros, aumenta o ângulo de curvatura da superfície e, portanto, diminui a interação entre os grupos silanóis, permitindo a identificação dos diferentes tipos de grupos silanóis;
- ❖ Os materiais obtidos apresentaram características texturais interessantes, apresentando potencial aplicação em diferentes áreas tecnológicas, incluindo a possibilidade de imobilização de proteínas.

REFERÊNCIAS

- [1] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol-gel-glass: I. Gelation and gel structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 70, p. 301-322, 1985.
- [2] BRINKER, C.J.; ROTH, E.P.; SCHERER, G.W.; TALLANT, D.R. Structural evolution during the gel to glass conversion. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 71, p. 171-185, 1985.
- [3] BRINKER, C. J.; SCHERER, G.W.; ROTH, E.P. Sol-gel-glass: II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 72, p. 345-368, 1985.
- [4] SCHERER, G. W.; BRINKER, C. J.; ROTH, E. P. Sol-gel-glass: III. Viscous sintering. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 72, p. 369-389, 1985.
- [5] SCHERER, G. W.; BRINKER, C. J.; ROTH, E. P. Structural relaxation in gel-derived glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 82, p. 191-197, 1986.
- [6] SHERER, G. W. Drying Gels I. General theory. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 87, p. 199-225, 1986.
- [7] SHEA, KJ.; LOY, D.A.; WEBSTER, OW. Aryl-bridged polysilsesquioxanes - New microporous materials. **Chemistry of Materials**, v. 1, p. 572-574, 1989.
- [8] GIRET, S.; MAN, M.W.C; CARCEL, C. Mesoporous-silica-functionalized nanoparticles for drug delivery. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, p. 13850-13865, 2015.
- [9] RAMOS, J.V.H.; MORAWSKI, F.M; COSTA, T.M.H.; DIAS, S.L.P.; BENVENUTTI, E.V.; DE MENEZES, E.W.; ARENAS, L.T. Mesoporous chitosan/silica hybrid material applied for

development of electrochemical sensor for paracetamol in presence of dopamine. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 109-118, 2015.

[10] BENVENUTTI, E.V.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, p. 1926-1933, 2009.

[11] WALCARIUS, A.; COLLINSON, M. Analytical chemistry with silica sol-gels: Traditional routes to new materials for chemical analysis. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 121-143, 2009.

[12] PANDEY, S.; MISHRA, S.B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 59, p. 73-94, 2011.

[13] AVNIR, D.; CORADIN, T.; LEV, O.; LIVAGE, J. Recent bio-applications of sol-gel materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 1013-1030, 2006.

[14] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, p. 835-841, 2002.

[15] DE LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. **Química Nova**, v. 21, p. 608-613, 1998.

[16] GVISHI, R. Fast sol-gel technology: from fabrication to applications. **Journal of Sol-Gel Technology**, v. 50, p. 241-253, 2009.

[17] CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D. Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol - Gel Processes. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 35, p. 1420-1436, 1996.

[18] BRINKER, C.J.; SHERER, G.W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. London: Academic Press, 1990.

[19] SEFCÍK, J.; McCORMICK, A.V. Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicone alkoxides. **Catalysis Today**, v. 35, p. 205-223, 1997.

[20] SAKKA, S. Sol-gel technology as representative processing for nanomaterials: case studies on the starting solutions. **Journal of Sol-Gel Technology**, v. 46, p. 241-249, 2008.

[21] SINGH, L.P.; BHATTACHARYYA, S.K.; KUMAR, R.; MISHRA, G.; SHARMA, U; SINGH G.; AHALAWAT S. Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 17-37, 2014.

[22] XI, Y.; LIANGYING, Z.; SASA, W. Pore size and pore-size distribution control of porous silica. **Sensors and Actuators B**, v. 24-25, p. 347-352, 1995.

- [23] BOONAMNUAYVITAYAA, V.; TAYAMANONA, C.; SAE-UNGB, S.; TANTHAPANICHAKOON, W. Synthesis and characterization of porous media produced by a sol-gel method. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 1686-1691, 2006.
- [24] DAVIS, P.J.; BRINKER, C.J.; SMITH, D.M. Pore structure evolution in silica gel during aging/drying I. Temporal and thermal aging. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 142, p. 189-196, 1992.
- [25] DAVIS, P.J.; DESHPANDE, R.; SMITH, D.M.; BRINKER, C.J.; ASSINK, R.A. Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. IV. Varying pore fluid pH. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 167, p. 295-306, 1994.
- [26] STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62-69, 1968.
- [27] MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E.F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170-223, 2009.
- [28] SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.
- [29] BARRET, E.P.; JOYNER L.G.; HALENDA P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73. P. 373-380, 1951.
- [30] GREGG, SJ; SING, KSW. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, 1982.
- [31] LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysis. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-219, 1998.
- [32] PAVAN, F.A.; GOBBI, S.A.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H.; BENVENUTTI, E.V. The influence of the amount of fluoride catalyst on the morphological properties of the anilinepropylsilica xerogel prepared in basic medium. **Journal of Porous Materials**, v. 9, p. 307-311, 2002.
- [33] PAVAN, F.A.; GUSHIKEM, Y.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H.; BENVENUTTI, E.V. The influence of Na⁺ on the anilinepropylsilica xerogel synthesis by using the fluoride nucleophilic catalyst. **Colloid and Polymer Science**, v. 281, p. 173-177, 2003.
- [34] ARENAS, L.T.; SIMM, C.W.; GUSHIKEM, Y.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H.; BENVENUTTI E.V. Synthesis of silica xerogels with high surface area using acetic acid as catalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 886-890, 2007.

- [35] COSTA, T.M.H.; GALLAS, M.R.; BENVENUTTI, E.V.; DA JORNADA, J.A.H. Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 220, p. 195-201, 1997.
- [36] MCDONALD, R. S. Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy. Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, p. 1168-1178, 1958.
- [37] LAUFER S. Quantitative determination of surface groups in silica: IR-analysis of isolated silanol groups in pyrogenic silica. **Journal of Molecular Structure**, v. 60, p. 409-414, 1980.
- [38] KONDO, S.; MUROYA, M.-A.; FUJI, K. The thermal behavior of silanol groups of silica gel as studied by infrared spectroscopy. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 47, p. 553-556, 1974.
- [39] DEON, M.; CALDAS, E.M.; DA ROSA, D.S.; DE MENEZES, E.W.; DIAS, S.L.P.; PEREIRA, M.B.; COSTA, T.M.H.; ARENAS, L.T.; BENVENUTTI, E.V. Mesoporous silica xerogel modified with bridged ionic silsesquioxane used to immobilize copper tetrasulfonated phthalocyanine applied to electrochemical determination of dopamine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, p. 2095-2105, 2015.
- [40] McFARLAN, A.J.; MORROW, B.A. Infrared evidence for two isolated silanol species on activated silicas. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 5388-5390, 1991.
- [41] MORROW, B.A.; McFARLAN, A.J. Surface vibrational modes of silanol groups on silica. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 1395-1400, 1992.
- [42] PARIDA, S.K., DASH S., PATEL S., MISHRA B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 121, p. 77-110, 2006.